

纳米 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合薄膜的光生阴极保护作用及机理研究

沈广霞 陈艺聪 李 静 云 虹 林昌健

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要: 用溶胶-凝胶法和旋转涂膜技术在导电玻璃(ITO)表面构筑纳米 TiO_2 膜和纳米 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合膜,应用 AFM、XRD 对膜的形貌及晶体结构进行表征. 用光电化学和腐蚀电化学相结合技术,通过测试时间-电位曲线和交流阻抗谱研究光生阴极保护状态下 316L 不锈钢电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的微观界面电荷分布及电子传递规律,探讨光生阴极保护的作用机理. 结果表明以 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合膜作为光生阳极时,在紫外光照下,316L 不锈钢电极可处在阴极保护状态,并且在切断光源后,光生电极电位仍可在较长的一段时间内维持在 -0.2 V 左右,仍具有一定的阴极保护作用.

关键词: 纳米 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合膜 光生阴极保护 腐蚀 机理

中图分类号: B030602 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)02-0109-06

1 前言

纳米 TiO_2 光电化学特性在太阳能电池^[1]、光催化降解^[2,3]和光诱导超亲水膜^[4]等领域的应用得到广泛的研究. 最近,有关 TiO_2 膜的光生阴极电位对金属阴极保护作用已引起科学家的极大兴趣^[5,6]. 所谓光生阴极保护,即利用半导体膜在光照射条件下,光子激发金属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,致使金属表面电子密度增加,宏观表现在金属表面电势降低,并远低于金属自然腐蚀电势(一般要比腐蚀电位低 250 mV),使得金属进入热力学稳态区即阴极保护状态;而光生空穴与电解液中的还原性物种(又称空穴捕获剂)反应(如 HCOOH , CH_3OH , OH^- 等),同时有利于光生电荷的分离,进一步降低金属表面电势^[7]. 采用光生阴极保护的优点在于不需要牺牲阳极,不需要消耗电能,长效,并且允许膜中存在少量的缺陷. 目前主要采用纳米 TiO_2 膜,但存在的关键性问题是 TiO_2 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,而且在暗态下因光生电子-空穴对以较快的速度复合,光生阴极保护作用难以维持. 针对这些关键问题,主要从两个方面展开工作,

(1)提高吸收域值,使在可见光范围内有吸收,如在 TiO_2 纳米膜掺杂 Fe_2O_3 以使膜在可见光范围内有吸收^[8]; (2)减缓电荷复合,如在 TiO_2 膜层下首先构筑一层 Fe/TiO_2 复合膜可减缓电荷重组,或耦合另一种与 TiO_2 不同能级半导体(如 WO_3 ^[9,10], SnO_2 ^[11])作为一个电子储存库,在暗态下这些电子迁移到金属表面以保持金属处于阴极保护状态.

本文采用溶胶-凝胶法和旋转涂膜技术在导电玻璃(ITO)表面构筑纳米 TiO_2 膜和纳米 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合膜,应用 AFM、XRD 表征膜的形貌及晶型,用光电化学和腐蚀电化学研究金属表面光生电位随时间的变化及受紫外光的影响,试图探明 316L 不锈钢在 NaCl 溶液中光生阴极保护的作用和机理.

2 实验方法

实验用药品均为分析纯,用扫描探针一体化显微镜(德国 SIS 公司)测量表面纳米形貌,用 D/MAX-RC 转靶 X-射线粉末衍射仪(日本理学 RIGAKU 公司)测试 TiO_2 和 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 粉末晶体结构,电化学测试采用 PGSTAT30(荷兰 EW Chemie BV)Autolab 电化学工作站. 紫外可见吸收光谱用 Perkin Elmer 3840 分析仪,紫外光源为 LPX150 氙灯和 SBP300 光栅光谱仪(北京卓立汉光仪器公司).

