文章编号: 1004-0609(2013)08-2316-07

# 超重力场下 AICl<sub>3</sub>-BMIC 离子液体电沉积铝的电化学

(1. 北京化工大学 教育部超重力工程研究中心,北京 100029;2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

**摘 要:** 超重力条件下,温度 75 ℃,以摩尔比为 2:1 的 AlCl<sub>3</sub>-BMIC 离子液体为电解液,在铝电极上采用循环 伏安法研究铝的电沉积过程,在不锈钢电极上进行铝的恒电流电沉积实验,并研究超重力环境对铝镀层表面形貌 和晶体结构的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分别对铝镀层形貌和晶体结构进行研究。循 环伏安实验结果表明,常重力和超重力环境下铝电沉积过程均为扩散控制的准可逆过程,且超重力系数(*G*)对于 电沉积过程中铝离子的扩散系数没有影响;超重力场通过强化电解液中的对流过程而强化电沉积过程。SEM 结果 表明,超重力场能够细化晶粒、避免枝晶产生,获得附着性良好的镀层。XRD 分析表明,铝镀层晶面择优取向为 (111)面,并随着 *G* 的增大,(111)晶面优势加强。

关键词: Al 层; 离子液体; 超重力场; 电沉积; 循环伏安中图分类号: O646.5文献标志码: A

## Electrochemistry of electrodepositing aluminum from AlCl<sub>3</sub>-BMIC ionic liquid in high gravity field

YIN Xiao-mei<sup>1, 2</sup>, XU Lian-bin<sup>1, 2</sup>, CHEN Jian-feng<sup>1, 2</sup>

 (1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
 2. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In high gravity field, the electrodeposition process of Al was studied by cyclic voltammetry (CV) on Al electrodes, and the constant current electrodeposition of Al was conducted on stainless steel electrodes from AlCl<sub>3</sub>-BMIC ionic liquids with 2:1 molar ratio at 75 °C. The influence of high gravity field on the surface morphology and crystal structure of the Al coatings was also investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) were used to study the morphology and crystal structure of the Al coatings, respectively. Analyses of the CV indicate that the electrodeposition of Al is a diffusion-controlled quasi reversible process either in normal or in high gravity field, and the high gravity coefficient (*G*) has no influence on the diffusion coefficient of Al ions. The electrodeposition process is strengthened with the intensification of convection of electrolyte in high gravity field. SEM results show that high gravity field can refine the grain and avoid dendrite, resulting in good adhesive coatings. XRD analysis reveals that all of the electrodeposities exhibit a preferred (111) crystallographic orientation, and they are enhanced with the increase of *G*.

Key words: high gravity field; ionic liquid; electrodeposition; cyclic voltammetry; aluminum coating

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB219903); 国家自然科学基金资助项目(20971012, 51172014); 教育部留学回国人员科研启动 基金(LX2009-04)

收稿日期: 2012-09-20; 修订日期: 2013-07-01

通信作者: 徐联宾, 教授, 博士; 电话: 010-64449241; E-mail: xulb@mail.buct.edu.cn

超重力场具有极大地强化传质混合的特点[1],将 其引入电化学反应中可加快电极之间离子的迁移速 率,减小扩散层的厚度,从而提高电化学反应速度, 改善产物性能。特别是将超重力技术应用于金属电化 学沉积过程<sup>[2-5]</sup>,研究超重力条件下金属的沉积原理及 招重力环境对电沉积金属材料物理化学性能的影响具 有十分重要的意义。1998年,SATO和AOGAKI<sup>[6]</sup>发 明了一种适用于超重力下的电化学实验装置,并且在 超重力条件下测定了硝酸溶液中的腐蚀电位和电流, 这是超重力与电化学相结合的第一次研究。 EFTEKHARI<sup>[2]</sup>研究了在离心力作用下在 Si 表面电沉 积 Cu 薄膜,发现随着离心力的增大 Cu 薄膜变得致密 平整,且离心力的存在缩短了沉积时间,避免了沉积 过程中的钝化,改善了所得半导体表面金属薄膜的物 理性质。MORISUE 等<sup>[3]</sup>报道了超重力条件下的电沉 积 Cu 成核现象,发现超重力系数主要影响电沉积 Cu 的起始阶段。王明涌等<sup>[7]</sup>指出超重力场强化了 Pb 的本 体沉积和欠电位沉积,同时抑制了析氢反应。

