

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

纳米钛酸锶薄膜电极的组装及其对不锈钢的光电化学缓蚀性能

补钰煜^{1,3} 李卫兵^{1,*} 于建强^{2,*} 王秀通³ 齐梅玲¹ 聂孟言⁴ 侯保荣³¹青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042; ²青岛大学纤维新材料与现代纺织重点实验室, 山东 青岛 266071;³中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; ⁴南安普顿先进摩擦学国家研究中心, 南安普顿大学工程学院, 英国)

摘要: 研究了在铟锡氧化物(ITO)导电玻璃上组装的纳米钛酸锶薄膜光电极在模拟日光照射下对不锈钢的抗腐蚀保护性能. 通过溶胶-凝胶法在添加和不添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)表面活性剂的情况下制得了不同形貌的钛酸锶粉体. X射线衍射(XRD)和高分辨扫描电子显微镜(SEM)表征结果表明, 两种方法合成的钛酸锶均为钙钛矿型结构, 但添加CTAB后得到的钛酸锶颗粒分散均匀, 平均粒径为90 nm左右. 采用紫外-可见漫反射光谱对钛酸锶薄膜的光物理性质进行了研究, 发现其光吸收范围在紫外光区, 而且通过CTAB协助合成的钛酸锶在小于380 nm光区较非CTAB协助合成的钛酸锶有更强的吸收. 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液为光电极反应的电解质, 测试了钛酸锶薄膜电极对304不锈钢在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl腐蚀溶液中的光电化学缓蚀性能. 304不锈钢在CTAB改性钛酸锶薄膜光电化学保护或不保护条件下, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl+ $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl腐蚀溶液中腐蚀6 h前后的表面金相图表明, 钛酸锶薄膜具有优异的光电化学抗腐蚀性能.

关键词: 钛酸锶; 薄膜光电极; 光电化学; 腐蚀与保护; 304不锈钢

中图分类号: O646

Fabrication of SrTiO₃ Nanocrystalline Film Photoelectrode and Its Photoelectrochemical Anticorrosion Properties for Stainless Steel

BU Yu-Yu^{1,3} LI Wei-Bing^{1,*} YU Jian-Qiang^{2,*} WANG Xiu-Tong³ QI Mei-Ling¹
NIE Meng-Yan⁴ HOU Bao-Rong³

¹Faculty of Environment and Safety, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, P. R. China; ²Key Laboratory of New Fiber Materials and Modern Textile, Qingdao University 266071, Shandong Province, P. R. China; ³Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China; ⁴National Centre for Advanced Tribology at Southampton, School of Engineering Sciences, University of Southampton, Southampton, United Kingdom)

Abstract: The photoelectrochemical properties of a SrTiO₃ film coated on an indium-tin oxide (ITO) conducting glass were investigated for the anticorrosion of 304 stainless steel (304SS) under solar light illumination. The SrTiO₃ nanocrystal powders were synthesized using a sol-gel process in the absence and presence of the cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) surfactant and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was showed that the as-synthesized SrTiO₃ materials exhibit a single perovskite structure and the presence of CTAB leads to uniform particles with an average size of 90 nm. The UV-Vis diffuse reflectance analysis shows that both SrTiO₃ films that were prepared in the absence and presence of CTAB surfactant absorbs strongly in the UV region with an absorption threshold edge near 380 nm while the SrTiO₃ prepared in the presence of CTAB exhibited a stronger absorption in the UV region than those in the absence of CTAB. The photo-electrochemical anticorrosion effects of SrTiO₃ on 304 stainless steel substrates in a $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution were investigated using a

Received: June 2, 2011; Revised: June 28, 2011; Published on Web: July 15, 2011.

* Corresponding authors. YU Jian-Qiang, Email: jianqyu@qdu.edu.cn; Tel: +86-532-83780378. LI Wei-Bing, Email: lwbing@qust.edu.cn.

The project was supported by the Knowledge Innovation and Forward Position Item by Chinese Academy of Sciences and National Natural Science Foundation of China (20973097).

中国科学院知识创新工程领域前沿项目及国家自然科学基金(20973097)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

0.1 mol · L⁻¹ NaOH and 0.2 mol · L⁻¹ Na₂S hole sacrifice electrolyte solution. Metallographic images of the 304 stainless steel before and after immersion in a 0.5 mol · L⁻¹ NaCl+0.05 mol · L⁻¹ HCl solution for 6 h demonstrates that the SrTiO₃ film coated photoelectrode exhibits excellent photoelectrochemical anticorrosion performance on 304 stainless steel.

