

青年园地

室温电沉积制备铝镁合金的研究进展

阚洪敏, 祝珊珊, 冯筱珺, 张宁, 王晓阳, 龙海波

(沈阳大学 辽宁省先进材料制备技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110044)

摘要: 铝镁合金因其优异的耐蚀性、装饰性、抗氧化性和可加工性成为理想的构件防护材料;除此之外,由于其质量轻,理论储氢量高,铝镁合金作为储氢材料具有广泛应用前景。为使铝镁合金得到良好的应用,需要制备超细结构纯净合金,电沉积是制备高纯合金的有效方法之一。室温电沉积是在室温条件下,通过控制沉积参数实现对合金微观组织结构和成分的控制,制备高纯超细合金。综述了室温电沉积制备铝镁合金的体系和电流密度、沉积方式、镁离子引入方式及实验环境和条件等对铝镁合金组成、形貌和晶体结构等的影响,重点介绍了室温电沉积铝镁合金的影响因素及铝镁合金在装饰、防腐蚀和储氢等方面的应用,提出了室温电沉积制备高纯铝镁合金存在的问题及未来的发展趋势。

关键词: 室温电沉积; 铝镁合金; 沉积体系; 影响因素

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)01-0058-05

Research Progress of Electrodeposition Al-Mg Alloy at Room Temperature

KAN Hongmin, ZHU Shanshan, FENG Xiaojun, ZHANG Ning, WANG Xiaoyang, LONG Haibo
(Key Laboratory of Advanced Materials Technology of Liaoning Province, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: Al-Mg alloy has perfect properties of resistance to corrosion and oxide, and moreover, has decorativeness and machinability. All these make it an ideal protective material. Due to light weight and high hydrogen storage, it has shown good perspective of application as a hydrogen storage material. To obtain good Al-Mg alloy, pure alloys of ultrafine structure need to be prepared. When preparing the alloys which are highly pure, electrodeposition is one of effective ways. At room temperature, the microstructures and components of alloys can be controlled by adjusting deposition parameters, which will lead to preparation of the alloys that are highly pure and ultrafine. In this paper, the effects of some factors on composition, morphology, and crystalline structure of Al-Mg alloy will be reviewed, such as electrolyte composition, current density, deposition methods, the introduction ways of Mg ions, and experimental environment and conditions. Especially, the factors are mainly introduced when Mg-Al alloy is prepared at room temperature as well as application of Mg-Al alloy in decoration, resistant to corrosion, and hydrogen storage. Finally, the problems and future trends, when Mg-Al alloy is prepared at room temperature, are presented.

Key words: electrodeposition at room temperature; Al-Mg alloy; deposition system; influence factors

1 前言

铝镁合金因其具有优异的耐蚀性、装饰性、抗氧化性和可加工性而成为理想的构件防护材料;除此之外,由于铝镁合金质量轻,理论储氢量高,作为储氢材料具

有广泛应用前景^[1-3]。目前,制备铝镁合金的方法有:对渗法、机械合金化法、熔盐电解法、电沉积法等。机械合金化法制备的铝镁合金,结构均匀、细小,但制备前铝和镁需分别通过各自的冶炼方法获得,由于铝和镁的金属活性较强,易发生氧化并引入杂质,很难形成结构纯净的铝镁合金^[4]。对渗法是制备铝镁合金最常用的方法,其实验原理简单、可操作性好,铝和镁的含量可被精确控制,但需要二次重熔,工艺过程较长且复杂,增加了铝、镁的氧化损失,增加了生产成本^[5]。熔盐电解法可用于批量生产铝镁合金,金属利用率高,但熔盐电解法在生产操作方面比对渗法难以控制,研究人员普

收稿日期: 2016-07-26

基金项目: 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目资助(LJQ2015074);
国家自然科学基金资助(51101104, 51372156)

第一作者: 阚洪敏, 女, 1978年生, 副教授, 硕士生导师,
Email: Kanhongmin2002@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.01.08

