

纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 涂层的光生阴极保护研究周民杰¹, 曾振欧¹, 钟理¹, 赵国鹏²

(1. 华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510640; 2. 广州二轻工业科学技术研究所, 广州 510170)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在 304 不锈钢表面制备了纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层. 用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)对涂层表面形貌、晶体结构以及组成进行表征. 采用电化学方法研究涂层的光电化学性能与光生阴极保护特性. 结果表明, 所制备的纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层表面连续、均匀、致密; XRD 分析表明纳米 TiO_2 为锐钛矿型; XPS 分析表明纳米涂层表面与内层均由 Ti、Sb、O、C 四种元素组成; 稳定电位与极化曲线测试表明, 在 3% NaCl 溶液中, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层的光电化学性能低于纯纳米 TiO_2 涂层, 但纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 涂层经紫外光照 1h, 停止紫外光照后的延时阴极保护作用可达 4h. 通过研究分析, 提出了一种新的纳米叠层涂层光生阴极保护作用机理.

关键词: 纳米 TiO_2 ; 纳米 Sb_2O_5 ; 叠层涂层; 光电化学; 光生阴极保护; 腐蚀防护

中图分类号: O614

文献标识码: A

Photogenerated Cathodic Protection Properties of
Nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ CoatingZHOU Min-Jie¹, ZENG Zhen-Ou¹, ZHONG Li¹, ZHAO Guo-Peng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Guangzhou Etsing Plating Research Institute, Guangzhou 510170, China)

Abstract: Nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ bilayer coatings were prepared on type 304 stainless steel substrate by sol-gel method. Surface morphology, structure and composition of the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscope (XPS). The performance of photo-electrochemical and photogenerated cathodic protection of the coatings was investigated using the electrochemical method. SEM results indicate that the coating surface is continuous, uniform and dense, XRD results show that the coating is of anatase TiO_2 , XPS results indicate the outer and inner coatings are mainly composed of Ti, Sb, C and O elements. Moreover, the test results of the steady potential and polarization curves demonstrate that the nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ bilayer coating has worsen photo-electrochemical properties than the plain nano-sized TiO_2 coating in 3% NaCl solution. Type 304 stainless steel coated with the bilayer coating can maintain cathodic protection for 4h in the dark after irradiation by UV illumination for 1h. In addition, a novel mechanism of the photogenerated cathodic protection for the bilayer coating is put forward.

Key words: nano-sized TiO_2 ; nano-sized Sb_2O_5 ; bilayer coating; photo-electrochemical; photocathodic protection; corrosion protection

近年来, 纳米 TiO_2 涂层对金属基体的光生阴极保护引起科学家们极大兴趣^[1-8]. 纳米 TiO_2 涂层在光照射下产生光生电子-空穴对, 光生电子注入金属基

体使其电位低于腐蚀电位后可达到光生阴极保护的要求. 但是, 纳米 TiO_2 涂层只有在紫外光照下产生光生电子注入金属基体才具有阴极保护作用, 暗态下光

生电子-空穴对快速复合,阴极保护难以维持.目前该领域的研究主要集中在减缓电荷复合方面,如耦合一种与纳米 TiO_2 具有不同能级的半导体作为一个电子池,光照时电子池储存部分光生电子,暗态下这些电子重新迁移至金属表面以维持阴极保护.电子池主要包括 $\text{SnO}_2^{[9-11]}$ 、 $\text{WO}_3^{[12-14]}$ 、 $\text{MoO}_3^{[15]}$ 与 $\text{V}_2\text{O}_5^{[16]}$. 至今,纳米 TiO_2 无论是耦合哪种电子池均不能完全满足光生阴极保护要求,并可能带来其他不利的影响,如纳米 TiO_2 耦合电子池后涂层中的缺陷增加反而导致缺陷部位金属腐蚀速度增加,同时对纳米 TiO_2 的光电化学效应产生不利影响等.目前,将纳米 TiO_2 耦合 Sb_2O_3 复合涂层用于金属光生阴极保护研究的有关报道很少.本工作采用溶胶-凝胶法在 304 不锈钢上制备纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 叠层涂层,应用 SEM、XRD、XPS 等手段对涂层进行表征,采用电化学方法研究其光生阴极保护性能,并提出了一种新的纳米叠层涂层光生阴极保护作用机理.

