

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.11.014

二氧化铈电沉积的研究进展

郝利峰^{1*}, 蒋泽文^{1,2}, 曹枫¹, 金建忠³, 稽兴林⁴, 傅斌²

(1. 湖州学院 理工学院, 浙江 湖州 313000; 2. 湖州中科绿色制造产业创新中心, 浙江 湖州 313000; 3. 湖州金业表面科技有限公司, 浙江 湖州 313000; 4. 浙江湖磨抛光磨具制造有限公司, 浙江 湖州 313000)

摘要: 二氧化铈属于面心立方晶体结构, 四面体间隙位置由阴离子填充。由于其物理化学性能较为特殊, 二氧化铈极易形成氧空位, CeO_2 薄膜作为镀锌钢板和铝合金的防腐涂层受到了广泛关注。论文对 CeO_2 电沉积工艺方法、沉积机理和成核生长方式进行回顾与总结, 归纳了多种电沉积法, 介绍和评述了碱化电沉积机理、三步反应机理和光助阳极电沉积的“空穴氧化”机理, 以期对未来相关科研工作的开展提供良好的支持。

关键词: CeO_2 ; 直流电沉积; 阴阳极同时沉积; 光助阳极电沉积; 机理; 研究进展

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Research Progress of Cerium Oxide Thin Films Prepared by Electrodeposition

HAO Lifeng^{1*}, JIANG Zewen^{1,2}, CAO Feng¹, JIN Jianzhong³, JI Xinglin⁴, FU Bin²

(1. School of Science and Engineering, Huzhou College, Huzhou 313000, China; 2. Huzhou Zhongke Green Manufacturing Industry Innovation Center, Huzhou 313000, China; 3. Huzhou Jinye Surface Technology Co., Ltd., Huzhou 313000, China; 4. Zhejiang Humo Polishing Grinder Manufacture Co., Ltd., Huzhou 313000, China))

Abstract: The cerium dioxide has a face-centered cubic crystal structure with tetrahedral interstitial positions filled by anions. Due to its special physical and chemical properties, ceria is easy to form oxygen vacancies, CeO_2 film has received extensive attention as an anticorrosive coating for galvanized steel sheets and aluminum alloys. The CeO_2 electrodeposition process, deposition mechanism and nucleation growth mode were reviewed and summarized. A variety of electrodeposition methods were summarized and the alkaline electrodeposition mechanism, three-step reaction mechanism, and “hole oxidation” mechanism for photo-assisted anode electrodeposition were introduced and commented in order to provide good reference for the development of related scientific researches in the future.

Keywords: CeO_2 ; direct current deposition; simultaneous cathode and anode electrodeposition; photo-assisted anodic electrodeposition; mechanism; research progress

收稿日期: 2021-12-20

修回日期: 2022-02-28

作者简介: 郝利峰(1977—), 男, 博士, 副教授, email: 02578@zjhu.edu.cn

基金项目: 湖州市公益性应用研究项目(2020GZ04); 2021年浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划(2021R431019); 浙江省教育厅 高等学校访问学者教师专业发展项目(FX2020050)

纳米金属氧化物二氧化铈(CeO_2)由于铈元素“外满内空”形态的电子结构,使其具有独特的摩擦学性能、磁学性能、力学性能、耐蚀性能以及光电性能^[1-7],在无机材料学、医学、精细化工、表面防腐等诸多领域都引起了广泛的关注和研究^[8-11]。当 CeO_2 晶体尺寸达到纳米级别时,材料的内部 CeO_2 颗粒之间的界面的数量和面积会大幅增加,界面效应会十分突出,进而大幅减少形成肖特基缺陷、弗伦克尔缺陷乃至发生晶界迁移的能量,导致材料不以化学计量生成、电子载体数量明显增加。

纳米 CeO_2 薄膜的表面性质能够极大影响其耐蚀性能、光电性能等,因此研究 CeO_2 纳米粒子的表面效应并进行实际应用的扩展探索是非常重要的发展方向^[12-14]。目前可以利用物理/化学气相沉积、溶胶-凝胶法、多弧离子镀^[15]等多种不同的方法来制备二氧化铈薄膜,但是这些方法存在设备要求高、生产成本低、批量生产困难、力学性能不稳定等缺点,难以实现纳米 CeO_2 薄膜的完美制备。

电沉积法被广泛认为是制备研究纳米 CeO_2 薄膜的最佳方法之一。因为:(1)电沉积工艺在电流作用下,可以在界面效应强的物质表面直接进行,许多规律可以在电化学和界面化学、胶体化学理论上找到具有相关性的模型,对其性能的调控也会更加方便;(2)电沉积工艺在环境友好的条件下适用于各种基体材料^[16-18];(3)电沉积工艺在室温下可以有效进行,容易进行大面积的制备,产物均匀沉积在电极表面形成薄膜,简单调整电化学参数就可以有效地控制薄膜的组成、形貌等^[19-21]。本论文系统总结了近年来利用电沉积方法制备 CeO_2 薄膜方面的研究,并对后续研究及发展方向提供了参考建议。

