

2004-02-28

Formation and Characterization of Water-repellent Nano TiO₂ Coating and Studying its Anticorrosion Property

Guang-xia SHEN

Yi-cong CHEN

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Guang-xia SHEN, Yi-cong CHEN, Chang-jian LIN. Formation and Characterization of Water-repellent Nano TiO₂ Coating and Studying its Anticorrosion Property[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(1): 65-69.

DOI: 10.61558/2993-074X.1547

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss1/11>

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.

文章编号:1006-3471(2004)01-0065-05

疏水型纳米 TiO_2 膜的制备、表征 及耐蚀性能研究

沈广霞,陈艺聪,林昌健*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,厦门大学化学系,福建 厦门 361005)

摘要: 以乙酰乙酸乙酯(EAcAc)作稳定剂和阻聚剂制备超微 TiO_2 溶胶,用提拉法在 AISI 316L 不锈钢上构筑一层纳米 TiO_2 膜,经水热后处理有效消除膜中的龟裂现象,经氟硅烷基化制备成疏水型纳米 TiO_2 膜.用胶粒分布仪测定溶胶颗粒分布,接触角测试仪测定表面疏水性、XRD、SEM 表征膜的形貌、结构,电化学线性极化法测定疏水型纳米 TiO_2 膜在模拟体液(Ringer 溶液)中的电化学行为.结果表明: TiO_2 膜呈多孔有序纳米膜,颗粒分布均匀,粒径约为 15~18 nm,厚度约 375 nm, TiO_2 为锐钛矿型,疏水型纳米膜可使不锈钢腐蚀电流降低 3 个数量级,其耐腐蚀性大幅度提高.

关键词: 疏水性膜;316L 不锈钢;耐腐蚀;sol-gel 法

中图分类号: O 646, TG174.4

文献标识码: A

金属发生电化学腐蚀的主要原因之一是由于表面与电解质溶液或潮湿的大气接触,产生各种腐蚀原电池.据此,可通过改变金属表面状态,使金属表面与腐蚀环境隔离,防止腐蚀的发生,这已成为国际上的一个研究热点.方法之一是在金属表面修饰一层陶瓷保护膜^[1],如氮化物、碳化物、过渡金属氧化物,其中较为成功的有半导体 SiO_2 ^[2]、 TiO_2 膜^[3]和完全不导电的 Al_2O_3 膜^[4],或者由它们组成的复合膜^[5].制备方法主要有干法和湿法.干法主要应用物理气相沉积(PVD)^[6]或化学气相沉积(CVD)^[7],在金属表面修饰一层致密的保护膜,一般需要特定的大型仪器和设备,过程复杂,成本也较高.湿法主要采用 sol-gel 法^[8]、电沉积法^[9]等,其中 sol-gel 法具有操作简便,颗粒的尺寸、膜的厚度易于控制等优点^[10].但经湿法制备的纳米膜大多为多孔膜,且在高温处理时易发生团聚、龟裂等缺陷^[11],造成腐蚀电解液容易通过这些孔洞渗透到金属的表面引起局部腐蚀,实际应用遇到很大的困难.

本文采用乙酰乙酸乙酯(EAcAc)作为稳定剂和阻聚剂制备超微 TiO_2 溶胶,用提拉法在 AISI 316L 不锈钢上构筑一层纳米 TiO_2 膜,再经水热后处理,以期有效消除膜中龟裂现象.经

收稿日期:2003-09-16

* 通讯联系人, Tel: (86-592)2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(1130-K16002,20127302)资助

氟硅烷基化提高纳米 TiO_2 膜疏水性,运用胶粒分布仪测定溶胶颗粒分布,接触角测试仪测定疏水性、XRD、SEM 表征膜的形貌、结构,电化学线性极化法测定疏水型纳米膜在 Ringer ($\text{NaCl } 8.6 \text{ g/dm}^3$ 、 $\text{KCl } 0.30 \text{ g/dm}^3$ 、 $\text{CaCl}_2 0.48 \text{ g/dm}^3$) 溶液中的电化学行为和耐腐蚀性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验用药品均为分析纯,用 Zetapals Potential Analyzer (Brookhaven 仪器公司) 测溶胶胶粒分布;D/MAX-RC 转靶 X-射线粉末衍射仪(日本理学 RIGAKU 公司)测定粉末 TiO_2 晶体结构;高倍电子扫描电镜(SEM)测试用 LEO 1530;电化学测试用 PGSTAT30(荷兰 Autolab 公司)。

1.2 TiO_2 溶胶的制备

取 20 ml 无水乙醇加入 1 ml EacAc,充分混合,于搅拌下加入钛酸四丁酯,反应 1 h 以后,逐滴加入 0.2~0.3 ml 水,耗时约 30 min,继续搅拌 5 h,得到淡黄色透明溶胶,静置 24 h 待用,并可长期稳定保存。

