

# 稀土钐钴永磁功能合金膜的电沉积制备及磁学性能

龚晓钟, 汤皎宁, 李均钦, 钱雪梅, 雷 虹

(深圳大学 理学院 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

**摘要:** 在尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系中电沉积制备稀土-铁系金属(Sm-Co)合金, 研究沉积液中主盐浓度配比、电流密度等工艺参数对沉积膜的形貌及合金含量的影响。用扫描电镜(SEM)观察金属Sm-Co合金沉积膜表面形貌, 结果表明, 金属Sm-Co合金沉积膜较平整均匀, 呈现银灰色; X射线衍射(XRD)分析表明稀土金属Sm-Co合金为SmCo<sub>5</sub>六方晶体; 特征X射线谱(EDS)证明沉积膜由金属Sm、金属Co和极少量的O、C组成, 单质Sm的含量(质量分数)为29.07%, 单质Co含量为63.51%; Sm与Co的摩尔比约为1:5; 经Ar离子对样品表面层溅射后, X射线光电子能谱(XPS)测定结果进一步证明, 沉积层为单质Sm和单质Co。并研究了Sm-Co合金的磁学性能, 如矫顽力、磁矩及最大磁能积。用聚乙烯醇保护膜涂附可以防止稀土合金氧化。

**关键词:** 金属材料; 稀土元素; 合金; 非水体系; 电沉积; 磁学性质

中图分类号: O 614.41; TB 383 文献标识码: A

## Electrodeposition and magnetic property of rare earth magnetic function alloy film

GONG Xiao-zhong, TANG Jiao-ning, LI Jun-qin, QIAN Xue-mei, LEI Hong

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, School of Science, Shenzhen University,  
Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** The rare earth-iron series of Sm-Co alloy film on Si substrate were electrodeposited in urea- NaBr-KBr-formamide solution. The results that obtained by XRD, SEM, EDS and XPS and magnetic measurement show that the silver gray alloy film belongs to SmCo<sub>5</sub> hexagonal crystal. The film is dense, homogeneity and smooth. The magnetic properties for Sm-Co alloy film was studied, such as the saturation magnetization, coercive force and  $(BH)_{max}$ . A polyvinyl alcohol film is deposited on the Sm-Co film for protection of oxidation.

**Key words:** metallic materials; rare earth; alloy; nonaqueous system; electrodeposition; magnetic property

我国稀土金属研究及应用主要集中在磁性材料, 其中第一及第二代稀土永磁材料均以 Sm-Co 合金为代表<sup>[1]</sup>。Sm-Co 合金由于具有高居里点的优势, 仍被广泛应用。电化学方法是制备稀土材料的重要方法之一, 而且稀土在电化学领域中有宽广的应用前景<sup>[2]</sup>。电沉积体系主要有水溶液、有机溶液和熔融盐 3 种。由于稀土金属的标准平衡电极电位在-2.52~-2.25 V 之间<sup>[3]</sup>, 因此, 水溶液中电沉积稀土金属很困难<sup>[4~9]</sup>。

有机溶剂相对水溶液来说显得理想些, 但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。而且有机溶剂法对实验条件的控制要求较高, 使电沉积的成本大大提高<sup>[10]</sup>。本文作者选用的尿素- NaBr-KBr-甲酰胺非水体系<sup>[11~13]</sup>没有高温熔盐腐蚀设备、耗能、易发生歧化反应等弊端, 也不像有机溶剂溶解盐类的能力低和导电性差, 作为非水电解介质是相当理想的。尿素的熔点为 132 °C, 尿素-NaBr-KBr

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: 2006-07-20; 修订日期: 2007-02-01

通讯作者: 龚晓钟, 副教授; 电话: 0755-26536141; E-mail: cici\_gxz@163.com

低共熔体的熔点在 50 °C 左右, 电导率为 16.4 mS·cm<sup>-1</sup> (50 °C)<sup>[14]</sup>, 电化学窗口为 2.3 V 左右<sup>[15]</sup>。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, 使电沉积能够顺利地在室温下进行。在此体系中已成功地制备了 La-Fe、La-Ni、La-Co 合金<sup>[16-17]</sup>。本文作者采用尿素-NaBr-KBr-甲酰胺非水体系制备出六方晶态的均匀、光滑、致密的银灰色 Sm-Co 合金沉积膜, 并研究了 Sm-Co 合金沉积膜磁学性质。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

