

# 阳极氧化法制备氧化锆纳米管阵列的研究

徐荣清, 赵建玲, 王西新, 郭丽敏, 李养贤

(河北工业大学, 天津 300130)

**摘要:** 采用阳极氧化法分别在 1 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+0.5\% \text{NH}_4\text{F}$  (质量分数, 下同) 的无机水溶液 (电压 20 V, 氧化时间 3 h) 和甲酰胺+甘油 (体积比 1:1)+1%  $\text{NH}_4\text{F}$  的有机溶液(电压 50 V, 氧化时间 24 h)中制备高度有序的氧化锆纳米管阵列, 并用 SEM 和 TEM 对其形貌进行表征。在无机溶液中形成的纳米管长度 19  $\mu\text{m}$ , 直径 40 nm。有机溶液中形成的纳米管高度有序, 长度 110  $\mu\text{m}$ , 直径 200 nm。XRD 衍射谱表明在无机溶液中形成的氧化锆纳米管为正交晶型。在有机溶液中形成的氧化锆纳米管为非晶结构, 在 400  $^\circ\text{C}$  退火 3 h 后转换为单斜相和四方相的混合相, 在 800  $^\circ\text{C}$  退火后全部转换为单斜相。

**关键词:** 阳极氧化法; 氧化锆; 纳米管

中图分类号: TB383; TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1084-03

氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )是一种重要的无机功能材料, 具有优异的物理和化学性质, 被广泛应用于各个领域。例如: 其高温性能好, 抗腐蚀性强, 可用作陶瓷及耐火材料;  $\text{ZrO}_2$  具有弱酸、弱碱双功能特性, 可作为催化剂或催化剂载体, 用于加氢处理反应、醇类氧化反应、合成甲醇和高纯乙醇反应<sup>[1-8]</sup>等。 $\text{ZrO}_2$  还可用于压电元件、传感器, 光纤连接器、气敏元件、固体燃料电池、热障涂层固体电解质<sup>[9-13]</sup>等。 $\text{ZrO}_2$  纳米管具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 可以提高  $\text{ZrO}_2$  的性能, 因此受到众多研究者的关注。目前制备氧化锆纳米管主要采用水热法<sup>[14]</sup>、凝胶-模板法<sup>[15]</sup>、阳极氧化法, 其中在含氟离子电解液中进行阳极氧化制备多孔纳米管状结构是相对简单的方法, 近年来受到许多学者的重视<sup>[16-20]</sup>。目前, 阳极氧化法制备  $\text{ZrO}_2$  纳米管的研究工作主要用在无机电解液中, 如  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HF}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$  等, 在有机电解液中采用阳极氧化方法制备氧化锆纳米管尚无报道。2006 年 Maggie Paulose<sup>[21]</sup>等人在有机体系中制备了长度为 134  $\mu\text{m}$  的二氧化钛纳米管。他们的研究表明, 在有机电解液中可以得到具有更高规则程度和更长纳米管阵列结构。为比较不同电解液体系对  $\text{ZrO}_2$  纳米管形貌、结构等的影响, 本研究采用阳极氧化法分别在 1 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+0.5\% \text{NH}_4\text{F}$  的水溶液和甲酰胺+甘油(体积比 1:1)+1%  $\text{NH}_4\text{F}$  有机溶液中制备氧化锆纳米管阵

列, 并用 SEM 和 TEM 对其形貌进行了表征比较。

## 1 实验

高纯锆片(纯度 99.7%, 0.6 mm×0.7 mm×0.15 mm)由北京有色金属研究总院提供, 经金相砂纸打磨, 在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗。在 0.5% $\text{HF}$  水溶液中浸泡 5 h, 取出后用去离子水多次冲洗, 热空气吹干。

室温下以预处理的锆片为阳极, 铂片(20 mm×20 mm×0.1 mm)为对电极, 分别以 1 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+0.5\% \text{NH}_4\text{F}$  的水溶液和甲酰胺+甘油(体积比 1:1)+1%  $\text{NH}_4\text{F}$  有机溶液为电解质, 控制不同的实验条件进行阳极氧化。阳极氧化过程中始终施加磁力搅拌, 用数字电流表记录阳极氧化过程中每个时刻的电流值。阳极氧化完成后的样品立即用去离子水冲洗, 热空气干燥, 随后用相关仪器进行表征。

