

阳极氧化 ZrO_2 纳米管阵列的制备及其生长机制

曹华珍, 尹意淳, 郑国渠

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘要: 在含 NH_4F 的聚乙二醇(PEG-200)电解液中通过阳极氧化制备高度有序的二氧化锆纳米管阵列(ZrO_2 -NTs)。考察氧化电压、氧化时间以及电解液水含量对 ZrO_2 -NTs 形貌的影响, 并讨论其生长机制, 采用等效电路 $R_s(Q_pR_p)(Q_dR_c)$ 对 ZrO_2 -NTs 的电化学阻抗谱进行拟合。结果表明, 在该体系中 ZrO_2 -NTs 的形成包括氧化、水解形核以及膜溶解过程, 氧化电压、氧化时间以及电解液水含量是影响 ZrO_2 -NTs 生长的重要因素, 在含 1.0% NH_4F (质量分数)和 5% H_2O (体积分数)的 PEG-200 电解液中, 20 V 电压下氧化 3 h 可制备得到管径为 100~120 nm 的 ZrO_2 -NTs。电化学阻抗谱分析结果表明, ZrO_2 膜层的界面电荷转移电阻较大。

关键词: ZrO_2 纳米管阵列; 聚乙二醇; 阳极氧化; 生长机制

中图分类号: TQ153.6

文献标志码: A

Preparation and growth mechanism of anodic ZrO_2 nanotube arrays

CAO Hua-zhen, YIN Yi-chun, ZHENG Guo-qu

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou 310014, China)

Abstract: Highly ordered ZrO_2 nanotube arrays (ZrO_2 -NTs) were prepared by anodic oxidation in PEG-200 electrolyte containing NH_4F . The effects of oxidation voltage, oxidation time and water content of the electrolyte on the morphology and structure of ZrO_2 -NTs were investigated intensively. Furthermore, the growth mechanism of ZrO_2 -NTs in PEG-200 electrolyte was discussed. Equivalent circuit model $R_s(Q_pR_p)(Q_dR_c)$ was used to analyze the electrochemical impedance of ZrO_2 -NTs. The results show that the formation of ZrO_2 -NTs in this system experiences oxidation, hydrolysis-nucleation and oxide film dissolution processes. The oxidation voltage, oxidation time and water content in the electrolyte are important factors on the growth of ZrO_2 -NTs. Highly ordered ZrO_2 -NTs with tube diameters arranging from 100 to 120 nm can be obtained in PEG-200 containing 1.0% NH_4F (mass fraction) and 5% H_2O (volume fraction) at potential of 20 V for 3 h. The impedance analysis results indicate that the interface charge transfer resistance of the ZrO_2 film is large.

Key words: ZrO_2 nanotube array; polyethylene glycol; anodic oxidation; growth mechanism

二氧化锆(ZrO_2)由于具有优异的热稳定性、机械强度、耐腐蚀性和良好的生物相容性^[1-3], 近年来引起了学者的广泛关注并进行研究, 已在催化剂及其载体^[4-5]、传感器^[6]、固体燃料电池^[7]和生物移植^[3]等方面取得了广泛应用。

阳极氧化制备自组装纳米管阵列的方法简单、高

效, 通过控制电解液组成和阳极氧化工艺条件等可以有效地控制纳米管的形貌结构和膜层厚度。已有报道采用阳极氧化法制备得到排列规则、孔径可调的 ZrO_2 纳米管阵列^[8-9], 然而, 有关阳极氧化 ZrO_2 -NTs 的生长机制却鲜有报道。本文作者采用含 NH_4F 的 PEG-200 电解液对金属锆进行阳极氧化, 系统考察氧

化电压、氧化时间和电解液水含量对 ZrO_2 纳米管生长的影响,进而揭示该体系中 ZrO_2 纳米管的生长规律,并借助电化学阻抗谱分析阳极氧化 ZrO_2 的膜层结构与特征。

1 实验

金属铅片(纯度 $\geq 99.7\%$, $20\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)经 1~5 号金相砂纸打磨至表面无划痕,在丙酮和无水乙醇中超声除油 5 min,然后置于 $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:4:2)混合液中抛光至镜面,清洗干净、吹干。处理后的铅片用铜导线引出,环氧树脂密封,裸露面积为 $1\text{ cm}^2(1\text{ cm} \times 1\text{ cm})$ 。

