

2021-12-28

Formation and Morphological Evolution of Nanoporous Anodized Iron Oxide Films

Jin-Wei Cao

Nan Gao

Zhao-Qing Gao

Chen Wang

Sheng-Yan Shang

Yun-Peng Wang

School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; yunpengw@dlut.edu.cn

Hai-Tao Ma

School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; htma@dlut.edu.cn

Recommended Citation

Jin-Wei Cao, Nan Gao, Zhao-Qing Gao, Chen Wang, Sheng-Yan Shang, Yun-Peng Wang, Hai-Tao Ma. Formation and Morphological Evolution of Nanoporous Anodized Iron Oxide Films[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(6): 637-645.

DOI: 10.13208/j.electrochem.201102

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss6/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

【Article】

DOI: 10.13208/j.electrochem.201102

Http://electrochem.xmu.edu.cn

纳米多孔阳极氧化铁膜的形成及其形貌演变

曹锦伟, 高楠, 高朝卿, 王晨, 尚胜艳, 王云鹏*, 马海涛*

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 阳极氧化法制备具有纳米多孔结构的阳极氧化铁膜因其潜在的应用价值而倍受关注。然而, 在阳极氧化过程中多孔结构的形成机制至今尚不清楚。本文结合电流密度-电位响应(I - V 曲线)及法拉第定律的推导, 分析了形成纳米多孔阳极氧化铁膜的过程中阳极电流的组成。结果表明, 离子电流(导致离子迁移形成氧化物)和电子电流(导致析出氧气)共同组成阳极电流, 并且纳米多孔阳极氧化铁膜的形成与两种电流的占比相关。分段式氧化物之间的空腔以及在阳极氧化初期纳米孔道上覆盖的致密膜, 表明氧气泡可能是从氧化膜内部析出。此时, 阳离子和阴离子绕过作为模具的氧气泡实现传质, 最终导致纳米多孔结构的形成。此外, 在阳极氧化铁膜形貌演变过程中, 氧气泡不断向外溢出会使表面氧化物被冲破, 导致表面孔径不断增大。

关键词: 纳米多孔; 氧化铁; 阳极氧化; 临界电位; 氧气泡

1 引言

氧化铁具有窄带隙(约为2.2 eV)、稳定性较好($\text{PH} > 3$ 的水溶液中可以稳定存在)和价格便宜等优势, 可以作为光电催化中的活性材料^[1-3]。然而, 电子-空穴对快速复合, 导电性差, 吸收系数低等缺点限制了氧化铁材料的进一步应用。通过构筑纳米片、纳米颗粒和纳米多孔等方法可以显著减少光生载流子的不必要复合进而增加氧化铁的导电性能。此外, 纳米结构的形成可以有效地增加比表面积, 因此氧化铁材料在储能领域也具有潜在的应用价值。现如今, 已开发出多种制备纳米结构氧化铁的技术, 包括模板辅助法、水热法、喷雾干燥法、阳极氧化等。在众多的制备方法中, 阳极氧化法由于其低成本、可大面积制备纳米阵列结构而备受关注。

过去的几十年间, 阳极氧化法已经在Al、Ti^[10-14]、Sn^[15]等金属上获得了具有纳米多孔结构的

氧化物薄膜。在2006年, Prakasam等首次利用阳极氧化法在含氟化铵(NH_4F)和水(H_2O)的乙二醇电解液中合成了具有纳米多孔结构的非晶态阳极氧化铁膜。最近几年, 在含有不同浓度的 NH_4F 和 H_2O 的乙二醇电解液中, 制备纳米多孔(或纳米管)阳极氧化铁膜也被许多课题组报道^[5, 16-21]。施加的电压, 阳极氧化的时间和温度以及含水量等工艺条件与阳极氧化铁膜的形貌(例如孔尺寸和厚度)之间具有高度的依赖性^[16, 22, 23]。

事实上, 在这些报道中主要借鉴场致溶解模型来对阳极氧化铁膜的形成进行解释。然而, 随着对金属阳极氧化的研究不断深入, 研究者们发现许多实验现象用场致溶解模型来解释是不合适的^[24-33]。此外, 阳极氧化铁膜的形貌演化规律依然是不清楚的。

因此, 本文结合动电位极化曲线和不同电位下的恒电位阳极氧化, 考虑氧气泡模具效应来分

引用格式: Cao J W, Gao N, Gao Z Q, Wang C, Shang S Y, Wang Y P, Ma H T. Formation and morphological evolution of nanoporous anodized iron oxide films. *J. Electrochem.*, 2021, 27(6): 637-645.

收稿日期: 2020-11-05, 修订日期: 2020-12-30. *通讯作者1, Tel: (86)18624399726, E-mail: yunpengw@dlut.edu.cn; *通讯作者2, Tel: (86)15641188312, E-mail: htma@dlut.edu.cn

国家重点研究发展计划(No. 2017YFA0403804)资助

析纳米多孔结构形成的原因,并且确定了形成纳米多孔阳极氧化铁膜的临界电位。进一步阐明恒电位下阳极氧化铁膜的形貌演变过程。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

铁箔(99.99%)由腾丰金属材料公司购得,乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)由上海泰坦公司购得,乙二醇(分析纯)由天津富宇公司购得,氟化铵(分析纯)由天津光复科技公司购得。可编程的直流电源由上海索宜电子科技有限公司生产,低温恒温反应浴由上海互佳仪器设备有限公司生产,场发射扫描电子显微镜(FE-SEM Zeiss-Supra 55)由蔡司公司生产。