1 电沉积法

1.1 直流电沉积法

直流电沉积法可以分为阴极电沉积法和阳极电沉积法,这两种直流电沉积的沉积方式在 CeO_2 沉积方面应用非常广泛,近年来有学者研究为了解决沉积效率问题,使用了阴阳极同时沉积。

阴极电沉积法把工作电极作为阴极,把所要沉积的离子溶解到溶剂中,通过控制电化学参数和其他必要的实验条件如温度、pH值等,使一些易发生还原反应的分子以及原子团等在阴极表面还原并沉积,从而得到具有理想理化性质的薄膜。Hamlaoui

等^[22]利用阴极电沉积法在碳钢表面制备了二氧化铈薄膜,研究发现用阴极电沉积法制备出来的二氧化铈薄膜是针状的,该薄膜具有萤石结构并且尺寸在纳米级别,薄膜中铈含量达到了22%。但是在电沉积过程中,出现了一个微观状态下的裂纹网络,造成膜的破裂。Živković等^[23]在铝合金上制备了 CeO_2 薄膜,研究发现当电位为-1.4 V时可以产生薄且无裂纹的薄膜。短时间沉积形成的膜较薄、均匀性好,提高电势和延长时间都可以促进铈元素的沉积,从而生成较厚的膜。但是,即使短时间沉积,-1.6 V的电位也会导致沉积层形成裂纹、粘附性下降。

阳极电沉积最早是Teresa等^[24]在2003年提出的。阳极电沉积以阳极作为工作电极,在给定电压下,在阳极表面的活性位点上低价阳离子被氧化成高价阳离子,高价阳离子与斯特恩层内及斯特恩层附近的OH发生反应,生成氧化物薄膜。另一种方法是直接将阳极氧化成阳离子氧化物。在技术上前者更加成熟,应用起来也更加便利。通过目前文献发现阳极电沉积 CeO_2 薄膜开始成膜pH值最低为6.1,最佳成膜pH值范围为7~10、 Ce^{3+} 的配体络合常数过高不利于 CeO_2 薄膜沉积,阳极沉积电位为+0.5 V,恒定电流的阳极电沉积过程制备的 CeO_2 薄膜具有表面均匀、与基体结合良好等优点,与James^[25]所提出的“电位~pH”理论研究结果吻合度较高。浙江大学杨洋^[26]通过对阳极电沉积的研究发现沉积二氧化铈薄膜的最佳工艺条件为:镀液温度50℃、沉积电位0.8 V、乙醇含量10%(V/V)、pH=6.20;所制备得到的薄膜组成并不是化学计量的 CeO_2 ,而是 $\text{CeO}_{1.90}$,其研究还发现水参与了 CeO_2 薄膜的生成,是该过程的必需物,但是镀液中过高的乙醇含量则不利于获得致密的 CeO_2 薄膜。

浙江大学张昭团队^[27-28]系统研究了负电位对阴阳极同时沉积二氧化铈薄膜的表面形貌、微观结构以及其他物理化学性能的影响。利用基础镀液:0.05 mol·L⁻¹ Ce(NO₃)₃·6H₂O, 0.1 mol·L⁻¹ CH₃COONH₄,在镀液温度50℃,沉积时间60 min工艺条件下,以316L不锈钢(SS)或氧化铟锡(ITO)导电玻璃为基底沉积了 CeO_2 ,研究发现最合适的沉积电位范围为-0.45~-65 V,沉积完成后阴极一端薄膜呈现出层状结构,表面出现了团聚和线、面缺陷。在-0.45~-0.65 V的范围内,随着施加电位的增加,薄膜的厚度、应力和电阻率等参数均有上升,电位的

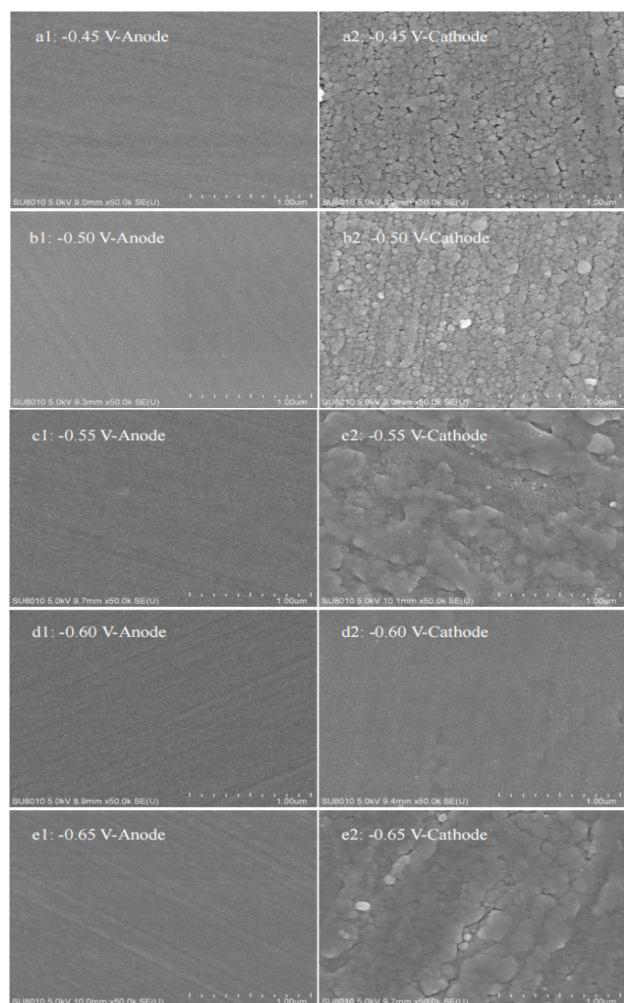


图1 不同电位条件下,阳极(左侧)和阴极(右侧) CeO_2 薄膜的SEM图

Fig. 1 SEM images of the cerium oxide films deposited on the anode (left) and cathode (right) at different potentials

