

# 锆表面氧化膜的光电化学研究<sup>①</sup>

杨迈之

韦 平

(北京大学化学系, 北京 100871) (广西民族学院化学系, 南宁 530006)

Di Quarto F. Piazza S. Sunseri C.

(Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali,

Universita di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy)

**摘要** 用光电化学方法研究了金属锆的表面初始氧化膜和线性电势扫描形成阳极氧化膜。光电流作用谱上的阳极和阴极光电流取决于电极电势,而与成膜和测量溶液基本无关。光电流作用谱和瞬态光电流响应说明锆表面氧化膜为双层结构,内层为 $ZrO_2$ ,外层为 $ZrO_2 \cdot (H_2O)_n$ 。光电流可以来自内、外层的光生载流子和基底金属的内光注入电子迁移至电极/溶液界面与溶液中的氧化还原对反应。光电流作用谱的分析给出了三个过程的光学阈能值,分别为4.5 eV、3.0 eV和2.0 eV。

**关键词** 光电化学, 锆, 光电流, 表面氧化膜

近年来,金属和合金表面氧化膜的物理化学性质吸引了很多科研人员的兴趣。由于“现场(*in-situ*)”技术可以避免将非常薄钝化膜移出电解质溶液时可能引起的改变而得到很大重视。其中光电化学技术被广泛用来研究具有半导体或绝缘体性质的钝化膜<sup>[1]</sup>。由于金属阳极氧化物的半导体性质可能控制基底金属的腐蚀阻抗,因而这一技术可被用来研究金属的腐蚀与防护过程。Vijh 给出了几种金属在含氯溶液中的开路腐蚀电势与表面氧化物的禁带宽度的关系<sup>[2]</sup>。Sato 比较了硫酸溶液中的镍和铁表面膜的半导体性质,并给出p-型氧化膜比n-型氧化膜更容易阳极断裂的结论<sup>[3]</sup>。Burlleigh 研究了Zr、Ti、Zn等大 $E_g$ 表面氧化膜的腐蚀电流和光电流之间的关系<sup>[4]</sup>。Di Quarto 等人研究了Nb、Ti、Al、Ta等大禁带宽度金属表面阳极氧化膜的光电流谱,讨论了光电流产生机理<sup>[5,6]</sup>。

对于大禁带宽度的绝缘氧化膜来说,来自不同物理过程的光电响应大小相当,因而光电化学结果具有一定复杂性。与光电有关的物理过程包括带-带越迁,涉及局域的表面态或本体禁带内的态的越迁,金属/钝化膜界面的内光子注入,载流子从基底金属直接注入电解质溶液。因而仔细解析阴或阳极光电流,可能了解金属表面氧化膜的组成结构和能级结构。

本文介绍锆表面氧化膜的光电化学研究。阴极光电流包含有光子注入基底金属,然后产生的光电子从金属直接注入到电解质溶液里的光生电流。并根据不同厚度的薄氧化膜的光电流谱的特性,提出了氧化膜的双层结构。

① 本文1994-06-20收到,1994-09-19收到修改稿; 国家自然科学基金和国家教委青年教师基金资助项目

## 1 实验

直径为5 mm、纯度为99.8%+的Zr棒(Goodfellow Metal, Cambridge, England)被封在聚四氟乙烯套里,留出一平面圆盘与溶液接触作为工作电极.测量前,将电极表面依次用800#、1000#、1200#水砂纸打磨、抛光,然后在蒸馏水中超声清洗2次,每次10 min,在氮气流中干燥.

实验是在带有石英窗的三室电解池中进行,参考电极为Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(MSE,  $E^\circ = 0.64$  V/SHE)或Hg/HgO(用于0.1 mol/L NaOH中,  $E^\circ = 0.098$  V/SHE),对电极为铂金丝.单色光由450 W的Xenon灯和单色仪(Kratos)产生.测400 nm波长以上光电流时,光路上放置350 nm长波光通滤光片.光电流测量装置由恒电位仪(PARC, MOD. 173或PARC, MOD. 263.),锁定放大器(PARC, MOD. 5206或SR, MOD. 530)和斩光器(PARC, MOD. 194,斩光频率约为10 Hz)组成.在不同极化电势下测量光电流谱.实验由计算机采样、处理.

