

电化学方法制备单一稀土金属钆薄膜

Electrodeposition of Single Rare Earth Metal Gd Film in Nonaqueous System

龚晓钟, 汤皎宁, 李均钦, 周 莉, 张 宇, 辛亚飞
(深圳大学 化学与化工学院 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

GONG Xiao zhong, TANG Jiao ning, LI Jun qin,
ZHOU Li, ZHANG Yu, XIN Ya fei (Shenzhen Key Laboratory
of Special Functional Materials, College of Chemistry and Chemical
Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

摘要: 研究室温下在熔盐体系中用电沉积方法于铜基体上沉积单一金属钆, 分析了沉积液中主盐的含量、电流密度、电沉积时间及沉积液的 pH 值选择等工艺参数对沉积薄膜的形貌和金属 Gd 含量的影响。经 X 射线能谱仪(EDS)测定, 其中 Gd 的质量分数为 93.56%; 经扫描电子显微镜(SEM)观察所得沉积薄膜为均匀、光滑、致密的银白色沉积膜; 经 X 射线衍射仪(XRD)分析, 所得沉积薄膜的晶体结构为立方晶; 通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)对沉积薄膜表面价态分析, 证明所得沉积薄膜为单一稀土金属钆。用聚乙烯醇保护膜涂覆可以使稀土沉积薄膜免于氧化。

关键词: 金属材料; 稀土元素; 单质钆; 非水体系; 电沉积

中图分类号: O614.41; T B383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)01-0037-05

Abstract: The rare earth metal Gd film on Cu substrate was fabricated by electrodeposition in urea-NaBr-KBr-formamide solution under isolation of oxygen. The effects of the concentration of GdCl_3 and the current density and electrodeposition time and pH on the morphology and Gd content of the deposited film were investigated. The results obtained by XRD, SEM, EDS and XPS show that the deposited film contains metal Gd mainly (93.56%, mass fraction) and a few oxygen. The film is dense, homogenous and smooth with silvery white colour. Too low or too high current density leads to dark grey, porous and rough deposited film. The Gd content in the film increases and then decreases as the current density increases. A polyvinyl alcohol film was deposited on the Gd film for protection of oxidation.

Key words: metallic material; rare earth; Gd; nonaqueous system; electrodeposition

电化学方法是制备稀土材料的重要方法之一^[1]。电沉积体系主要包括水溶液、有机溶液和熔融盐三种。由于稀土金属的标准平衡电极电位在 $-2.52 \sim -2.25\text{V}$ 之间^[2], 因此, 水溶液中电沉积稀土金属是很困难的, 通常人们采用提高氢析出过电位或者选用合适的配体、稳定剂或调整合适的 pH 值等使稀土元素的析出电位正移的方法达到部分或完全地抑制氢析出而有利于稀土金属的电沉积^[3-5]。C. D. Lokhande 等首次报道了从水溶液中直接电沉积 $\text{La}^{[6]}$ 和 $\text{Sm}^{[7]}$ 的研究。但是该方法显得古老而且不利于环境保护和工人的劳动保护。由于以上问题, 有机溶剂法相对水溶液来说显得理想些, 只是有机溶剂对各种稀土盐类的溶解能力较低, 影响其工业化应用。而且这种方法对实验条件的控制要求较高^[8], 使电沉积的成本明显提

高。

熔融盐中电沉积稀土金属是近几十年来电沉积稀土金属的一个新的研究方向。在过去的研究中, 已陆续在高温熔融盐中电沉积出了多种稀土金属与铁、钴、镍等形成的合金^[9-17]。

近几年又重点研究了低温熔融盐的电沉积^[18], 杨绮琴等人对熔盐电沉积稀土金属及其合金进行了研究^[19], 并成功地在尿素-NaBr-KBr 熔体中电沉积出了稀土-钴合金^[20,21]。但对单一稀土的电沉积却少有报道。本工作对室温下非水体系中电沉积单一稀土金属钆进行了研究, 结果发现在尿素-NaBr-KBr 熔体中加入甲酰胺, 可以使该熔体的熔点从 51°C 左右降至室温, 使该体系的粘度不至于过高, 影响离子流动, 使电沉积能够顺利地在室温下进行^[22], 并成功制备了立方

