

# 非水体系中电沉积方法制备稀土金属 La 沉积膜\*

龚晓钟 汤皎宁 李均钦

(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** 使用尿素-NaBr-KBr-甲酰胺镀液用电沉积方法在硅基体上沉积出含有金属镧的沉积膜,研究了沉积液中甲酰胺的含量和电流密度等工艺参数对沉积膜的形貌和金属 La 含量的影响.结果表明,在适当的沉积条件下,沉积膜由金属镧及少量氧化镧组成,呈白灰色、均匀、致密、光滑,La 的含量(质量分数)达到 91.35%;电流密度过低或过高都使沉积膜的表面形态呈现灰黑色、疏松和粗糙.沉积膜中金属镧的含量先随着电流密度的增大而提高,后又降低.镀液中适当含量的甲酰胺使其呈现较好的流动状态,有利于制备高质量的沉积膜.用聚乙烯醇保护膜可以使沉积膜免于氧化.

**关键词** 金属材料,沉积膜,金属镧,非水体系,电沉积

**分类号** TG111

**文章编号** 1005-3093(2006)02-0161-05

## Electrodeposition of single rare earth metal film in nonaqueous system

GONG Xiaozhong TANG Jiaoning\*\* LI Junqin

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

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50371058, Natural Science Foundation of Guangdong No.04011311, 021286 and Natural Science Foundation of Shenzhen No.200450.

Manuscript received August 16, 2005; in revised form November 30, 2005.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0755)26538536, E-mail: tjn@szu.edu.cn

**ABSTRACT** The rare earth metal La film on Si substrate was fabricated by electrodeposition in urea-NaBr-KBr-formamide solution under isolation of oxygen. The effects of the concentration of formamide and the current density on the morphology and La content of the deposited film were investigated. The results show that the deposited film contains metal La mainly (91.35%) and a few  $\text{La}_2\text{O}_3$ , chlorine and bromine. The film is dense, homogeneity and smooth with light grey colour. Too low or too high current density leads to dark grey, porous and rough deposited film. The La content in the film increases and then decreases as the current density increases. A proper content formamide in the solution keeps a good fluidity of the solution and is good for fabrication of high quality film. A polyvinyl alcohol film deposited on the La film has protection from oxidation.

**KEY WORDS** metallic materials, deposited film, rare earth La, nonaqueous system, electrodeposition

随着科学技术的进步,稀土元素在新材料、特别是功能材料的开发中的地位越来越受到重视<sup>[1~3]</sup>.镧的化学活性和丰富的储量,使其在冶金、石油等领域得到广泛的应用.因为金属镧最为活泼,经常作为金属热还原工艺的还原剂,并用来还原制备其他稀土金属.但是,镧的标准还原电位很负,用一般的还原剂很难制备金属镧.即使应用电化学方法,在水溶液中电沉积也是非常困难的<sup>[4~7]</sup>.C.D.Lokhande 等虽

然用电沉积方法在水溶液中制备出 La 薄膜,但须选用合适的配体使稀土元素的析出电位正移,抑制氢的析出,实验条件难于控制<sup>[4]</sup>,故通常采用非水体系电沉积制备. C.D.Lokhande<sup>[8,9]</sup>等在含有柠檬酸钠的溶液中用电沉积方法制备 La 和 Sm,但是镧的含量极低,且没有解决镧的氧化问题.本文以低温熔盐为本底熔体<sup>[10]</sup>,在室温下用恒电位方法电沉积含有 La 的金属膜,研究沉积电流密度和沉积时间等工艺参数对沉积膜组成的影响.

\* 国家自然科学基金 50371058、广东省自然科学基金 04011311 021286 和深圳市基金 200450 资助项目.

2005 年 8 月 16 日收到初稿;2005 年 11 月 30 日收到修改稿.  
本文联系人:汤皎宁,教授

### 1 实验方法

实验用试剂有氯化镧(纯度  $\geq 99.0\%$ )、尿素(纯度  $\geq 99.0\%$ )、溴化钠(纯度  $\geq 99.0\%$ )、溴化钾(纯

度  $\geq 99.0\%$ ）、甲酰胺（纯度  $\geq 99.5\%$ ）、高氯酸（纯度  $70\%$ ）、液体石蜡（纯度  $\geq 99.7\%$ ）、无水乙醇（纯度  $\geq 99.7\%$ ）、草酸（纯度  $\geq 99.5\%$ ）、硝酸（纯度  $65\%$ ）、氨水（纯度  $25\%$ ）和聚乙烯醇 124。

