

TiO₂ 薄膜的制备及其对 304 不锈钢防腐性能的研究

吴震弘^a, 汪 洋^b, 冯 佩^b, 毛丽婷^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 理学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用过氧钛酸溶胶凝胶法(sol-gel)制备 TiO₂ 溶胶,并用浸渍-提拉法在 304 不锈钢(304SS)上制备 TiO₂ 薄膜。利用 X 射线衍射仪(XRD),原子力显微镜(AFM)和紫外-可见分光光度计(UV/Vis)表征了 TiO₂ 晶型、薄膜表面形貌以及光吸收性能。通过极化曲线法分别研究了在暗态和光照条件下 TiO₂ 薄膜对 304SS 的防腐性能。结果表明:在暗态下,镀膜厚度为 240.7 nm,表面粗糙度为 3.64 nm 的 TiO₂ 薄膜有最佳的机械防腐性能,腐蚀速率可从 6.32×10^{-6} mm/a 降低到 5.65×10^{-9} mm/a;在光照条件下,膜厚 294.3 nm,处理温度为 400℃,只有单一锐钛矿晶型的 TiO₂ 薄膜,对 304SS 的阴极保护性能较好,腐蚀电位可由 -130 mV 降到 -319 mV。

关键词: 溶胶凝胶法; TiO₂ 薄膜; 304 不锈钢; 阴极保护; 机械防腐

中图分类号: TG174.45 **文献标志码:** A

0 引 言

TiO₂ 作为一种功能性陶瓷材料,已经在较多的方面得到了应用,主要有自清洁涂层、污水净化、空气净化、自消毒涂层、防雾涂层、光催化等^[1]。2001 年 Yoshihisa Ohko 等^[2]发现 TiO₂ 薄膜对金属具有阴极保护作用,其防腐机理如下:TiO₂ 薄膜作为光生阳极,在光照下为被保护金属提供足够的电子,使其电位从腐蚀区下降到稳定区^[3],从而达到对金属腐蚀的防护作用。TiO₂ 薄膜在阴极保护过程中的阳极反应是水的氧化或/和光生空穴吸附的有机物,因此它本身并不分解^[4]。目前较多的研究都是在光照条件下研究 TiO₂ 薄膜的防腐性能及其影响因素,而暗态条件下研究机械防腐性能较少。因此本课题研究了在暗态和光照条件下 TiO₂ 薄膜的防腐性能,拓宽 TiO₂ 薄膜防腐性能的应用范围。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 薄膜的制备

采用过氧钛酸溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 溶胶,其

制备过程如下:取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中,加入到剧烈搅拌的去离子水中,水解生成 Ti(OH)₄ 沉淀,抽滤,将得到的白色沉淀用 90 mL 去离子水再次稀释成悬浮液;选择 30% H₂O₂ 作为络合剂,按一定摩尔比将其滴加于悬浮液中,并不断搅拌反应约 1 h,至溶液为深黄色透明;然后用氨水调节溶液的 pH 值至 7 左右,静置陈化反应液约 12 h,最终得到浅黄色透明的过氧钛酸(PTA)溶胶,并采用浸渍-提拉法在 304 不锈钢(304SS)表面镀 TiO₂ 薄膜。可根据所需镀膜层数重复浸渍-提拉-干燥的步骤(本实验分别制备 1~5 层 TiO₂ 薄膜,厚度分别为:203.6、240.7、294.3、374.4、412.9 nm)。最后将镀有 TiO₂ 薄膜的 304SS 置于马弗炉中高温处理 2 h 后随炉降温。

1.2 TiO₂ 薄膜的表征与防腐性能测试

采用 X'TRA 型 X 射线衍射仪分析 TiO₂ 粉末的晶体结构(Cu 靶,扫描速度 10°/min);用 SE-100E 型原子力显微镜分析 TiO₂ 薄膜的表面形貌;用 Lambda 900 紫外可见分光光度计(UV/Vis)测试 TiO₂ 的光学性能;选用 CHI660C 电化学工作站测

