

2007-11-28

Preparation and Investigations on the TiO₂Nanotube Arrays for Cathodic Protection of 316L Stainless Steel

Jing LI

Hong YUN

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Jing LI, Hong YUN, Chang-jian LIN. Preparation and Investigations on the TiO₂Nanotube Arrays for Cathodic Protection of 316L Stainless Steel[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 367-371.

DOI: 10.61558/2993-074X.1835

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/2>

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.

TiO₂ 纳米管阵列的制备及其对 316 不锈钢 光生阴极保护作用的研究

李 静, 云 虹, 林昌健*

(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: 应用直接电化学阳极氧化法, 于含氟电解液中, 在纯钛表面制备一层整齐有序的 TiO₂ 纳米管阵列. 扫描电子显微镜 (SEM), X 射线衍射 (XRD) 表征该纳米管阵列的形貌及晶体结构, 光电化学联用系统研究其光电响应特性及对 316L 的光生阴极保护作用. 结果表明: 以 TiO₂ 纳米管阵列膜作为光生阳极时, 在紫外光区 ($\lambda < 387 \text{ nm}$) 有显著增强的光生电流响应, 并对 316 不锈钢有较好的光生阴极保护作用. 暗态下, 光生电极电位仍可维持较长的一段时间, 继续起到阴极保护作用.

关键词: 阳极氧化; 氧化钛纳米管; 光生阴极保护; 机理

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

二氧化钛以其良好的光电、光敏、气敏、压敏等特性, 在太阳能电池、光催化降解污染物、各种传感器、生物体植入材料等高科技领域具有重要的应用前景^[1-3]. 目前, 应用阳极氧化法在钛板表面制备结构特殊的纳米多孔膜, 其奇特的光电化学性质特别是它对金属的光生阴极保护作用已成为国内外竞相研究的热点^[4-9]. 所谓光生阴极保护, 就是利用半导体膜在光照下, 入射光子激发半导体价带电子跃迁, 产生光生电子-空穴对, 光生电子向电势较低的金属表面迁移, 导致金属表面电子密度增加, 电极电势降低, 甚至远低于金属自然腐蚀电势 (一般要比腐蚀电位低 250 mV), 从而使得金属进入热力学稳态区即阴极保护状态. 目前通常采用的半导体膜是纳米 TiO₂ 颗粒膜, 但 TiO₂ 膜只能吸收小于 380 nm 波长紫外光, 吸收域值较小, 光效率也很低, 在太阳光下几乎没有作用, 而在暗态下又因光生电子-空穴对复合速率较快, 光生阴极保护作用难以维持. 本文应用电化学阳极氧化法在纯钛表面制备一层结构规整有序的 TiO₂ 纳米管阵列, 并以 316L 不锈钢耦合该 TiO₂ 纳米管阵列作光电极, 重点研究

该电极光生电位随时间的变化及受紫外、可见光的影响, 以及暗态下持续的阴极保护作用, 比较纳米 TiO₂ 薄膜电极光电性能, 进一步阐明了 TiO₂ 半导体在 NaCl 溶液中光生阴极保护和机理. 相关研究至今鲜有报道.

1 实 验

1.1 氧化钛纳米管的制备

选用工业纯钛板, 用金相砂纸磨抛光到表面无划痕, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗. 室温下, 以铂作对电极, 在给定浓度的 HF、HF/H₂SO₄ 电解液中控电位阳极氧化, 这时, 便在钛板表面生成一层 TiO₂ 纳米管阵列膜. 阳极氧化过程始终施加磁力搅拌, 一定时间后, 取出样品立即用大量去离子水冲洗, 然后超声清洗、干燥, 备作物理化学性能表征.

1.2 氧化钛颗粒膜电极的制备

取 316 不锈钢片 (1 cm × 2 cm) 分别用水磨砂纸和 Al₂O₃ 抛光粉机械打磨成镜面, 依次用丙酮, 无水乙醇、三次水超声清洗、干燥. 几何面积为 1 cm

×2 cm (10 Ω /m²) 经三次水超声清洗 15m in 干燥待用.

采用溶胶凝胶 浸渍提拉法, 在 316L 不锈钢表面构筑纳米 TiO₂ 薄膜. TiO₂ 溶胶的制备同文献 [12], 即以钛酸四丁酯为前驱体, 无水乙醇为溶剂, 乙酰乙酸乙酯为稳定剂和络合剂. 钛酸四丁酯、无水乙醇、乙酰乙酸乙酯和水的体积比选择 2 : 20 : 1 : 0.4. TiO₂ 溶胶呈淡黄色透明, 胶粒直径约为 1nm. 把处理后的 316 不锈钢电极浸渍在 TiO₂ 溶胶内 5 m in 以 0.5 mm /s 的速率匀速提拉, 自然干燥后, 于烘箱中干燥 10 m in 重复操作 4~6 次, 放入马弗炉, 在空气氛中于 450~500 °C 下煅烧 1~3 h 自然降温, 记为 TiO₂ /316 L 颗粒膜电极.