2.2 实验方法

将铁箔切成尺寸为 $1.5\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.2\text{ mm}$ 的样品,并分别浸入乙醇和丙酮中进行超声清洗。样品用绝缘胶密封,只有 1.5 cm^2 的未覆盖区域作为阳极氧化的起始材料。所有实验均在两电极电解池中进行,其中Fe样品为阳极,石墨为阴极。以乙二醇作为电解液中的溶剂,其中包含的 NH_4F 和 H_2O 分别为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将Fe箔以 $0.1\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度使电位从 0 V 动电位阳极氧化至 50 V 。恒电位阳极氧化的电位值设定为 10 、 16 、 20 、 30 、 40 和 50 V 。除了 50 V 外,其他电位下阳极氧化的时间均为 1200 s 。采用 50 V 恒电位时,阳极氧化的时间设定为 10 、 30 、 300 、 600 和 1200 s 。实验温度保持在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。阳极氧化后将样品用乙醇和去离子水反复冲洗,然后在空气中干燥。使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM Zeiss-Supra 55)对阳极氧化铁膜的形貌进行观察。通过使用Image-Pro Plus软件,分析SEM显微照片,计算纳米多孔结构的平均孔径和氧化膜厚度。采用Bruker D8 Focus X衍射仪(XRD, Cu靶 K_α , $\lambda = 0.15460\text{ nm}$)对样品的相结构进行测定,采用连续扫描的方式扫描角度的范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描电流为 40 mA ,扫描电压为 40 V ,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 动电位极化曲线(I - V 曲线)分析

在含有 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{F}$ 和 $1.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}$ 的乙二醇电解液中,以 $0.1\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度使电位从 0 增加至 50 V ,电位增加的过程伴随着铁箔的阳极氧化过程,相应的极化曲线如图1(A)所示。获得的 I - V 曲线可以分为三个区间:1)在电位升高的过程

中,电流密度首先升高到一个峰值,此时的电位约为 15 V 。2)随后电流密度开始降低,当电位接近 20 V 时电流密度降低至最低值。3)电位继续升高时,电流密度再次线性上升直至电位达到 50 V 。假设铁箔阳极氧化时氧化膜均匀增厚,致密氧化膜的生长可以通过以下方程描述:

$$\text{d}U/\text{d}t = E(\text{d}h/\text{d}t) \quad (1)$$

其中, U 是施加的电势, t 是阳极氧化时间, E 是穿过氧化物的电场, h 是阳极氧化膜的厚度。考虑到法拉第定律,可以描述以下等式,

$$\text{d}U/\text{d}t = \eta(M_v E j / z F) \quad (2)$$

其中, η 是形成氧化膜的电流效率, M_v 是摩尔体积, j 是阳极氧化电流密度, z 是等效数, F 是法拉第常数。由等式(2)可知,对均匀增厚的氧化膜而言,恒定的电位扫描速率与恒定的阳极氧化电流相关^[34-36]。然而,图1(A)中除了在电位低于 20 V 时出现电流峰值外,之后电位升高的过程中电流密度也在上升。以恒定电位扫描速率进行阳极氧化的过程中电流密度的不断变化表明,在阳极表面产生的氧化膜并不是以均匀增厚的致密氧化膜的形式存在。考虑到所使用的电解液特性及相应的文献报道^[16-23],该极化曲线的行为可能与纳米多孔阳极氧化铁膜的形成有关。对于Fe的阳极氧化而言,纳米多孔结构的形成往往伴随着氧气在阳极表面的释放。氧化物的产生和氧气的释放分别来自于阳极电流中的离子电流和电子电流。动电位阳极氧化期间,两种电流(离子电流和电子电流)在某一电位下所占据的比例最终影响 I - V 曲线中总电流密度的变化行为^[37]。

值得注意的是,利用场致溶解模型来解释纳米多孔结构阳极氧化铁膜的形成是不合适的。场助溶解理论认为纳米多孔结构的形成是阳极氧化铁膜在电场辅助下的化学溶解,并且阳极电流主要用于产生氧化膜。然而,化学溶解不涉及电化学反应的发生,即不会影响电流密度^[38]。如果利用场致溶解模型解释多孔阳极氧化铁膜的形成,这将与动电位阳极氧化期间非恒定的阳极氧化电流矛盾。因此,基于阳极处氧气的析出现象,Zhu等^[39]提出的氧气泡模具效应及电子电流的产生可能是纳米结构产生的原因。金属在阳极氧化过程中有大量的电子电流穿过氧化膜进而产生氧气。这些氧气在电解液和大气压的双重压力下使氧气泡不会马上释放,而在氧化膜内部不断聚集长大。此时氧

气泡的作用类似于模具使氧化物围绕着氧气泡生长。当氧气泡生长到一定程度时,氧气泡压力大于上述的双重压力进而冲破氧化膜进入电解液中。氧气泡的不断溢出和氧化膜围绕氧气泡模具的生长形成了纳米多孔结构的金属阳极氧化膜。

在所获得动电位极化曲线的基础上,对铁箔进行了相应区间的恒电位阳极氧化。铁箔在不同电位下阳极氧化20 min后获得的电流密度-时间曲线(I - T 曲线)如图1(B)所示。可以看出,当铁箔在20 V~50 V恒电位下阳极氧化时, I - T 曲线出现典型的三个阶段:1)电流密度的迅速降低表明致密氧化膜的迅速形成,并且曲线的下降斜率表明更高的电位下致密氧化膜的形成速度更快;2)电流密度的缓慢增加,表明电子电流产生氧气泡析出,此时的氧气泡在电解液压力和大气压力作用下不会马上释放,而是作为气泡模具使阳极氧化铁膜中形成孔洞;3)延长阳极氧化时间,电流密度维持在一个恒定的范围内,表明阳极氧化铁膜已进入多孔纳米通道的稳态生长阶段。然而,当铁箔在10 V和16 V恒电位下阳极氧化时, I - T 曲线并没有第二个阶段,这说明纳米多孔阳极氧化铁膜在这两个电位下是难以形成的。下文的SEM形貌图也进一步证明电位对阳极氧化的影响。