Key Words: SrTiO₃; Film photoelectrode; Photoelectrochemistry; Corrosion and protection; 304 stainless steel

1 引言

金属腐蚀给国民经济带来了巨大损失和安全隐患。¹ 电化学腐蚀是由于金属的氧化溶解和表面吸附物质(O₂、H⁺)的还原这两个半反应引起的。² 目前, 腐蚀的防护技术主要有牺牲阳极法、外加电流阴极防护法和涂层保护法等, 已经广泛应用于金属腐蚀防护工程中。³

近年来, 利用光电化学方法对金属进行防腐蚀的技术也引起人们的兴趣. 光电化学是1972年日本科学家 Fujishima 和 Honda⁴ 利用 TiO₂ 光电极在紫外光照射下将水分解为 H₂ 和 O₂ 而发现的. 三十多年来, 光电化学和光催化技术已在空气净化、水净化、自清洁、抗菌杀菌等领域得到广泛的应用。^{5,6} 上世纪九十年代, Fujishima 等⁷ 又报道了将 TiO₂ 涂覆于 304 不锈钢表面并在紫外光照射下, TiO₂ 薄膜具有抗金属腐蚀性能, 并提出了光电化学抗腐蚀防护的原理. 半导体材料吸收光子后使电子和空穴发生分离, 电子被激发到导带(CB), 如果半导体导带电势比金属自腐蚀电位更负, 那么激发到导带的电子可以注入到被保护的金属上, 使得金属电位逐渐降低, 如果体系稳定后, 金属的电位可以维持在比其自腐蚀电位更负的范围, 金属的自腐蚀电流密度见效, 从而可以减缓金属的腐蚀, 实现光电化学阴极保护. 与此同时, 空穴在空间电场作用下转移到半导体材料表面, 可以将周围吸附的水、有机物等氧化分解,⁸ 净化了导致腐蚀的环境, 也可以在一定程度上防止金属的腐蚀.

科学家们已经利用 TiO₂ 完成了对铜、不锈钢的防腐蚀保护,⁹ 并将 WO₃、CeO₂ 等^{10,11} 具有电子储存能力的半导体材料与 TiO₂ 等光催化材料复合, 可以将白天剩余的光生电荷储存起来并在夜间释放, 延长了对金属的保护时间. 近年来, Lin 等^{12,13} 将 TiO₂ 纳米线、纳米管阵列等纳米结构应用到金属的光电化学抗腐蚀保护中, 提高了对不锈钢的保护效果.

钛酸锶为 ABO₃ 钙钛矿型半导体材料, 在太阳光照射下能有效地降解污染物和分解水制氢。^{14,15} 虽

然钛酸锶的禁带宽度与 TiO₂ 相当, 均为 3.2 eV, 但它的平带电势却比 TiO₂ 的平带电势负 200 mV 左右, 理论上钛酸锶具有更为优异的光电化学抗腐蚀性能。¹⁶ 本文通过添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 表面活性剂协助的溶胶-凝胶法^{17,18} 制备了纳米级钛酸锶粉体, 并组装成薄膜光电极, 并研究了其在光照强度为 300 W 的模拟日光光源(LHX-Xe 300)照射下对 304 不锈钢的光电化学抗腐蚀性能.

2 实验部分

2.1 钛酸锶粉体的合成

将 0.01 mol 的硝酸锶(天津太茂, AR)溶解于 20 mL 去离子水和 20 mL 冰乙酸(天津博迪, AR)中, 转移到 250 mL 三口烧瓶中, 配成溶液. 将 0.01 mol 钛酸丁酯(天津瑞金特, AR)搅拌分散于 40 mL 无水乙醇(烟台三和, AR)中, 转移到 100 mL 恒压滴液漏斗中, 并逐滴滴加于上述硝酸锶溶液中, 室温搅拌, 滴加结束后, 加入 6 mL 丙三醇(天津博迪, AR), 并持续搅拌 30 min. 然后于室温静置成凝胶. 60 °C 水浴锅中干燥 24 h, 最后于马弗炉中 700 °C 的空气气氛中煅烧 2 h (升降温速度均为 5 °C · min⁻¹), 得到钛酸锶粉末. CTAB 改性的钛酸锶的制备是在上述钛酸丁酯乙醇液中加入 0.15 mol · L⁻¹ 的 CTAB 溶液 30 mL, 其它合成步骤相同.

