

KCl-LiCl-MgCl₂ 熔盐体系中共电沉积制备 Mg-Li 合金及理论分析

颜永得 张密林* 韩 伟 薛 云 何立义 陈 增 唐定骧

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘要: 在 670 °C 的 KCl-LiCl-MgCl₂ 熔盐体系中通过共电沉积方法制备了 Mg-Li 合金, 并进行了理论分析。循环伏安表明: 670 °C 时, 锂在镁上(镁预先沉积到钼丝上)的欠电位沉积形成了液态的 Mg-Li 合金; 当 MgCl₂ 质量分数为 10% 时, 出现了 Mg-Li 合金成核。极化曲线表明: 在含有 5% MgCl₂ 的熔盐中, MgCl₂ 的极限电流密度为 0.35 A·cm⁻², 超过此值时, Mg 和 Li 就能产生共电沉积。对沉积物进行 X 射线衍射和电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析表明: 通过恒电流电解得到了 3 种不同相的 Mg-Li 合金。在电流密度为 6.21 A·cm⁻² 电解 2 h 条件下, 只有当 MgCl₂ 质量分数小于 10% 时, 才能得到 Mg-Li 合金。并通过 Nernst 和浓差极化方程讨论了 MgCl₂ 浓度对于 Mg-Li 合金形成的影响。Mg-Li 合金中锂的含量能够通过熔盐中的 MgCl₂ 浓度配比和电解参数来控制。实验证明这种直接从原料入手, 通过共电沉积制备 Mg-Li 合金的新方法是可行的。

关键词: 镁锂合金; KCl-LiCl-MgCl₂; 熔盐; 共沉积; 循环伏安

中图分类号: O614.111; O614.22; TB323

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0902-05

Preparation and Theory Analysis of Mg-Li Alloys via Codeposition in KCl-LiCl-MgCl₂ Melts

YAN Yong-De ZHANG Mi-Lin* HAN Wei XUE Yun HE Li-Yi CHEN Zeng TANG Ding-Xiang

(Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, College of
Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: Preparation and theory analysis of Mg-Li alloys are discussed by codeposition from KCl-LiCl-MgCl₂ melts at 670 °C. Underpotential deposition (UPD) of lithium on pre-deposited magnesium leads to a formation of liquid Mg-Li alloys at 670 °C, and nucleation of Mg-Li alloys is involved in the electrodeposition process in KCl-LiCl with 10wt% MgCl₂ from cyclic voltammograms. Polarization curve shows that the codepositon of Mg and Li happens when the current indensity exceeds about 0.35 A·cm⁻² (value of limited current density of MgCl₂) in KCl-LiCl melts containing 5wt% MgCl₂. X-ray diffraction and inductively coupled plasma analysis of the deposits indicate three kinds of phases Mg-Li alloys are obtained via galvanostatic electrolysis. Under the electrolytic condition of 6.21 A·cm⁻² for 2 h, only when MgCl₂ concentration is lower than 10wt%, can Mg-Li alloys be obtained. The effects of MgCl₂ concentration on formation of Mg-Li alloys were discussed via Nernst and concentration polarization equations. And the lithium contents of Mg-Li alloys could be controlled by MgCl₂ concentration and the electrochemical parameters. The method in this work for the preparation of Mg-Li alloy by co-deposition Mg and Li directly from raw materials was proved to be feasible.

Key words: Mg-Li alloys; KCl-LiCl-MgCl₂; Molten salt; codeposition; cyclic voltammetry

收稿日期: 2008-01-02。收修改稿日期: 2008-03-10。

中国科技部 863 项目(No.2006AA03Z510), 黑龙江省科技攻关项目(No.GC06A212)和哈尔滨市科技局项目(No.2006PFXXG006)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhangmilin2007@sina.com

第一作者: 颜永得, 男, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 熔盐电解。

0 引言

Mg-Li合金是超轻结构的金属材料,其密度仅为 $1.35\sim 1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,约为铝合金的 $1/2$,与工程塑料的密度较为相近。Mg-Li合金的第二个主要优点是具有高的延展性和变形性。这是由于锂的加入,使传统镁合金的各向异性的密排六方体结构(*hcp*)转变为等方向性的体心立方结构(*bcc*),提高了合金的室温延展性和变形性。此外,镁锂合金具有很高的比强度和比刚度;较好的减震性和电磁屏蔽性。这些优点使Mg-Li合金在航天、航空和武器工业得到了广泛应用^[1-4]。