遍以氧化镁为原料生产铝镁合金, 对比其他方法, 该方法在经济性方面占很大优势^[6]。电沉积法被认为是制备铝镁合金最简便的方法, 其操作简单、镀层质量高, 可在室温下进行, 通过调节沉积参数, 可在各种形状基体上制备出致密、纯度高, 且晶粒细小的镀层, 其厚度可达数百微米, 甚至纳米级别^[7-9]。

2 室温电沉积铝镁合金的体系

2.1 离子液体

沉积体系是室温电沉积法制备铝镁合金的基础。采用离子液体制备铝镁合金时, 由于其不含水, 故不存在水化、水解和析氢等反应, 且电导率较高, 可使电流密度在较大的范围内变化。Morimitsu M 等人^[10]采用 AlCl_3 -EMIC-MgCl₂ 离子液体电沉积得到了镁含量为 2.2% (摩尔分数) 的铝镁合金。M Rostom Ali 等人^[11]采用恒电流和恒电位技术, 在 AlCl_3 -EMIC-MgCl₂ 室温离子液体中, 电沉积制备出了铝镁合金, 并分别在摩尔比为 1.65 : 1 : 0.06 和 2 : 1 : 0.11 的 AlCl_3 -EMIC-MgCl₂ 离子液体中, 进行电沉积实验, 所得镀层中的镁含量随加入氯化镁的量和施加在阴极的电流密度的增加而增多, 但镀层中镁含量小于 6%。当电流密度为 20 ~ 45 A/m² 时, 可制备出致密、光亮和结合力良好的镀层。Sankara Sarma V 等人^[12]研究了在离子液体体系下, 镁含量、温度和电流密度对铝镁合金镀层结构的影响, 该铝镁镀层由面心立方结构的 -Al (+Mg) 和密排六方结构的 -Mg (+Al) 构成, 镀层中的镁含量随电解液中镁离子的浓度、温度和电流密度的增加而增加, 镀层中的镁含量对镀层形貌有重要的影响。当镁含量为 20 ~ 25 at% 时, 晶粒比较粗糙; 当镁含量为 55 ~ 85 at% 时, 晶粒较为圆滑。与其他沉积体系相比, 离子液体体系具有能耗低、可循环使用、不污染环境、生产成本低等优点, 但其合成过程较为复杂、稳定性较差、使用寿命较短, 制约了其进一步的应用^[13-15]。

2.2 有机溶剂

有机溶剂体系是制备铝镁合金的常用沉积体系, 其沉积温度较低, 可在室温下进行, 有效降低了反应成本, 且反应过程中不会产生氢气和腐蚀物, 电流效率高, 分散能力好, 不影响基体的力学性能, 除此之外, 获得的镀层平整均匀、晶粒细小、没有杂质, 是制备超细结构纯净合金的最佳沉积体系, 但体系中的有机物易挥发、易燃, 少量有机试剂有刺激性气味而且有毒性, 这使反应体系受外界条件影响很大, 故控制实验环境是保证镀层质量的重要因素之一。研究者在 AlCl_3 -LiAlH₄-THF-MgBr₂ 有机溶剂体系中成功制备出了铝镁合金镀层, 并探究了电流密度、电镀时间等因素对镀层结构、镁含量、

耐蚀性与结合力的影响, 从而获得该体系最佳的实验条件^[16]。研究者采用 $\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_6-\text{LiAlH}_4-\text{AlCl}_3-\text{MgX}_2$ (X = Cl, Br) 作为电解液进行电沉积制备铝镁合金, 研究相关电化学反应及反应机理, 确定了较优工艺参数^[17]。利用 AlCl_3 -LiAlH₄-MgBr₂ 有机溶剂体系研究不同电流密度下铝镁镀层的表面形貌、成分、结构、厚度、结合力和耐蚀性等, 发现合金镀层中镁是以铝镁固溶体的形式存在, 且铝镁合金镀层是以 (200) 面的结构进行生长, 铝镁合金镀层与基体的结合力良好, 均大于 50 N, 当电流密度为 2.5 A/dm², 镀层中镁含量提高到 2.09%^[18]。