2.2 钛酸锶薄膜电极和 304 不锈钢电极的制备

钛酸锶薄膜电极是组装于铟锡氧化物(ITO)导电玻璃片上的. 将 ITO 导电玻璃切割成 1.5 cm × 1.8 cm 的小片, 在丙酮中超声 30 min, 去离子水超声 30 min, 反复水洗, 80 °C 烘干备用. 取 0.05 g 钛酸锶粉体与 0.5 mL 去离子水混合, 并在玛瑙研钵中研磨 15 min 至匀浆状. 将 ITO 玻璃片导电面一端用透明胶带密封 0.3 cm, 预留出 1.5 cm × 1.5 cm 导电区域, 用滴管移取两滴研磨液均匀涂覆在导电玻璃上, 室温晾干, 移除透明胶带, 在马弗炉中 300 °C 处理 2 h (升降温速率均为 5 °C · min⁻¹). 将导线与裸露的导电玻璃导电部分分别用银胶, AB 胶固定并密封至绝缘.

304 不锈钢电极的制备工艺为: 将 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 304 不锈钢块在丙酮中除油洗净, 焊接一段 20 cm 的导线, 将焊接好的钢块平置于高 2 cm , 直径 2 cm 的聚乙烯树脂管中, 环氧树脂密封并留出底面, 完全固化后将底面在 400 、 600 、 800 、 1000 、 1200 目金相砂纸上逐级打磨至镜面。

2.3 钛酸锶产品的表征

通过 X 射线衍射分析仪(D/MAX-2500/PC 日本理学公司)表征了两种钛酸锶粉末的晶型结构; 通过高分辨扫描电子显微镜(JSM-6700F, 日本电子公司)表征了两种钛酸锶粉末的微观形貌、粒径大小以及钛酸锶薄膜光电极的表面形貌。采用紫外-可见漫反射光谱仪(TU-1901 北京)测试了钛酸锶纳米晶薄膜的光吸收特性。

2.4 钛酸锶纳米晶薄膜对不锈钢光电化学抗腐蚀性能的测试

图 1 为光电化学测试装置图。如图 1 所示, 整个测试装置分为腐蚀池、光电池、电化学工作站和光源四个部分。腐蚀池中腐蚀液为 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, 光电池电解液为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH+ $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂S 溶液, 中间用盐桥连接。采用三电极体系, 不锈钢和光电极并联作工作电极(WE)、Ag/AgCl 作参比电极(RE)、铂片为对电极(CE)。在常温常压下, 以光强为 300 W 的模拟日光透过 ITO 玻璃背面, 照射到钛酸锶薄膜上,¹⁹ 激发产生的电子通过 ITO 导电玻璃、导线转移到 304 不锈钢电极上, 同时在电化学工作站(Parstat 2273 Princeton Applied Research, 美国)上完成光电信号的测试。

3 结果与讨论

3.1 钛酸锶粉末的 XRD 与 SEM 表征

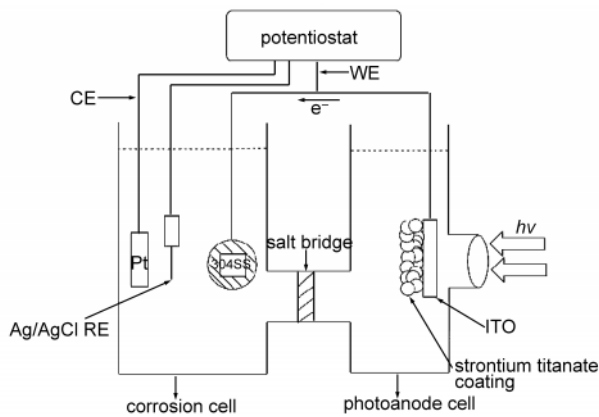


图 1 光电化学测试装置图

Fig.1 Experimental setup of the photoelectrochemical test
CE: counter electrode; RE: reference electrode; WE: working electrode

图 2 为未添加 CTAB 表面活性剂得到的钛酸锶粉末与添加 CTAB 得到的钛酸锶粉末的 XRD 图谱。与钙钛矿型钛酸锶的标准卡对照, 两条 XRD 谱线均表现出强的 ABO₃ 型钙钛矿特征衍射峰, 没有观察到 SrCO₃ 和 Sr(NO₃)₂ 的特征衍射峰, 说明在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后 SrCO₃ 和 Sr(NO₃)₂ 已经完全分解, 高温处理后得到纯度较高的钛酸锶粉体。比较图 2 中 a 和 b 谱可以发现, 添加 CTAB 合成的钛酸锶的 XRD 衍射峰较未添加 CTAB 的钛酸锶衍射峰强度更高且尖锐, 说明添加 CTAB 表面活性剂后合成的钛酸锶结晶程度与颗粒的分散效果都得到了显著的提高, 这与 SEM 图得出的结果一致。