1.3 TiO₂ 纳米管的结构表征

使用 LEO1530 高倍扫描电镜 (SEM) 测试 TiO₂ 纳米管的形貌 (日本 HITACHI 公司), Panalytical X'pert 多晶粉末衍射仪 (Philips 公司) 分析纳米粉末及 TiO₂ 薄膜的晶型, CuKα 靶, 波长 0.1506 nm.

1.4 TiO₂ 纳米膜光电性能测试

光电化学测试使用自行研制的光电化学联用系统, 光源为 LPX150 高压氙灯, SBP300 光栅光谱仪 (北京卓立汉光仪器公司), 263 恒电位仪, 入射光的波长 250~750nm, 可调, 光的强度约为 1.2 mW · m⁻². 光电流和阴极保护测试采用光电解池和腐蚀电解池联用的三电极系统: TiO₂ /316L 颗粒膜电极 (1cm × 2 cm) 及 TiO₂ 纳米管阵列膜电极 (1cm × 1.5 cm) 垂直浸泡在光电解池中作光电流测试. 阴极保

护测试时用 Cu 导线将 TiO₂ 纳米管阵列膜光电电极与电解池中的 316L 电极耦连, Pt 丝为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极. 以 150W 高压 Xe 灯作为光源, Xe 灯的功率由电源电压或电流调节, 光电解池的入射光窗口为 2 mm 厚的石英玻璃, 从窗口到电极表面为 3cm 水柱, 以避免红外光的干扰. 测试不同波长入射光范围内光电流响应曲线、紫外和可见光照射及暗态下光生电位随时间的变化曲线. 光电性质测试分别以 0.2 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ 和 0.5 mol · L⁻¹ NaCl 溶液作为电解液.

2 结果与讨论

2.1 纳米管阵列的形貌表征

图 1 是纯钛在不同的含 F 电解液中, 20 V 直流电压下阳极氧化一定时间, 450 °C 热处理后得到的 TiO₂ 纳米管阵列的 SEM 形貌照片. 如图所示, 在 0.5% (by mass) HF 水溶液中阳极氧化 20 m in 即可得到排列有序 TiO₂ 纳米管膜层 (a), 尺寸均匀, 孔径约为 75~85 nm, 壁厚约为 15~20 nm. 而在 0.15% (by mass) HF + 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 的水溶液中制得的 TiO₂ 纳米管阵列膜. (b) 规整有序, 孔径约 90~100 nm, 壁厚约 14~16 nm, 管径尺寸基本一致, 膜层底部是一层薄而致密的阻挡层.

2.2 纳米管阵列的结构表征

图 2 为按上述试验条件制备的 TiO₂ 纳米管阵列分别经 450 °C 和 600 °C 下煅烧 2 h 后的 XRD 谱图. 可以看出, 热处理 450 °C 的 TiO₂ 晶体, 各衍射

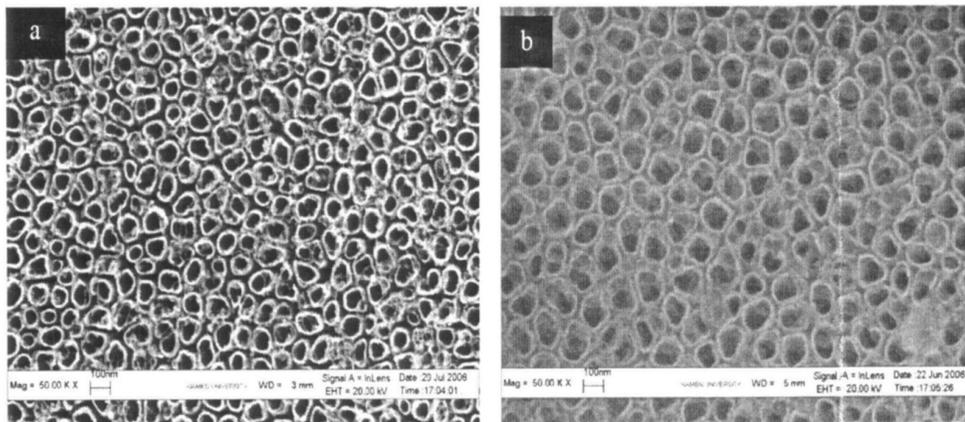


图 1 在不同电解质溶液中, 20V 电压下阳极氧化钛表面生成的 TiO₂ 纳米管膜层正面 SEM 形貌

Fig 1 A typical SEM image in top views of the TiO₂ nanotube arrays anodized at 20V in different electrolyte

a) 0.5% (by mass) HF; b) 0.15% (by mass) HF + 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄, anodization time, 20 m in

