

## 热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜光生阴极保护性能的影响

李洪义, 王金淑, 冉津, 周美玲

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

**摘要:** 在 0.5 mol/L NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 与 1.0 mol/L NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的混合溶液中, 利用阳极氧化的方法在钛基体上原位合成自组装有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜材料, 研究不同热处理温度对薄膜晶型及光生阴极保护能力的影响。结果表明: 在外加电压为 20 V 时, 对钛基体氧化 8 h 可得到长度为 2 μm、内径为 80 nm、外径为 100 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列; 经 600 °C 热处理后, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列具有稳定的管状结构, 薄膜电极电位可负移至 -0.389 V(vs SCE), 表现出较佳的光生阴极保护能力。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜; 阳极氧化; 光生阴极保护

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

## Effect of annealing temperature on photo-induced cathodic protection of aligned TiO<sub>2</sub> nanotube thin films

LI Hong-yi, WANG Jin-shu, RAN Jin, ZHOU Mei-ling

(Key Laboratory of Advanced Materials, Education Ministry, School of materials and engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** The aligned TiO<sub>2</sub> nanotube thin films were fabricated on the Ti substrate in 0.5 mol/L NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> and 1.0 mol/L NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> aqueous solution via anodic oxidation method. The crystal type and photo-induced cathodic protection performance were investigated after the TiO<sub>2</sub> nanotube thin films were annealed at different temperatures. The results show that the nanotubes with inner diameter of 80 nm, outer diameter of 100 nm and length of 2 μm can be obtained after the Ti substrate is anodized for 8 h with the anodizing voltage of 20 V. The nanotube structure still remains even after being annealed at 600 °C, and their open circuit potential can negatively shift to about -0.389 V(vs SCE), which means that the annealed TiO<sub>2</sub> nanotube thin films have excellent photo-induced cathodic protection properties.

**Key words:** aligned TiO<sub>2</sub> nanotube thin film; anodic oxidation; photo-induced cathodic protection

TiO<sub>2</sub> 在光催化降解有机物、太阳能电池和自清洁等领域得到了国内外学者的广泛关注<sup>[1-6]</sup>, 并取得了较大的进展。近年来一些研究报道了在半导体界面上光诱发电荷的转移可以用来对金属材料进行阴极保护<sup>[7-11]</sup>。TiO<sub>2</sub> 半导体中的电子和空穴(载流子)被光激发后, 存在复合和输运相互的竞争。但金属的沉积将改变半导体的表面性质, 从而改变催化过程<sup>[12]</sup>。由此

推知, 当电中性的钢铁与 TiO<sub>2</sub> 接触时, 由于二者具有不同的 Fermi 能级, 在二者接触之后形成空间电荷层, 钢铁表面将获得多余负电荷, 使其电位负移, 而在 TiO<sub>2</sub> 半导体表面则有多余的正电荷(h<sup>+</sup>), 其能带将向上弯曲生成耗尽层, 在 Fe-TiO<sub>2</sub> 界面上形成所谓 Schottky 能垒, 起到阻止电子-空穴复合的陷阱作用, 从而使量子效率提高。这样, 以钢铁为基体的 TiO<sub>2</sub> 纳米涂层

**基金项目:** 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-05-0199); 北京工业大学博士启动基金资助项目(52009011200702); 北京工业大学青年教师基金资助项目(97009011200702)

**收稿日期:** 2008-11-20; **修订日期:** 2009-03-19

**通讯作者:** 王金淑, 教授; 电话: 010-67391101; E-mail: wangjsh@bjut.edu.cn

复合体在有紫外线光照的海水环境中,  $\text{TiO}_2$  涂层的光生电子向金属转移并使其电位负移, 当电位较金属的腐蚀电位低时, 就有可能抑制金属的腐蚀溶解。从这一点看,  $\text{TiO}_2$  半导体材料在钢铁的保护中起到非牺牲阳极的作用。由于  $\text{TiO}_2$  的导带电位较低(锐钛矿型:  $-0.1\text{ V}$ ; 金红石型:  $+0.2\text{ V}$ ;  $\text{pH}=0$ , vs NHE), 其光生还原性能没有受到足够的重视, DUNG 等<sup>[13]</sup>的研究表明, 在有空穴捕获剂存在时,  $\text{TiO}_2$  的导带电位存在如下关系:  $\phi_{\text{cb}}=-0.1-0.059\text{ pH}$ 。这意味着在海水等  $\text{pH}$  较高的溶液介质中,  $\text{TiO}_2$  有可能起到保护钢铁材料的作用。本课题组前期研究结果表明, 由阳极氧化法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜经热处理后表现出较好的光生阴极保护能力<sup>[14]</sup>。本文作者拟研究热处理温度对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜光生阴极保护能力的影响, 为其在金属腐蚀与防护领域的应用提供理论指导。