图 3 分别为添加和未添加表面活性剂 CTAB 所合成的钛酸锶粉末及其光电极薄膜表面的 SEM 形貌图。由图 3a 可以发现钛酸锶是以层状的形式存在, 颗粒与颗粒之间存在交联, 分散不均匀。而由图 3b 可以观察到钛酸锶为大量的小颗粒组成的笼状蓬松团体, 颗粒平均粒径在 90 nm 左右。这是由于在表面活性剂 CTAB 形成的胶束作用下, 钛酸锶形成较小的分散颗粒, 经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, CTAB 被完全氧化分解, 钛酸锶颗粒即形成了笼状蓬松团体。分散性较未添加 CTAB 的钛酸锶有较大提高。从图 3c 和 3d 薄膜光电极的表面形貌图可以看出, 用两种钛酸锶粉末制备的薄膜均疏松多孔, 表面凹凸不平, 但无大块龟裂。当光电极浸入电解液后, 电解液可以渗透进入薄膜内部, 与钛酸锶晶体充分接触, 有利于提高电子-空穴对的分离转移效率。

3.2 钛酸锶粉末的紫外-可见漫反射光谱测试

图 4 为两种钛酸锶薄膜光电极的紫外-可见漫

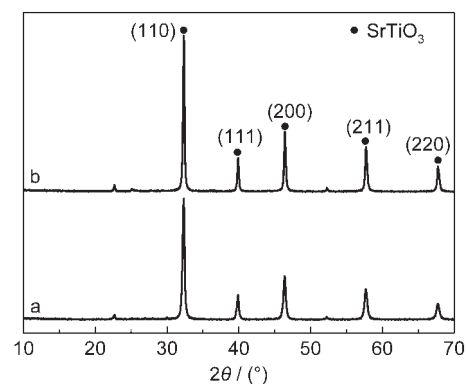


图 2 溶胶-凝胶合成过程中未添加(a)和添加(b)表面活性剂 CTAB 得到的钛酸锶粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns for SrTiO₃ powders synthesized by sol-gel processes in the absence (a) and presence (b) of CTAB surfactant

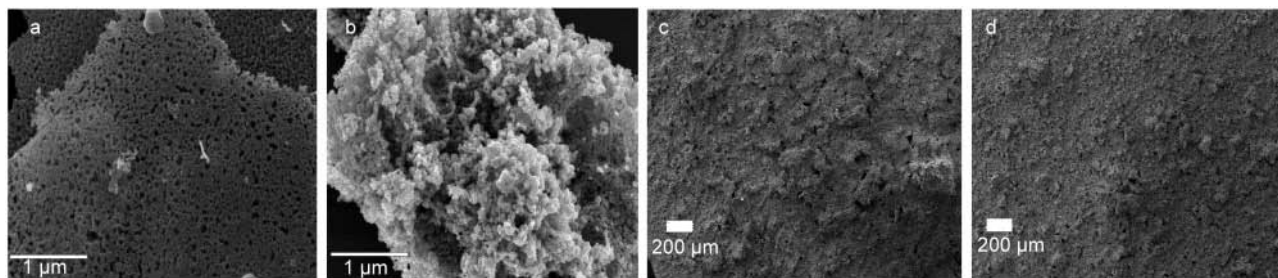


图3 溶胶-凝胶合成过程中未添加(a, c)和添加(b, d) CTAB表面活性剂得到的钛酸锶粉体及其光电极薄膜表面(c, d)的SEM图像

Fig.3 SEM images of SrTiO₃ powders synthesized by sol-gel process in the absence (a, c) and presence (b, d) of CTAB surfactant, and the photoelectrodes (c, d) fabricated with the SrTiO₃ powders

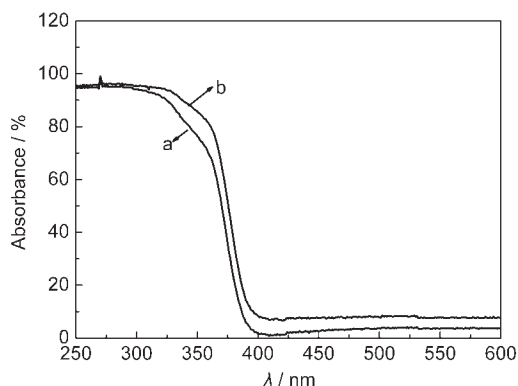


图4 采用未添加(a)和添加(b) CTAB合成得到的钛酸锶制备的薄膜电极的紫外-可见光漫反射吸收谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the films fabricated with the SrTiO₃ powders synthesized by sol-gel processes in the absence (a) and presence (b) of CTAB