试光电化学性能与防腐性能。防腐测试采用三电极体系,工作电极为镀有 TiO_2 薄膜的不锈钢(TiO_2 -304SS),参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝电极,腐蚀液为 3.5% NaCl 溶液。金属的防腐性能常用腐蚀电流密度 i_{corr} 和腐蚀电位 U_{corr} 来表示。根据电化学工作站测试腐蚀体系的 Tafel 曲线可计算求得 i_{corr} 和 U_{corr} 。Tafel 曲线的测试范围为开路电位 ± 200 mV,扫描速度为 0.5 mV/s。

可根据下式由 i_{corr} 计算腐蚀速率:

$$V_{\text{深}} = 3.27 \times \frac{M \times i_{\text{corr}}}{n\rho} \quad (\text{mm/a}) \quad (1)$$

式中: M 、 ρ 分别为金属的分子量和密度, n 为失去原子的价数。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 薄膜的成分及结构分析

2.1.1 TiO_2 的 XRD 分析

为排除 304SS 对分析 TiO_2 晶型时的干扰,只对 TiO_2 粉末进行 XRD 分析,如图 1 所示。由图 1 可以看出,经过 300℃ 和 400℃ 温度处理的 TiO_2 ,都只有单一锐钛矿型(Anatase) TiO_2 产生,300℃ 温度处理的 TiO_2 与 400℃ 处理的相比,300℃ 温度处理的样品在 2θ 为 54.9°、55.2°、69.0°、70.4° 处波峰较弱,这说明 300℃ 处理的结晶性比 400℃ 的样品差。经过 500℃ 温度处理的 TiO_2 ,在 2θ 为 37.0°、38.7° 处出现新的锐钛矿峰,且在 2θ 为 27.6° 出现了金红石型(Rutile)衍射峰。而 600℃ 温度处理的 TiO_2 ,在 2θ 为 76.1° 处出现新的锐钛矿峰,在 2θ 为 36.1°、41.3°、43.9°、56.7°、64.5° 出现 5 个新的金红石型衍

射峰。根据 Spurr-Myers 公式^[5] 计算不同温度处理的锐钛矿结构所占比例,500℃ 和 600℃ 温度处理的样品分别为 97.48% 和 93.76%。由此可见温度处理改变了 TiO_2 的晶型结构,即随温度升高由锐钛矿型向金红石型转变。根据 Scherrer 公式计算 300、400、500、600℃ 温度处理后 TiO_2 的平均晶粒尺寸,分别为 10.0、11.9、19.8 和 39.9 nm。

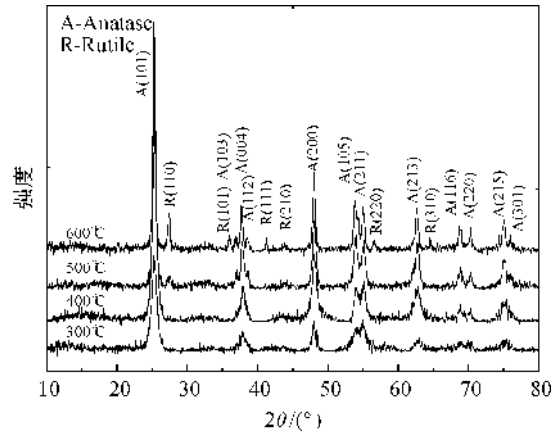


图 1 不同温度处理的 TiO_2 粉末的 XRD

2.1.2 TiO_2 薄膜的表面形貌分析

通过原子力显微镜观察了 TiO_2 薄膜的表面形貌,如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着镀膜层数的增加,薄膜表面的晶粒尺寸逐渐减小。在 500℃ 温度处理后,镀有 1~5 层的 TiO_2 薄膜的平均粗糙度分别为 3.24、3.64、3.23、3.12 和 2.81 nm。由此可见,随着薄膜厚度的增加,粗糙度先增加后减小。这一现象可由“雪球效应”解释^[6],即在施加多次涂层时,外涂层的 TiO_2 溶胶颗粒能填入内涂层表面颗粒间的凹陷,导致其表面粗糙度减小。