TiO_2 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、乙酰乙酸乙酯与水的体积比分别为 2:20:1:0.4. TiO_2 胶体呈淡黄色

定稿日期:2005-08-10

基金项目:国家自然科学基金(20021002, 50571085)及福建省科技专项(2005HZ01-3)

作者简介:沈广霞,女,1972年生,博士研究生,主要从事纳米材料表面科学和腐蚀防护技术研究

透明溶胶,胶粒直径约为 1 nm,可以长期稳定保存. SnO_2 溶胶用 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体,加入 20 mL 无水乙醇溶液中,搅拌下滴加浓 HCl ,调 $\text{pH} = 2$,继续搅拌至溶液澄清,再向溶液中滴加氨水,溶液中烟雾消失后,即可以得到透明 SnO_2 胶体. TiO_2 溶胶和 SnO_2 溶胶按摩尔比 1:1 混合搅拌,可得到混合浅黄色溶胶.

ITO 面积为 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ($10 \ \Omega/\text{m}^2$) 用三次水超声清洗 10 min,干燥. 316L 不锈钢(直径 0.5 cm),焊接导线,除工作面外其余用环氧树脂封装,然后分别用水磨砂纸和 Al_2O_3 抛光粉打磨成镜面,依次用丙酮、无水乙醇、三次水超声清洗,干燥待用. 取 TiO_2 溶胶,用旋转喷涂技术制备 TiO_2/ITO 不锈钢纳米 TiO_2 薄膜,转速为 5000 r/s,在导电玻璃表面构筑一层均匀的纳米薄膜,自然干燥后,放入红外灯下干燥 30 min,重复操作 5 次,放入马弗炉中,在 450°C 恒温灼烧 30 min,自然降温. 用上述技术可在 ITO 表面制备纳米 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合薄膜,经椭圆偏振测试纳米膜的厚度为 464 nm.

电化学测试系统见图 1,光电化学池和腐蚀电化学电解池两系统联用,以 150W 高压 Xe 灯作为紫外光源,波长为 300 nm~400 nm 紫外光,光强度约为 $1.20 \text{ mW}/\text{cm}^2$. 光电化学解池中工作电极分别为 TiO_2/ITO , $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2/\text{ITO}$ 膜电极,窗口为 2 mm 的石英玻璃,从光源窗口到电极表面为 6 cm 水柱以避免红外线的干扰. 腐蚀电化学电解池中以 316L 不锈钢为工作电极, Pt 片和饱和甘汞电极(SCE)分别为辅助电极和参比电极. 两种电解池中的电解液均为 $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ NaCl ($\text{pH} = 4.6$) 溶液. 在开、关紫外光条件下,测试光生电位随时间变化. 采用在开路电

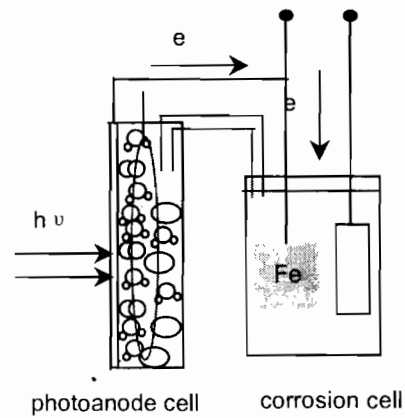


Fig. 1 Experimental setup of the photoelectrochemical cell for corrosion prevention

位附近测试紫外光照射下的电化学交流阻抗谱,频率范围 $10^{-3} \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$,每一个数量级选择 5 点共 41 个点. 所有实验均在 Faraday 屏蔽箱中进行,以避免外界电磁干扰.

3 结果与讨论

图 2 为纳米 TiO_2 膜和 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合膜的 AFM 形貌. 可知 TiO_2 颗粒直径约为 40 nm,存在二级结构,纳米粒子由更小的颗粒团聚而成的(图 2a). 同样的现象也出现在 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合膜中(图 2b),两种颗粒均匀混合,无法区分 SnO_2 和 TiO_2 颗粒,从复合膜的表面形貌可见,颗粒直径减小,形成更加致密的纳米膜. 图 3 为 TiO_2 和 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合粉末的 XRD 图. 可知,两种粉末的衍射峰与块体材料相比均宽化, TiO_2 是锐钛矿晶型, SnO_2 为立方结构,在复合粉末中没有出现 TiO_2 的特征峰,说明 SnO_2 颗粒包覆在 TiO_2 颗粒的外面,由衍射峰的

