

# 纳米 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料对 304 不锈钢的光生阴极保护行为

张亮<sup>1</sup>, 陈胜利<sup>1</sup>, 王秀通<sup>2</sup>, 宋积文<sup>1</sup>, 王润<sup>1</sup>, 王在峰<sup>1</sup>

(1. 中海油信息科技有限公司北京分公司, 北京 100027;

2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

**摘 要:** 目的 研究纳米 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料对 304 不锈钢的光生阴极保护行为。方法 采用阳极氧化法制备二氧化钛纳米管, 通过循环伏安沉积法在纳米管上进行 CdTe 修饰。应用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等测试方法对比纯 TiO<sub>2</sub> 与 CdTe/TiO<sub>2</sub> 的表面形貌与晶相特征。结合开路电位 (OCP)、光电流密度-时间曲线 ( $J-t$ )、Tafel 极化曲线等电化学方法, 研究复合材料的光电转化性能及其对 304 不锈钢的阴极保护行为。结果 在光照条件下, 耦合 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料的 304 不锈钢的开路电位从初始的 -190 mV 负移至 -730 mV, 光电流密度可达 0.15 mA/cm<sup>2</sup>, 闭光后, 开路电位上升至 -350 mV, 仍然具有保护作用, 说明制备的纳米 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料具有储存电子的能力。结论 在可见光照射下, 与纯二氧化钛相比, 制备的 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料对 304 不锈钢的阴极保护性能显著提高, 且在闭光状态下仍能维持对不锈钢的保护, 对不锈钢起到一定的延时保护效果。

**关键词:** 光生阴极保护; 纳米 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料; 腐蚀; 不锈钢; 电化学

中图分类号: TG174.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)07-0080-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.014

## Nano-CdTe/TiO<sub>2</sub> Composite Material for Photogenerated Cathodic Protection of 304 Stainless Steel

ZHANG Liang<sup>1</sup>, CHEN Sheng-li<sup>1</sup>, WANG Xiu-tong<sup>2</sup>, SONG Ji-wen<sup>1</sup>, WANG Run<sup>1</sup>, WANG Zai-feng<sup>1</sup>

(1. China National Offshore Oil Information Technology Beijing Branch, Beijing 100027, China;

2. Institutes of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study nano-CdTe/TiO<sub>2</sub> composite material for photogenerated cathodic protection of 304 stainless steel. **Methods** TiO<sub>2</sub> nanotubes were fabricated by anode oxidation method, and the CdTe deposition was prepared in the nanotubes by potentiodynamic deposition. By changing the acidity of the electrolyte, CdTe/TiO<sub>2</sub> composites with the best optical properties were obtained. Scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD) test were used to observe the surface morphology and phase characteristics of the composite materials. Using open circuit potential (OCP), amperometric  $J-t$  curve, tafel polarization curve and other electrochemical methods, the cathodic protection of 304 stainless steel was investigated.

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-03-11

Received: 2016-01-22; Revised: 2016-03-11

作者简介: 张亮 (1989—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

**Biography:** ZHANG Liang (1989—), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: corrosion and protection of metals.

**Results** Under the visible light illumination, the open circuit potential of 304 stainless steel connected with the composite material could shift from  $-190$  mV to  $-730$  mV. The photocurrent density could reach  $0.15$  mA/cm<sup>2</sup>, after the light was turned off, the OCP of 304 kept  $-350$  mV, which was lower than its corrosion potential. It indicated that the composite material was capable of electron storage. **Conclusion** The cathodic protection performance of CdTe/TiO<sub>2</sub> composite material was significantly improved compared with pure TiO<sub>2</sub> in the visible range. And it could maintain the protection of stainless steel in dark environment. Comparing with TiO<sub>2</sub>, this material had the captivity of prolonging protection of the 304 stainless steel.