增加对阳极膜的表面形貌没有明显的影响,其表面特征是连续光滑且几乎不存在裂纹,如图1是阴阳极同时沉积不同电位条件下,阳极(左侧)和阴极(右侧) CeO_2 薄膜的SEM图,可以很明显的看到阴阳极同时沉积时,阳极膜几乎没有裂纹的存在,阴极膜在 -0.60 V 时的光滑度最好。薄膜的薄厚程度、结晶性能以及颗粒的尺寸均随着施加电位的增加而略有下降,值得注意的是,相比于单电极的沉积,阴阳极同时沉积所制备出的薄膜三价铈离子的含量有所上升。

1.2 光助直流电沉积

目前通过阳极电沉积所制备出的 CeO_2 薄膜厚度通常较薄,难以满足实际应用的需求,主要原因是

纯 CeO_2 的导电性较低、游离态的电子数量较低。而通过外界光照激发,可以提高电子跃迁的几率,从而提高 CeO_2 的导电性,进而沉积出较为完整的薄膜。Kamada等^[19]研究发现可以通过吸收波长小于 400 nm 的光间接地将 O^{2-} 的 2p 轨道上的电子转移到 Ce^{3+} 的 4f 空轨道上,高能光照可以产生空穴-电子对、增强 CeO_2 的导电性,促进 CeO_2 的沉积,这也证明了光助直流 CeO_2 电沉积的可行性。现在研究光助直流电沉积的主要是日本九州大学的Kamada课题组和中国浙江大学的张昭课题组。

浙江大学张昭课题组^[26]采用X-射线多晶衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)、X-射线光电子能谱仪(XPS)研究发现利用乙醇空穴捕获剂,光照条件下产生的空穴可以提高二氧化铈薄膜的生长厚度、同时还可以改善薄膜的结晶性,且随着紫外光波长的减小薄膜的厚度和二氧化铈的结晶性有所增加。杨雨萌^[27-28]发现光生电子可以大幅度提高 CeO_2 薄膜的电化学活性,加速阴极反应,进而加速 CeO_2 薄膜的阳极沉积。光生空穴($\text{h}+\text{vb}$)总是伴随着光生电子($\text{e}-\text{cb}$)产生,光生电子的产生会降低电极的润湿性,降低阳极极化现象,对溶液的电阻率也有一定的降低作用。同时发现镀液中乙醇含量的提高有助于光助阳极沉积 CeO_2 质量的提升。当乙醇的含量从 0% 提高到 70% ,薄膜的厚度随之增加了约 $1/4$,颗粒尺寸也增加了约 $1/4$,而 Ce(III) 含量有略微的降低。晋通正等^[29]研究了溶解氧和光的波长对 CeO_2 沉积的影响,发现沉积速率会随着波长的增加而逐渐减小,波长的变化对 CeO_2 薄膜表面形貌的影响很小。 O_2 不利于形成均匀的 CeO_2 薄膜,当镀液中含有过多的溶解氧时,氧气作为电子捕获剂会捕获光生电子,抑制光生空穴的生成,进而抑制阳极的沉积速率。图2是不同波长条件下电流密度随沉积时间的变化趋势图。由于电流密度和沉积速度呈正比、与沉积时间呈反比,从图中可以看出,白光条件下沉积电流密度最大,且沉积速率会随着波长的增加而减小。随着时间的延长, 254 nm 和 365 nm 波长条件下的电流密度趋于一致,这一结果说明沉积速率也趋于一致。 415 nm 的波长无法将电子从导带激发到价带,电流密度小,沉积速率慢。

1.3 复合电沉积法

复合电沉积法是在普通镀液中悬浮一些不溶性的固体细微颗粒,这些颗粒可以是有机物、无机物、

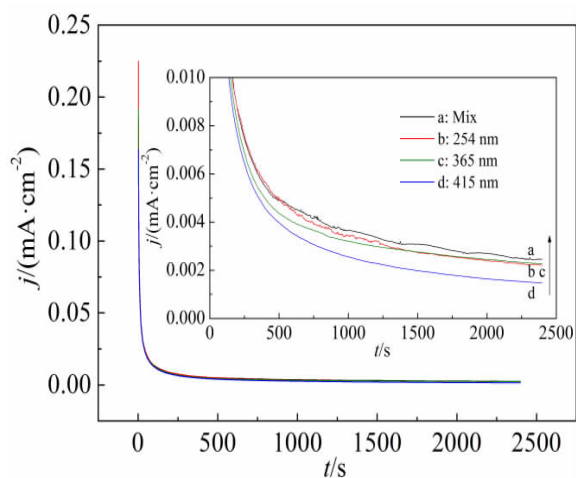


图 2 不同波长条件下电流密度随沉积时间的变化

Fig. 2 Variation of current density with deposition time under different wavelength conditions