电沉积用电解液为尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系，用高氯酸调节其 pH 值，将浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  真空脱水后溶入镀液。电沉积的阳极为金属镧板，阴极为经稀  $\text{HNO}_3$  和丙酮处理过的 Si 片。在磁力搅拌下用 MD-20 型多功能电镀电源在恒电位下调节电流密度、在 ZKX-2b 真空厌氧水操作箱中进行电沉积，通氮气保护，得到沉积膜。沉积用电流密度为  $500\sim 5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ，电沉积时间为  $60\sim 1800 \text{ s}$ ，沉积液中甲酰胺加入量（质量分数）为  $30\%\sim 50\%$ ，pH 值为  $1\sim 3$ 。

配制浓度为  $0.015 \text{ g/ml}$  的聚乙烯醇溶液作为保护沉积膜的溶液。将沉积出的沉积膜用无水乙醇清洗后，浸泡于无水乙醇中，或涂覆聚乙烯醇保护沉积膜防止氧化。

用 x'pertPRO 型 X 射线衍射仪分析镀层的组成， $\text{Co K}_\alpha$  靶 ( $\lambda = 0.178901 \text{ nm}$ )，采用日本 JEOL 公司 JSM-5910LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测镀层的形貌，用英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司 7274 型 X 射线能谱仪 (EDS) 和美国 PHI 公司 PHI-8500 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定镀层的表面化学组成及价态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件对 La 沉积膜的影响

阴极电流密度对电沉积过程有重要的影响，当阴极电流密度较低时 ( $500\sim 1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ )，阴极的极化作用小，沉积膜的结晶晶粒较粗，沉积膜粗糙和疏松 (图 1)，La 的含量也比较低。随着电流密度的增大，阴极的极化作用随之增大，沉积膜变得细致紧密，沉积膜中 La 的含量随之增大。在电流密度为  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、沉积时间为  $1800 \text{ s}$  的条件下，得到的沉积膜呈白灰色，均匀、表面光滑、致密，但是有一些裂纹 (图 2)；但是，电流密度也不能过大 (如  $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ )，过大的电流密度使阴极附近严重缺少金属离子，在 Si 基片的尖端出现树枝状的沉积膜，表面形态呈现灰黑色、疏松和粗糙，La 的含量反而下降。可见，沉积膜中金属镧的含量先随着电流密度的增大而提高，后又降低，电流密度为  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  时最高 (图 3)。

当沉积液的 pH 值较高时，稀土氯化物很难溶解，使阴极的效率降低，沉积膜中镧的含量较低。较低的 pH 值虽然有利于电沉积的进行，但是 pH 值过低会引入较多的  $\text{H}^+$ ，使  $\text{H}_2$  的析出电势提高， $\text{H}_2$  在阴极析出的可能性增大，电流密度将下降，也使沉积膜中

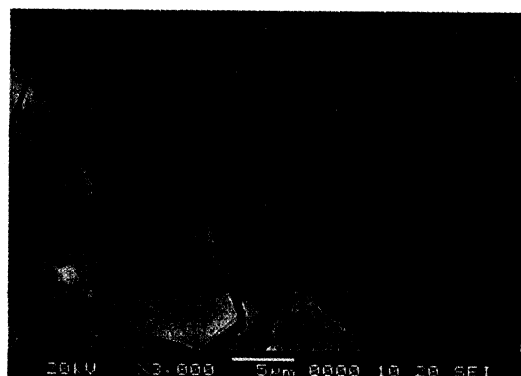


图 1 电流密度为  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  沉积膜表面的扫描电镜图

Fig.1 SEM micrograph of the deposited film surface (current density  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , deposition time  $1800 \text{ s}$ )

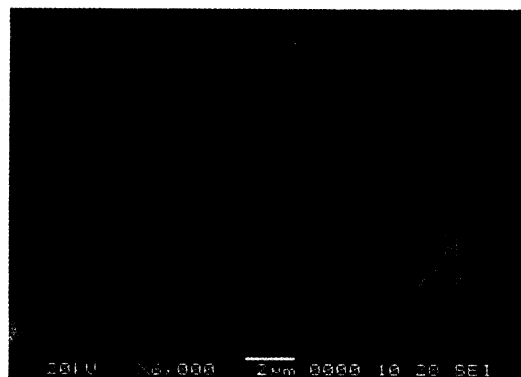


图 2 电流密度为  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  沉积膜表面的扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrograph of the deposited film surface (current density  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , deposition time  $1800 \text{ s}$ )