3 室温电沉积铝镁合金的影响因素

3.1 沉积方式对电沉积铝镁合金的影响

电沉积制备铝镁合金可采用直流电沉积法和脉冲电沉积法两种方式。直流电沉积法是传统的沉积方法, 技术相对成熟, 但反应过程中不可避免地会引起浓差极化和析氢等副反应。若电流过大, 还可能引起电镀层“烧焦”现象, 这将直接影响所得镀层质量。脉冲电沉积法制备出的镀层在厚度、结合力、晶粒尺寸等方面有明显提高^[10-20]。在相同体系下, 通过直流与脉冲电沉积制备的铝镁镀层, 其表面形貌有明显差异, 脉冲镀层比直流镀层结晶细小、光亮、纯度高、析氢少且孔隙率低, 采用脉冲电沉积能有效地改善镀层表面形貌, 使镀层更致密, 通过提高电流密度和增加过电压可实现晶粒尺寸的减小, 从而获得纳米级的镀层^[21-22]。

利用脉冲电沉积法制备铝镁合金的研究报道较少, 故可以通过研究脉冲电沉积铝的实验环境和工艺条件, 以探索制备铝镁合金的沉积参数。李冰等人^[23]在 AlCl_3 -EMIC 离子液体体系下利用脉冲电沉积成功制备出了铝, 得出当温度在 25 °C 通断电时间为 $t_{\text{on}}=80$ ms, $t_{\text{off}}=20$ ms, 频率为 $f=20$ Hz, 电流密度为 $i=8$ mA/cm² 时, 获得的晶粒尺寸最小, 可达到 0.3 μm, 表明脉冲电沉积制备出的晶粒更细小。在摩尔比为 2 : 1 的 AlCl_3 -EMIC 离子溶液中, 当电流密度 $i=5$ mA/cm² 时, 直流电沉积制备出的镀层中晶粒尺寸为 20 μm。电流密度 $i=5$ mA/cm², $t_{\text{on}}=9$ ms、 $t_{\text{off}}=1$ ms, 脉冲电沉积获得的晶粒尺寸为 15 μm, 表明在相同条件下, 脉冲电沉积比直流电沉积制备的镀层更致密、细小。

3.2 镁离子的引入方式对电沉积铝镁合金的影响

采用 AlCl_3 -LiAlH₄ 体系进行电沉积制备铝镁合金时, 研究人员普遍通过加入 MgCl₂/MgBr₂ 等卤化物方式引入 Mg²⁺, 但得到的铝镁合金镀层晶粒尺寸较大, 且镁含量较低。由于 MgCl₂/MgBr₂ 等卤化物的黏度较高, 加入到电解液后, 降低了溶液的导电性, 使溶液中的离子运动

速度变慢,相同时间到达电极的离子数量相对较少。核的成长过程相对成核过程占优势,当电解液中 $\text{MgCl}_2/\text{MgBr}_2$ 的浓度不同时,电解液的导电性不同,对镀层质量有较大影响。仅通过改变 $\text{MgCl}_2/\text{MgBr}_2$ 的浓度来优化镀层,效果不明显,探索新的引入 Mg^{2+} 的方式,是提高镀层质量最直接的方法。采用镁作阳极,通过预电沉积获得一定浓度的镁离子,从而取代氯化镁引入 Mg^{2+} 的方式,当控制电流密度为 $3 \sim 15 \text{ mA/cm}^2$ 进行电沉积时,即可获得纯净且颗粒大小均匀的铝镁合金膜^[24]。该方法可有效降低电解液的黏度, Mg^{2+} 、 AlCl_4^- 、 AlHCl_2^- 及 Li^+ 等导电离子的运动速率加快,使电导率增加,可以减少电压降,从而提高电流效率,优化镀层,故改变 Mg^{2+} 的引入方式可有效提高镀层质量。

3.3 实验环境对电沉积铝镁合金的影响

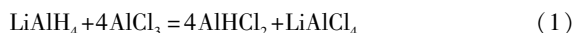
实验环境对电沉积制备铝镁镀层有重要影响,采用 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$ 有机溶剂体系室温电沉积铝镁合金时,由于铝和镁的氧化还原电位非常低,并且这两种元素非常活泼,反应需在隔绝空气的条件下进行,若铝和镁的电沉积过程带入空气,由于空气中水分的存在,则在铜基体上会产生大量的氢气泡,通过在室温条件下电化学沉积过程中生成的氢气泡作为动态模板能够生成多孔氧化物,