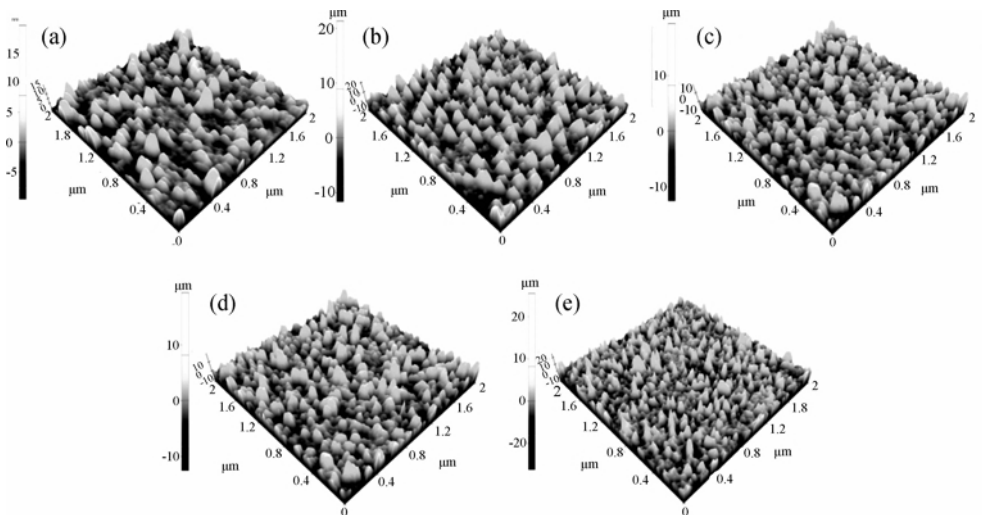


图 2 TiO_2 薄膜原子力显微镜形貌组织

(图 a、b、c、d、e 分别代表 1、2、3、4、5 层膜厚的形貌)

2.2 TiO₂ 薄膜的紫外-可见光谱分析

2.2.1 TiO₂ 的紫外-可见漫反射分析

图 3 是根据测得的漫反射吸收谱通过 Kubelka-Munk 方程^[7]转化求得的 $(Ah\nu)^2 \sim h\nu$ 图, 经 300、400、500、600℃ 处理后, TiO₂ 的禁带宽度分别为 3.090、3.072、3.043、3.015 eV。由此看出, 300℃ 与 400℃ 处理的 TiO₂ 的禁带宽度差值较小, 而 500℃ 与 600℃ 处理的 TiO₂ 的禁带宽度比 300℃ 和 400℃ 处理的相比, 差值较大。其原因在于, 温度高于 500℃, 有金红石型 TiO₂ 产生, 其理论禁带宽度较锐钛矿型 TiO₂ 的低, 使该混晶结构的 TiO₂ 能带发生交叠^[8-9], 所以降低了 TiO₂ 的禁带宽度, 锐钛矿比例越小, 禁带宽度越小。

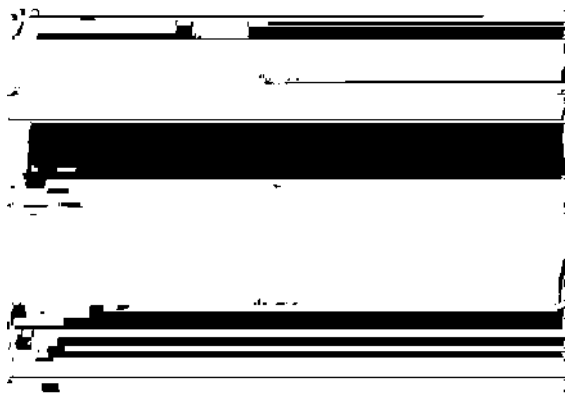


图 3 TiO₂ 的紫外-可见漫反射光谱

2.2.2 TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱分析

图 4 为 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱。由图 4 可知, 随着处理温度的升高, TiO₂ 薄膜的吸收带逐渐红移。从图 3 的漫反射光谱分析结果看, TiO₂ 的结晶性好, 以及高温有金红石相出现导致了 TiO₂ 的禁带宽度变窄, 使得 TiO₂ 吸收带发生红移, 且在 600℃ 范围内, 处理温度越高, 红移的量越大。