阳极氧化采用两电极体系,铅片为阳极,石墨为阴极,电极间距保持在 5 cm。电解液为含 1.0% NH_4F (质量分数)和少量 H_2O 的 PEG-200 溶液,氧化电压 10~30 V,氧化时间 0.5~3 h。阳极氧化过程在磁力搅拌作用下进行,以保证槽内温度均匀。氧化过程中电流-时间曲线用电脑连接数字万用表(UNI-T, UT61E)记录。氧化结束后试样用去离子水洗净,用氮气吹干。采用 Hitachi S-4700 型场发射扫描电子显微镜观察阳极氧化膜的表面形貌。

电化学阻抗(EIS)测试在 CHI660 电化学工作站上进行,介质为 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液。经阳极氧化的试样为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极(ECS)为参比电极。在开路电位下测试样品的电化学阻抗,频率范围为 10 mHz~10 kHz,振幅为 20 mV。阻抗图谱采用 ZSimpWin 软件拟合。

2 结果与讨论

2.1 氧化电压对 ZrO_2 -NTs 生长的影响

图 1 所示为在含 1.0% NH_4F (质量分数)和 5% H_2O (体积分数)的 PEG-200 电解液中不同电压下制备的氧化膜的 FESEM 像。图 1(a)表明,电压为 10 V 下阳极氧化 3 h 后,金属铅基体上零散分布着与基体垂直、直径约为 50 nm 的细小纳米管,但其分布不均匀,大部分基体表面并未形成纳米管。当氧化电压为 20 V(见图 1(b))时,所得氧化膜由排列紧密且规则的纳米管阵列组成,管径约为 100 nm,壁厚约为 20 nm。进一步提高氧化电压至 30 V(见图 1(c))时,纳米管排列更加紧密,同时管径也减小至 50 nm 左右,壁厚为 10 nm 左右。此现象与文献报道的铝、钛阳极氧化膜的

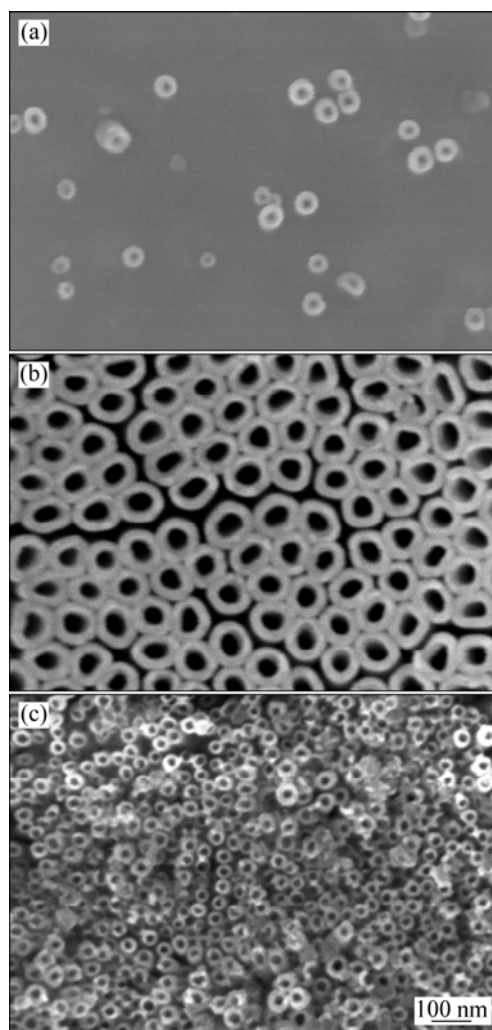


图 1 在含 1.0% NH_4F (质量分数)和 5% H_2O (体积分数)的 PEG-200 溶液中不同电压下氧化 3 h 制备的氧化膜的 FESEM 像

Fig. 1 FESEM top view images of anodic zirconia prepared in PEG-200 containing 1.0% NH_4F (mass fraction) and 5% H_2O at potentials of 10 (a), 20 (b) and 30 V (c) for 3 h

