

# 电沉积制备 WO<sub>3</sub> 电极及其对 Cu 可见光光电化学保护 \*

冷文华<sup>1)</sup> 刘东坡<sup>1)</sup> 程小芳<sup>1)</sup> 朱文彩<sup>1,2)</sup> 张鉴清<sup>1,3)</sup> 曹楚南<sup>1,3)</sup>

1) 浙江大学化学系, 杭州 310027

2) 山东教育学院化工系, 济南 250013

3) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

**摘要** 采用阴极电沉积法制备了具有可见光光电响应的 WO<sub>3</sub> 薄膜电极. 考察了制备工艺条件和光反应体系组成对电极光电响应性能的影响. 结果表明: 沉积电位 -0.45 V (相对于饱和甘汞电极)、沉积时间 1600 s、烧结温度 400 °C 时电极光电性能较好; 在光电化学电池中, 阳极室添加空穴捕获剂 (如甲酸和升高溶液 pH 值, 有利于光电流输出. 在阳极室溶液组成为 0.5 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/dm<sup>3</sup> HCOOH (pH 9.6) 时, WO<sub>3</sub> 薄膜电极在可见光光照下可对 4 mol/dm<sup>3</sup> NaCl 溶液中金属 Cu 进行光电化学防腐蚀, 为利用可见光实现对金属防腐蚀提供了一条新的途径.

**关键词** WO<sub>3</sub>, 电沉积, 可见光, Cu, 光电化学防腐蚀

**中图分类号** TG174, O646

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2007)07-0764-05

## CATHODIC ELECTRO-DEPOSITION OF WO<sub>3</sub> AND ITS PHOTOELECTROCHEMICAL ANTICORROSION FOR COPPER UNDER VISIBLE LIGHT

LENG Wenhua<sup>1)</sup>, LIU Dongpo<sup>1)</sup>, CHENG Xiaofang<sup>1)</sup>, ZHU Wencai<sup>1,2)</sup>, ZHANG Jianqing<sup>1,3)</sup>, CAO Chunan<sup>1,3)</sup>

1) Chemistry Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2) Chemistry and Chemical Engineering Department, College of Education of Shandong, Jinan 250013

3) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LENG Wenhua, associate professor, Tel: (0571)87952318,

E-mail: lengwh@css.zju.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.20373062)

Manuscript received 2006-11-23

**ABSTRACT** WO<sub>3</sub> film electrode with visible photoresponse was prepared by cathodic electrodeposition, in order to develop a photoelectrochemical approach for metal, such as copper, anticorrosion under visible light illumination. The influences of preparation conditions and the composition in anode compartment on its photoelectrochemical performance were investigated. The results show that the optimal preparation conditions are: electrodeposition potential at -0.45 V vs. saturated calomel electrode, deposit time 1600 s, sintered at 400 °C. In the presence of hole scavenger, such as formate, the photocurrent of the photoelectrode was the highest, and it increased with increasing pH and formate concentration in the anode cell. The photoelectrochemical approach for copper anti corrosion in 4 mol/dm<sup>3</sup> NaCl solution using the WO<sub>3</sub> photoanode under visible light was proved to be practicable, which provides a new approach for photoelectrochemical anticorrosion for metals under visible light.

**KEY WORDS** WO<sub>3</sub>, electrodeposition, visible light, copper, photoelectrochemical anticorrosion

半导体光催化技术具有广泛的潜在应用前景<sup>[1-5]</sup>. 近年来, 研究发现一些半导体还可对金属进行光电化学防

腐蚀<sup>[1-15]</sup>. Ohko 等<sup>[3]</sup> 报道了利用紫外光照不锈钢表面上的 TiO<sub>2</sub>, 使其电位负移, 当该电位比金属腐蚀电位更负时, 就像采用阴极保护一样, 使不锈钢更具耐蚀性, 而且光生电压在很长时间内不会完全消失. 采用类似的方法, 其它金属如碳钢<sup>[4-6]</sup>、Cu<sup>[7-9]</sup> 在一定的条件下也可实现光致阴极保护. 与牺牲阳极保护法不同的是, 在光电化学防腐蚀过程中半导体本身并不牺牲, 故理论上它具