纯镁具有*hcp*(α)结构。Mg-Li合金相图^[5]显示当锂质量分数小于5%时,Mg-Li合金为*hcp*(α)结构;当锂含量超过11.5wt%时,Mg-Li合金为*bcc*(β)结构;当锂含量在5wt%~11.5wt%之间时,Mg-Li合金具有双相结构^[6]。这种双相合金由于具有较好的机械性能和抗腐蚀性能,在工业上颇受欢迎。

然而,传统生产Mg-Li合金的方法主要是采用纯镁和纯锂对掺的方法,热还原法也有少量应用。这些方法存在的主要缺点是先要制备单质金属锂和镁而后混熔,生产工序多,成分不均匀,而且镁和锂在对掺过程中损失较大造成成本较高。作者已经成功开发了一种相对简单的电化学方法,在 $420\sim 510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,从LiCl-KCl熔盐中通过在固态镁阴极上锂的沉积和扩散得到镁锂合金并进行了电化学机理研究^[7,8]。但是这仍然需要制备单质镁,存在工序复杂和能耗较高的缺点。本文提出了一种直接从KCl-LiCl-MgCl₂熔盐中共电沉积制备Mg-Li合金的新途径。这种方法比以上提到的各种方法都要简单,直接从原材料出发,一步得到Mg-Li合金。在熔盐体系中共沉积制备合金已经被广泛采用。童叶翔和杨绮琴等^[9,10]在尿素-NaBr低温熔盐中共沉积制备了Sm-Fe、Co-La、Ni-La合金;朱鸿民等^[11]在LiCl-NaCl熔盐中共沉积制备了Mg-Al合金;Taxil等^[12]在NaCl-KCl-NaF熔盐体系中通过共沉积的方法得到了Nb-Ti合金。张永健和罗亮明^[13,14]在MgCl₂-NaCl-KCl熔盐中研究了金属镁的电沉积机理及析出状态。这些文献为在熔盐体系中共沉积制备Mg-Li合金提供了大量有价值的信息。而且,在中国有丰富的盐湖资源,其中含有大量的MgCl₂、LiCl和KCl,在青海过剩的MgCl₂资源甚至造成了镁害,因此共电沉积制取Mg-Li合金能产生巨大的经济和社会效益。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水氯化锂、氯化钾(天津丽新建业科贸有限责任公司)和无水氯化镁(天津市光复精细化工研究所)均为A.R.级;钼丝($\Phi=1.0\text{ mm}$,纯度99.99%),光谱纯石墨棒($\Phi=6.0\text{ mm}$,纯度99.99%)。IM6eX电化学工作站(德国ZANHER公司);X'Pert Pro X射线衍射仪(荷兰飞利浦公司);IRIS Intrepid II XSP电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP,美国热电公司)。

1.2 实验过程和表征

电化学实验采用三电极体系。其中钼丝作为研究电极,光谱纯石墨棒作为辅助电极,Ag/AgCl(1wt%)为参比电极,内参比盐是LiCl-KCl(50:50质量比),电解质为LiCl-KCl(50:50质量比)混合熔盐,具体的电化学实验装置参见文献^[15]。熔盐的工作温度由插入熔盐中的铬-镍热电偶测得;研究电极面积由插入熔盐中钼丝的深度计算得到。实验之前将LiCl-KCl于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在真空干燥箱中干燥72 h后,放入刚玉坩埚中,置于加热电炉(内置刚玉内衬)中升温至 $670\text{ }^{\circ}\text{C}$,待熔化后在 -2 V (对Ag/AgCl参比电极)电位下进行预电解以便进一步除去杂质。Mg²⁺的引入是将MgCl₂按所需比例直接添加到已熔化的LiCl-KCl熔盐中。整个电化学实验过程均在氩气保护下进行。循环伏安、极化曲线和恒电流电解均采用IM6eX电化学工作站进行。电解得到的产品使用X射线仪(Cu靶, $K\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 40 kV , 40 mA , 2θ 角为 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描速度为 $1.11^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$)进行物性表征。然后取样 $20\sim 100\text{ mg}$ 溶于王水($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HCl}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:3:8$)进行锂含量的ICP分析。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图1为含有不同浓度MgCl₂的LiCl-KCl熔盐体系在钼电极上的循环伏安曲线,工作温度为 $670\text{ }^{\circ}\text{C}$,扫描速度为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图中可以看出,当熔盐中不含有MgCl₂时,在阴极方向电流从 -2.26 V 开始急剧下降出现阴极信号B,由于在此温度下没有Li-Mo二元合金存在,故此阴极信号被认为是锂的沉积;在阳极方向,B'相应于金属锂的溶解。当LiCl-KCl熔盐中MgCl₂的含量为5wt%时,除了B'/B外,出现了1对新的氧化还原峰A'/A,这对峰是由于金属镁的溶解和沉积引起的;在A和B峰之间有