生长方式不同^[10-11],一般情况下,在相同体系中铝、钛阳极孔径随氧化电压升高呈增大趋势。

图 2 所示为金属铅在不同电压下阳极氧化的电流-时间曲线。从图 2 中可知,阳极氧化瞬间,电流急剧增大,在金属铅基体上形成一层紧密氧化层;随着氧化的进行,膜层变厚、电阻增大,导致电流逐渐减小。此时在高电场强度和电解液中 F^- 的共同作用下,阻挡层的薄弱位置上发生腐蚀溶解而形成小孔,小孔在电化学溶解作用下不断扩大并加深,连续的化学溶解和孔隙内的电场作用使孔隙向金属基体内部生长,最终导致纳米管状结构的形成。此后,随着阳极氧化的进行,氧化膜的生长达到一定平衡,电流值也

趋于平稳^[12]。从图 2 中可看出, 30 V 下的电流-时间曲线在 1600 s 左右出现了一个电流峰值, 这是因为在电场作用下, F 腐蚀阻挡层出现了更多小孔, 导致膜电阻减小, 电流增大。而小孔数的增加最终导致形成排列紧密、小孔径的纳米管, 如图 1(c)所示。

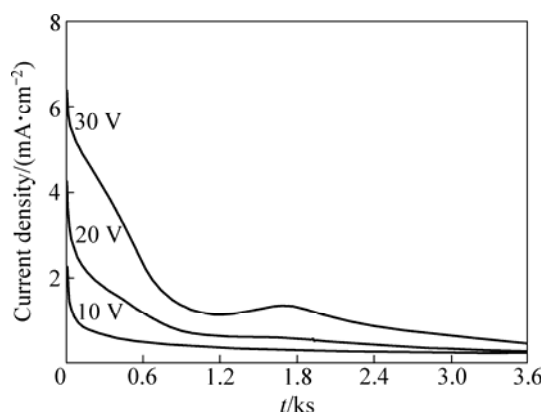


图 2 金属锆在 PEG-200 中不同电压下阳极氧化的电流-时间曲线

Fig. 2 Current-time curves for anodization of zirconium in PEG-200 under different potentials

2.2 电解液水含量对 ZrO_2 -NTs 生长的影响

图 3(a)~(c)所示分别为锆在水含量为 1%、5%和 10%(体积分数)的 PEG-200 电解液中阳极氧化 3 h 制备试样的 SEM 表面形貌。从图 3(a)中可看出, 在水含量为 1%的电解液中阳极氧化, 金属锆表面只出现少量纳米孔, 未观察到明显的纳米管结构。图 3(b)表明, 在水含量为 5%的电解液中阳极氧化, 可获得紧密排列、规则的 ZrO_2 纳米管阵列, 且管壁较厚。当电解液中的水含量达到 10%(见图 3(c))时, 形成了与无机电解液体系中相似的纳米管, 管壁较薄, 但是由于水解过程过于剧烈, 因此, 出现了纳米管倒伏的现象。实验结果表明, 锆在 PEG-200 体系中阳极氧化, 水是氧化过程中的重要成膜物质, 水含量过低或过高都不利于纳米管阵列的形成。

2.3 氧化时间对 ZrO_2 -NTs 生长的影响

图 4 所示为不同氧化时间制备的氧化锆的 SEM 表面形貌。从图 4(a)可看出, 氧化 0.5 h 时, 锆表面纳米管的生长很不均匀, 较大的管径约为 80 nm, 较小的管径只有 40~50 nm 或更小, 有的部位甚至没有形成纳米管。氧化时间延长至 1 h 后(见图 4(b)), 锆表面的纳米管数目逐渐增多, 管径也相应增大至 100 nm 左右, 未长出纳米管的区域明显减少。而氧化 3 h 后(见图 4(c)), 锆表面已形成排列紧密、规则有序的纳米管