## 1 实验

### 1.1 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列薄膜的制备

$\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜的制备参见文献[15], 首先将尺寸为  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  的钛片(TA1)分别采用 300 号、500 号和 1000 号砂纸进行机械预磨, 再采用粒度为 1.0 的金刚石抛光膏进行机械抛光, 随后采用超声波分别于丙酮、无水乙醇及去离子水中进行清洗和化学抛光(抛光液为体积比为 1:1 的氢氟酸与浓硝酸的混合液), 再用去离子水进行漂洗, 烘干待用。阳极氧化电源为 SK1761SL3A 型号直流电源, 电解质溶液为  $0.5\text{ mol/L NH}_4\text{HF}_2$  与  $1.0\text{ mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  的混合溶液, 阴极材料为石墨片。实验采用恒电位方式进行阳极氧化, 电压为  $20\text{ V}$ , 氧化时间为  $8\text{ h}$ 。将制备的薄膜材料分别于  $300$ 、 $400$ 、 $500$   $^\circ\text{C}$  和  $600$   $^\circ\text{C}$  下进行热处理, 升温速度为  $10$   $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 保温时间为  $2\text{ h}$ , 随炉冷却。

### 1.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列薄膜的表征

利用 6301FESEM 场发射扫描电镜对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜进行微观形貌观察, 采用 X 射线衍射仪对其进行物相分析。

### 1.3 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列薄膜的光电化学性能

采用 IM6EX 电化学工作站, 以金属卤灯为光源, 在  $3.5\%\text{NaCl}$  水溶液中研究  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜的开

路电位随光照变化的规律。

## 2 结果及讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 的物相分析

为了研究不同温度下  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜晶型的特点, 采用 XRD 分析手段对纳米管阵列经不同温度下处理后的材料进行物相分析。图 1 所示分别为  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜经不同温度热处理后的 XRD 谱。从图 1 可以看出,  $\text{TiO}_2$  纳米管经  $300$   $^\circ\text{C}$  热处理后即可向锐钛矿进行转换, 一直到  $500$   $^\circ\text{C}$  都是以锐钛矿形式存在。 $300\sim 500$   $^\circ\text{C}$  之间锐钛矿特征峰的宽度无明显变化, 说明纳米管晶体没有明显长大。这可能是由于  $\text{TiO}_2$  纳米管经热处理后形成单晶所致, 晶体不随温度的升高而长大。但实验过程中发现, 经过  $500$   $^\circ\text{C}$  热处理的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜与基体之间的结合比经过低温热处理的优异, 这是因为高温下薄膜中的 O 原子向基体进行扩散, 在  $\text{TiO}_2$  与基体钛之间形成一层中间层, 从而使薄膜与基体之间的结合得到加强。由图 1 可以看出, 当温度升高到  $600$   $^\circ\text{C}$  时, 有金红石生成。此结果与文献[16]的结果相一致。

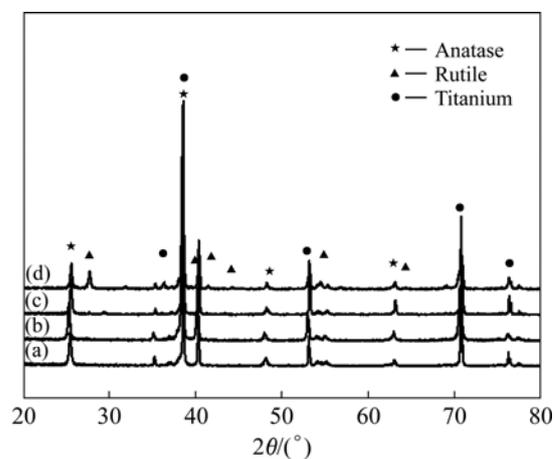


图 1 不同温度热处理的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of aligned  $\text{TiO}_2$  nanotube thin films after annealed at different temperatures: (a)  $300$   $^\circ\text{C}$ ; (b)  $400$   $^\circ\text{C}$ ; (c)  $500$   $^\circ\text{C}$ ; (d)  $600$   $^\circ\text{C}$