实验所用溶液为0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 mol/L ATE(Ammonium Tartrate), 0.05 mol/L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和0.1 mol/L NaOH,所有试剂均为分析纯.实验在室温下的大气环境中进行.

## 2 实验结果

### 2.1 动电位形成钝化膜

图1是Zr在0.1 mol/L NaOH中从开路电势开始,至5 V(vs. Hg/HgO),以100 mV/s的速度,动电位形成阳极氧化膜的曲线.向阳极方向扫描时,一开始阳极电流上升很快,出现一阳极峰(19.5  $\mu$ A),然后维持在基本稳定的电流值.说明只有当电极电势高于开路电势一定数值后,才达到稳态成膜速度.到达膜形成电势后,改变电势扫描方向,电流迅速降低到几乎为零.但不出现阴极电流.如此形成的钝化膜我们称作“5V膜”.如再往阳极方向电势扫描,不再出现大的阳极电流值,只是在接近形成电势附近稍有增加.因而形成的氧化锆表现了稳定的绝缘膜的性质.100、1 kHz和10 kHz下测得的不随电势和频率变化的电极阻抗结果也证实了绝缘膜的性质.用于研究的其它阳极氧化膜,只是改变成膜溶液或形成电势(如 $U_{oc} + 0.5$  V).它们的动电位形成曲线与图1类似,初始阳极峰之后的电流几乎为常数值.光电实验之后再作此伏安曲线,曲线形状仍保持第二遍扫描时的形状,即不再出现大的阳极电流值,说明光电化学实验未破坏已形成的阳极氧化膜.

### 2.2 光电流谱

在成膜溶液中,我们用锁定放大器测量了恒电位下的光电流谱和直接用X-Y记录仪测量挡光、开光时的电流变化.未经阳极极化,即空气自然氧化形成的膜,称初始膜,用A.S作深度分析得到初始膜厚度约为1~2 nm.而5 V膜约为15 nm厚.

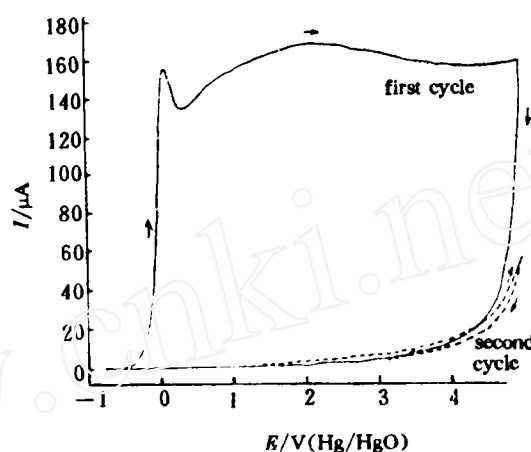


图1 Zr在0.1 mol/L NaOH中动电位形成阳极氧化膜的曲线

扫描速度:100 mV/s,参考电极:Hg/HgO

Fig. 1 Potentiodynamic growth curve for an anodic oxide film growing on zirconium

图2是Zr初始膜电极在0.1 mol/L NaOH中的未经归一化的光电流谱,实线是在测量电势( $U_E$ )为开路电势( $U_{oc} = -0.738$  V vs. Hg/HgO)下的光电流谱. 图上可见,在220~266 nm区间和266~450 nm区间有两个光电流峰. 根据记录的相位,在266 nm处有大于90°的变化可知,短波区的窄峰为阳极光电流,而长波区的宽峰为阴极光电流. 随着电势变负,短波区的光电流峰降低,而长波区的阴极光电流峰则增强. 图2中虚线是测量电势 $U_E = -1.25$  V下的光电流谱,图中可见在很负的电势下阳极光电流几乎降为零,而阴极光电流则增