铝是一种活泼金属,在水溶液中很难电解出来, 近年来离子液体电沉积铝因其低能耗、低污染以及较 低的操作温度而发展迅速。目前,已有文献报道离子 液体中电沉积铝及其合金[8-12],其中,氯化-1-甲基-3-丁基咪唑(BMIC)因价格相对低廉、较低的蒸气压、相 对较高的电导率及电化学窗口而被认为是很有发展前 景的一种离子液体。YUE等[13-14]研究了工艺参数如温 度、电流密度等对 BMIC 离子液体中不锈钢电极上电 沉积铝形貌等的影响。但是由于离子液体黏度较高、 离子迁移速率较低,从而限制了离子液体电沉积铝的 电流密度和沉积速率,另外,离子液体电沉积铝还存 在镀层较薄、易形成枝晶、粉状颗粒、附着性差等问 题[15-17],因此,有必要研究开发适应离子液体体系电 沉积特性的新型过程强化技术。超重力由于其对微观 混合与传质的高度强化,近年来已开始被应用于离子 液体铝电沉积过程,不过相关报道还很少。唐广涛[15]、 狄超群[16]分别在超重力条件下对离子液体电沉积铝 进行了初步的研究,发现超重力环境可以加快电沉积 速率,提高镀层质量,但是对超重力环境下电沉积铝 的机理研究甚少。

本文作者首次对超重力环境下离子液体电沉积铝 的电化学过程进行了研究,揭示了超重力环境对 AlC1<sub>3</sub>-BMIC 离子液体电沉积铝的电化学行为、镀层 表面形貌及晶体结构的影响,以期对超重力场中金属 电沉积过程有更加全面的认识,从而获得采用超重力 技术电沉积活泼金属的良好方法。

## 1 实验

## 1.1 试剂与仪器

试验中的主要试剂如下:无水 AlCl<sub>3</sub>,分析纯, 北京化学试剂公司生产; BMIC(1-丁基-3-甲基咪唑 氯酸盐),分析纯,河南利华制药有限公司生产;铝线 (99.99%),北京蒙泰高纯合金研究开发中心生产。

主要实验仪器如下: Reference 600 电化学工作站,美国 Gamry Instruments 公司生产;磁力搅拌器,德国 IKA 公司生产;超重力电化学反应装置(自制)。

#### 1.2 电解液的制备

实验用离子液体为工业用 BMIC 和无水 AlCl<sub>3</sub>(分 析纯)按摩尔比 1:2 配制而成。取一定量的 BMIC 置于 烧瓶中,油浴控制温度在 75 ℃,磁力搅拌下在 99.99% 的高纯 Ar 保护下加入相应量的 AlCl<sub>3</sub>进行反应,反应 式如下:

### $AlCl_3 + BMIC \longrightarrow AlCl_3 - BMIC \tag{1}$

加料完毕后继续搅拌2h使其充分反应,得到淡 黄色电解液 AlCl<sub>3</sub>-BMIC,冷却后置于真空干燥器中备 用。

#### 1.3 电极的预处理

电化学实验前电极进行如下预处理。

不锈钢片电极。首先使用金相砂纸将电极打磨平整,再用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 HNO<sub>3</sub>的混合液(体积分数分别为 70%、25%和 5%)抛光,用去离子水冲洗,乙醇中超声 10 min 后,最后冷风吹干。

铝线电极和铝片电极。首先使用金相砂纸将电极 打磨,再用 6%(质量分数)NaOH 溶液浸泡,用去离子 水冲洗,乙醇中超声 10 min 后,最后冷风吹干。

#### 1.4 电化学实验及电沉积实验

超重力环境是通过离心高速旋转产生的,实验装置参见文献[18]。将容积为 35 mL 的圆柱形电解槽置于夹套中,并通过电化学工作站进行电化学实验。工作电极与对电极平行、相对放置于电解液中,且电极表面与离心力方向平行。超重力系数的计算式如下:

$$G = \omega^2 r/g = n^2 \pi^2 r/(900g)$$
(2)