1 实验部分

1.1 纳米涂层的制备

纳米 TiO_2 溶胶的制备:依次将 10.4mL 钛酸丁酯(AR)、30mL 无水乙醇(AR)与 1mL 乙酰丙酮(AR)混合,室温磁力搅拌 30min 制得 A 溶液;将 10mL 无水乙醇、0.5mL 硝酸(AR)与 1mL 蒸馏水混和制得 B 溶液.将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中并继续搅拌 2 h.配制的溶胶陈放 2~3d,待用.

纳米 Sb_2O_3 溶胶的制备:将 100g Sb_2O_3 倒入平底烧瓶中,加少量 H_3PO_4 作为稳定剂,缓慢滴加 20mL H_2O_2 溶解,95℃ 恒温搅拌回流 4h.配制的溶胶陈放 1d,待用.

纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 涂层的制备:304 不锈钢基片(2cm×5cm)用 Al_2O_3 抛光机械打磨成镜面,经硝酸活化和碱性除油后,再依次分别在丙酮、无水乙醇与蒸馏水中超声清洗 30min,干燥.将预处理后的 304 不锈钢基片浸于 Sb_2O_3 溶胶中,使用垂直提拉机以 12mm/min 匀速提拉,在其表面构筑一层均匀的溶胶.待自然干燥后放入 100℃ 的烘箱 20min.重复多次上述步骤可得到一定厚度的 Sb_2O_3 涂层.之后置于马福炉中在 400℃ 恒温灼烧 1h,自然冷却至室温,再将该基片浸于纳米 TiO_2 溶胶中,经上述同样步骤处理,得到纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 叠层涂层.纳米 TiO_2 涂层的制备方法与文献[5]相同,其中纳米 TiO_2 涂层提拉 4 次,热处理温度 400℃,热处理时间 1h.

1.2 纳米涂层表征

用德国 LEO 公司 1530VP 扫描电子显微镜(SEM)分析纳米涂层表面形貌;日本理学公司 D/max-III A 型

X 射线衍射仪(XRD)分析其晶体结构(Cu 靶,石墨单色器,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$);英国 KRATOS 公司的 X 射线光电子能谱(XPS)分析其成分(铝靶 X 射线源,工作电压 15kV,发射电流 10mA,功率 150W).

1.3 电化学性能测试

采用上海辰华仪器公司的 CHI660 电化学工作站测试纳米涂层的光阴极保护性能.电化学测试采用专门制作的三电极电解池^[5,6],辅助电极为大面积不锈钢电极(8cm×8cm),辅助电极中心留有紫外光穿过的孔洞(2cm×2cm);研究电极为具有纳米 TiO_2 与纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 涂层的 304 不锈钢(2cm×2cm);参比电极为饱和甘汞电极,测试电解液为 3% NaCl 溶液(pH=5.8),紫外光源为波长 365nm、功率 125W 的高压汞灯.

2 结果与讨论

2.1 纳米涂层的表面形貌

图1为 304 不锈钢上纳米 TiO_2 涂层(厚度 100nm)和纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 叠层涂层(厚度 250nm,其中 TiO_2 涂层厚度 100nm, Sb_2O_3 涂层厚度 150nm)表面的 SEM 照片.图1中纳米 TiO_2 涂层(a)表面均匀、连续,颗粒为球形;纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 叠层涂层(b)表

