



稀土对金属电沉积过程及沉积层性能影响的研究现状

徐仰涛^{1,2}, 王雅宁^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 金昌 737100)

摘 要: 稀土由于具有较强的吸附性, 在电沉积过程中可以通过提高形核率、阻碍晶粒长大的方式来改善镀层组织, 因此会对材料表面改性产生独特优势。稀土掺杂于合金镀层可以使晶粒团簇分布更加均匀, 缓蚀晶界, 保持晶粒的高度择优取向, 增强镀层与基体的结合度, 提高镀层的硬度、结合强度、抗氧化性及耐腐蚀性能。本文系统综述了稀土作为镀液添加剂和改善镀层性能的国内外研究现状, 以及稀土在不同电沉积体系中的作用机理, 提出了稀土在改善材料表面性能方面存在的问题及最有潜力的发展方向。

关键词: 稀土元素; 电沉积; 镀层; 性能改良; 晶粒细化

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1310-10

中图分类号: TG17

文献标志码: A

引文格式: 徐仰涛, 王雅宁. 稀土对金属电沉积过程及沉积层性能影响的研究现状[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1310–1319. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37814

XU Yang-tao, WANG Ya-ning. Research status of effect of rare earth on metal electrodeposition process and properties of deposited layer[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1310–1319. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37814

表面工程技术在国防科技、高新技术及新材料领域起着重要作用, 如何改善材料表面的抗腐蚀性、耐磨性和抗氧化性一直是国内外的研究热点。研究者们将稀土元素加入材料表面层或镀层, 发现仅加入少量稀土便会对材料表面产生显著的改性效果, 尤其是对锌、锡、铜、镍铁合金等金属及其合金的电沉积形核过程起到促进作用, 在金属电沉积领域有广泛的应用。

稀土元素有特殊的 4f 电子层和原子核屏蔽系数^[1], 作为金属电沉积的添加剂对材料表面起净化和活化作用, 能够加快镀层吸附以及离子在电解液中的扩散、沉积过程, 进而促进电沉积过程的进程, 减少工艺流程耗时, 提升生产效率。通过水溶液电沉积或脉冲电沉积等方法将 Er_2O_3 ^[2]、 CeO_2 ^[3]、 Gd ^[4]等稀土氧化物掺杂入镀层、薄膜, 能显著改善基体的电、磁和光学性能以及纳米粒子结构、光学

带隙、介电和磁性的影响, 提高基体强度和耐蚀性。但对稀土作用的机理不同的学者有不同的看法, 研究结论并不一致; 而且, 由于试验和检测条件的限制, 当前对稀土作为改性剂的本质认识还不够深入和系统。因此, 了解稀土在金属电解沉积过程中的作用机理是提高沉积层性能的关键因素。

本文综述了不同种类稀土单质或氧化物在不同电沉积体系中, 作为添加剂改善合金镀层的改性研究, 对其在电沉积影响机理、镀层物理化学性能提升等方面进行了系统全面的综述。

1 稀土作为添加剂改善表面性能

1.1 稀土对电极反应的催化作用

稀土离子性质活泼, 吸附作用强, 易形成表面膜, 吸附在电极上能促使阴极紧密双电层电位变

基金项目: 镍钴资源综合利用国家重点实验室资助项目

收稿日期: 2020-07-22; **修订日期:** 2020-12-04

通信作者: 徐仰涛, 教授, 博士; 电话: 0931-2973939; E-mail: lanzhouxuyt@163.com

正, 一般通过改变电极极化现象、提高金属沉积速率的方式来细化镀层。胡春玲等^[5]在电解液中加入一定浓度的铈盐, 利用铈的吸附性形成电极表面氢氧化物吸附膜, 改善镍钴共沉积过程, 提高合金表面沉积层晶粒的细化度。杨梓健等^[6]通过分析镀层晶胞结构排布, 发现少量稀土甚至参与了化学反应(见图 1), 在电沉积过程中因增加弥散质点而阻碍了晶粒长大。但其他学者发现, 稀土引起极化现象的原因并非只有在电极表面形成吸附膜。邵光杰等^[7-8]研究发现, 稀土元素的添加还能够改变电极附近的电流分布, 使电解液中的离子流动发生变化。尤其电解液中稀土氧化物的加入, 会使电流密度增加, 电流效率提升, 增强了镀液的分散能力, 增加了电极的极化程度。

目前对稀土吸附于表面作用机理的研究发现, 一方面虽然稀土与其他元素化合时容易失去电子^[9], 但由于其核电荷数较大, 对周围电子具有较强的吸附能力^[1]; 另一方面稀土元素有着较低的电负性, 在溶液中呈现催化剂作用的正离子态, 从而加速了

金属离子在基体表面的还原, 显著提高合金的沉积速度^[10]。此外, 稀土元素一旦吸附至电极表面便会降低其表面能, 提供较多形核质点而抑制晶粒生长, 有利于形成非晶态结构^[11]。

然而, 不是任何一种稀土都能改善表面, 对稀土添加剂的种类、添加量的选择也会影响对镀层改性的效果。不同种类稀土对不同金属电镀过程起到的作用有所差异。李雨等^[12]研究在柠檬酸盐体系中加入 La^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Y^{3+} 三种稀土离子的电化学镀镍过程时发现, Y^{3+} 相较于 La^{3+} 、 Nd^{3+} 更能提高镀液的稳定性, 抑制无机杂质粒子的形成。LIU 等^[13]通过测试稀土氯化物对铝电沉积的影响发现(见图 2), LaCl_3 、 CeCl_3 和 NdCl_3 的加入会使铝的峰值电流、形态和沉积量产生影响, 进一步证实了不同稀土离子对金属电沉积过程的作用程度不同。于瑶等^[14]研究发现, 镀液在不同稀土铈添加量下阴极极化程度不同, Ce 含量增加, 极化程度先明显减小再略有增加, 形核速率增加使晶粒组织细化。当镀液中 Ce 含量逐渐增大时, Fe-P 镀层中两种元素的含量变化