实验所用试剂主要有: 氯化钴(天津市科密欧化学试剂开发中心, 纯度≥99.0%), 氯化钐(包头稀土金属研究院, 纯度≥99.99%), 尿素(天津市大茂化学试剂厂, 纯度≥99.0%), 溴化钠(天津市大茂化学试剂厂, 纯度≥99.0%), 溴化钾(天津市大茂化学试剂厂, 纯度≥99.0%), 甲酰胺(中国医药上海化学试剂公司, 纯度≥99.5%), 高氯酸(金鹿化工有限公司, 纯度70%~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≥99.7%), 草酸(广东台山粤侨试剂塑料有限公司, 纯度≥99.5%), 硝酸(广州东红化工厂, 纯度 65%~68%), 氨水(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 25%~28%)。

### 1.2 电沉积工艺

沉积液为尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系, 用高氯酸调节 pH 值, 阳极采用金属钴板, 阴极采用经稀 HNO<sub>3</sub>、丙酮处理过的硅片。SmCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O、CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 经 120 °C 真空脱水后溶入沉积液, 在 ZKX-2b 真空厌氧灰水操作箱中, 通氮气保护。在磁力搅拌下用 MD-20 型多功能电镀电源调节电流密度为 1~5 kA/m<sup>2</sup>, 电沉积时间为 0.6~3.6 ks, 主盐 Sm 与 Co 的摩尔比为 1:0.4~1:12.8, pH 值为 1~4。沉积在 Si 片上的 Sm-Co 金属合金薄膜呈现银灰色, 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。

### 1.3 样品表征

采用草酸鉴定法得到白色沉淀, 白色沉淀不溶于氨水, 定性说明沉积层中存在稀土; 采用荷兰 PANalytical 公司 X'pertPRO 型 X 射线衍射仪分析 Sm-Co 合金物相, 所用 X 射线为 Co K<sub>α</sub> 辐射; 采用日

本 JEOL 公司 JSM-5910LV 型扫描电子显微镜(SEM)观测镀层形貌; 镀层的表面化学组成由英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司 7274 型 X 射线能谱仪(EDS)测定; 采用南京大学生产的振动样品磁强计测定 Sm-Co 合金沉积层的磁性, 扫描电源型号为 SAV-50/06。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电沉积工艺对 Sm-Co 合金膜含量及形态的影响

#### 2.1.1 电沉积工艺参数的影响

在恒电位下调节电流密度为 1 000~5 000 A/m<sup>2</sup>, 电沉积时间为 600~3 600 s, 主盐 Sm 与 Co 的摩尔比为 1:0.4~1:12.8, pH 值调节 1~4 进行电沉积。用英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司 7274 型 X 射线能谱仪(EDS)测定沉积膜中各元素含量。电流密度在 1~5 kA/m<sup>2</sup> 时, 制备了一系列样品, 沉积膜中金属 Sm 和 Co 的含量开始随着电流密度的增加而增加, 然后逐渐降低, 结果如图 1 所示。

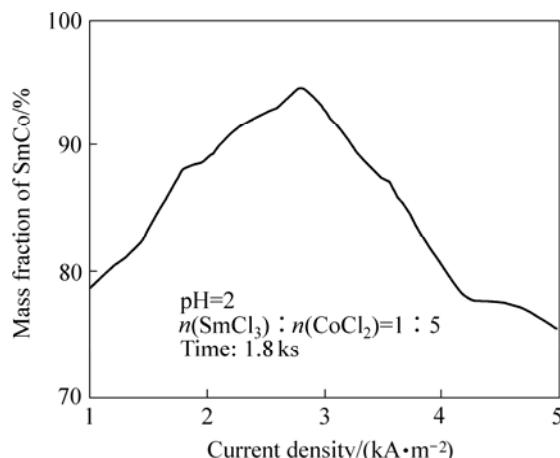


图 1 电流密度对稀土合金膜含量的影响

Fig.1 Influence of current density on content of rare earth alloy settled layer

电流密度在 1~5 kA/m<sup>2</sup> 变化时, 发现沉积膜的表面形态在低电流密度(如 1 kA/m<sup>2</sup>) 和高电流密度(如 5 kA/m<sup>2</sup>) 时均呈现灰黑色、疏松、粗糙, 而在 2.6~3.2 kA/m<sup>2</sup> 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 3 kA/m<sup>2</sup> 时, 沉积膜呈现银灰色, 表面光滑、致密。这是因为当阴极电流密度过低时(如 1 kA/m<sup>2</sup>), 阴极极化作用小, 沉积膜的结晶晶粒较粗, 沉积膜疏松, 因此 Sm-Co 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, Sm-Co 合金的含量增大。但是当电流密度继续