3.2 形成纳米多孔阳极氧化铁膜的临界电位

尽管在许多文献中已经对铁箔的阳极氧化电位进行了探索。然而,依然没有明确的探讨不同电位下氧化膜形貌变化的原因。这部分将选取动电位极化曲线中不同的 I - V 区间内的特征电位来进行恒电位阳极氧化,分析在不同的 I - V 区间内铁箔表

面可能发生的反应,进而确定形成纳米多孔阳极氧化铁膜的临界电位。

图2展示了铁箔分别在10、16和20 V的恒电位下阳极氧化20 min后氧化膜的顶视图和截面图。可以看出在10 V下获得阳极氧化铁膜既不是致密型也不是规则的纳米多孔结构,而是存在大量孔隙的疏松氧化膜(如图2(A和D)所示)。而在16 V下阳极氧化铁膜的顶视图中出现了纳米多孔结构(如图2(B)所示)。不同的是,截面图中并没有纳米通道形成。相反,致密型阳极氧化铁膜可以被观察到(如图2(E)所示)。这种奇特的形貌表明只有在阳极氧化的较早阶段有多孔结构产生,长时间的氧化反而以致密层形式存在。当电位在20 V下恒电位阳极氧化时,顶视图和截面图中都显示出了具有纳米多孔结构的阳极氧化铁膜(如图2(C和F)所示)。需要指出的是这三个电位(10 V、16 V和20 V)分别对应于 I - V 曲线中的三个不同阶段。

上述实验结果表明,制备具有纳米多孔结构的阳极氧化铁膜的重要条件是使阳极氧化电位达到或高于动电位极化曲线中使电流密度再次升高时所对应的电位(本实验中为20 V)。结合上文对动电位极化曲线的分析,可以发现(如图3所示),在阳极氧化过程中,如果离子电流(导致离子迁移形成氧化物)和电子电流(导致析出氧气)同时穿越氧化物,流过阳极的铁基体,两种电流之和构成总的阳极氧化电流。因此,两种电流在总电流中的占比就非常重要,离子电流占比高时氧化物的形成效率就高;当电子电流占比高时析出的氧气就多,氧化物的形成效率就低^[37]。当电位较低时(如极

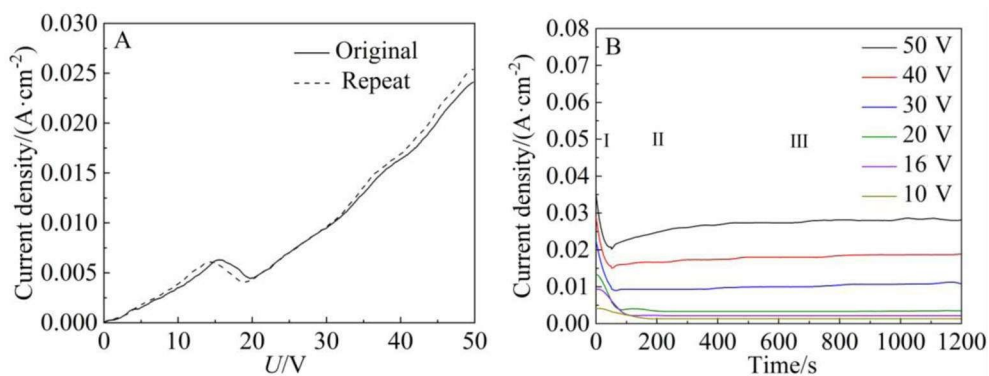


图1 (A)电位以 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的恒定扫描速率获得的 I - V 曲线(其中红色曲线为重复实验数据);(B)不同电位下铁箔被恒电位阳极氧化时相应的 I - T 曲线。(网络版彩图)

Figure 1 (A) The I - V curves at a constant scanning rate of $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (the dotted line is the repeated experiment data); (B) the corresponding I - T curves of iron foil when anodized at different potentials. (color on line)

化曲线中的0~15 V),此时离子电流的效率较低,氧化膜的形成速率较慢于氧气的析出速率,结果导致大量氧气泡作为不规则的模具进而使氧化膜并不能以致密型或规则多孔型存在。因此,一种具有疏松结构的阳极氧化铁膜将在阳极表面形成。在较高的电位下阳极氧化时(如极化曲线中的15~20 V),氧化物的生成速率高于氧气的析出速率导致致密氧化层的形成。图2(B)中纳米多孔结构的形成可能是由于在阳极氧化的初始阶段生成的氧化膜较薄,有氧气在阳极表面析出从而对早期氧化物生长的影响。由于此时的电化学反应是以生成氧化膜为主,所以随着氧化时间的延长更厚的致密型氧化膜生长于阳极表面。当电位达到或超过20 V时,在阳极氧化的初始阶段电子电流与离子电流维持恰当的比例,阳极产生的氧气泡作为

模具使氧化物围绕其生长,从而使铁箔表面形成规则的纳米多孔结构。直到电位达到20 V时阳极氧化铁膜中的纳米多孔结构才开始出现表明,形成这种结构所需的临界电位要高于阳极上发生的生成致密氧化膜的电位。致密型氧化膜是形成多孔氧化膜的基础,这一观点与前人报道的规则纳米多孔氧化膜形成机制是一致的^[40]。此外,从XRD检测的结果中,仅发现基底铁的峰,没有发现氧化物的峰,表明形成的阳极氧化铁膜为非晶态,这也与文献中的报道相符(如图4所示)。