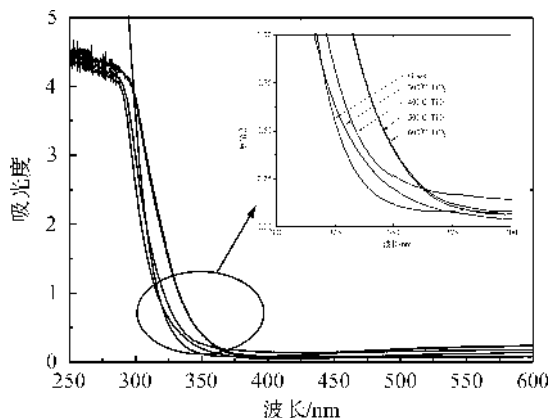


图 4 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱

2.3 TiO₂ 薄膜光电性能测试

为表征 TiO₂ 薄膜在紫外灯(高压汞灯)照射下的光电性能, 测试工作电极 TiO₂-304SS 的开路电位(OCP)-时间(t)曲线。将 TiO₂-304SS 在暗态下置于腐蚀液(质量分数 ω 为 3.5% 的 NaCl 溶液)中, 测试 50 min 内的 OCP- t 曲线, 且每间隔 10 min 打开紫外灯。图 5 为 500℃ 温度处理的 TiO₂-304SS 的 OCP- t 曲线。

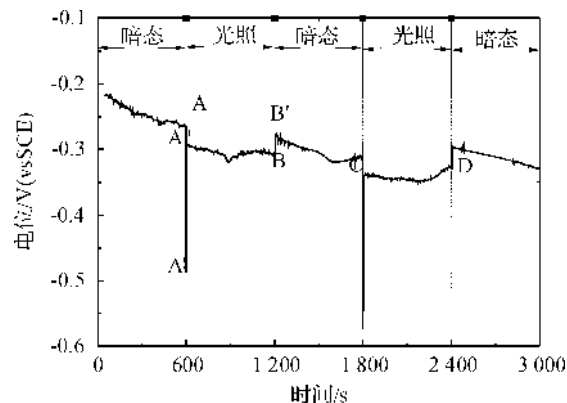


图 5 TiO₂-304SS 在光照和暗态下的 OCP- t 曲线

由图 5 可以看出, 在光照瞬间(1 s) TiO₂-304SS 的 OCP 从 A 点下降到 A', 但又马上(2s)回升至 A'。因为 TiO₂ 在光照下能瞬间产生电子和空穴, 电子通过外电路到达基底表面, 使基底 OCP 下降。但是, 一部份电子和空穴的复合, 减少了向 304SS 提供的电子数, 使光生电位有所回升。图中的 BB' 可以看出, 在关闭光源后, 基底的 OCP 迅速上升, 说明 TiO₂ 薄膜在关闭光源后不能持续为 304SS 提供电子。由 A'B 与 CD 段可以看出, 在光照下, TiO₂ 能为 304SS 提供较为稳定的光生电压, 即能为 304SS 进行阴极保护。

2.4 TiO₂ 薄膜的防腐性能检测

2.4.1 TiO₂ 薄膜在暗态下的防腐性能

对不同镀膜条件的 TiO₂-304SS 在暗态下进行 Tafel 曲线测试, 如图 6 所示。图 6 中 a、b、c、d 的样品处理温度分别为 300、400、500、600℃, 在每一个温度下观察到几种不同厚度的 TiO₂ 薄膜的 i_{corr} (如图 a-a'、b-b'、c-c'、d-d' 所示), 都表现出在该温度下的 2 层膜厚的 TiO₂ 薄膜对 304SS 具有良好的防腐性能, 其中在 600℃ 温度处理的(2 层膜厚) TiO₂ 体现出最好防腐性能, 其 i_{corr} 为 4.89×10^{-10} A/cm²。其次为 400℃ 处理 2 层膜厚的 TiO₂, 其 i_{corr} 为 9.88×10^{-9} A/cm²。根据式(1)计算 600℃ 和 400℃ 的 TiO₂ 薄膜在暗态下的腐蚀速率 $V_{\text{深}}$ 分别为 5.65

$\times 10^{-9}$ mm/a, 1.14×10^{-7} mm/a, 均较 304SS 的 $V_{\text{深}} 6.32 \times 10^{-6}$ mm/a 有降低。