反射吸收谱. 由图4a曲线可以看出, 采用未添加表面活性剂CTAB合成得到的钛酸锶粉末制备的薄膜电极的吸收边在380 nm附近, 这与钛酸锶的标准吸收边一致; 而图4b曲线显示, 由添加CTAB后得到的钛酸锶粉末制备的薄膜电极在紫外区吸收有一定的增强, 但是吸收边出现了小幅度的红移, 这可能由以下原因造成:^{20,21} 上文的SEM图片已经显示, 添加CTAB后得到的钛酸锶产物中出现了由大量小颗粒组成的笼状蓬松的团体, 当光线照射这些蓬松团体后, 可导致光在其内的反复散射, 因此, 一方面增强了钛酸锶在紫外光区的吸收, 同时部分可见光也会通过反复散射而损失掉, 这样, 表现在紫外-可见光漫反射图谱上的就是在可见光区的微吸收(如图4b曲线).

3.3 钛酸锶薄膜对304不锈钢的光电化学抗腐蚀性能

3.3.1 开路电势 OCP 的测量

图5为两种钛酸锶薄膜电极耦合304不锈钢的

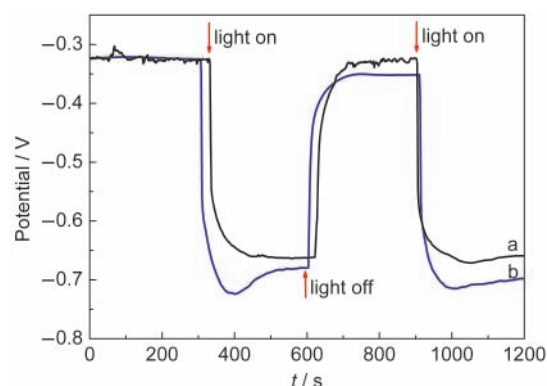


图5 采用未添加(a)和添加(b) CTAB合成得到的钛酸锶耦合304不锈钢电极的开路电势随光照变化的变化曲线

Fig.5 Open circuit potentials measured on 304 stainless steel samples coupled with photoelectrodes coated with different SrTiO₃ powders prepared in the absence (a) and presence (b) of CTAB with and without simulated solar light illumination

开路电势随光照和闭光而发生变化的曲线. 其中腐蚀池内为0.5 mol·L⁻¹ NaCl腐蚀溶液, 光电池内为0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 0.2 mol·L⁻¹ Na₂S的电解质溶液. 从图5a可以看出, 无光照的情况下持续300 s后电势稳定在-325 mV左右, 启动光源后, 电极电势迅速降低到-650 mV; 光源照射300 s后关掉光源, 开路电势又恢复到-325 mV. 重复以上步骤得到了几乎重复的结果, 这表明在光源的照射下, 钛酸锶薄膜电极迅速被激发, 发生电子-空穴分离, 电子转移到304不锈钢上, 并使其电势迅速降低, 抑制了不锈钢的自腐蚀过程, 因此对其起到了很好的光化学保护作用. 图5b曲线是在与图5a曲线同样的条件下测得的, 但薄膜电极是由添加CTAB表面活性剂得到的钛酸锶粉末制备的, 比较两曲线可以发现, 经光照射后图5b曲线的电势值从-325 mV左右降低到-700 mV左右, 这表明了经过CTAB协助合成的钛酸锶薄膜电极具有更好的光化学抗腐蚀性

能.

3.3.2 Tafel极化曲线的测定

图6为两种钛酸锶薄膜电极对304不锈钢光电化学保护的极化曲线. 不锈钢在无光照条件下的极化电势为 -141 mV (曲线a). 当不锈钢与钛酸锶薄膜电极耦合后, 极化电势降到了 -368 mV (曲线b), 光照后极化电势分别降低到 -708 和 -735 mV (曲线c). 以上结果表明, 光激发产生的电子转移到不锈钢电极上, 使得不锈钢电极的电势降低, 不锈钢在与钛酸锶薄膜电极组成的电池组中作为阴极而被保护. 以CTAB协助合成的钛酸锶薄膜电极比普通钛酸锶电极上得到的光照极化电势更负, 说明通过CTAB协助合成的钛酸锶薄膜对304不锈钢具有更好的光电化学抗腐蚀性能.