所以有些镀层表面呈多孔状,且晶粒形状不均匀,而在完全隔绝空气条件下进行时,镀层表面平整,规则无孔,如图 1 所示。

电沉积反应机理和氧化物的生成机理如下:

(1) 当氯化铝锂溶解于氯化铝溶液时,发生的反应

见式(1):



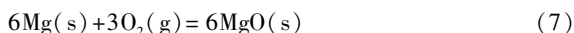
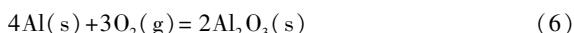
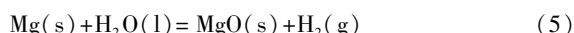
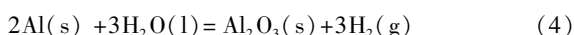
阴极反应机理可表示为式(2),



Mg^{2+} 和 H^+ 形成络合物为阴极沉积出镁的物质,在阴极发生的反应见式(3):



(2) 新生成的铝镁在一定条件下发生反应生成氧化物的方程式见式(4)~(7):



故采用 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$ 体系制备超细结构纯净铝镁合金时,需严格控制实验环境,确保实验在隔绝空气条件下进行^[25]。

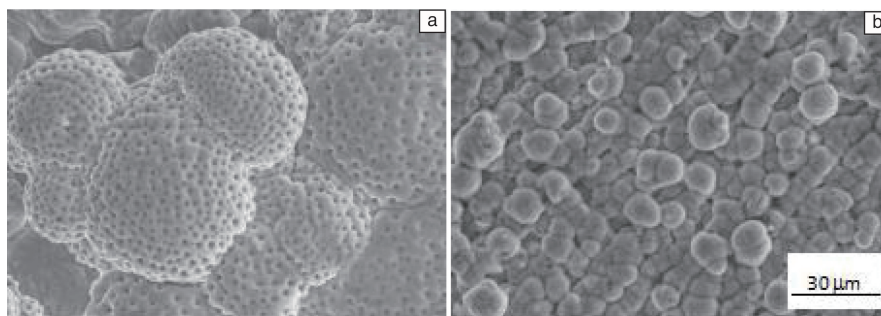


图 1 不同实验环境下的铝镁合金 SEM 照片: (a) 多孔铝镁合金镀层, (b) 致密铝镁合金镀层

Fig. 1 SEM images of Al-Mg alloy with different experimental environment: (a) plating coat of porous Mg-Al alloy and (b) plating coat of densification Mg-Al alloy

3.4 电流密度对电沉积铝镁合金的影响

采用 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$ 有机溶剂体系室温电沉积制备铝镁合金过程中,施加在阴极上的电流密度对铝镁合金镀层的表面质量起着重要的影响,不同电流密度下,铝镁合金镀层的表面形貌、镀层厚度、镁含量等均不同。

在 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-MgBr}_2$ 有机溶剂体系中,铝镁合金镀层的厚度、晶粒尺寸和镁含量随电流密度的增加而增大,铝镁合金镀层与钢基体的结合力随电流密度的增大呈先减小后增大的趋势,但与基体的结合力均大于 50 N ,证明铝镁镀层可以和基体结合良好^[18],如图 2a 所示。在 $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3\text{-苯-四氢呋喃}$ 体系中加入 MgCl_2 和加入