3.3 电位对氧化铁薄膜纳米多孔结构的影响

采用更高电位对铁箔进行恒电位阳极氧化后获得的阳极氧化铁膜的顶面与截面形貌如图5所示。可以看出,在更高的阳极氧化电位下,阳极表面可以形成规则的纳米多孔结构。并且随着电位

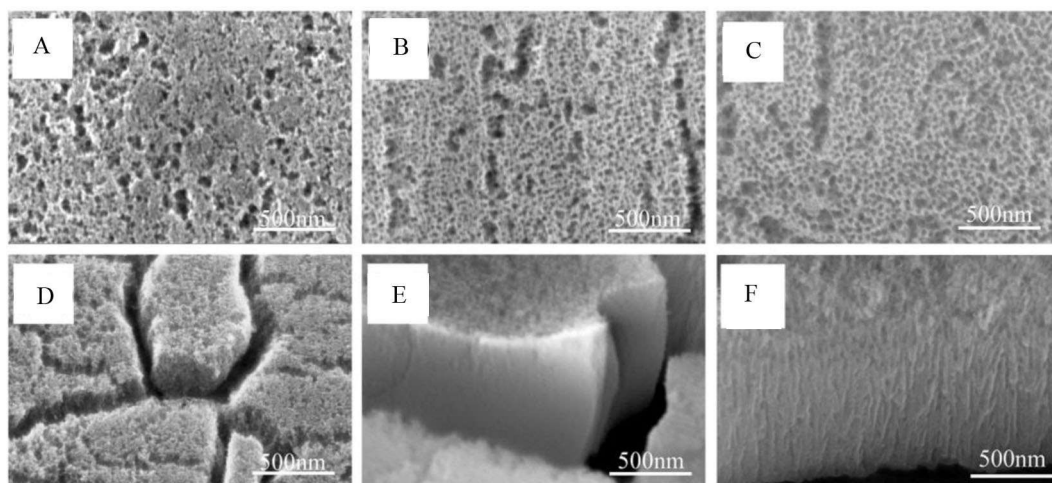


图2 铁箔在10 V (A和D)、16 V (B和E)、20 V (C和F)恒电位阳极氧化20 min后获得的顶视图(A-C)和截面图(D-F)。

Figure 2 Top view (A-C) and sectional view (D-F) of iron oxide film obtained after 20 min of potentiostatic anodization at 10 V (A and D), 16 V (B and E), 20 V (C and F).

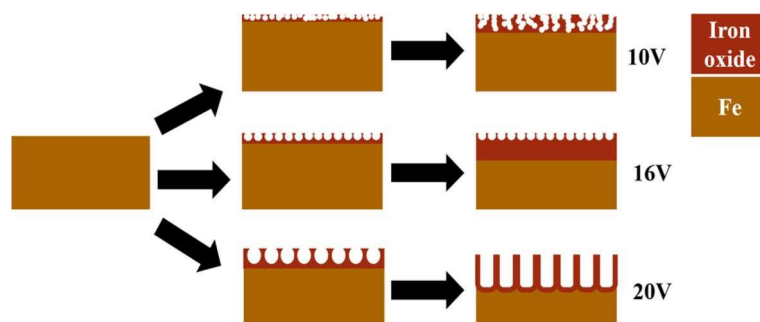


图3 三个电位区间下恒电位阳极氧化时,阳极氧化铁膜的形貌演变示意图。(网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagram showing the morphological evolution of iron oxide film during potentiostatic anodization at three potential intervals. (color on line)

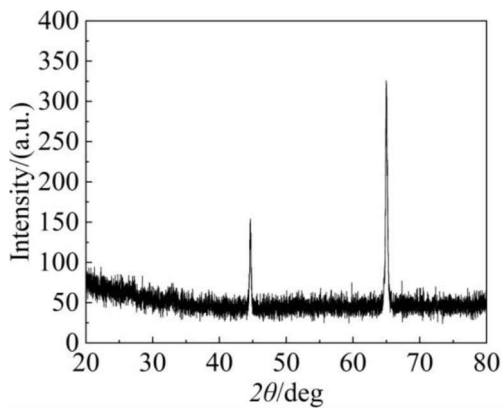


图4 阳极氧化铁膜的XRD图, 其中出现的两个峰均为基底Fe的峰

Figure 4 XRD pattern of anodized iron oxide film, in which the two peaks are the peaks of substrate Fe

的提高纳米多孔阳极氧化铁膜中孔的规则性更好(如图5(A-C)所示)。此外,孔径随电位的关系也被显示于图6(A)中。孔径随电位的升高而增加可能与下面两个机制有关:一方面,在阳极氧化的初始阶段,电流密度随电势而增加。分配给孔引发的电

荷量越大,形成的初生孔径越大。另一方面,随着阳极氧化电位的增加,氧气的释放速率显著增加。氧气的快速释放导致气泡的聚集程度增加,进而扩大纳米通道的尺寸。

相比于顶面形貌,具有纳米多孔结构的截面形貌更能反应阳极氧化铁膜的一些机理特征。从氧化膜截面图的高倍局部放大图(如图5(D-F)所示)中可以看出一些分段式氧化膜的存在(如图中的白色箭头所示),这种分段式氧化膜在我们之前报道的阳极氧化锡膜^[41]和Zhu等报道的阳极氧化铝膜^[39]中都有发现,并且利用氧气泡模具效应可以很好的解释分段式氧化膜的形成。此外,与铝的阳极氧化过程不同的是,阳极氧化法获得的阳极氧化铁膜的厚度随电位的升高不会一直增加。相反,阳极氧化铁膜的厚度随电位先增加后降低(如图5(G-I)和图6(B)所示)。从*I-T*曲线(图1(B))可以看出电位越高相应的总电流密度越高,表明参与电极反应的总电荷量随电位升高而增加。然而,在50 V下,阳极氧化铁膜的厚度相比于40 V时突然降低。这表明与在40 V下相比,铁箔在50 V恒电位下