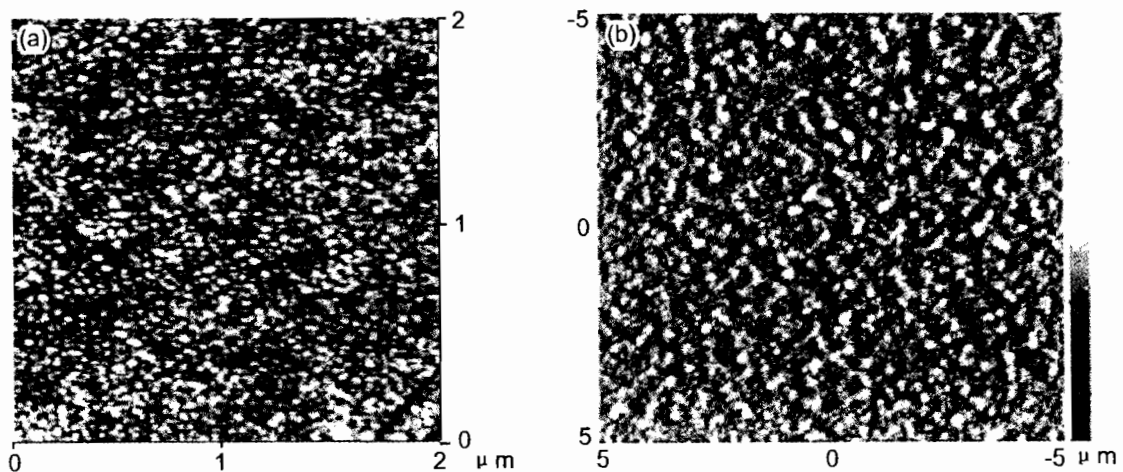


Fig. 2 Images of AFM for the (a) TiO_2 and (b) $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ films

半峰宽可以计算出 SnO_2 的颗粒直径为 5 nm ~ 8 nm. 图 4 为纳米 TiO_2 膜和 TiO_2 - SnO_2 复合膜的紫外-可见吸收光谱, 实验样品为采用同样方法构筑在石英玻璃基底表面的纳米膜, 可知两种纳米薄膜的紫外吸收光谱基本相同, 吸收域值为 362 nm 左右, 禁带宽约为 3.35 eV.

图 5 为在紫外光照射和暗态条件下, 316L 不锈钢电极的光生电位随时间的变化曲线. 可知当用纳米 TiO_2 膜电极作为光生阳极时, 紫外光对 316L 不锈钢电极的光生电位发生瞬态变化, 即当有紫外光照时, 电位瞬间下降到 -0.435 V, 基本稳定; 而在切断光源瞬间, 光生电位回升到 316L 不锈钢的自然腐蚀电位 -0.12 V, 表明纳米 TiO_2 膜在暗态下就不能提供阴极电流, 难以起到阴极保护作用. 而当用 TiO_2 - SnO_2 复合纳米膜作为光生阳极时, 有紫外光照的瞬间, 316L 不锈钢电极的光生电位在几秒内下降至 -0.420 V; 当切断开光源时, 光生电位在瞬

间仍迅速上升, 但是电位并没有回升到 -0.12 V, 而是稳定在 -0.20 V 左右, 并可维持 6h 以上, 这与 Raghavan^[13]等报道结果是一致的. 其机理如图 6 所示: 光子激发 TiO_2 价带电子跃迁到导带, 光生电子一部分转移到电位较低的金属表面, 致使金属的电势从腐蚀区转移到热力学稳定区, 即所谓的“光生阴极保护”; 一部分电子与电解液中溶解的 O_2 结合生成 OH; 另一部分跃迁到 SnO_2 的价带, 而因其价带电势低于 $\text{O}_2(\text{diss.})/\text{OH}$ 电势而暂时储存, 称之为电子库 (electron pool), 这些电子与 SnO_2 自身光生电子可以在暗态时重新迁移到金属表面, 这就是在暗态下能够维持金属表面仍处于阴极保护状态原因. 另外, Vinodgopal 等^[14]采用 TiO_2 - SnO_2 复合膜光催化降解含氮丝织染料, 提出由于 SnO_2 禁带相对较宽, SnO_2 颗粒包裹和镶嵌在 TiO_2 颗粒之间, 电子在 TiO_2 和 SnO_2 颗粒之间交替传输, 可使膜的导电性提高, 更有利于电荷分离.