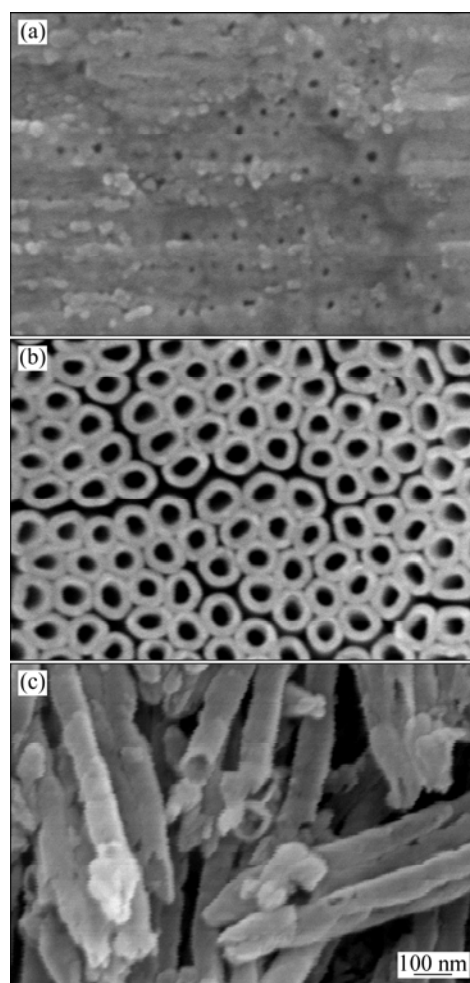


图 3 氧化电位为 20 V、氧化时间为 3 h、电解液温度为 30 °C、在不同水含量(体积分数)的 PEG-200 电解液中制备的氧化锆的 SEM 表面形貌

Fig. 3 SEM surface morphologies of anodic zirconia prepared in PEG-200 with different water contents (volume fraction) at oxidation potential of 20 V, oxidation time of 3 h and oxidation temperature of 30 °C: (a) 1%; (b) 5%; (c) 10%

阵列, 管径在 100~120 nm 之间, 从截面图可看出管长约为 3 μm 。进一步延长氧化时间至 5 h(见图 4(d)), 试样表面出现了明显的纳米管坍塌现象。因此, 在该 PEG-200 电解液体系中, 阳极氧化时间应控制在 3 h 左右, 时间太短, 纳米管生长不完整; 而时间过长将会导致纳米管脱落。图 4(e)所示为氧化 0.5 h 制备试样的 EDS 能谱。结果显示, 试样表面除了 Zr、O 元素外, 还有大量的 F、C 元素存在, 说明电解液组分参与了阳极氧化过程。