\* 国家自然科学基金资助项目 20373062

收稿日期: 2006-11-23

作者简介: 冷文华, 男, 1969 年生, 副教授, 博士

有很长的使用寿命；而且，光催化剂如  $\text{TiO}_2$  化学稳定性好，价格比较低廉，故该方法具有潜在的广泛应用前景。

目前报道的用于光电化学防腐的催化剂多为宽禁带的半导体，其中研究较多的是  $\text{TiO}_2$  半导体<sup>[1-8]</sup>，但是它只能吸收波长小于 387 nm 的光，而太阳光中这部分光能不到 5%，故不能充分利用太阳光。目前尚未见采用可见光实现对金属的光电化学防腐研究的报道。 $\text{WO}_3$  的禁带宽度为 2.5 eV<sup>[16]</sup>，理论上它可吸收波长小于 500 nm 的光，辐射到地面的太阳光谱在该波段附近具有较大比例，所以，采用  $\text{WO}_3$  为光催化剂，有望可利用一部分太阳光能。本文采用阴极电沉积法制备了  $\text{WO}_3$  薄膜电极，测试了其光电性能，探讨了其在可见光光照下对 Cu 的光电化学防腐行为。

## 1 实验方法

### 1.1 电极的制备

采用阴极电沉积法制备  $\text{WO}_3$  电极。在三电极体系中，以导电玻璃 (ITO, 方块电阻约  $10 \Omega/\square$ ) 为基底，大面积 Pt 片为对电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，分别于不同电位下沉积。电沉积液为  $25 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4 + 1.5\% \text{ H}_2\text{O}_2$  (质量分数)，以硝酸调  $\text{pH}=1.4 \pm 0.1$ 。室温 ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 沉积后电极在水中浸泡约 1 min，自然干燥后置入马弗炉中以  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  并保温 1 h，自然冷却至室温。工作面积为  $0.785 \text{ cm}^2$  (除特别标注外)，其余用环氧树脂封装。用银导电胶接电极引线。电沉积前 ITO 依次用丙酮、乙醇、体积比为 1 : 1 的过氧化氢和氨水的混合液和二次蒸馏水超声洗涤 10 min，吹干备用。

分析纯 Cu 片电极的工作面积为  $1.0 \text{ cm}^2$ ，非工作面用环氧树脂密封。电极依次用 40, 600 和 800 号碳化硅砂纸打磨，丙酮除油，水冲洗，吹干备用。

### 1.2 光电化学测试

光电化学测试在带有石英玻璃窗口的三电极体系中进行<sup>[17]</sup>， $\text{WO}_3$  薄膜电极为工作电极，Pt 丝为对电极，SCE 为参比电极。电解液为  $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$  ( $\text{pH} 10.0$ )。光源为 250 W 氙灯。紫外光光照时以 10 cm 厚的水滤热。可见光光照时用 10 cm 厚的  $2 \text{ mol/dm}^3$  的  $\text{NaNO}_2$  滤光，入射光波长大于 400 nm。光照方向从电解液侧正面垂直照射  $\text{WO}_3$  薄膜电极表面。

短路光电流测试在两电极系统中进行 (用硝酸钾盐桥连接)<sup>[18]</sup>。 $\text{WO}_3$  电极的面积为  $6.7 \text{ cm}^2$ ，对电极 Pt 片面积约  $4.5 \text{ cm}^2$ 。支持电解质为  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液，除氧。光源为 500 W 氙灯，紫外光光照时以 10 cm 厚的水滤热，入射光波长大于 300 nm，光强为  $3.96 \text{ mW/cm}^2$ 。可见光光照时用 10 cm 厚的  $2 \text{ mol/dm}^3$  的  $\text{NaNO}_2$  滤光，入射光波长大于 400 nm，光强为  $5.76 \text{ mW/cm}^2$ 。除

