

1998-05-28

Electrochemical Preparation of Rare Earth Functional Materials and Application of Rare Earth to Electrochemistry

Qiqin Tong Yexiang Yang

Recommended Citation

Qiqin Tong Yexiang Yang. Electrochemical Preparation of Rare Earth Functional Materials and Application of Rare Earth to Electrochemistry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(2): 121-129.

DOI: 10.61558/2993-074X.1357

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss2/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电化学方法制备稀土材料及稀土 在电化学中的应用

杨绮琴* 童叶翔

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

稀土元素内层 4f 电子的数目从 0 向 14 个逐个填满,造成它们之间在光学、磁学、电学性能上出现明显差异,衍生出种类繁多的高新材料.我国的稀土资源非常丰富,无论其储量还是品位都居世界首位.因此,迫切需要深入研究稀土的应用,进一步开发国民经济各部门和尖端科技要求的新型稀土产品.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.本文介绍在水溶液、有机溶剂电解液、熔盐介质中,用电化学方法制备稀土功能材料,以及稀土在电化学中应用的最新进展和有关机理.

1 磁性材料和磁光材料

稀土金属与铁族金属形成的合金具有优良的磁性,例如 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力高和磁能积大,Nd 和 Nd-Fe 是制造这种永磁体的原料.熔盐电解法制取稀土金属及其合金,不必使用价格贵的金属还原剂.在氯化物熔体、氟化物熔体中可以电解制取稀土金属及其合金^[1,2].日本 SDK 法用铁阴极在 LiF-NdF₃ 熔体中制备了 Nd-Fe,产品纯度为 99.9%,电流效率为 85%;电流达到 3 kA,连续生产 800 天以上^[3].在 Nd-Fe-B 永磁材料中,以部分 Dy 代替 Nd,可以大幅度提高居理温度.用铁阴极在 NdF₃-DyF₃-Nd₂O₃-Dy₂O₃ 熔体中成功电解制取了 Nd-Dy^[4],以用于制备含 Dy 的 Nd-Fe-B 永磁材料.

表面处理可以改善永磁体的性能,例如对 Sm-Fe-N 磁粉依次化学镀铜、锌,在惰性气氛中加热,使其具有高矫顽力和耐氧化性^[5];在 Nd-Fe-B 上电泳涂漆,可以提高耐蚀性^[6].

稀土-过渡金属非晶薄膜如 Gd-Co、Ho-Co、Gd-Fe、Tb-Fe 等薄膜具有大的磁光效应,可用于作磁光材料.制备稀土-铁族合金薄膜,通常采用真空蒸镀和溅射.这两种方法生产效率低,设备价格高.电镀法设备较简单,能连续生产和在复杂表面上制备薄膜.稀土金属的氧化还原电位相当负,在水溶液中进行电沉积时往往先析出氢.因此一般采有机溶剂电解液电沉积稀土-铁族合金,例如 Sm-Co、Gd-Co、Nd-Fe、Dy-Fe 等(见表 1)^[7-12].

本文 1997-11-26 收到

* 通讯联系人

表 1 有机电解液电沉积稀土-铁族合金

Tab. 1 Electrodeposition of rare earth/iron group alloys in organic electrolytes

合 金	溶 剂	电 解 质	总 浓 度	沉 积 物 状 况
Sm-Co	PC	Sm(NO ₃) ₃ -Co(NO ₃) ₂		含氧化物,非晶态
Gd-Co	甲酰胺	GdCl ₃ -CoCl ₂	0.1 mol L ⁻¹	含氧化物,非晶态
Nd-Fe	DMF	NdCl ₃ -FeCl ₂	0.1 mol L ⁻¹	含氧化物
Dy-Fe	DMF	DyCl ₃ -FeCl ₂	0.1 mol L ⁻¹	含氧化物,非晶态
RE-Ni 或 Fe,Co	PC,DMF,DMSO			BH _{max} ≥ 10MGO _e

在含氯化物的甲酰胺溶液中加入络合剂乙二胺,改善 Gd-Co 沉积物的状态^[8]. 在氯化物-DMF 溶液中电沉积 Nd-Dy, 电流密度大于 5 mA cm⁻²时, 电流效率只有百分之十几; 若采用脉冲电流, 电流密度在 5~15 mA cm⁻²范围内, 电流效率均达 60%^[11].

