

文章编号: 1006-3471(2004)03-0353-06

阳极氧化法制备光电化学 防腐蚀二氧化钛薄膜

武朋飞, 李谋成, 沈嘉年, 肖美群, 刘 东

(上海大学材料所, 上海 200072)

摘要: 应用阳极氧化法制备二氧化钛薄膜. 研究了阳极氧化电压、电解质的性质、浓度对二氧化钛薄膜光电化学防腐蚀性能的影响, 并测定该薄膜在模拟海水中的极化曲线以及与 45[#] 碳钢的耦合电流曲线.

关键词: 阳极氧化; 二氧化钛薄膜; 防腐蚀

中图分类号: TG 113.2

文献标识码: A

Fujishima 和 Tsujikawa 等^[18]发现二氧化钛具有光电化学防腐蚀性能, 并阐明二氧化钛在紫外光照射下对金属的防腐蚀机理. 该实验采用溶胶-凝胶法和高温溅射法将二氧化钛涂覆于保护金属(铜、不锈钢、碳钢)表面. 结果表明, 这些方法对铜和不锈钢都表现出良好的光防腐蚀性能. 但就碳钢而言, 由于其活性较铜和不锈钢的强, 只有在碱性(pH = 11)条件下才能起到一定的效果, 而在中性条件下则无作用. 本课题组曾采用阳极氧化法制备二氧化钛薄膜, 实验表明, 在中性介质中, 紫外光照射下, 该二氧化钛薄膜对碳钢具有一定的防腐蚀能力, 其耦合电流也较大.

阳极氧化法制备二氧化钛薄膜的方法, 始于上世纪 60 年代^[9]. 它是以钛为阳极, 铂等惰性金属或石墨作阴极, 于电解质溶液中两电极间施加直流电压使钛表面生长出二氧化钛薄膜. 影响二氧化钛薄膜性质的阳极氧化工艺参数主要有: 电压, 电解质的性质及浓度, 电解温度, 氧化时间等. 本文研究阳极氧化工艺条件对二氧化钛薄膜光电化学防腐蚀性能的影响, 为二氧化钛在防腐蚀领域中的应用提供了参考.

1 实验方法

1.1 阳极氧化工艺条件

以工业纯钛片(600 mm × 80 mm × 0.11 mm)作阳极, 石墨为阴极, 电解质溶液为 NaOH 或

* 收稿日期: 2003-11-25, 修订日期: 2004-02-26

通讯联系人, Tel: (86-21) 56385931, E-mail: wupfei @sohu.com, mouchengli @yahoo.com.cn

上海市纳米科技专项(0352nm074)资助

H₂SO₄ 于 60 ℃ 下阳极氧化, 电解工艺条件见表 1. 实验前先用稀 HF 溶液清洗钛片以除去表面氧化物. 阳极氧化后, 将制备好的 TiO₂ 薄膜用蒸馏水多次洗涤, 室温下烘干备用.

1.2 表面电化学测试

电化学测试采用三电极体系: TiO₂ 薄膜为工作电极; 45[#] 碳钢为辅助电极, 工作面积 10 mm × 10 mm, 非工作表面用环氧树脂封装; 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极. 实验前用 400 1 000[#] 水磨砂纸将碳钢的工作面打磨, 蒸馏水清洗. 用 PAR M273A 电化学测试仪测定 TiO₂ 薄膜在模拟海水 (3 %NaCl) 中的光照电极电位 ~ 时间曲线、极化曲线、阻抗谱以及与碳钢的耦合电流曲线. 紫外光源为 125W 汞灯 (上海亚明灯具厂), 波长 365 nm. 极化曲线测定时, 扫速 60 mV/min.

表 1 阳极氧化法制备二氧化钛薄膜工艺参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of preparing TiO₂ films by anodization

Solution	Concentration/mol L ⁻¹	Voltage / V	Temperature /	Time / min
NaOH	0.1	20, 40, 60, 80, 100, 120	60	5
	1.0	10, 20, 30, 40	60	5
H ₂ SO ₄	0.1	40, 80, 120	60	5

2 结果与讨论

2.1 二氧化钛薄膜的颜色

由不同工艺条件制备的 TiO₂ 薄膜表面颜色明显不同. 而且薄膜因其厚度不同, 也会对颜色产生影响^[10,11], 表 2 列出相关实验结果.