升高时, Sm-Co合金的含量反而下降。这是因为电流密度过高(如 $5\text{ kA/m}^2$ ), 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 $3\text{ kA/m}^2$ 为宜;

主盐浓度配比(摩尔比)为 $n(\text{SmCl}_3):n(\text{CoCl}_2)=1:0.4\sim 1:12.8$ 时, 制备了一系列样品。摩尔比为1:5时的沉积膜质量最好, 沉积膜中Sm-Co合金的含量最高, 而在较低和较高浓度配比时沉积膜均粗糙、疏松, Sm-Co合金的含量降低, 结果如图2所示。

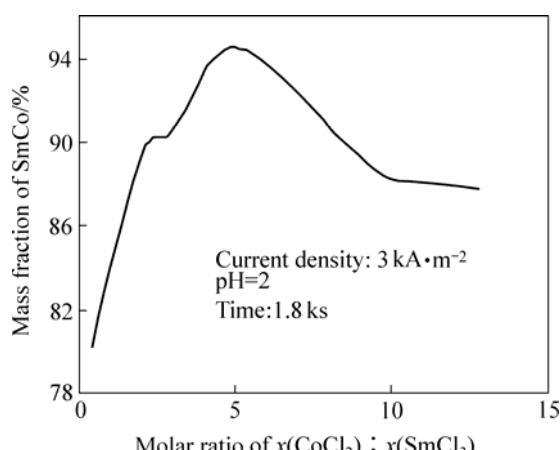


图2 主盐浓度配比对稀土合金膜含量的影响

Fig.2 Influence of molar ratio of  $n(\text{CoCl}_2):n(\text{SmCl}_3)$  on content of rare earth alloy settled layer

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和表2。

表1 电沉积时间对稀土合金膜含量及形态的影响

Table 1 Influence of time of electrodeposition on content and form of rare earth alloy settled layer

Current density/ ( $\text{kA}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Electrodeposition time/ks	Ratio of $n(\text{SmCl}_3):n(\text{CoCl}_2)$	Mass fraction of SmCo/%	Surface morphology
3	0.6	1:5	77.37	Gray, porous, granulation
3	1.0	1:5	81.78	Gray, porous, granulation
3	1.5	1:5	89.20	Light gray, relative smooth, relative dense
3	1.8	1:5	94.56	Light gray, relative smooth, relative dense
3	2.0	1:5	89.67	Light gray, relative smooth, relative dense
3	2.5	1:5	85.36	Light gray, relative smooth, relative dense
3	3.0	1:5	88.67	Light gray, relative smooth, relative dense
3	3.6	1:5	85.13	Gray, porous, granulation

电沉积时间增加时, 会使电沉积稀土合金的含量增加, 1 800 s为极限值, 再继续增加电沉积时间时, 由于镀液中有效成分浓度降低, 不仅不能加大合金的含量, 反而使沉积膜的外观变得粗糙、疏松, 更易于氧化。

沉积液pH值调节为2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 $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ 的析出电势提高,  $\text{H}_2$ 在阴极析出的可能性增加, 电流密度将下降。因此, pH值过高和过低都将使沉积膜中Sm-Co合金的含量降低;

由图1和2及表1和2可以看出, 镀液pH值为2、主盐浓度配比(摩尔比)为 $n(\text{SmCl}_3):n(\text{CoCl}_2)=1:5$ 、电流密度为 $3\text{ kA/m}^2$ 、沉积时间为1.8 ks时, 最适合电沉积制备稀土沉积膜。

### 2.1.2 Sm-Co电沉积的研究

稀土金属与铁族金属的标准电极电位相差较大, 稀土金属的析出电位比铁族金属的析出电位小1 V以上, 在水溶液中由于析氢反应, 难以实现共沉积。而本文作者选用该低温熔盐体系, 在硅基体上成功地电沉积制备了La-Co合金膜<sup>[17]</sup>。这可能与过渡族金属离子能诱导一些难于从水溶液中电沉积出来的金属离子产生共沉积有关<sup>[14]</sup>。在以前实验中发现, 尿素-NaBr-KBr-甲酰胺熔体中存在铁族金属离子(如 $\text{Co}^{2+}$ )时, 可以诱导稀土金属La与铁族金属Co共沉积而产生La-Co合金。在所研究的熔体中,  $\text{Co}^{2+}$ 一步不可逆还原为Co, 而Co对稀土金属La的诱导共沉积可能有两个原因, 一是Co在电极表面的附近液层中形成中间物或形成多核络合物起作用, 二是难沉积金属La首先形成低价氧化物膜, 然后再被铁族金属Co催化还原为金属La<sup>[4]</sup>。