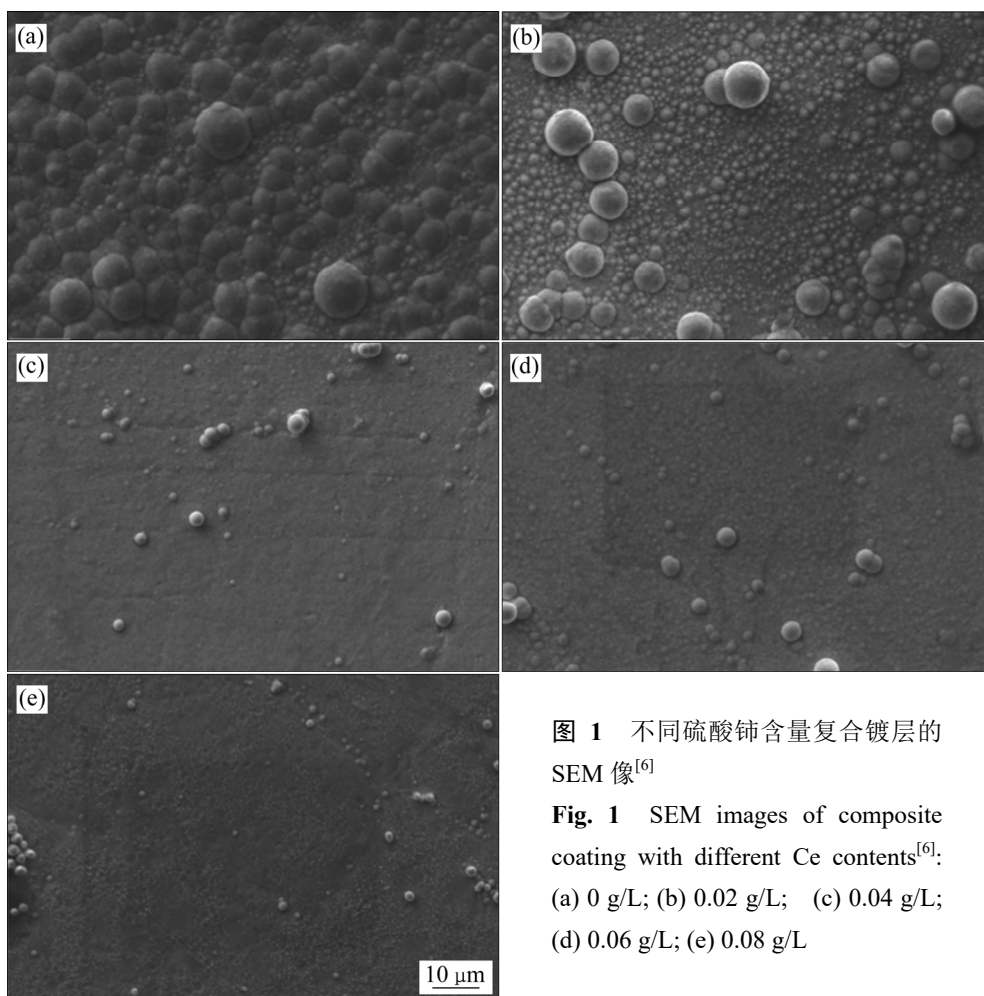


图 1 不同硫酸铈含量复合镀层的 SEM 像^[6]

Fig. 1 SEM images of composite coating with different Ce contents^[6]:
(a) 0 g/L; (b) 0.02 g/L; (c) 0.04 g/L;
(d) 0.06 g/L; (e) 0.08 g/L

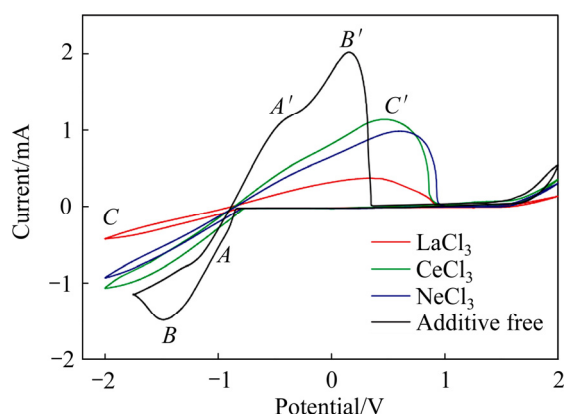


图2 在[Bmim]Al₂Cl₇中使用稀土氯化物(LaCl₃, CeCl₃, NdCl₃)记录的 50 mV/s 循环伏安曲线^[13]

Fig. 2 Cyclic voltammograms recorded at 50 mV/s in [Bmim]Al₂Cl₇ with rare earth chlorides (LaCl₃, CeCl₃, NdCl₃)^[13]

趋势并不相同, 这些研究结果进一步说明了稀土作用于电解液的复杂性。

1.2 稀土作为添加剂对镀层物理和化学性质的改善

研究发现, 稀土添加剂对镀层硬度、强度和耐磨性均有着明显的改善, 这与稀土的微合金化作用对镀层组织结构的影响有关。但稀土并不直接参与镀膜的共沉积, WANG 等^[15]研究 CeCl₃ 对金属基体表面电镀合金膜的影响时发现, Ce 无法通过还原反应进入 Pd-Ni 合金膜进行镀膜共沉积, 但形成了替代的固溶体。加入 CeCl₃ 后镀膜的硬度和与基体的结合强度显著提高(见图 3), 最佳浓度之后又略有下