1.3 疏水型纳米 TiO_2 膜的制备

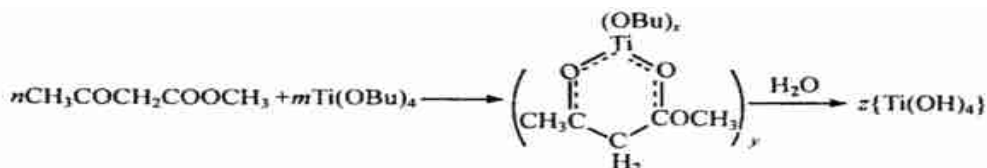
将不锈钢片(1 cm × 1 cm)经 400 到 1000 # 水磨砂纸打磨,用 2 至 10 号金相砂纸抛光,再依次用丙酮、无水乙醇、三次蒸馏水超声清洗、干燥待用。用自制提拉机以 0.5~1 mm/s 的匀速提拉,在 316L 不锈钢表面修饰一层均匀的纳米膜,自然干燥后,放入红外灯下干燥 30 min,重复操作 3 次,放入马弗炉中,于 450 °C 恒温灼烧 30 min,自然降温。

若纳米膜过厚,则难免出现龟裂现象。为了有效地消除龟裂,采用水热后处理法,即将纳米 TiO_2 膜放在 100 °C 的三次水中,分别水热处理 10, 20, 30, 40, 50 min 后,自然干燥,再置于马弗炉中恒温 450 °C 灼烧 10 min,自然冷却,考察水热处理时间对纳米膜表面形貌和性质的影响。将无龟裂的纳米膜放在 1% FSA-13 甲醇溶液中,浸泡 1 h 后取出,分别用无水乙醇、三次水超声清洗,在 140 °C 下干燥 1 h,使纳米膜表面完全疏水化,制备成疏水型纳米 TiO_2 。

2 结果与讨论

2.1 溶胶制备

采用 sol-gel 法制备纳米 TiO_2 粉、纳米 TiO_2 膜的相关报道很多^[2],并已初步实现工业化。其过程一般是在低温条件下,于钛醇盐的醇溶液中滴入微量的水,再添加 HCl、 HNO_3 、冰醋酸、EAcAc 等作为稳定剂,调节水解的速率以控制 TiO_2 的颗粒大小,形成 TiO_2 溶胶。本文以 EAcAc 作稳定剂和阻聚剂,在常温、常压下,由滴加水的量控制胶粒直径,制备超微 TiO_2 溶胶。此法具有纯度高,工艺流程简便易行,重现性好等特点。过程如下所示。



如上,钛醇盐与 EAcAc 络合,形成相对稳定的六元环状络合物或网状大分子团,当水加入

时,其环状分子或大分子团的水解速率相对较慢,能有效控制纳米的颗粒尺寸,同时 EAcAc 也能阻止胶粒团聚。

图 1 示出 TiO₂ 溶胶的粒径分布,胶粒直径大多集中在 1.00 nm 附近,几乎不见大的团聚现象。实验表明:随着加入水量的增大,单个胶粒的直径会稍有增大;团聚也有所增加,胶体稳定性则相对减小。

2.2 疏水纳米 TiO₂ 膜制备与表征

图 2 是 TiO₂ 纳米膜的 SEM 电镜照片。本实验测试均采用重复 3 次提拉制备的纳米膜。由图 2 可见,在不锈钢表面所形成的乃为多孔纳米 TiO₂ 膜,膜的厚度约为 375 nm,表面基本平整有序,孔的直径约为 4~8 nm,颗粒均匀分布,其中杂有少量的颗粒团聚,粒径约为 15~18 nm,而且许多颗粒是由 3~4 个小颗粒团聚而成的。实验表明,水热处理前,在低倍的 SEM 电镜下,就可观察到纳米膜的龟裂现象,水热处理后膜中龟裂消失。

表 1 给出水热处理时间对纳米膜的形貌、颗粒大小等的影响,如表所见,水热处理时间达 10 min 以上时,纳米膜的龟裂即可完全消除。实验表明,随着水热处理的时间不同,颗粒团聚也发生了明显的变化,10 min 时,颗粒直径变小,团聚减少;延长至 20 min,团聚加剧,颗粒相应变大,但膜厚度基本没有变化;再延长水热时间,膜的形貌、颗粒直径和团聚又反复出现先前状态(见表 1),充分说明:在沸水处理过程中,TiO₂ 在表面发生重结晶、重排,能有效消除龟裂现象。