金属等。当金属离子在阴极还原的时候,这些细微颗粒将会被电极吸附以及被沉积金属包覆,达到与金属共沉积的效果。复合电沉积近年来发展比较迅速,在电沉积复合镀层工艺方面已发展到多元复合镀、梯度复合镀,也会掺杂一些尺寸更加微小的纳米颗粒。同时,在镀层中引入稀土化合物的方法也逐渐发展和应用起来^[30-33]。

Nemes等^[34]以 ZnCl_2 为Zn源,以 CeO_2 为掺杂颗粒,通过脉冲电沉积在碳钢表面成功制备了 Zn-CeO_2 薄膜,沉积时脉冲的占空比为50%,最大电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,发现采用脉冲电沉积制备的薄膜,即使含有微小的团聚的铈纳米颗粒,也会增加显微硬度,并能够强化锌的耐腐蚀性。研究表明,控制脉冲电流状态比直流方法的电共沉积过程更好,提供更紧凑的沉积,具有更好的防腐性能。Li等^[35]利用脉冲电沉积,以 NiSO_4 和 NiCl_2 为Ni源,以 ZrO_2 和Co为Zr源和Co源, CeO_2 为掺杂颗粒,在 $\text{pH}=4.2 \pm 0.1$ 的条件下成功制备了 CeO_2 掺杂的 Ni-Co-ZrO_2 纳米复合镀层,发现脉冲的占空比为30%,最大电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时镀层的耐腐蚀性最强。Li等^[36]在钢板上沉积了 $\text{Ni-W-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 复合镀层,镀液成分为 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.001 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SDS}$ 、 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZrO}_2$ 和 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CeO}_2$ 纳米颗粒。沉积时脉冲的占空比为30%~50%,最大电流密度为 $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,制得的镀层

具有良好的耐磨性和耐蚀性。

沉积 Zn-Ce 复合镀层和 $\text{Ni-Ce-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 复合镀层时,最佳的电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,而 $\text{Ni-W-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 的最佳电流密度为 $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,并且三者的脉冲的占空比均为30%~50%,说明沉积时脉冲的占空比对沉积影响不大,所需的电流密度与沉积的元素的质量数呈正比,直接添加氧化物纳米颗粒对沉积所需电流密度影响不大。

Yao等^[37]利用反向脉冲电沉积,在25 Hz的反向脉冲频率,80%的反向占空比, $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的反向脉冲电流密度的条件下,在含有氧化铈纳米颗粒的硝酸铅溶液中制备了 $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 纳米复合电极,研究结果表明反向脉冲电沉积有利于提高氧化铈纳米颗粒的含量,减小了 $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 纳米复合电极的粒度尺寸。反向脉冲电沉积与脉冲电沉积相比,反向脉冲的占空比更小、电流密度更高,能够在孔道中迅速地沉积镀层,这是反向电流的性质决定的,但是反向脉冲波的持续时间比普通脉冲波要短得多,这也是限制反向脉冲电沉积发展的原因之一。

复合电沉积法制备的 CeO_2 薄膜与上述两种方法制备的薄膜中,铈的沉积形式有所不同,复合电沉积法将纳米氧化铈颗粒在电化学过程中被沉积,而上述前面两种方法中纳米氧化铈在电沉积过程中直接原位形成。

值得注意的是,近年来Loïc Exbrayat等^[38]已经进行了原位复合电沉积的探索工作,并且取得了一定的成效。利用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HN}_4\text{Cl}$ 、 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 和 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CeCl}_3$ 组成的镀液,在电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、温度为 30°C 、 $\text{pH}=6.2$ 的条件下成功制备了 Zn-Ce 复合镀层,所得镀层具有良好的耐蚀性。

2 电沉积机理

2.1 碱化电沉积机理

在研究 CeO_2 的阴极沉积机理时,Switzer^[39]在1987年首先提出了“碱化电沉积机理”,又称“碱生机理”。该机理认为^[22,40-43]:电化学过程首先在工作电极上发生还原,产生氢氧根离子(OH^-)。然后,在工作电极附近产生的 OH^- 离子与 Ce^{3+} 反应并形成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$,随后三价铈离子在一些具有氧化性的物质的作用下生成 CeO_2 ,如图3所示,是碱化电沉积机理示意图。

实验发现当 $<0.4 \text{ V}$ 时,样品上几乎没有铈元素

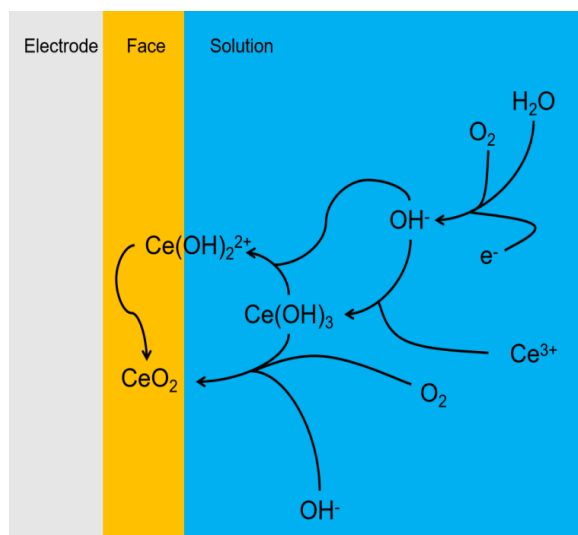
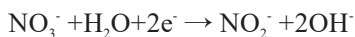
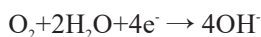
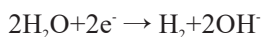