采用有机溶剂电解液电沉积稀土金属或合金需要解决的问题: (1) 电解液所含少量水必须设法除去, 否则电沉积合金含有氧化物. (2) 氯化物、硝酸盐在有机溶剂中的溶解度低, 浓差极化严重, 这是关键问题. 解决的办法主要是找寻溶解度大的盐, 我们合成了溶解度大的对甲苯磺酸稀土, 在电沉积试验中有较好的结果.

我们在 100 ℃ 左右的尿素-无机盐低温熔体中, 电沉积了 La-Co、Nd-Fe、Tb-Ni、Tm-Co、Yb-Co 等多种稀土-铁族合金, 这是铁族金属的诱导作用使稀土金属共沉积^[13].

2 电池材料和吸氢材料

镧系元素嵌入 CoOOH 或 MnO₂ 中得到的 LnCoO₃ 或 LnMnO₃ 具有高温化学稳定性、催化性、良好的电子导电性、与固体氧化物相匹配的热膨胀系数, 宜用作高温固体氧化物燃料电池空气电极的材料. 电化学法制备复合氧化物膜的工艺和设备都比较简单, 而且可借改变电量、电极电位和溶液组成去控制膜的厚度及组成. 在加入适量 La(NO₃)₃ 的 Co(Ac)₂ 或 Mn(NO₃)₂ 的水溶液中, 电解制备了 LnCoO₃ 膜或 LnMnO₃ 膜. Ln³⁺ 对电沉积 CoOOH 和 MnO₂ 均有压抑作用, 但对 CoOOH 的作用比对 MnO₂ 的强得多, 因稀土离子能嵌入 Co-O 中. 稀土离子对电沉积 CoOOH 压抑作用: Yb³⁺ > Y³⁺ > Dy³⁺ > Gd³⁺ ≥ Sm³⁺ ≥ Nd³⁺ > Pr³⁺ > La³⁺^[14].

用掺钐的二氧化铈 (SDC) 或用钇稳定的二氧化锆 (YSZ) 为电解质, 用 Ln_{1-x}A_xMnO₃ (A = 钙或锶) 做阴极和用 Ni-氧化物做阳极, 可制成高温固体氧化物燃料电池. 在掺钐的二氧化铈中, (CeO₂)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} 的离子电导率最高. 用 Ni-YSZ、Ni-CeO_x、Ni-SDC 和 Ni-PrO_x 作阳极, 其电导率依次增大^[15]. 在 Ln_{1-x}A_xMnO₃ 中, Gd_{1-x}A_xMnO₃ 的电导率高, 对氧化还原反应的催化活性好, 热膨胀系数与固体氧化物相匹配, 在高温下不与 YSZ 作用^[16]. 掺 Gd 的 CeO₂ 在 500~600 ℃ 具有高离子电导和低电子电导, 宜用作中温固体氧化物燃料电池的电解质^[17].

MnO₂ 是碱性原电池典型的阴极材料, 制造时要加入导电剂. 某些钙钛矿型氧化物的电子导电性高, 它们是正在研究中的新阴极材料. CaMnO₃ 是这类高电子导电材料的基体, 部分 Ca

被稀土金属取代后,电子导电性增加.室温下, $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1-y}\text{MnO}_3$ 的电导率可达 $1.0 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$.用它作为碱性原电池的阴极材料,不必使用任何导电剂,因而放电容量增加,自放电也大为减少^[18].

LaNi_5 具有良好的吸、放氢性能,被用作氢镍电池的负极材料.采用混合稀土,并以钴、锰、铝代替部分镍,大大降低成本,明显改善合金的性能,其中 $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 被认为较理想的负极材料.用 Ni 阴极在含 LaCl_3 的 KCl-NaCl 低共熔体中电解,可得到 La-Ni 膜,其组成与温度有关;高于 923 K,所得 LaNi_5 膜的早期吸氢性能、充放电行为都较好^[19].在醋酸镧-硫酸镍-EDTA-三乙醇胺的水溶液中,也电沉积了 La-Ni 合金^[20].

3 发光材料和电致显色材料

镧系离子在光学特性上反映出区域特征,为发光材料的研制提供了理论依据.近年来电化学方法应用于制作稀土发光材料引起人们的注视.