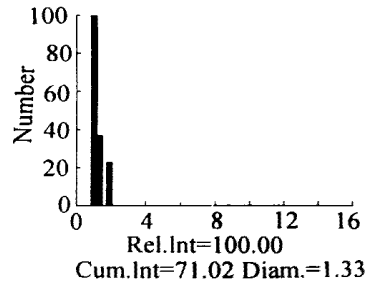


图 1 TiO₂ 溶胶的粒径分布

Fig. 1 Particles distribution of TiO₂-Sol

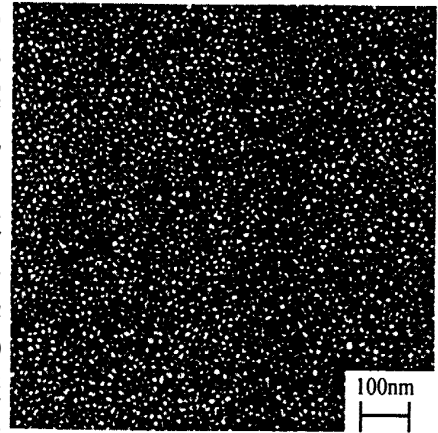


图 2 纳米 TiO₂ 膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of the nano TiO₂ coatings

表 1 水热处理对纳米 TiO₂ 膜形貌、结构和性质的影响

Tab. 1 The influence of the time disposed in boiling water on morphology, size and hydrophobic property of the TiO₂ coatings

Time/ min	Configuration	Diameter/ nm	Thick/ nm	Contact angle/ °
0	pores, aggregation, cracks	30~21	375	41.5
10	pores, evenly, no cracks	15~18	375	104.4
20	pores, aggregation, no cracks	39~18	375	78.5
30	pores, evenly, no cracks	18~21	375	90.5
40	pores, aggregation, no cracks	18~25	375	64.8
50	pore, evenly, no cracks	18~21	350	78.5

表 1 同时表明,纳米 TiO₂ 膜表面的接触角也随着纳米膜形貌、结构的变化而反复变化,当膜中颗粒分布比较均匀,且表面无大的团聚时,表面疏水性相对增加,水热法处理 10 min 制备的纳米膜表面接触角可以达到 104.4°,经氟硅烷基化后表面接触角为 126°。本文给出的 SEM

图片以及极化曲线测试的膜电极均是经水热处理 10 min 后的纳米膜. 对用同样方法制备的纳米 TiO₂ 粉, 其 XRD 分析见图 3. 图中, 各衍射峰尖锐而强, 主要表征锐钛矿的 (101)、(004)、(112)、(200) 等特征晶面, 没有发现对应于金红石型的衍射峰. 由此推知: 纳米膜中 TiO₂ 主要为锐钛矿型, 其纯度和结晶度很高.

2.3 疏水型纳米 TiO₂ 膜耐蚀性研究

有关纳米 TiO₂ 膜的耐蚀性能研究已有报道^[11], 本文主要针对疏水型纳米 TiO₂ 膜的耐蚀性能进行测试. 图 4 分别示出 316L 不锈钢和 TiO₂/316L, FSA/TiO₂/316L 在 Ringer 溶液中的极化曲线. 从图 4 可以看到, 316L 不锈钢经纳米构筑和疏水化处理后, 腐蚀电位分别正移到 -0.165 V 和 -0.042 (vs. SCE), 腐蚀电阻分别提高到 1.019×10^5 和 4.713×10^7 , 表面趋于钝性, 腐蚀电流降低了约 2~3 数量级, 耐蚀性有较大幅度的提高. 整个测量过程表明: 电极性能稳定, 重现性好. 有关耐蚀性能及其耐蚀机理的研究还有待于进一步深入.

3 结 论

采用 EAcAc 作稳定剂和阻聚剂, 在常温、常压下制备超微 TiO₂ 溶胶, 其胶粒平均粒径仅约 1.3 nm. 以提拉法在 316L 不锈钢表面构筑一层纳米 TiO₂ 膜, 再由水热后处理, 可有效消除膜中龟裂现象. 由氟硅烷基化制备的疏水型纳米 TiO₂ 膜, 具有较好的耐蚀性能, 腐蚀电流降低约 3 个数量级, 耐蚀电阻提高近 2 个数量级, 这为 316L 不锈钢在临床医学中更广泛的应用提供了前提.