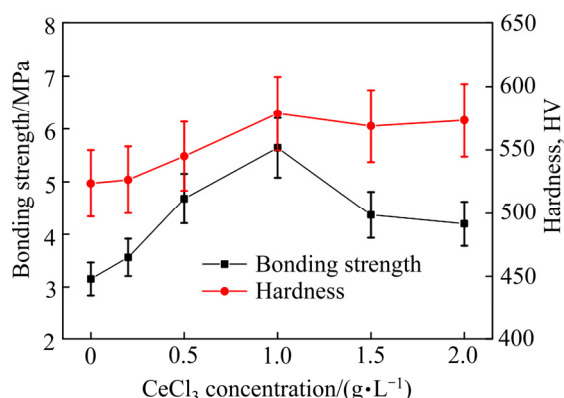


图3 电镀液中不同 CeCl₃ 含量下得到的 Pd-Ni 合金膜的显微硬度和附着力^[15]

Fig. 3 Micro-hardness and adhesive strength of Pd-Ni alloy film that was obtained at different contents of CeCl₃ in electroplating solution^[15]

降。铈盐的添加能够细化镀膜晶粒, 减少针孔, 使表面更加致密均匀, 增强镀膜和基体的结合力。

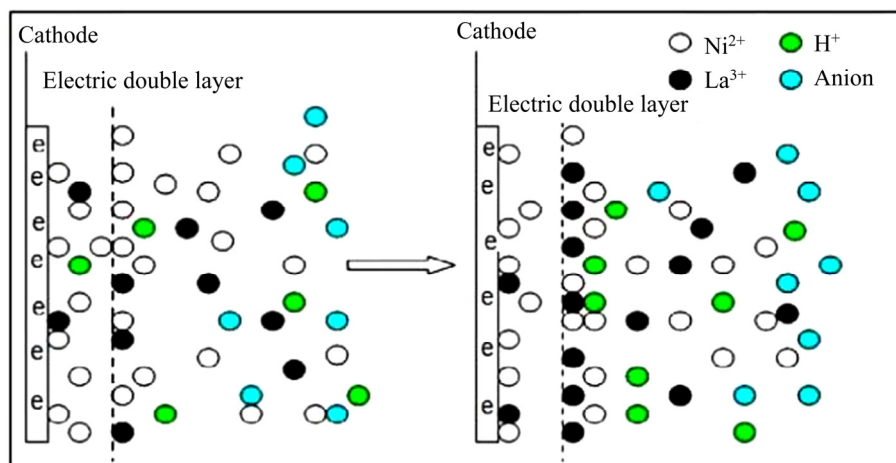
徐美玲等^[16]通过改变氯化铈的含量研究了稀土对镁合金 Ni-P 化学镀镀层性能的作用, 发现镀层耐蚀性最高时晶界清晰、晶粒分布均匀, 这主要是稀土对镀液沉积速率的影响所致。史艳华等^[17]在此基础上进一步解释了离子还原过程使得镀层耐蚀性提高的机理。通过对 Ni-Fe 合金镀层的沉积过程研究发现, 稀土铈容易在低 PH 酸性体系中形成 Ce(OH)₃ 溶胶, 不仅能够抑制 Fe⁺ 和 Fe²⁺ 形成溶胶化合物, 还会吸附在电极上阻止溶液离子溶胶析出, 增大阴极极化程度, 抑制了析氢反应的过电位和氢脆现象的发生。

大量研究表明, 稀土几乎不会沉积在镀层中。闫泽鹏等^[18]研究了镀液中加入钇、镨稀土氧化物, 发现稀土并不会对镍的晶体择优取向产生影响, XRD 谱中也未能出现稀土元素的特征峰。但 WANG 等^[19]发现稀土 La 除了起到催化作用之外, 还有部分微量 La 会与金属离子发生共沉积, 形成金属间化合物从而改善了镀层性能。根据添加和不添加稀土元素镍电镀的 Tafel 极化曲线发现, 在一定范围内 La 含量增加, 镀镍层耐蚀性提高, 这与镀层表面完整性和结构的差异有关。反应初期只有 Ni²⁺ 参与反应, 双电层中 Ni²⁺ 含量减少, La³⁺ 含量增加, 会对 Ni²⁺ 起到阻碍作用, 这时只有更高的过电位才能使 Ni²⁺ 沉积, 沉积层晶粒细化(见图 4)。XRD 分析发现, 只有少量铈与镍离子共沉积形成铈镍金属间化合物。这些学者研究的关于不同稀土与金属离子共沉积现象的不同结果, 说明稀土对金属电沉积过程的作用机理存在复杂性和特殊性, 成为了今后重点研究的方向之一。

2 稀土复合镀层的表面改性

2.1 稀土离子沉积镀层表面

稀土的析出电位一般在 -2.4 V 左右, 电负性较低, 很难从水溶液中直接沉积, 因此很难在镀层中发现稀土存在。但当稀土元素与其他金属元素发生异常共沉积时, 可作为改良镀层表面的一种有效手段。部分学者对这种共沉积的电化学行为进行了较为系统的研究。LI 等^[20]在特定镀液中共沉积稀土

图 4 阴极反应原理图^[19]Fig. 4 Schematic diagram of cathode reaction^[19]