2.4 ZrO_2 -NTs 的生长机制

根据氧化电压、氧化时间以及电解液中水含量对

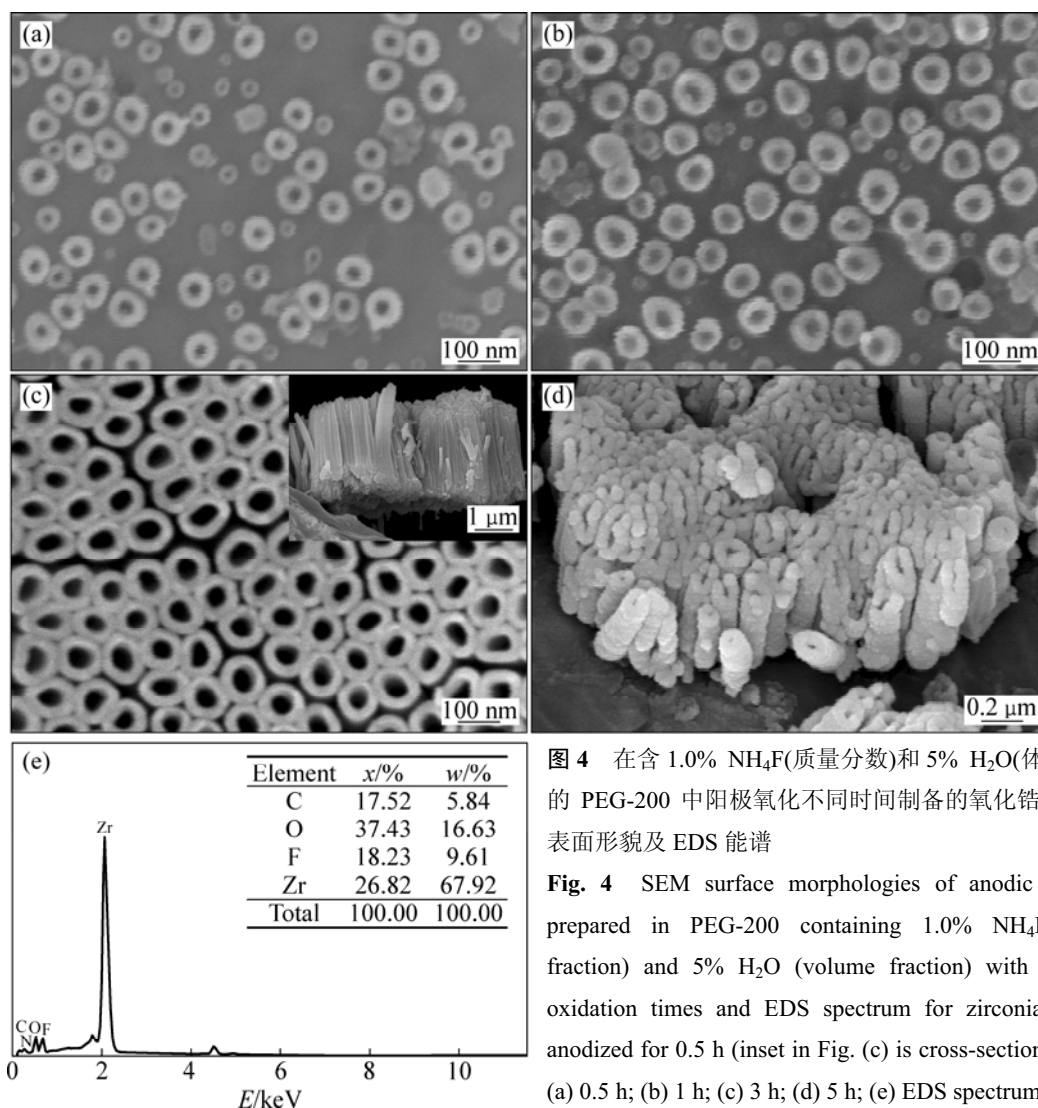
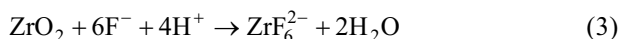
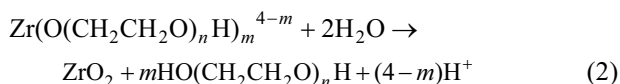
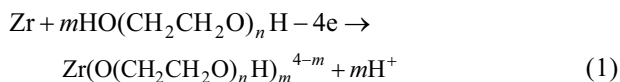


图4 在含 1.0% NH_4F (质量分数)和 5% H_2O (体积分数)的 PEG-200 中阳极氧化不同时间制备的氧化锆的 SEM 表面形貌及 EDS 能谱

Fig. 4 SEM surface morphologies of anodic zirconia prepared in PEG-200 containing 1.0% NH_4F (mass fraction) and 5% H_2O (volume fraction) with different oxidation times and EDS spectrum for zirconia sample anodized for 0.5 h (inset in Fig. (c) is cross-section image): (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 3 h; (d) 5 h; (e) EDS spectrum

$\text{ZrO}_2\text{-NTs}$ 生长的影响, 借鉴钛、锆阳极氧化生长机理^[13-14], 可推断在 PEG-200 电解液中 $\text{ZrO}_2\text{-NTs}$ 的生长经历了氧化、水解形核以及膜溶解过程。其主要化学反应如下:



首先, 在 PEG-200 电解液中及一定电压下, 金属锆发生氧化失去电子, 生成聚乙二醇锆; 其后, 聚乙二醇锆发生水解生成 ZrO_2 , 即成膜过程。氧化电压过低或者电解液中水含量不足均会导致纳米管无法形成。随着 ZrO_2 的不断形成并增厚, 膜层电阻增大, 氧