氧化钇是荧光材料的良好基体,如果能用电化学方法制备氧化钇膜或其复合膜,则在价格和生产方面均优于现用的真空蒸镀法.在含 YCl_3 和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 DMF 溶液中,使 Y 与 Tb 电解共沉积,得到有微裂纹白色均匀的氧化膜.若往溶液再加入 AlCl_3 ,则电沉积得到 Y-Tb-Al 氧化物膜,可发绿色荧光^[21].

把少量 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 嵌入氧化锌多晶半导体中,可制作金属-半导体-金属(MSM)结构电发光的新装置.在 MSM 加上 180 V,便能发光. RE^{3+} 的发光是由电子碰撞激发过程引起的, RE^{3+} 处在接近氧化锌粒子边界的地方,其发光作用类似探针^[22].

有机材料制作的电发光装置在可见光区的量子效率非常高,尤其使人感光趣的是用镧系元素络合物做发射体的有机电发光装置.发绿光的装置用 Tb^{3+} 与乙酰丙酮的络合物做发射材料,其电池结构为:玻璃基体/In-SnO/传递孔穴的二胺/Tb 络合物/Al,在低驱动电压下便可发光.发红光的装置用 Eu^{3+} 的噻吩甲酰三氟丙酮的络合物做发射材料,电池结构为:玻璃基体/In-SnO/掺 Eu^{3+} 络合物的聚硅烷/传递电子层/Mg/Ag,在直流偏压超过 12 V 时发红光^[23].

用真空蒸镀方法制备的 Y 薄膜电极在 6 mol/L KOH 溶液中通电,能使具有镜面光亮的钇变成高度透明的钇氢化合物,呈现显著的电显色现象.为对这一电荷转移反应加强电催化作用,在 Y 薄膜的表面上复盖 Pd.所形成的钇氢化合物中,只有 YH_3 中 H 与 Y 是可逆结合的.利用此可逆电化学转变,制作新型的电显色装置^[24].

4 半导体材料

- 族化合物半导体和 - 族化合物半导体是我们常见的半导体,已应用于光导体、电子器件、太阳能电池中.钇与硫、硒、碲的化合物是新型的稀土硫属化合物导体,它们显示了许多令人感兴趣的半导体性质.在水溶液中可电沉积稀土硫属化合物(见表 2),所得半导体膜厚度均匀,与基体结合良好^[25-27].

表 2 电沉积稀土硫属化合物

Tab. 2 Electrodeposition of rare earth chalcogenides

电解液/ molL ⁻¹	基体	沉积物状态
0.05 Y(NO ₃) ₃ + 0.05CH ₃ CSNH ₂ + 0.05NaAc	不锈钢,铜钛,ITO 玻璃	白 Y-S,能隙:1.85 eV
0.05 Y(NO ₃) ₃ + 0.05SeO ₂ + 0.05 甲醛	同上	棕 Y-Se
0.05 Y(NO ₃) ₃ + 饱和 TeO ₂ + 0.05NaAc	同上	淡黑 Y-Te
含酒石酸(络合剂)的溶液	同上	Smr Te

在含有 Nd(NO₃)₃ 和 Cu(NO₃)₂ 的水溶液中,阴极电沉积得到含水的氧化铜酸钕,在 940 处理后得到 Nd₂CuO₄,此化合物可用来制备半导体^[28].

5 超导体材料

钇钡铜氧超导体是目前转变温度最高的超导材料之一,用铕、钷、镝、铽、铈、镱、代替钇,所得的氧化物的转变温度和 Y-Ba-Cu-O 的差不多.这类氧化物陶瓷的脆性使加工困难,因此人们试图用电化学方法在基体上制备氧化物薄膜.

方法之一是先电沉积超导体的前体膜,然后把前体膜高温氧化为超导体膜.例如在 Y(NO₃)₃·6H₂O-Ba(NO₃)₂·Cu(NO₃)₂·8H₂O-DMSO 溶液中,在涂复了 Ag 的基体上,电沉积前体膜,沉积条件及高温氧化后膜的组成见表 3^[29].