**KEY WORDS:** photogenerated cathodic protection; nano-CdTe/TiO<sub>2</sub> composite material; corrosion; stainless steel; electrochemistry

近年来,随着腐蚀防护技术的日益提高,光生阴极保护技术已经被越来越多的学者所关注<sup>[1-5]</sup>。这项技术首次由 Yuan 和 Tsujikawa<sup>[6-7]</sup>提出,主要是利用光电材料在光照下激发电子,并向被保护金属传递,金属表面电子密度增加,处于阴极保护状态。该技术与传统的阴极保护技术相比,具有无污染、低成本、可持续等特点,是一项极具潜力的金属防腐技术。目前,该技术中光电材料的选择大多采用光催化性能良好的 TiO<sub>2</sub><sup>[8-11]</sup>,但由于 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度(3.2 eV)所限,只能在紫外光范围内才能发生光电反应,并且光电转化率较低,所以如何提高 TiO<sub>2</sub> 的光电性能以及生成新型高效的复合光电材料成为人们研究的重点。研究人员已对 TiO<sub>2</sub> 进行 Fe<sup>[12]</sup>、N<sup>[13]</sup>、F<sup>[14]</sup>、WO<sub>3</sub><sup>[15]</sup>、CdSe<sup>[16]</sup>、ZnSe<sup>[17]</sup> 等材料的掺杂并收到了明显的效果,使 TiO<sub>2</sub> 的光电转化能力得到显著提高。本文在 CdSe/TiO<sub>2</sub> 复合材料对 304 不锈钢光生阴极保护效果<sup>[16]</sup>的基础上,对 TiO<sub>2</sub> 进行 CdTe 修饰,以提升光生阴极保护性能。由于 CdTe 与 CdSe 性能相似,用循环伏安法在 TiO<sub>2</sub> 上进行 CdTe 修饰,获得新型纳米 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料,探索其光电化学性能以提高纯 TiO<sub>2</sub> 对 304 不锈钢的光生阴极保护性能。

由于 CdTe 具有理想的禁带宽度(1.5 eV),其光谱响应与太阳光谱非常匹配,在可见光范围内拥有较高的吸光系数<sup>[18-20]</sup>,从而使得 CdTe 对太阳光具有较高的光电转换效率,是理想的二氧化钛掺杂材料,广泛应用于太阳能电池中。本文主要研究表面修饰 CdTe 对二氧化钛光生阴极保护性能的影响,采用阳极氧化法制备二氧化钛纳米管,再通过循环伏安法沉积 CdTe 于二氧化钛纳米管上。通过对纯二氧化钛和复合材料进行一系列电化学试验对比,分析修饰前后两种材料对 304 不锈钢的光生阴极保护性能。

## 1 实验

### 1.1 二氧化钛纳米管的制备

选取纯度 99.6% 的工业钛板(1 cm×1.5 cm),使用 400 目、800 目、2000 目的砂纸进行逐级打磨,直至无划痕为止,再用丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声清洗。以铂片为对电极,处理后的钛片为阳极,以 0.22 g NH<sub>4</sub>F+4 mL H<sub>2</sub>O+40 mL 乙二醇溶液作为电解质,在 20 V 的恒电位条件下阳极氧化 1 h。将所得材料用去离子水冲洗后,置于 450 °C 的马弗炉中灼烧 2 h,待用。

### 1.2 CdTe 沉积修饰二氧化钛纳米管

使用 CHI760C 工作站对所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行 CdTe 修饰,将 0.39 g TeO<sub>2</sub>、4.16 g CdSO<sub>4</sub> 和 20 mL HCl 混入 200 mL 蒸馏水中,利用传统三电极体系,采用循环伏安法对 TiO<sub>2</sub> 进行目标阴阳离子的沉积。将扫描电位调至  $-0.5 \sim -1.1$  V,扫描速率为 30 mV/s,扫描 25 圈。将修饰后的纳米材料置于马弗炉中,以 5 °C/min 的速率升温,在 300 °C 下煅烧 1 h 后,以 2 °C/min 的速率降至室温,可得 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合光电极。