(RE)三维过渡金属(TM)膜,通过 CV 曲线分析稀土(III)和 TM(II)在铂电极上的电化学行为发现,稀土原子和 TM 原子的电负性差异决定了稀土共沉积的能力和效率,稀土通过电沉积掺入镀层并改善其性能是可行的。QIN 等^[21]对稀土与其他金属 Mn、Bi 的离子电负性差异所引起的共沉积现象研究发现,加入络合剂可以制备出含低温相的稀土合金镀膜。但 XU 等^[22]对稀土和其他金属离子共沉积的研究结果与此不完全相同,实验发现 Nd(III)虽然不能被独立还原,但可以与加入的 Fe(II)通过感应共沉积至 Cu 衬底上。Nd-Fe 的沉积始于 Fe 的单一沉积,随后发生 Nd-Fe 的共沉积。这与过渡状态理论^[23]认为的铁最初还原为激活状态(Fe^*),其可催化稀土从 Nd(III)还原为 Nd^0 的说法一致。

在特殊盐溶液中,通过对工艺进行优化,添加稀土可以沉积出极薄的阴极保护膜和稳定的镀层。ENDODI 等^[24]发现,在次氯酸盐溶液中加入 Ce(III)盐可以提高阴极析氢(HER)反应的选择性,由于电解过程中局部碱度增加,阴极上会沉积出的氧化铈/氢氧化物薄层。WANG 等^[25]在硝酸铈电解液中采用恒电流阴极电沉积法,在氧化铬上沉积出了纳米氧化铈镀层。这些研究都证明了稀土沉积于镀层的可能性。

除了利用传统水溶液中电解沉积的方式,通过改变电极表面形态也可以实现稀土共沉积。研究发现^[26-27],纳米孔电极由于三维多孔结构阻碍了金属离子的供应,不利于电沉积过程的进行,但也有学

者研究发现^[28-29],孔壁的水化性以及金属离子的特殊性(如稀土类金属离子)需要考虑。LIU 等^[30]利用复合电沉积法在多孔镍泡沫上制备钕氧化物改性镍钴纳米片的三维蜂窝膜。稀土氧化物改变了镍钴膜的微观结构,其高效的析氢反应电催化性能促使了这一反应的进行。FUKAMI 等^[31]对稀土和其他金属离子在纳米孔电极的沉积研究发现,在含有 Co(II)和 Tb(III)的水溶液中,随着平衡电位的降低,金属离子 Co 最先沉积在纳米孔电极的气孔底部,铽开始以氧化物的形式并入 Co 沉积,致使 Co 发生了从结晶态到非结晶态的相变(见图 5)。

除了上述共沉积稀土的方法,还有交错喷射电沉积^[32]、高温熔盐电沉积^[33]、脉冲逆电流电沉积^[34]、深共晶溶液电沉积^[35]等沉积手段都可以实现稀土的电解沉积,这为今后稀土掺杂镀层改善其表面性能的研究奠定了基础,为更多性能优良的复合金属镀层开发提供了理论依据。

2.2 稀土改善镀层的性能

含有两种或两种以上复合材料的镀膜,由于其微观结构、力学性能与复合成分之间具有良好的对应关系和优异的耐腐蚀等性能,受到了学者的广泛关注^[36-37]。将稀土单质、氧化物或氢氧化物掺杂到金属基体中能够获得具有良好强度、耐蚀性、光敏性以及电催化性能的镀层。GANAPATHI 等^[38]用电沉积方法制备了含 RE-P 颗粒的发光复合金属镀层,得到的具有优异导电性、热稳定性、力学性能和耐

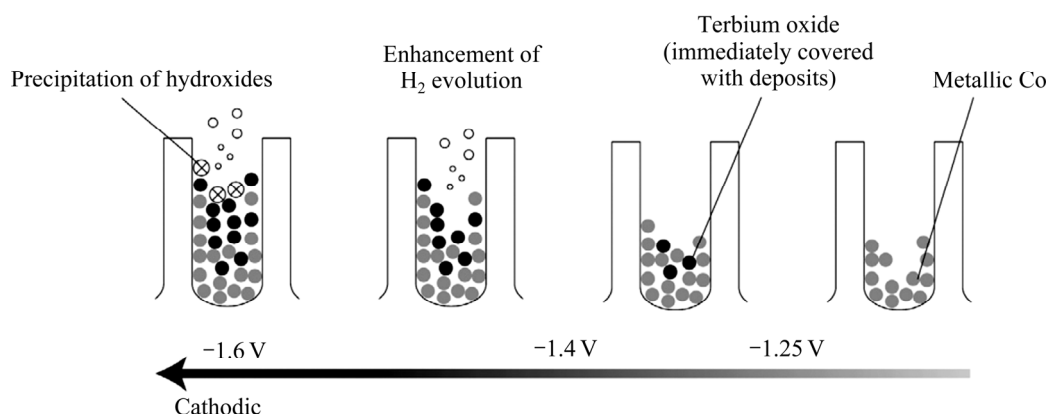


图5 纳米孔电极中的阴极极化电沉积行为示意图^[31]

Fig. 5 Schematic illustration of electrodeposition behavior with cathodic polarization in nanoporous electrode^[31]

磨性的镀层。KRISHNAN 等^[39]研究发现,与纯镍和铝合金相比,Ni-La₂O₃涂层具有更高的腐蚀电位,La₂O₃加入到Ni金属基体中能够提高了其耐蚀性和硬度,以及良好的热稳定性。