表 3 在 DMSO 中电沉积钇钡铜

Tab. 3 Electrodeposition of YBaCu in DMSO

基 体	前体膜沉积电位	组成: Y/ Ba/ Cu/ O/ S/ Ag	T _c / K
MgO 单晶(涂银)	- 2.5 V(vs Ag/ AgNO ₃)	1/ 2.58/ 5.15/ 11.39/ 0.52/ 0.14	
	-4 V	1/ 2.5/ 3.1/ 8.1/ 0.27/ 0.13	78
立方 YSZ(涂银)	-4 V	1/ 2.1/ 2.73/ 7/ 0.38/ 0.1	91
多晶 Ni	-4 V	1/ 2.6/ 3.28/ 7.9/ 0.67/ 0	74

在水溶液中也可以用电化学方法制备 YBa₂Cu₃O_{7-x}.电沉积得到钡、铜和钇的氢氧化物薄膜,经处理和退火后,测量电导获知在 98 K 左右,该薄膜从半导体转变为超导体,由此可见水溶液能够电沉积高 T_c 的半导体薄膜^[30].应用这种电镀技术,可在不规则形状和坚硬的基体上直接得到超导体薄膜.

6 稀土在电镀中的应用

传统的镀铬液电流效率很低、分散能力极差和严重污染环境,迫切要求改进.七十年代德国在镀铬液中添加了 Ce() 盐,近年来我国研制了 20 多种镀铬添加剂.镀铬液中加入稀土后,可以改善深镀能力、分散能力和电流效率^[31].在酸性镀锡液中加入 Ce(SO₄)₂,使镀液更稳

定,镀层具有良好的可焊性、抗腐蚀性和机械性能^[32].在 Zn-Ni 镀液中加入少量 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$,可提高电流效率和镀层含镍量,镀层在高温高压盐水中具有优良耐腐蚀性能^[33].在电镀 Ni-Fe 的硫酸盐溶液中加入 Sm_2O_3 ,可稳定镀液,拓宽获得光亮镀层的电流密度范围,提高阴极电流效率和分散能力^[34].在电镀 Ni-S 溶液中加入 CeCl_3 ,电沉积 Ni-Ce-S,当含 S 量大于 30% 时,镀层呈非晶态结构;Ce 的加入有利于晶粒细化^[35].

近年来,复合镀技术也使用稀土元素,在常规的含氰镀银液或非氰镀银液中加入 La_2O_3 微粒,电沉积得到 Ag- La_2O_3 复合镀层,硬度高、接触电阻小、抗熔焊性和抗电蚀能力强,主要性能指标接近或优于整体纯银材料,大大节约白银^[36,37].在不锈钢基体上电镀 Ni-SiC 时,镀液中加入稀土,提高复合镀层中 SiC 的含量,明显增加镀层硬度,大大减少磨损.稀土元素具有最外层的 f 电子结构,有较强的吸附能力,使胶体 SiC 表面吸附更多的正电荷,提高阴极表面的吸附能力,有利于 SiC 与金属共沉积^[38].

7 稀土在金属防腐中的应用

少量稀土氧化物能明显改善金属的抗高温氧化行为,即产生所谓稀土元素效应.在 $\text{NiSO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ -十二烷基硫酸钠- La_2O_3 镀液中,电沉积 Ni- La_2O_3 复合镀层,抗高温(900-1000 °C)氧化性能明显优于金属镍.氧化时,纳米级的 La_2O_3 粒子掺入到氧化层中,形成了 NiO- La_2O_3 复合氧化物层.纳米级粒子可微量溶解,成为 La^{3+} 的晶界偏聚“源”,阻止 Ni 的短路向外扩展,从而改善了氧层的微观结构和生长机制^[39].在上述复合镀液中,电镀 Fe26Cr1Mo 不锈钢,得到厚度为 5~12 μm 的 Ni- La_2O_3 复合镀层,显著提高抗热循环能力^[40].

微量稀土离子对某些金属有缓蚀作用或加强原有缓蚀剂的效能.在含 Cl^- 离子溶液中加入 1000 ppm CeCl_3 、 PrCl_3 、 NdCl_3 使 AA7075 铝合金的腐蚀速度降低 10 倍以上.铝合金表面形成的氧化膜含有稀土离子,抑制了铝合金表面上进行的氧阴极还原反应^[41]. Sm^{3+} 对 LY12CZ 铝合金在含 Cl^- 溶液中的孔蚀,有良好的缓蚀作用,但其缓蚀作用主要发生在孔蚀进行过程中,而在孔蚀初期效果并不明显(见表 4)^[42].