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列薄膜的微观结构与形貌

图 2 所示为  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜的 FESEM 形貌。由图 2 可知, 在外加电压为  $20\text{ V}$ , 电解液为  $0.5\text{ mol/L NH}_4\text{HF}_2$  与  $1.0\text{ mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  的混合溶液, 氧化时间为  $8\text{ h}$  条件下制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管的内径为  $80\text{ nm}$ 、外径为  $100\text{ nm}$ 、长度为  $2\text{ }\mu\text{m}$ 。为了研究  $\text{TiO}_2$  纳米管阵

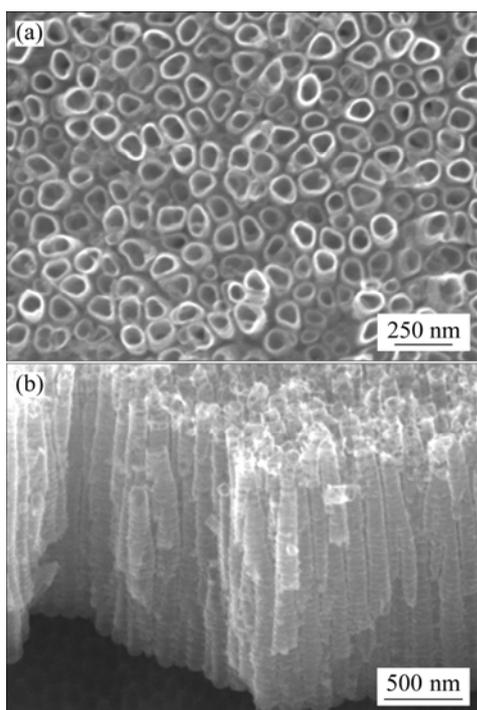


图 2 阳极 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的 FESEM 形貌

**Fig.2** FESEM morphologies of aligned TiO<sub>2</sub> nanotube thin films: (a) Surface morphology; (b) Cross section

列薄膜的热稳定性, 采用 FESEM 对经不同温度热处理过的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜进行微观形貌观察, 结果

如图 3 所示。

如图 3(a)~(d)所示, 在 300~600 °C 热处理时, 纳米管的阵列结构仍然保持完好, 但在 600 °C 时, 表面出现大裂纹, 这是由于 TiO<sub>2</sub> 与基体之间的热膨胀系数相差太大造成的。综合 XRD 与 FESEM 实验结果可知, 在空气气氛中, TiO<sub>2</sub> 纳米管结构在 600 °C 以下保持完整, 经历从非晶向锐钛矿相的转化过程后, 部分锐钛矿相转变成金红石相, 说明阳极 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜一方面具有较高的结构稳定性, 另一方面管状结构也抑制了锐钛矿向金红石转变。由于锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能一般比金红石型的高, 因此, 由阳极氧化法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜理论上具有较好的光催化性能, 其光生还原能力应更强。

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电化学性能

评定光生阴极作用效果的主要尺度是光照后薄膜材料电极电位所达到的数值及光照后电极电位的下降值。由于温度对薄膜材料的微观结构以及物相有很大的影响, 因此, 对阳极 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜在不同温度热处理后的光生电极电位也进行了研究, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 薄膜经 300 °C 热处理后, 薄膜的电位负移值最小(0.27 V), 这可能是阳极 TiO<sub>2</sub> 纳米管的结晶度较差造成的; 薄膜经 400 和 500 °C 热处理后, 薄膜的电位负移值均约为 0.36 V; 薄膜经 600 °C