所得产物的组成和物相用 Philips X'pert MPD 粉末 X 射线衍射仪进行分析, 铜靶(50 kV, 40 mA), 扫描步长 0.04 $^\circ$ , 扫描范围 20 $^\circ$ ~70 $^\circ$ (2 $\theta$ ); 使用 Philips Tacnai F20 透射电子显微镜(TEM)和 Philips XL30 TMP 扫描电子显微镜(SEM)观察产物的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 以水溶液为电解质进行阳极氧化

收稿日期: 2008-06-27

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(208013); 天津市应用基础研究计划面上项目(07JCYBJC03300); 河北省自然科学基金(E2007000044)资助项目

作者简介: 徐荣清, 女, 1981年生, 硕士研究生, 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130, 电话: 022-60204694, E-mail: xurongqing1981@163.com

图 1 是锆片在 1 mol/L(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5%NH<sub>4</sub>F 的水溶液中，在 20 V 的氧化电压下氧化 3 h 形成的氧化锆纳米管阵列的 SEM 和 TEM 照片。结果表明，氧化锆的表面凹凸不平，形成一层海绵状的覆盖物，如图 1a；从断面可以看到，排列整齐、直径均匀的 ZrO<sub>2</sub> 纳米管阵列，长度为 19 μm，如图 1b。从图 1c、1d 的 TEM 照片可明显看出产物的纳米管形状，管壁粗糙状态，管径约 40 nm。

图 2 是产物的 XRD 图谱。结果表明所制备的氧化锆纳米管是正交相(标准卡片 79-1796)。除了锆基底的衍射峰外在 30°, 38°和 44°处出现 3 个正交相氧化锆的衍射峰，这与在其他阀金属如 Ti, W, Nb 和 Ta 上形成的多孔氧化层具有的非晶结构显著不同。

2.2 以有机溶液为电解质进行阳极氧化

图 3 是在甲酰胺+甘油(体积比 1:1)+1% NH<sub>4</sub>F 的有机溶液中，在 50 V 电压下氧化 24 h 形成的氧化锆纳

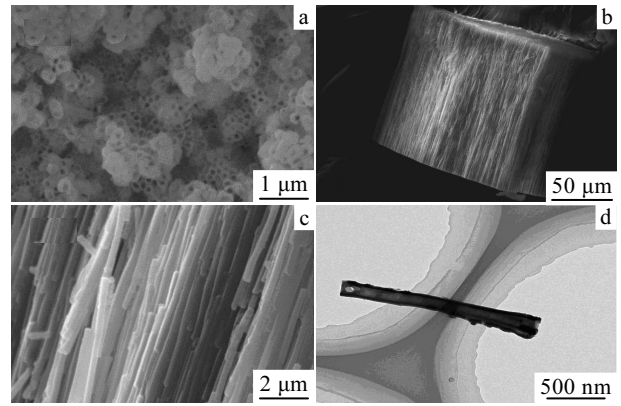


图 3 在甲酰胺+甘油 (体积比 1:1)+1% NH<sub>4</sub>F 中在 50 V 的电压下氧化 24 h 的氧化锆纳米管的 SEM 图和 TEM 图

Fig.3 SEM and TEM images of the zirconia nanotubes formed at 50 V for 24 h in FA+glycerol +1% NH<sub>4</sub>F: (a) SEM image of the surface, (b) cross-sectional, (c) the magnified views of cross-sectional, and (d) TEM image of the nanotube

米管的 SEM 和 TEM 照片。由氧化膜表面可明显看到纳米管管口，并附有一些固体残片(图 3a)；由图 3b 和 3c 氧化物的断面可知实验形成的纳米管阵列排列整齐，高度有序，长度 110 μm，直径 200 nm。图 3d 表明所制纳米管管壁较光滑，内径 150 nm。