而且, 比较三种状态下得到的不锈钢的极化曲线, 可以发现: 从304不锈钢电极本身, 到暗态下与光电极耦合的不锈钢电极, 再到光照激发保护下的

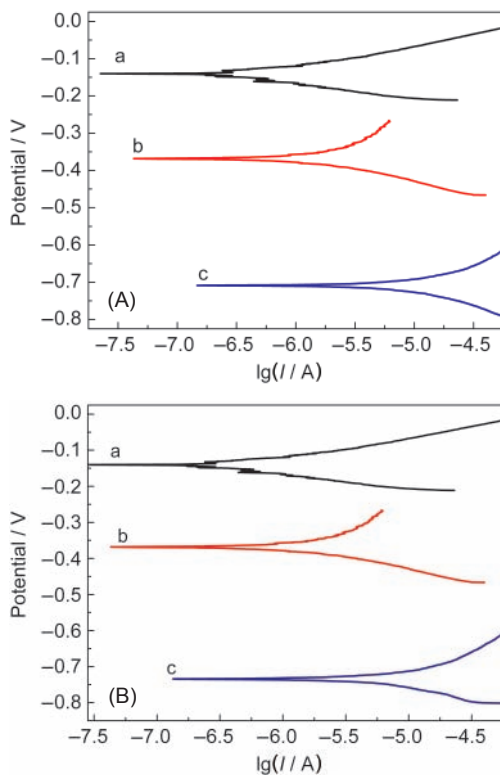


图6 未添加(A)和添加(B)CTAB制得的钛酸锶薄膜耦合304不锈钢后测得的极化曲线

Fig.6 Polarization curves for 304 stainless steels coupled with photoelectrodes coated with SrTiO_3 powders prepared in the absence (A) and presence (B) of CTAB surfactant

(a) 304 stainless steel only in dark; (b) 304 stainless steel coupled with photoelectrode in dark; (c) 304 stainless steel coupled with photoelectrode under illumination

不锈钢电极, 其极化电流依次逐渐增大. 这是由于光电极导带电势比不锈钢自腐蚀电位更负, 所以将其耦合置于电解液中后, 光电极上的电子会转移到不锈钢电极上, 不仅导致不锈钢电极电势变负, 而且加速不锈钢/电解液界面的电子转移, 因此表现为极化电流的依次增强. 启动光源开始光照后, 大量激发到钛酸锶导带的电子注入不锈钢电极, 进一步增强了不锈钢/电解液界面的电子转移速率, 从而对不锈钢的光致阴极保护电流增加.

3.3.3 $J-t$ 曲线的测定

图7示出了两种钛酸锶薄膜电极的时间电流曲线. 测试在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行, 经过5次的开闭光循环进行, 得到了两种膜的光激发电流密度, 未添加CTAB的钛酸锶薄膜的光激发电流密度为 $8.75\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (见图7a), 添加CTAB的钛酸锶薄膜光激发电流密度为 $25.0\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (见图7b). 结果表明, 通过CTAB改性后的钛酸锶薄膜具有相当于未添加CTAB的钛酸锶薄膜3倍的光电流密度. 光电流增大的原因可能是添加CTAB后, 钛酸锶形貌转变为笼状蓬松状, 这有利于电解液的渗透, 形成与钛酸锶纳米电极的充分接触, 提高了电子-空穴分离效率, 同时结晶度的提升也有可能增大了材料的光电转换效率.

3.3.4 CTAB协助合成钛酸锶电极对处于不同酸浓度腐蚀介质中304不锈钢保护情况

考虑CTAB协助合成的钛酸锶光电极在光激发条件下可以将置于 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$ 腐蚀溶液中的304不锈钢电位负移接近 400 mV (见图8a), 我们逐渐增加腐蚀溶液的盐酸浓度, 当腐蚀溶液中盐酸浓

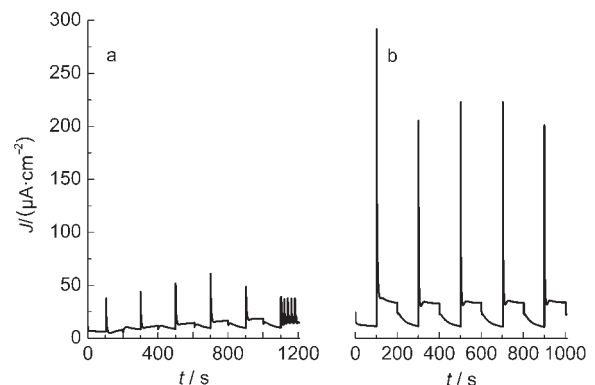


图7 未添加(a)和添加(b)CTAB制得的钛酸锶薄膜在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解质中电流密度随时间的变化曲线