图3 碱化电沉积机理示意图

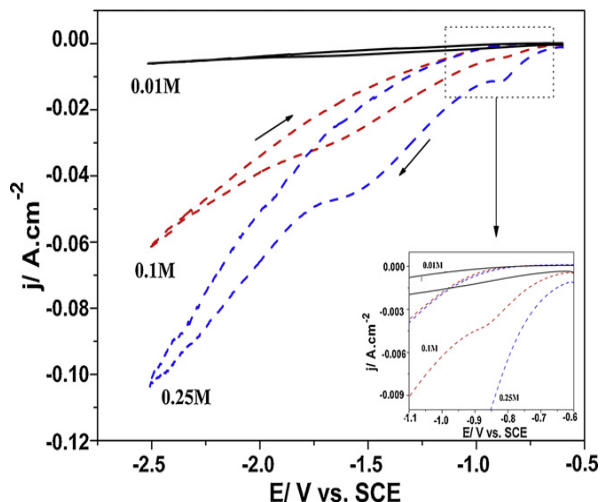
Fig. 3 Schematic diagram of alkalization electrodeposition mechanism

的氧化物,这再次证实了阴极沉积过程中“碱化电沉积”机理是正确的^[22]。当析氢反应较弱时,体系是无法产生足够的OH⁻来进行CeO₂薄膜的沉积。值得注意的是,生成OH⁻的途径有很多种。阴极电沉积中,溶液中的NO₃⁻、H₂O等物质都会在电极表面上与电子一起参加还原反应生成OH⁻,之后OH⁻和与溶液中含金属离子的物质(如金属离子或者是金属离子的络合物等)发生反应,生成金属氢氧化物,最后金属氢氧化物失去水形成氧化物薄膜。以下是生成OH⁻的反应式:



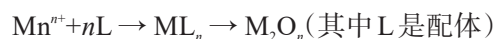
值得注意的是,Hamlaoui等^[22]利用碱化电沉积机理成功解释了0.1 mol/L Ce³⁺硝酸盐溶液循环伏安曲线弱峰。如图4所示是室温下对不同浓度的Ce³⁺的无涂层钢进行循环伏安图,循环伏安曲线表明,在反向扫描过程中存在迟滞现象,也就是说电极表面的阴极极化进程在一定程度上被改变,特别是在浓度更高的溶液中这种现象更明显。此时测量0.01、0.10、0.25 mol/L的pH分别为4.5、3.8、3.3,可见随着浓度的增加,溶液pH值降低。因此,2H₂O+O₂+4e⁻→4OH⁻反应对应的热力学势应为-1.06、-1.01和-0.96 V/SCE。同时,Maria Dronova等^[44]也利用碱化电沉积机理成功解释了CeO₂的形成,并且还发现

CeO₂和Ce(OH)₃的沉积温度均超过40℃,而只有氧化铈是在较高的温度下通过形成中间物种Ce(OH)₂²⁺而形成的。

图4 在室温下对不同浓度的Ce³⁺的无涂层钢进行循环伏安图^[22]Fig. 4 Cyclic voltammograms of uncoated steel with different concentrations of Ce³⁺ at room temperature^[22]

2.2 三步反应机理

在研究CeO₂阳极电沉积机理时,Teresa等^[24]在2003年首先提出了三步反应机理。该机理认为第一步:溶液中的配体离子L与三价铈离子之间通过络合作用发生反应形成络合物。络合反应可以提升三价铈离子在溶液中的稳定性,同时还能保证溶液中一定的自由三价铈离子浓度,具体反应如下:



第二步,该络合物在阳极表面发生解离,最终生成氧化物,同时大量自由的三价铈离子在阳极表面发生氧化反应并生成Ce(OH)₂²⁺;第三步,Ce(OH)₂²⁺在OH⁻的作用下完成阳极成膜过程。此时,需要维持溶液的pH值在一定范围内,以防金属离子或者络合物参与其他反应而导致金属离子浓度下降,进而导致电沉积效率下降、沉积层的形貌发生改变等多种问题。

Kulp等^[45]进一步研究发现三步反应机理随着施加电位的变化,反应历程有所不同。当施加低电位时,Ce³⁺可以直接被氧化为CeO₂,当电位较高且pH值大约在6.1以下时,遵循新三步反应机理,其中第一步与三步反应机理相同,第二步是H₂O分解成