化过程的继续进行需依赖于 F^- 的溶解作用^[9], 在电场作用下 F^- 将膜层中的薄弱位置溶出小孔, 即膜溶解过程。在阳极氧化初始阶段, 成膜速率大于膜溶解速率, 氧化层增厚, 纳米管数量逐渐增多, 如图 4(a)和(b)所示。之后进入稳定成膜阶段, 此时膜生长速率与溶解速率趋于平衡, 纳米管的数量及厚度不再变化, 但纳米管的生长愈加规则、有序, 如图 4(c)所示。若氧化时间过长, 水解过程消耗水致使电解液中水含量降低, 成膜速率下降, 此时膜溶解速率大于膜的生长速率, 最终出现纳米管大面积倒伏现象, 如图 4(d)所示。同时, 成膜过程中的聚乙二醇锆水解不完全以及膜溶解过程中产生的 ZrF_6^{2-} 未能扩散进入电解液而夹杂在氧化膜层中, 致使氧化膜中含有大量 F 和 C 元素。

图 5 所示为 PEG-200 电解液中二氧化锆纳米管的生长过程示意图。结合 SEM 像可知, 纳米管的生长

是一个局部到全局的过程。首先在阳极氧化的瞬间, 金属锆表面生长了一层致密的氧化锆阻挡层; 接着膜层在高电场作用下, 一些晶界或缺陷等薄弱位置会优先被电解液中的 F^- 离子腐蚀, 形成水溶性的氟锆水合物 ZrF_6^{2-} 脱离阻挡层而出现小孔, 这些小孔在电化学溶解作用下慢慢长成大管, 当电场溶解和阳极氧化达到平衡时, 会促使其他未生长纳米管的部位陆续出现腐蚀小孔然后发展成纳米管, 先生长出来的纳米管在向基体内部生长的同时, 表面也会被电解液溶蚀, 直到最终所有纳米管的生长进度相同。

2.5 电化学阻抗分析

图 6 所示为阳极氧化不同时间制备的氧化锆在 $1 \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的电化学阻抗谱。Nyquist 图 (见图 6(a)) 中出现一个近似半圆的容抗弧, 随着氧化时间的延长, 容抗弧的半径逐渐增大。然而, 氧化 5 h

制备的氧化锆容抗弧反而变小, 这是氧化时间过长使导电性差的氧化膜层剥落, 暴露出导电性好的金属基体所致。图 6(b) 中所有相位角曲线在中、高频条件下均呈现一个很宽的峰, 对应两个时间常数^[15]。采用图 7 所示等效电路 $R_s(Q_f R_f)(Q_d R_c)$ 对氧化锆膜的阻抗谱进行拟合, 其中, R_s 为溶液电阻; R_f 为二氧化锆纳米管膜层电阻; R_c 为膜孔内界面电荷转移电阻; 常相角元件 Q_f 表示膜层的电容; Q_d 表示膜孔道内的双电层电容。

等效电路 $R_s(Q_f R_f)(Q_d R_c)$ 拟合结果如表 1 所列。从表 1 中看出, 二氧化锆纳米管的膜层电阻随着氧化时间增加呈增大趋势, 说明氧化膜在氧化过程中不断增厚。在 Q_d 与 R_c 并联等效电路中, 界面电荷转移电阻^[16]比膜层电阻要小得多, 这是 PEG-200 体系中生长的氧化膜较厚, 导电性不及金属锆的好, 使其电阻值(R_f)较大所致。

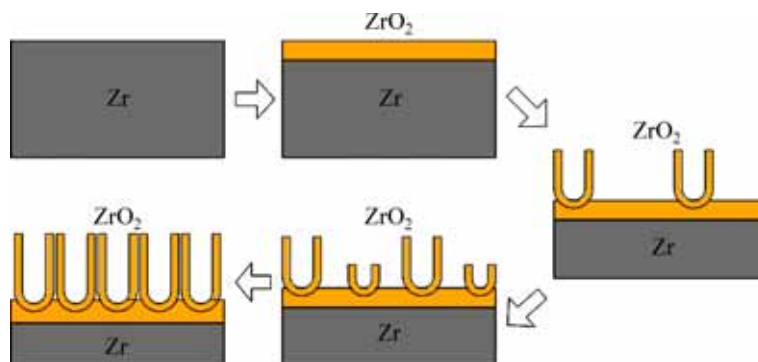


图 5 在含 $1.0\% \text{ NH}_4\text{F}$ (质量分数) 和 $5\% \text{ H}_2\text{O}$ (体积分数) 的 PEG-200 中 ZrO_2 -NTs 生长过程示意图