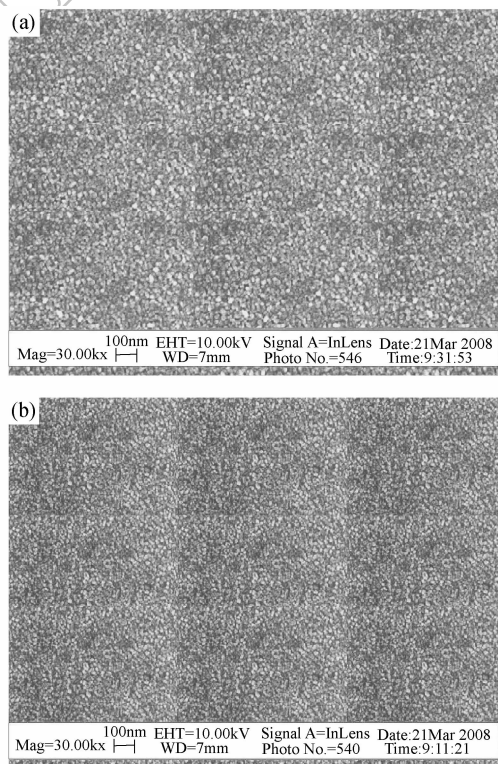


图1 纳米 TiO_2 涂层(a)和纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 涂层(b)表面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of nano-sized TiO_2 coating (a) and nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ coating (b)

面更加均匀致密,颗粒直径有所减小. 结果表明,中间层少量纳米 Sb₂O₅ 颗粒在恒温灼烧时可能向表面纳米 TiO₂ 层迁移,改变纳米 TiO₂ 颗粒表面电荷,阻碍纳米 TiO₂ 颗粒的长大.

2.2 纳米涂层的 XRD 分析

图 2 为纳米 TiO₂ 涂层和纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 涂层的 XRD 谱线. 结果表明,纳米 TiO₂ 涂层中的 TiO₂ 为锐钛矿晶型. 应用 Scherrer 公式计算的粒径为 36.8nm. 纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 叠层涂层中出现锐钛矿型 TiO₂ 特征峰,衍射峰峰宽明显变宽,表明涂层颗粒粒径变小,没有 Sb₂O₅ 特征衍射峰出现. 可能是因为灼烧温度较低,中间层纳米 Sb₂O₅ 颗粒仍为无定型结构.

2.3 纳米涂层表面的 XPS 分析

304 不锈钢上纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 叠层涂层表面和深度为 100nm 内层的 XPS 全谱图如图 3 所示,表 1 为对应的化学组成,图 4 为各元素的窄区扫描图. 图 3 中涂层表面谱线 (a) 出现有 Ti、Sb、O 和 C 元素的特征峰. 结合能 457eV 是 Ti 元素的 2p 光电子峰,结合能 530eV 是 Sb 元素的 3d 光电子峰,O1s 和 C1s 的结合能分别为 530、285eV,C 元素可能是来自溶胶-凝胶法制备纳米涂层时热处理过程中未完全燃烧而残留的非晶碳,少量 Sb 元素是热处理过程中间层少量 Sb₂O₅ 扩散至表面所致. 纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 涂层深度为 100nm 内层的谱线 (b) 同样仅出现 Ti、Sb、O 和 C 元素的特征峰,无 Fe、Cr、Ni 元素的特征峰. 表 1 中内层的 Sb 元素含量高,表面层的 Ti 元素含量高,这一结果表明,尽管表面层的 Ti 与中间层的 Sb 在热处理过程中具有相互扩散迁移作用,纳米涂层与金属基体中的元素不发生相互扩散迁移作用,涂层的表面层仍以纳米 TiO₂ 为主,而中间层则以纳米 Sb₂O₅ 为主. 图 4 结果表明,表面层与中间层 Ti2p 的窄谱分析表明 Ti 为 +4 价. 表面层与中间层 Sb3d 窄谱分析均分裂为 2 个峰(位于 786.62 和 814.82eV). 表面层与中间层 O1s 窄谱分析在位于 530.32 和 531.85eV 处各具有 1 个峰,分别对应于 TiO₂ 中的晶格氧 (Ti—O—Ti) 和表面吸附的羟基氧(—OH) [6].