表 2 0.1 mol/L NaOH 溶液中不同氧化电压下制备的二氧化钛薄膜颜色

Tab. 2 The color spectrum of anodized titanium along with the applied voltage in 0.1 mol/L NaOH solution

Anodization Voltage/ V	20	40	60	80	100	120
Sample colour	Blue	Pale blue	Bluish yellow	Green	Greenish yellow	Golden

2.2 光防腐性能

1) 氧化电压及电解质浓度的影响

图 1 分别示出在 0.1 mol/L NaOH 或 1 mol/L NaOH 溶液中, 于不同的氧化电压下制备的 TiO₂ 薄膜在模拟海水 (3 %NaCl, 下同) 测试液中光照下的极化曲线. 由图 1a 可见, 随着氧化电压增大, 极化曲线不断负移, 相应的开路光电极电位逐渐降低, 20 V 下, 薄膜的开路电极电位大约是 - 621 mV, 120 V 下降至 - 728 mV. 比较之下, 图 1b 的开路光电极电位随氧化电压的变化乃与图 1a 的相似. 其中, 当氧化电压从 10V 增大到 40V 时, 开路光电极电位从 - 643mV 降到 - 703mV, 相应的阳极电流也略有增大.

采用阳极氧化法制备薄膜, 当氧化电压增大到一定值时, 薄膜就会发生破坏, 这个电压称

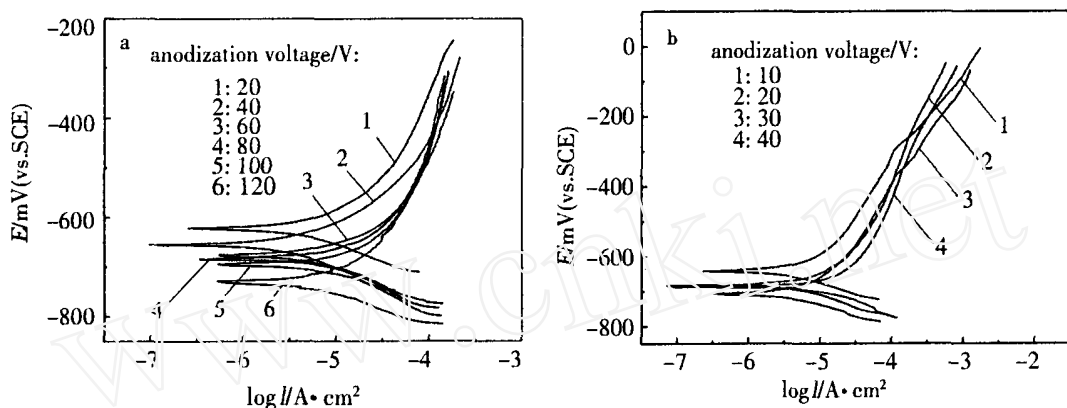


图1 制备的 TiO_2 薄膜于模拟海水 (3 %NaCl) 中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of TiO_2 films in 3 %NaCl solutions, preparing conditions of the TiO_2 film: a) in 0.1 mol/L NaOH solution, b) in 1 mol/L NaOH solution

为薄膜破坏电压,它与被氧化的金属本身,电解液的性质、浓度以及氧化温度等因素密切相关^[1215]。一般,膜破坏之前,常伴随有火花出现^[15],例如,在 0.1 mol/L NaOH 溶液中进行钛阳极氧化时,于 120 V 氧化电压下,钛试样在液面界面处就有火花出现,但此时膜还没有被破坏,而在 1 mol/L NaOH 溶液中氧化时,则于 40 V 就出现火花,50 V 下薄膜表面就出现破坏现象。可见随着电解液浓度的增加,破坏电压逐渐降低,这主要是因为当电解液的浓度增大时,电化学反应加快,电阻减小,氧化膜形成电压降低^[10]。

TiO_2 薄膜的光电极电位也随着薄膜制备时电解液浓度的增大而发生变化。实验表明,在 0.1 mol/L NaOH 溶液中于 120 V 下制备的 TiO_2 薄膜的光电极电位就比于 1 mol/L NaOH 溶液、40 V 下的低,且前者低于 45[#] 碳钢的腐蚀电位(约 -700 mV),而后者则与 45[#] 碳钢的相近。

图 2 分别示出于 0.1 mol/L 或 1 mol/L NaOH 溶液中不同氧化电压下制备的 TiO_2 薄膜与 45[#] 碳钢(面积比为 21)在有光照和无光照条件下的耦合电流变化曲线。如图所见,无光照时,所有试样不仅不对碳钢起阴极保护作用,反而加速了碳钢的腐蚀。有光照时,则其耦合电流都比无光照时的大。这说明在光照下, TiO_2 的价带电子跃迁到了导带,使 TiO_2 薄膜的电极电位降低了,导电性显著增强。由图 2a 可知,在 0.1 mol/L NaOH 溶液中于 20V 下生成的 TiO_2 薄膜,其耦合电流(曲线 1)很负。这是因为此条件下生成的 TiO_2 薄膜,其光电极电位比 45[#] 碳钢的正(见图 1 曲线 1),不能对碳钢起保护作用;虽然,对 100V 下生成的薄膜,其耦合电流(曲线 2)明显正移,但仍为负值;而于 120V 下制备的薄膜,因其光电极电位比碳钢的低,故耦合电流为正,能对碳钢起到一定的光防腐蚀作用。至于在 1 mol/L NaOH 溶液中(40V 下)生成的 TiO_2 薄膜,其与 45[#] 碳钢的耦合电流也为负(见图 2b),故也不能对 45[#] 碳钢起防腐蚀作用。