掺入稀土并不是在所有情况下都能改善沉积层性能,还与工业具体应用背景有关。镍基体与Ce的相互作用可以调节其电子结构和晶体结构以及表面化学状态,Ce可以促进含氧中间体的吸附和转化,加速氧的生成^[40-41],制备出的薄膜结构有利于提高电极的催化效率,但对传统镀层来说则会产生大量空隙。LI等^[42]发现在氯化胆碱-尿素离子溶液中电沉积稀土-镁-镍三元合金镀层时,在Pr³⁺:Mg²⁺:Ni²⁺浓度比为1:1:1的条件下,可得到均匀结构的非晶态的镀层,其在NaCl溶液中具有有良好的耐腐蚀性能,这是因为镀层具有与基体结合良好且致密的膜结构。但膜内部仍存在孔隙结构,只有通过控制氧的析出量才能得到更致密的保护膜。

改善镀层性能的关键技术是防止有害气体的析出,如何有效抑制沉积过程中氢、氧气体的析出是需要不断攻关的难题。ZHOU等^[43]利用特殊晶界GBs理论解释了稀土能够提高基体耐蚀性的原因。以电沉积镍为例,镀层因某些特殊晶界的存在易捕集大量氢,发生氢脆现象,而稀土化合物的形成能够降低氢的扩散速度和气体元素的有害作用,从而减少晶间腐蚀。ZHOU等^[44]通过对富Ce电解沉积过程研究提出了稀土铈在完成GBs缺陷时产生“自愈效果”的理论,他们认为Ni-CeO₂纳米复合镀层抗氧化性能的提高是由于氧化层中含有富Ce相,进一步印证了稀土在纳米复合镀层改性中的重要

作用。

稀土对增强反应活性、改变和强化基体微观结构、提高镀层物理化学性质起到重要的作用。GAO等^[45]将铈引入Ni₃S₂泡沫基作为电催化剂,金属硫化物原位转化为金属氢氧化物且不损失Ce元素,这表明稀土元素的引入可以调整基体结构,同时提高其在电催化析氢反应中的活性,增强电子转移电导率,提供更多的电催化活性位点以及更高的内在活性。RAVICHANDIRANA等^[46]的研究同样能印证稀土与其他金属离子发生共沉积后可改变基体结构的结论,通过电沉积法制备无掺杂以及有稀土铈掺杂两种氧化亚铜薄膜,发现制备的膜层具有立方晶系的多晶性质,未掺杂薄膜呈金字塔状粒子,受铈元素影响得到的棱锥状粒子被坍塌,同时提高了介电常数。XIANG等^[3]和WANG等^[47]研究了CeO₂作为重要掺杂物所制备的三元复合金属镀层,颗粒在镀层中分散良好,镀层形貌呈致密结构,并保持高度的择优取向。这些研究成果均表明稀土化合物对镀层内部结构的改变会直接影响性能的优劣。

稀土还能和无机物协同作用改善合金镀层性能。ZHOU等^[48]利用反向脉冲电沉积法制备了纯镍、含稀土元素Ce和石墨烯的镍基镀层。与纯镍相比,由于Ce原子半径大,电负性低且易形成正离子,提供了额外的形核质点,大大提高了形核速率;石墨烯虽然也有良好的吸附性和渗透性,能为镍形核提供质点,但在镀层中同时加入Ce和石墨烯时镀层的微观组织结构得到细化且耐腐蚀性能最好(见图6)。LI等^[49]发现陶瓷颗粒与稀土氧化物颗粒的结合是一种很好的Ni-W基体增强相,采用

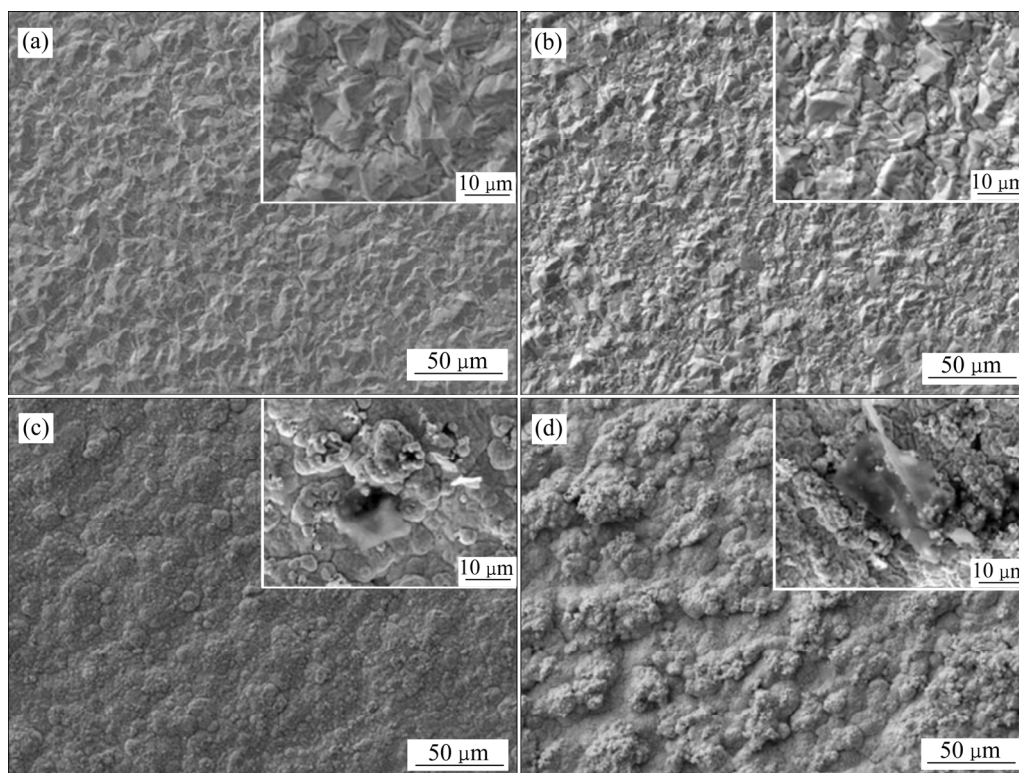


图 6 纯镍镀层和镍基复合镀层的表面形貌^[48]

