

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.10.008

ZnO/GO 复合薄膜电极的制备及其耐腐蚀性能

侯攀超¹, 杨 玥¹, 周景淼¹, 郭虹妍², 王天昊³, 童贞祥⁴, 冷华章⁴,
李家军⁴, 王继文⁵, 宋振兴^{1*}

(1. 天津科技大学 理学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学 海洋与环境学院, 天津 300457;
3. 天津市飞鸽集团联合化工厂, 天津 300163; 4. 扬中永新镀业有限公司, 江苏 镇江 212200;
5. 沈阳亿航精饰环保有限公司, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 本文利用溶胶-凝胶法制备了氧化锌/氧化石墨烯(GO)复合薄膜材料。通过扫描电子显微镜发现复合薄膜中的GO颗粒之间无明显间隙, 致密性良好。由傅里叶红外光谱测试证实GO在氧化锌薄膜中成功掺杂。通过阳极极化测试发现, 相比于氧化锌薄膜, ZnO/GO复合薄膜的腐蚀电位值正移, 腐蚀电流密度值减小。交流阻抗测试说明, GO的掺杂提高了复合薄膜的耐腐蚀性能, 经450℃退火的薄膜样品耐腐蚀性能最佳。线性扫描伏安曲线表明, ZnO/GO复合薄膜的电流密度高于ZnO薄膜, 说明ZnO的复合提高了薄膜材料的电催化活性。

关键词: 氧化锌; 氧化石墨烯; 复合薄膜; 电催化; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Preparation and corrosion resistance of ZnO/GO composite thin film electrodes

Hou Panchao¹, Yang Yue¹, Zhou Jingmiao¹, Guo Hongyan², Wang Tianhao³, Tong Zhenxiang⁴,
Leng Huazhang⁴, Li Jiajun⁴, Wang Jiwen⁵, Song Zhenxing^{1*}

(1. College of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 3. Tianjin Feige Group Joint Chemical Factory, Tianjin 300163, China; 4. Yangzhong Yongxin Plating Industrial Co., Ltd., Zhenjiang 212200, China; 5. Shenyang Yihang Finishing Environmental Protection Co., Ltd., Shenyang 110000, China)

Abstract: In this paper, ZnO/graphene oxide (GO) composite thin film materials were prepared by sol-gel method. It was found by scanning electron microscopy that there was no obvious gap between the GO particles in the composite film, and the density was good. The successful doping of GO in the ZnO film was confirmed by Fourier infrared spectroscopy test. By anodic polarization test, it was found that the corrosion potential value of ZnO/GO composite film was positively shifted and the value of corrosion current density was decreased compared with ZnO film. The AC impedance test indicated that the corrosion resistance of the composite films was improved by doping of GO. The best corrosion resistance was obtained for the film samples annealed at 450 °C. Linear scanning voltammetry curves showed that

收稿日期: 2024-06-11

修回日期: 2024-07-05

作者简介: 侯攀超(2000—), 男, 硕士, 研究方向: 电化学, email: 15631024025@163.com

通信作者: 宋振兴(1981—), email: szx@tust.edu.cn

the current density of ZnO/GO composite films was higher than that of ZnO films, indicating that the electrocatalytic activity of the film material was improved by composite of ZnO particles.

Keywords: zinc oxide; graphene oxide; composite films; electrocatalysis; sol-gel method

燃料电池^[1-2]能将化学能直接转化为电能,具有可再生、高效、环保的优点^[3],是目前具备强大潜力的新能源技术^[4],因而广泛受到关注^[5]。燃料电池^[6-7]最重要的催化剂往往是具有良好稳定性和活性的银、铂^[8-9]等贵金属,这些金属价格昂贵,致使燃料电池成本居高不下。因此寻找一种价格低廉、易于生产且催化效率高的新型催化剂是当下燃料电池领域研究的热点。