一个较大的阴极电流出现,这个阴极电流可能是金属锂在镁上(液态镁预先沉积到钼丝上)的欠电位沉积形成的,只是在相对高的温度下锂和沉积的液态镁(金属镁熔点 650 °C)迅速形成了液态的 Mg-Li 合金,不容易被检测到而已。Martínez^[16]在共晶的 LiCl-KCl 熔盐中研究金属镁的电沉积时也观察到这种现象。当 MgCl₂ 的浓度增加到 10wt%后,循环伏安曲线在反向扫描时阴极区域出现了“交叉”的现象,这种交叉现象是在电极表面出现了新相的典型特征^[17],即出现了液态的 Mg-Li 合金成核。

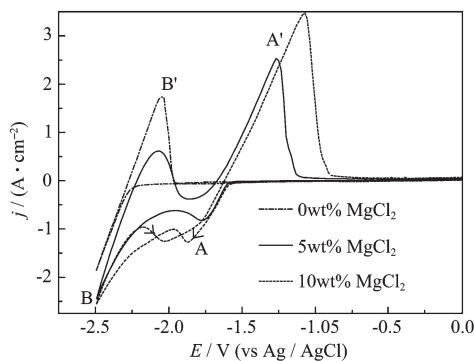


图 1 670 °C时,不同浓度 MgCl₂ 的 LiCl-KCl 熔盐体系在钼电极上的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammeters of KCl-LiCl melts at molybdenum electrodes containing different concentrations of MgCl₂ at 670 °C, scan rate: 100 mV · s⁻¹

2.2 极化曲线

图 2 为 670 °C时,熔盐 KCl-LiCl-MgCl₂(5wt%)在钼电极上的极化曲线。在曲线中出现了 1 个平台 a,之后阴极电流急剧增加并伴随着少许波动,其中平台 a 对应的电流密度为 MgCl₂ 的极限扩散电流密度

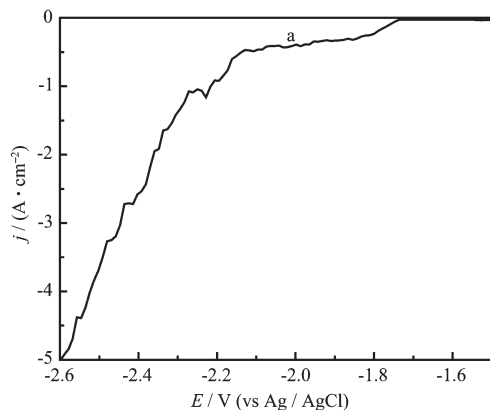


图 2 670 °C时,熔盐 KCl-LiCl-MgCl₂(5wt%)在钼电极上的极化曲线

Fig.2 Polarization curve of KCl-LiCl melts on molybdenum electrodes containing 5wt% of MgCl₂ at 670 °C, scan rate: 2 mV · s⁻¹

(0.35 A · cm⁻²)。当极化电势足够负或足够正时均出现扩散极限电流,这是电极反应为扩散步骤控制时的一个重要特征^[18]。只要电流密度超过此极限扩散电流密度就能实现镁锂共电沉积。在极化曲线中出现的一些波动可能是由于电极表面的变化引起的,即在电极表面,Mg-Li 合金液核的生长造成电极面积的增大和部分生成的 Mg-Li 合金从电极表面脱离造成电极面积的减小。

2.3 恒电流电解及沉积物表征

根据循环伏安和极化曲线的结果,对含有不同浓度 MgCl₂ 的 LiCl-KCl 熔盐体系在钼电极上进行恒电流电解。为了便于比较,钼电极采用相同的电极面积($S=0.322 \text{ cm}^2$)。图 3 为当 LiCl-KCl 熔盐中 MgCl₂ 含量分别为 5wt%,9wt%,10wt%时,通过恒电流电解(电流强度为-2 A,电解时间为 2 h)得到的 3 种典型相 Mg-Li 合金的 XRD 图。