晶态的均匀、光滑、致密的银白色单质 Gd 沉积膜。

1 实验

1.1 主要试剂

氯化钆(包头稀土金属研究院, 纯度 $\geq 99.99\%$, 质量分数, 下同); 尿素(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $\geq 99.0\%$); 溴化钠(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $\geq 99.0\%$); 溴化钾(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $\geq 99.0\%$); 甲酰胺(中国医药上海化学试剂公司, 纯度 $\geq 99.5\%$); 高氯酸(金鹿化工有限公司, 纯度 $70\% \sim 72\%$); 液体石蜡(汕头市光华化学厂); 无水乙醇(天津市广成化学试剂有限公司, 纯度 $\geq 99.7\%$, 体积分数); 草酸(广东台山粤侨试剂塑料有限公司, 纯度 $\geq 99.5\%$, 质量分数); 硝酸(广州东红化工厂, 纯度 $65\% \sim 68\%$, 体积分数); 氨水(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $25\% \sim 28\%$, 体积分数); 聚乙烯醇 124(上海润捷化学试剂有限公司)。

1.2 电沉积工艺

1.2.1 电沉积流程

沉积液为尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系, 用高氯酸调节沉积液 pH 值, 阳极采用金属钎片, 阴极采用经无水乙醇处理过的铜片。GdCl₃ · nH₂O 经 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 真空脱水后溶入沉积液, 浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 ZKX-2b 真空厌氧水操作箱中, 通氮气保护。在磁力搅拌下用 MD-20 型多功能电镀电源进行电沉积。沉积于 Cu 片上 Gd 金属膜用无水乙醇清洗数次, 浸泡于无水乙醇中待用, 或涂覆聚乙烯醇保护膜防止氧化。

1.2.2 工艺参数选择

在恒电位下调节电流密度为 $100 \sim 5000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电沉积时间为 $1800 \sim 14400\text{s}$, 主盐 GdCl₃ 的浓度从 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值调节 $2 \sim 5$ 进行电沉积。用英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司 7274 型 X 射线能谱仪(EDS)进行测定。根据沉积膜的质量选定镀液 pH 值为 3, 主盐 GdCl₃ 的浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流密度为 $1000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$, 最佳沉积时间为 7200s 。

1.2.3 沉积膜防氧化处理

配制浓度为 $0.015 \sim 0.075\text{g/mL}$ 的一系列聚乙烯醇乙醇溶液, 氮气保护下, 在手套箱中将沉积有金属 Gd 的 Cu 片浸入, 取出冷却至室温后成膜。通过观测外观, 选择浓度为 0.015g/mL 的聚乙烯醇乙醇溶液作为制备保护膜的溶液。

1.3 沉积薄膜分析测试

沉积膜用草酸鉴定法得到白色沉淀, 加入氨水后

白色沉淀不溶, 可定性说明膜中有稀土存在。沉积膜的物相采用荷兰 PANalytical 公司 x'pertPRO 型 X 射线衍射仪分析, 所用 X 射线为 Co K α ($\lambda = 0.178901\text{nm}$); 采用日本 JEOL 公司 JSM-5910LV 型扫描电子显微镜(SEM)观测沉积膜形貌; 沉积膜的表面化学组成及价态由英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司 7274 型 X 射线能谱仪(EDS)和美国 PHI 公司 PH1-8500 型 X 射线光电子能谱(XPS)测定。

2 结果与讨论

2.1 Gd()电沉积工艺参数的影响

2.1.1 电流密度的影响

电流密度从 $100 \sim 2000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时制备了一系列样品, 沉积膜中单质金属钎的含量开始随着电流密度的增加而增加, 到一定值后开始降低, 结果见图 1。