特别说明外，阴极槽为  $\text{pH} = 6.0$  的  $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$  溶液。

所有 (光) 电化学测试均在 CHI 660A 电化学工作站上进行，电位相对于 SCE。

### 1.3 Cu 的光电化学防腐实验

采用双室光电化学电池评价  $\text{WO}_3$  光阳极对 NaCl 溶液中 Cu 电极的防腐效果。测量装置同上述短路光电流测试系统。阴极室体积为  $10 \text{ cm}^3$ ，定点定时取样。溶液中的 Cu 离子浓度采用分光光度法分析<sup>[19]</sup>。

## 2 实验结果

### 2.1 $\text{WO}_3$ 薄膜电极制备工艺条件优化

**2.1.1 沉积电位** 实验发现<sup>[18]</sup>，沉积电位较正时由于沉积速度较慢而不能形成完整致密的  $\text{WO}_3$  薄膜，电位较负时则由于沉积速度较快生成的氧化膜比较疏松。本实验选择电位范围为  $-0.3 \sim -0.7 \text{ V}$ 。沉积电位从  $-0.3 \text{ V}$  降低到  $-0.5 \text{ V}$  时所得电极光电流不断增大，但当电位继续降低至  $-0.55 \text{ V}$  时，光电流骤减。以下实验沉积电位选为  $-0.45 \text{ V}$ 。

**2.1.2 烧结温度** 烧结温度对  $\text{WO}_3$  薄膜电极可见光响应的影响如图 1 所示。已有研究表明<sup>[20]</sup>，电沉积制备的  $\text{WO}_3$  在  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  左右开始结晶，故选择烧结温度大于  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 1 可知， $400 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结样品的饱和光电流最大，而未作热处理的和  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结的样品几乎没有光响应。这与文献 [16] 报道的结果不同，该文献报道在  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结制得的样品光电流最大，这可能与制备方法等条件有关。

**2.1.3 沉积时间** 不同沉积时间得到的  $\text{WO}_3$  电极经  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结后，其在可见光下的线性扫描伏安曲线如图 2 所示。由图可见，光电流随扫描电位的增加而增加，当电位增至  $0.5 \text{ V}$  后，光电流基本不变，达到饱和。饱和光电流随电极沉积时间的变化规律示于图 2 插图中。可见饱和电流密度随沉积时间的增加而增大，在  $1600 \text{ s}$  时达

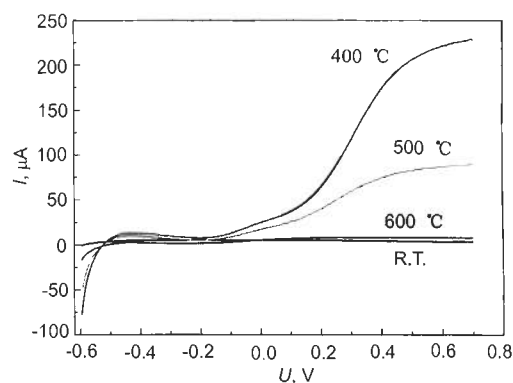


图 1 不同煅烧温度对电极光电性能的影响

Fig.1 Curves of linear sweep voltammetry under visible light for  $\text{WO}_3$  electrodes electrodeposited at  $-0.45 \text{ V}$  for 20 min and annealed at different temperatures