氧化锌是一种n型半导体材料^[10],其具有环境友好、化学稳定性高、禁带宽度宽以及结合能大的优点^[11],是最具潜力的廉价燃料电池电极催化材料。Xia C等^[12]利用氧化锌基半导体复合材料成功制备了燃料电池。Paydar S等^[13]证实了CFO-ZnO复合材料具有优异电催化性能,为氧化锌基半导体材料在燃料电池中的使用开辟了道路。Kamran Y S等^[14]基于对氧化锌半导体材料与传统催化剂性能的比较,证实氧化锌半导体材料制备的燃料电池的性能更好。Lee C W等^[15]对改性后的氧化锌进行电化学性能测试,证明改性后的氧化锌电极性能得到改善,电极电位明显负移。虽然氧化锌的应用研究已经如火如荼的展开^[16-18],但因其电极材料要长时间接触化学燃料,必须具备优异的耐腐蚀性能,而氧化锌的耐腐蚀性能较贵金属材料差,严重限制了其在燃料电池电极材料中的应用。氧化石墨烯(GO)具备良好的导电性^[19-20]及优秀的耐腐蚀性能,如果将其与氧化锌复合,不但能提高其导电性能,更能极大地提高氧化锌的耐腐蚀性能,使得氧化锌复合材料成为燃料电池电极最理想的催化材料。

本文将GO与氧化锌复合,制备出了ZnO/GO复合半导体材料,分析了退火温度和提拉次数对ZnO/GO复合材料薄膜耐腐蚀性能的影响,得到了制备ZnO/GO薄膜导电能力及耐腐蚀性能的最优条件,这使其在未来的燃料电池领域中具有很大的应用前景。

1 实验

本文选取燃料电池常用的集流体铝片为基底材料,利用丙酮、无水乙醇及去离子水清洗晾干后备用。

醋酸锌-无水乙醇溶胶:将等量的乙醇溶液缓缓加入二水合醋酸锌溶液中,在60℃条件下恒温12h,

静置24 h。

ZnO/GO薄膜的制备:将铝片在醋酸锌-无水乙醇溶液中提拉涂膜机制备醋酸锌薄膜,再分别浸入到0.20、0.35和0.50 mol/L氧化石墨烯水溶液中,静置1 min后再竖直提拉出来,待GO薄膜干燥后,再次没入溶胶中,静置1 min后再次提拉,干燥后放入管式炉中以不同温度退火。

采用BTF-1200 C型真空管式炉对氧化锌薄膜涂层进行退火处理,利用Apreo型扫描电子显微镜观察涂层形貌特征,最后使用Tensor-27型傅里叶变换红外光谱仪分析,CHI-660E型电化学工作进行阳极极化测试并绘制循环伏安曲线,扫描速度100 mV/s,交流阻抗频率范围和扰动振幅分别为 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz和5 mV,使用的电解液为1 mol/L的KOH溶液。测试数据利用ZSimpWin软件进行拟合和计算。

2 结果与讨论

2.1 ZnO/GO 复合薄膜的表征

2.1.1 表面形貌

ZnO/GO复合薄膜SEM照片及EDS图谱如图1所示。图1(a)是在铝片基底上制备的ZnO/GO薄膜的高倍SEM照片。从图中可以看出,GO的片层在边缘区形成褶皱状,高光部分为GO褶皱处的凸起部分,GO颗粒未见明显间隙,说明ZnO/GO复合薄膜表面十分致密,具有良好的耐腐蚀性能。图1(b)为复合薄膜的低倍SEM形貌图,由图可知,GO在复合薄膜中分布均匀,对基体完全覆盖。对薄膜材料进行了EDS测试后发现,ZnO/GO复合薄膜的主要元素为O、Zn、C和Al,其中的铝元素是由于铝集流体而产生,而C分布证实了GO已完全复合于氧化锌之中,即ZnO/GO复合材料已成功制备。