表 4 SmCl_3 对 LY12CZ 铝合金在含 NaCl 溶液中的缓蚀作用

Tab. 4 Corrosion inhibition of SmCl_3 on LY12CZ aluminium alloy in NaCl solution

浸入时间/ day		5	10	20	30
腐蚀深度/ mm	0.5 mol/L NaCl	0.018	0.045	0.075	0.107
	0.05 mol/L NaCl + 1 000 ppm SmCl_3	0.018	0.011	0.015	0.017
缓蚀效率/ %		550.5	75.6	83.6	86.0

十二烷基磺酸钠(SDS)对软钢在盐酸溶液中的腐蚀有缓蚀作用,但缓蚀效率较低.在酸溶液中同时加入 SDS(80 ppm)和 La^{3+} ,当 La^{3+} 浓度在 100~120 ppm 时, La^{3+} 与 SDS 联合使用

对软钢在盐酸溶液中的腐蚀具有强烈的阻化作用^[43]。

8 其 他

8.1 稀土催化剂对碳氢化合物间接部分电氧化的催化作用

常温下烷烃和芳香烃的部分氧化是化学家非常感兴趣的研究课题。氧在嵌入 SmCl_3 的石墨电极的阴极上还原产生活性氧, $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^* \dots \text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 。碳氢化物被 O^* 氧化, 例如苯被氧化为苯酚, 氧化速度取决于在阴极上产生的活性氧的稳定浓度。环己烷、正-己烷、苯和甲苯都可以被活性氧氧化, 活性氧对这些物质表现出亲核反应性^[44]。

8.2 用电化学产生碱的方法制备纳米晶的 CeO_2 膜

用纯度高的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4NO_3 配制 0.1 mol/L $\text{Ce}(\quad)$ 和 0.1 mol/L NH_4NO_3 , 以铂网为阳极, 不锈钢为阴极, 沉积 CeO_2 膜。当温度从 26 升到 80 时, 粒径从 6 nm 增到 16 nm。但电流密度从 0.5 mA/cm² 升到 3.0 mA/cm² 时, 则粒径从 18 nm 降到 6 nm^[45, 46]。

8.3 利用氯化稀土制备多孔的 RuO_2/Ti 电极

RuO_2/Ti 电极可用作电解工业的氯电极和氧电极, 常用的 RuO_2/Ti 电极由粒子较大 RuO_2 制造, 未具备足够大的表面积。加入分散的 SnO_2 虽可增大表面积, 但会影响伏安响应性能。在钛基体上热分解 RuCl_3 和 LaCl_3 ($\text{Ru}/\text{La} = 7/3$) 制取 $\text{RuO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 电极, 在 H_2SO_4 中完全溶掉镧离子, 得到多孔 RuO_2/Ti 电极的伏安响应性能好。稀土氯化物起着孔引发剂的作用, 稀土离子的大小决定了孔的大小, 因此镧离子与铈离子相比, 增大表面的作用更大^[47]。

8.4 电化学氧化除去金属钇中的氧制备高纯钇

钇的杂质主要是氧, 其含量为 0.1-0.5%。用钛篮框装入被提纯的钇做阴极, 玻璃化碳做阳极, CaCl_2 熔体为电解质, 于 1223 K 下进行电解, 其在阴极析出的钙与钇中的氧作用, 产生的 O^{2-} 又在碳阳极变为 CO 及 CO_2 而析出, 使钇中含氧量从 0.57% 降到 0.01% 以下。此法可用于很活泼的金属除氧, 原则上亦可除去其他杂质^[48]。

8.5 Ce 掺杂 SnO_2 薄膜的传感器

烧结型及厚膜型 H_2S 气敏传感器已被用于临床诊断, 但其一致性和稳定性都较差, 因此需要发展常温薄膜型气敏元件。氧化铈掺杂的 SnO_2 薄膜对 H_2S 气体具有较好的气敏性和选择性, 主要原因在于氧化铈的掺入延缓了 SnO_2 薄膜的结晶过程^[49]。

8.6 稀土合金在有色金属中的应用

稀土金属具有高度的化学活性及独特的力学性能, 将它加入到有色金属可以改善后者及其合金的加工、耐蚀、机械性能或其他功能, 例如用稀土改善国产铝导线的电导率和加工性能。我国发明了铝电解槽中添加稀土化合物直接生产稀土铝合金的工艺, 为大规模应用稀土铝打开了大门^[50]。

Electrochemical Preparation of Rare Earth Functional Materials and Application of Rare Earth to Electrochemistry

Yang Qiqin* Tong Yexiang

(School of Chem. and Chem. Engin., Zhongshan Univ., Guangzhou 510275)

Abstract The new progress and related mechanism of the electrochemical preparation of rare earth materials(magnets, magneto-optic materials, battery materials, luminescent devices, semiconductors, superconductors) and the application of rare earth to the electrochemical areas(e. g. electroplating, corrosion, electrosyntheses) have introduced.

