

文章编号: 1004-0609(2006)11-1918-06

## 铅阳极膜的半导体性能<sup>①</sup>

李党国, 周根树, 张娟, 郑茂盛

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 利用微分电容法结合 Mott-Schottky 理论研究铅电极 1.28 V (vs SCE) 下硫酸溶液中所形成阳极腐蚀膜的半导体性质, 同时对测试频率、成膜时间及成膜溶液 pH 值等影响膜半导体性能的因素也做了分析。结果表明: 铅阳极膜具有 n 型半导体特性, 施主密度  $N_D$  随测试频率的增加而减小, 随极化时间的延长而增加, 随溶液 pH 值的增加而减小。溶液 pH 值的改变可以显著影响膜的平带电位  $E_{FB}$ , 两者间呈线性关系, 拟和斜率为 60.43。

**关键词:** 阳极膜; 微分电容法; 施主密度; 平带电位

中图分类号: TG 146.6

文献标识码: A

## Semiconductor properties of anodic film formed on lead

LI Dang-guo, ZHOU Gen-shu, ZHANG Juan, ZHENG Mao-sheng

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University,  
Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The semiconductive properties of the anodic film formed on lead electrode at 1.28 V (vs SCE) in sulfuric acid solution were investigated by differential capacitance measurement and Mott-Schottky analysis. In addition, the factors affecting the semiconductive property of anodic film, such as measured frequency, formation time and pH value of the solution, were analyzed. The results show that the anodic film shows an n-type semiconductive character, the donor density ( $N_D$ ) decreases with the measurement frequency increasing, increases with the polarization time prolonging and decreases with pH value increasing. The flat-band potential ( $\Phi_{FB}$ ) is significantly influenced by the pH value of the solution, they have a linear relationship with a slope of 60.43.

**Key words:** anodic film; differential capacitance measurement; donor density; flat-band potential

铅及其合金是铅酸蓄电池工业中不可缺少的电极材料, 这主要归功于其良好的耐硫酸腐蚀能力。铅及其合金在硫酸介质中很容易在其表面形成一层保护性腐蚀膜, 这层膜可以阻止硫酸与基体合金的进一步接触, 从而大大地降低腐蚀速度, 提高合金的耐腐蚀能力。另一方面, 合金阳极膜导电性能的好坏对电池的充放电性能影响很大, 特别是对铅钙合金而言, 其表面导电性较差的钝化膜的形成严重地影响了电池充放电过程的正常进行, 可以使电池过早地失效。膜的导电性能与膜的半导体性质密切相关, 故研究铅及其合金阳极腐蚀膜的电子性质,

对于改善和增强膜的导电性能是十分必要的。研究发现大多数金属及其合金表面所形成的氧化物均呈现半导体特性, 其禁带宽度一般为 1~4 eV<sup>[1]</sup>。近年来, 关于铁、镍及不锈钢表面氧化膜的半导体性质与其电极过程关系的研究很多<sup>[2-4]</sup>, 但较少涉及膜的半导体性能的研究。早期对铅及其合金阳极腐蚀膜电子性质的研究结果表明, 铅及其合金阳极膜通常表现为 n 型半导体特性<sup>[5-6]</sup>, 但并未对影响膜半导体性能的其他因素进行研究。本文作者借助于微分电容测量技术, 同时利用 Mott-Schottky 分析了铅阳极膜的半导体性质以及成膜电位、成膜时间

① 基金项目: 科技部中小企业创新基金资助项目(03C26216111166)

收稿日期: 2006-03-21; 修订日期: 2006-09-01

通讯作者: 周根树, 副教授; 电话: 029-82663191; 传真: 029-82663453; E-mail: Zhougs@mail.xjtu.edu.cn

及溶液 pH 值等对成膜的影响, 这将有助于进一步了解铅阳极膜中的电子缺陷、电子传输、能带结构等半导体特性与膜导电性能间的关系, 从而为改善钝化膜的性质提供理论依据。