峰尖锐而强, 主要显示锐钛矿的 (101)、(004)、(112)、(204) 等晶面的特征峰, TiO_2 结晶度和纯度很高. 经 600°C 热处理后又出现了金红石的 (110) 晶面特征峰, 说明提高煅烧温度, 所得的 TiO_2 纳米管膜层晶相为锐钛矿和金红石的混合相.

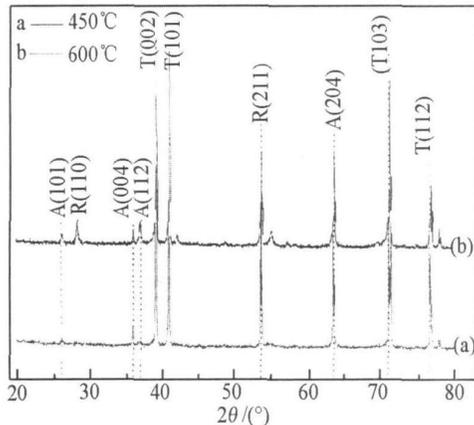


图 2 钛表面经过阳极氧化生成的 TiO_2 纳米管阵列膜于空气中不同温度煅烧后的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns for the TiO_2 nanotube layers prepared by anodization in air annealed at 450°C (a) and 600°C (b) respectively the peaks are annotated as A: anatase R: rutile T: Ti substrate

2.3 光生电流测试

图 3 为工业纯钛板在 $0.15\% \text{HF} + 1\text{mol/L} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中阳极氧化 4 h 制备得到的 TiO_2 纳米管阵列膜, 以及在上述 (1.2) 条件下制备的 TiO_2 纳米颗粒膜的光生电流随入射光波长的变化曲线. 如图可见, 厚度均约 500 nm 的两种膜层, 对波长小于 380 nm 的紫外光都有较明显响应, 即显示较强的光生电流, 并分别在波长 325 nm 、 350 nm 处出现吸收峰, 这与文献报道是一致的^[10]. 但 TiO_2 纳米管产生的光电流强度 (曲线 a) 峰值达 1900 nA , 远远大于纳米 TiO_2 颗粒膜 (曲线 b). 这表明管状结构的 TiO_2 膜比纳米颗粒膜有更好的光电响应活性.

TiO_2 是 n 型半导体^[11], 其极性较强, 易吸收水分并在表面形成 $\text{Ti}(\text{IV})\text{OH}$ 键, 当入射光子能量大于其禁带宽度时, 将产生强还原性的导带电子和强氧化性的价带空穴, 价带空穴可直接将吸附的有机物氧化, 或者被 $\text{Ti}(\text{IV})\text{OH}$ 捕获产生 $[\text{Ti}(\text{IV})\text{OH} \cdot]^+$, 进而氧化吸附在其表面的有机物. 导带

电子则可被 $\text{Ti}(\text{IV})\text{OH}$ 捕获, 生成浅势阱的 $\text{Ti}(\text{III})\text{OH}$; 或者被 $\text{Ti}(\text{IV})$ 捕获生成深势阱的 $\text{Ti}(\text{III})\text{OH}$, 进而还原吸附的金属离子, 或者与吸附的氧经过多步反应最终生成羟基自由基. 另外, 由光激发产生的电子和空穴, 在和吸附物发生反应之前, 容易出现直接或间接的复合, 使光量子效率降低. 因此, 电子与空穴的复合时间越长, 界面电荷传输速率常数越大, 光活性就越高.

管状结构的 TiO_2 阵列膜具有更大的比表面积^[12], 能与电解液更有效的接触, 这种结构易于捕获光激发产生的电子空穴对, 降低其复合几率, 从而使界面电荷传输速率增大, 因此提高了光活性和光生电流强度.