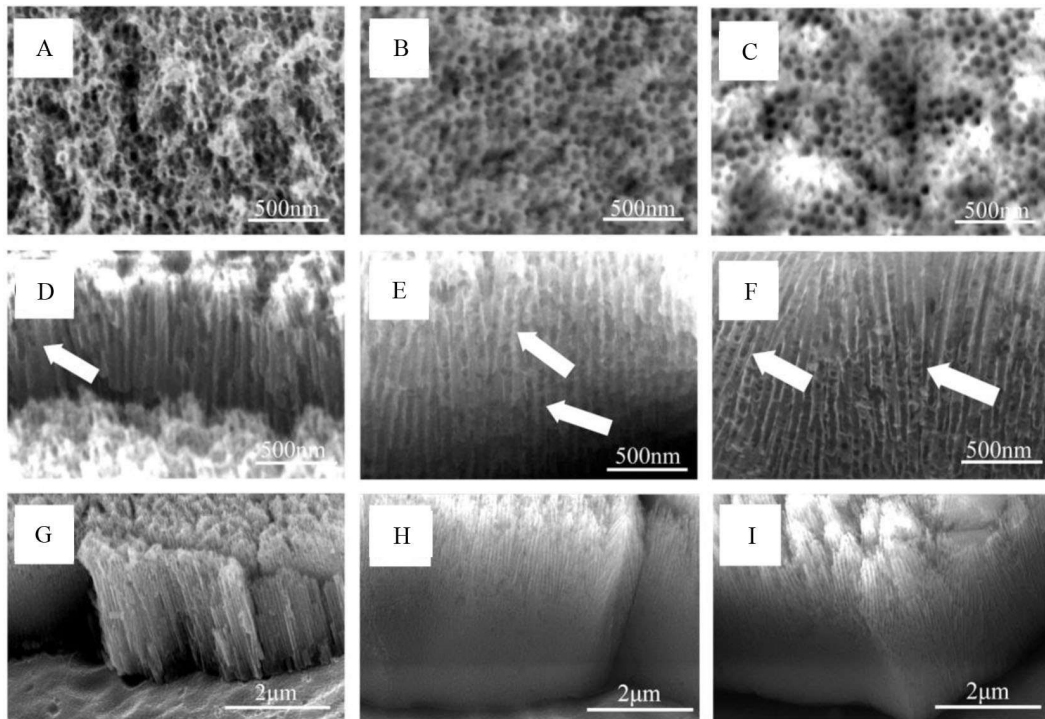


图5 铁箔在30 V (A、D和G)、40 V (B、E和H)、50 V (C、F和I)恒电位阳极氧化20 min后获得的顶视图(A-C)和截面图(D-I);其中(D-F)是截面图的高倍图。

Figure 5 Top view (A-C) and cross-sectional view (D-I) of iron oxide film obtained after 20 min at 30 V (A, D and G), 40 V (B, E and H), 50 V (C, F and I), where (D-F) is the cross-sectional view at high magnification.

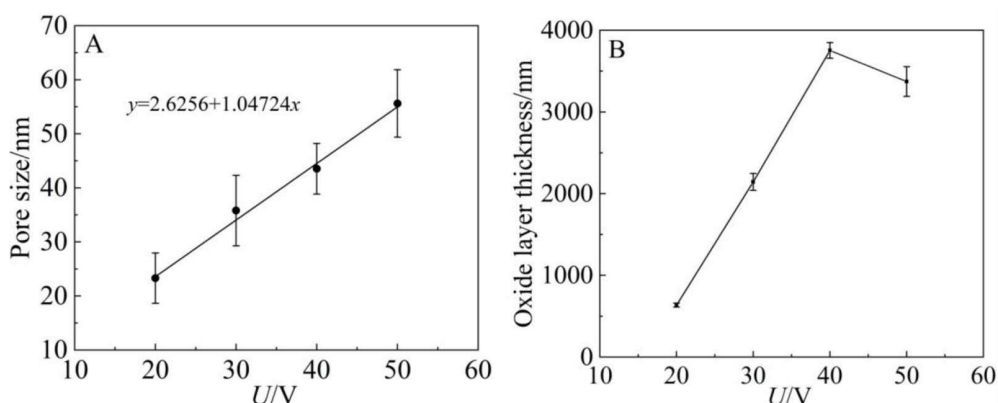


图6 纳米多孔阳极氧化铁膜的表面孔径(A)和氧化膜厚度(B)随电位的关系。

Figure 6 Pore size (A) and oxide film thickness (B) of nanoporous anodized iron oxide film as a function of potential.