**表2** pH值对稀土合金膜含量及形态的影响**Table 2** Influence of pH on content and form of rare earth alloy settled layer

Current density/ (kA·m <sup>-2</sup> )	Electrodeposition time/ks	pH	Mass fraction of SmCo/%	Surface morphology
3	1.8	1	89.46	Light gray, relative smooth, relative dense
3	1.8	2	94.56	Light gray, smooth, dense
3	1.8	3	90.86	Light gray, smooth, dense
3	1.8	4	87.23	Light gray, smooth, dense

由于稀土金属相当活泼, 一般在水溶液中难以电沉积出来, 因而目前主要用非水体系电解法制取稀土金属及其合金。本实验中选用该低温熔盐体系, 在硅基体上成功地电沉积得到 Sm-Co 合金膜。这个实验事实可以用诱导共沉积理论和欠电位沉积理论加以解释。

诱导共沉积的理论, 指一种金属使另外一种或几种不可能在水溶液中沉积出来的金属共沉积出来的现象<sup>[10, 18]</sup>。稀土Sm-Co合金膜的制备过程中, 由于Sm、Co电极电位相差2V以上, 在水溶液体系中难以共沉积。而在尿素-NaBr-KBr-甲酰胺熔体中存在铁族金属离子(如Co<sup>2+</sup>)时, 铁族金属Co可以诱导稀土金属Sm共沉积而产生Sm-Co合金。在所研究的熔体中, Co<sup>2+</sup>+2e→Co一步完成, 而Co对稀土金属Sm的诱导共沉积可能是在电极表面附近液层中形成中间物或形成多核络合物起作用, 也可能是难沉积金属Sm首先形成低价氧化物膜, 然后再被铁族金属Co催化还原为金属Sm<sup>[19]</sup>。

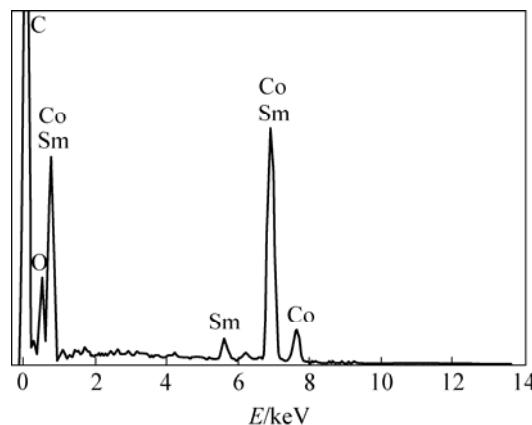
欠电位沉积理论是指较活泼的金属离子在较不活泼的金属基体上还原。当电极电位还显著正于沉积金属的标准平衡电位时, 金属离子就能在基体上欠电位还原而沉积。一般地说, 发生欠电位沉积是因为基体材料的电子逸出功大于沉积金属原子的电子逸出功所致<sup>[10]</sup>。例如, 基体Si的电子逸出功为8.15 eV, 沉积金属Sm的电子逸出功为5.63 eV, Co的电子逸出功为7.86 eV, 因而Sm和Co可能在Si基体上产生欠电位沉积。由于两种金属原子的电子逸出功的差异, 部分电子由沉积金属原子向基体金属原子转移, 两者之间

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 沉积膜化学成分分析及形貌观测

### 2.2.1 X射线能谱仪(EDS)测定

特征X射线谱能够分析材料微区的化学成分, 利用EDS对试样进行元素定性和定量分析, 结果如图3所示。经能谱分析, 沉积膜中含有La、Co、O、Cl和Br, 由于能谱分析过程中样品表面不能涂覆聚乙烯醇保护膜, 安装样品又必须在空气中进行, 因此样品表面吸附了一定量的O(5.5%以下)。少量C(0.25%以下)的存在可能是由于吸附夹带所致。在沉积液pH值为2、主盐浓度配比(摩尔比)为n(SmCl<sub>3</sub>):n(CoCl<sub>2</sub>)=1:5、电流密度为3 kA/m<sup>2</sup>, 电沉积时间为1.8 ks的条件下进行电沉积时, 沉积膜中稀土合金SmCo<sub>5</sub>的质量分数达到94.56%, 结果列于表3。