O_2 和 H^+ , 第三步是 Ce(III) 被 O_2 氧化成 CeO_2 。

对阳极电沉积反应机理, 众多学者对其过程尚有不同的解释, 还需要更加深入研究。

2.3 光助阳极电沉积机理

国内外通过直流电沉积制备出来的二氧化铈薄膜较薄, 主要原因是 CeO_2 的导电性能较低^[40, 46]。Kamada 等^[47]提出了光助阳极电沉积的可能机理, CeO_2 薄膜表面微晶的价带中能够产生具有较强的活性空穴, 将阳极表面的 Ce^{3+} 离子氧化成 +4 价, 我们暂且将其称为“空穴氧化”机理。其机理可用下列方程式表示:

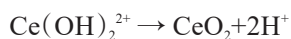
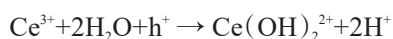


图 5 是“空穴氧化”机理示意图。

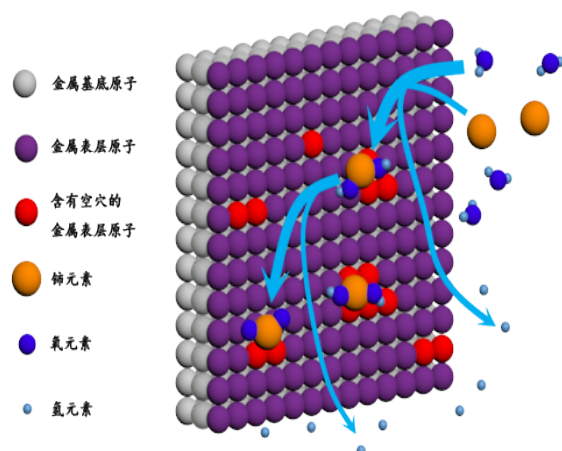


图 5 “空穴氧化”机理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the mechanism of "hole oxidation"

Kamada 等^[47]发现在含 Ce^{3+} 离子的镀液中, 存在光氧化剂 NO_3^- 时, NO_3^- 的光解可产生 $\cdot\text{NO}_2$ 和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。随后, 两个 $\cdot\text{NO}_2$ 自由基结合生成 N_2O_4 , 而 N_2O_4 接着分解为 NO_2 和 NO_3^- 。产生的 $\cdot\text{OH}$ 接收 Ce^{3+} 的 4f 轨道电子, 随后将 Ce^{3+} 氧化, 生成正四价的 Ce(OH)_2^{2+} , 紧接着 Ce(OH)_2^{2+} 通过化学过程转化为中间物 Ce(OH)_4 , 最后脱水过程生成 CeO_2 。了解以上分析过程后可以知道, 光氧化剂有助于利用光照将 Ce^{3+} 氧化生成 CeO_2 纳米颗粒。但是 Kamada 等所提出的“空穴氧化机理”只考虑了光生空穴具有较强的反应性, 能够将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} , 尚有其他许

多影响因素没有考虑完全, 这使“空穴氧化”机理存在争议。如并未考虑光生电子可以在一定程度上提升 CeO_2 电化学活性的因素、也没有考虑外加电压对 CeO_2 生长的协同影响。

在 20 世纪 50 年代至 60 年代就有其他学者从晶粒成核生长的方向进行了电沉积机理分析, 并且提出了许多描述电流暂态曲线的数学模型, 促进了电沉积成核生长理论的完善^[48-53]。浙江大学张昭课题组^[26-27]从晶粒成核生长的方向做了很多关于阳极电沉积、光助阳极电沉积机理的研究工作。通过计时安培法、CV 等电化学测试方法、SEM 和 AFM 等材料表征方法研究了 316L 不锈钢基体上阳极电沉积二氧化铈的过程。结果显示整个沉积过程的初始部分大致可分为两小部分: 当 $t < 0.2 \text{ s}$ 时, 成核生长机理主要是 2D 瞬时成核/生长和 2D 连续成核/生长, 可以观察到 316L 不锈钢表面上均匀离散地分布着大的扁平颗粒映证了这一观点。当 $t \geq 0.2 \text{ s}$ 时, 尺寸小且大小均匀的晶粒代替较大的颗粒均匀分布在基体表面上, 可能是由于在早期生成的 CeO_2 薄膜由于导电性差, 改变了电极的界面性能, 导致较高的沉积过电位, 进而改变了沉积机理, 这时成核生长机理变成了 3D 瞬时成核。采用电化学手段研究了 CeO_2 的阳极电沉积, 发现 CeO_2 的阳极成膜受电荷转移控制, 且遵循二维层状生长机制; CeO_2 的阳极沉积过程在高电流密度控制下主要遵循瞬时成核、连续生长机制, 在低电流密度控制下则主要遵循连续成核、连续生长机制。

“空穴氧化”机理存在一定的正确性, 但是现有的实验数据和结论并不能完全证明该机理的正确性。因此, 目前关于 CeO_2 的光助阳极电沉积机理并没有一个统一的、完备的理论去解释。