其原因有两点:首先,2 层膜厚的 TiO_2 薄膜表面粗糙度高,薄膜的疏水性较好^[10],而疏水性较好的

TiO_2 薄膜具有较强的防腐性能^[11];其次, TiO_2 膜较厚时,在高温处理过程中容易出现龟裂,使得 3,4,5 层阻隔腐蚀介质的能力降低,因此 2 层膜厚度的 TiO_2 薄膜在暗态下对 304SS 具有较好的防腐效果。

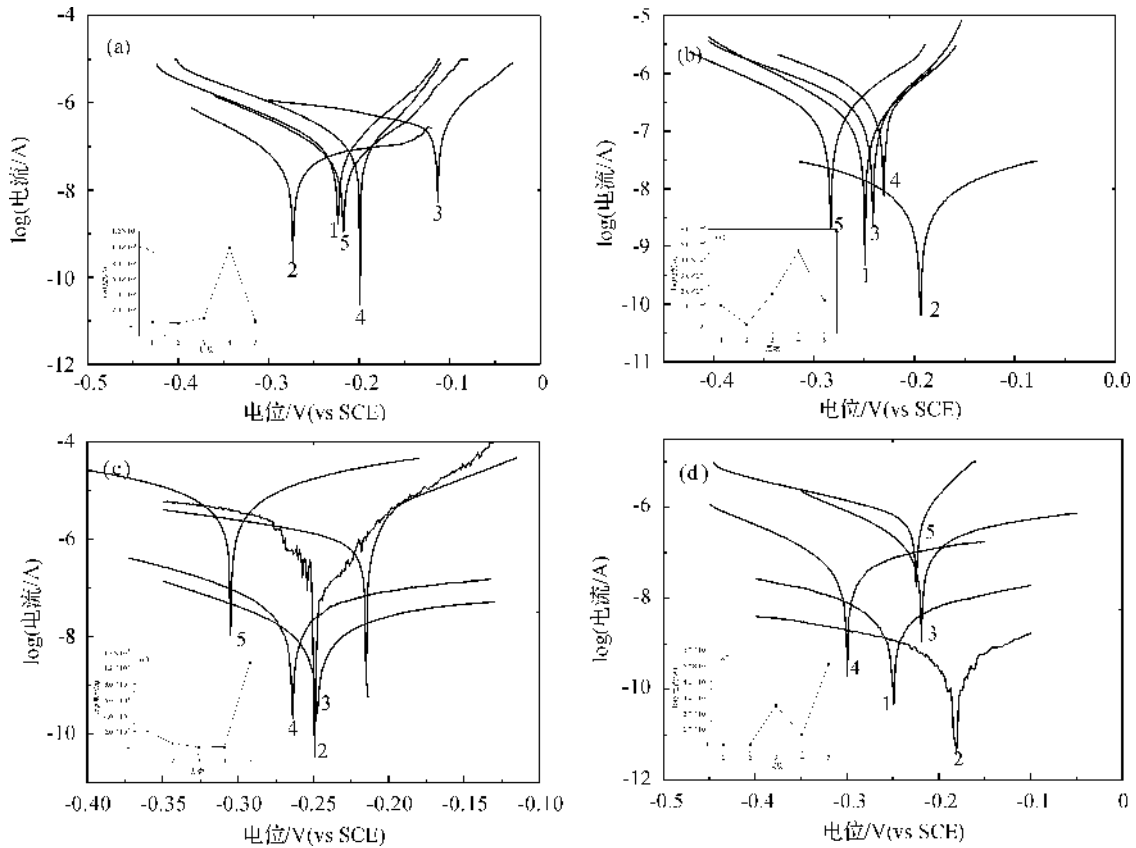


图 6 TiO_2 -304SS 在暗态下温度处理的 Tafel 曲线

(图中 1~5 分别代表 TiO_2 薄膜的层数为 1~5 层;图 a-a'、b-b'、c-c'、d-d' 分别代表处理温度为 300、400、500、600℃ 的腐蚀电流密度和层数的关系)