阳极氧化时所产生离子电流更低。相应的在50 V恒电位下阳极氧化时电子电流更高,即氧气的释放更剧烈,这与50 V时阳极氧化铁膜获得最大孔径是一致的。

3.4 纳米多孔阳极氧化铁薄膜的形貌演变过程

为了理解阳极氧化铁膜中纳米多孔结构的形成过程,在50 V下对不同时间的氧化膜的形貌演变行为进行研究。图7为样品在不同阳极氧化时间条件下的SEM形貌图。从图7(A)可知,当铝箔被氧化10 s后表面氧化物主要以致密层的形式存在。同

时,一些随意分布的小坑也可以明显的观察到。这表明在阳极氧化的最初阶段,致密型氧化物的生长是阳极氧化铁膜的主要生长方式。与上文的讨论一致的是此时的电位高于生成致密氧化膜的电位。此外,实验时施加电压的瞬间导致大量氧气产生以及溶液对初生氧化膜的化学溶解可能是形成氧化层表面的小坑原因。铝箔被阳极氧化30 s后样品表面阳极氧化铁膜的形貌图如图7(B)所示。可以看出,生成的阳极氧化铁膜依然是以致密型为主,然而部分被致密层覆盖的纳米孔已经可以从被撕裂的氧化膜内观察到(如图7(B)中的白色箭

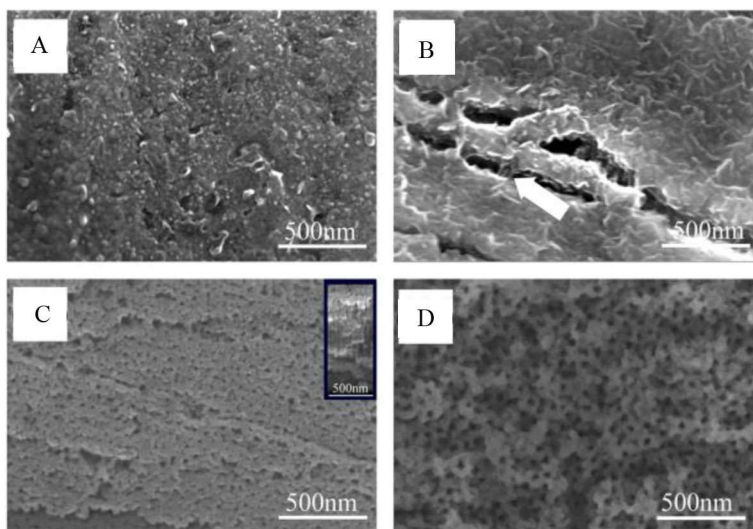


图7 铝箔在50 V恒电位下阳极氧化(A) 10 s、(B) 30 s、(C) 300 s、(D) 600 s后获得的氧化铁膜的形貌;(C)中的插图为相应时间的截面图。

Figure 7 Morphologies of iron oxide film obtained by anodizing iron foil at a constant potential of 50 V for (A) 10 s, (B) 30 s, (C) 300 s, (D) 600 s; (C) The inset in (C) is a cross-sectional view of the corresponding time.

表1 在50 V下,阳极氧化铁膜的表面孔径和氧化膜厚度随时间的变化
Table 1 Changes of pore size and thickness of iron oxide film with time at 50 V

Time/s	300	600	1200
Pore size/nm	13 ± 4	21 ± 5	55 ± 6
Thickness/nm	956 ± 7	1984 ± 57	3371 ± 181

头所示),这种纳米孔的形成可以用电子电流产生的氧气泡模具效应来解释^[39]。

延长阳极氧化时间至300 s时,氧化膜表面已经形成了多孔结构,并且此时的氧化膜厚度大约在956 nm左右(如图7(C)所示)。值得注意的是相对于阳极氧化1200 s后的氧化膜形貌(如图5所示),除了氧化膜厚度较薄外其表面孔径也相对较小。同样的,阳极氧化600 s后获得的氧化膜表面孔径也有相同的情况(如图7(D)所示)。50 V恒电位下阳极氧化不同时间后氧化膜的厚度和表面孔径被列于表1。事实上,这样的氧化膜形貌演变趋势与我们之前报道的阳极氧化锡膜的形貌演变趋势十分类似。随着氧化时间的延长,阳极氧化铁膜表面氧化物长时间受到电解液的侵蚀使表面孔径有所增大。更重要的是,长时间的阳极氧化会导致阻挡型氧化物/电解液界面附近的氧气被大量放出。在这些氧气向外溢出的过程中不断冲击表面的氧化物,从而使表面孔径不断增大,最终表现出阳极氧化铁膜表面孔径随阳极氧化时间的增加而增加的现象。

4 结论

纳米多孔阳极氧化铁膜的形成与最初致密氧化膜的生成和氧气泡的析出密切相关。受到电位控制的离子电流(导致离子迁移形成氧化物)和电子电流(导致析出氧气)构成总的阳极氧化电流。两种电流在总电流中的占比决定形成的阳极氧化铁膜的形貌。当电位高于某一临界电位时(本文实验条件下为20 V),离子电流与电子电流维持恰当的比例,此时离子电流围绕析出的氧气泡实现传质并形成纳米多孔阳极氧化铁膜。并且,阳极氧化铁膜中氧气泡的聚集位置被分段式氧化物之间的空腔所揭示。此外,在阳极氧化铁膜的形貌演变的过程中,由于致密膜覆盖在纳米孔道上,因此氧气泡可能是从氧化膜内部析出,并且在氧气泡向外溢出的过程中不断冲击表面的氧化物,从而使表

面孔径不断增大。

参考文献(References):