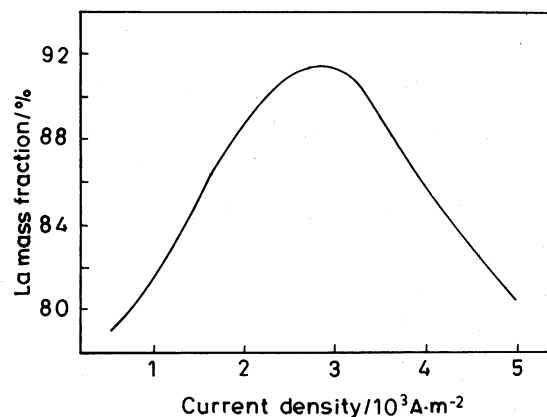


图 3 电流密度对稀土镧金属膜含量的影响

Fig.3 Influence of current density on the content of rare earth La film (pH 2, formamide content  $50\%$ , deposition time  $1800 \text{ s}$ )

镧的含量降低; 沉积液 pH 值为 2 时, 沉积膜的质量最好, 镧的含量最高, 而在较低和较高 pH 值时沉积膜均粗糙、疏松, 单质金属镧的含量降低 (图 4).

延长电沉积的时间使电沉积金属 La 的量增加 (表 1), 但是过长的沉积时间使镀液中的有效成分浓度降低, 不仅不能提高沉积膜中金属镧的含量, 反而使沉积膜的外观变得粗糙、疏松, 更易于氧化. 最佳的沉积时间是 1800 s.

加入甲酰胺使尿素-NaBr-KBr 体系的熔融温度降低, 呈现较好的流动状态, 使电沉积过程易于控制; 不加甲酰胺时, 尿素-NaBr-KBr 体系在 50~60 °C 才能熔融, 且粘度较大, 使阴极的极化作用降低, 沉积出的镀层粗糙、疏松. 随着甲酰胺的加入量增多, 熔融温度逐渐降低, 当甲酰胺的质量分数为 50% 时, 尿素-NaBr-KBr 体系在室温即呈现良好的流动状态, 有利于电沉积的进行 (表 2). 继续增加甲酰胺加入量对沉积膜上 La 的含量影响不大, 但却使尿素-NaBr-KBr 体系易于结晶, 不利于电沉积的进行.

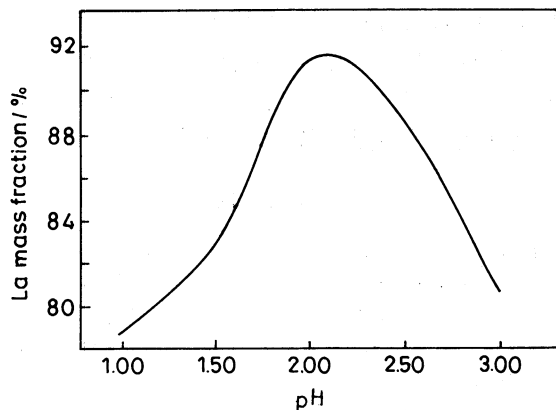


图 4 pH 值对稀土镧金属膜含量的影响

Fig.4 Influence of pH on the content of rare earth La film (current density  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , formamide content 50%, electrodeposition time 1800 s)

以上结果表明, 镀液的 pH 值为 2、镀液中甲酰胺的质量分数为 50%、电流密度为  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、沉积时间为 1800 s 是最适宜的电沉积条件.

La 和 Si 元素的电负性分别为 1.1 和 1.9, La 沉积在 Si 上形成了一定的 La-Si 键<sup>[11]</sup>. 根据电负性原理, 形成 La-Si 键导致 La(III) 的析出电位正移<sup>[3,12]</sup>, 使稀土金属 La 能够在 Si 基底上析出. 另一方面, 根据欠电位沉积理论, 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. 例如, 基体 Si 的电子逸出功为 4.92 eV, 沉积金属 La 的电子逸出功为 3.3 eV, 因而 La 可能在 Si 基体上产生欠电位沉积.