式中: G 为超重力系数;  $\omega$  为角速度; n 为离心机转速(r/min),转速为0时即为常重力; r=0.17 m 为电极距转轴的距离; g 为常重力加速度,取为 9.8 m/s<sup>2</sup>。

采用三电极体系使用电化学工作站进行循环伏安 实验,实验温度 75℃,高纯氩气保护,3个电极均使 用纯度为 99.99%的铝线,工作电极与对电极间距为 10 mm,电解液中工作电极面积约 1.0 cm<sup>2</sup>。起始电压 为-2.0 V,最高电压为 2.5 V,分别在 10~110 mV/s 的 扫描速度下进行,通过改变电机转速 *n* 获得不同的超 重力系数 *G*,进行不同 *G* 下的实验。

电沉积实验使用恒电流沉积法进行,高纯氩气保 护,电沉积温度为 75 ℃,电沉积时间为 60 min,不 同超重力系数 G 下进行电沉积。恒电流实验采用两电 极体系,工作电极为不锈钢片,沉积面积为 2.0 cm<sup>2</sup>, 对电极为 Al 片,工作电极与对电极间距离为 10 mm。 实验结束后,用无水乙醇清洗不锈钢片,以除去电极 片表面粘附的离子液体,晾干后保存于真空干燥器中。

#### 1.5 铝镀层的表征

用扫描电子显微镜(SEM)测试铝镀层的表面形 貌;用X射线粉末衍射仪(XRD)分析铝镀层的晶体结构。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 不同扫描速度下的循环伏安实验

图 1 所示为 75 ℃时摩尔比 2:1 的 AlC1<sub>3</sub>-BMIC 离 子液体在不同扫描速度下的循环伏安曲线。从图 1 可 以得到,阳极过程峰电位 φ<sub>pa</sub>、阳极峰电流密度 J<sub>pa</sub>、 阴极过程峰电位 φ<sub>pc</sub>、峰电流密度 J<sub>pc</sub>、以及峰电位之 差Δφ<sub>p</sub>。从图 1(a)和 1(b)可以看出,不同扫描速度下, 铝的电位-200 mV(相对于 Al<sup>3+</sup>/Al)时开始沉积,说明 铝的沉积需要较大的成核过电位<sup>[9]</sup>。反方向的扫描显 示了铝的氧化过程,可以看出随着扫描速度的增大, 峰电位之差增大,说明电极反应的可逆性降低。图 2 所示为不同重力系数下铝电极上峰值电流密度与扫描 速度的关系。由图 2 可以看出,还原峰电流密度与扫 描速度的平方根成良好的线性关系,铝的还原过程是 一个扩散控制的过程<sup>[19]</sup>。

对比常重力(见图 1(a))和超重力(见图 1(b))环境下 循环伏安实验结果,同样电压超重力环境下电流密度 要大于常规重力下的,说明超重力环境下电沉积速率 较常重力下的要大。电解质溶液中存在 3 种类型的传 质过程,分别为扩散、电迁移和对流。对流包括自然 对流和强制对流,搅拌可以引起强制对流,因此,认 为超重力环境可以强化对流过程。而与扩散的影响相 比,电迁移的影响可以忽略不计,以下主要研究超重



**图 1** 不同扫描速度和重力系数时 Al 电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of aluminum on Al electrodes at different scanning rates and gravity coefficients: (a) G=1; (b) G=68