2) 电解质性质的影响

阳极氧化的电解液对 TiO_2 薄膜的形成有重要影响,膜的形成是一个复杂的过程,包括膜的形成速率,增长速率以及通过试样的电流密度等。不同的电解液,其导电能力,成膜能力以及膜

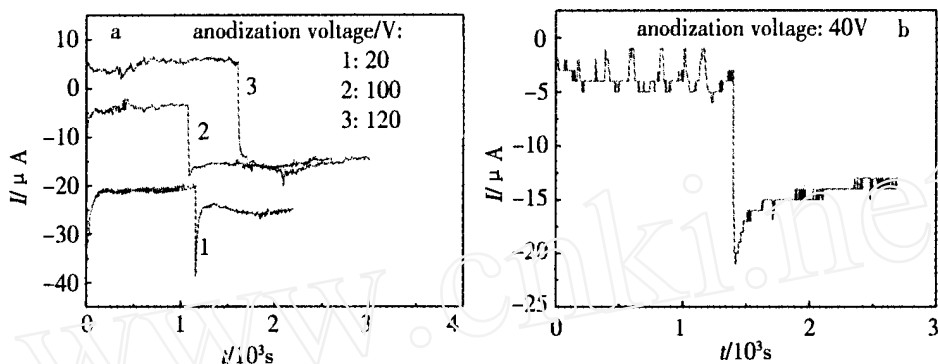


图2 有光照与无光照下 TiO_2 薄膜在 3 %NaCl 溶液中与 45[#] 碳钢的耦合电流

Fig.2 Coupling photo-current between TiO_2 film and carbon steel in 3 % NaCl solutions under UV illumination or in dark

preparing conditions of the TiO_2 films: a) in 0.1 mol/L NaOH solutions, b) in 1 mol/L NaOH solution

的生成与溶解速率都会不同. 此处电解液还会影响氧化膜的破坏电压和膜的组成(晶体类型、钛的氧化物形式). 图3示出在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中制备的 TiO_2 薄膜的极化曲线. 如图可见, 在 40 V、80 V 和 120 V 电压下氧化生成的薄膜, 其开路光电极电位依次是 -617 mV、-623 mV、-634 mV, 变化不大, 都高于碳钢的腐蚀电位, 起不到光阴极保护作用.

比较图1和图3可知, 在同一浓度的两种电解质溶液中制备的 TiO_2 薄膜, 其光防腐蚀能力存在很大差别, 说明电解质溶液的性质对生成的 TiO_2 薄膜有很大影响. 实验观察到, 在 0.1 mol/L 溶液中制备 TiO_2 薄膜, 于 120 V 电压下出现火花, 但对 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液, 则无此现象, 可见这两种氧化膜的破坏电压也不同^[11,14].

综上, 电解液的性质及其浓度和氧化电压明显影响了 TiO_2 薄膜的光防腐蚀性能. 对不同

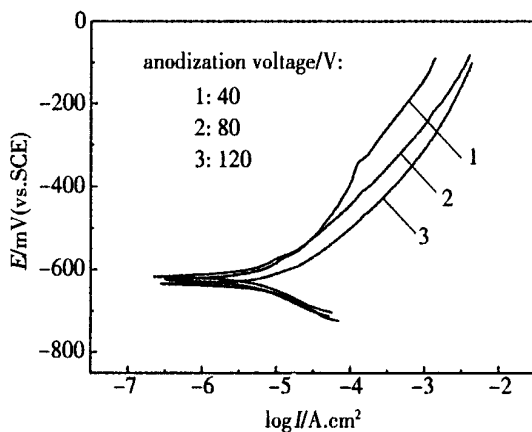


图3 在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中制备的 TiO_2 薄膜于 3 %NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization of curves of TiO_2 films in 3 % NaCl, the TiO_2 films are prepared in 0.1 mol/L H_2SO_4 solution

的电解质, 破坏电压不同; 浓度增大, 破坏电压降低; 氧化膜的厚度主要由氧化电压决定, 两者呈线性关系, 电压越大, 生成的氧化膜越厚. 不同的条件下生成 TiO_2 薄膜的晶体类型不同, 一般认为, 在高电压下生成的阳极氧化膜为锐钛矿型, 在更高电压下为金红石型 TiO_2 , 晶化发生与膜的破坏密切相关, 膜破坏时, 伴随着晶化发生^[13,14]. XRD 显示, 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中于