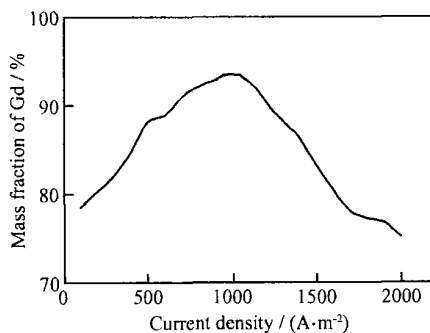


图 1 电流密度对稀土金属钎膜含量的影响
(pH 为 3, 主盐浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 沉积时间 7200s)

Fig. 1 Influence of current density on the content of rare earth Gd film

(pH= 3, GdCl₃ concentration $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, electrodeposition time 7200s)

电流密度从 $100 \sim 5000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 变化时, 发现沉积膜的表面形态在低电流密度(如 $500\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) 和高电流密度(如 $5000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) 时均呈现灰黑色、疏松、粗糙, 如图 2 所示。而在 $800 \sim 1200\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时沉积膜出现金属光泽, 表面的疏松、粗糙状况有所改善, 尤其在电流密度为 $1000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 沉积膜呈现银灰白色, 表面光滑、致密, 见图 3。这是因为当阴极电流密度过低时(如 $100\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), 阴极极化作用小, 沉积膜的结晶晶粒较粗, 沉积膜疏松, 因此 Gd 的含量较低。随着电流密度提高, 阴极极化作用增大, 沉积膜变得细密; 但是电流密度过高(如 $5000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), 将使结晶沿电力线方向向电解液内部迅速增长, 造成沉积膜产生结瘤和枝状结晶, 甚至烧焦; 电流密度极大时, 阴极表面强

烈析氢, pH 变大, 金属的碱盐就会夹杂在沉积膜之中, 使沉积膜发黑; 此外, 电流密度增大, 有时会使阳极

钝化, 导致沉积液中金属离子缺乏。因此电流密度选择 $1000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 为宜。

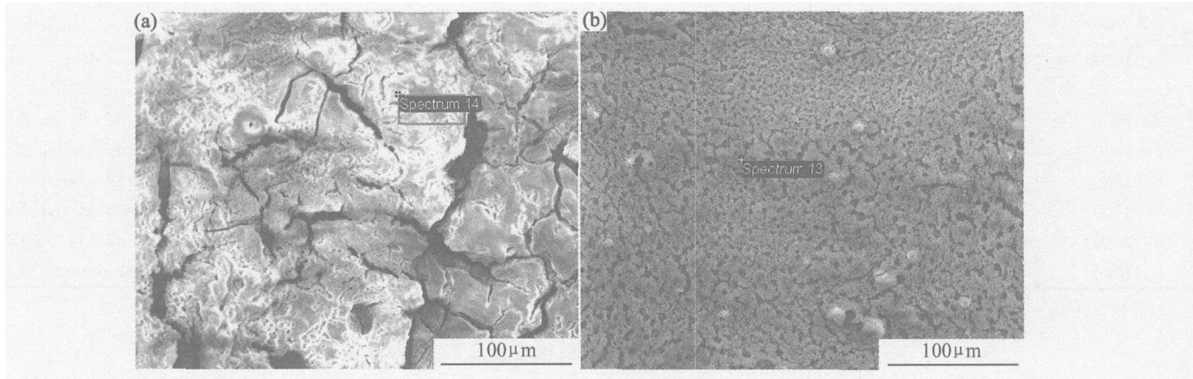


图 2 沉积表面扫描电镜图 (a) 电流密度 $500\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 沉积时间 7200s; (b) 电流密度 $5000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 沉积时间 7200s

Fig. 2 SEM morphology of the deposited film surface (a) current density $500\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, electrodeposition time 7200s; (b) current density $5000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, electrodeposition time 7200s