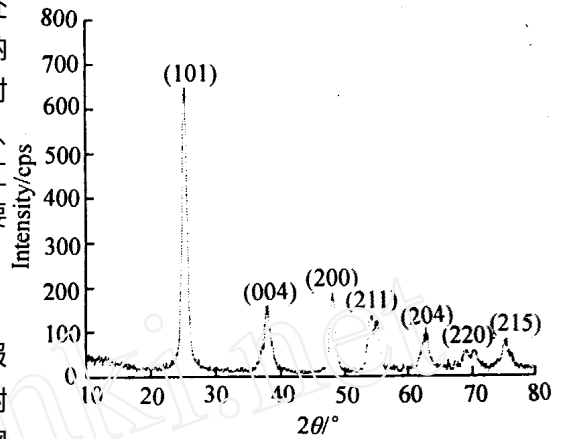


图 3 TiO₂ 膜的 XRD 图

Fig. 3 XRD of the nano-TiO₂ coating

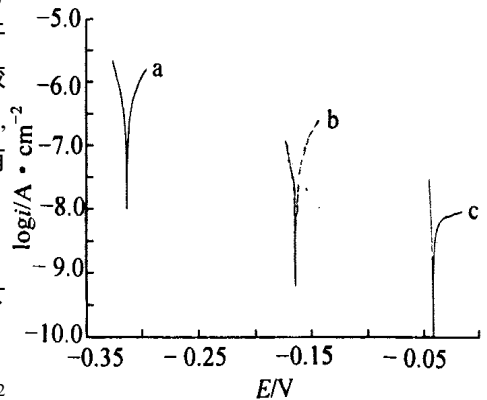


图 4 316L 不锈钢和膜电极在 Ringer solution 中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves in Ringer solution for bare 316L and films a) bare 316L; b) TiO₂/316L coatings; c) FSA/TiO₂/316L coatings

Formation and Characterization of Water-repellent Nano TiO₂ Coating and Studying its Anticorrosion Property

SHEN Guang-xia , CHEN Yi-cong , LIN Chang-jian *

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces , Department of Chemistry ,
Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

Abstract : Using ethyl acetoacetate (EAcAc) as a chelating agent , ultra fine TiO₂ sol is prepared. Nano-TiO₂ coatings are deposited on the 316L stainless steel by the dip-coating. Hydrothermal post-treatment leads to crack-free coatings. Meanwhile , the surface structure and properties was optimized. Self-assembly of Hexadecafluorodecyltrimethoxysilane (FSA-13) fabricates hydrophobic layers on the surface of the nano-TiO₂ coatings. Particle sizes of TiO₂ sol was analysed by zeta potential analysis , and surface morphology , structure and properties was characterized by contact angle instrument , XRD , and SEM technologies. The results have shown that the surface of coatings is porous , with approx. 375 nm thick , the particle diameters in the range of 18 ~ 20 nm evenly and TiO₂ is anatase. Electrochemical measurements show that the hydrophobic coatings have excellent anticorrosion properties.

Key words : Hydrophobic coatings , 316L stainless steel , Corrosion , Sol-gel method

References :

- [1] Carbajal G, Martinez-Villafane A, Gonzalez-Rodriguez F G, et al. Corrosion-resistant coatings: A nanotechnology approach[J]. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 2001, 48(4): 241 ~ 244.
- [2] Gallardo J, Galliano P, Duran A. Bioactive and protective sol-gel coatings on metals for orthopaedic prostheses [J]. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 2001, 21(1-2): 65 ~ 74.
- [3] Furman P, Guszek J, Masalaki J. Titanium dioxide film obtained using the MOCVD method on 316L steel [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16(6): 471 ~ 472.
- [4] Zemanova M, Hives J, Chovancova M. Study of anodic oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [J]. *Solid State Chemistry V Solid state Phenomena*, 2003: 90-91: 455 ~ 459.
- [5] Melanie F, Mahdjoub H, Gautier B, et al. Electrochemical behaviour of ceramic Sol-gel coatings on the mild steel [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2001, 293-295: 527 ~ 533.
- [6] Liu C, Bi Q, Matthews A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution [J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(10): 1 953 ~ 1 961.
- [7] Choy K.L. Chemical vapour deposition of coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2003, 48: 57 ~ 170.
- [8] Vicente G San, Morales A, Gutierrez M T. Sol-gel TiO₂ antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells[J]. *Thin Solid Film*, 2002, 404: 335 ~ 338.
- [9] Erb U. Electrodeposited nanocrystals: Synthesis properties and industrial applications[J]. *Nonstructural Materials*, 1995, 6: 533 ~ 538.
- [10] Li Q W, Pei H, Nan P X, et al. Effects of sol properties and calcinations on the performance of titania tubular membranes[J]. *J. Membrane Science*, 2000, 173: 263 ~ 273.
- [11] Masalaki J, Guszek J, Zabrzski J, et al. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method [J]. *Thin Solid Film*, 1999, 349: 186 ~ 190.
- [12] Meinert K, Uerpmann C, Mtschullat J, et al. Corrosion and leaching of silver doped ceramic IBAD coatings on SS 316L under simulated physiological conditions [J]. *Surf. Coat. Tech.*, 1998, 104: 58 ~ 65.