## 1 实验

采用三电极系统, 饱和甘汞电极作参比电极 (文中所有电位均相对于此电极而言), 辅助电极为大面积铂片 (10 mm × 10 mm)。工作电极为密封于 L 型玻璃管底的 99.99% 纯铅, 底部露出的工作面积为 0.125 6 cm<sup>2</sup> 的圆面, 分别用 01<sup>#</sup>、02<sup>#</sup>、03<sup>#</sup> 和 04<sup>#</sup> 砂纸打磨试样表面, 最后用 05<sup>#</sup> 砂纸充分磨平, 依次用丙酮和重蒸馏水彻底清洗。实验前, 先将电极置于 -1.2 V 下预先极化 10 min 以去除加工过程中试样表面所形成的氧化物, 然后将电位阶跃到成膜电位下, 恒电位极化一定时间形成腐蚀膜, 接着进行电化学测试。电解质溶液分别为 4.5, 3.0, 2.0, 1.0 及 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 由重蒸馏水和分析纯浓硫酸配制而成。

电化学测试仪器采用 CHI660 电化学分析仪。其中循环伏安曲线测试的电位为 -1.5~2.2 V, 扫描速率为 5 mV/S。微分电容测试是将所形成的阳极膜外加不同频率的正弦波在 -0.4~1.0 V 的电位范围内进行线性电位扫描, 扫描速率为 20 mV/s。实验温度为 25 ℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铅阳极膜的伏安行为

图 1 所示为铅电极在 4.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线。由图 1 可明显看出, 在正向扫描过程中, 电流在 -0.82 V 处电流趋于稳定, 进入钝化区, 表面形成一层钝化膜; 在电压为 -0.5 V 左右时, 有一个氧化峰 a, 对应于  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$  的氧化峰; 在电位高于 2.0 V 时, 电流急剧增大, 主要是由于钝化膜的溶解和氧气的析出造成的。负向扫描过程出现两个还原峰 b 和 c, 分别对应于 PbO<sub>2</sub> 和 PbSO<sub>4</sub> 的还原峰。在进行不同频率下膜的 Mott-Schottky 曲线测试时, 选用阳极 1.28 V 成膜, 选择 1.28 V 是由于该电位接近于电池深充放电后正极板栅所处的电位, 同时该电位又是导电性差的二价铅化合物的生成电位, 因此研究此电位下膜的半导体性能对改善膜的导电性十分必要。