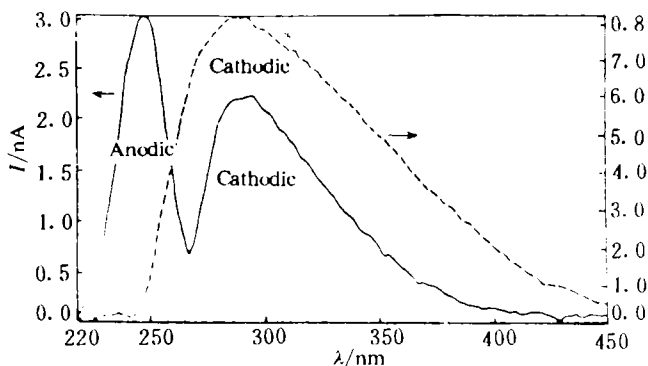


图2 Zr表面初始氧化膜在0.1 mol/L NaOH中的光电流谱  
实线: $U_E = U_{oc} = -0.738$  V,虚线: $U_E = -1.25$  V. 参考电极为Hg/HgO

Fig. 2 Photocurrent spectrum for an initial oxide film on zirconium in 1 mol/L NaOH

加. 从图3得到几个不同的间接越迁光学禁带宽度:在开路电势下,阳极光电流峰的 $E_{g,a}^{ind} = 4.6$  eV(图3. a),阴极光电流峰的 $E_{g,c}^{ind} = 3.1$  eV(图3. b);而当 $U_E = -1.25$  V时, $E_{g,c}^{ind} = 2.9$  eV(图略).

在不同的电解质溶液中,初始膜的光电流谱的形状和变化规律类似,只是光电流强度略有不同,且在开路电势下阳极光电流峰值较大的电极在阴极电势下有较小的阴极光电流峰值. 结果总结在表1中. 从表1可知,短波区的阳极光电流禁带宽度为4.4~4.6 eV,300~400 nm区间的阴极光电流的禁带宽度约为3 eV,在开路电势下如能于300~400 nm区间测到阳极光电流(在0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中),则禁带宽度也约为3 eV.

图4是5 V膜在0.1 mol/L NaOH中,测量电势为3 V的光电流谱. 根据锁定放大器记录的相位谱可知,5V膜的光电流在220~600 nm整个区间都为正值. 光电流峰很宽,占据220~500 nm区间,由此得到的禁带宽度为3.1 eV. 当电极电势降低时,此宽峰降低. 当电势低于0 V时,>250 nm波长区的光电流变为负值,短波区光电流虽也在降低,但仍可分辨出类似于初始膜的短波阳极光电流窄峰的形状(图5),此窄峰可随电势降低至零,但不变为负值. 可见在正电势下的宽峰里包含有220~250 nm

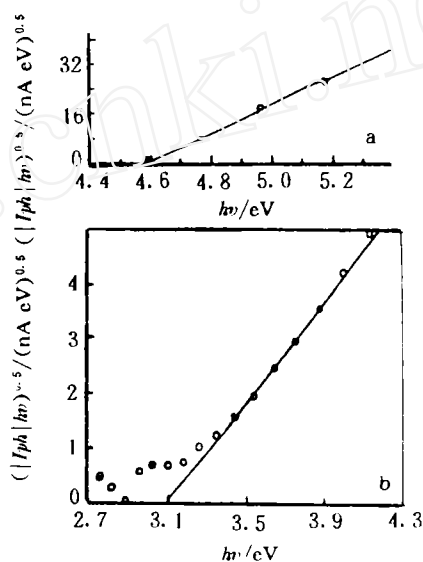


图3  $(|I_{ph}|/h\nu)^{0.5}$  vs. 光子能量  $h\nu$  图

条件同图2,  $U_E = -0.738$  V. a: 从220~260 nm波长区光电流值计算而得, b: 从300~450 nm波长区光电流值计算而得

Fig. 3  $(|I_{ph}|/h\nu)^{0.5}$  vs.  $h\nu$  plots

表1 不同电解质溶液中,ZrO<sub>2</sub>膜的光电流谱实验值  
Tab. 1 Experimental values of photocurrent spectrum of zirconium oxide film in various electrolyte solutions