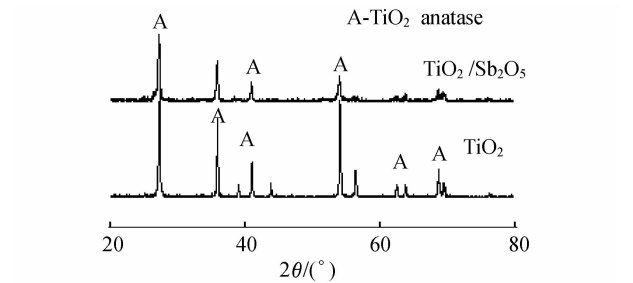


图 2 纳米 TiO₂ 涂层和纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of nano-sized TiO₂ coating and nano-sized TiO₂/Sb₂O₅ coating

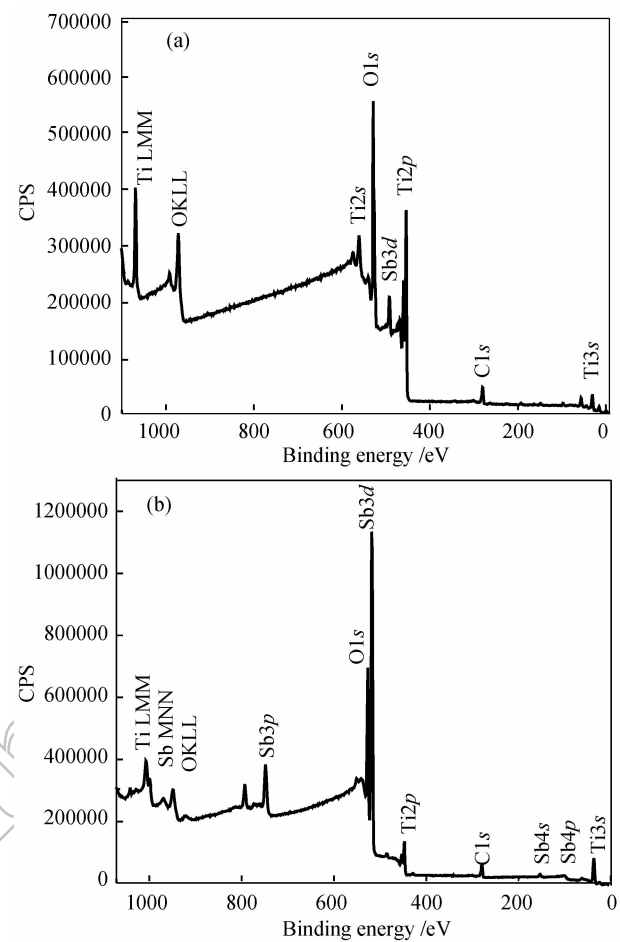


图 3 纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 涂层表层及内层的 XPS 全谱图
Fig.3 XPS survey spectra for outer layer (a) and inner layer (b) of nano-sized TiO₂/Sb₂O₅ coating

表 1 纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 涂层的化学组成 (at%)
Table 1 Content of nano-sized TiO₂/Sb₂O₅ coating (at%)

Element	Ti	Sb	O	C
Coating surface	15.291	2.279	61.572	20.859
Sputtered 100nm	4.759	8.495	69.995	16.749

2.4 纳米涂层的光阴极保护性能

2.4.1 纳米涂层的储存电子性能

304 不锈钢的腐蚀电位和在 304 不锈钢上制备纳米 TiO₂ 涂层和纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 叠层涂层的稳定电位见图 5. 结果表明,304 不锈钢在 3% NaCl 溶液中的腐蚀电位约为 -0.16V. 纳米 TiO₂ 涂层与纳米TiO₂/Sb₂O₅叠层涂层在紫外光照时的稳定电位迅速下降至 -0.41V 和 -0.32V,均低于 304 不锈钢的腐蚀电位,表明这两种涂层的光电化学效应明显,对 304 不锈钢都具有光生阴极保护作用,但纳米 TiO₂/ Sb₂O₅ 叠层涂层的光电化学效应有所降低,原因在于中间层纳米 Sb₂O₅ 向表面纳米 TiO₂ 层扩散所致. 停止紫外光照后,纳米 TiO₂ 涂层的稳定电位迅速回升至 -0.14V 左右(高于