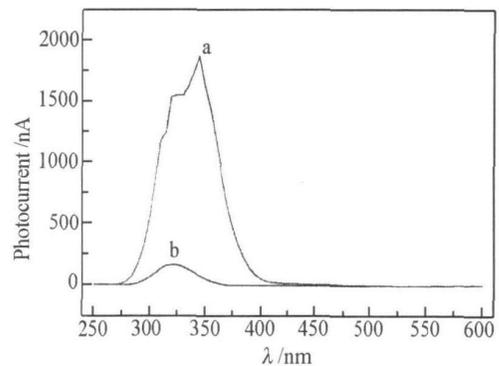


图 3 TiO_2 纳米管阵列 (a) 和 TiO_2 纳米颗粒膜 (b) 的光生电流随入射光波长的变化曲线

Fig. 3 Variation of the photocurrent with wavelength under irradiation for the TiO_2 nanotube arrays (a) and TiO_2 nanoparticle films (b)

2.4 光生阴极保护测试

图 4a 示出的是与 TiO_2 纳米管阵列膜光阳极耦连的 316L 不锈钢电极, 在波长为 350 nm 紫外光照射下的光生电位随照射时间变化曲线. 可以看到, 当紫外光开始照射时, 复合膜电极的光生电位迅速负移至 -0.30 V , 比 316 L 不锈钢自然腐蚀电位 (-0.14 V vs SCE) 降低了 160 mV , 此时金属处于阴极保护状态, 切断光源 (暗态), 光生电位在起先数分钟内正移至 -0.29 V , 然后趋于平缓, 回升速率约为 0.039 mV/s 最大回升幅度仅 20 mV . 再次光照, 电位又下降至 -290 mV , 并在暗态 (切断光源) 下这个较低的光生电位保持稳定, 对金属的阴极保护作用能继续维持 1.3 h 以上.

图 4b是在紫外光照射下,以纳米 TiO_2 /316L 颗粒膜电极作光阳极时其光生电位随时间的变化曲线.从图中可以看出,纳米 TiO_2 膜有较强的光电效应,316L的光生电位随着紫外光灯的开启与关闭呈阶跃式变化,其光生电位的下降和上升几乎以同样的速率变化,这说明尽管 TiO_2 薄膜的光电性能具有较好的可重现性,但在暗态条件下,该 TiO_2 薄膜不能满足光生阴极保护的要求.

比较图 4a和 b 当关闭光源时,前者光生电位的回升速率及回升幅度明显小于纳米颗粒膜,说明纳米管阵列在暗态下能继续起到有效的阴极保护作用.

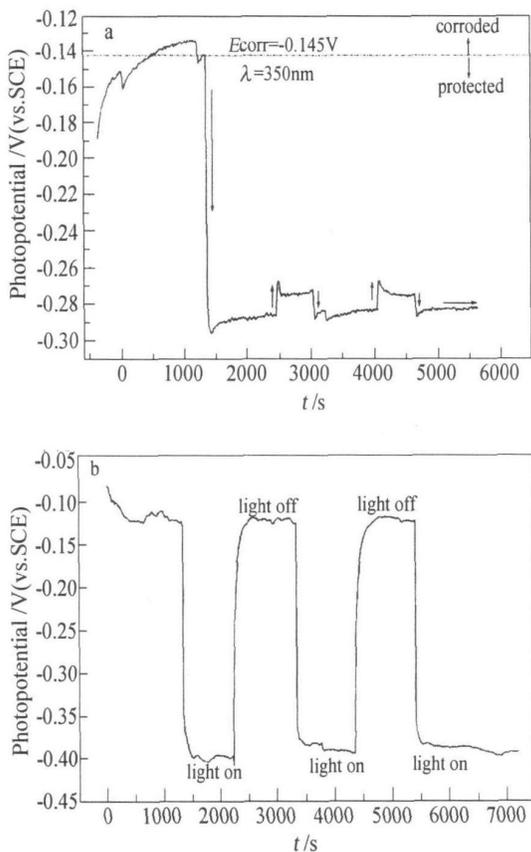


图 4 光照和暗态下,与 TiO_2 纳米管阵列膜光阳极耦合的 316 L 不锈钢电极 (a) 和 TiO_2 /316 L 颗粒膜电极 (b) 在 NaCl 溶液中的光生电位随时间变化曲线

Fig 4 Time dependence of OCP for the 316L SS coupled with TiO_2 nanotube layers (a) and the TiO_2 /316L nano particle films (b) in the 0.5 mol/L NaCl under UV illumination and dark conditions.

面积致使其有效荷电区域不足造成的^[12],因而光照时光生电子-空穴对的复合占主导;而 TiO_2 纳米管因其结构优势^[13],作为光阳极可以与光电解池电解液充分接触,有效地增加了光生荷电的传输效率,提高了量子产率^[14],在紫外光照时能有效地储存能量,关闭光源能使光生电位维持在一个较低值,从而实现暗态下持续的光生阴极保护作用.