2.1.2 红外光谱

采用红外光谱对ZnO/GO的结构进行分析,如图2所示,高频区 3435 cm^{-1} 处O—H强烈的伸缩振动峰归因于GO的诸多含氧基团所产生的吸收峰; 1732 cm^{-1} 附近吸收峰对应C=O双键的伸缩振动; 1581 cm^{-1} 处的吸收峰对应于骨架的C=C双键的伸缩振动; 1247 cm^{-1} 附近的吸收峰为环氧官能团C—O—C的不对称伸缩振动峰,上述吸收峰说明GO中碳元素与氧化锌中氧元素存在化学键,说明GO在氧化锌涂层中掺杂成功。

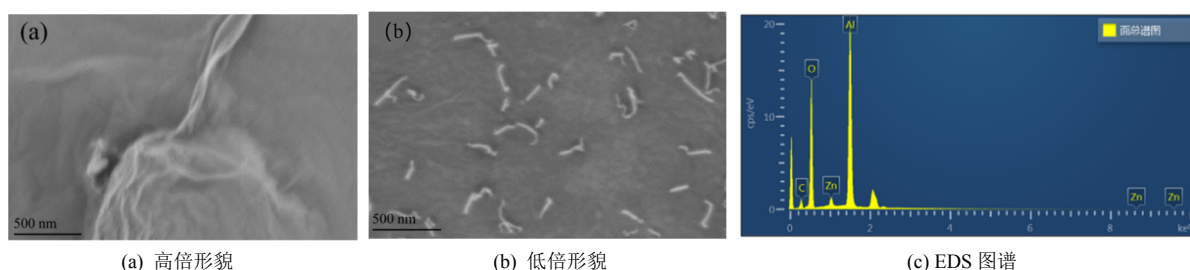


图1 ZnO/GO 复合薄膜 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig.1 Morphology and energy spectrum of ZnO/GO composite films

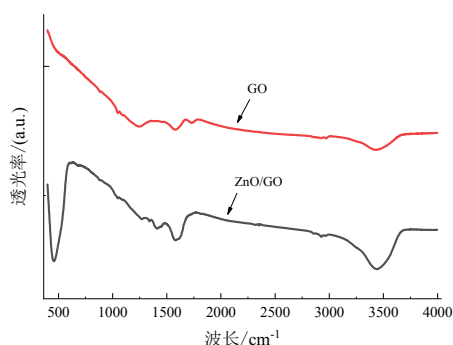


图2 红外分析图

Fig.2 The diagram of infrared analysis

2.1.3 阳极极化测试及交流阻抗测试

为考察GO复合后的ZnO/GO复合薄膜的耐腐蚀性能,对ZnO薄膜和ZnO/GO复合薄膜进行了阳极极化测试,如图3所示,拟合数据见表1。发现相比于氧化锌薄膜,ZnO/GO复合薄膜的腐蚀电位值正移,腐蚀电流密度值减小,说明了ZnO/GO复合薄膜的耐腐蚀性能更佳。交流阻抗测试的测试拟合电路图如图4所示。参数 R_s 、 R_{ct} 和 C_p 分别为溶液电阻、电荷转移电阻和双电层电容。图5为ZnO和ZnO/GO复合材料的电化学交流阻抗图谱。ZnO/GO复合薄膜的半圆弧直径均远大于掺杂前的半圆弧直径,说明复合薄膜的电荷转移电阻 R_{ct} 值增大。进一步证实了GO的加入降低了电荷转移电阻,提高了ZnO电极的耐腐蚀性能。

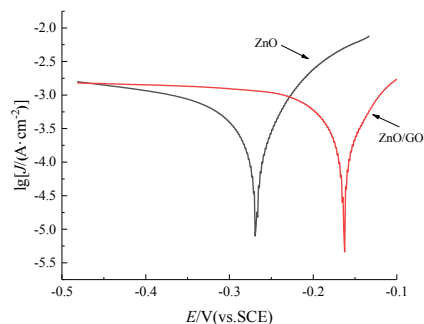


图3 ZnO 与 ZnO/GO 薄膜的 Tafel 曲线

Fig.3 Tafel curves of ZnO and ZnO/GO thin films

表1 ZnO 和 ZnO/GO 薄膜的腐蚀电位及电流密度值

Tab.1 Corrosion potential and corrosion current density of ZnO and ZnO/GO films

样品名称	ϕ_{corr} / V (vs. SCE)	$J_{corr} / (A \cdot cm^{-2})$
ZnO/GO	-0.178	-3.174
ZnO	-0.183	-3.224