Fig.7 $J-t$ curves measured in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte for photoelectrodes fabricated with SrTiO_3 prepared without (a) and with (b) CTAB surfactants

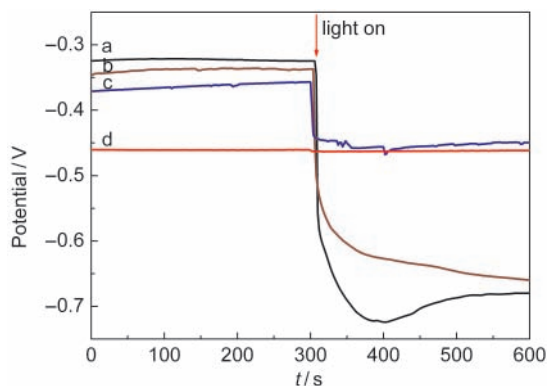


图8 钛酸锶光电极与304不锈钢耦合后在不同酸浓度腐蚀介质中光致开路电势曲线

Fig.8 Photoinduced open circuit potential (OCP) curve of CTAB assisted SrTiO_3 photoelectrode coupled with 304 stainless steel in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl and different acid concentrations as corrosion electrolyte

(a) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, (b) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, (c) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, (d) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl

度增加到 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在光照条件下仍然可以将不锈钢电位负移 100 mV 左右(见图 8c), 但继续增大盐酸浓度到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 我们发现光照条件下, 不锈钢电位并不发生负移而是稳定在 -460 mV 左右(见图 8d), 说明在此腐蚀条件下, 光电极已经失去对不锈钢的保护作用。

3.3.5 腐蚀的金相图

图 9 是 304 不锈钢电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 6 h 后的金相图. 其中, 图 9a 为不锈钢电极在腐蚀之前的图片, 图 9b 为该电极在盐酸溶液中浸泡 6 h 后的图像, 可以看出表面大面积严重腐蚀, 点蚀现象严重. 图 9c 为不锈钢电极与 SrTiO_3 薄膜连接, 但 SrTiO_3 薄膜处于暗态未接受光照的表面形貌图. 可以看出, 表面也有较大的腐蚀发生, 点蚀现象也比较明显. 图 9d 为不锈钢电极与 SrTiO_3 薄膜连接而且在氙灯光源照射下的表面形貌图. 与未连接 SrTiO_3 薄膜的不锈钢电极相比, 腐蚀明显减轻, 金属表面几乎没有蚀斑出现. 这说明不锈钢电极表面的确受到保护, 且在强酸性介质中也具有一定的保护能力。

4 结论

通过 CTAB 协助的溶胶-凝胶法合成的钛酸锶粉体为 ABO_3 钙钛矿单晶, 平均粒径在 90 nm 左右. 该材料由大量分散良好的纳米级钛酸锶颗粒组成了笼状蓬松团体, 改善了传统溶胶-凝胶法得到钛酸

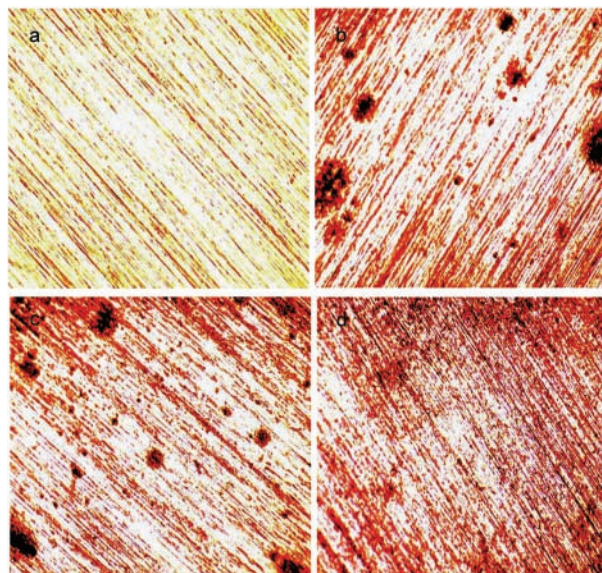


图9 304 不锈钢(304SS)电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 6 h 后的金相图

Fig.9 Metallographic images of 304 stainless steels (304SS) after immersion in the solution of $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl for 6 h