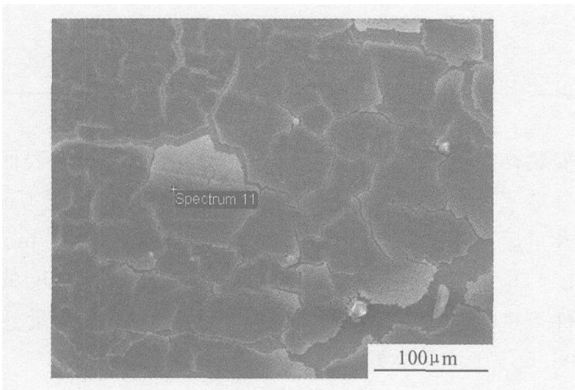


图 3 沉积表面扫描电镜图

(电流密度 $1000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 沉积时间 7200s)

Fig. 3 SEM morphology of the deposited film surface

(current density $1000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, electrodeposition time 7200s)

2. 1. 2 主盐浓度的影响

主盐 GdCl_3 的浓度从 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $0.3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 制备了一系列样品, 在 GdCl_3 的浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时沉积膜质量最好, 沉积膜中单质金属钆的含量最高, 而在较低和较高浓度时沉积膜均粗糙、疏松, 单质金属钆的含量降低, 结果见图 4。

研究表明不宜选择高的主盐 GdCl_3 浓度, 因为主盐浓度越高, 则浓差极化越小, 导致结晶形核速率降低, 所得组织较为粗大。而浓度太低, 浓差极化又将过大, 也不利于沉积, 甚至得不到沉积膜, 所以选定主盐 GdCl_3 的浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 1. 3 电沉积时间与 PH 值的影响

电沉积时间和镀液 pH 值对沉积膜含量及形态的影响见表 1, 2。

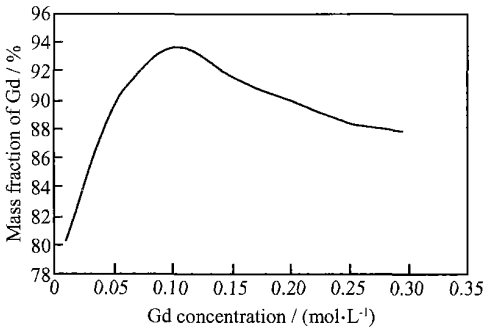


图 4 主盐浓度对稀土金属钆膜含量的影响
(电流密度 $1000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, pH 为 3, 沉积时间 7200s)

Fig. 4 Influence of GdCl_3 concentration on the content of rare earth Gd film
(current density $1000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, pH = 3, electrodeposition time 7200s)

通过图 1- 4 及表 1, 2 的实验结果, 可以看出镀液 pH 值为 3, 主盐 GdCl_3 的浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电流密度 $1000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 沉积 7200s 为最适宜的电沉积条件。沉积液 pH 值调节为 3 最适宜, 当 pH 值较高时, 一方面稀土氯化物很难溶解, 另一方面使得阴极效率下降。而当 pH 值降低时, 虽有利于电沉积进行, 但 pH 值过低会引入较多 H^+ , H_2 的析出电势提高, H_2 在阴极析出的可能性增加, 电流密度将下降。即 pH 值过高和过低都将使沉积膜中 Gd 含量降低; 电沉积时间加长, 会使电沉积金属 Gd 含量增加, 7200s 为极限值。如果继续增加电沉积时间, 由于镀液中有效成分浓度降低, 不仅不能加大金属单质的含量, 反而使沉积膜的外观变得粗糙、疏松, 更易于氧化。

稀土金属的标准电极电位极负, 在水溶液中由于

表 1 电沉积时间对稀土金属钆膜含量及形态的影响

Table 1 Influence of electrodeposition time on the content and morphology of rare earth Gd film