3 结 论

在含氟的水溶液中应用电化学阳极氧化法可在纯钛表面制备排列有序、厚度相当的氧化钛纳米管阵列.氧化钛纳米管膜层的相结构与热处理温度有关,常温下为无定型 TiO_2 ,经 450 °C 热处理为锐钛矿型,而 600 °C 热处理后为锐钛矿和金红石的混合相.经过 20 V 恒电压阳极氧化和 450 °C 煅烧的 TiO_2 纳米管阵列具有比纳米颗粒膜更好的光电响应特性,在紫外光照射下产生明显的光电流.

用 TiO_2 纳米管阵列膜电极为光生阳极,在紫外光照射下可使 316L 不锈钢处于阴极保护状态,停止光照射,光生电极电位可以在较长的一段时间内维持在 -0.28 ~ -0.29 V 左右,低于不锈钢的自然腐蚀电位,表明管状纳米 TiO_2 膜能够在暗态下继续起到有效的阴极保护作用,原因是这种含有高比表面积的管状有序结构有利于提高光量子产率.因此,以 TiO_2 纳米管作光生阳极是实现金属持续的光生阴极防腐蚀保护的有效途径.

参考文献 (References):

[1] Ragan O, Gratzel M. A low-cost efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 [J]. Nature 1991, 737-739.

[2] Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. J Phys Chem. 1993, 97, 9040-9044.

[3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science 2001, 293, 269-271.

[4] Zwilling V, Aucouturier M, Darque Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media: An electrochemical approach [J]. Electrochim Acta 1999, 45, 921-929.

[5] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation

上述现象是由于纳米颗粒膜相对较低的比表

- [J]. *J Mater Res* 2001, 16: 3331-3334.
- [6] Lai Y K, Sun L, Zuo J et al. Electrochemical fabrication and formation mechanism of TiO_2 nanotube arrays on metallic titanium surface[J]. *Acta Phys-Chim Sin* 2004, 20: 1063-1066.
- [7] Park H, Kim K Y, Choi W. A novel photoelectrochemical method of metal corrosion using a TiO_2 solar panel [J]. *Chem Commun* 2001, 14: 281-282.
- [8] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma S et al. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO_2 coating for type 304 stainless steel[J]. *J Electrochem Soc* 2001, 148 (1): B24-B28.
- [9] Subasri R, Shinohara T. Investigations on SnO_2 - TiO_2 composite photoelectrodes for corrosion protection [J]. *Electro Commun* 2003, 5: 897-902.
- [10] Beranek R, Tsuchiya H, Sugishima T et al. Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO_2 nanotubes [J]. *Appl Phys Lett* 2005, 87: 243114.
- [11] Liu C, Bao N Z, Yang Z H, Lu X H. Photocatalytic performance of TiO_2 Modified by ped transition Metal Cons [J]. *Chinese Journal of catalysis* 2001, 02: 215-218.
- [12] Liu C (刘畅), BAO N Z (暴宁钟), YANG Z H (杨现行), et al. Photocatalytic performance of TiO_2 modified by ped transition metal ions [J]. *Chinese Journal of catalysis (in Chinese)*, 2001, (2): 215-218.
- [13] Park J H, Kim S, Bard A J. Novel carbon-doped TiO_2 nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting [J]. *Nano Lett* 2006, 6: 24-28.
- [14] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays [J]. *Nano Lett* 2005, 5: 191-195.
- [15] Shankar K, Paulose M, Mor G K, et al. A study on the spectral photoresponse and photoelectrochemical properties of flame-annealed titania nanotube arrays [J]. *J Phys D: Appl Phys* 2005, 38: 3543-3549.

Preparation and Investigations on the TiO_2 Nanotube Arrays for Cathodic Protection of 316L Stainless Steel

LI Jing YUN Hong LIN Chang-jian*

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

Abstract: A highly ordered TiO_2 nanotube layer was fabricated by potentiostatic anodization of pure titanium in fluorinated electrolyte solutions. The structure and composition of the as-prepared TiO_2 nanotubes were characterized by SEM and XRD. The TiO_2 nanotubes show a stronger absorption in the ultraviolet (UV) light range. The performances of photogenerated cathodic protection and the photoelectrochemical response for the TiO_2 nanotube layers under illumination and dark conditions were evaluated through the electrochemical measurements. It is found that the open-circuit potentials of 316 SS coupled with the TiO_2 nanotubes layers shift negatively under UV light irradiation ($\lambda < 380\text{nm}$). It is indicated that the TiO_2 nanotubes arrays are able to function effectively a photogenerated cathodic protection for metals under light illumination and keep the cathodic protection for a long time under dark conditions.

Key words: anodic oxidation; TiO_2 nanotubes; photocathodic protection; UV light; mechanism