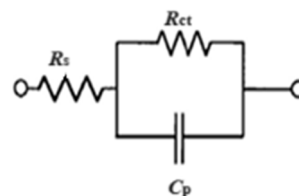


图4 等效电路图

Fig.4 The diagram of equivalent circuit

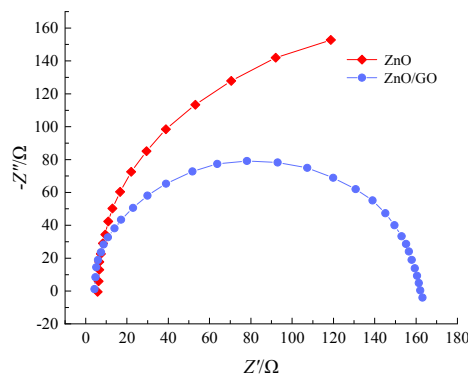


图5 ZnO 和 ZnO/GO 复合材料的电化学交流阻抗图谱

Fig.5 Electrochemical AC impedance plots of ZnO and ZnO/GO composites

2.1.4 线性扫描伏安曲线

图6是ZnO薄膜和ZnO/GO复合薄膜在模拟甲醇溶液中的催化氧化性能图。由图可知,ZnO/GO复合电极在甲醇氧化反应中展现出显著的催化效果,在0.5 V电位下,ZnO/GO电极的甲醇催化氧化电流密度高达5.37 mA/cm²,这一数值相较于ZnO电极的电流密度(4.86 mA/cm²)明显增大,说明ZnO/GO在电催化甲醇氧化方面具有潜在应用。

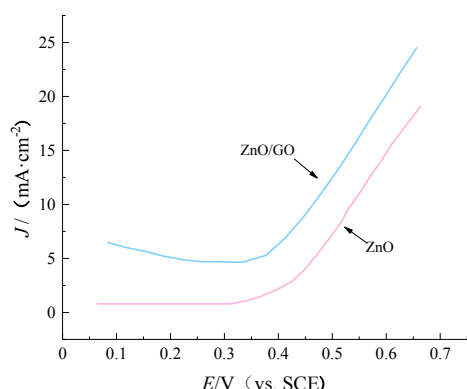


图 6 ZnO 与 ZnO/GO 复合薄膜催化氧化性能图

Fig.6 Catalytic oxidation performance of ZnO films and ZnO/GO composite films

为考察退火温度对复合薄膜耐腐蚀性能的影响，对退火温度为 400、450 和 500 °C 的薄膜进行阳极氧化测试，GO 浓度分别为 0.20、0.35 和 0.50 mol/L，阳极极化曲线以及腐蚀电位见图 7 及表 2 所示。随着退火温度升高，复合涂层腐蚀电流密度减小，腐蚀电位正移，当退火温度进一步增加到 450 °C 时，腐蚀电流密度增加、腐蚀电压负移。综合分析可知，经 450 °C 退火的薄膜样品耐腐蚀性能最佳。

对不同退火温度下制备的 ZnO/GO 复合薄膜进行了电化学阻抗图谱分析。由图 8 (a)、8 (b) 和 8 (c) 可以发现，随着退火温度的不断增大，ZnO/GO 复合薄膜的半圆弧直径先增大后减小，表明当退火温度由 400 °C 升到 500 °C 的过程中，耐腐蚀性能先提高后降低，因此 450 °C 是有利于获得耐腐蚀性最好的薄膜材料，这与阳极极化测试结果一致。