film	solution	U <sub>B</sub> /V	E <sub>g,a</sub> <sup>opt</sup> /eV		E <sub>g,c</sub> <sup>opt</sup> /eV		I <sub>ph,a,max</sub> (nA)	I <sub>ph,c,max</sub> (nA)	Spike (Y/N)
			220~280 (nm)	300~450 (nm)	300~400 (nm)	400~500 (nm)			
initial film	0.1 mol/L	-0.992	4.4				2.74		N
	ATE	-1.500			2.8	2.4		-4.29	
	0.05 mol/L	-0.886	4.6		3.1		2.43		N
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-2.100			2.9	2.1		-28.2	
	0.1 mol/L	-0.738	4.6		3.1		2.86		N
	NaOH	-1.250			2.9			-8.36	
U <sub>o.c.</sub> + 0.5V film	0.5 mol/L	-0.340	4.1	3.0			2.40		N
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.300	4.8(-1V)		2.2	1.9		-3.88	
	0.1 mol/L	5.000	4.5(-1V)	3.1			36.7		Y
	ATE	-1.000	4.7		2.0	2.0		-2.7 (-1.7V)	(0,0.05V)
	5V film	0.5 mol/L	5.000	4.4	3.1		38.9		Y
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.250			2.2	2.0		-2.5 (-1.5V)	(0,-0.5V)
5V film	0.1 mol/L	3.000		3.1			21.3		Y
	NaOH	-1.250	4.6		2.0	2.0		-2.5 (-1.5V)	(-1V)

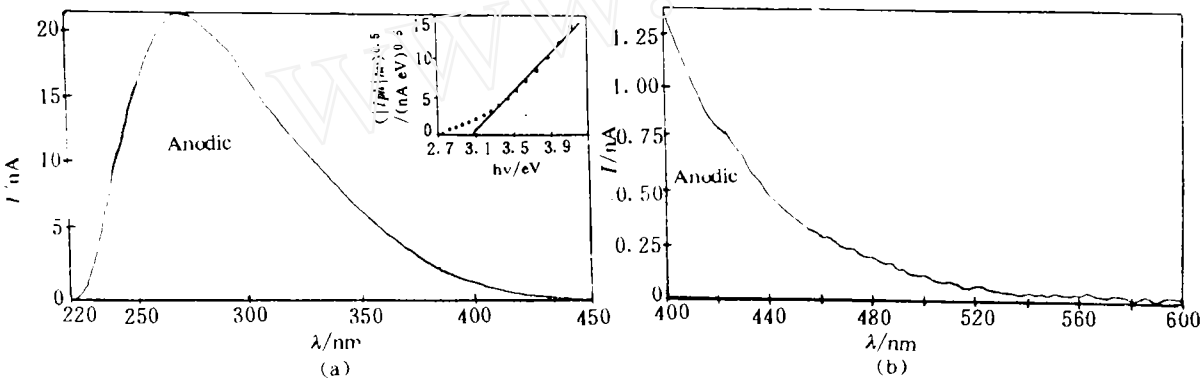


图4 Zr表面5V阳极氧化膜在0.1 mol/L NaOH中的光电流谱  
U<sub>B</sub>=3 V. 参考电极为Hg/HgO. 内图为(I<sub>ph</sub>/hv)<sup>0.5</sup> vs. 光子能量hv图  
a)为220~450 nm区间;b)为400~600 nm区间,并加上350 nm长波通过滤光片  
Fig. 4 Photocurrent spectrum for a 5 V anodic oxide film on zirconium in 1 mol/L NaOH

的窄峰,在可分辨出它的负电势下,可得到禁带宽度为4.6 eV. 当电极电势为-1.5 V时,>250 nm的阴极光电流宽峰拖尾很长,图5. b的内图得到此阴极光电流的禁带宽度为2.0 eV. 从

表1可见,在不同溶液中的5 V膜有近似的结果,短波区光电流峰的禁带宽度为4.4~4.6 eV;在大于0 V的电势下,长波区的阳极光电流峰的禁带宽度为3.1 eV,此值与初始膜的阴极光电流禁带宽度相同;在负电势下,阴极光电流的禁带宽度为2.0 eV.在正电势下,阳极光电流峰值比初始膜的大很多;而在负电势下,阴极光电流峰值则较初始膜的小.