Current density/ (A · m ⁻²)	Electrodeposition time/ s	GdCl ₃ concentration/ (mol · L ⁻¹)	Mass fraction of Gd/ %	Surface morphology
1000	1800	0.1	72.15	Gray, porous and granulation
1000	3000	0.1	77.37	Gray, porous and granulation
1000	4000	0.1	81.78	Light gray, relative smooth and relative dense
1000	5000	0.1	85.36	Light gray, relative smooth and relative dense
1000	6000	0.1	89.67	Light gray, relative smooth and relative dense
1000	7200	0.1	93.56	Light gray, relative smooth and relative dense
1000	10000	0.1	88.67	Light gray, relative smooth and relative dense
1000	14400	0.1	85.13	Gray, porous and granulation

表 2 pH 值对稀土金属钆膜含量及形态的影响

Table 2 Influence of pH on the content and morphology of rare earth Gd film

Current density/ (A · m ⁻²)	Electrodeposition time/ s	pH	Mass fraction of Gd/ %	Surface morphology
1000	7200	2	89.46	Light gray, relative smooth and relative dense
1000	7200	3	91.35	Light gray, smooth and dense
1000	7200	4	90.86	Light gray, smooth and dense
1000	7200	5	87.23	Light gray, smooth and dense

析氢反应, 难于实现电沉积。本工作选用低温熔盐体系, 在铜基体上成功地电沉积得到单一钆金属膜。这个实验事实一方面可以从元素的电负性原理^[23]加以解释: 根据电负性原理, 电沉积时阴极上形成了一定的 Gd—Cu 键, 由于 Gd 的电负性(1.10) 小于 Cu 的电负性(1.90), 元素的电负性表示在化合物中元素把电子拉向自己周围的能力, 电负性越大拉电子的能力越强。在形成 Gd—Cu 键时, 电子向 Cu 移动, 所形成的键具有一定的离子键的性质, 使 Gd 保持了部分正电荷, 导致 Gd() 的析出电位正移^[24, 25]。最终使稀土金属 Gd 能够在 Cu 基底上析出。另一方面也可以从欠电位沉积理论进行解释: 较活泼的金属离子在较不活泼的金属基体上还原, 当电极电位还显著正于沉积金属的标准平衡电位时, 金属离子就能欠电位在基体上还原而沉积。一般地说, 欠电位沉积的发生是因为基体材料的电子逸出功大于沉积金属原子的电子逸出功所致。由于两种金属原子的电子逸出功的差异, 电子应部分由沉积金属原子向基体金属原子转移, 两者之间所形成的键应具有一定的离子键性质, 因而使沉积金属原子保持部分的正电荷, 导致沉积电位正移。

2.2 金属钆薄膜分析

2.2.1 EDS 能谱分析

利用 EDS 对试样进行元素定性和定量分析, 结果见图 5。经能谱分析沉积膜中含有 Gd, O 及 Cu。由于能谱分析过程样品表面不能涂覆聚乙烯醇保护膜,

安装样品又必须暴露在空气中进行, 因此样品表面部分被氧化(6% 左右)。Cu 作为基底, 除去基底 Cu 的含量后, 在沉积液 pH 值为 3, 主盐浓度为 0.1 mol · L⁻¹, 电流密度 1000A · m⁻², 电沉积时间 7200s 的条件下进行电沉积, 沉积膜中单质稀土 Gd 含量达到 93.56%(质量分数)。结果见表 3。

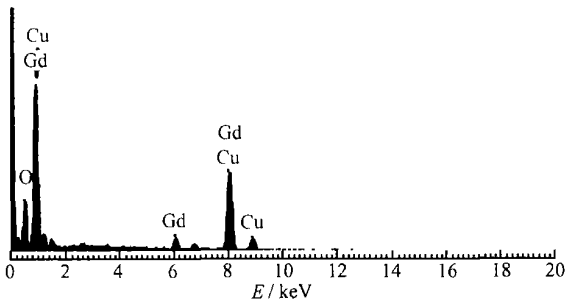


图 5 沉积膜的 EDS 能谱图
Fig. 5 EDS spectrum of deposited film

表 3 EDS 分析数据

Table 3 EDS analysis data

Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %	Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
O K	5.37	30.68	O K	6.44	39.60
Cu K	16.72	24.05	Gd L	93.56	60.40
Gd L	77.91	45.27			
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00