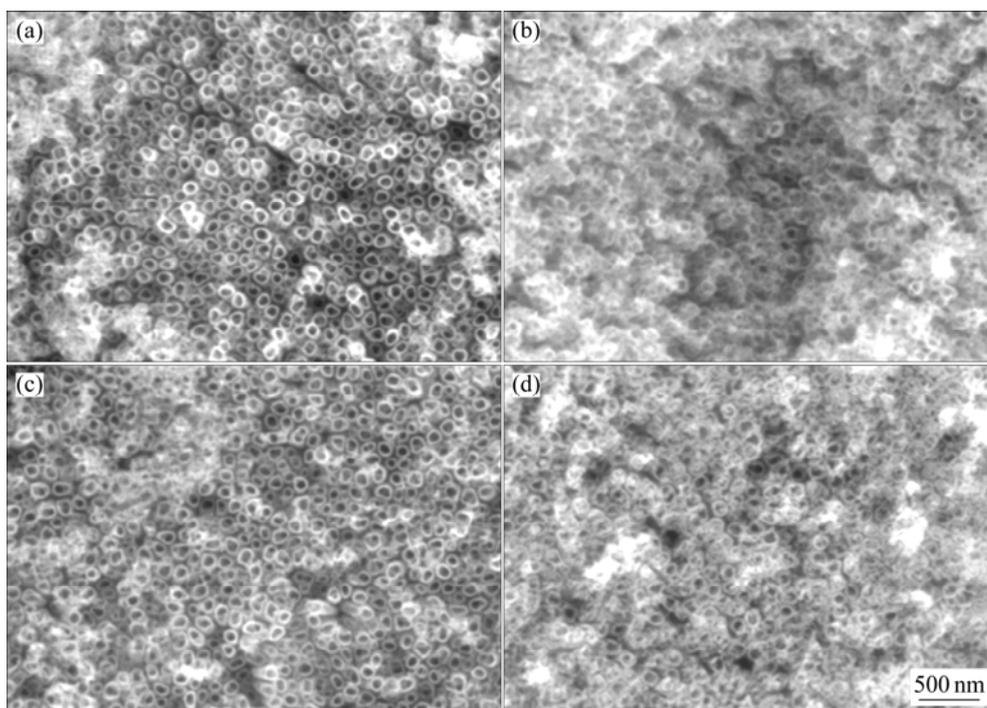


图 3 不同温度热处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的 FESEM 形貌

**Fig.3** FESEM morphologies of aligned TiO<sub>2</sub> nanotube thin films after being annealed at different temperatures: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C