Fig. 5 Schematic illustration of ZrO_2 -NTs grown in PEG-200 containing $1.0\% \text{ NH}_4\text{F}$ (mass fraction) and $5\% \text{ H}_2\text{O}$ (volume fraction)

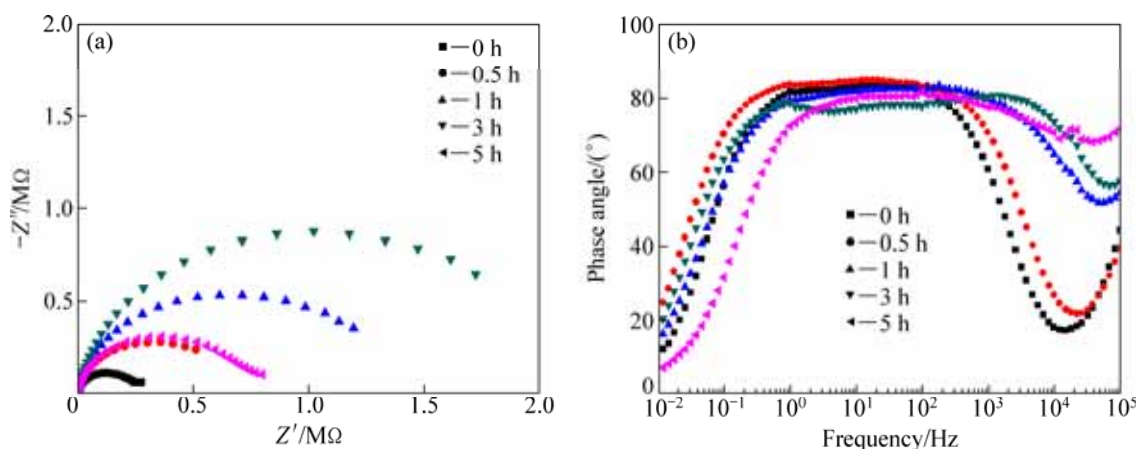


图 6 不同阳极氧化时间制备的氧化锆在 $1 \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的 Nyquist 图和相位角图

Fig. 6 Nyquist diagram (a) and phase angle plots (b) of anodic zirconia prepared at different oxidation times in $1 \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ electrolyte

表 1 等效电路 $R_s(Q_fR_f)(Q_dR_c)$ 拟合结果

Table 1 Fitting results derived with equivalent circuit $R_s(Q_fR_f)(Q_dR_c)$

Oxidation time/h	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_d/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_f/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
0.5	1.761	0.5148	0.8002	6.693	9.728	0.9509	6.146×10^5
1	2.856	3.515	0.8011	5.035	2.568	0.9225	8.935×10^5
3	2.626	15.51	0.7969	3900	2.238	0.9198	2.56×10^6

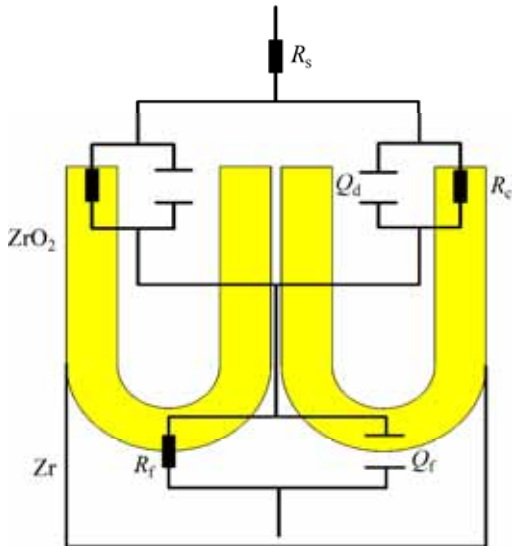


图 7 阳极氧化 ZrO_2 -NTs 在 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的等效电路模型

Fig. 7 Equivalent circuit model of ZrO_2 -NTs in 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution

3 结论

1) PEG-200 电解液中二氧化锆纳米管(ZrO_2 -NTs)的生长依赖于阳极氧化电压的大小,氧化电压过低,纳米管生长不均匀;氧化电压过高,纳米管规则度下降;氧化电压为 20 V 左右可制备得到管径 100~120 nm、排列有序的纳米管阵列。