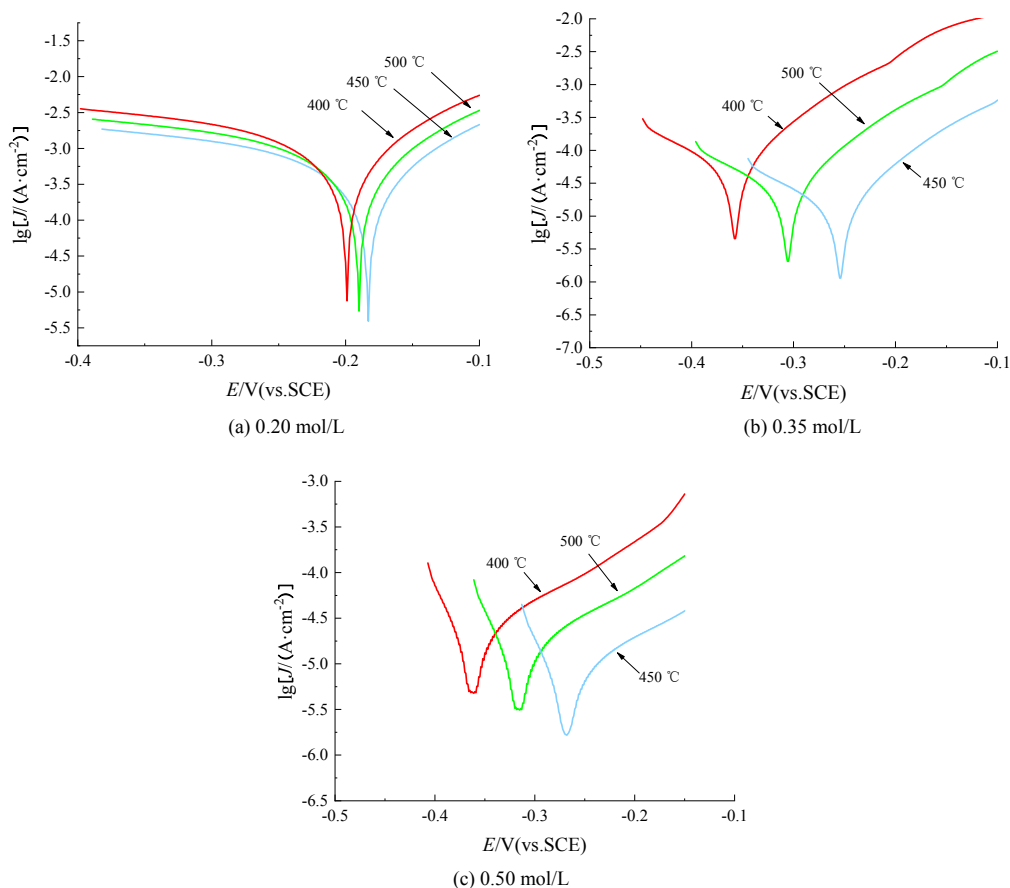


图 7 不同退火温度下 ZnO 掺杂不同浓度的 GO 复合薄膜的阳极极化曲线图

Fig.7 Anode polarization curves of ZnO doped GO composite films with different concentrations at different annealing temperatures

复合薄膜耐腐蚀性能的波动，可能是因为当退火温度由 400 °C 提高到 450 °C 时，薄膜表面结晶更加细致，孔缝和裂纹被有效填补，使得薄膜表面更加致密，形成了一层保护膜，从而阻止了腐蚀的进

行。随着退火温度的增加，薄膜内应力增加，表面出现裂纹甚至破损，致密性被破坏，这使得腐蚀液能够渗入薄膜内部，耐腐蚀性能降低。

表 2 不同退火温度时 ZnO/GO 薄膜的腐蚀电位及电流密度

Tab.2 Corrosion potential and corrosion current density of ZnO/GO films at different annealing temperatures

不同浓度 GO/(mol·L ⁻¹)	退火温度/°C	$\phi_{\text{corr}} /$ (V vs. SCE)	$J_{\text{corr}} /$ (A·cm ⁻²)
0.20	400	-0.219	-3.484
	450	-0.206	-3.297
	500	-0.177	-2.796
0.35	400	-0.257	-3.415
	450	-0.219	-3.484
	500	-0.199	-3.076
0.50	400	-0.200	-3.155
	450	-0.092	-3.348
	500	-0.171	-4.015