Key words Rare earth functional material, Application of rare earth, Electrochemical preparation

References

- 1 Yang Qiqin et al. Preparation of rare earth alloys by cathodic alloying. *Rare Metals*, 1994, 14(1) :13
- 2 Tong Xexiang, Liu Guankun, Yang Qiqin, Hong Huichan, Preparation of yttrium-barium-copper binary master alloy by electrolysis from molten fluoride-oxide. *J Rare Earths*, 1995, 12(4) :271
- 3 Tamamura H. Process for preparation of neodymium or neodymium alloy. US 4,966,661
- 4 Hasegawa T, Mizuguchi T. Manufacture of neodymium-dysprosium alloy for magnets. *JP 07 138,779*
- 5 Tooda H. Rare earth-iron-nitrogen magnet power and its manufacture. *JP 07 310,102*
- 6 赵春英,张发余. Nd-Fe-Bx 合金阴极电泳工艺的研究. *表面技术*, 1997, 26(23) :24
- 7 Sato Y et al. Electrodeposition of Sm-Co from formamide solution. *Chemistry Letters*, 1990, (4) :1471
- 8 Sato Y et al. Electrolytic preparation of samarium-cobalt thin films and their magnetic properties. *Plating and Surface Finishing*, 1993, 90:72
- 9 Usuzaka N, Yamaguchi H, Watanabe Y. Preparation and magnetic properties of Co-Gd amorphous alloy film by the electroplating method. *Mater. Sci. Eng.*, 1988, 99:105
- 10 Yoshimoto N et al. Nd-Fe electrodeposition in organic electrolyte. *Denki Kagaku*, 1994, 62(10) :982
- 11 松田好晴等. 有机电解液中电沉积镨-铁的研究. *表面技术*, (日), 1992, 43(1) :36
- 12 Shinors O. Electroplating magnetic thin and its manufacture. *JP 05 217,744*
- 13 杨绮琴等. 酰胺-无机盐熔体中诱导共沉积稀土-铁族合金的研究. *第九届全国电化学会议论文摘要集*, 1997
- 14 Matsumoto Y, Ohmura H, Guto T. Effect of lanthanide ions on the electrodeposition of cobalt and manganese oxides. *J. Electroanal. Chem*, 1995, 399(1-2) :91
- 15 Egchi K et al. Activities of rare-containing oxides as electrode for oxide conductor. *J. Alloys and Compounds*,