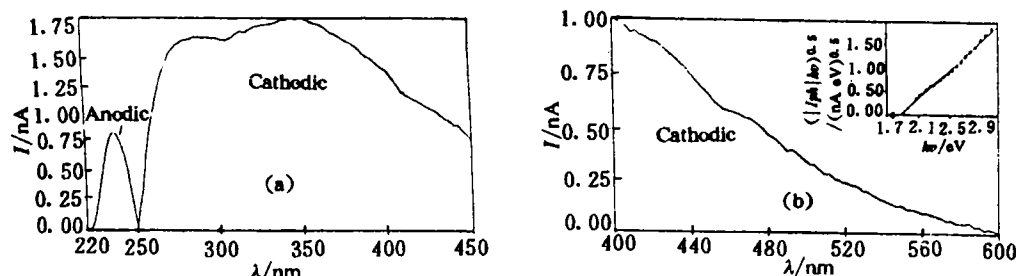


图5 Zr表面5 V阳极氧化膜在0.1 mol/L NaOH中的光电流谱

$U_s = 1.5$  V. 参考电极为Hg/HgO. 内图为 $(|I_{ph}|/h\nu)^{0.5}$  vs. 光子能量 $h\nu$ 图.

a)为220~450 nm区间;b)为400~600 nm区间,并加上350 nm长波通过滤光片

Fig. 5 Photocurrent spectrum for a 5 V anodic oxide film on zirconium in 1 mol/L NaOH

图6为恒电位下直接用X-Y记录仪测量挡光、开光时的5 V膜在0.1 mol/L NaOH中的电流变化.当电势为正值时,光照产生阳极光电流;当电势略低于0 V时,250 nm波长的光仍产生阳极光电流,300和350 nm波长的光先产生一瞬态阴极光电流尖峰(spike),然后产生一阳极稳态光电流.用锁定放大器测量到的光电流来自开光时的瞬态光电响应,因而此结果也证实了光电流谱上大于250 nm光电流确实改变符号,且说明在较负电势下光生载流子的传递过程较复杂.在不同溶液中实验结果总结于表1,所有5 V膜在较负电势下,都有瞬态阴极光电流尖峰现象,而初始膜则未观察到此现象. $U_{sc} + 0.5$  V膜的结果与初始膜近似.在单色光下测量5 V膜在0.1 mol/L NaOH中的光电流随电势的变化.在240 nm入射光的照射下求得的平带电势为-1.49 V(Hg/HgO),300 nm入射光的照射下的平带电势为0.13 V.

### 3 讨 论

光电化学研究结果表明Zr的表面氧化薄膜(<20 nm)是双层结构,并且基底金属内电子可以光发射进入电解质溶液.产生阳极光电流氧化层的光学阈能约4.5

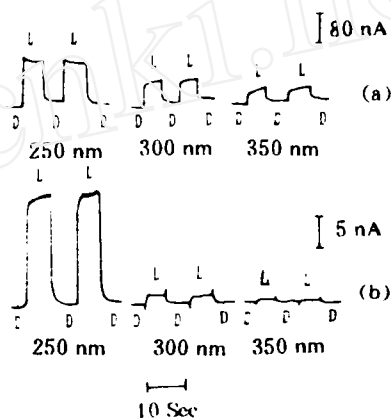


图6 与图4和图5同样膜在开光挡光时总电流的变化

a)  $U_s = 3$  V, b)  $U_s = -0.5$  V vs Hg/HgO

Fig. 6 Total current in the dark (D) and under monochromatic irradiation (L) for the same film of Figs. 4 and 5 at different electrode potentials

eV 与已报道的  $\text{ZrO}_2$  绝缘膜的禁带宽度相符合<sup>[7]</sup>,而光学阈能约为 3.0 eV 的氧化层可能是文献[8]中用 XPS 证实了的水合氧化锆 ( $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ) 表面薄层. 此双层结构如图 7 所示,靠近基