## 2.2 聚乙烯醇膜对沉积膜的保护作用

图 5 是涂覆聚乙烯醇保护的沉积膜的 X 射线衍射图谱, 衍射角  $2\theta = 34.22^\circ$ 、 $37.23^\circ$ 、 $63.73^\circ$  的三个衍射峰分别对应于  $\alpha$ -La 的 (100)、(002) 和 (110) 晶面衍射, 峰位置和强度与 PDF 卡的 No.043573 卡一致. 表明电沉积膜中的稀土金属 La 具有  $\alpha$  晶相. X 射线

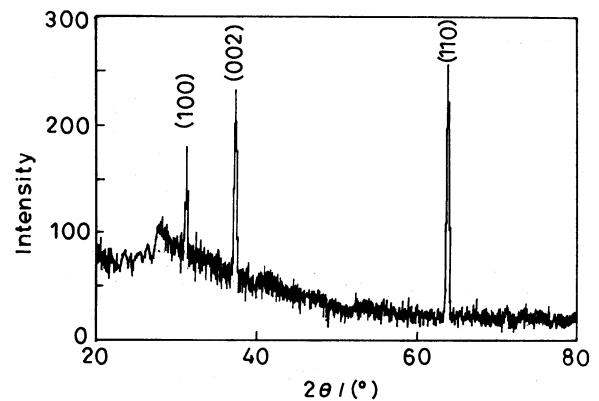


图 5 涂覆聚乙烯醇保护的沉积膜的 XRD 图

Fig.5 XRD diagram of the deposited film (pH 2, formamide content 50%, current density  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , deposition time 1800 s)

表 1 电沉积时间对沉积膜中金属镧含量的影响

Table 1 Influence of deposition time on the content (mass fraction/%) La in deposited film (current density  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , formamide content 50%)

| Electrodeposition time/s | 180   | 600   | 800   | 1200  | 1500  | 1800  | 2500  | 3600  |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| La content/%             | 72.15 | 77.37 | 81.78 | 85.36 | 89.67 | 91.35 | 88.67 | 85.13 |

表 2 甲酰胺含量对稀土镧金属膜含量的影响

Table 2 Influence of content (mass fraction) of formamide content in plated liquid on the content (mass fraction) of La in deposited film (current density  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , deposition time 1800 s)

| Formamide content/% | 0     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| La content/%        | 70.36 | 78.54 | 80.37 | 86.25 | 89.46 | 91.35 |

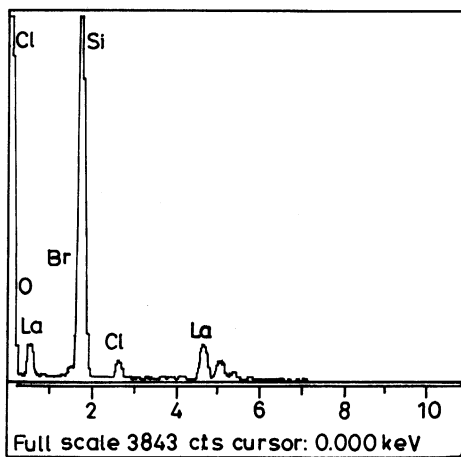


图6 没有涂覆聚乙烯醇保护的沉积膜的 X 射线能谱图

Fig.6 X-rays energy spectrum of deposited film (pH 2, formamide content 50%, current density  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , deposition time 1800 s)

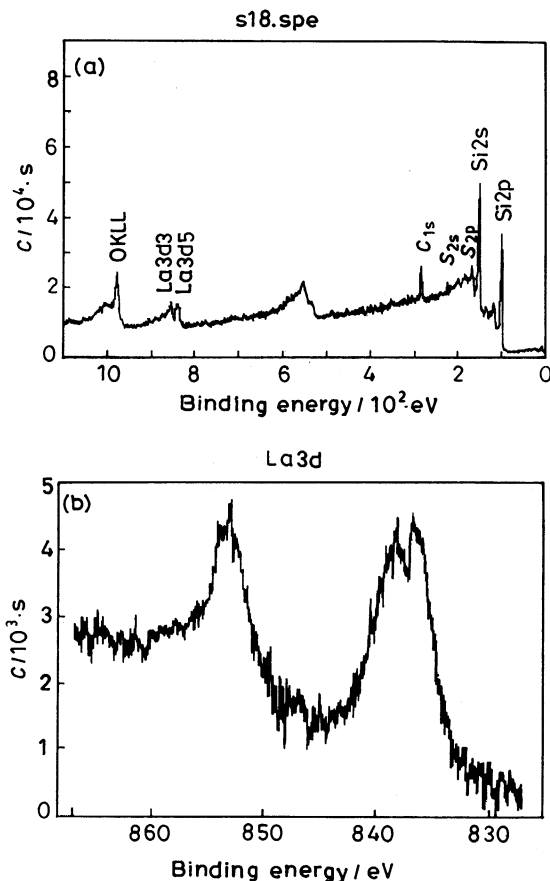


图7 沉积膜的 XPS 图

Fig.7 XPS diagram of the deposited film (a) whole spectrum, (b) XPS diagram of La in 3d field (pH 2, formamide content 50%, current density  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , deposition time 1800 s)

衍射分析未发现镧的氧化物峰,说明聚乙烯醇膜确实起到了防止沉积膜氧化的作用.