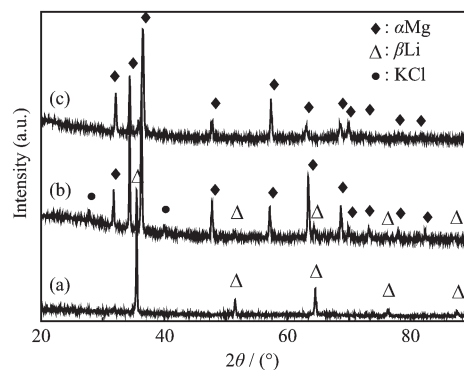


图 3 LiCl-KCl 熔盐中 MgCl₂ 含量分别为(a) 5wt%, (b) 9wt%,(c) 10wt%时,-2 A 恒电流电解 2 h 得到的 3 种典型相 Mg-Li 合金的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of deposits obtained by galvanostatic electrolysis on Mo electrodes ($S=0.322 \text{ cm}^2$) at -2 A for 2 h in the LiCl-KCl melts with MgCl₂ of (a) 5wt%; (b) 9wt%; (c) 10wt%

从图中可以看出随着 MgCl₂ 浓度的增加,Mg-Li 合金中锂含量减少,导致了从 β 到 α 相的相转变。在 α+β 相 Mg-Li 合金的 XRD 图中出现了少量 KCl 杂质峰,这是由于在清洗过程中附着在 Mg-Li 合金上的 KCl 没有被清除干净。由于纯镁和 α 相 Mg-Li 合金具有相同的相结构,故对所有电解产物的镁和锂含量进行了 ICP 分析,结果列于表 1。从表中可以看出,当 LiCl-KCl 熔盐中 MgCl₂ 含量大于 10wt%时,在-2 A 电流强度下电解 2 h 仅得到纯金属镁。下面从理论上探讨和分析 MgCl₂ 对 Mg-Li 合金形成的影响。

表 1 不同浓度 MgCl₂ 的 LiCl-KCl 熔盐恒电流(6.2 A·cm⁻²)电解 2 h 得到 Mg-Li 合金中锂含量的 ICP 分析
Table 1 ICP analyses of all samples obtained by galvanostatic electrolysis on Mo electrodes at 6.2 A·cm⁻² for 2 h from the LiCl-KCl melts containing different concentrations MgCl₂

Samples	MgCl ₂ concentration / %	w _{Li} / mg	w _{Mg} / mg	Li content / %
1	5	23.4	14.4	61.90
2	8	3.55	22.4	13.68
3	9	1.92	22.9	7.74
4	10	0.056	43.9	0.13
5	15	0.013	26.1	0.05
6	25	0.012	29.0	0.04

2.4 理论分析

电解共沉积的基本条件是两种金属离子的沉积电位相等^[9]。

$$E_1 = E_2 \quad (1)$$

E_1 和 E_2 为电解时离子 1 和离子 2 在阴极上的放电电位。

$$\text{且 } E = E_r + \eta \quad (2)$$

E_r : 相应离子的平衡电位, η : 相应离子的超电势。

在可逆或准可逆情况下, 离子的平衡电位符合 Nernst 方程:

$$E_r = E^\ominus + \frac{2.3RT}{nF} \lg a \quad (3)$$

将(3)代入(2)得到

$$E_r = E^\ominus + \frac{2.3RT}{nF} \lg a + \eta \quad (4)$$

(4)式表明 2 种离子同时在阴极上放电, 与离子的标准析出电位 $E^\ominus$, 离子的活度 a 以及离子放电时阴极材料上的超电势 η 有关。

(a) 单纯考虑热力学方程(Nernst 方程), 即只考虑浓度的变化是否能实现镁锂合金的共电沉积。

670 °C 时, Li⁺ 和 Mg²⁺ 的标准电极电位为: $E_{Li}^\ominus = -3.51$ V 和 $E_{Mg}^\ominus = -2.60$ V^[20]。