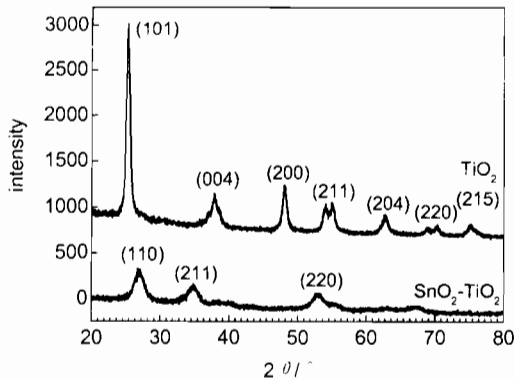


Fig. 3 XRD of TiO_2 and TiO_2 - SnO_2 powder

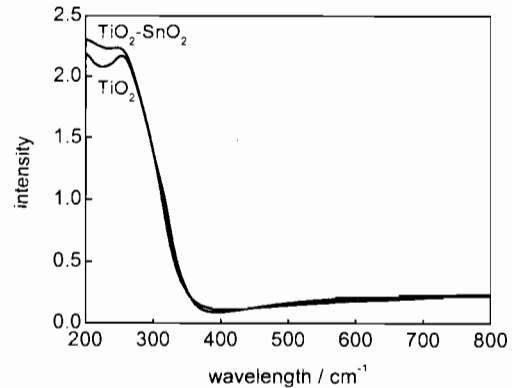


Fig. 4 UV-vis spectrum for the TiO_2 and TiO_2 - SnO_2 thin films

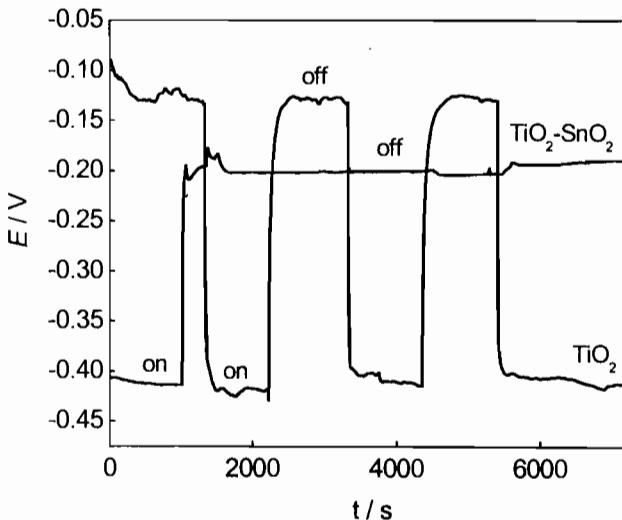


Fig. 5 On off UV illumination condition, change curves of photopotential for 316L SS electrode with time

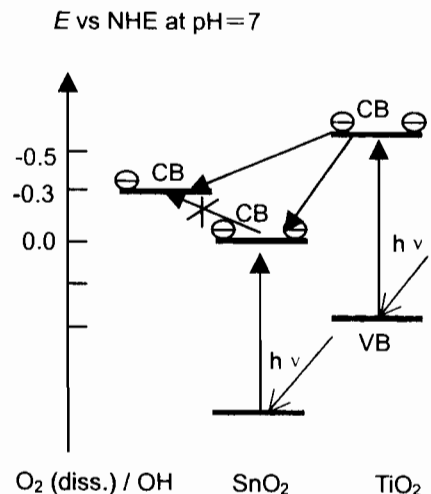


Fig. 6 Schematic representation of the electron transfer processes in case of TiO_2 - SnO_2 composite photoelectrode