(a) 304SS sample before immersion; (b) 304SS sample after immersion for 6 h; (c) 304SS sample coupled with photoelectrode after immersion for 6 h in the dark; (d) 304SS sample coupled with photoelectrode after immersion for 6 h under light illumination

锶形貌, 材料在紫外光区表现出良好的吸收能力. CTAB 协助合成的钛酸锶光电极在 300 W 模拟日光照射下可以将置于 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 腐蚀溶液中的 304 不锈钢电位负移接近 400 mV, 比同条件下测得的钛酸锶光电极多负移 50 mV 左右, 光激发电流密度为 $25.0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 为同等条件下钛酸锶光电极的 3 倍. 提高腐蚀介质的酸浓度到 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, CTAB 协助合成的钛酸锶光电极在 300 W 模拟日光照射下依然可以将 304 不锈钢电位负移 100 mV 左右, 腐蚀 6 h 前后的不锈钢表面金相图证明确实存在保护效果. 当酸浓度增加到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, CTAB 协助合成的钛酸锶光电极在光照条件下失去了对碳钢的保护能力。

References

- (1) Koch, G. H. *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. CC Technologies International, Inc.: United States, 2002; pp 1–34.
- (2) Cao, C. N. *The Principle of Corrosion Electrochemistry*, 2nd ed.; Chemical Industry Press: Beijing, 2003; pp 1–20. [曹楚南. 腐蚀电化学原理. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1–20]
- (3) Baeckmann, W. V.; Schwenk, W.; Prinz, W. *Handbuch des*

- Kathodischen Korrosionsschutzes*; Chemical Industry Press: Beijing, 2005; pp 113–233; Translated by Fu, S. X.; Wang, X. N. [Baeckmann, W. V.; Schwenk, W.; Prin., W. 阴极保护手册. 胡士信, 王向农, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 113–233.]
- (4) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, B37.
- (5) Fujishima, A.; Zhang, X. T. *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 750.
- (6) Kazuhito, K.; Fujishima, A. *Summary Diagram of Photocatalytic*; Science Press: Beijing, 2003; pp 153–271; Translated by Qiu, J. R.; Zhu, C. S. [Kazuhito, K.; Fujishima, A. 图解光催化技术大全. 邱建荣, 朱从善, 译. 北京: 科学出版社, 2003: 153–271]
- (7) Ohko, K.; Fujishima, A. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (1), 24–28.
- (8) Leng, W. H.; Liu, D. P.; Cheng, X. F.; Zhu, W. C.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Acta Metall. Sin.* **2007**, *43* (7), 764. [冷文华, 刘东坡, 程小芳, 朱文彩, 张鉴清, 曹楚南. 金属学报, **2007**, *43* (7), 764]
- (9) Yuan, J.; Tsujikawa, S. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (10), 3444.
- (10) Park, H.; Kim, K. Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4775.
- (11) Tetsu, T.; Shuichi, S. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2838.
- (12) Zhu, Y. F.; Du, R. G.; Li, J.; Qi, H. Q.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (9), 2349. [朱燕峰, 杜荣归, 李静, 漆海清, 林昌健. 物理化学学报, **2010**, *26* (9), 2349]
- (13) Lin, Z. Q.; Lai, K. Y.; Hu, R. G.; Li, J.; Du, R. G.; Lin, C. J. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 8717.
- (14) Li, J.; Yun, H.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23* (12), 1886. [李静, 云虹, 林昌健. 物理化学学报, **2007**, *23* (12), 1886]
- (15) Masahiro, M.; Akira, N.; Toshiya, W.; Kazuhito, H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2812.
- (16) Yang, L. L.; Xie, Y. L. *J. Power Sources* **2008**, *183*, 710.
- (17) Ohko, Y.; Saitoh, S.; Tatsuma, T.; Fujisima, A. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5* (2), B9.
- (18) Tarawipa, P.; Thammanoon, S.; Susumu, Y. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2008**, *287*, 70.
- (19) Wang, X. W.; Zhang, Z. Y.; Zhou, S. X. *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, *86*, 29.
- (20) Lindquist, S. E.; Finnstrom, B.; Tegner, L. *J. Electrochem Soc.* **1983**, *130*, 351.
- (21) Dong, X.; Tao, J.; Li, Y. Y.; Wang, T.; Zhu, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (9), 1874. [董祥, 陶杰, 李莹滢, 汪涛, 朱宏. 物理化学学报, **2009**, *25* (9), 1874]
- (22) Fujita, K.; Konishi, J.; Nakanishi, K. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7* (6), 511.