综上所述, 无论是阴极电沉积的碱化电沉积机理, 还是阳极电沉积的三步反应机理、新三步反应机理, 抑或是光助电沉积的空穴氧化机理, 都没有离开 OH 的生成和铈氢氧化物作为中间产物。其次, 阴极电沉积由于阴极附近能够聚集大量电子, 生成 OH 的机会也就更多, 阳极电沉积阳极失去电子, Ce 元素更容易从 +3 价向 +4 价转换, 这也造成了阳极电沉积有直接将 Ce^{3+} 氧化为 CeO_2 的可能性。空穴可以暂时储存电子, 为 H_2O 的分解和 OH 与 Ce^{3+} 的结合造就了更低的能垒。电沉积成核生长理论优势在于沉积过程可以比较简单地简化为数学公式, 劣势在

于对不同沉积环境复杂性的考虑不够全面,相比于从化学角度解释的碱生理理、三步反应机理、“光生空穴”等机理来说易于计算但是更易失真。

3 总结与展望

对近年来 CeO_2 电沉积工艺方法、沉积机理以及成核生长方式等方面的研究进行了回顾概述。直流电沉积工艺已经相对比较成熟,但是机理方面研究仍有部分地方需要完善,对于阴极电沉积机理部分,虽然碱化电沉积机理已经有一些证据表明该理论的可靠性,但是尚未有直接证据证明在沉积过程中生成了 $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $\text{Ce}(\text{OH})_3$,仅仅依靠“表面无铈元素的氧化物”还不足以说明碱化电沉积机理完全的正确性,如果能通过表面分析技术证明沉积过程中存在 $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $\text{Ce}(\text{OH})_3$,碱化电沉积机理将会得到进一步完善,不过要注意其他因素的干扰,因为三步反应机理中也存在 $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ 。三步反应机理部分尚未有统一论,需要更多的证据来表明反应机理,可以进一步从动力学方面考察机理。“空穴氧化”机理研究较少,因为光助电沉积尚未成为研究热点,在这方面的工作还较为欠缺。复合电沉积和脉冲电沉积对于制备高精度膜有较好的效果。超声电沉积和光助直流电沉积都属于外加能量式的沉积方式,可以改善 CeO_2 导电能力差的问题,使沉积出来的膜有更好的性能。传统的直流沉积方式虽然已经成熟,但是真正性能优良的 CeO_2 薄膜仍需要多种沉积方式复合使用。

参考文献

- [1] He Q, Li A L, Guo Y C, et al. Tribological properties of nanometer cerium oxide as additives in lithium grease[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(2): 209-214.
- [2] Kumar A, Babu S, Dasgupta A, et al. Enhancing the dual magnetic and optical properties of co-doped cerium oxide nanostructures[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(125): 103465-103473.
- [3] Tuller H L. Ionic conduction in nanocrystalline materials[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 131(1): 143-157.
- [4] Tsunekawa S, Sahara R, Kawazoe Y, et al. Origin of the blue shift in ultraviolet absorption spectra of nanocrystalline CeO_{2-x} particles[J]. *Materials Transactions, JIM*, 2000, 41(8): 1104-1107.
- [5] Trovarelli A, De Leitenburg C, Boaro M, et al. The utilization of ceria in industrial catalysis[J]. *Catalysis Today*, 1999, 50(2): 353-367.
- [6] Zhou F, Zhao X M, Xu H, et al. CeO_2 spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(4): 1651-1657.
- [7] Chen H I, Chang H Y. Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation[J]. *Solid State Communications*, 2005, 133(9): 593-598.
- [8] Cho Y J, Jang H M, Lee K S, et al. Direct growth of cerium oxide nanorods on diverse substrates for superhydrophobicity and corrosion resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 340: 96-101.
- [9] Ishizaki T, Masuda Y, Sakamoto M. Corrosion resistance and durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film and fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2011, 27(8): 4780-4788.
- [10] Ma L, Wang, X Wang, J, et al. Graphene oxide-cerium oxide hybrids for enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of epoxy coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(16): 10108-10123.
- [11] Ivanov Vladimir K, Shcherbakov A B, Usatenko A V. Structure-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2009, 78(9): 855-871.
- [12] Chu D, Masuda Y, Ohji T, et al. Room-temperature synthesis and characterization of porous CeO_2 thin films[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2012, 209(1): 139-142.
- [13] Strandwitz N C, Stucky G D. Hollow microporous cerium oxide spheres templated by colloidal silica[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19): 4577-4582.
- [14] Yamaguchi I, Watanabe M, Shinagawa T, et al. Preparation of core/shell and hollow nanostructures of cerium oxide by electrodeposition on a polystyrene sphere template[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2009, 1(5): 1070-1075.
- [15] 魏东博, 张平则, 赵瑞博, 等. NiCrAlSi/CeO_2 掺杂 YSZ 热障涂层及其制备方法: 中国, CN109207917B[P]. 2020-8-4.
- [16] Yoshimura M, Suchanek W. *In situ* fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials by soft solution processing[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 98(3): 197-208.