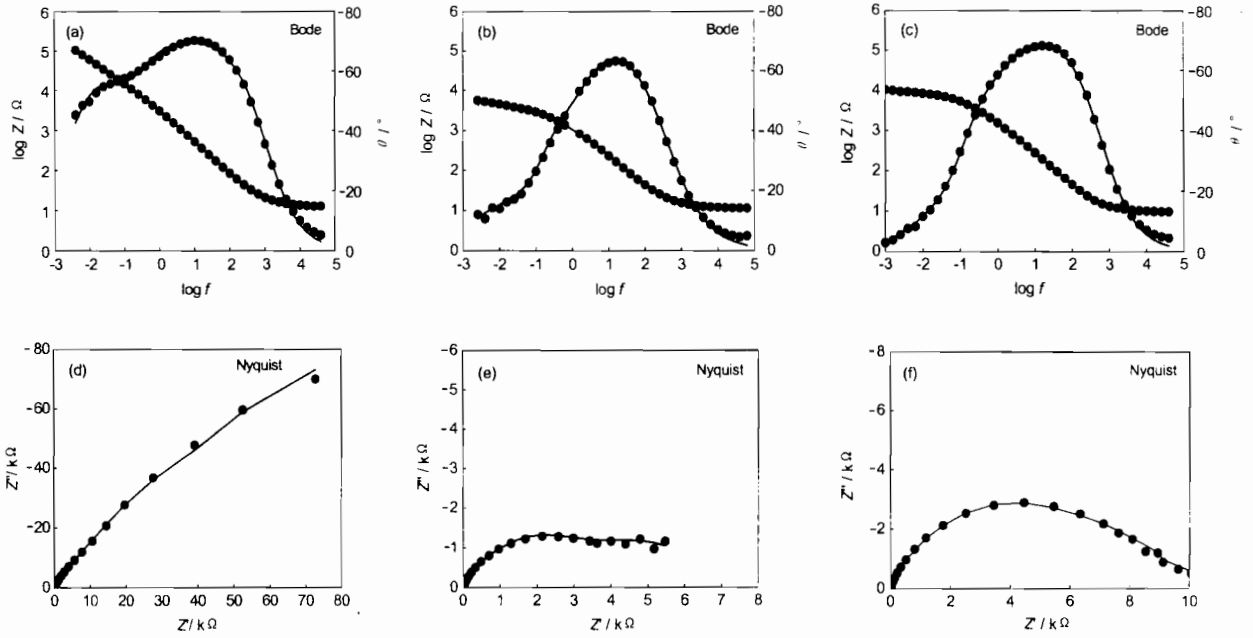


Fig. 7 EIS of 316L stainless steel electrode in 0.5 mol/L NaCl solution

(a, d) no photoanode; (b, e) TiO_2/ITO as a photoanode; (c, f) $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2/\text{ITO}$ as a photoanode

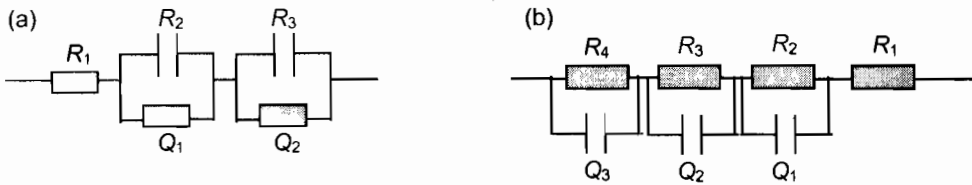


Fig. 8 Equivalent circuit for the 316L SS in 0.5 mol/L NaCl solution under dark condition (a) and UV illumination (b)