设 $\eta_1 = \eta_2$, $\eta_1, \eta_2 \ll 1$, 即 Li⁺ 和 Mg²⁺ 的超电势远远小于 1, 不予考虑。令 $E_{Mg} = E_{Li}$,

$$\text{即 } E_{Mg}^\ominus + \frac{2.3RT}{2F} \lg a_{Mg} = E_{Li}^\ominus + \frac{2.3RT}{F} \lg a_{Li} \quad (5)$$

由于 $a = C\gamma$ γ 为离子的活度的系数

假设 $\gamma_{Mg^{2+}} = \gamma_{Li^+}$

则由(5)式得:

$$-2.6 + 3.51 = 0.187 \lg \frac{C_{Li}}{C_{Mg}^{1/2}} \quad \text{故 } \lg \frac{C_{Li}}{C_{Mg}^{1/2}} = 4.8$$

$$\lg \frac{C_{Li}}{C_{Mg}^{1/2}} = 10^{4.8}, C_{Li} = 6.3 \times 10^4 \sqrt{C_{Mg}}$$

当电解质中含 5wt% MgCl₂ 时, 即 $C_{Mg} = 0.8$ mol·L⁻¹ 时, $C_{Li} = 5.6 \times 10^4$ mol·L⁻¹, 此时 Li⁺ 才能与 Mg²⁺ 在阴极上同时放电, 而 Li⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度相差 7 万倍。所以, 单纯利用浓度差达不到镁锂共沉积的要求。

(b) 考虑过电位(超电势)的情况。在扩散控制的前提下(5wt% MgCl₂), 假设采用小电流密度电解, 那么产生的电化学极化可以忽略不计。Li⁺ 在 Mg 阴极上有 0.3~0.6 V 的去极化作用^[7,15]。设有 0.6 V 的去极化值, 则它在镁阴极上的放电电位为 $E_{Li} = -3.5 - 0.6 = -2.9$ V, 这与 Mg²⁺ 的放电电位差为 0.3 V。考虑利用镁离子放电产生浓差极化, 使放电电位负移来实现镁锂共沉积, 我们通过下面的计算予以分析: 稳态时浓差极化方程^[21]:

$$\eta = -\frac{RT}{nF} \ln(1 - \frac{i}{i_L}) \quad (6)$$

从公式(6)知, 当 $i \rightarrow i_L$ 时, $\eta \rightarrow \infty$ 理论上可行。而 $\eta = 0.3$ V 时:

$$0.3 = -0.089 \lg(1 - \frac{i}{i_L}) \quad (7)$$

得到: $i/i_L = 0.999$

即 Mg²⁺ 的放电电流要达到极限电流的 99.9% 才能产生 0.3 V 的浓差极化电势。在给定条件下 Mg²⁺ 放电的极限电流可以通过下式^[18]求出:

$$i_L = nFD \frac{C^0}{\delta} \quad (8)$$

设 $D = 2.1 \times 10^{-5}$ cm²·s⁻¹^[16], $\delta = 0.01$ cm,

将上面参数代入(8)式得: $i_L = 405 C^0$

当电解质中含 5wt% ($C^0 = 8.0 \times 10^{-4}$ mol·cm⁻³) MgCl₂, 这时 $i_L = 0.32$ A·cm⁻²。这一值与极化曲线所得 (0.35 A·cm⁻²) 基本一致。当 MgCl₂ 增加到 10wt% 时, 按照公式(8)计算得到极限电流为 0.64 A·cm⁻²。但是采用 -2 A 电流 (6.21 A·cm⁻²) 却几乎到了纯的金属镁。这是由于在 MgCl₂ 浓度较大时, Mg²⁺ 的还原不是一个扩散过程, 也就不能采用公式(8)来求取极限电

流。这一点也可以从 10wt% MgCl_2 的极化曲线来验证(Mg^{2+} 极化电流超出工作站电流量程 2 A, 未被记录下来)。故采用 $6.21 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电解 2 h 时, 电极表面处 Mg^{2+} 浓度较大, Li^+ 析出的可能性较小。若延长电解时间, 导致 MgCl_2 浓度下降, Mg-Li 合金的共电沉积又成为可能。

同时不应忽略电解质是由 LiCl 、 KCl 和 MgCl_2 组成, 而氯化镁与碱金属氯化物通常能够形成配合物, 如钾光卤石和锂光卤石。镁离子形成配合物后, 其标准电极电位 E° 也要发生变化, 向负方向移动, 理论研究应予以足够重视。