### 1.3 纳米复合材料性能测试与电化学分析

TiO<sub>2</sub> 纳米管和 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料的纳米表征由 JSM-6700 F 高倍电子扫描电子显微镜(SEM, 日本电子公司)获得,两者的晶型结构由 D8 ADVANCE X-射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker-AXS 公司)测得。

## 1.4 电化学分析测试

电化学分析测试装置是由电解池和光解池组成的双电解池联用体系,如图 1 所示。光解池选用 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液作为电解质,电解池以 3.5% (质量分数)  $\text{NaCl}$  溶液作为腐蚀介质溶液。电解池采用传统三电极体系,铂片为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,304 不锈钢为工作电极,双电解池中间以 1.0 mol/L 的琼脂盐桥连接。将  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  复合材料置于光解池中,用导线将其与工作电极相连,光源为 300 W 高压汞灯,照射波长大于 400 nm 的可见光。使用 Solartron1287+1260 电化学工作站进行相关电化学数据的测试与分析。

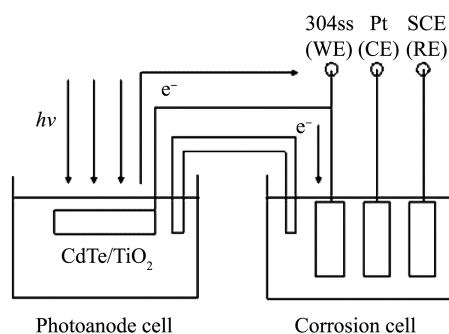


图 1 光生阴极保护电化学测试装置

Fig.1 Experimental setup of the electrochemical cell for photogenerated cathodic protection

## 2 结果与分析

### 2.1 二氧化钛与其复合材料的形貌及成分分析

#### 2.1.1 扫描电镜形貌分析

图 2a 为二氧化钛阳极氧化 2 h 后,所得 SEM 形貌图,图 2b 为在二氧化钛纳米管上沉积 CdTe 后的 SEM 图。比较可得,电化学沉积的 CdTe 主要分布在纳米管的内壁和管口处。由于  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列具有独特的一维电子转移结构和巨大的比表面积,所形成的界面电场可以有效分离  $\text{e}^-$ - $\text{h}^+$  对,减少  $\text{e}^-$ - $\text{h}^+$  对的复合<sup>[21-22]</sup>。碲化镉在纳米管上充分接触,掺杂效果较好,通过对比可以发现,修饰 CdTe 后,纳米管的基本形貌并没有发生变化,纳米管口处有一定的向外扩张趋势,这种趋势更有利于最大面积地吸收光能,提高光电转化性能。

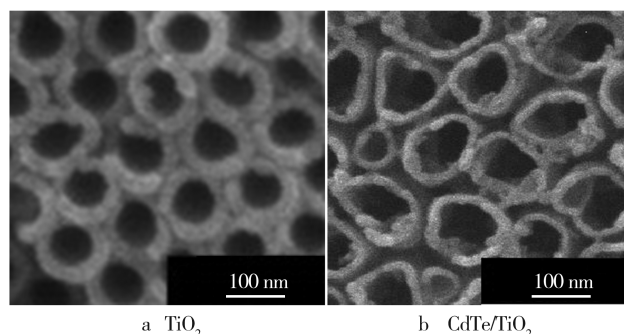


图 2  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  纳米管阵列 SEM 图

Fig.2 SEM images of  $\text{TiO}_2$  (a) and  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  (b) nanotube array

#### 2.1.2 X 射线衍射分析

$\text{TiO}_2$  与  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  复合材料 XRD 图谱见图 3。根据 JCPDS 21-1272 可以得出,  $\text{TiO}_2$  在 (101)、(004)、(213) 等处均为锐钛矿相。从图 3 可以看出, CdTe 的沉积基本没有影响  $\text{TiO}_2$  纳米管的晶型, 其中 (111)、(220) 和 (311) 晶面均为 CdTe 立方闪锌矿多晶结构, 晶型结构较完整。