力系数对铝电沉积扩散系数的影响。

对于扩散是控制步骤的电极过程,可以使用循环 伏安法测定 Al<sup>3+</sup>在体系中的扩散系数。

由循环伏安曲线可以看出,随着扫描速度的增大, 氧化还原峰电位差增大,说明电极反应的可逆性降低。 上述过程的Δφ<sub>p</sub>均大于 59/3 mV,而且有明显的氧化还 原过程的电流峰,说明该过程既非可逆过程又非不可 逆过程,可以认为是准可逆过程。对于准可逆过程, 峰电流密度与扫描速度(ν)有如下关系<sup>[20]</sup>:

$$J_{\rm p} = 2.99 \times 10^4 n^{3/2} c_0 D^{1/2} v^{1/2} \tag{3}$$

式中:n反应传递电子数,取为3;D为扩散系数,cm<sup>2</sup>/s;  $c_0$ 为摩尔浓度,18.08×10<sup>-3</sup> mol/cm<sup>3</sup>;v为扫描速度, mV/s。采用线性拟合得出G=1时,斜率为7.00;G=68时,斜率为7.01。由斜率可以计算出G=1时,扩散系数为 $6.21\times10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s,大于BMIC离子液体的自扩散



**图 2** 不同重力系数下铝电极上峰值电流密度与扫描速度的关系

Fig. 2 Relationship between peak current density and scanning rate at different gravity coefficients: (a) G=1; (b) G=68

系数,原因是 AlCl<sub>3</sub> 的加入降低了体系黏度,使得离 子扩散加快,因而扩散系数增大。G=68 时,扩散系 数为 6.23×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s,与常重力时的基本一致,说明 超重力对铝电沉积过程 Al<sup>3+</sup>的扩散系数几乎没有影 响,因为扩散系数属于热力学参数,不受超重力影响。 因此认为超重力是通过强化电解液中的对流过程而强 化传质过程,从而强化了铝的电沉积过程。

#### 2.2 不同重力下的循环伏安实验

图 3 所示为扫描速度 20 mV/s 时不同超重力系数 下的循环伏安曲线。由图 3 可以看出,在还原反应阶 段,相同电势下,电流密度随重力系数的增大而增大, 说明超重力场加快了铝的沉积速度,这是由于超重力 场强化了溶液的传质过程<sup>[7]</sup>,使电解液中的 Al<sup>3+</sup>离子 快速地迁移到电极表面,从而加快了其还原反应速度。 在氧化反应阶段,可以看到反应的氧化峰电势随着重



图 3 扫描速度 20 mV/s 不同重力系数下铝电极上的循环伏 安曲线及还原峰电流密度随扫描速度的变化趋势

**Fig. 3** CV curves under different gravity coefficients at scanning rate of 20 mV/s on Al electrode(a) and curve of peak current density as function of scanning rate(b)

力系数的增大而正移,说明氧化反应的极化增大,这 可能是超重力环境下,还原反应生成了更多的铝,从 而增大了电阻极化。氧化峰值电流密度随着重力系数 的增大而增大,原因是超重力场中,随着反应的进行, 电阻极化迅速下降,氧化反应的极化电流密度增大<sup>[7]</sup>。 插图中可以看出,在超重力系数小于150时,随着*G* 的增大,峰电流先是迅速增大然后增速变小,但当*G* 大于150以后,峰电流不再有明显增大。原因可能是 随着*G*的进一步增大,离子液体内部混合剧烈,离子 迁移到电极表面过程受到了抑制,两者作用相抵,从 而峰电流不再继续增大。

#### 2.3 镀层的表面形貌

在电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>、温度为 75 ℃时,在不 同重力场下电沉积 60 min 所得 Al 镀层的 SEM 像如图 4 所示:常规重力环境下,沉积 Al 有枝晶存在(见图



图 4 75 ℃、20 mA/cm<sup>2</sup>不同重力系数下电沉积产物的 SEM 像 Fig. 4 SEM images of aluminum deposits obtained at 75 ℃, 20 mA/cm<sup>2</sup> and different gravity coefficients: (a) *G*=1; (b) *G*=68; (c) *G*=93; (d) *G*=154