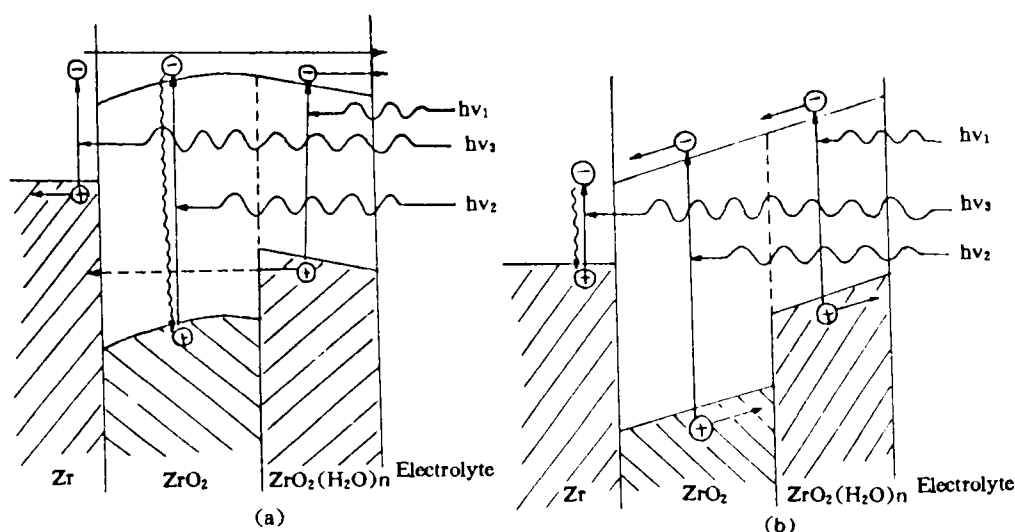


图7 具有双层结构的锆表面氧化膜能带图及光电流产生机理

虚线箭头表示载流子隧穿传递.  $h\nu_1 > 3.0 \text{ eV}$ ,  $h\nu_2 > 4.5 \text{ eV}$ ,  $h\nu_3 > 2.0 \text{ eV}$

a) 阴极极化, b) 阳极极化

Fig. 7 Energy scheme for zirconium oxide with duplex layers structure and producing photocurrent mechanism

底金属的是  $\text{ZrO}_2$ , 外层是  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ .  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  层的导带底端接近, 而它们的价带顶端则相距较大. 当光照射在电极表面时, 能量  $\geq 3.0 \text{ eV}$  的光子 ( $h\nu_1$ ) 可激发  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  层价带里的电子到导带中, 而能量  $\geq 4.5 \text{ eV}$  的光子 ( $h\nu_2$ ) 可激发  $\text{ZrO}_2$  层价带里的电子到导带中, 能量  $\geq 2.0 \text{ eV}$  的光子 ( $h\nu_3$ ) 可激发基底金属价带中的电子到高于  $\text{ZrO}_2$  层的导带底端的能级处. 在不太强的阴极极化下 ( $0 \text{ V} > U_E > -1.5$ ), 电势低于  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  的平带电势 ( $0.13 \text{ V}$ ), 但仍高于  $\text{ZrO}_2$  的平带电势 ( $-1.5 \text{ V}$ ), 基底金属里和  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  层里的光生电子均可在外电场作用下迁移至电极表面, 与电解质溶液中的氧化剂反应, 基底金属光生空穴可在外电场作用下往内迁移, 因而可观察到光学阈能为  $2.0 \text{ eV}$  的阴极光电流. 由于内氧化层的价带顶端低于外氧化层的价带顶端, 其能障阻碍了外氧化层里的光生空穴往内部迁移, 如内层非常薄 (初始膜和  $U_{oc} + 0.5 \text{ V}$  膜), 外氧化层里的光生空穴可通过隧道效应往内部迁移, 表现为  $E_{g,c} = 3.0 \text{ eV}$  的阴极光电流 (图 3. b 和表 1). 当内层不很薄 ( $5 \text{ V}$  膜), 外氧化层里的光生空穴不能通过隧道效应往内部迁移, 此情况下就观察不到  $E_{g,c} = 3.0 \text{ eV}$  的阴极光电流 (图 5 和表 1). 初始膜的开路电势一般低于  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  的平带电势 ( $0.13 \text{ V}$ ), 而初始膜的实验是在低于开路电势的条件下进行的, 因而难于观察到光学阈值为  $3.0 \text{ eV}$  的阳极光电流. 对于  $U_{oc} + 0.5 \text{ V}$  和  $5 \text{ V}$  阳极氧化膜, 当

电极电势高于  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  的平带电势 (0.13 V), 显然也高于  $\text{ZrO}_2$  的平带电势 (-1.49 V), 外电场有助于光生电子往内部迁移, 也有助于内外两层膜里的光生穴迁移至电极表面与电解质溶液里的还原剂反应, 产生光学阈能分别为 4.5 eV 和 3.0 eV 的阳极光电流 (图 4. a 和表 1). 基底金属里的光生空穴无法克服能障往外迁移, 而只能与基底金属里的光生电子复合, 对阳极光电流无贡献.