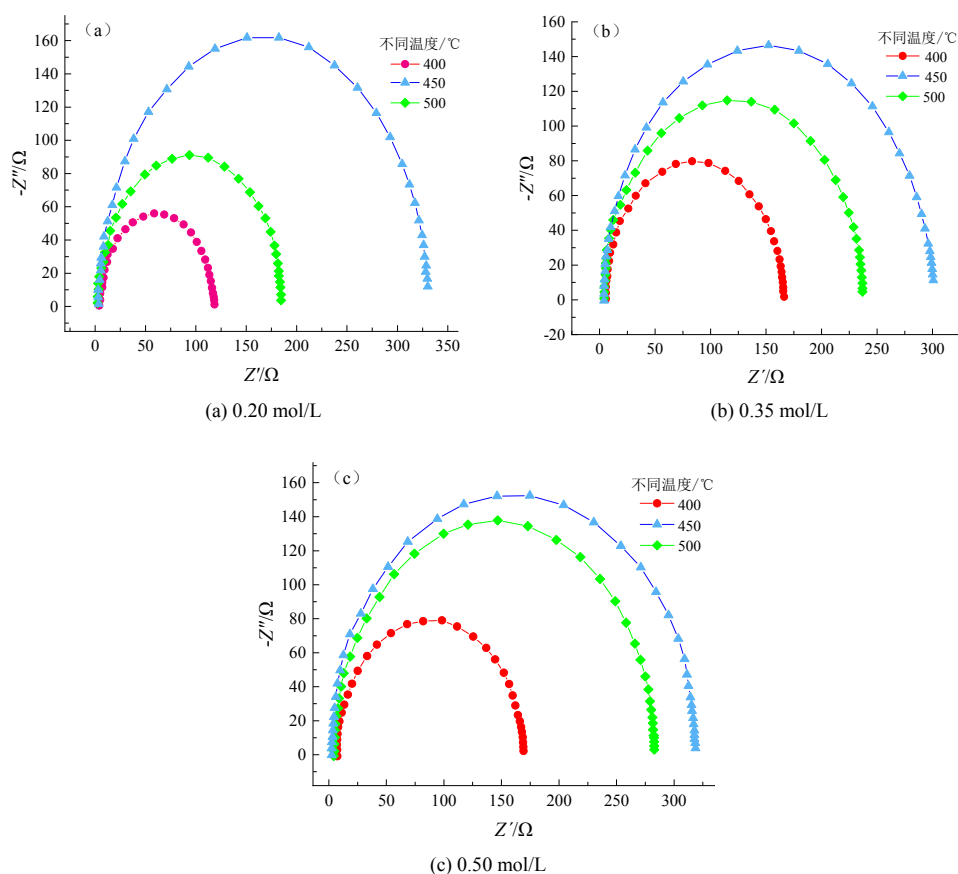


图 8 不同退火温度下 ZnO 掺杂不同浓度的 GO 复合薄膜的交流阻抗图谱

Fig.8 Ac impedance spectra of ZnO doped GO composite films with different concentrations at different annealing temperatures

3 结论

本文对 ZnO/GO 复合薄膜表面形貌进行表征, 并利用傅里叶红外光谱测试发现 GO 中碳元素与氧

化锌中氧元素存在化学键, 说明 GO 在氧化锌涂层中掺杂成功。阳极极化测试发现, 相比于氧化锌薄膜, ZnO/GO 复合薄膜的腐蚀电位值正移, 腐蚀电流

密度值减小。ZnO/GO复合薄膜的半圆弧直径远大于掺杂前的半圆弧直径,证明了GO的掺杂提高了复合薄膜的耐腐蚀性能。掺杂不同浓度的GO经 500 °C退火的薄膜样品耐腐蚀性能最佳。在甲醇溶液中测试了线性扫描伏安曲线, ZnO/GO (5.37 mA/cm²) 复合薄膜的电流密度高于 ZnO (4.86 mA/cm²), 说明了ZnO/GO复合薄膜材料在电催化甲醇氧化方面具有潜在应用。