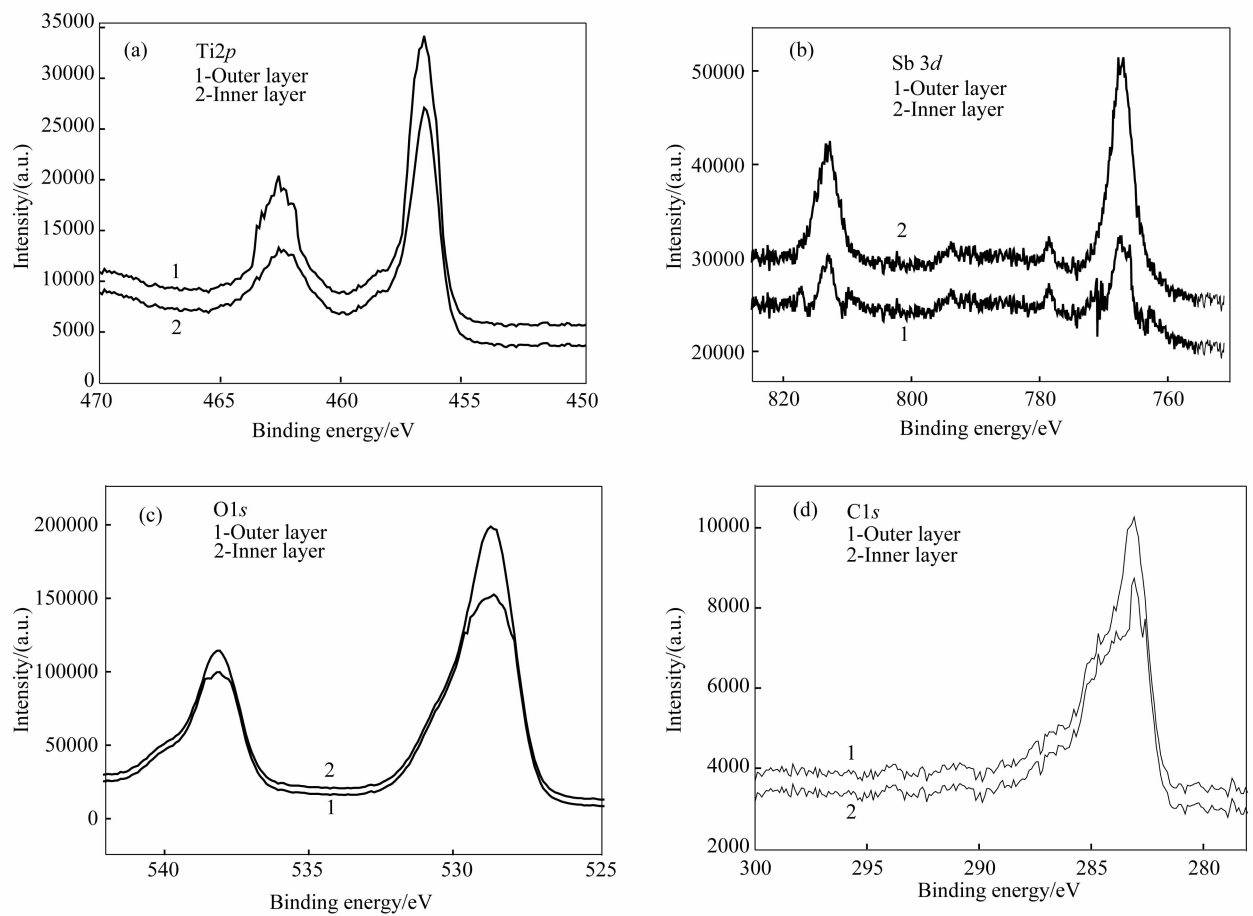


图 4 不同元素的 XPS 窄区扫描图

Fig. 4 Narrow scan XPS spectra of different elements

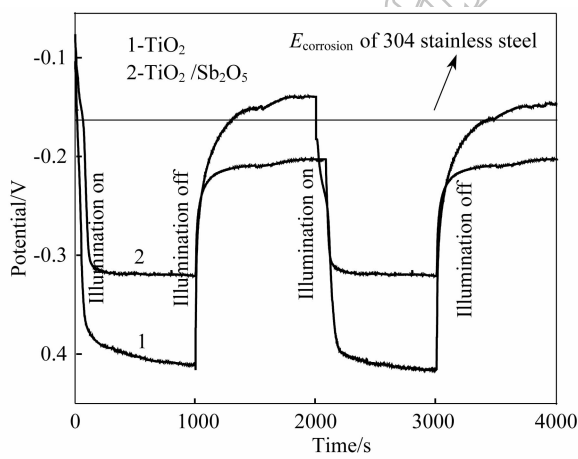


图 5 光照时 304 不锈钢上不同涂层的稳定电位 (紫外光波长为 365nm)