**图3** 沉积膜的X射线能谱图**Fig.3** X-ray energy spectrum**表3** X射线能谱分析数据**Table 3** X-ray energy spectrum analysis data

Element	w/%	x/%
C	0.24±0.01	1.25±0.01
O	5.20±0.01	20.05±0.01
Co	62.60±0.01	65.58±0.01
Sm	31.96	13.12
Total	100.00	

从表3的数据可以看到, Co和Sm的摩尔比约为5:1, 这一事实与XRD分析得到的Sm-Co合金为SmCo<sub>5</sub>六方晶体的结果吻合。

### 2.2.2 扫描电镜观测

图4所示为沉积膜的SEM像。在恒电位下调节电

流密度至 $3\text{ kA/m}^2$ , 电沉积1.8 ks时, 电极上可得到银灰色沉积物, 沉积膜均匀、致密、光滑, 但有裂纹镀层较疏松, 有裂纹。

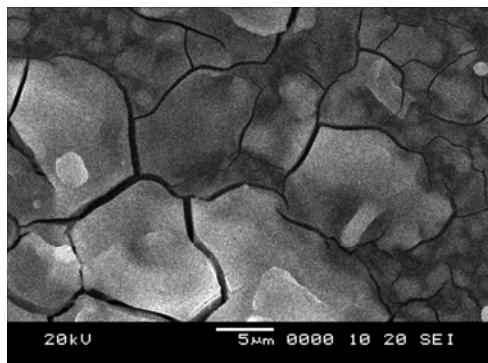


图4 电流密度为 $3\text{ kA/m}^2$ 时沉积膜的SEM像

Fig.4 SEM image settled layer with current density of  $3\text{ kA/m}^2$

图5所示是在恒电位条件下调节电流密度至 $1\text{ kA/m}^2$ , 电沉积1.8 ks时沉积膜的扫描电镜显微形貌。对比图2可以看到, 沉积膜明显粗糙、疏松, 在镀层部分区域出现白色, 可能是黏附了有机物, 而在镀层中出现个别孔洞可能是由于沉积液在电镀过程中尿素分解产生气泡所致。因此, 选择电流密度为 $3\text{ kA/m}^2$ 、电沉积时间为1.8 ks的工艺条件是正确的。

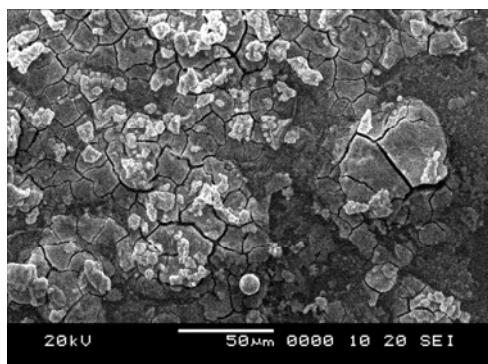


图5 电流密度为 $1\text{ kA/m}^2$ 时沉积膜的SEM像

Fig.5 SEM image of alloy settled layer with current density of  $1\text{ kA/m}^2$

### 2.3 沉积膜结构测定

沉积膜涂覆聚乙烯醇保护膜后进行X射线衍射分析, 结果如图6所示。由图可见, 衍射角分别为 $35.72^\circ$ 、 $41.92^\circ$ 、 $48.77^\circ$ 、 $50.68^\circ$ 、 $76.08^\circ$ 处的5个衍射峰对应于Cubic-Gd的(101)、(110)、(200)、(111)和(300)晶面衍射, 峰位置和强度与PDF卡(NO.654157)一致。这表明电沉积得到的稀土合金SmCo<sub>5</sub>是六方晶相。X

射线衍射分析未发现La和Co的氧化物峰, 说明聚乙烯醇膜确实起到了保护沉积膜、防止氧化的作用, 证明了采用低温熔盐为本底熔体时, 在室温下用恒电位方法电沉积可得到纯净的SmCo<sub>5</sub>六方晶相合金。