2) PEG-200 电解液水含量是影响纳米管生长的重要因素,水含量过低,纳米管难以形成;含水量过高,水解反应剧烈,纳米管会倒伏。

3) 阳极氧化 3 h 左右可获得排列整齐、分布均匀的纳米管阵列,氧化时间过短,纳米管生长不完整;氧化时间过长则易引起纳米阵列坍塌。

4) PEG-200 中 ZrO_2 -NTs 的生长经历氧化、水解成核以及膜溶解过程,且纳米管的生长是由局部逐渐发展到整体。由于 PEG-200 中形成的 ZrO_2 膜层较厚,所以界面电荷转移电阻较大。

REFERENCES

[1] HAN C, LI Y C, LIANG X G, CHEN L P, ZHAO N, ZHU X K. Effect of composition and sintering temperature on mechanical properties of ZrO_2 particulate-reinforced titanium-matrix composite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(8): 1855–1859.

[2] 王零森, 陶颖, 张金生, 樊毅. 乙酸络合法制取稳定化 ZrO_2 超细粉[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 1988, 29(5): 458–460.

WANG Ling-sen, TAO Ying, ZHANG Jin-sheng, FAN Yi. Preparation of ultrafine fully stabilized zirconia powder from the complex of acetate acid[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 1988, 29(5): 458–460.

[3] MANICONE P F, IOMMETTI P R, RAFFAELLI L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications[J]. Journal of Dentistry, 2007, 35: 819–826.

[4] ZHAO J L, WANG X X, ZHANG L B, HOU X R, LI Y, TANG C C. Degradation of methyl orange through synergistic effect of zirconia nanotubes and ultrasonic wave[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188: 231–234.

[5] CHEN L G, ZHU Y L, ZHENG H Y, ZHANG C H, LI Y W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of propanoic acid over the Ru/ZrO_2 and $\text{Ru-Mo}/\text{ZrO}_2$ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 411/412: 95–104.

[6] LEE J H. Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications[J]. Journal of Material Science, 2003, 38: 4247–4257.

[7] 卢俊彪, 张中太, 唐子龙. 固体氧化物燃料电池的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(8): 1177–1180.

LU Jun-biao, ZHANG Zhong-tai, TANG Zi-long. Review on the development of solid oxide fuel cells[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(8): 1177–1180.

[8] BERGER S, JAKUBKA F, SCHMUKI P. Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 1916–1919.

[9] ISMAIL S A, AHMAD Z, BERENOV A, LOCKMAN Z. Effect of applied voltage and fluoride ion content on the formation of zirconia nanotube arrays by anodic oxidation of zirconium[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 1156–1164.

- [10] 陈秀琴, 张兴旺, 雷乐成. 自组织 TiO_2 纳米管阵列的制备及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1924–1931.
CHEN Xiu-qin, ZHANG Xing-wang, LEI Le-cheng. Fabrication and formation mechanism of self-organized TiO_2 nanotube arrays[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1924–1931.
- [11] LI X F, CHEN D, CHEN Z, WU Y, WANG M L, MA N H, WANG H W. Stability of nanopore formation in aluminum anodization in oxalic acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(s): s105–s109.
- [12] ZHANG L, SHAO J M, HAN Y. Enhanced anodization growth of self-organized ZrO_2 nanotubes on nanostructured zirconium[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 2876–2881.
- [13] 李广忠, 张文彦, 李亚宁, 付安庆, 奚正平. 纳米结构 ZrO_2 的阳极氧化制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 517–519.
LI Guang-zhong, ZHANG Wen-yan, LI Ya-ning, FU An-qing, XI Zheng-ping. Anodization preparation of nano-structure ZrO_2 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(4): 517–519.
- [14] SHIRKHZANZADEH M. Fabrication and characterization of alkoxyderived nanophase TiO_2 coatings[J]. NanoStructured Materials, 1995, 5(1): 33–40.
- [15] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [16] BREVNOV D A, RAMA RAO G V, LOPEZ G P, ATANASSOV P B. Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(15): 2487–2494.

(编辑 陈卫萍)