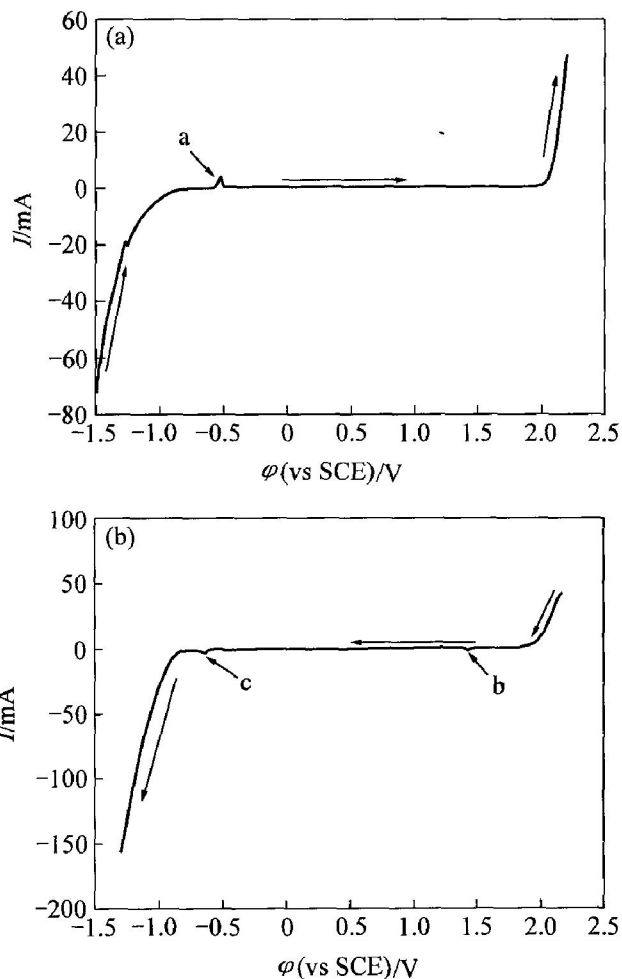


图 1 铅电极 4.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安行为

**Fig. 1** Cyclic voltammetry of Pb electrode measured in 4.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

### 2.2 不同频率下膜的 Mott-Schottky 曲线

一般而言, 许多金属氧化物膜具有半导体性质, 当膜与溶液接触时, 半导体膜与溶液分别带相反的电荷, 半导体膜的过剩电荷分布在空间电荷层内, 在空间电荷层显示耗尽层时, 空间电荷电容 (C) 与电位 (E) 可以用 Mott-Schottky 理论来进行描述<sup>[7]</sup>

对于 n 型半导体膜, 空间电荷电容 (C) 与电位 (φ) 的关系如下:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left[ \phi - \phi_{FB} - \frac{KT}{e} \right] \quad (1)$$

对于 p 型半导体膜:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} \left[ -\phi + \phi_{FB} - \frac{KT}{e} \right] \quad (2)$$

式中  $\epsilon_0$  为真空电容率 ( $8.85 \times 10^{-14}$  F/cm);  $\epsilon$  为室温下铅氧化膜的介电常数 (本文取为 25.9)<sup>[8]</sup>;  $N_D$  为施主密度;  $\phi_{FB}$  为平带电位;  $K$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为温度;  $e$  为电子电量 ( $1.602 \times 10^{-19}$  C), 室

温下  $KT/e$  约为 25 mV, 可以忽略不计。在进行 Mott-Schottky 分析时, 假设测定的电容主要对应于空间电荷电容<sup>[9-10]</sup>, 其他串联电容像 Helmholtz 电容, 表面电容可以忽略不计。这样在耗尽层测试电容的  $C^{-2}$  就会与电位  $\varphi$  较好地符合 Mott-Schottky 方程, 可以根据 Mott-Schottky 图中  $C^{-2}$  与电位  $\varphi$  直线的斜率可以求得施主密度  $N_D$ , 然后根据直线的截距可以求得平带电位  $\varphi_{FB}$ 。

图 2 所示为铅电极阳极在 1.28 V 下于 4.5 mol/L 硫酸溶液中氧化 2 h 后采用不同频率测得的  $C^{-2}-\varphi$  曲线。由图 2 可看出, 在 -0.1~0.8 V 的电位范围内,  $C^{-2}$  与  $\varphi$  具有良好的线性关系, 在较低电位下曲线弯曲, 这可能由于试样表面太粗糙、载流子在试样表面分布不均匀、表面态电容等因素有关<sup>[11-12]</sup>。各曲线上的  $C^{-2}$  值随着频率的降低而向低值方向移动, 在电容测量中频率对电容值的这种影响是普遍的, 主要是由频率的弥散所引起的。关于弥散的机理目前还不清楚, 可能是由于电极的边缘效应、晶界效应、表面粗糙度、慢的表面态或一些载流子的慢响应等引起。Mott-Schottky 直线段的斜率大于零, 说明铅阳极膜具有 n 型半导体的特性, 这与以前的研究结果一致<sup>[13]</sup>。将图 2 中各曲线在耗尽层区进行线性拟合, 拟合所得直线与横轴的交点为平带电位  $\varphi_{FB}$ , 直线段的斜率为施主密度  $N_D$ , 结果如表 1 所列。由表 1 可以看出, 随着测试频率的增加, 施主密度减小。表明测试频率对容抗