Fig. 5 Steady potentials of different coatings on 304 stainless steel under UV irradiation (UV wavelength is 365nm)

不锈钢腐蚀电位) 而失去阴极保护作用, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层的稳定电位开始数秒内迅速回升至 -0.20V 左右 (低于不锈钢腐蚀电位), 随后缓慢回升而继续维持阴极保护作用. 因为表面层纳米 TiO_2 在紫外光照下产生电子-空穴对, 一部分光生电

子通过纳米 Sb_2O_5 中间层注入不锈钢基体使其电位降低而实现光阴极保护; 另一部分光生电子与 Sb_2O_5 作用而储存起来, 停止紫外光照后, 纳米 Sb_2O_5 中间层储存的光生电子又注入不锈钢基体而继续维持阴极保护作用.

图 6 反映了纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层储存光生电子能力与阴极保护性能. 结果表明, 紫外光照 1h 时, 纳米涂层的稳定电位迅速从 -0.08V 下降至 -0.32V 并逐渐趋于稳定, 停止紫外光照后, 其稳定电位开始数分钟内迅速回升至 -0.20V (仍低于不锈钢腐蚀电位), 具有阴极保护作用, 此后稳定电位缓慢回升, 4h 后回升至 -0.16V 而失去阴极保护作用.

2.4.2 纳米涂层的防腐蚀性能

有无紫外光照时, 304 不锈钢与在 304 不锈钢上制备纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层的 Tafel 曲线如图 7 所示. 结果表明, 304 不锈钢的“腐蚀电位”为 -0.166V ; 无紫外光照时, 304 不锈钢上有纳米叠层涂层时的“腐蚀电位”为 -0.08V , 高于 304 不锈钢的腐蚀电位, 表明纳米涂层对不锈钢基体有隔离层保护作用; 有紫外光照射时, 有纳米涂层的 304 不锈钢的“腐蚀电位”为 -0.33V , 远低于不锈钢的腐蚀电位,

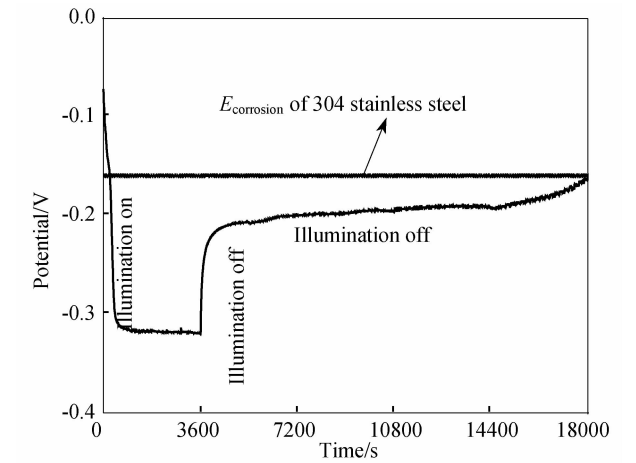


图 6 有无紫外光照时,纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 涂层稳定电位的变化曲线(紫外光波长为 365nm)

Fig. 6 Change in the steady potential of nano-sized TiO₂/Sb₂O₅ coating under UV irradiation on or off(UV wavelength is 365nm)

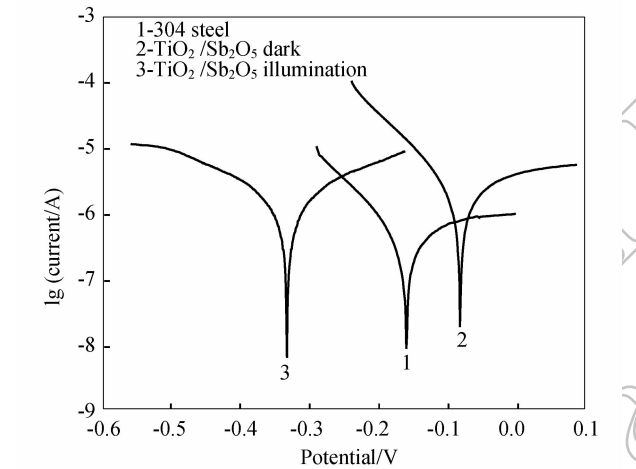


图 7 304 不锈钢与纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 涂层的 Tafel 曲线(紫外光波长为 365nm)