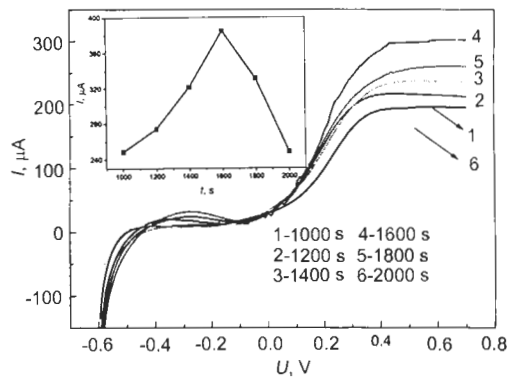


图 2 不同沉积时间下  $\text{WO}_3$  电极的光伏曲线

Fig.2 Curves of linear sweep voltammetry under visible light for  $\text{WO}_3$  electrodes obtained at  $-0.45$  V for different electrodeposition times, the inset showing the dependence of saturated photocurrent for  $\text{WO}_3$  electrodes on electrodeposition time

到最大, 之后随电沉积时间的延长而迅速减小。

综上所述, 可初步确定  $\text{WO}_3$  薄膜电极制备的较佳条件为: 沉积电位  $-0.45$  V, 沉积时间 1600 s, 后热处理温度为  $400$   $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.2 短路光电流与 $\text{WO}_3$ 光阳极体系组成的关系

2.2.1 空穴捕获剂的影响 表 1 列出了在不同空穴捕获剂下,  $\text{WO}_3$  和 Pt 光电化学电池短路光电流大小。外加空穴捕获剂提高了短路光电流, 其中甲醇和甲酸作为空穴捕获剂时光电流的提高最明显。

图 3 进一步给出了甲酸浓度对短路光电流的影响。可见短路光电流随着甲酸浓度的增加而增大, 但当其浓度高于  $0.5$   $\text{mol}/\text{dm}^3$  时, 短路光电流增幅不明显。

2.2.2 阳极室溶液 pH 值的影响 在甲酸存在下, 溶液 pH 值对短路光电流的影响如图 4 所示。随着 pH 值的增加, 短路光电流基本呈线性上升的趋势。

表 1 可见光照下空穴捕获剂对短路光电流的影响  
Table 1 Effect of hole scavengers ( $0.1$   $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) in the photoanode cell (pH 6.8) on short-circuit photocurrent  $I_{\text{sc}}$  for the  $\text{WO}_3$  electrode under visible light

Hole scavenger	$I_{\text{sc}}, \mu\text{A}$
Water	3.5
Methanol	8.8
t-butylalcohol	7.1
Phenol, $1 \times 10^{-4}$ $\text{mol}/\text{dm}^3$	4.0
Formate	13.2
Scavenge $0.1$ $\text{mol}/\text{dm}^3$	4.5

## 2.3 $\text{WO}_3$ 可见光电化学保护金属 Cu

光电化学电池防腐蚀实验中, 腐蚀介质为  $4$   $\text{mol}/\text{dm}^3$  的 NaCl 水溶液 (pH=6.0)。阳极槽溶液组成为:  $0.5$   $\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.5$   $\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{HCOOH}$  (pH=9.6, 除氧)。图 5 给出了在不同条件下阴极室溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度变化规律。由图可见, 在所研究的时间段内, 短路光电化学电池中的金属 Cu 腐蚀速率小于开路时的腐蚀速率。需要指出的是, 虽然在光电化学防腐蚀电池中, 2 h 时可被检测出  $\text{Cu}^{2+}$ , 浓度为  $3.7$   $\text{g}/\text{dm}^3$ , 但因为这里是加速腐蚀实验, NaCl 浓度高达  $4$   $\text{mol}/\text{dm}^3$ 。实验发现 (未列出), 如果腐蚀介质浓度较低 (如用  $1$   $\text{mol}/\text{dm}^3$  NaCl 水溶液), 则光电化学电池中 10 h 内未检测出铜离子。