图 7 为 316L 不锈钢电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液的交流阻抗谱, 其中图 7a 无光生阴极保护, 图 7b 为纳米 TiO_2 膜电极作为光生阳极, 图 7c 为 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 复合纳米膜作为光生阳极. 从图可知, 有、无并联光生阴极保护的 EIS 谱显著不同, 在光生阴极保护下 316L 系统的 EIS 谱更复杂, 虽然在 Bode 图上仅表现出一个时间常数, 相位角和模量的峰相应降低, 电容值增加. 事实上, 在这个系统中至少存在两个电化学反应的发生, 一是不锈钢表面的钝化膜还原; 二是溶液中的 H^+ 在电极表面还原反应. 从 Nyquist 图也可以直观的看到在低频出现一个近似平台, 并且不能简单归于扩散的影响. 利用 Autolab 电化学工作站的阻抗谱分析软件^[15]对 EIS 谱拟合, 图 8a 为自然腐蚀状态下的 316L 不锈钢电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的拟合电路, 其中 R_1 为溶液电阻, R_2 和 Q_1 为对反映在暗态下钝化膜的性质, R_3 和 Q_2 分别为法拉第反应电阻和双电层常相位角元

件. 众所周知“弥散效应”会导致固体电极的双电层电容的频响特性与“纯电容”不一致, 而有或大或小的偏差, 常采用一个等效元件 Q - 常相位角元件 (Constant Phase Element, CPE) 代替电容. Q 有两个参量: $Y = Y_0(j\omega)^n$ 和 n , n 值一般处于 0 和 1 之间, $n=0$ 为纯电阻; $n=1$ 为纯电容性质. 图 8b 为并联在光生阳极保护下的 316L 不锈钢电极在 NaCl 溶液中的拟合电路, 由于上述的两个电化学反应是平行进行, 再次采用了三对 (RQ) 串联的拟合电路. 其中 R_1 仍标识为溶液电阻, 两对 (R_2Q_1) (R_3Q_2) 分别代表电极表面的电化学反应, R_4 和 Q_3 代表电子的传输和双电层电容性质. 由图 7 的 Nyquist 曲线也可以看到总体的电阻下降很多, 主要是由于电极表面处于阴极保护状态, 表面电荷密度较高, 法拉第电极反应速度较快. 表 1 列出 3 种电化学系统下的 316L 不锈钢电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的 EIS 拟合参数. E-1、E-2、E-3 分别代表 316L 不

Table 1 Parameters from EIS spectra simulated using the equivalent circuits

No.	R_1 / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_2 / $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1		R / $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_2		R_4 / $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_3	
			$Y_0/\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	n		$Y_0/\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	n		$Y_0/\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	n
E-1	12.6	5282	2.97×10^{-5}	0.84	2.20×10^5	9.193×10^{-5}	0.77	-	-	-
E-2	11.2	4270	1.51×10^{-4}	0.65	2.20×10^3	9.52×10^{-5}	0.85	495	7.43×10^{-5}	0.86
E-3	9.6	5530	1.12×10^{-4}	0.69	6.02×10^3	3.689×10^{-5}	0.84	481	7.94×10^{-5}	0.84

锈钢、并联有 TiO₂/ITO 膜电极的 316L 不锈钢和并联 TiO₂-SnO₂/ITO 膜电极 316L 不锈钢电极. E-2 和 E-3 系统的拟合参数基本相似, 它们与 E-1 相比反应电阻降低 100 倍, 膜电容和双电层电容也有相应的增加, 说明 TiO₂-SnO₂ 复合膜电极在紫外光照射下同样具有较好的阴极保护作用.

4 结论

用溶胶-凝胶法和旋转涂膜技术在导电玻璃表面构筑纳米 TiO₂ 和 TiO₂-SnO₂ 复合膜, AFM 测试表明纳米膜中 TiO₂ 颗粒直径为 40nm 左右, 并由更小颗粒团聚而成; 复合膜颗粒直径较小, 膜更加致密. XRD 测试结果表明 TiO₂ 为锐钛矿晶型, SnO₂ 为立方结构, SnO₂ 颗粒直径在 5 nm~8 nm, 镶嵌或包裹在 TiO₂ 表面孔隙之间. 以纳米 TiO₂ 膜电极为光生阳极, 在紫外光照射下可使 316L 不锈钢处于热力学稳定区, 当停止紫外光照射后, 纳米 TiO₂ 不再起到阴极保护的作用; 而以 TiO₂-SnO₂ 复合膜作为光生阳极时, 不仅在紫外光照射下 316L 不锈钢电极处在阴极保护状态, 切断光源后, 光生电极电位可以在较长的一段时间内维持在 -0.2 V 左右. 通过对电化学光电压和交流阻抗谱的研究进一步认识在光生阴极保护状态下的 316L 不锈钢电极在 NaCl 溶液中的微观界面电荷分布及电子传递规律.