120 V 电压下生成的 TiO_2 薄膜有锐钛矿相存在^[9] (其它条件下制备的则无), 由于锐钛矿型 TiO_2 的光电性能较好, 有利于薄膜光电极电位的降低^[6], 故此种膜具有一定的光电化学防腐蚀能力。

3 结 论

由阳极氧化法制备 TiO_2 薄膜, 其工艺条件对薄膜的光电化学防腐蚀性能有很大影响。电解质溶液的性质、浓度以及氧化电压三者是主要因素:

1) 氧化电压决定薄膜的厚度以及晶体类型, 随着氧化电压增大, TiO_2 薄膜的开路光电极电位逐渐下降, 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中于 120V 下生成的薄膜, 其光电极电位低于 45[#] 碳钢的腐蚀, 具有光防腐蚀作用。

2) TiO_2 薄膜防腐蚀性能与制备时使用的电解液密切相关, 例如在 0.1 mol/L H_2SO_4 中于 120 V 下形成的薄膜对 45[#] 碳钢就没有光阴极保护作用。

3) 电解质溶液的浓度对氧化膜的破坏电压有影响, 浓度增大, 破坏电压降低, 难以制备防腐蚀能力较好的 TiO_2 薄膜。

Preparation of Photo-electrochemical Anticorrosion TiO_2 Films by Anodization Method

WU Peng-fei^{*}, LI Mou-cheng, SHEN Jia-nian, XIAO Mei-qun, LIU Dong

(*Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

Abstract: Titanium oxide films have photo-electrochemical anticorrosion effect. We investigated the TiO_2 films prepared by anodization method to protect for 45[#] carbon steel in man-made seawater (3 %Na-Cl). Various parameters, including voltages, electrolytes nature and concentration of electrolyte were examined. The polarization curves and of TiO_2 and coupling photo-current curve between TiO_2 film and 45[#] carbon steel were measured.

Key words: Anodization method, TiO_2 film, Anticorrosion

References:

- [1] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, et al. Photoelectrochemical anticorrosion and selfcleaning effects of a TiO_2 coating for type 304 stainless steel[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(1): B24.
- [2] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, et al. Photoelectrochemical anticorrosion effect of SrTiO_3 for carbon steel[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5(2): B9.
- [3] Yuan J, Fujisawa R, Tsujikawa S. Photopotentials of copper coated with TiO_2 by Sol-Gel method[J]. Zairyo-to-

- Kankyo , 1994 ,43 :433.
- [4] Fujisawa R, Tsujikawa S. Photo-protection of 304 stainless steel with TiO_2 coating[J]. Materials Science Forum. , 1995 ,185188 :1075.
- [5] Yuan J , Tsujikawa S. Characterization of Sol-Gel-Derived TiO_2 coating and their photoeffects on copper substrates [J]. J. Electrochem. Soc. ,1995 ,142(10) :3444.
- [6] Yuan J , Tsujikawa S. Photo-effect of Sol-Gel derived TiO_2 coating on carbon steel in alkaline solution[J]. Zairyo-to-Kankyo , 1995 ,44 :534.
- [7] Huang J , Shinohara T, Tsujikawa S. Protection of carbon steel from atmospheric corrosion by TiO_2 coating[J]. Zairyo-to-Kankyo ,1999 ,48 :575.
- [8] Huang J , Shinohara T, Tsujikawa S. Effects of interfacial iron oxides on corrosion protection of carbon steel by TiO_2 coating under illumination[J]. Zairyo-to-Kankyo , 1997 ,46 :651.
- [9] Aladjem A. Review anodic oxidation of titanium and its alloys[J]. Journal of Materials Science ,1973 ,8 :688.
- [10] Young-Taeg S , Carina B J , Yongsoo J , et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes[J]. Medical Engineering and Physics ,2001 ,23 :329.
- [11] Delplancke J L , Degrez M, Fontana A , et al. Self-colour anodizing of titanium[J]. Surf. Technol. ,1982 ,16 :153.
- [12] Jouve G, Leach J S L. The increase in temperature of the anodic film formed on titanium during growth in acid media[J]. Thin Solid Films ,1983 ,110 :263.
- [13] Arsov Lj D , Kormann C , Plieth W. In Situ Raman Spectra of anodically formed titanium dioxide layers in solutions of H_2SO_4 , KOH , and HNO_3 [J]. J. Electrochem. Soc. ,1991 , 138 (10) :2964.
- [14] Sato N. A theory for breakdown of anodic oxide films on metals[J]. Electrochimica Acta ,1971 ,16 :1683.
- [15] Dyer C K, Leach J S L. Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium[J]. J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology ,1978 ,125(7) :1032.