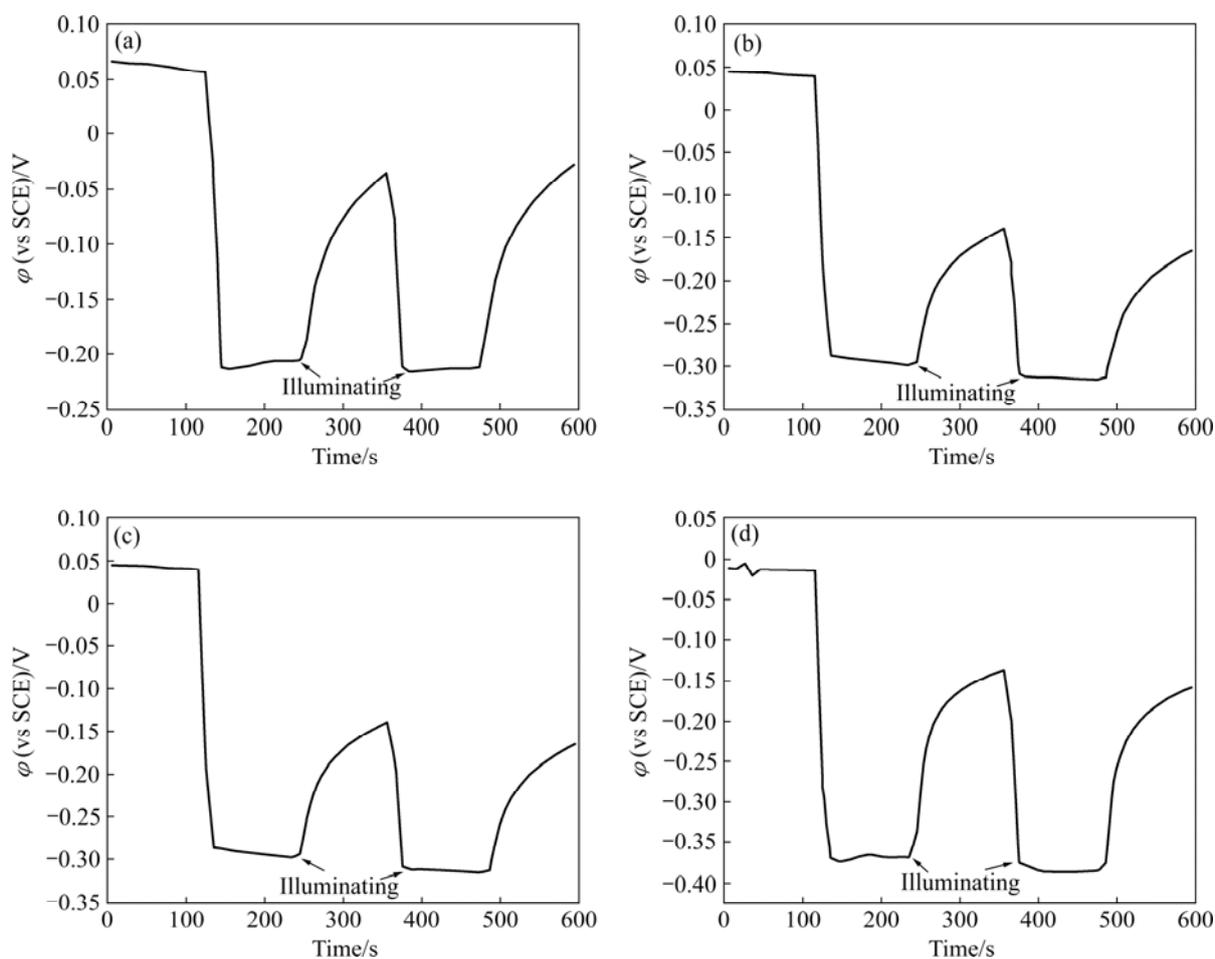


图4 不同温度热处理后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的开路电位随时间变化的曲线

Fig.4 Variation of open circuit potential of aligned TiO<sub>2</sub> nanotube thin films after being annealed at different temperatures: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C

热处理后,薄膜的电位负移值达到 0.38 V。结合图 2 可知,经 600 °C 热处理后,薄膜由锐钛矿和金红石两相构成,因此光电转换能力比较强。从图 3 中可以看出,经 600 °C 热处理后, TiO<sub>2</sub> 纳米管结构没有破坏,而金红石一部分由 TiO<sub>2</sub> 纳米管中的锐钛矿转变生成,另外一部分由 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜下面的钛基体原位生成<sup>[17]</sup>。光照前,热处理温度为 300、400 和 500 °C 时薄膜的电位变化不是很大,但当热处理温度升高到 600 °C 时,薄膜的电位发生了负移,说明薄膜经 600 °C 热处理后,薄膜自身的抗腐蚀能力降低。这是由于薄膜经高温热处理后,表面发生了龟裂现象,破坏了钛阳极氧化膜的致密性,从而降低了薄膜自身的抗腐蚀能力,但其电极电位为 -0.01 V(vs SCE),仍具有较强的耐蚀性。光照后,薄膜的光生电极电位随着热处理温度的升高而降低。热处理温度为 300 °C 时,薄膜的电极电位最高;热处理温度为 400 和 500 °C 时薄膜的电极电位次之,热处理温度为 600 °C 时,薄膜的电

极电位最低,可达到 -0.389 V(vs SCE)。这说明经 600 °C 热处理后,薄膜在模拟海水中的光生阴极保护能力得到了提高。

### 3 结论

1) 由阳极氧化法合成的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜在 300 °C 以上的温度下进行热处理后,可从非晶态向晶态转化。当热处理温度为 300~500 °C 时, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列以锐钛矿晶型存在;当热处理温度为 600 °C 时, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列以锐钛矿与金红石混晶形式存在。

2) 热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的光生阴极保护能力有很大的影响,随着热处理温度的升高, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的光生阴极保护能力增强。当热处理温度为 600 °C 时,其光生阴极保护能力最强,光照下电极电位最低为 -0.389 V(vs SCE)。