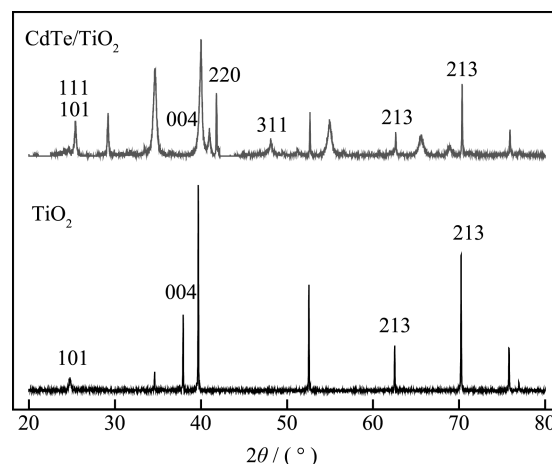


图 3  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  纳米管阵列 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  nanotube array

### 2.2 $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$ 复合材料光生阴极保护性能

#### 2.2.1 开路电位测试

图 4 为 304 不锈钢电极分别耦合纯  $\text{TiO}_2$  与  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  复合材料在开闭光条件下的开路电位曲线图。可以看出, 连接纯  $\text{TiO}_2$  的电极在开光条件下, 开路电位会下降至 -300 mV 左右; 在暗态条件下, 电位会迅速回升至初始值。而连接  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$  的电极在开光条件下会出现更加明显的开路降; 在闭光条件下, 电位上升, 但仍在保护电位范围之内; 当再次开光后, 电极电位可达 -700 mV 左右。这说明此复合材料具有较好的光稳定性。由于 CdTe 的

沉积, TiO<sub>2</sub> 的光电性能大幅提升, 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 阴极保护性能有明显的提升。从以上分析可以得出, 表面修饰 CdTe 的 TiO<sub>2</sub> 光生阴极保护效果明显增强, 且当光照消失后, 复合材料仍具有一定的储能作用。

由于 CdTe 的导带范围较大, 在可见光的照射下, 由光激发的电子会从 CdTe 导带迁移至 TiO<sub>2</sub> 导带, 然后进入不锈钢电极, 而光生空穴则在 CdTe 上聚集, 从而实现了光生电子空穴对的分离。当流经不锈钢电极的电子达到一定数量后, 被保护电极的电位会从腐蚀区向热力学稳定区偏移, 最终处于被保护状态。另一方面, 一部分光生电子与电解质中的溶解氧结合生成 OH, 使得电解质中的 O<sub>2</sub>/OH 电势高于复合材料的电势, 从而使之具有储存电子的能力, 所以避光后, 不锈钢依然能维持被保护的状态。