样品的 XRD 分析(图 4)表明，在有机溶液中制备的纳米管为非晶态，非晶纳米管分别在 200, 400, 800 °C 进行退火处理的 XRD 图谱表明，在 200 °C 退火的 ZrO<sub>2</sub> 纳米管阵列物相仍然是非晶，XRD 谱上只有锆基峰；ZrO<sub>2</sub> 纳米管在 400 °C 退火后，除在 30.2°处出现 1 个四方相的衍射峰外，基本转化为单斜相氧化锆；在 800 °C 退火后四方相的峰消失，得到纯单斜相的氧化锆，且峰较 400 °C 的强。说明非晶态的 ZrO<sub>2</sub> 在较低温度下即可被晶化，由阳极氧化法制备的 ZrO<sub>2</sub> 纳米管，具有较高的表面能和晶化驱动力，因此在较低的温度下即可发生由非晶态向四方和单斜相转化。

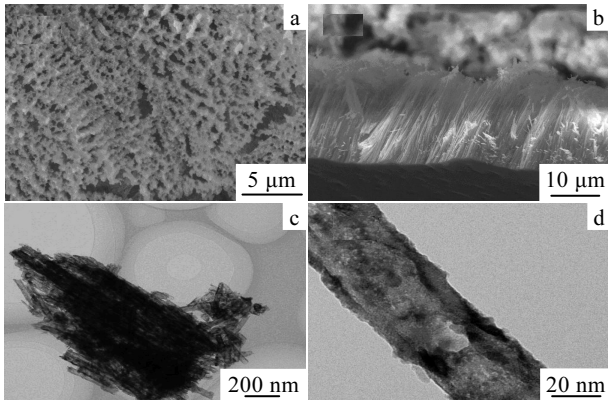


图 1 在 1 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5% NH<sub>4</sub>F 电解液中 20 V 下氧化 3 h 形成的纳米管阵列的 SEM 和 TEM 照片

Fig.1 SEM and TEM images of the zirconia nanotubes formed in 1 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5% NH<sub>4</sub>F at 20 V for 3 h: (a) SEM image of the surface, (b) cross-sectional view, (c) TEM image of the nanotube arrays, and (d) the magnified view

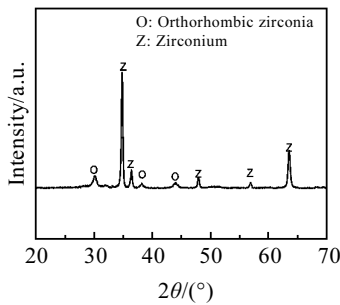


图 2 在 1 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5% NH<sub>4</sub>F 电解液中 20 V 下氧化 3 h 的氧化锆纳米管阵列的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of zirconia nanotube array for 3 h at 20 V in 1 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5% NH<sub>4</sub>F electrolyte

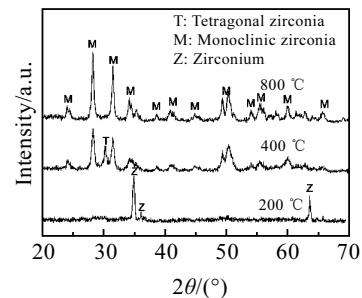


图 4 不同温度退火的氧化锆纳米管阵列 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of zirconia nanotubes annealed at different temperatures

### 2.3 无机和有机实验中结果差异的分析

对比上述实验结果可知：在无机溶剂中制备的氧化锆纳米管阵列表面看不到管口，纳米管间排列相对疏松，管壁较粗糙，管径较细，产物为正交相。在有机溶剂中制备的纳米管阵列表面形貌好，排列紧密，纳米管管壁较光滑、均匀，管径较粗，产物为非晶相。通过退火处理，可以转化为四方相和单斜相。

造成这些差异的主要原因可能是：①  $ZrO_2$  在水溶液中溶解性高，在有机溶液中溶解性低；②水溶液电解质的粘度低，导电能力强，有机溶液的粘度大，导电能力弱；③溶剂分子可能参与纳米管的形成过程，水分子体积很小，甲酰胺和甘油的体积相对较大。

## 3 结 论

1) 采用阳极氧化法分别在 1 mol/L  $(NH_4)_2SO_4$ +0.5%  $NH_4F$  的无机水溶液和甲酰胺+甘油 (体积比 1:1)+1%  $NH_4F$  有机溶液中可以制备出氧化锆纳米管阵列。