在光阳极体系固定的情况下, 改变阴极槽介质 pH 值时,  $\text{WO}_3$ -Cu 电池的短路光电流如图 6。在被研究的 pH 值范围内, 均表现出阳极光电流, 阳极室在缺氧状态下, 短路光电流大于有氧时的, 但两者在 pH 4—10 广泛范围内, 光电流变化均不大。在此 pH 值范围内, 金属 Cu 均可得到不同程度的光致阴极保护。

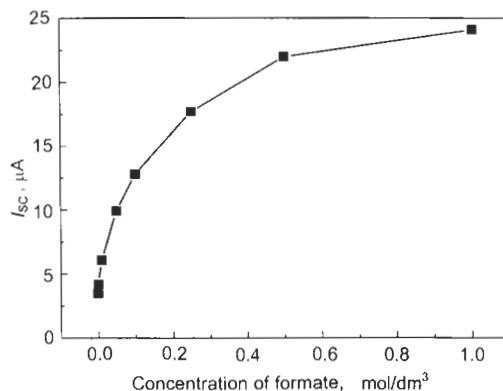


图 3 甲酸浓度对短路光电流的影响

Fig.3 Variation of short-circuit photocurrent in the  $\text{WO}_3$ -Pt galvanic couple with formate concentration in the photoanode cell (pH=6.8)

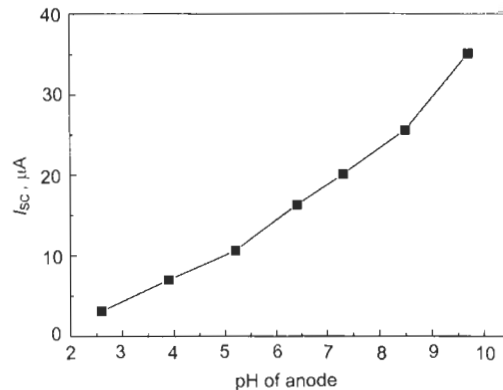


图 4 短路光电流与阳极室溶液 pH 值的关系

Fig.4 Variations of short-circuit photocurrent with initial pH in the photoanode compartment. Formate concentration is  $0.1$   $\text{mol}/\text{dm}^3$

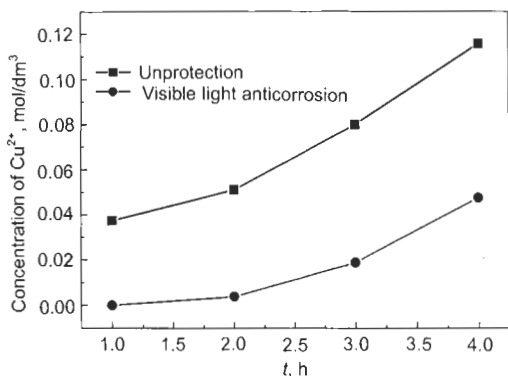


图 5 光电化学电池中 Cu 离子浓度变化

Fig.5 Dependences of copper concentration on time under photoanticorrosion and unprotection. The electrolyte of photoanode contained  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCOOH}$ ,  $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=9.6$ )

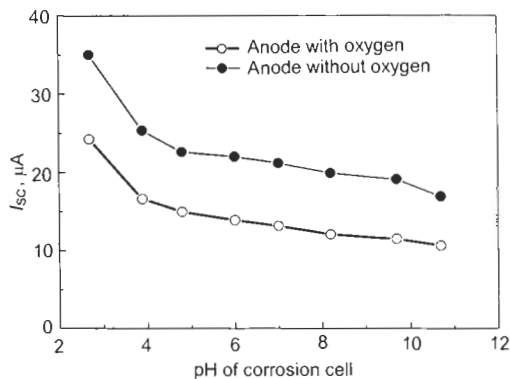


图 6 光电化学电池中腐蚀介质的 pH 值对短路光电流的影响

Fig.6 Effects of pH in the corrosion cell ( $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ ) on short-circuit photocurrent