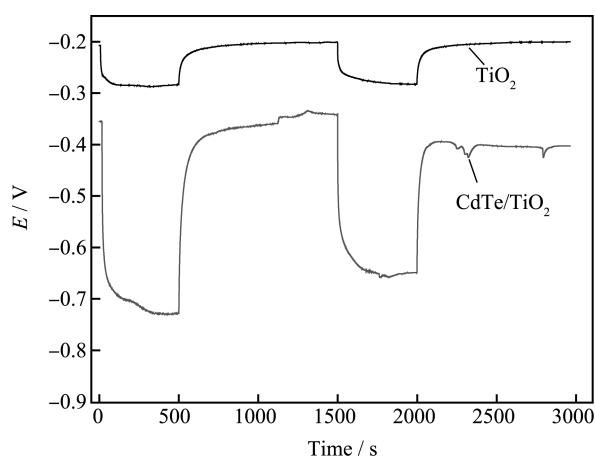


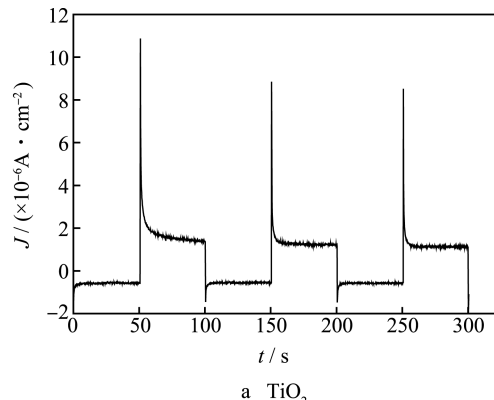
图 4 TiO<sub>2</sub> 和 CdTe/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列开路电位

Fig.4 Open circuit potentials of TiO<sub>2</sub> and CdTe/TiO<sub>2</sub> nanotube array

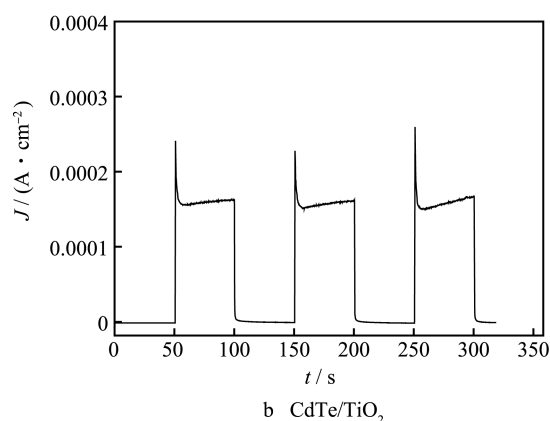
## 2.2.2 光电流密度-时间曲线

图 5 为 TiO<sub>2</sub> 与 CdTe/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的光电流密度-时间曲线, 测试装置为传统三电极体系, 介质为 0.1 mol/L NaSO<sub>4</sub> 溶液。光电流密度-时间曲线能直接反映出材料的光电转化性能, 转化性能越高, 说明产生的电子越多, 从而能更好地沿外电路传递给被保护金属。测试中以 500 s 为时间间隔开闭光源, 可以看出在光照条件下, 纯二氧化钛的光电流密度相对较小, 主要是由于纯二氧化钛对可见光的吸收有限。而 CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料在可见光照下会出现较高的光响应值, 光电流达到 0.15 mA, 远高于没有修饰的二氧化钛产生的光电流。通过对比可知, CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料的吸光范围更广, 能产生更大的光电流并传输给被保护金属, 使得阴极

保护性能显著提高, 这与上述不锈钢开路电位测试结果一致。



a TiO<sub>2</sub>



b CdTe/TiO<sub>2</sub>

图 5 TiO<sub>2</sub> 和 CdTe/TiO<sub>2</sub> 纳米管电极的光电流密度-时间曲线  
Fig.5 Photocurrent density-time curves of TiO<sub>2</sub> and CdTe/TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes

## 2.2.3 Tafel 极化曲线

图 6 为二氧化钛和复合材料与 304 不锈钢耦合后在光照下的 Tafel 极化曲线。在开光条件下, 耦连纯二氧化钛的 304 不锈钢腐蚀电位为 -305 mV, 而连接 CdTe/TiO<sub>2</sub> 光电极时, 腐蚀电位出现较大的负移, 所产生的电流密度高于纯二氧化钛。通过对