图 6 是瞬态阴极光电流尖峰现象只是 5 V 膜在弱阴极极化的情况下和在 300~400 nm 波长光照下出现, 而初始膜和  $U_{sc} + 0.5$  V 膜则未观察到此现象. 300~400 nm 的光能激发外层氧化膜,  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , 产生电子空穴对. 5 V 膜外层的  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  的价带空穴在阴极极化的情况下无法穿透能障达到基底金属, 因而未测量到产生阴极光电流. 我们对阴极瞬态光电流和阳极稳态光电流的解释为: 一开始光照  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  造成阴极光充电电流, 然后积累的光生电子空穴对几乎抵消了弱阴极极化下的带弯, 从而使阳极光电流的产生成为可能, 此时观察到稳态阳极光电流. 此结果也证实了氧化锆的双层膜结构.

#### 4 结 论

光电化学结果说明金属锆表面氧化膜具有双层结构, 内层为  $\text{ZrO}_2$ , 外层可能为  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , 内层氧化膜为绝缘体, 其光学禁带宽度为 4.5 eV; 外层氧化膜的非晶程度较高, 加上不同方向的外电场可产生不同符号的光电流, 其光学禁带宽度为 3.0 eV. 在能级图上内外两层膜的导带底端接近, 但它们的价带顶端相距较远. 因而在两膜界面造成光生空穴移动位垒. 内层膜的导带底端在金属锆的 Fermi 能级之上约 2.0 eV. 氧化锆的光电化学特性取决于成膜电势, 但与成膜溶液或测量溶液基本无关.

### A Photoelectrochemical Investigation of Zirconium oxide film

Yang Maizhi

(Department of Chemistry, Beijing University, Beijing, 100871)

Di Quarto F. Piazza S. Sunseri C.

(Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali,  
Universita di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy)

Wei Ping

(Department of Chemistry, Guangxi Institute for the Nationalities, Nanning 530006)

**Abstract** A photoelectrochemical investigation has been carried out on zirconium initial oxide film and its oxide film grown anodically at constant rate up to different thickness. Both anodic and cathodic photocurrents on the photocurrent spectrum depended on the potential, but had little relation with the forming anodic films or measuring solutions. Photocurrent spectrum and photocurrent

transients suggested that the oxide films on zirconium were duplex layers structure. The internal layer was  $\text{ZrO}_2$  and the external layer  $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ . The photocurrent included photogenerated carrier in internal and external oxide films, as well as internal photoinjection process for electrons from the substrate metal into the electrode/electrolyte interface reacting with the redox couple. The analysis of photocurrent spectra has given the threshold energies for three processes.

**Key words** Photoelectrochemistry, Zirconium, Photocurrent, Oxide film

### References

- 1 Stimming U. Photoelectrochemical studies of passive films. *Electrochim. Acta*, 1986, 31:415
- 2 Vijh A K. Influence of solid-state cohesion of metals on the pitting potentials. *Corros. Sci.*, 1972, 12:105
- 3 Sato N. Anodic breakdown of passive films on metals. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129(2):255
- 4 Burleigh T D. Anodic photocurrents and corrosion currents on passive and active-passive metals. *Corrosion*, 1989, 45: 6, 465
- 5 Piazza S, Sunseri C, Di Quarto F. Investigation of amorphous oxide film-electrolyte junctions by AC techniques. *AIChE Journal*, 1992, 38:219
- 6 Di Quarto F, Gentile C, Piazza S et al. Photoelectrochemical study on anodic aluminum oxide films. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 6, 1 856
- 7 Meisterjahn P, Hoppe H W, Schultze J W. Electrochemical and XPS measurements on thin oxide films on zirconium. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217:159
- 8 Vijh A K. Anodic oxide films. Influence of solid-state properties on electrochemical behavior. *Oxides and Oxide Films*, Diggle J W. Ed., N. Y.: Dekker M. Inc, 1973, 2