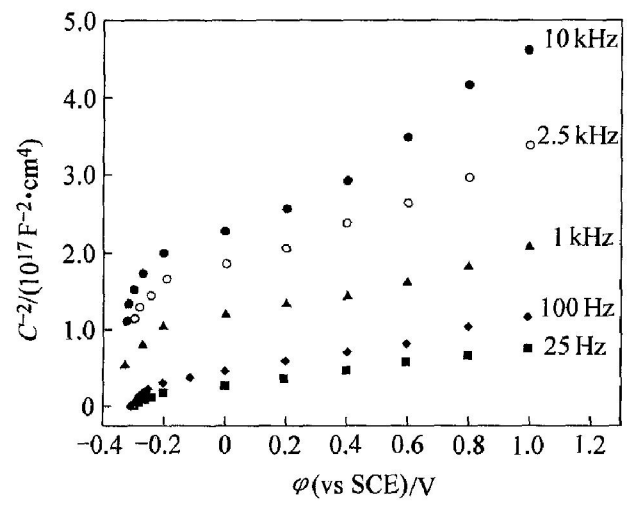


图 2 铅电极阳极在 1.28 V 下于 4.5 mol/L 硫酸溶液中氧化 2 h 所成膜不同频率时的 Mott-Schottky 曲线

**Fig. 2** Mott-Schottky plots of anodic film formed on lead electrode at 1.28 V for 2 h in 4.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution under different frequencies

**表 1** 1.28 V 不同频率下阳极膜的半导体参数  
**Table 1** Semiconductor parameters fitted from M-S plots measured at various frequencies

| Frequency/ kHz | $\varphi_{FB}/ V$ | $N_D/ cm^3$            |
|----------------|-------------------|------------------------|
| 10.00          | - 0.346           | $2.229 \times 10^{19}$ |
| 2.50           | - 0.241           | $4.418 \times 10^{19}$ |
| 1.00           | - 0.310           | $6.595 \times 10^{19}$ |
| 0.10           | - 0.369           | $7.713 \times 10^{19}$ |
| 0.25           | - 0.410           | $1.126 \times 10^{20}$ |

的影响很大, 说明膜的组成很复杂。杂质密度对测量频率的这种依赖性说明了膜层重掺杂、高度简并的半导体性能。Peterson 等<sup>[14]</sup>认为这种钝化膜的价带和导带之间有局部杂质的存在。Dean 等<sup>[15-16]</sup>认为在这种钝化膜中, 杂质密度对频率的依赖性主要取决于空间电荷层内离子的分布。当测量频率很高时, 膜内离子移动性增加, Helmholtz 电容相对空间电荷层电容较小, 此时 M-S 曲线主要反映的是 Helmholtz 电容与电位的关系; 当测量频率降低时, 空间电荷层内的离子移动性降低, 此时的  $C^{-2}-\varphi$  曲线正好反映出空间电荷层电容与电位的关系。因此为了消除频率对 Mott-Schottky 曲线的影响, 一般选择测量频率为 1 kHz。

2.3 极化时间对膜的半导体性能的影响

图 3 所示为铅电极阳极在 1.28 V 下于 4.5 mol/L 硫酸溶液中极化不同时间所成膜在 1 kHz 下的 Mott-Schottky 曲线。由图 3 可见, 随着极化时间的延长, 曲线的斜率逐渐减小, 相应地, 膜中的施主密度也随极化时间的延长而增加(见图 3)。这主要是由于 1.28 V 下铅电极表面首先形成一层半透性的 PbSO<sub>4</sub> 膜, 它只允许 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 透过, 而 Pb<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 不能透过此膜, 达稳态后, PbSO<sub>4</sub> 膜不再生长。随着氧化时间的延长, PbSO<sub>4</sub> 膜下逐渐生成 Pb( II) 化合物, 随着时间的继续延长, Pb( II) 化合物的数量继续增加, 此时膜内既有 PbO、PbSO<sub>4</sub> 和 PbO · PbSO<sub>4</sub>, 又有 2PbO · PbSO<sub>4</sub> 和 3PbO · PbSO<sub>4</sub> 等, 膜的结构变得很复杂, 同时膜的混乱度增加, 点缺陷(离子空位, 间隙离子和换位离子等)的浓度增加, 从而导致膜内的施主密度增加。另外, 随着极化时间的延长, 膜内的水含量将增加, 由于 n 型半导体膜内的水可以作为施主杂质, 导致施主密度随极化时间的延长而增加。