2) 在无机溶液中形成的纳米管长 19  $\mu m$ ，管径 40 nm。有机溶液中形成的纳米管高度有序，长度 110  $\mu m$ ，直径 200 nm。

3) 无机溶液中形成的氧化锆纳米管为正交晶型。在有机溶液中形成的氧化锆纳米管为非晶结构，在 400  $^{\circ}C$  退火后转换为单斜相和四方相的混合相，在 800  $^{\circ}C$  退火后全部转换为单斜相。

### 参考文献 References

[1] Mercera P D L *et al. Applied Catalysis*[J], 1991, 78(1): 79

- [2] Mercera P D L *et al. Applied Catalysis*[J], 1991, 71(2): 363  
 [3] Vrinat M *et al. Catal Today*[J], 1994, 20(2): 273  
 [4] Tanabe K, Yamaguchi T. *Catal Today*[J], 1994, 20(2): 185  
 [5] Komandur V R Chary *et al. J Catalysis*[J], 2004, 226(2): 283  
 [6] Hisashi Miyata *et al. J Chem Soc Faraday Trans*[J], 1990, 86: 3659  
 [7] Chary K V R *et al. Applied Catalysis*[J], 1991, 74(1): 1  
 [8] Michael D Rhodes *et al. J Catalysis*[J], 2005, 233(1): 198  
 [9] Lu Shun(路 顺) *et al. Instrument Technique and Sensor(仪表技术与传感器)*[J], 2007(3): 1  
 [10] Atsushi Satsuma *et al. Sensors and Actuators B*[J], 2007, 123: 757  
 [11] Fan Baoan(范宝安) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*[J], 2004, 4(1): 75  
 [12] Yang Zhangfu(杨章富) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J], 2007, 36(1): 42  
 [13] Jeffrey W Fergus. *Sensors and Actuators B*[J], 2007, 122: 683  
 [14] Yin Yansheng(尹衍升) *et al. Modern Chemical Industry(现代化工)*[J], 2005, 25(5): 38  
 [15] Xu Hui(徐 惠) *et al. Journal of Lanzhou University(兰州大学学报)*[J], 2003, 39: 57  
 [16] Hiroaki Tsuchiya *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2004(6): 1131  
 [17] Woo-Jin Lee *et al. Electrochem. Solid-State Lett*[J], 2005(8): B7  
 [18] Hiroaki Tsuchiya *et al. Chem Physics Lett*[J], 2005, 410: 188  
 [19] Tsuchiya H *et al. Small*[J], 2006(2): 888  
 [20] Xu Rongqing *et al. Key Eng Mater*[J], 2008, 368~372: 1510  
 [21] Maggie Paulose *et al. J Phys Chem B*[J], 2006, 110(33): 16179

## Fabrication of Zirconia Nanotube Arrays by Anodization

Xu Rongqing, Zhao Jianling, Wang Xixin, Guo Limin, Li Yangxian

(Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Highly-ordered and uniform zirconia ( $ZrO_2$ ) nanotube arrays were fabricated by electrochemical anodic oxidation on a pure zirconium sheet in 1 mol/L  $(NH_4)_2SO_4$ +0.5% (mass fraction)  $NH_4F$  (20 V, 3 h) inorganic electrolyte and formamide +glycerol (volume ratio 1:1)+ 1% (mass fraction)  $NH_4F$  (50 V, 24 h) organic electrolyte. SEM and TEM techniques were used to characterize the  $ZrO_2$  nanotubes morphology. It is showed that these nanotubes have a length of 19  $\mu m$ , a diameter of 40nm in inorganic electrolyte and a length of 110  $\mu m$ , a diameter of 200 nm in organic electrolyte. XRD diffraction pattern shows that the zirconia nanotubes are orthorhombic phase in inorganic electrolyte. In the organic electrolyte the zirconia nanotubes have amorphous phase structure. The mixed phase of the monoclinic and tetragonal phase appears after annealed in air at 400  $^{\circ}C$  for 3 h; while after annealed in air at 800  $^{\circ}C$  for 3 h, the zirconia crystals in monoclinic phase can be obtained.

**Key words:** anodic oxidation; zirconia; nanotube

Biography: Xu Rongqing, Master, School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, P. R. China, Tel: 0086-22-60204694, E-mail: xurongqing1981@163.com