Fig. 6 Surface morphologies of pure Ni coating and Ni-based composite coatings at low and high magnification (embedded images)^[48]: (a) Pure Ni; (b) Ni-Ce; (c) Ni-GR; (d) Ni-Ce-GR

1000 Hz 脉冲电沉积法制备的 Ni-W-ZrO₂-CeO₂ 纳米防护涂层具有最好的硬度、耐磨性和耐蚀性能。这些研究表明, 稀土粒子改善镀层性能的过程也是形成特殊新相或强化晶界的过程。

3 结语与展望

稀土元素本身具有高活泼性和吸附能力, 能够脱去金属液中的有害杂质, 这一理论在合金熔体中细化晶粒、强化基体等方面已经得到了认可。研究者们发现稀土可以增强镀液稳定性, 提升特定离子沉积速率, 有利于金属离子迅速沉积, 在提高镀层与镍基、镁基等合金基体的结合力, 改善镀层理化性质和改性镀层强韧化方面都有广泛的应用, 因此对单一稀土元素在电镀领域的研究曾一度成为热点。随后, 关于稀土直接作为添加剂改性镀层表面的研究越来越少, 但稀土作为掺杂物形成的复合镀层由于其强大的光、磁、耐磨性和耐蚀性又逐渐兴起并得到学者的广泛关注。研究表明稀土与特定元

素复合共沉积引入镀层能够抑制电解沉积过程中的析氢和析氧反应, 减少镀层孔隙, 得到更强韧的镀层, 由此稀土与其他金属离子共沉积的作用机理又成为电解沉积领域的研究前沿。

但在电沉积及其他表面技术中应用稀土元素时发现的问题还有很多, 如明确加入稀土的目的、选用合适的稀土类型和含量, 以及最优的加入方法还需要系统研究解决。当今对于稀土的研究大多集中在其作为添加剂影响电镀或化学镀层、或沉积于复合镀层后的性能方面, 对稀土加入到电解液中的电化学过程及电解沉积过程的影响机理还缺乏深入的探讨和研究。而且, 稀土的种类丰富, 同系稀土元素的物理化学性质之间有着广泛联系和明显的差别, 对不同材料和工艺体系起到的作用也会相差很大, 单一元素作用或多种元素叠加作用于某种基体的耦合作用尚未有明确的研究结论。未来稀土元素在表面技术方面的应用将更偏向于对反应过程和反应机理的深入研究和精准调控, 而不只有理论的泛泛之谈, 稀土对电镀液或电沉积液中的关联