参考文献:

- [1] Rdgan O, Gratzel M. A low-cost efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂[J]. Nature, 1991, 737-739
- [2] Peiro A M, Peral J, Domingo C, et al. Low-temperature deposition of TiO₂ thin films with photocatalytic activity from colloidal anatase aqueous solutions[J]. Chem. Mater., 2001, 13: 2567-2573
- [3] Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photo-
- catalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. J. Phys. Chem., 1993, 97: 9040-9044
- [4] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties[J]. Langmuir, 2000, 16: 7044-7047
- [5] Park H, Kim K Y, Choi W. A novel photoelectrochemical method of metal corrosion using a TiO₂ solar panel[J]. Chem. Commun., 2001, 14: 281-282
- [6] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma S, et al. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO₂ coating for type 304 stainless steel[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(1): B24-B28
- [7] Park H, Kim K Y, Choi W. Photoelectrochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photoanode[J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 4775-4781
- [8] Kang M, Choung S J, Park J Y. Photocatalytic performance of nanometer-sized Fe_xO_y/TiO₂ particle synthesized by hydrothermal method[J]. Catalysis Today, 2003, 87(1-4): 87-97
- [9] Tatsuma T, Saitoh S, Ngaotra K, et al. Energy storage of TiO₂-WO₃ photocatalysis system with an energy in the gas phase[J]. Langmuir, 2002, 18: 7777-7779
- [10] Tatsuma T, Saitoh S, Ohko Y, et al. TiO₂-WO₃ photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability[J]. Chem. Mater., 2001, 13: 2838-2842
- [11] Liu Z Y, Pan K, Wang M J, et al. Influence of the mixed ratio on the photocurrent of the TiO₂/SnO₂ composite photoelectrodes sensitized by mercurochrome[J]. J. Photochem. Photobio. A: Chem., 2003, 157: 39-46
- [12] Shen G X, Chen C Y, Lin C J. Formation and characterization of water-repellent nano TiO₂ coatings and studying its anticorrosion property[J]. Electrochemistry(Chinese), 2004, 10: 65-69
- [13] Raghavan S, Shinohara T. Investigations on SnO₂-TiO₂ composite photoelectrodes for corrosion protection[J]. Electrochem. Commun., 2003, 5: 897-907
- [14] Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V. Nanostructured semiconductor film for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite system and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye[J]. Chem. Mater., 1996, 8: 2180-2187
- [15] Boukamp B. Equivalent Circuit Users Manual and Software(Ver. 4.51) University of Twente the Netherlands. 2nd[M]. Amsterdam: Twente Preston Company, 1993

PREPARATION OF THE $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ COMPOSITE FILMS AND ITS FUNCTION OF PHOTOGENERATED CATHODIC PROTECTION OF 316L STAINLESS STEEL

SHEN Guangxia, CHEN Yicong, LI Jing, YUN Hong, LIN Changjian

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

Abstract: By the sol-gel method and spin-coating process, the nano $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ composite films have been prepared on the surface of the indium-tin oxide (ITO) glass and 316L stainless steel. The morphology and crystalline structure have been characterized by AFM and XRD. The anticorrosion property of the composite coatings has been studied under dark condition by electrochemical methods. Similarly, the performance of photogenerated cathodic protection of the composite coatings has been measured in 0.5 mol/L NaCl solution (pH = 4.6) by combining photoelectrochemical system with corrosion electrochemical system under UV illumination. The results show that in dark the nano $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ composite films have a poorer anticorrosion property than that of the nano TiO_2 coatings. Under UV illumination condition the composite films as a photoanode provide a cathodic protection for 316L, and when the UV light is shut off, its photogenerated potential can remain a cathodic protection of metal for 6 hours. The mechanism of the photogenerated cathodic protection has also been studied by electrochemical impedance spectra.

Key words: nano $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ composite film, photogenerated cathodic protection, corrosion, mechanism