2.2.2 沉积膜结构测定

沉积膜涂覆聚乙烯醇保护膜后进行X射线衍射(XRD)分析(图6),图6中的衍射角 $2\theta = 33.08^\circ, 37.48^\circ, 54.82^\circ, 64.48^\circ$ 的四个衍射峰分别对应于Gd立方晶的(111), (200), (220)和(311)晶面衍射,峰位置和强度与PDF卡的NO.722223卡一致。表明电沉积得到的稀土金属Gd是立方晶相。X射线衍射分析未发现钆的氧化物峰,说明聚乙烯醇膜确实起到了保护沉积层、防止氧化的作用。证明采用低温熔盐为本底熔体,在室温下用恒电位方法电沉积可得到单质稀土金属Gd。

2.2.3 X射线光电子能谱(XPS)测定

为了进一步了解沉积Gd膜的表面组成和价态,对样品进行了X射线光电子能谱(XPS)测定。测定样品的沉积条件为:沉积液pH值为3,主盐 GdCl_3 浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,电流密度 $1000\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$,电沉积时间7200s。用Ar离子对样品表面溅射3min,溅射深

度4nm,轰击掉表面层后,再测其XPS能谱。结果见图7。图7a中出现了Gd的 $3d_{5/2}, 3d_{3/2}, 4p, 4d, 4s$ 峰以及Gd的俄歇峰(Gd的MNN峰),这些信息说明金属钆的存在。从图7b可以看出,在141eV和149eV分别对应于 Gd^0 的4d结构。与金属Gd标准谱图的140.4eV和149eV(4d)一致,证明经Ar离子对样品表面进行溅射后,沉积层表面上Gd是零价的,与XRD

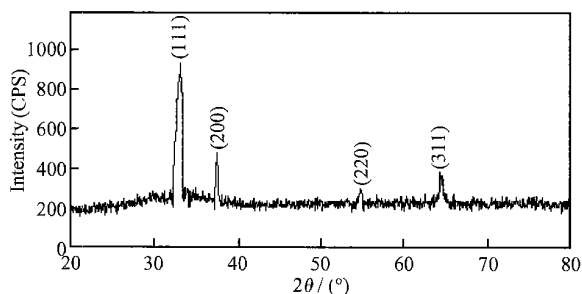


图6 沉积膜的X射线衍射图

Fig. 6 XRD pattern of the deposited film

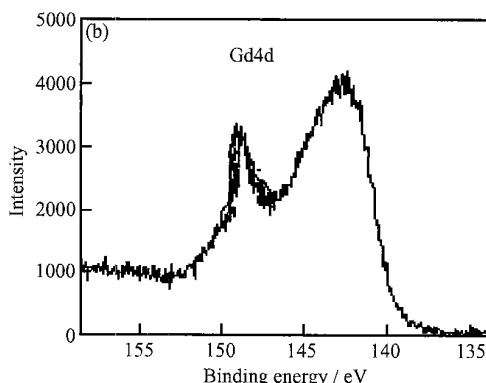
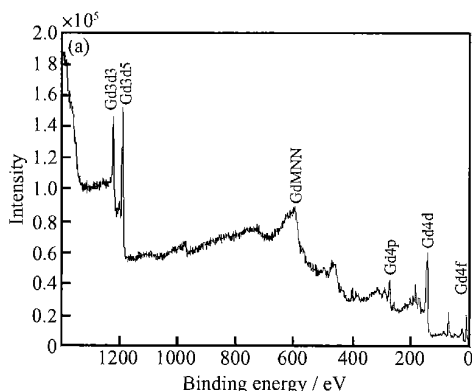


图7 Ar离子溅射后沉积层的XPS图 (a)全谱;(b)Gd的4d区域的XPS

Fig. 7 XPS spectra of the deposited film after Ar ion sputting (a) the whole spectra; (b) XPS spectra of Gd in 4d field