反应、生成的中间产物及过程产物、耦合作用,以及改变镀层结构等方面的机理和规律的深入研究,将会逐渐成为研究者关注的问题。

REFERENCES

- [1] 钱达人,任晓红,唐玉红. 稀土添加剂在电沉积铬层中的应用[J]. 材料保护, 1991(3): 24–27, 4.
QIAN Da-ren, REN Xiao-hong, TANG Yu-hong. Application of rare earth additives in electrodeposited chromium layer[J]. Material Protection, 1991(3): 24–27, 4.
- [2] LAI Guo-quan, LIU Hong-zhong, CHEN Bang-dao, et al. Electrodeposition of functionally graded Ni-W/Er₂O₃ rare earth nanoparticle composite film[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2020, 27(6): 818–829.
- [3] XIANG Teng-fei, ZHANG Man-xin, LI Cheng, et al. CeO₂ modified SiO₂ acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 736: 62–70.
- [4] FRANCO Jr A, PESSONI H V S. Effect of Gd doping on the structural, optical band-gap, dielectric and magnetic properties of ZnO nanoparticles[J]. Physica B: Condensed Matter, 2017, 506: 145–151.
- [5] 胡春玲,魏菊,朱开宪. 稀土铈对电沉积镍-钴-钨三元合金性能的影响[J]. 电镀与环保, 2018, 38(2): 8–10.
HU Chun-ling, WEI Ju, ZHU Kai-xian. Effect of rare earth cerium on the properties of electrodeposited nickel-cobalt-tungsten ternary alloy[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2018, 38(2): 8–10.
- [6] 杨梓健,付传起,王宙,等. 稀土铈对Ni-Mo-P-PTFE镀层组织结构与防垢性能的影响研究[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 89–93.
YANG Zi-jian, FU Chuan-qi, WANG Zhou, et al. Effects of rare earth cerium on microstructure and anti-scaling properties of Ni-Mo-P-PTFE coating[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 89–93.
- [7] 邵光杰,秦秀娟,于升学,等. 稀土对电沉积Ni-P合金镀层显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 239–241.
SHAO Guang-jie, QIN Xiu-juan, YU Sheng-xue, et al. Influence of RE elements on microstructures of Ni-P alloy electro-plating coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 239–241.
- [8] 邵光杰,秦秀娟,于升学,等. 稀土对电沉积Ni-P合金镀层耐蚀性的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 231–234.
SHAO Guang-jie, QIN Xiu-juan, YU Sheng-xue, et al. Influence of RE elements on corrosion resistance of Ni-P alloy electroplating coating[J]. The Chinese Journal of Rare Earths, 1999, 17(3): 231–234.
- [9] 汪继红. 稀土元素对镍基功能材料的沉积规律和理化性能的影响[D]. 武汉: 华中师范大学, 2003.
WANG Ji-hong. The effect of RE on the electrodeposition, electroless deposition rules and properties of Ni basic alloy for function materials[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2003.
- [10] 李卫清,董人瑞,傅雅琳,等. 稀土元素化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护, 1998(7): 3–5.
LI Wei-qing, DONG Ren-rui, FU Ya-lin, et al. Study on electroless nickel plating process of rare earth[J]. Material Protection, 1998(7): 3–5.
- [11] 刘淑兰,郭鹤桐,覃奇贤,等. 稀土阳离子在镀铬中的作用[J]. 材料保护, 1994(9): 4–7, 54.
LIU Su-lan, GUO He-tong, QIN Qi-xian, et al. Role of rare earth cations in chromium plating[J]. Materials Protection, 1994(9): 4–7, 54.
- [12] 李雨,刘定富,杨明悦. 稀土离子对化学镀镍的影响[J]. 电镀与环保, 2016, 36(2): 61–63.
LI Yu, LIU Ding-fu, YANG Ming-yue. Effects of rare earth ions on electroless Nickel plating[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2016, 36(2): 61–63.
- [13] LIU Lian, LU Xing-mei, CAI Ying-jun, et al. Influence of additives on the speciation, morphology, and nanocrystallinity of aluminium electrodeposition[J]. Australian Journal of Chemistry, 2012, 65(11): 1523–1528.
- [14] 于瑶,宣天鹏,张丽丽,等. 稀土Ce对化学镀Fe-P合金镀层成分和形貌的影响[J]. 金属功能材料, 2010, 17(4): 29–32.
YU Yao, XUAN Tian-peng, ZHANG Li-li, et al. Effects of rare earth Ce on composition and morphology of electroless Fe-P alloy deposits[J]. Metal Functional Materials, 2010, 17(4): 29–32.
- [15] WANG Guang-xin, LI Dong-dong, ZUO Yu, et al. The improvement of hardness and corrosion resistance of electroplated Pd-Ni film on 316L stainless steel by CeCl₃[J]. Coatings, 2020, 10(2): 161–171.
- [16] 徐美玲,亢淑梅,陈婷婷,等. 添加氯化铈对镁合金Ni-P

- 化学镀镀层性能影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(1): 41–44.
- XU Mei-ling, KANG Shu-mei, CHEN Ting-ting, et al. Effect of cerium chloride on the performance of magnesium alloy Ni-P electroplating layer[J]. *Electroplating and Finishing*, 2019, 41(1): 41–44.
- [17] 史艳华, 郝博雅, 南 通, 等. 稀土添加剂对Ni-Fe合金镀层制备及耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(1): 63–67.
- SHI Yan-hua, HAO Bo-ya, NAN Tong, et al. Effects of rare earth additives on preparation and corrosion resistance of Ni-Fe alloy coatings[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2016, 28(1): 63–67.
- [18] 闫泽鹏, 宋平新, 张迎九. 钇和镨的氧化物对氨基磺酸盐镀镍层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(5): 197–200.
- YAN Ze-peng, SONG Ping-xin, ZHANG Ying-jiu. Effects of the oxides of yttrium and praseodymium on the properties of Aminosulfonate nickel plating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2018, 37(5): 197–200.
- [19] WANG Dan, CHENG Yan-fang, JIN Hui-ming, et al. Influence of LaCl_3 addition on microstructure and properties of nickel-electroplating coating[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(2): 209–214.
- [20] LI Jia-xin, LAI Heng, FAN Bi-qiang, et al. Electrodeposition of RE-TM (RE=La, Sm, Gd; TM=Fe, Co, Ni) films and magnetic properties in urea melt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 477(1): 547–551.
- [21] QIN Xiu-fang, SUI Cai-yun, DI Lan-xin, et al. Studies on preparation and properties of low temperature phase of MnBi prepared by electrodeposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 1272–1279.
- [22] XU X, STURM S, ZAVASNIK J, et al. Electrodeposition of a rare-earth iron alloy from an ionic-liquid electrolyte[J]. *Chem Electro Chem*, 2019, 2: 86–97.
- [23] PARLIN R B, EYRING H. Binary solutions of imperfect liquids[J]. *Chemical Reviews*, 1949, 44(1): 47–58.
- [24] ENDRODI B, DIAZ-MORALES O, MATTINEN U, et al. Selective electrochemical hydrogen evolution on cerium oxide protected catalyst surfaces[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 341: 136022.
- [25] WANG Xu, FAN Fan, JERZY A S. Optimizing cathodic electrodeposition parameters of ceria coating to enhance the oxidation resistance of a Cr_2O_3 -forming alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 611: 12–20.
- [26] FUKAMI K, CHOUROU M L, SAKKA T, et al. Numerical simulation of copper filling within mesoporous silicon by electrodeposition[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 2011, 208: 1407–1411.
- [27] FUKAMI K, TANAKA Y, CHOUROU M L, et al. Filling of mesoporous silicon with copper by electrodeposition from an aqueous solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 2197–2202.
- [28] AKIRA K, KAZUHIRO F, TETSUO S, et al. Penetration of platinum complex anions into porous silicon: Anomalous behavior caused by surface-induced phase transition[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 19105–19116.
- [29] MUOZ-NOVAL A, FUKAMI K, KOYAMA A, et al. Accelerated growth from amorphous clusters to metallic nanoparticles observed in electrochemical deposition of platinum within nanopores of porous silicon[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 72: 9–12.
- [30] LIU Huan-huan, ZENG Shi, HE Ping, et al. Samarium oxide modified Ni-Co nanosheets based three-dimensional honeycomb film on nickel foam: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 405–414.
- [31] FUKAMI K, YAOSHIMA J, KITADA A, et al. Cathodic polarization behavior in an aqueous solution containing Co(II) and Tb(III) : Comparison between flat and nanoporous electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 309: 339–345.
- [32] WANG Chuan, SHEN Li-da, QIU Ming-bo, et al. Characterizations of Ni- CeO_2 nanocomposite coating by interlaced jet electrodeposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 269–277.
- [33] GU Yue-kun, LIU Jie, QU Sheng-xiang, et al. Electrodeposition of alloys and compounds from high-temperature molten salts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 690: 228–238.
- [34] FRADE T, BOUZON V, GOMES A, et al. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn- TiO_2 nanocomposite films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(21): 3592–3598.
- [35] SUN Yi, CHENG Shao-an, MAO Zheng-zhong, et al. High electrochemical activity of a $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ electrode electrodeposited using deep eutectic solvent[J]. *Chemosphere*, 2019, 239: 124715.
- [36] BOSTANI B, AHMADI N P, YAZDANI S, et al. Synthesis