### 3 讨论

当用能量高于半导体吸收阈值的光照射半导体时,产生电子  $e^-$  和空穴  $h^+$ . 在空间电荷层电场的作用下,空穴被迁移到半导体粒子表面,与溶液中的电子供体发生氧化反应<sup>[2,21,22]</sup>,而电子向电极基底输送并通过外电路到达金属对电极,从而使金属的腐蚀电位负移,自腐蚀电流密度减小,达到阴极保护<sup>[12,6]</sup>. 从热力学角度来看,可以根据光电极的开路电位与金属材料的腐蚀电位进行比较;当前者比后者更负时,光生电子就可能转移到金属上,从而起到保护作用. 换句话说,要实现金属保护,光电极的准 Fermi 能级应高于被保护的金属的费米能级. 从动力学角度来看,在光阳极反应过程为控制步骤时,短路光电流密度应大于金属的自腐蚀电流密度,所以,可以用短路光电流与金属的自腐蚀电流相对大小来推测光电极对金属的防腐能力.

光激发产生的电子和空穴至少经历以下途径:载流子的产生、捕获、扩散、复合和界面电荷的传递. 其中最主要的是捕获和复合两个相互竞争的过程. 一般认为,电极表面空穴转移速率为快步骤<sup>[2,21]</sup>,光生电子在向基底输送过程中可能发生体相复合、空间电荷层复合、表面态复合、直接电荷转移和隧道转移等过程. 总的复合电流等于单个步骤电流之和. 尽管对纳米多孔电极的光生电荷输送机制目前还不十分清楚,但是光生载流子的复合总是导致外电流密度降低,影响光电化学防腐效果.

首先,实验发现  $\text{WO}_3$  电极的光电响应与催化剂的厚度、烧结温度及晶型有关. 如上所述,存在一个最佳制备工艺条件. 这主要决定载流子在固相中的寿命. 其次,电极的光电响应与光阳极体系组成有关. 在一定光强条件下,空穴清除剂可以减少电子-空穴对的复合,有利于光生电子向对电极的输送<sup>[2,6,20-22]</sup>,但是不同的空穴捕获剂其捕获空穴的能力是不同的,如表 1 所示. 甲酸作为空穴捕获剂时短路光电流最大,这是由于它还具有电流加倍效应以及在电极表面吸附较强有关<sup>[6]</sup>. 再次,升高阳极槽溶液 pH 值一方面增加了电极表面羟基数量,另一方面使电极能带边缘位置负移<sup>[21]</sup>,有利于  $\text{WO}_3$  的价带边缘能和溶液氧化还原对能级重叠,提高界面电荷转移速率,增大光电流. 此外,溶液 pH 值还可影响半导体的表面荷电和有机物吸附等性质,从而影响短路光电流输出. 但是 pH 值过高影响电极的稳定性<sup>[18]</sup>.

最后,在光电化学电池中,阴极反应极化电阻将直接影响电流大小. 但是,通常材料腐蚀的环境是不易改变的,所以本文选择了典型的腐蚀介质. 为节约时间,选择了苛刻腐蚀条件进行加速实验. 在此实验和可见光照下,  $\text{WO}_3$  还可实现对 Cu 的光电化学防腐,说明该电极具有良好的光电转换性能. 这为金属的可见光电化学防腐提供了一条新的途径. 下步工作将对电极进行掺杂改性以进一步提高其可见光电转换性能.

### 4 结论

(1) 阴极电沉积法制备的  $\text{WO}_3$  薄膜电极在可见光下具有较好的光电转换性能,较佳的制备条件为:沉积电位  $-0.45 \text{ V}$ ,沉积时间  $1600 \text{ s}$ ,烧结温度  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(2) 短路光电流与光阳极体系组成密切相关,空穴清除剂甲酸存在时,  $\text{WO}_3$  光响应较大;短路光电流光响应随着阳极槽 pH 值的增大而增大.