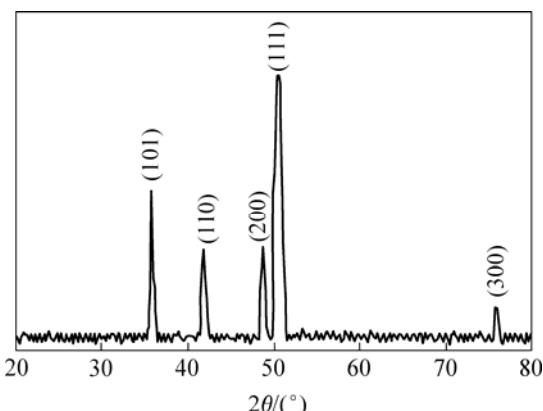


图6 沉积膜的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of alloy settled layer

### 2.4 X射线光电子能谱(XPS)测定

为了进一步了解沉积SmCo<sub>5</sub>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如下: 沉积液pH值为2, 主盐浓度配比(摩尔比)为 $n(\text{SmCl}_3):n(\text{CoCl}_2)=1:5$ , 电流密度为 $3\text{ kA/m}^2$ , 电沉积时间为1.8 ks。用Ar离子对样品表面溅射3 min, 溅射深度4 nm, 轰击掉表面层后, 再测其XPS能谱, 结果如图7所示。图7(a)中出现了Sm的 $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ 、4d峰和俄歇峰(Sm的MNN峰), 以及Co的2p峰和俄歇峰(Co的LMM峰), 这些信息说明金属Sm和金属Co的存在。从图5(b)可以看到, 在1 082和1 107 eV处的峰分别对应于Sm<sup>0</sup>的 $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ 结构。与金属Sm标准谱图的1 081.1( $3d_{5/2}$ )和1 107.9 eV( $3d_{3/2}$ )峰一致, 证明经Ar离子对样品表面进行溅射后, 沉积层表面上Sm是零价的。从图7(c)可以看到, 在778.5和793.8 eV处的峰分别对应于Co<sup>0</sup>的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 结构, 与金属Co标准谱图的778.2( $2p_{3/2}$ )和793 eV( $2p_{1/2}$ )峰一致, 证明沉积层表面上Co也是零价的。以上结果与XRD分析结果吻合。

### 2.5 沉积膜磁性测定

采用南京大学生产的振动样品磁强计, 在室温下测定Sm-Co合金沉积膜的磁滞回线, 如图8所示。标样灵敏度为2 mV、对应电压为5 410 mV, 样品灵敏度为500 μV、对应电压为101.796 mV。

从图8可以看出, Sm-Co合金在磁场强度为17 T时达到近似饱和, 饱和磁矩为 $122\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , 矫顽力为4.2 T, 最大磁能积约为 $160\text{ kJ/m}^3$ 。