- [17] Yoshimura M. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(4): 796-802.
- [18] Therese G H A, Kamath P V. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(5): 1195-1204.
- [19] Kamada K, Higashikawa K, Inada M, et al. Photoassisted anodic electrodeposition of ceria thin films[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(39): 14508-14513.
- [20] Yang Y, Yang Y, Du X, et al. Influences of the main anodic electroplating parameters on cerium oxide films[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 330-336.
- [21] Yang Y, Yang Y, An C, et al. The composition-dependent color evolution of anodic electrodeposited cerium oxide thin film[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(12): 644-650.
- [22] Hamlaoui Y, Pedraza F, Remazeilles C, et al. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions Part I. electrochemical and analytical characterisation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2): 650-657.
- [23] Živković Lj S, Popić J P, Jegdić B V, et al. Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: effect of deposition potential[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 240: 327-335.
- [24] Teresa D G, Wang A Q. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films II. Mechanism studies[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (9): C621-C624.
- [25] James A F. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions[M]. New York: National Association of Corrosion, 1974.
- [26] 杨洋. 纳米结构 CeO₂ 薄膜的阳极电沉积机制及其光辅助生长研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [27] 杨雨萌. 纳米结构 CeO₂ 薄膜的电沉积机制及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [28] Yang Y M, Du X Q, Yi C X, et al. Structural, optical and electrical properties of CeO₂ thin films simultaneously prepared by anodic and cathodic electrodeposition[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 11(3): 208-223.
- [29] 晋通正, 杨雨萌, 范圣慧, 等. 溶解氧及波长对光助阳极沉积 CeO₂ 薄膜的影响[J]. *电化学*, 2020, 26(6): 868-875.
- [30] Li X H, Pletcher D, Walsh F C. Electrodeposited lead dioxide coatings[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40 (7): 3879-3894.
- [31] Wang Q. Preparation and properties of nano-CeO₂/Zn composites[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17: 622-625.
- [32] Que T L, Li J. Studies of the preparation of nanocomposites based on MoO₃ and its electrochemical performance [J]. *Chemical Research and Application*, 2012, 24 (7): 1069-1074.
- [33] 杜重麟. 纳米 CeO₂ 对 Pb-WC-CeO₂ 复合镀层结构及耐腐蚀性的影响[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(7): 1089-1094.
- [34] Nemes L, Patrick Ioan, Lekka M, et al. Influence of the electrodeposition current regime on the corrosion resistance of Zn-CeO₂ nanocomposite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 252: 102-107.
- [35] Li B S, Zhang W W. Synthesis of Ni-Co-ZrO₂ nanocomposites doped with ceria particles via electrodeposition as highly protective coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153158-153170.
- [36] Li B S, Zhang W W, Mei T Y, et al. Influence of zirconia and ceria nanoparticles on structure and properties of electrodeposited Ni-W nanocomposites[J]. *Composite Structures*, 2020, 235: 111773-111782.
- [37] Yao Y W, Dong H S, Jiao L M, et al. Preparation and electrocatalytic property of PbO₂-CeO₂ nanocomposite electrodes by pulse reverse electrodeposition methods[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(5): 179-184.
- [38] Loïc E, Juan C. Synthesis of Zn-ceria nanocomposite coatings from particle-free aqueous bath in a one electrodeposition step process[J]. *Colloids and Interface Science Communications*, 2018, 25: 31-35.
- [39] Switzer J A. Electrochemical synthesis of ceramic films and powders[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1987, 66: 1521-1525.
- [40] Wang A Q, Golden T D. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films I. Formation of crystalline thin films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(9): C616-C620.
- [41] Lair V, Ringuedé A, Vermaut P, et al. Synthesis and characterization of cerium oxide by electrochemical methods[J]. *Physica Status Solidi (C)*, 2008, 5(11): 3492-3495.
- [42] Arenas M A, De Damborenea J J. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(24): 3693-3698.

- [43] Stefanov P, Atanasova G, Stoychev D, et al. Electrochemical deposition of CeO_2 on ZrO_2 and Al_2O_3 thin films formed on stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180: 446-449.
- [44] Maria D, Virginie L, Philippe V, et al. Study of ceria thin films prepared via electrochemical deposition : role of selected electrochemical parameters on growth kinetics [J]. *Thin Solid Films*, 2019, 693: 137674.
- [45] Kulp E A, Limmer S J, Bohannon E W, et al. Electrodeposition of nanometer-thick ceria films by oxidation of cerium (III) -acetate[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178 (11-12): 749-757.
- [46] Kamada K, Higashikawa K, Inada M, et al. Photoassisted anodic electrodeposition of ceria thin films[J]. *Journal of Physical Chemistry (C)*, 2007, 111(39): 14508-14513.
- [47] Kamada K, Horiguchi K, Hyodo T, et al. Photochemical synthesis of monodispersed ceria nanocrystals in simple cerium nitrate solution without additives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11: 1202-1207.
- [48] 李强, 辜敏, 鲜晓红. 铜电结晶的研究进展[J]. *化学进展*, 2008, 20(4): 483-490.
- [49] Armstrong R D, Harrison J A. Two-dimensional nucleation in electrocrystallization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, 116(3): 328-331.
- [50] Fleischmann M, Thirsk H R. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 1959, 1(2-3): 146-160.
- [51] Bewick A, Fleischmann M, Thirsk H R. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1962, 58: 2200-2216.
- [52] Astley D J, Harrison J A, Thirsk H R. Electrocrystallization of mercury, silver and palladium[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1968, 64: 192-201.
- [53] Armstrong R D, Fleischmann M, Thirsk H R. The anodic behaviour of mercury in hydroxide ion solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1966, 11(3): 208-223.