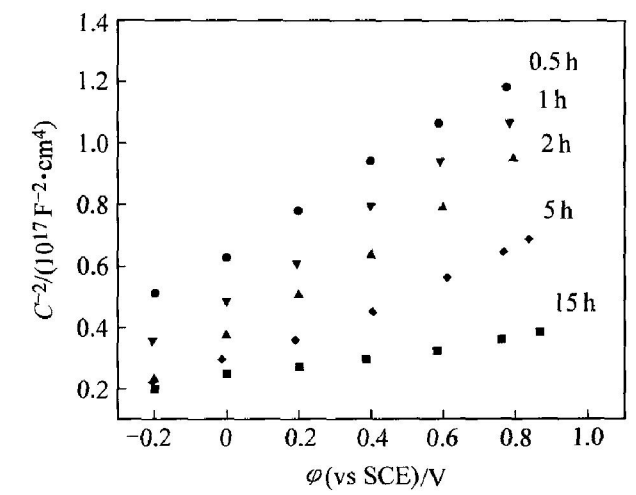


图 3 铅电极阳极在 1.28 V 下于 4.5 mol/L 硫酸溶液中氧化不同时间所成膜在 1 kHz 时的 Mott-Schottky 曲线

**Fig. 3** Mott-Schottky plots of film formed on Pb electrode at 1.28 V for different time in 4.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution under 1 kHz

2.4 不同 pH 值下所成膜的 Mott-Schottky 曲线

不同 pH 值溶液下所成钝化膜的 Mott-Schottky 曲线如图 4 所示。从图 4 中可以明显看出, 随着成膜溶液 pH 值的增加, Mott-Schottky 曲线的斜率增大, 这预示着膜的施主密度随着成膜溶液 pH 值的增加而减小。这是由于铅及其合金电极在硫酸溶液中表面首先生成一层 PbSO<sub>4</sub> 膜, 当体系达稳态时, 电极外层的 PbSO<sub>4</sub> 膜不再生长, 由于其选择性透过, 当溶液 pH 值下降, 膜内 PbO 稳定存在的

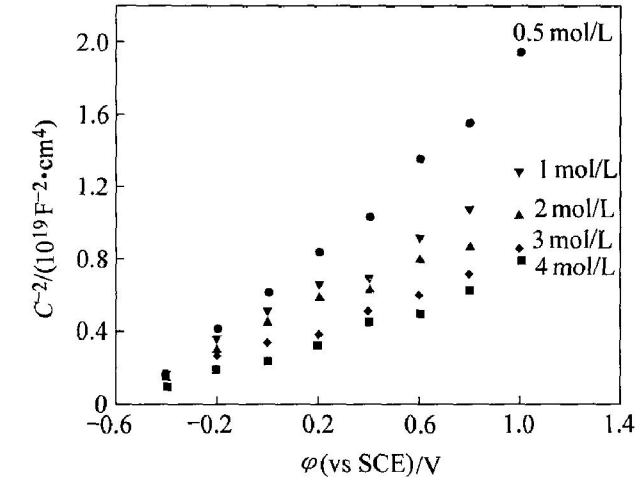
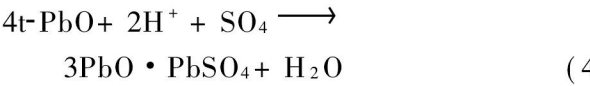
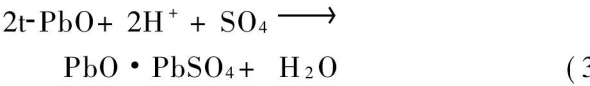


图 4 铅电极阳极在 1.28 V 不同 pH 值下氧化 2 h 所成膜在 1 kHz 时的 Mott-Schottky 曲线

**Fig. 4** Mott-Schottky plots of anodic film formed on lead electrode at 1.28 V for 2 h in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution of different pH value under 1 kHz

碱性环境遭到破坏, 只有在膜内发生下列反应<sup>[17]</sup>:



消耗膜内的 H<sup>+</sup> 方可维持膜内碱性。也即, 此时膜内 Pb(II) 化合物 (PbO, PbO · PbSO<sub>4</sub> 和 3PbO · PbSO<sub>4</sub>) 的量随成膜溶液 pH 值的减小而增加。考虑到 Pb(II) 化合物的半导体性能, 因此膜内的施主密度会随溶液 pH 值的增加而减少。图 5 所示为由式(1) 计算得到的不同 pH 值溶液中所成钝化膜的施主密度 N<sub>D</sub>。由图 5 可以看出, 随着溶液中硫酸浓度的增加, 膜内施主密度增加, 这与上面的理论分析一致。