MgBr_2 后,镀层中镁含量随电流密度的变化趋势基本相同,体系中加入 MgCl_2 后,当电流密度在 $19 \sim 23 \text{ mA/cm}^2$ 时,镀层中镁含量变化明显;在电流密度为 22 mA/cm^2 时,镀层中镁含量达到最大。当体系中加入 MgBr_2 时,电流密度在 $13 \sim 21 \text{ mA/cm}^2$,镀层中镁含量会产生较大变化;当电流密度为 17.836 mA/cm^2 时,镀层中镁含量最高^[17],如图 2b 所示。在 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-苯-四氢呋喃}$ 体系中,研究了电流密度为 $5 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 对铝镁合金镀层的影响,结果表明晶粒尺寸随电流密度的增加而降低,当电流密度为 16.67 mA/cm^2 ,镀层致密平整,与基体结合力好,晶粒尺寸小于 $5 \mu\text{m}$ ^[26-27],如图 2c 所示。综上

所述, 在一定的电流密度范围内, 随电流密度增加, 镀层厚度增加, 镀层中的晶粒尺寸减小。电流密度过大或过小时, 镀层中镁含量均有下降趋势, 电流密度较大时, 电解液中铝离子的析出速率增长趋势大于镁离子的析出速率增长趋势; 电流密度较小时, 未达到镁析出的过电压或镁的析出量较少, 导致镀层中镁的含量较低。电解液中 Mg 析出的最佳电流密度为 $18 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$, 此时镀层中镁含量最高。

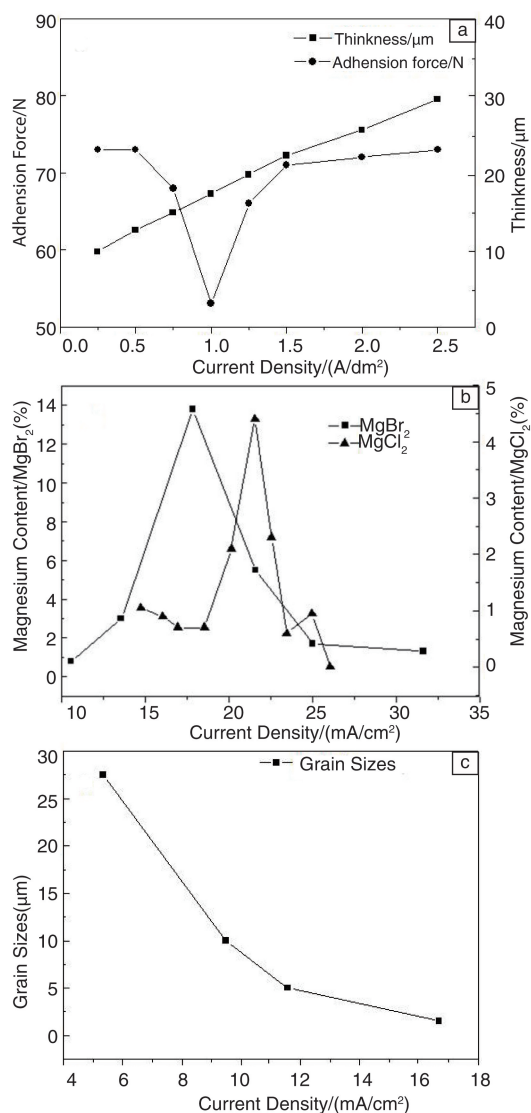


图2 不同电流密度对铝镁镀层的影响: (a)对镀层厚度和结合力的影响, (b)对镀层镁含量的影响, (c)对镀层晶粒尺寸的影响

Fig. 2 The influence of different current densities on Al-Mg alloy coatings: (a) thickness and adhesion force, (b) magnesium content and (c) grain sizes

4 铝镁合金的应用

4.1 作为装饰材料的应用

铝镁合金具有经久耐用, 不褪色等优点, 通过选择适当色调图案, 可起到很好装饰作用。通过电沉积法将铝镁合金镀到基体表面, 将镀有铝镁合金的基体粘贴到硬质纤维板或胶合板的基材上可用作铝镁合金装饰板, 适用于家庭居室; 在其表面胶贴各种花色, 可用于室内装璜, 能获得富丽堂皇、美丽高雅的装饰效果。铝镁合金装饰板可弯曲剪裁, 加工性能优越, 适用于各种形状的家具和建筑中。镀有铝镁合金的基体也可用于吊顶材料, 进口的铝镁吊顶材料中镁含量较高, 可有效地隔音、防潮, 更具有抗静电防尘的效果, 且质量更轻、硬度更好、装饰性好^[28]。