- 1993 ,192 :59
- 16 Takeda Y ed al. $Gd_{1-x}A_xMnO_3$ for the electrode of solid fuel cells. J. Electrochem. Soc. ,1997 ,144 :2810
- 17 Sirman J , Kilner J , Surface exchange properties of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$ coated with LSFC. J. Electrochem. Soc. , 1996 ,3(10) :L229
- 18 Morimoto H , Esaka T , Kamata M. Preparation of the Perovskite-type oxide $Ca_{0.9}Nd_{0.1-y}MnO_3$. .Denki Kagaku. 1996 ,64(10) :1 084
- 19 Okido M , Ichino R , Tamura R. Formation of $LaNi_5$ film on Ni substrate by electrolysis in molten chloride and its hydrogen absorption property. Proc Electrochem. Soc. ,1996 ,96 - 7(molten Salts) :320
- 20 刘淑兰等. 镧与镍共沉积的研究 物理化学学报 ,1995 ,11(12) :1110
- 21 松田好晴等. 有机溶液中电沉积形成氧化钇复合膜. 表面技术(日) ,1995 ,46(12) :1193
- 22 Bachir S et al. Electroluminescence of Dy^{3+} ions in polycrystalline semiconducting zinc oxide. J Phys. Chem , 1995 ,99(15) :5 674
- 23 Kido J , Nagai K , Okamoto Y. Organic electroluminescent devices using complexes. J. Alloy and Compounds , 1993 ,193 :30
- 24 Notten P et al. Optical switching of Y-hydride thin film electrodes. J. Electrochem. Soc. ,1996 ,143(10) : 3 348
- 25 Mohite U K , et al. Electrosynthesis of yttrium chalcogenides from a non-aqueous bath. Appl. Surf. Sci. , 1996 ,92 :151
- 26 Jundale S B , Lodhande C D. Electrosynthesis of Sm-Te films. Mater. Chem. Phys. ,1994 ,37(4) :333
- 27 Jodgudri S A et al. Electrosynthesis of Sn sulfide and Y sulfide films. J. Pure Appl. Phys. ,1994 ,32(9) :772
- 28 Janes R et al. Electrodeposition thin film of rare earth metal oxocuprates. J. Mater ,Chem ,1996 ,6(2) :183
- 29 Bhattacharya R N et al. YBaCuO superconductor thin films via an electrodeposition process. J. Electrochem. Soc. 1991 ,138(6) :1643
- 30 Tomkiewicz M et al. Electrochemical deposition of high Tc superconducting thin films. Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers , Vol. 1287(1990) :48
- 31 刘淑兰等. 稀土阳离子在镀铬中的作用. 材料保护 ,1994 ,27(9) :4
- 32 沈志龙. 提高可焊性电镀锡铈合金工艺稳定性的方法. 材料保护 ,1990 ,23(7) :28
- 33 朱立群,胡如南. 铈在铈锡合金电沉积中的作用. 腐蚀与保护 ,1992 ,(3) :18
- 34 成旦红. 稀土元素在金属电沉积中的应用. 电镀与涂饰 ,1995 ,14(1) :40
- 35 郭忠诚等. 电沉积 Ni-CeS 非晶态合金. 电镀与涂饰 ,1994 ,13(4) :18
- 36 郭鹤桐等. 电沉积 $Ag-La_2O_3$ 复合镀层. 中国电子学会第三次学术年会论文集 ,1990
- 37 稽永康,冲猛雄. 从非氰镀液电沉积 $Ag-La_2O_3$ 复合镀层. 表面技术(日) ,1995 ,46(3) :253
- 38 郭忠诚等. 稀土元素在复合电镀中应用及机理. 电镀与环保 ,1995 15(4) :11
- 39 彭 晓等. Ni- La_2O_3 复合镀层的氧化行为及机制. 中国稀土学报 ,1995 ,13(4) :328
- 40 彭 晓等. 表面电沉积 Ni- La_2O_3 复合镀层的 Fe26Cr1Mo 不锈钢氧化行为. 中国稀土学报 ,1997 ,15(1) :40
- 41 Arnott D R , Hinton B and Ryan N F. Cationic-film forming inhibitor for the protection of the AA7705 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution. Corrosion ,1989 ,45(1) :12
- 42 万景华,周家茵,周世光. 稀土离子 Sm 对铝合金孔蚀行为的缓蚀作用研究. 腐蚀科学与防护技术 ,1997 ,9

- (1) :44
- 43 Mu G N et al. Effect of metallic cations on corrosion inhibition of an anionic surfactant for mild steel Corrosion , 1996 ,52(11) :853
- 44 Yamanaka I, Otsuka K. Partial oxidation of alkanes and aromatics with activated oxygen over an SmCl_3 - embedded graphite cathode. J. Alloy and Compounds ,1993 ,193 :56
- 45 Zhou Y, Phillips R, Switzer J. Electrochemical synthesis and sintering of nanocrystalline cerium(IV) oxide powers. J. Am. Ceram. Soc. ,1995 ,78(4) :981
- 46 Zhou Y, Switzer J. Growth of cerium(IV) oxide films by electrochemical generation of base method. J. Alloys and Compounds ,1996 ,237 :1
- 47 Murakami Y et al. Effects of rare earth chlorides on the preparation of porous ruthenium oxide electrodes. J. Alloys and Compounds ,1996 ,239 :111
- 48 Okabe T et al. Electrochemical deoxidation of Y_2O_3 solid solutions. J. Alloys and Compounds ,1996 ,237 :150
- 49 方国家等 ,Ce 掺杂对 SnO_2 薄膜的化学及气敏性能的影响. 中国稀土学报 1997 ,15(1) :11
- 50 杨遇春,汪丽都,钱九红. 稀土在中国高新材料研制开发中的应用. 中国稀土学报 ,1996 ,14(1) :72