分析结果吻合。

3 结论

(1)在尿素- $\text{NaBF}_4\text{-KBF}_4$ 甲酰胺体系中,于隔绝氧气条件下恒电位电解,在铜基体上成功地电沉积得到单一钆金属膜。

(2)稀土金属钆沉积膜涂覆聚乙烯醇膜可以防止氧化,银白色钆沉积膜为立方晶相,沉积膜上Gd为零价。

(3)沉积膜均匀、致密、光滑,由金属钆和极少量的氧组成,其中单质钆的质量分数为93.56%。

参考文献

[1] 杨绮琴,童叶翔. 电化学方法制备稀土材料及稀土在电化学中的

应用[J]. 电化学, 1998, 4(2): 121-129.

[2] 王玲玲,唐黎明,彭军,等. 水溶液中电沉积稀土合金的研究现状[J]. 材料保护, 2004, 37(6): 30-35.

[3] 武汉大学化学系. 稀土元素分析化学(上) [M]. 北京: 科学出版社, 1981.

[4] 李士嘉. 稀土在水溶液中的电沉积[J]. 材料保护, 1992, 25(3): 68-71.

[5] 成旦红. 稀土元素在金属电沉积中的应用[J]. 电镀与涂饰, 1995, 14(1): 40-42.

[6] LOKHANDE C D, JADHAR M S, PAWAR S H. Electrodeposition of lanthanum from aqueous baths [J]. METAL FINISHING, 1998, 11: 53-55.

[7] LOKHONDE C D, MACHALE R D, PAWAR S H. Electrodeposition of samarium [J]. METAL FINISHING, 1998, 8: 23-27.

[8] 谷历文,刘冠昆,杨绮琴,等. 非水溶剂中电沉积制备稀土合金膜[J]. 稀土, 1998, 19(3): 49-56.

(下转第46页)