4.2 作为防腐材料的应用

铝镁合金的主要元素是铝, 加入镁后, 形成弥散相可提高其耐磨和耐腐蚀性能。铝镁合金镀层的耐蚀性高出纯铝镀层耐蚀性约一个数量级, 且其与钢板的结合力非常好, 镀在钢板表面可以大大增加钢板的使用寿命。通过电沉积法可将铝镁合金镀在各种形状的基体表面, 且镀层致密均匀、晶粒细小、性能良好。

4.3 作为储氢材料的应用

氢能被誉为是 21 世纪最理想的清洁能源, 其资源丰富且不污染环境, 可作为二次能源代替石油成为新型的汽车能源。镁基合金被认为是目前最具研究价值的储氢材料, 其理论容量可达 1000 mAh/g , MgH_2 的含氢量高达 7.65 wt\% , 但 MgH_2 的形成焓较高为 -74.5 kJ/mol , 吸放氢温度高达 $623 \sim 673 \text{ K}$, 且吸放氢速率非常慢, 氢化反应需要数小时来进行。镁基合金加入铝后, 形成的铝镁合金可降低氢与镁之间的结合力, 有效提高 MgH_2 的放氢速度, 改善传热性, 增强镁的抗氧化能力^[29-30]。超细结构纯净的铝镁合金是近年来人们研究的重点^[31-33], 电化学沉积法是生产超细结构纯净粉末的有效方法, 这种方法成本低、工艺控制简单, 生产的纳米晶粉体颗粒大小均匀且具有更高的氢扩散系数和优良的吸放氢动力学特性, 铝镁纳米合金的相成分对其吸放氢机制具有较大影响, 较其它储氢方法具有很大的优越性。Fereshteh Ebrahimi 教授提出铝镁纳米晶粉, 与氢气反应直接合成 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 金属配位氢化物。而 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 金属配位氢化物的理论储氢量可达 9.3 wt\% , 在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时放氢量就达到 7 wt\% , 这为制备商用车载储氢材料提供可能。

5 结 语

与普通铝镁合金相比, 纳米铝镁合金由于其晶粒细微, 结构更致密均匀等特点, 有效地提高了铝镁合金的性能, 可在军事、航天、电子工业方面得到广泛应用。通过脉冲电沉积法可制备出纳米铝镁合金, 但是采用有机溶剂体系室温脉冲电沉积制备铝镁合金时, 仍存在以下几点局限性: ①有机溶剂体系的电导率较低, 应进一步探索具有优异性能的电解质体系; ②铝镁合金中镁含量较低, 故还需进一步探索引入和提高电解液中镁离子浓度的方法; ③目前脉冲电沉积法制备铝镁合金的研究较少, 需通过研究脉冲参数对铝镁合金的结构、性能等方面的影响, 确定最优的工艺条件; ④纳米铝镁合金的组成、晶粒结构还未精确掌握。故在有机溶剂体系中, 室温脉冲电沉积法制备铝镁合金还处于研究阶段, 在未来的研究中可通过改善镁离子的引入方式和控制工艺参数来制备超细结构纯净的纳米铝镁合金。