## REFERENCES

- [1] 蒋兴钧, 白新德, 凌云汉, 伍志明. TiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜制备及光催化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(4): 593-596.  
JIANG Xing-jun, BAI Xin-de, LING Yun-han, WU Zhi-ming. Preparation and photocatalytic study of TiO<sub>2</sub> nano composite film[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(4): 593-596.
- [2] 樊彩梅, 郭向丹, 梁镇海, 孙彦平. TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的制备及光电催化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 409-412.  
FAN Cai-mei, GUO Xiang-dan, LIANG Zhen-hai, SUN Yan-ping. Preparation and photoelectrocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> thin film electrode[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 409-412.
- [3] RABINDRANATHAN S, DEVIPRIYA S, YESODHARAN S. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 102(2/3): 217-229.
- [4] CLIFFORD J N, PALOMARES E, NAZEERUDDIN K, THAMPI R, GRATZEL M, DURRANT J R. Multistep electron transfer processes on dye co-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(18): 5670-5671.
- [5] KANG M G, PARK N G, RYU K S, CHANG S H, KIM K J. A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells using stainless steel substrate[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 96(5): 574-581.
- [6] LI B, WANG L D, KANG B N, WANG P, QIU Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90(5): 549-573.
- [7] YUAN J, TSUJIKAWA S. Characterization of sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> coating and their photoeffects on copper substrates[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(10): 3444-3450.
- [8] OHKO Y, SAITOH S, TATSUMA T, FUJISHIMA A. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO<sub>2</sub> coating for type 304 stainless steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(1): B24-B28.
- [9] 崔晓莉, 杨锡良, 章壮健. 光催化 TiO<sub>2</sub> 涂层在金属腐蚀中的应用研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(3): 102-106.  
CUI Xiao-li, YANG Xi-liang, ZHANG Zhuang-jian. Application of the thin films of TiO<sub>2</sub> in metal corrosion protection[J]. Corrosion and Protection, 2003, 24(3): 102-106.
- [10] SHENG Guang-xia, CHEN Yi-cong, LIN Chang-jian. Corrosion resistance for TiO<sub>2</sub> thin films coated 316L stainless steel in the NaCl solution[J]. Electrochemistry, 2005, 11(1): 20-26.
- [11] 李静, 云虹, 林昌健. 铁掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对不锈钢的光生阴极保护[J]. 物理化学学报, 2007, 23(12): 1886-1892.  
LI Jing, YUN Hong, LIN Chang-jian. The Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as a photoanode for cathodic protection of stainless steel[J]. Acta Phys Chim Sin, 2007, 23(12): 1886-1892.
- [12] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, BAHNEMANN DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- [13] DUNG D H, RAMSDEN J, GRAZTEL M. Dynamics of interfacial electron-transfer processes in colloidal semiconductor systems[J]. J Am Chem Soc, 1982, 104(11): 2977-2985.
- [14] LI H Y, BAI X D, LING Y H, LI Juan, ZHANG Dai-lan, WANG Jin-shu. Fabrication of titania nanotubes as cathode protection for stainless steel[J]. Electrochemical & Solid-State Letters, 2006, 9(5): B28-B31.
- [15] 李洪义, 白新德, 凌云汉, 李娟, 张岱岚, 王金淑. 外加电压对阳极氧化钛纳米阵列结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1257-1259.  
LI Hong-yi, BAI Xin-de, LING Yun-han, LI Juan, ZHANG Dai-lan, WANG Jin-shu. Effect of applied voltage on the microstructure of aligned titania nanotubes fabricated by anodic oxidation method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(7): 1257-1259.
- [16] VARGHESE O K, GONG D W, PAULOSE M, GRIMES C A. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays[J]. J Mater Res, 2003, 18(1): 156-165.
- [17] 李洪义. 纳米氧化钛薄膜制备及其对金属光生阴极保护性能的研究[D]. 北京: 清华大学材料科学与工程系, 2006: 96-101.  
LI Hong-yi. Study on the preparation of nano-titania thin films and their performance as photo-induced cathode protection for metal materials[D]. Beijing: Tsinghua University, Department of Materials Science & Engineering, 2006: 96-101.

(编辑 何学锋)