2.4.2 TiO_2 薄膜在紫外灯照射下的防腐性能

a) TiO_2 薄膜镀膜层数对 304SS 防腐性能的影响

图 7-a 为不同镀膜层数,处理温度为 400℃ 的 TiO_2 -304SS 在光照下的 Tafel 曲线。根据其光照电位,比较防腐性能。由图 7-a' 可知,随着镀膜层数的增加,光照电位逐渐下降,当层数达到 4 层以后,又逐渐上升。导致这种现象的原因是薄膜越厚,负载上的 TiO_2 越多,在紫外灯下能为 304SS 提供的电子数越多;而层数达到 4 层以后,薄膜的厚度增大,光电子由 TiO_2 薄膜向基底迁移的路程增长,电子-空穴对的复合几率增大,减少了到达基底的光电子数,使光照电位上升。因此,镀膜层数为 3 层(厚度为 294.3 nm)的 TiO_2 薄膜,在光照下具有最佳的阴极保护性能,其光照电位可降到 -319 mV;其次镀膜是层数为 2 层(厚度为 240.7 nm)的 TiO_2 薄膜,其光照电位可降到 -292 mV。其与未镀膜的

304SS 的腐蚀电位(-130 mV)比较,电位降低量分别为 189 mV(145.4%)和 162 mV(124.6%),能为 304SS 提供阴极保护。

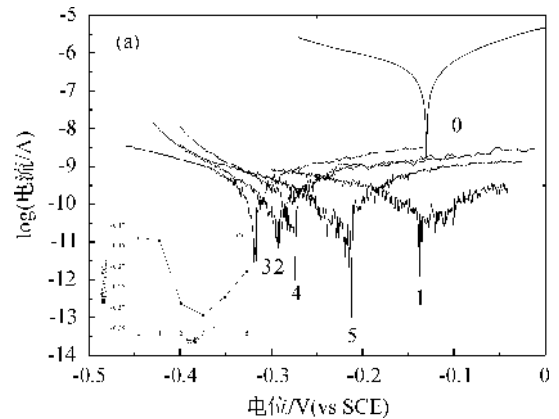


图 7 各镀膜层数的 TiO_2 -304SS 在光照条件下的 Tafel 曲线

(图中 0~5 分别代表 TiO_2 薄膜的层数为 0~5 层,a-a' 代表光照电位与层数的关系)

b) 热处理的TiO₂薄膜对304SS防腐性能的影响

由前文所知,暗态下为2层膜厚TiO₂薄膜具有最佳的防腐性能,而光照下的光生阴极保护性能最佳为3层,其次为2层膜厚。由于在实际应用中不可能保证全部时间的光照,因此综合考虑暗态和光照条件下TiO₂薄膜厚度对防腐性能的影响,选择2层镀膜层数进一步研究处理温度对TiO₂薄膜防腐性能的影响,其Tafel曲线如图8-b所示。

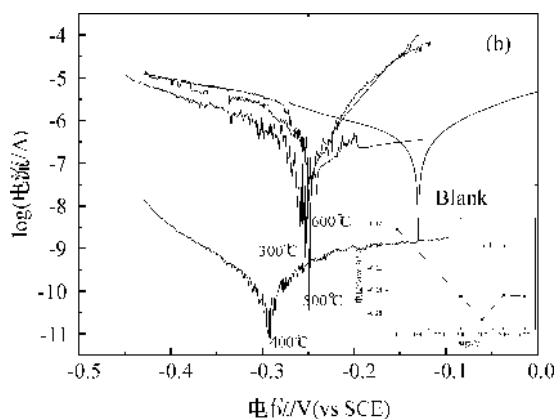


图8 各处理温度的TiO₂-304SS在光照条件下的Tafel曲线

(b-b'代表光照电位与处理温度的关系)

由图8-b中Tafel曲线拟合求出的腐蚀电位可知,在UV照射下经300、400、500、600℃温度处理的TiO₂-304SS的光照电位均较304SS的腐蚀电位(-130 mV)有降低,降低范围在121 mV到160 mV之间。这说明在UV的照射下,300~600℃温度处理的TiO₂薄膜作为光生阳极,均能为基底304SS提供有效的阴极保护。

400℃温度处理的TiO₂-304SS具有最佳的防腐性能,其腐蚀电位降低量为160 mV。这是由于热处理温度为400℃的TiO₂带隙较大,结晶性好,吸收的光能量大,能输出较大的电压。而热处理温度为500℃和600℃的TiO₂-304SS,一方面是由于温度高于450℃时,部分锐钛矿型TiO₂转化为金红石型,虽然金红石型TiO₂能更快的被激发出电子-空穴对,但是由于瞬间激发的电子和空穴来不及转移,使得电子和空穴容易复合,影响了TiO₂对304SS阴极保护效果;另一方面高温会使得304SS基底的表面产生缺陷,或者界面受力不均造成Fe的重新分布,导致了Fe扩散进入TiO₂薄膜的晶格,改变了薄膜的光吸收性能^[12]。