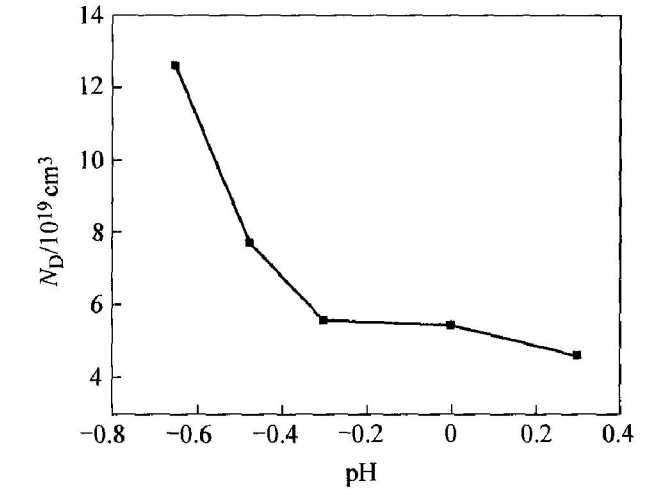


图 5 施主密度 N<sub>D</sub> 和溶液 pH 值的关系

**Fig. 5** Relationship between N<sub>D</sub> and pH value of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

实验中发现, pH 值对平带电位  $\Phi_{FB}$  也有较大的影响, 结果如图 6 所示。溶液 pH 值和平带电位  $\Phi_{FB}$  之间存在如下关系<sup>[18]</sup>:

$$\Phi_{FB} = -V_F^0/q + \Delta\Phi_H$$
$$\Delta\Phi_H = 0.0592(\text{PZC} - \text{pH}) \quad (2)$$

其中 PZC 为零电荷点;  $V_F^0$  为 pH 为 PZC 点的 pH 值条件下半导体材料的费米能级;  $\Delta\Phi_H$  是 Helmholtz 电双层中的电势降。当溶液的 pH 值为 PZC 处的 pH 值时, 膜表面的净电荷为零, Helmholtz 电双层中无电势降; 当 pH 值小于 PZC 点的 pH 值时, 膜的表面过剩正电荷,  $\Delta\Phi_H > 0$ , 此时, 溶液 pH 值越小;  $\Delta\Phi_H$  越大, 膜的平带电位  $\Phi_{FB}$  越正; 当 pH 值大于 PZC 点的 pH 值时, 膜的表面过剩负电荷,  $\Delta\Phi_H < 0$ , 此时, 溶液 pH 值越大,  $\Delta\Phi_H$  越小, 膜的平带电位  $\Phi_{FB}$  越负。图 6 所示为平衡电位与溶液 pH

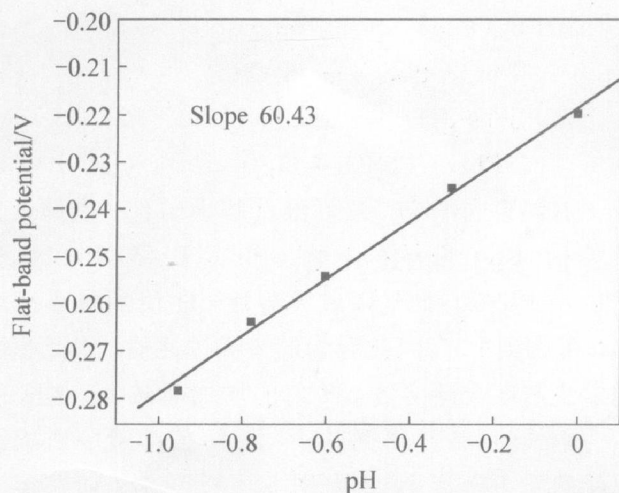


图 6 平带电位与溶液 pH 值的关系

Fig. 6 Relationship between flat-band potential and pH value of  $H_2SO_4$  solution