参考文献

- [1] FRANCOIS THEVENOT. Boron carbide—a comprehensive review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1990, 6(4): 205–225.
- [2] DENG Jian-xin, ZHOU Jun, FENG Yi-hua, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed $B_4C/(W, Ti)C$ ceramic composites[J]. Ceramics International, 2002, 28: 425–430.
- [3] ALIZADEH A, TAHERI-NASSAJ E, EHSANI N. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(10–11): 3227–3234.
- [4] SIGL L S. Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18: 1521–1529.
- [5] KUSTAS F, MISHRA B, ZHOU J. Wear behavior of B_4C-Mo co-sputtered wear coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141(1): 48–54.
- [6] HUANG Qi-zhong, YANG Qiao-qin, DU Hai-qing, et al. Effect of TiC on the microstructure and properties of $G-B_4C-SiC$ composite[J]. Carbon, 1995, 2: 9–13.
- [7] ZHEN Yu-hua, LI Ai-ju, YIN Yan-sheng, et al. Reactive and dense sintering of reinforced-toughened B_4C matrix composites [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 1615–1625.
- [8] SCHWETZ K A, GRELLNER W. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide[J]. Journal of the Less Common Metals, 1981, 82: 37–47.
- [9] KARL A SCJWETZ, LORENZ S SIGL, LOTHAR PFAU. Mechanical properties of injection molded B_4C ceramics[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 133: 68–76.
- [10] KNUDSEN F P. Dependence of the mechanical properties of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size[J]. J Am Ceram Soc, 1959, 42: 376–387.
- [11] COBLE R L, KINGERY W D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1956, 39: 377–385.
- [12] SUZUYA YAMADA, KIYOSHI HIRAO, YUKIHIKO YAMAUCHI, et al. B_4C-CrB_2 composites with improved mechanical properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 561–565.
- [13] LIU Ning, HU Zhen-hua, CUI Kun. Effect of molybdenum element in particle composite material-ceramets [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1994, 23(3): 45–48.
- [14] XU Yandong, LIU Ning, SHI Ming. Effects of Mo addition on microstructure of nano modified cermets[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 5(2): 77–80.
- [15] 孙德明, 刘立红, 鹿晓阳, 等. $Al_2O_3/Cr_3C_2/(W, Ti)C$ 陶瓷材料的力学性能及微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 411–412.
- [16] 唐国宏, 陈昌麟, 张兴华. $B_4C-TiB_2-W_2B_5$ 复合材料研究[J]. 航空学报, 1994, 15(6): 761–764.
- 基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20030422015); 山东省自然科学基金项目(Y2004F08); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-040622)
- 收稿日期: 2006-04-16; 修订日期: 2006-11-06
- 作者简介: 孙军龙(1980–), 男, 博士研究生, 从事陶瓷复合材料研究与开发, 联系地址: 山东大学机械工程学院机制博 2004(250061)。
- (上接第 41 页)
- [9] 洪惠婵, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 熔盐电解制取镧镍合金的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1990, 29(2): 129–132.
- [10] 杨绮琴, 洪惠婵, 伍泽荣, 等. 氯化物熔体中铈离子在铁阴极上的电还原[J]. 中国稀土学报, 1989, 7(1): 1–5.
- [11] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中解制取锆钴合金的研究[J]. 广东有色金属学报, 1993, 3(2): 111–115.
- [12] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中电解研制锆镍合金[J]. 稀有金属, 1994, 18(6): 433–436.
- [13] 杨绮琴, 王伟彬, 丘开容, 等. 在 $NaCl-KCl$ 和 KCl 熔体中钽离子的阴极还原[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1986, 25(3): 114–117.
- [14] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中钆离子在镍电极上的电还原[J]. 中山大学学报, 1993, 332(增刊): 118–121.
- [15] 杨绮琴, 刘冠昆, 苏育志. 钽、钕离子在氯化物熔体中的电还原[J]. 广东有色金属学报, 1993, 3(2): 105–109.
- [16] 杨绮琴, 刘冠昆, 苏育志. 氯化物熔体中铈离子在铁电极上的电还原[J]. 电化学, 1995, 1(1): 42–46.
- [17] 余秋新, 杨绮琴, 刘冠昆. 在氯化物熔体中钕镁共沉积的研究[J]. 稀有金属, 1985, 8(6): 35–39.
- [18] 杨绮琴, 方北龙. 常温熔盐体系[J]. 化学通报, 1993, (5): 14–17.
- [19] 杨绮琴. 熔盐电沉积稀土金属及其合金的研究[J]. 电化学, 1997, 3(2): 117–124.
- [20] YANG Qi-qin, QIU Kai-rong, ZHU De-rong, et al. Electrodeposition of cobalt and rare earth-cobalt in urea- $NaBr-KBr$ melt [J]. Electrochemistry, 1995, 1(3): 274–277.
- [21] 朱德荣, 杨绮琴, 丘开容. 非水体系钴和镧钴合金的电沉积[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(4): 1–5.
- [22] 龚晓钟, 汤蛟宁, 李均钦. 非水体系中电沉积方法制备稀土金属 La 沉积膜[J]. 2006, 20(2): 161–165.
- [23] 鲍林著, 卢嘉锡, 黄耀曾, 等. 化学键的本质[M]. 第3版. 陈元柱译校. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 35.
- [24] 王宇, 刘冠昆, 童叶翔. 二甲基亚砷中电沉积钽钴合金的研究[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(1): 54–57.
- [25] 王宇, 刘冠昆, 何凤荣, 等. 二甲基甲酰胺中钽镍合金的电沉积[J]. 物理化学学报, 2001, 17(3): 206–209.
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371058); 广东省自然科学基金资助项目(04011311; 021286); 深圳市基金资助项目(200450)
- 收稿日期: 2006-06-05; 修订日期: 2006-12-11
- 作者简介: 龚晓钟(1960–), 女, 硕士, 副教授, 主要从事物理化学教学及纳米材料的研究, 联系地址: 深圳市深圳大学化学与化工学院(518060)。