参考文献:

- [1] Nguyen N T, Chan S H. Micromachined polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells-a review[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2006, 16(4): R1.
- [2] Hensel J P, Gemmen R S, Thornton J D, et al. Effects of cell-to-cell fuel mal-distribution on fuel cell performance and a means to reduce mal-distribution using MEMS micro-valves[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(1): 115-125.
- [3] Catalyst F C. Stability of commercial Pt/C low temperature fuel cell catalyst: Electrochemical IL-SEM study[J]. Acta Chimica Slovenica, 2014, 61: 280-283.
- [4] Ekdunge P, Råberg M. The fuel cell vehicle analysis of energy use, emissions and cost[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(5): 381-385.
- [5] Wei T, Zhang N, Ji Y, et al. Nanosized zinc oxides-based materials for electrochemical energy storage and conversion: Batteries and supercapacitors[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(2): 714-729.
- [6] Sundmacher K. Fuel cell engineering: toward the design of efficient electrochemical power plants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(21): 10159-10182.
- [7] 杜瑞成, 王小玉, 李燕. 纳米四氧化三钴催化剂的制备及其电催化性能[J]. 化学通报, 2024, 87(5): 598-604.
- [8] Tian J, Liu R, Wang G, et al. Dependence of metallic Ag on the photocatalytic activity and photoinduced stability of Ag/AgCl photocatalyst[J]. Applied surface science, 2014, 319: 324-331.
- [9] Menning C A, Chen J G. Theoretical prediction and experimental verification of stability of Pt-3d-Pt subsurface bimetallic structures: From Single crystal surfaces to polycrystalline films[J]. Topics in Catalysis, 2010, 53: 338-347.
- [10] 解丹萍, 殷博文, 张晓春, 等. 基于 N-ZnO 纳米材料光电化学传感器检测抗坏血酸[J]. 化学研究, 2024, 35(3): 225-230.
- [11] Dědková K, Janíková B, Matějová K, et al. ZnO/graphite composites and its antibacterial activity at different conditions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2015, 151: 256-263.
- [12] Xia C, Qiao Z, Feng C, et al. Study on zinc oxide-based electrolytes in low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Materials, 2017, 11(1): 40.
- [13] Paydar S, Akbar N, Shi Q, et al. Developing cuprospinel CuFe₂O₄-ZnO semiconductor heterostructure as a proton conducting electrolyte for advanced fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(15): 9927-9937.
- [14] Shah M A K Y, Mushtaq N, Rauf S, et al. The semiconductor SrFe_{0.2}Ti_{0.8}O_{3-δ}-ZnO heterostructure electrolyte fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(57): 30319-30327.
- [15] Lee C W, Eom S W, Sathiyarayanan K, et al. Preliminary comparative studies of zinc and zinc oxide electrodes on corrosion reaction and reversible reaction for zinc/air fuel cells[J]. Electrochimica acta, 2006, 52(4): 1588-1591.
- [16] Zhao Z, Fang F, Wu J, et al. Interfacial chemical effects of amorphous zinc oxide/graphene[J]. Materials, 2021, 14(10): 2481.
- [17] Suresh S, Subash B, Karthikeyan S. Electrical, optical and photocatalytic properties of Ti-loaded ZnO/ZnO and Ti-loaded ZnO nanospheres[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2017, 14: 1591-1600.
- [18] Santos Y P, Valença E, Machado R, et al. A novel structure ZnO-Fe-ZnO thin film memristor[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 86: 43-48.
- [19] Kim J C, Wi J H, Ri N C, et al. Thermal conductivity of graphene/graphane/graphene heterostructure nanoribbons: Non-equilibrium molecular dynamics simulations[J]. Solid State Communications, 2021, 328: 114249.
- [20] Chaves A J, Frederico T, Oliveira O, et al. Optical conductivity of curved graphene[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26(18): 185301.