参考文献 References

- [1] Wang Hong(王宏), Zhang Shiqing(张十庆), Zou Xingzheng(邹兴政), et al. *Functional Material*(功能材料)[J], 2011, 11(19): 790-792.
- [2] Lequeu P, Smith K P, Danielou A. *J Mater Eng Perform* [J], 2010(19): 841-847.
- [3] Caporali S, Fossati A, Lavacchi A, et al. *Corros Sci* [J], 2008(50): 534-539.
- [4] Xu Songbing(徐宋兵), Peng Xiaodong(彭晓东), Xie Weidong(谢卫东), et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(11): 150-152.
- [5] Song Dongming(宋东明), Chen Yu(陈越), Yan Hong(闫洪). *Special Casting&Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 1998(4): 54-55.
- [6] Zhang Baoguo(张保国), Li Jidong(李继东), Wang Yiyong(王一雍), et al. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分))[J], 2015, 3: 57-61.
- [7] Li Yan(李岩), Ling Guoping(凌国平), Liu Kezhao(刘柯钊), et al. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*(浙江大学学报(工学版))[J], 2009, 43(7): 1316-1321.
- [8] Tang J W, Azumi K. *Electrochim Acta* [J], 2011, 56: 1130-1137.
- [9] Yue Guikuan(岳贵宽), Zhang Suojian(张锁江), Zhu Yanli(朱艳丽), et al. *Aiche J* [J], 2009, 55: 783-796.
- [10] Morimitsu M, Tanaka N, Matsunaga M. *Chemistry Letters* [J], 2000(9): 1028-1029.
- [11] Rostom Ali M, Abbott A P, Ryder K S. *Journal of Electrochemistry* [J], 2015, 21(2): 172-180.
- [12] Sankara Sarma V, Tatiparti, Fereshteh Ebrahimi. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2008, 155(5): D363-D368.
- [13] Gao Lixia(高丽霞), Wang Lina(王丽娜), Qi Tao(齐涛), et al. *Chem Sin*(物理化学学报)[J], 2008, 24(6): 939-944.
- [14] Kang Yanhong(康艳红), Chen Shimou(陈仕谋), Zhang Junling(张军玲), et al. *CIESC Journal*(化工学报)[J], 2013, 64(s1): 147-154.
- [15] Zein El Abedin S, Giridhar P, Schwab P, et al. *Electrochem Commun* [J], 2010(12): 1084-1086.
- [16] Eckert J. *Dechema-Monographien Band 125-VCH Verlagsgesellschaft-Schaft* [J], 1992(125): 425.
- [17] Chui Binbin(崔宾宾). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [18] Wang Jihui(王吉会), Zhang Aiping(张爱平), Liu Xiang(刘翔), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(4): 575-578.
- [19] Wang Meiling(王梅玲), Yang Zhigang(杨志刚), Liu Dianlong(刘殿龙), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41: 707-710.
- [20] Perre E, Nyholm L, Gustafsson T, et al. *Electrochem. Commun* [J], 2008(10): 1467-1470.
- [21] Jia Linan(贾理男), Liang Chenghao(梁成浩), Huang Naibao(黄乃宝), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44: 592-598.
- [22] Zhang Yubi(张玉璧), Gao Xiaoli(高小丽), Wang Dongzhe(王东哲), et al. *Materials Protection*(材料保护)[J], 2011, 44(6): 18-19.
- [23] Li Bing(李冰), Fan Chunhua(范春华), Chen Yan(陈彦). *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56: 5478-5482.
- [24] Kan Hongmin(阚洪敏), Zhu Shanshan(祝珊珊), Zhang Ning(张宁), et al. *J Cent South Univ*(中南大学学报)[J], 2015, 22: 1-9.
- [25] Kan Hongmin(阚洪敏), Wang Shuang(王双), Zhang Ning(张宁), et al. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*(沈阳大学学报(自然科学版))[J], 2013, 25(6): 441-444.
- [26] Kan Hongmin(阚洪敏). China, CN201310299190. 7[P]. 2016-05-25.
- [27] Maria P D, Maugeri Z. *Curr Opin Chem Biol*[J], 2011(15): 220-225.
- [28] BaiMu(白木). *Metal World*(金属世界)[J], 2003, 1: 7-7.
- [29] Mohsen A, Ahmad Ali A. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2014, 24(10): 3190-3195.
- [31] Garcia J I, Garcia-Martin H, Pires E. *Green Chem*[J], 2014(16): 1007-1033.
- [31] Yang Zhi(杨志), Yan Ruijing(闫瑞景), Liang Zhenhai(梁镇海). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2013, 46(1): 33-34.
- [32] Wang Guofeng(王国峰), Jiang Shaosong(蒋少松), Lu Zhen(卢振), et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学会会刊)[J], 2011, 21(s2): 374-379.
- [33] Peng H P, Zhao Y, Pan G B, et al. *Handbook of Nanoelectrochemistry* [J], 2015, 715-738.

(编辑 盖少飞)