总之 Mg-Li 合金的共电沉积可能由 Li 在 Mg 上的去极化、电解过程中产生的过电位和氯化镁与碱金属氯化物形成配合物等因素影响。

3 结 论

在 670°C 的 KCl-LiCl-MgCl_2 熔盐体系中通过共电沉积方法制备 3 种相的 Mg-Li 合金。循环伏安结果表明: 锂在镁上(镁预先沉积到钼丝上)的欠电位沉积形成了液态的 Mg-Li 合金; 当 MgCl_2 浓度为 10wt% 时, 出现了 Mg-Li 合金成核。若超过 MgCl_2 的极限电流密度($0.35 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), Mg 和 Li 就能产生共电沉积。熔盐中 MgCl_2 浓度对 Mg-Li 合金有重要影响, 只有当 MgCl_2 浓度小于 10wt% 时, 才能得到 Mg-Li 合金。 Mg-Li 合金中锂的含量能够通过熔盐中的 MgCl_2 浓度配比和电解参数来控制。熔盐共电沉积方法制备 Mg-Li 合金将给 Mg-Li 工业带来新的变革。

参考文献:

- [1] Elkin F M, Davydov V G. *Magnesium Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications*, **2004**, 94~99
- [2] Trojanová Z, Drozd Z, Lukáč P, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2005**, **410~411**:148~151
- [3] Sha G Y, Xu Y B, Han E H. *Mater. Sci. Forum*, **2005**, **488~489**:717~720
- [4] WANG Fu-Zhong(王辅忠), LI Rong-Hua(李荣华), FEI Ying(费英). *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Gongcheng Xuebao)*, **2003**, **21**(3):134~137
- [5] Massalski T B, Murray J L, Benett L H, et al. *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, **1990**.
- [6] Trojanová Z, Drozd Z, Kúdela S, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**, **67**:1965~1973
- [7] Zhang M L, Yan Y D, Hou Z Y, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2007**, **18**(3):329~332
- [8] Yan Y D, Zhang M L, Han W, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**(8):3323~3328
- [9] Tong Y X, Liu P, Liu L Z, et al. *J. Rare Earths*, **2001**, **19**(4): 275~279
- [10] Liu L Z, Tong Y X, Yang Q Q. *Rare Met.*, **2000**, **19**(3):237~241
- [11] Zhang X, Jiao S Q, Xiao S J, et al. *Mater. Sci. Forum*, **2005**, **488~489**:811~814
- [12] Polyakova L P, Taxil P, Polyakov E G. *J. Alloys Compd.*, **2003**, **359**:244~255
- [13] ZHANG Yong-Jian(张永健), LUO Liang-Ming(罗亮明). *J. Cent.-South Inst. Min. Metal (Zhongnan Kuangye Xueyuan Xuebao)*, **1991**, **22**(5):529~533
- [14] ZHANG Yong-Jian(张永健), LUO Liang-Ming(罗亮明). *J. Cent.-South Inst. Min. Metal (Zhongnan Kuangye Xueyuan Xuebao)*, **1994**, **25**(2):176~181
- [15] Zhang M L, Chen Z, Han W, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2007**, **18**(9):1124~1128
- [16] Martínez A M, Børesen B, Haarberg G M, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2004**, **34**:1271~1278
- [17] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chichester: Ellis Horwood, **1985**. 210
- [18] ZHOU Zhong-Bai(周仲柏), CHEN Yong-Yan(陈永言). *Basic Tutorial of Electrode Process Kinetics*(电极过程动力学基础教程). Wuhan: Wuhan University Press, **1987**. 66~78
- [19] DUAN Shu-Zhen(段淑贞), QIAO Zhi-Yu(乔芝郁). *Molten Chemistry Fundamentals and Applications*(熔盐化学原理和应用). Beijing: Metallurgical Industry Press, **1990**. 362~368
- [20] YANG Qi-Qin(杨绮琴), FANG Bei-Long(方北龙), TONG Ye-Xiang(童叶翔). *Applied Electrochemistry, 2nd Ed.*(应用电化学, 第二版). Guangzhou: Zhongshan University Press, **2005**. 172~178
- [21] Bard A J, Faulkner A R, Translated by SHAO Yuan-Hua(邵元华), ZHU Guo-Yi(朱果逸), DONG Xian-Dui(董献堆), et al. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd Ed.*(电化学原理方法和应用, 第二版). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**. 22