- [1] Cesar I, Kay A, Martinez J A, Gratzel M. Translucent thin film Fe₂O₃ photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(14): 4582-4583.
- [2] Saha S, Kumar J S, Murmu N C, Samanta P, Kuila T. Controlled electrodeposition of iron oxide/nickel oxide@Ni for the investigation of the effects of stoichiometry and particle size on energy storage and water splitting applications[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(20): 9657-9664.
- [3] Wang Y(王尧), Wei Z D(魏子栋). Recent process in transition-metal-oxide based catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *J. Electrochem.(电化学)*, 2018, 24(5): 427-443.
- [4] An K, Kwon S G, Park M, Na H B, Baik S I, Yu J H, Kim D, Son J S, Kim Y W, Song I C, Moon W K, Park H M, Hyeon T. Synthesis of uniform hollow oxide nanoparticles through nanoscale acid etching[J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(12): 4252-4258.
- [5] Prakasam H E, Varghese O K, Paulose M, Mor G K, Grimes C A. Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron(III) oxide by potentiostatic anodization[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(17): 4285-4291.
- [6] Azevedo J, Fernandez-Garcia M P, Magen C, Mendes A, Araujo J P, Sousa C T. Double-walled iron oxide nanotubes via selective chemical etching and Kirkendall process[J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9: 11994.
- [7] Jia C J, Sun L D, Yan Z G, You L P, Luo F, Han X D, Pang Y C, Zhang Z, Yan C H. Single-crystalline iron oxide nanotubes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(28): 4328-4333.
- [8] Kleinfeldt L, Gädke J, Biedendieck R, Krull R, Garnweitner, G. Spray-dried hierarchical aggregates of iron oxide nanoparticles and their functionalization for downstream processing in biotechnology[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(15): 16300-16308.
- [9] Zhang T, Ling Z. Template-assisted fabrication of Ni nanowire arrays for high efficient oxygen evolution reaction[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 318: 91-99.

- [10] Zhang C, Li L Y, Tuan C C, Zhou J, Xue F, Wong C P. A high-performance TiO₂ nanotube supercapacitor by tuning heating rate during H₂ thermal annealing[J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2018, 29(17): 15130-15137.
- [11] Zhu X F(朱绪飞), Han H(韩华), Song Y(宋晔), Duan W Q(段文强). Research progress in formation mechanism of TiO₂ nanotubes and nanopores in porous anodic oxide[J]. *Acta Phys. - Chim. Sin.*(物理化学学报), 2012, 28: 1291-1305.
- [12] Lian S T(廉思甜), Lv J S(吕建帅), Yu Q(于强), Hu G W(胡光武), Chen Z(陈卓), Zhou L(周亮), Mai L Q(麦立强). Recent progress on TiO₂-based anode materials for sodium-ion batteries[J]. *J. Electrochem.*(电化学), 2019, 25(1): 31-44.
- [13] Ban D L(班达里), La S N(拉克什马南). The field water flushing voltage recovery and pollutant removal. China, CN 109860636A[P]. 2012.10.17.
- [14] Gong C(弓程), Zhang Z Y(张泽阳), Xiang S W(向思弯), Sun L(孙岚), Ye C Q(叶陈清), Lin C J(林昌健). Electrochemical preparation and photocatalytic performance of LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays[J]. *J. Electrochem.*(电化学), 2019, 25(6): 682-689.
- [15] Jiang W J, Zeng W Y, Ma Z S, Pan Y, Lin J G, Lu C S. Advanced amorphous nanoporous stannous oxide composite with carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(78): 41281-41286.
- [16] Konno Y, Tsuji E, Skeldon P, Thompson G E, Habazaki H. Factors influencing the growth behaviour of nanoporous anodic films on iron under galvanostatic anodizing[J]. *J. Solid State Electro.*, 2012, 16(12): 3887-3896.
- [17] Albu S P, Ghicov A, Schmuki P. High aspect ratio, self-ordered iron oxide nanopores formed by anodization of Fe in ethylene glycol/NH₄F electrolytes[J]. *Phys. Status Solidi - R.*, 2010, 3(2-3): 64-66.
- [18] Choi Y W, Shin S, Park D W, Choi J. Surface treatment of iron by electrochemical oxidation and subsequent annealing for the improvement of anti-corrosive properties [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2014, 14(5): 641-648.
- [19] Rozana M, Razak K A, Yew C K, Lockman Z, Kawamura G, Matsuda A. Annealing temperature-dependent crystallinity and photocurrent response of anodic nanoporous iron oxide film[J]. *J. Mater. Res.*, 2016, 31(12): 1681-1690.
- [20] Rangaraju R R, Panday A, Raja K S, Misra M. Nanostructured anodic iron oxide film as photoanode for water oxidation[J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2009, 42(13): 135303.
- [21] Zhang Z, Hossain M F, Takahashi T. Self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation[J]. *Appl. Catal. B - Environ.*, 2010, 95: 423-429.
- [22] Pawlik A, Hnida K, Socha R P, Wiercigroch E, Malek K, Sulka G D. Effects of anodizing conditions and annealing temperature on the morphology and crystalline structure of anodic oxide layers grown on iron[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 426(31): 1084-1093.
- [23] Xie K Y, Li J, Lai Y Q, Lu W, Zhang Z A, Liu Y X, Zhou L M, Huang H T. Highly ordered iron oxide nanotube arrays as electrodes for electrochemical energy storage[J]. *Electrochem. Commun.*, 2011, 13(6): 657-660.
- [24] Yu M S, Cui H M, Ai F P, Jiang L F, Kong J S, Zhu X F. Terminated nanotubes: Evidence against the dissolution equilibrium theory[J]. *Electrochem. Commun.*, 2017, 86: 80-84.
- [25] Yu M S, Li C, Yang Y B, Xu S K, Zhang K, Cui H M, Zhu X F. Cavities between the double walls of nanotubes: Evidence of oxygen evolution beneath an anion-contaminated layer[J]. *Electrochem. Commun.*, 2018, 90: 34-38.
- [26] Yu M S, Chen Y, Li C, Yan S, Cui H M, Zhu X F, Kong J S. Studies of oxide growth location on anodization of Al and Ti provide evidence against the field-assisted dissolution and field-assisted ejection theories[J]. *Electrochem. Commun.*, 2018, 87: 76-80.
- [27] Zhao S W, Wu L Z, Li C, Li C Y, Yu M S, Cui H M, Zhu X F. Fabrication and growth model for conical alumina nanopores - evidence against field-assisted dissolution theory[J]. *Electrochem. Commun.*, 2018, 93: 25-30.
- [28] Zhang J J, Huang W Q, Zhang K, Li D Z, Xu H Q, Zhu X F. Bamboo shoot nanotubes with diameters increasing from top to bottom: Evidence against the field-assisted dissolution equilibrium theory[J]. *Electrochem. Commun.*, 2019, 100: 48-51.
- [29] Zhang K, Cao S K, Li C, Qi J R, Jiang L F, Zhang J J, Zhu X F. Rapid growth of TiO₂ nanotubes under the compact oxide layer: Evidence against the digging manner of dissolution reaction[J]. *Electrochem. Commun.*, 2019, 103: 88-93.
- [30] Zhou Q Y, Tian M M, Ying Z R, Dan Y X, Tang F R, Zhang J P, Zhu J W, Zhu X F. Dense films formed during Ti anodization in NH₄F electrolyte: evidence against the field-assisted dissolution reactions of fluoride ions[J]. *Electrochem. Commun.*, 2020, 111: 106663.
- [31] Garcia-Vergara S J, Habazaki H, Skeldon P, Thompson G E. Tracer studies relating to alloying element behaviour in porous anodic alumina formed in phosphoric acid[J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(9): 175-3184.
- [32] Garcia-Vergara S J, Skeleton P, Thompson G E, Habazaki H. Tracer studies of anodic films formed on aluminium in malonic and oxalic acids[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007,