Fig. 7 Tafel curves of 304 stainless steel and nano TiO₂/Sb₂O₅ coating on 304 stainless steel(UV wavelength is 365nm)

阳极极化电流显著增大,表明纳米涂层对不锈钢具有光生阴极保护作用. 由于纳米叠层涂层在紫外光照下产生电子-空穴对时本身并不发生变化,这里由极化曲线确定的阳极极化电流显著增大现象说明进入 304 不锈钢基体的光生电流增加,而并不意味着 304 不锈钢的腐蚀速度增加.

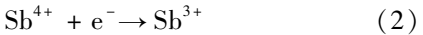
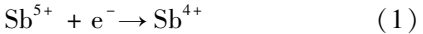
2.5 纳米涂层的光阴极作用机理分析

图 8 给出了纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 叠层涂层电子-空穴对分离过程与光生阴极作用机理. 纳米 TiO₂ 和纳米 Sb₂O₅ 均为 N 型半导体,锐态矿型 TiO₂ 的禁带宽度较窄,Sb₂O₅ 的禁带宽度较宽,在紫外光照射下只有纳米 TiO₂ 产生光生电子-空穴对,纳米 Sb₂O₅ 无光电化学效应. 又因为 TiO₂ 的导带高于 Sb₂O₅ 的导带,Sb₂O₅ 的价带远低于 TiO₂ 的价带. 所以 TiO₂ 的导带

光生电子可以迁移到 Sb₂O₅ 的导带上,一部分光生电子经纳米 Sb₂O₅ 中间层注入不锈钢基体表面使其电位降低,实现光生阴极保护,另一部分光生电子与纳米 Sb₂O₅ 中间层反应而达到储存光生电子的功能. TiO₂ 的价带光生空穴迁移至涂层与溶液界面. 因此,纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 叠层涂层的光生电子与空穴可以有效分离,使电子与空穴复合几率减少,实现光生阴极保护与延时阴极保护双重作用.

根据上述分析,结合纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 叠层涂层的光电化学性能(见图 5),对纳米叠层涂层的光生阴极作用机理作如下分析.

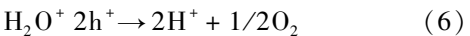
紫外光照时,表面层纳米 TiO₂ 吸收紫外光产生电子-空穴对. 大多数光生电子与光生空穴重新复合而不具有光电化学效应. 未复合的光生电子迁移到 Sb₂O₅ 的导带上,光生电子通过纳米 Sb₂O₅ 中间层注入不锈钢基体,因为这一过程只涉及简单的电荷传递,所需能量最低而最容易发生,因而涂层在紫外光照时其稳定电位迅速下降. 又因为稳定电位下降至一定值时所需的电量有限,因而这一过程在短时间内迅速完成. 光生电子与中间层纳米 Sb₂O₅ 作用为均相反应,所需能量比在涂层与溶液界面上进行的异相反应要低. 此外,纳米 Sb₂O₅ 中间层的 Sb 具有多价态,有紫外光照时纳米 TiO₂/Sb₂O₅ 叠层涂层界面会存在大量的氧空穴,吸收光生电子后,在完成稳定电位的改变后,可能发生如下固相还原反应:



形成多种不稳定的低价锑钛化合物,储存一部分能量. 最后,光生电子在涂层与溶液界面发生所需能量最高的异相反应,即光生电子与溶液中的水或氧化态物质发生还原反应:



未复合的光生空穴向涂层与溶液界面迁移只涉及简单电荷传递,所需能量最低而最容易发生,因而在涂层与溶液界面迅速形成正电荷层,保持涂层电荷平衡. 又因为光生电子注入金属基体的电量有限,因而用于平衡负电荷所需的正电荷层也是有限的. 累积的光生空穴达到一定浓度后,空穴与溶液中的水分子或还原态物质发生氧化反应:



停止紫外光照后,表面层纳米 TiO₂ 不再产生电子-空穴对,不锈钢基体表面的电子迅速向表面层纳米 TiO₂ 导带迁移,同时涂层与溶液界面的正电荷迅速向表面层纳米 TiO₂ 价带迁移,电子与空穴重新复合,稳定电位迅速回升. 一段时间后稳定电位回升速

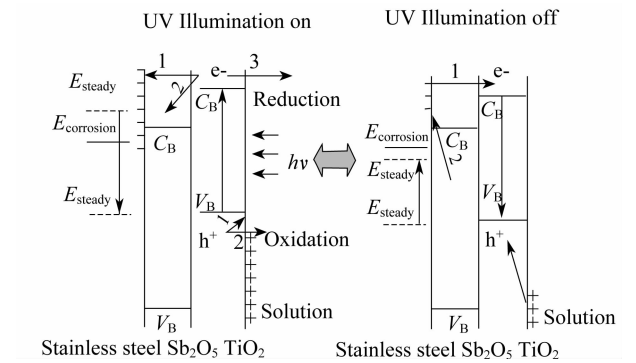


图 8 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 涂层的光生阴极作用机理
Fig. 8 The mechanism of photogenerated cathodic protection for nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ coating

度减缓,因为纳米 Sb_2O_5 中间层中不稳定的低价铈钛化合物重新分解,释放出电子注入不锈钢基体,维持其稳定电位低于不锈钢腐蚀电位,达到延时阴极保护的作用。

3 结论

- 1) 采用溶胶-凝胶法在 304 不锈钢表面上制备了表面连续、均匀、致密的纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层, TiO_2 为锐钛矿晶型,涂层表面与 100nm 内层均由 Ti、Sb、O 和 C 这 4 种元素组成。
- 2) 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 叠层涂层具有一定的储存电子能力与延时阴极保护作用,紫外光照 1h 后可继续维持阴极保护 4h 以上。
- 3) 提出了纳米叠层涂层的光阴极作用机理。

参考文献:

[1] Konishi T, Tsujikawa S. *Zairyo-to-Kankyo*, 1997, **46** (4): 709-716.

[2] Huang J, Shinohara T, Tsujikawa S. *Zairyo-to-Kankyo*, 1999, **48** (7):575-582.

[3] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, et al. *Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (1): B24-28.

[4] Song Lai-zhou, Song Shi-zhe, Gao Zhi-ming. *Journal of Materials Science and Technology*, 2004, **20** (5): 599-601.

[5] 肖正伟,曾振欧,赵国鹏,等. 电镀与涂饰, 2007, **26** (7):35-38.

[6] 曾振欧,周民杰,肖正伟,等. 华南理工大学学报,2008, **36** (7): 77-81.

[7] Shen G X, Chen Y C, Lin C J. *Thin Solid Films*, 2005, **489** (5): 130-136.

[8] Shan C X, Hou Xiang-Hui, Choy Kwang-Leong. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202** (5): 2399-2402.

[9] Subasri R, Shinohara T. *Electrochemistry Communications*, 2003, **89** (5): 897-902.

[10] Raghavan Subasri, Tadashi Shinohara, Kazuhiko Mori. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, **145** (6): 501-507.

[11] 沈广霞,陈艺聪,李静,等. 中国腐蚀与防护学报,2006, **26** (2): 109-114.

[12] Tatsuma T, Ohko Y, Saitoh S, et al. *Chem. Mater.*, 2001, **13** (7): 2838-2842.

[13] Ngaotakanwiat P, Tatsuma T, Saitoh S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **276** (5): 3234-3237.

[14] Ngaotakanwiat Pailin, Tatsuma Tetsu. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **573** (1):263-269.

[15] Takahashi Yukina, Ngaotakanwiat Pailin, Tatsuma Tetsu. *Electrochimica Acta*, 2004, **49** (2):2025-2029.

[16] 沈广霞,陈艺聪,林昌健. 物理化学学报,2005, **21** (5): 485-489.