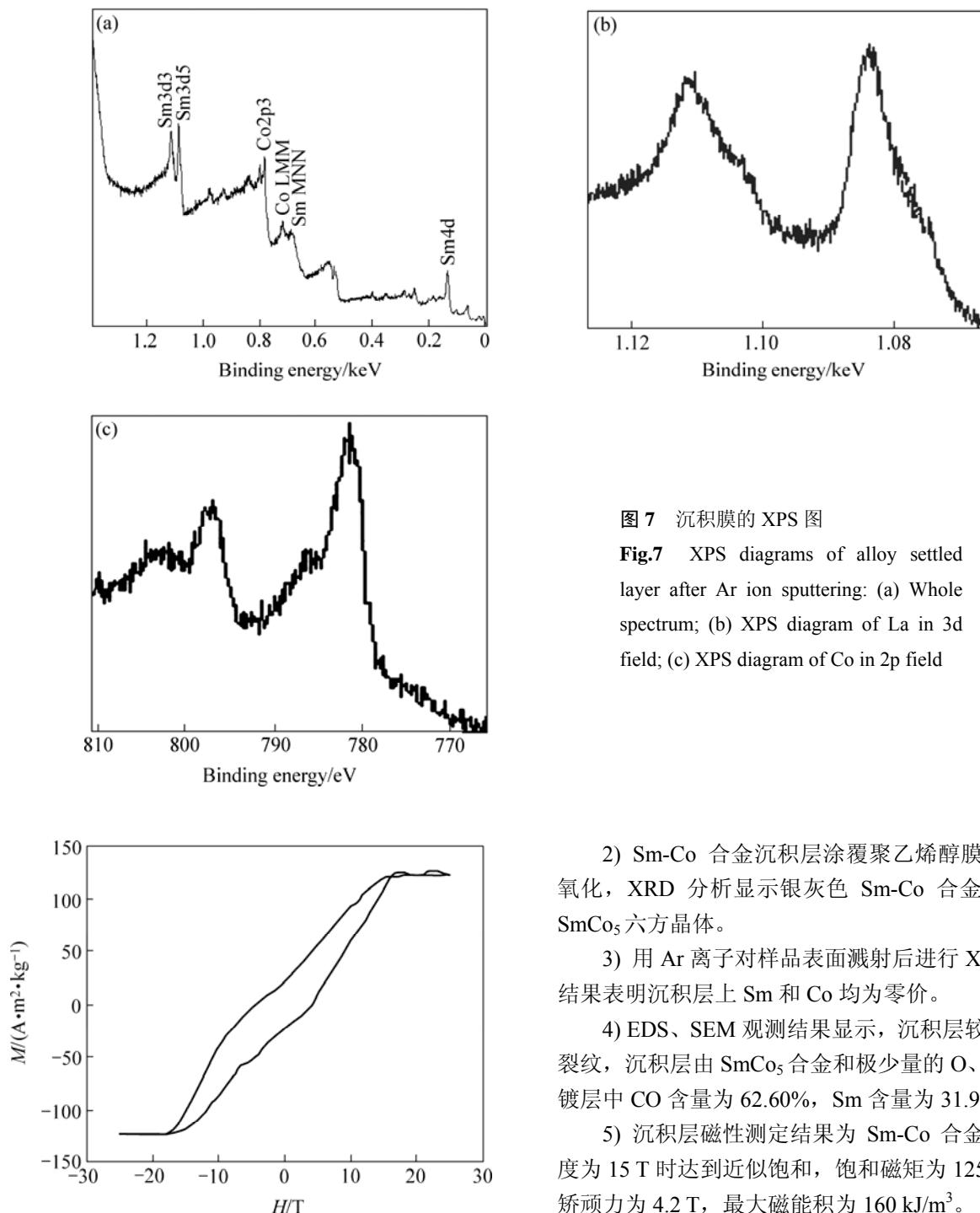


图8 Sm-Co合金沉积层磁滞回线

Fig.8 Hysteresis loop of Sm-Co alloy settled layer

### 3 结论

1) 采用尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系, 通过在隔绝氧气条件下恒电位电解工艺, 在硅基体上成功地电沉积得到Sm-Co永磁功能合金膜。

2) Sm-Co合金沉积层涂覆聚乙烯醇膜可以防止氧化, XRD分析显示银灰色Sm-Co合金沉积层为 $\text{SmCo}_5$ 六方晶体。

3) 用Ar离子对样品表面溅射后进行XPS分析, 结果表明沉积层上Sm和Co均为零价。

4) EDS、SEM观测结果显示, 沉积层较致密, 有裂纹, 沉积层由 $\text{SmCo}_5$ 合金和极少量的O、C组成, 镀层中CO含量为62.60%, Sm含量为31.96%。

5) 沉积层磁性测定结果为Sm-Co合金在磁场强度为15 T时达到近似饱和, 饱和磁矩为 $125 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , 矫顽力为4.2 T, 最大磁能积为 $160 \text{ kJ/m}^3$ 。

### REFERENCES

- [1] 徐光宪. 稀土(上)[M]. 冶金工业出版社, 1995: 1.  
XU Guang-xian. Rare metals (Upper)[M]. Metallurgical Industry Press, 1995: 1.
- [2] 李高仁, 童叶翔, 刘冠昆. 在有机溶剂中电沉积Er-Co-Fe合金膜[J]. 稀土, 2004, 25(1): 20-24.  
LI Gao-ren, TONG Ye-xiang, LIU Guan-kun. Study on electrodeposition of Er-Co-Fe alloy films in organic bath[J].