- and characterization of functionally gradient Ni-ZrO₂ composite coating[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, 54(2): 222–229.
- [37] LI Bao-song, ZHANG Wei-wei, ZHANG Wen, et al. Preparation of Ni-W/SiC nanocomposite coatings by electrochemical deposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 38–50.
- [38] GANAPATHI M, ELISEEVA S V, BROOKS N R, et al. Electrodeposition of luminescent composite metal coatings containing rare-earth phosphor particles[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5514–5522.
- [39] KRISHNAN V P R, SUBRAMANIN M. Electrodeposition of Ni-La₂O₃ composite on AA6061 alloy and its enhanced hardness, corrosion resistance and thermal stability[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 324: 471–477.
- [40] NG J W D, GARCIA-MELCHOR M, BAJDICH M, et al. Gold-supported cerium-doped NiO_x catalysts for water oxidation[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(5): 16053.
- [41] GAO W, WEN D, HO J C, et al. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: A review for recent progress[J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 12: 266–281.
- [42] LI Miao, CHEN Bi-qing, HE Min, et al. Electrodeposition of Pr-Mg-Ni ternary alloy films from the choline chloride-urea ionic liquid and their corrosion properties[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, 65(5): 437–443.
- [43] ZHOU Peng-wei, LI Wei, LIU Bing-gang, et al. Communication-hydrogen permeation resistance of nickel coating enhanced by adding the rare earth element Ce[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): D1042–D1044.
- [44] ZHOU Xiao-wei, CHUN Ou-yang. Self-healing effects by the Ce-rich precipitations on completing defective boundaries to manage microstructures and oxidation resistance of Ni-CeO₂ coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 315: 67–79.
- [45] GAO Wei, MA Fang-yuan, WANG Chen, et al. Ce dopant significantly promotes the catalytic activity of Ni foam-supported Ni₃S₂ electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227654.
- [46] RAVICHANDIRANA C, SAKTHIVELUB A, DAVIDPRABUC R, et al. An effect of rare earth Nd³⁺ doping on physical characteristics of Cu₂O thin films derived by electrodeposition technique[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 683: 82–89.
- [47] WANG Lian-bo, CHEN Ming, LIU Hua-bing, et al. Optimisation of microstructure and corrosion resistance of Ni-Ti composite coatings by the addition of CeO₂ nanoparticles[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 331: 196–205.
- [48] ZHOU Peng-wei, LI Wei, LI Yu, et al. Fabrication and corrosion performances of pure Ni and Ni-based coatings containing rare earth element Ce and graphene by reverse pulse electrodeposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2): D75–D81.
- [49] LI Bao-song, ZHANG Wei-wei, MEI Tian-yong, et al. Influence of zirconia and ceria nanoparticles on structure and properties of electrodeposited Ni-W nanocomposites[J]. *Composite Structures*, 2020, 235: 111773.

Research status of effect of rare earth on metal electrodeposition process and properties of deposited layer

XU Yang-tao^{1,2}, WANG Ya-ning^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Nickel and Cobalt Resources, Jinchang 737100, China)

Abstract: Due to the strong adsorption of rare earths, the coating structure can be improved by increasing the nucleation rate and hindering the growth of crystal grains during the electrodeposition process, which has unique advantages in surface modification of materials. Rare earth doping in the alloy coating can make the distribution of crystal grain clusters more uniform, inhibit the grain boundaries, maintain the highly preferred orientation of the crystal grains, enhance the bond between the coating and the substrate, and improve the hardness, bonding strength, oxidation resistance and resistance of the coating corrosion performance. This paper systematically reviewed the current research status of rare earths as plating bath additives and improving coating performance, as well as the mechanism of rare earths in different electrodeposition systems, and put forward the problems of rare earths for improving the surface properties of materials and the most potential development directions.

Key words: rare earth elements; electrodeposition; plating; performance improvement; grain refinement

Foundation item: Project supported by the State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Nickel and Cobalt Resources, China

Received date: 2020-07-22; **Accepted date:** 2020-12-04

Corresponding author: XU Yang-tao; Tel: +86-931-2973939; E-mail: lanzhouxuyt@163.com

(编辑 何学锋)