- 254(5): 1534-1542.
- [33] Zhou Q Y, Niu D M, Feng X J, Wang A C, Ying Z R, Zhang J P, Lu N, Zhu J W, Zhu X F. Debunking the effect of water content on anodizing current: Evidence against the traditional dissolution theory[J]. *Electrochem. Commun.*, 2020, 119: 106815.
- [34] Curioni M, Skeldon P, Thompson G E. Anodizing of aluminum under nonsteady conditions[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(12): C407-C413.
- [35] Di Franco F, Zampardi G, Santamaria M, Di Quarto F, Habazaki H. II Characterization of the solid state properties of anodic oxides on magnetron sputtered Ta, Nb and Ta-Nb alloys[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 159(1): C33-C39.
- [36] Santamaria M, Quarto F D, Zanna S, Marcus P. The influence of surface treatment on the anodizing of magnesium in alkaline solution[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(28): 10533-10542.
- [37] Zhang Z Y, Wang Q, Xu H Q, Zhang W C, Zhou Q Y, Zeng H P, Yang J L, Zhu J W, Zhu X F. TiO₂ nanotubes arrays with a volume expansion factor greater than 2.0: Evidence against the field-assisted ejection theory[J]. *Electrochem. Commun.*, 2020, 114: 106717.
- [38] Oh J, Thompson C V. The role of electric field in pore formation during aluminum anodization[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(11): 4044-4051.
- [39] Zhu X F, Liu L, Song Y, Jia H B, Yu H D, Xiao X M, Yang X L. Oxygen bubble mould effect: serrated nanopore formation and porous alumina growth[J]. *Monatsh. Chem.*, 2008, 139(9): 999-1003.
- [40] Lee W, Park S J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures[J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(15): 7487-7556.
- [41] Cao J W, Gao Z Q, Wang C, Muzammal H M, Wang W Q, Gu Q D, Dong C, Ma H T, Wang Y P. Morphology evolution of the anodized tin oxide film during early formation stages at relatively high constant potential[J]. *Surf. Coat. Tech.*, 2020, 388: 125592.

Formation and Morphological Evolution of Nanoporous Anodized Iron Oxide Films

Jin-Wei Cao, Nan Gao, Zhao-Qing Gao, Chen Wang,
Sheng-Yan Shang, Yun-Peng Wang*, Hai-Tao Ma*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The preparation of iron oxide films with nanoporous structure by anodization has attracted much attention for its potential applications. However, the formation mechanism of porous structure during anodization is still unclear. In this paper, the composition of anodic current during the formation of nanoporous anodized iron oxide film was analyzed in combination with the current density-potential response (I - V curve) and the derivation of Faraday's law. The results showed that the anodic current consisted of an ionic current (leading to the migration of ions to form oxide) and an electronic current (leading to the oxygen evolution), and the formation of the nanoporous anodized iron oxide film was correlated with the ratio of the two currents. Only when the potential was higher than a certain critical potential (20 V under the present experimental conditions), the ionic current to electronic current could maintain a proper ratio, and the precipitated oxygen promoted the formation of nanoporous structures. Otherwise, the anodized iron oxide film existed in the form of an irregular loose layer or a dense layer. However, at relatively high potential of anodization (e.g. 50 V in this experiment), the electronic current might accounted for a large proportion of the total current, which was not conducive to the increase of nanoporous anodized iron oxide film thickness. In addition, the dense film covered on the nanopore channels at the initial stage of anodization, as well as the cavities between segmented oxides, indicated the possible evolution of oxygen bubbles inside the oxide film. And the cations and anions achieved mass transfer around the oxygen bubbles, leading to the formation of the nanoporous anodized iron oxide film. Further, during the morphologic evolution of the anodized iron oxide film, the pore size of the surface increased with the time of anodization, which may be related to the dissolution of the oxide on the surface by prolonged erosion in the electrolyte and the continuous outward spillage of oxygen bubbles punched out the surface oxide.

Key words: nanoporous; iron oxide; anodization; critical potential; oxygen bubbles