值的关系。由图 6 可以看出, 平带电位和溶液 pH 值近似呈线性关系, 其斜率为 60.43, 这与由式(2)计算所得的斜率值(59.2)很接近。

## 2.5 成膜电位对膜的半导体性能的影响

铅阳极膜的组成与成膜电位具有密切的关系:

1)  $-0.577 \sim -0.0274$  V (vs SCE) 相应于 Pb/PbSO<sub>4</sub> 体系的电位区; 2)  $-0.0274 \sim 1.273$  V (vs SCE) 相应于 Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> 体系的电位区; 3)  $\Phi > 1.3226$  V (vs SCE) 相应于 Pb/PbO<sub>2</sub> 体系的电位区。

对于铅电极而言, 在  $-0.0274 \sim 1.273$  V 电位范围内, 膜的主要组成为 PbO, 考虑到其较高的阻抗, 因此此电位范围内所生成的钝化膜对电池的充放电影响很大。图 7 所示为该电位段内成膜电位对施主密度的影响。由图 7 可以看出, 随着成膜电位正移, 膜的施主密度减小。依据 PDM 模型<sup>[19]</sup>, 对于深缺陷 n 型半导体膜, 杂质浓度与成膜电位可以描述成:

$$N_D = \omega_1 \exp(-b\Phi) - \omega_2 \quad (3)$$

式中  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  和  $b$  均为常数(由实验体系而定)。理论分析认为施主密度与成膜电位呈指数性衰减。图 7 所示为实验结果的拟合结果。由图 7 可见, 理论推算结果与实验结果非常一致。Sikora 等<sup>[20]</sup>认为在膜生长过程中, 阳离子空位产生于膜/溶液界面, 消失于金属/膜界面, 而氧离子空位则恰恰相反。根据 PDM 模型, Mott-Schottky 方程的适用条件为膜为深缺陷型, 而金属/膜界面刚好属于这种情况。随着成膜电位的增加, 膜的氧化程度也随之增加,

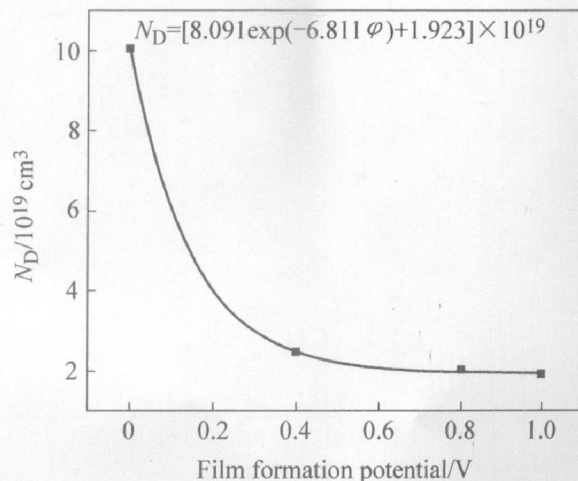


图 7 施主密度与成膜电位的关系

Fig. 7 Relationship between donor density and film formation potential

膜内的氧缺陷随之减少, 对于 n 型半导体膜, 氧空位可作为施主杂质。因此, 膜的施主密度随着成膜电位的增加而减少。

## 3 结论

1) 1.28 V 时 4.5 mol/L 硫酸溶液中铅阳极膜的  $C^{-2} - \Phi$  曲线在耗尽层呈线性关系, 由 Mott-Schottky 曲线的斜率可以看出膜呈 n 型半导体特性, 其施主密度为  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

2) Mott-Schottky 曲线测定中的频率弥散效应表明在 1.28 V 下 4.5 mol/L 硫酸溶液中铅阳极膜层中由较复杂的载流子组成。

3) 随测试频率的增加、极化时间的减小和成膜溶液 pH 值的增加, Mott-Schottky 直线段的斜率增加。

4) 膜的平带电位和溶液的 pH 值间存在一定的线性关系, 拟合直线的斜率大约为 60.43。

## REFERENCES

- [1] Schultze J W, Lohrengel M M. Stability, reactivity and breakdown of passive films, problem of recent and future research [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (15/16): 2499-2513.
- [2] Simoes A M P, Ferreira M G S, Rondot B, et al. Study of passive films formed on AlSi<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry [J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(2): 82-87.
- [3] Yang M Z, Luo J L, Patchet B M. Correlation of hy-