- Chinese Rare Earths, 2004, 25(1): 20–24.
- [3] 王玲玲, 唐黎明, 彭军, 黄桂芳, 黄维清, 李小凡. 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.  
WANG Ling-ling, TANG Li-ming, PENG Jun, HUANG Gui-fang, HUANG Wei-qing, LI Xiao-fan. Process and mechanism of electrodeposited rare-earth alloys from aqueous solutions[J]. Materials Protection, 2004, 37(6): 30–35.
- [4] 武汉大学化学系等编著. 稀土元素分析化学(上)[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 520–531.  
Wuhan University Department of Chemistry and other edited. Chemical analysis of rare earth elements (1) [M]. Beijing: Science Press, 1981:
- [5] 罗婷任山. 溶液中盐酸浓度对电化学沉积热电材料  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  薄膜结构的影响[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2005: 26 (2).  
LUO Ting-Hill. HCl concentration on the electrochemical deposition  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  film thermoelectric material structure[J]. Zhongshan University Graduate Journal (Natural Science, the Medical Version), 2005: 26 (2).
- [6] 程乐华, 王敏, 陈永红.  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  体系复合氧化物的合成与表征[J]. 应用化学, 2006, 23(5): 561–565.  
CHENG Le-hua, WANG Min, CHEN Yong-hong. Synthesis and characterization of perovskite-type composite oxides of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006, 23(5): 561–565.
- [7] Lokhande C D, Jadhar M S, Pawar S H. Electrodeposition of lanthanum from aqueous baths[J]. Metal Finishing, 1998, 11: 53.
- [8] Lokhande C D, Machale R D, Pawar S H. Electrodeposition of samarium[J]. Metal Finishing, 1998, 8: 23.
- [9] 吴俊, 黄清安, 陈永言. 水溶液中电沉积 Ni-L a-P 合金的研究[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(2): 10.  
WU Jun, HUANG Qin-gan, CHEN Yong-yan. Study of the electrodeposition of nickel-lanthanum-phosphorus alloy in aqueous solutions[J]. Electroplating & Finishing, 1999, 18(2): 10.
- [10] 刘龙玉, 郭忠诚, 徐瑞东, 薛方勤. 电沉积 RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 非晶态复合材料的组织及结构[J]. 金属热处理, 2004, 29(8): 47–50.  
LIU Long-yu, GUO Zhong-cheng, XU Rui-dong, XUE Fang-qin. Structures of electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC-PTFE amorphous composite coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(8): 47–50.
- [11] 张振琳, 王荣民, 王云普, 夏春谷. 高分子离子液体的研究进展[J]. 高分子通报, 2004, 4: 63.  
ZHANG Zhen-lin, WANG Rong-min, WANG Yun-pu, XIA Chun-gu. Study on the development of polymer ionic liquids[J]. Polymer Bulletin, 2004, 4: 63.
- [12] 吴小伟, 杨晓琴, 池成. 离子液体在氢甲酰化反应中的研究和应用[J]. 大连民族学院学报, 2003, 7: 31.  
WU Xiao-wei, YANG Xiao-qin, CHI Cheng. The function of ionic liquid in the reaction of hydroformylation[J]. Journal of Dalian Nationalities University, 2003, 7: 31.
- [13] 李汝雄, 王建基. 离子液体的合成与应用[J]. 化学试剂学报, 2001, 4: 211.  
LI Ru-xiong, WANG Jian-ji. Synthesis and application of ionic liquid[J]. Chemical Reagents, 2001, 4: 211.
- [14] 杨绮琴, 刘冠昆, 刘鹏. 尿素-金属氯化物熔体的电导特性[J]. 中山大学学报(自然科学报), 1995, 34(2): 47.  
YANG Qi-qin, LIU Guan-kun, LIU Peng. Electrical conductances of urea-metal chloride melts[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 1995, 34(2): 47.
- [15] 杨绮琴, 方北龙. 常温熔盐体系[J]. 化学通报, 1993(5): 14.  
YANG Qi-qin. Room temperature molten salts [J]. Chemistry, 1993(5): 14.
- [16] 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.  
ZHU De-rong, YANG Qi-qin, QIU Kai-rong. Electrodeposition of cobalt and La-Co alloy from nonaqueous system[J]. Electroplating & Finishing, 1994, 13(4): 1.
- [17] 龚晓钟, 汤皎宁, 李均钦. 非水体系中电沉积方法制备稀土金属 La 沉积膜[J]. 材料研究学报, 2006, 20(2): 161–165.  
GONG Xiao-zhong, TANG Jiao-ning, LI Jun-qin. Electrodeposition of single rare earth metal film in nonaqueous system[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(2): 161–165.
- [18] YANG Qi-qin, QIU Kai-rong, PAN Shi-jing. Electrocatalysis of Co(II) and La(III) in urea-melt[J]. Rare Metals, 1995, 14(3): 13.
- [19] 黄小卫, 庄卫东, 李红卫, 余成洲, 薛向欣, 张国成. 稀土功能材料研究开发现状和发展趋势[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 711–715.  
HUANG Xiao-wei, ZHUANG Wei-dong, LI Hong-wei, YU Cheng-zhou, XUE Xiang-xin, ZHANG Guo-cheng. Status and trend of research & development of rare earth functional materials[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(4): 711–715.

(编辑 何学锋)