4(a));相对于常重力环境,超重力环境下电沉积 Al 层附着性良好,表面光洁、致密,晶粒均匀、缺陷少(见 图 4(b)~(d))。原因是超重力环境中,电极表面电解液 被分为无数个微小的对流单元<sup>[21]</sup>,从而抑制了枝晶的 生长,使得沉积物由原来的枝晶状态变为致密的晶粒, 甚至整体形成片状,沉积层的质量得到提高。根据电结晶理论,晶粒大小与晶核形成速率和晶粒生长速率 有关,当晶核形成速率较大时,易形成细小晶粒,超 重力环境下晶核形成速率增大<sup>[21]</sup>,因此较常重力下电 沉积得到镀层晶粒更加细小,即超重力环境细化了晶 粒,图 4 的结果也证明了这一点。

#### 2.4 镀层的晶体结构

在温度 75 ℃,电流密度 20 mA/cm<sup>2</sup>下不同重力系数下进行了电沉积实验,沉积时间 60 min。通过 XRD 对沉积物晶体结构进行分析,获得的衍射图样表明沉积铝为面心立方结构。图 5 中显示了不同超重力系数下电沉积镀层的 XRD 图。可以看出,所有的镀层均表现为(111)面的优势取向。随着重力系数 G 的增大,(200)面衍射峰强度迅速减小,(220)、(311)和(222)面衍射峰强度变化相对较小,(111)面优势增强。原因是(111)面较易在低的过电位下形成,随着过电位的升



图 5 不同重力系数下沉积 3 600 s 电沉积铝的 XRD 谱 Fig. 5 XRD patterns of aluminum deposits at different gravity coefficients

高,(200)面增强<sup>[22]</sup>。而随着超重力系数 *G*的增大,阴 极过电位降低,因而电沉积得到镀层(111)面优势增强。

## 3 结论

1) 常重力及超重力环境下不同扫描速度循环伏

安结果表明,铝的电沉积过程是一个扩散控制的准可 逆过程,超重力系数(G)对于电沉积过程中铝离子的扩 散系数沿有影响,超重力场通过强化电解液中的对流 过程而强化了电沉积过程。

2) 不同超重力重力系数下的循环伏安结果表明, 随着 G 的增大, Al 的沉积峰电流增大, 且沉积峰电位 负移, 说明超重力确实强化了铝的沉积过程, 超重力 系数 G 大于 150 时, 峰电流密度随着 G 的增加不再有 明显的增加。

3) 对沉积 Al 进行表面形貌分析,超重力环境避免了枝晶的产生,在同一电流密度下,随着重力系数的增大,镀层更加致密、平整,超重力场的存在使得晶粒细化。

4) 镀层晶体结构分析结果表明,超重力重力系数G 增大,(111)面反射峰增强,(200)面反射峰强度变弱,(111)面优势增强。

#### REFERENCES

- [1] 陈建峰. 超重力技术及应用:新一代反应与分离技术[M].北 京:化学工业出版社,2002:3.
   CHEN Jian-feng. High gravity technology and application: Novel reactive and separation technology. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:3.
- [2] EFTEKHARI A. Improving Cu metallization of Si by electrodeposition under centrifugal fields[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 69(1): 17–25.
- [3] MORISUE M, FUKUNAKA Y, KUSAKA E, ISHIII R, KURIBAYASHI K. Effect of gravitational strength on nucleation phenomena of electrodeposited copper onto a TiN substrate[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 559: 155–163.
- [4] TONG H, KONG L B, WANG C M. Electroless deposition of Ag onto P-Si(100) surface under the condition of the centrifugal fields[J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 360–363.
- [5] MANDIN P H, CENSE J M, GEORGES B, FAVRE V, PAUPORTE T H, FUKUNAKA Y, LINCOT D. Prediction of the electrodeposition process behavior with the gravity or acceleration value at continuous and discrete scale[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 233–244.
- [6] SATO M, AOGAKI R. Gravity effect on copper corrosion[J]. Materials Science Forum, 1998, 289/292: 459–464.
- [7] 王明涌,王 志,郭占成. 超重力场强化铅电沉积的规律与 机理[J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 883-889.
  WANG Ming-yong, WANG Zhi, GUO Zhan-cheng. Regularity and mechanism of Pb electrodeposition intensified by super gravity field[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(3):

883-889.