3 结论

本实验采用sol-gel和浸渍提拉法在304SS表

面制备出了均匀连续的TiO₂薄膜,经过不同温度处理得到单一锐钛矿晶型和锐钛矿、金红石混晶结构的纳米TiO₂。从TiO₂紫外-可见光谱分析的结果表明随着处理温度的升高,TiO₂的禁带宽度降低,光吸收产生红移现象。TiO₂薄膜在暗态和光照下均能为304SS提供腐蚀防护:在暗态下,镀膜层数为2层(厚度为240.7 nm),处理温度为600℃的TiO₂薄膜具有较好的防腐性能;在光照条件下,处理温度为400℃,镀膜层数为3层(厚度为294.3 nm)的TiO₂薄膜能为304SS提供的光电压最大,光照电位为-319 mV。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515-582.
- [2] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, et al. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO₂ coating for type 304 stainless steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(1): B24-B28.
- [3] Park H, Kim K Y, Choi W. Photoelectrochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photoanode[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(18): 4775-4781.
- [4] Li J, Lin C, Li J, et al. A photoelectrochemical study of CdS modified TiO₂ nanotube arrays as photoanodes for cathodic protection of stainless steel[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(16): 5494-5502.
- [5] Spurr R A, Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(5): 760-762.
- [6] Yu J, Yu J C, Cheng B, et al. Atomic force microscopic studies of porous TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 24(3): 229-240.
- [7] Wang X H, Li J, Kamiyama H, et al. Pyrogenic iron (III)-doped TiO₂ nanopowders synthesized in RF thermal plasma: phase formation, defect structure, band gap, and magnetic properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31): 10982-10990.
- [8] 曹永强, 龙绘锦, 陈咏梅, 等. 金红石/锐钛矿混晶结构的TiO₂薄膜光催化活性[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6): 1088-1092.
- [9] 杨辉, 申乾宏, 高基伟. 锐钛矿-金红石混晶TiO₂溶胶的制备及光催化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(A02): 201-204.
- [10] 王伟, 张大伟, 陶春先, 等. 对TiO₂亲水特性有决

- 定性影响的物理因素[J]. 原子与分子物理学报, 2012, 29(1): 125-128.
- [11] Shen G X, Chen Y C, Lin L, et al. Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(25): 5083-5089.
- [12] 朱永法, 张利, 王莉, 等. 不锈钢基底上 TiO₂ 薄膜型光催化剂的制备和化学结构[J]. 化学学报, 2000, 58(4): 467-472.

Preparation of TiO₂ Thin Films and Study of Its Corrosion Resistance Performance for 304 Stainless Steel

WU Zhen-hong^a, WANG Yang^b, FENG Pei^b, MAO Li-ting^a

(a. School of Materials and Textiles; b. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, TiO₂ sol is prepared by peracetic titanate sol-gel method, and TiO₂ thin film is prepared on 304 stainless steel (304SS) by dipping-pulling method. X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and UV-visible absorption spectroscopy (UV/Vis) are used to characterize the crystal form, surface morphology of TiO₂ thin film and optical absorption property. By means of polarization curves methods, we studies the anticorrosion performance of TiO₂ thin film for 304SS in dark and light condition respectively. The results show that in dark condition, TiO₂ thin films with the thickness of 240.7 nm and surface roughness of 3.64 nm had the best mechanical corrosion resistance property, and the corrosion rate can reduce from 6.32×10^{-6} mm/a to 5.65×10^{-9} mm/a; in light condition, when the thickness of TiO₂ thin films is 294.3 nm and the treatment temperature is 400°C, only TiO₂ thin films with single anatase form can obtain the best cathodic protection property for 304SS, and the corrosion potential can reduce from -130 mV to -319 mV.

Key words: sol-gel method; TiO₂ thin film; 304SS; cathodic protection; mechanical anticorrosion

(责任编辑: 许惠儿)