由于 X 射线能谱分析实验使用的沉积膜样品表面不能涂覆聚乙烯醇保护膜,样品在空气中暴露使其表面氧化.沉积膜中含有镧、氧化镧、氯、溴和硅等夹杂物(图6).少量的氯和溴(2%以下)的存在可能是由于发生了吸附,沉积膜中硅来源于硅基底.X 射线能谱分析结果表明,在镀液 pH 值 2,甲酰胺的含量为 50%,电流密度  $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,电沉积时间 1800 s 的条件下,沉积膜中稀土 La 的含量为 91%,O、Cl、Br 的含量分别为 6.8%,1.03% 和 0.82%.

在进行 XPS 分析时,沉积膜样品的表面也不能涂覆聚乙烯醇保护膜,因此在 XPS 图中除了 La3d、La4d 峰、La 的俄歇峰以及 C1s 峰、Si2s、Si2p 峰外,还有 O 的峰出现(图7a);在 835 eV 区域及 852 eV 区域内都出现了双峰,说明沉积膜中有  $\text{La}_2\text{O}_3$ (图7b).

### 3 结 论

在尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系中,于隔绝氧气的条件下恒电位电解,在硅基体上用电沉积方法制备出含有金属镧的沉积膜.在适当的沉积条件下,制备出的沉积膜均匀、致密、光滑,沉积膜中镧的含量为 91%.涂覆聚乙烯醇膜可以防止沉积膜氧化.

### 参 考 文 献

- ZENG Hanmin, Editor in Chief., *General Review of High Tech and Novel Materials* (Beijing, Science and Technology Press, 1993) p.123  
(曾汉民主编,高技术新材料要览(北京,中国科学技术出版社,1993) p.123)
- WANG Yu, HE Fengrong, LIU Guankun, TONG Yexiang, *Chinese Journal of Applied Chemistry.*, **19**(1), 88(2002)  
(王宇,何凤荣,刘冠昆,童叶翔,应用化学, **19**(1), 88(2002))
- WANG Yu, LIU Guankun, HE Fengrong, TONG Yexiang, *Acta. Phys. Chim. Sin.*, **17**(3), 206(2001)  
(王宇,刘冠昆,何凤荣,童叶翔,物理化学学报, **17**(3), 206(2001))
- S.J.Kayasth, *Radioanal Nucl. Chem.*, **173**(2), 351(1993)
- C.D.Lokhande, M.S.Jadhar, S.H.Pawar, *Metal Finishing*, **11**, 53(1998)
- WANG Hongzhi, YAO Suwei, ZHANG Weiguo, Sowjun Matsumura, *Chinese Journal of Material Research*, **17**(5), 505(2003)  
(王宏智,姚素薇,张卫国,松村宗顺,材料研究学报, **17**(5), 505(2003))
- LU Lizhu, LIN Hongwei, XIE Huiqin, *Chinese Journal of Material Research*, **5**, 6(2001)  
(卢立柱,贺泓巍,谢慧琴,材料研究学报, **5**, 6(2001))
- Tetsuya Tsuda, Toshiyuki Nohira, Yasuhiko Ito, *Electrochimica Acta.*, **46**, 1891(2001)
- Pushpendra Kumar, L.K.Malhotra, *Electrochimica Acta.*, **49**, 3355(2004)

- 10 YANG Qiqin, QIU Kairong, ZHU Derong, SHA Lichang, *Electrochemistry*, **1**(3), 274(1995)  
(杨绮琴, 丘开容, 朱德荣, 沙励嫦, *电化学*, **1**(3), 274(1995))
- 11 Linus Pauling, Translated by LU Jiayi, HUANG Yaozeng ZENG Guangzhi and CHEN Yuanzhu, *The Nature of the Chemical Bond* (3rd edition) (Shanghai, Science Press of Shanghai, 1981) p.35  
(鲍林著, 卢嘉锡, 黄耀曾, 曾广植, 陈元柱译校. 化学键的本质(第三版)[M] (上海, 上海科学技术出版社, 1981) p.35)
- 12 WANG Yu, LIU Guankun, TONG Yexiang, *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **19**(1), 54(2001)  
(王宇, 刘冠昆, 童叶翔, *中国稀土学报*, **19**(1), 54(2001))