- [8] GALINSKI M, LEWANDOWSKI A, STEPNIAKI L. Ionic liquids as electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 5567–5580.
- [9] JIANG T, CHOLLIER BRYM M J, DUBE G, LASIA A, BRISARD G M. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids (Part I): Electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl<sub>3</sub>)-1-ethyl-3methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 1–9.
- [10] PHADHAN D, MANTHA D, REDDY R G. The effect of electrode surface modification and cathode overpotential on deposit characteristics in aluminum electrorefining using EMIC-AlCl<sub>3</sub> ionic liquid electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 6661–6667.
- [11] KAMAVARAM V, MANTHA D, REDDY R G. Recycling of aluminum metal matrix composite using ionic liquids: Effect of process variables on current efficiency and deposit characteristics[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 3286–3295.
- [12] JIANG T, CHOLLIER BRYM M J, DUBE G, LASIA A, BRISARD G M. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids (Part II): Studies on the electrodeposition of aluminum from aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>-trimethylphenylammonium chloride (TMPAC) ionic liquids[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 10–18.
- [13] YUE Gui-kuan, LU Xing-mei, ZHU Yan-li, ZHANG Xiang-ping. Surface morphology, crystal structure and orientation of aluminum coatings electrodeposited on mild steel in ionic liquid[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147(1): 79–86.
- [14] YUE Gui-kuan, ZHANG Suo-jiang, ZHU Yan-li, LU Xing-mei, LI Shu-cai, LI Zeng-xi. A promising method for electrodeposition of aluminum on stainless steel in ionic liquid[J]. AIChE Journal, 2009, 55(3): 783–796.
- [15] 唐广涛. 超重力环境下 AlCl<sub>3</sub>-BMIC 离子液体电解铝的研究
   [D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
   TANG Guang-tao. Research on aluminum electrodeposition using AlCl<sub>3</sub>-BMIC ionic liquid under high gravity field[D].
   Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [16] 狄超群. 超重力环境下 AlCl<sub>3</sub>-Et<sub>3</sub>NHCl 离子液体电解铝的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
   DI Chao-qun. Research of aluminum electrodeposition using AlCl<sub>3</sub>-Et<sub>3</sub>NHCl ionic liquid under high gravity field[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [17] 王喜然,华一新.绿色电解液——离子液体电解铝的研究现状[J].云南冶金,2007,36(3):28-31.
  WANG Xi-ran, HUA Yi-xin. Present state of the study on green electrolytes—Ionic liquid for aluminum production[J]. Yunnan Metallurgy, 2007, 36(3): 28-31.

- [18] 王明涌,王 志,刘 婷,郭占成. 超重力场电沉积镍箔及其 机械性能[J]. 过程工程学报, 2009, 9(3): 568-573.
  WANG Ming-yong, WANG Zhi, LIU Ting, GUO Zhan-cheng. Electrodeposition of nickel foil under super-gravity field and its mechanical properties[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(3): 568-573.
- [19] 贾 铮, 戴长松, 陈 玲. 电化学测量方法[M]. 北京: 化学 工业出版社, 2006.
  JIA Zheng, DAI Chang-song, CHEN Ling. Electrochemistry measurement methods[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [20] 米常焕,夏 熙,张校刚.酸性介质中 Mn(III)/Mn(II)在铂电极上的氧化还原特性[J].应用化学,2003,20(2):183-186.
   MI Chang-huan, XIA Xi, ZHANG Xiao-gang. Redox

characteristics of Mn(III)/Mn(II) on Pt electrode in acid solution[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(2): 183-186.

[21] 刘 婷,郭占成,王 志,王明涌.超重力条件下电沉积金属
 镍的结构与性能[J].中国有色金属学报,2008,18(10):
 1858-1863.

LIU Ting, GUO Zhan-cheng, WANG Zhi, WANG Ming-yong. Structure and properties of electrochemically deposited nickel under high gravity field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 10(18): 1858–1863.

[22] PANGAROV N A. Preferred orientations in electrodeposited metals[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1965, 9: 70-85.

(编辑 龙怀中)