(3) 在光电化学电池中,阳极室溶液组成为  $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCOOH}$  ( $\text{pH}=9.6$ ) 时,  $\text{WO}_3$  薄膜电极在可见光光照下甚至可对  $4 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$  溶液中的 Cu 进行光电化学保护. 这为利用可见光实现对金属防腐提供了一条新的途径.

## 参考文献

- [1] Wu P F, Li M C, Shen J N, Xiao M Q, Liu D. *Corros Sci Prote Technol*, 2005; 17: 104  
(武朋飞, 李谋成, 沈嘉年, 削美群, 刘东, 腐蚀科学与防护技术, 2005; 17: 104)
- [2] Zhang J Q, Leng W H, Cheng X F, Liu D P. *J Chin Soc Corros Prote*, 2006; 26: 188  
(张鉴清, 冷文华, 程小芳, 刘东坡, 中国腐蚀与防护学报, 2006; 26: 188)
- [3] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, Fujishima A. *J Electrochem Soc*, 2001; 148: B24
- [4] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, Fujishima A. *Electrochem Solid State Lett*, 2002; 5(2): B9
- [5] Huang J, Shinohara T, Tsujikawa S. *Zairyo Kankyo*, 1997; 46: 651  
(Huang J, Shinohara T, Tsujikawa S. 材料与环境, 1997; 46: 651)
- [6] Hyunwoong P, Kyo-Young K, Wonyong C. *J Phys Chem*, 2002; 106 B: 4775
- [7] Yuan J, Tsujikawa S. *J Electrochem Soc*, 1995; 142: 3444
- [8] Subasri R, Shimohara T, Mori K. *J Electrochem Soc*, 2005; 152: B105
- [9] Subasri R, Shimohara T. *Electrochem Solid State Lett*, 2004; 7(7): B17
- [10] Subasri R, Shimohara T. *Electrochem Commun*, 2003; 5: 897
- [11] Fujisawa R, Tsujikawa S. *Mater Sci Forum*, 1995; 185-188: 1075
- [12] Yuan J, Tsujikawa S. *Zairyo Kankyo*, 1995; 44: 534  
(Yuan J, Tsujikawa S. 材料与环境, 1995; 44: 534)
- [13] Huang J, Shinohara T, Tsujikawa S. *Zairyo Kankyo*, 1999; 48: 575  
(Huang J, Shinohara T, Tsujikawa S. 材料与环境, 1999; 48: 575)
- [14] Li M C, Suzhen L, Pengfei W, Jianian S. *Electrochim Acta*, 2005; 50: 3401
- [15] Tatsuma T, Saitoh S, Ohko Y, Fujishima A. *Chem Mater*, 2001; 13: 2838
- [16] Solarska R, Santato C, Jorand-Sartoretti C. *J Appl Electrochem*, 2005; 35: 715
- [17] Shi J Y, Leng W H, Cheng X F, Zhang J Q, Cao C N. *Acta Phys Chinm Sin*, 2005; 21: 971  
(施晶莹, 冷文华, 程小芳, 张鉴清, 曹楚南, 物理化学学报, 2005; 21: 971)
- [18] Zhu W C. *Master Thesis*. Zhejiang University, Hangzhou, 2006  
(朱文彩. 浙江大学硕士学位论文, 杭州, 2006)
- [19] The Research Group of Analytic Method for Environmental Pollution. *Analytic Method for Environmental Pollution (Vol.1: Analysis of Inorganic Compound)*. 2nd Edition, Beijing: Science Press, 1987  
(环境污染分析方法科研协作组. 环境污染分析方法 (第一卷: 无机物分析). 北京: 科学出版社, 1987)
- [20] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, Augustynski J. *J Am Chem Soc*, 2001; 123: 10639
- [21] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. *Chem Rev*, 1995; 95: 69
- [22] Leng W H, Zhang Z, Zhang J Q, Cao C N. *J Phys Chem*, 2005; 109B: 15008