- drogen-facilitated pitting of AISI 304 stainless steel to semiconductivity of passive films[J]. *The Solid Films*, 1999, 354(2): 142 - 147.
- [4] Kirchheim R, Heine B, Fischmeister H, et al. The passivity of iron-chromium alloys[J]. *Corrosion Science*, 1989, 29(7-12): 899 - 907.
- [5] 浦琮, 周伟舫. VA 族元素对阳极铅(II)氧化物膜半导体性质的影响(I)[J]. *物理化学学报*, 1994, 10(3): 260 - 265.
- PU Cong, ZHOU Weifang. Effect of VA elements on the semiconducting properties of the anodic plumbous oxide film (I) [J]. *Acta Physico-Chemica Sinica*, 1994, 10(3): 260 - 265.
- [6] 浦琮, 周伟舫. VA 族元素对阳极铅(II)氧化物膜半导体性质的影响(II)[J]. *物理化学学报*, 1994, 10(4): 348 - 352.
- PU Cong, ZHOU Weifang. Effect of VA elements on the semiconducting properties of the anodic plumbous oxide film (II) [J]. *Acta Physico-Chemica Sinica*, 1994, 10(4): 348 - 352.
- [7] Paola A D, Quarto D F, Sunseri C. A photoelectrochemical characterization of passive films on stainless steels[J]. *Corrosion Science*, 1986, 26(8): 935 - 942.
- [8] XIA Sheng-jiang, ZHOU Weifang. Semiconducting properties of the anodic Pb(II) oxide film in alkaline solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(2): 175 - 179.
- [9] Büchler M, Schmuki P, Bühui H. A light reflectance technique for thickness measurements of passive films[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 43(5/6): 635 - 637.
- [10] Sikora J, Sikora E, Macdonald D D. The electronic structure of the passive film on tungsten[J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(12): 1875 - 1883.
- [11] Schmuki P, Böhm H. Illumination effects on the stability of the passive on iron[J]. *Electrochim Acta*, 1995, 40(6): 775 - 783.
- [12] Horowitz G. Capacitance-voltage measurements and flat-band potential determination on Zn-Doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  single-crystal electrodes [J]. *J Electroanal Chem*, 1983, 159(11): 421 - 435.
- [13] Fredlein R A, Bard A J. Semiconductor electrodes em dash 21. The characterization and behavior of n-type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  electrodes in acetonitrile solutions[J]. *J Electrochem Soc*, 1979, 126(6): 1892 - 1991.
- [14] Peterson M W, Parkinson B A. Photoelectrochemical investigation of several II-IV-V $^{1/2}$  semiconducting glasses[J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(12): 2538 - 2543.
- [15] Dean M H, Stimming U. The electronic properties of disordered passive films [J]. *Corrosion Science*, 1989, 29(1-6): 199 - 205.
- [16] Dean M H, Stimming U. Capacity of semiconductor electrodes with multiple bulk electronic states. 2. Applications to amorphous semiconductor electrides[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(24): 8053 - 8064.
- [17] 蔡文斌, 柳厚田, 周伟舫. 硫酸溶液中铅阳极膜研究的几个问题(一)[J]. *电化学*, 1995, 1(3): 259 - 263.
- CAI Wenbin, LIU Hou-tian, ZHOU Weifang. Problems on the study of anodic films on Pb in sulfuric acid solution(I) [J]. *Electrochemistry*, 1995, 1(3): 259 - 263.
- [18] Morrison S R. 半导体与金属氧化物电极的电化学[M]. 吴辉煌, 译. 北京: 科学出版社, 1988.
- Morrison S R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*[M]. WU Huifang, trans. Beijing: Science Press, 1988.
- [19] Macdonald D D, Macdonald U M. Theory of steady-state passive films[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(6): 2395 - 2402.
- [20] Sikora E, Sikora J, Macdonald D D. A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films[J]. *Electrochim Acta*, 1996, 41(6): 783 - 789.

(编辑 李艳红)