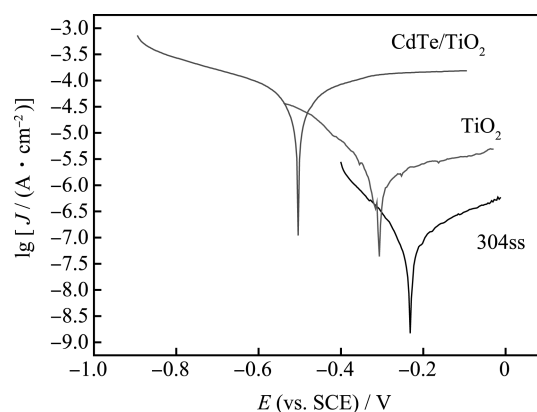


图 6 304 不锈钢及耦连 TiO<sub>2</sub>、CdTe/TiO<sub>2</sub> 复合材料时的极化曲线

Fig.6 The polarization curves of 304 stainless steel, TiO<sub>2</sub> and CdTe/TiO<sub>2</sub> composite materials

比极化曲线可以看出,在开光状态下,两种材料都会对304不锈钢起到保护作用,而复合材料的光电化学性能明显优于纯 $\text{TiO}_2$ ,对工作电极的阴极保护效果更显著。

### 3 结论

1) 本研究采用阳极氧化法制备 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列,通过循环伏安法在其表面进行 $\text{CdTe}$ 的沉积,制备成新型的 $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$ 复合纳米材料。根据SEM和XRD衍射图谱分析可以看出,复合材料具有良好的表面形貌和晶型特征。

2) 通过复合材料与纯二氧化钛进行电化学测试对比,可以看出沉积有 $\text{CdTe}$ 的 $\text{TiO}_2$ 的光生阴极保护性能明显增强,由于 $\text{CdTe}$ 的存在,使得 $\text{TiO}_2$ 光吸收范围扩展至可见光。在光照条件下,复合材料有明显的光响应,对304不锈钢电极具有良好的保护效果;在暗态条件下,复合材料具有储存电子的能力,对不锈钢电极有一定的延迟保护效果。

### 参考文献

- [1] SHEN Guang-xia, CHEN Yi-cong, LIN Chang-jian. Corrosion Protection of 316L Stainless Steel by a  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle Coating Prepared by Sol-Gel Method[J]. Thin Solid Films, 2005, 489(1/2): 130—136.
- [2] YOSHIHISAO, SHUICHI S, TETSU T, et al. Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-cleaning Effects of a  $\text{TiO}_2$  Coating for Type 304 Stainless Steel[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(1): B24—B28.
- [3] LI Hong-yi, BAI Xin-de, LING Yun-han, et al. Fabrication of Titania Nanotubes as Cathode Protection for Stainless Steel[J]. Electrochem Solid-state Lett, 2006, 9(5): B28—B31.
- [4] FUJISAWA R, TSUJIKAWA S. Photo-protection of 304 Stainless Steel with  $\text{TiO}_2$  Coating[J]. Mater Sci Forum, 1995, 185—188: 1075—1082.
- [5] LEI Cai-xia, FENG Zu-de, ZHOU Han. Effect of Liquid-phase-deposited Parameters on the Photogenerated Cathodic Protection Properties of  $\text{TiO}_2$  Films[J]. J Alloys Compd, 2012, 542: 164—169.
- [6] YUAN Jiang-nan, SHIGEO T. Characterization of Sol-Gel Derived  $\text{TiO}_2$  Coatings and Their Photoeffects on Copper Substrates[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(10): 3444—3450.
- [7] YUAN Jiang-nan, SHIGEO T. Photopotentials of Copper Coated with  $\text{TiO}_2$  by Sol-Gel Method[J]. Corros Eng, 1994, 43(8): 433—440.
- [8] 刘志强, 李先国, 冯丽娟. 二氧化钛薄膜的改性技术研究进展[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 9—11.  
LIU Zhi-qiang, LI Xian-guo, FENG Li-juan. Progress in Modification of  $\text{TiO}_2$  Thin Films[J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 9—11.
- [9] 成晓玲, 胡社军, 匡同春, 等. 纳米二氧化钛薄膜制备研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 1—5.  
CHENG Xiao-ling, HU She-jun, KUANG Tong-chun. Research Progress in Preparation of the Nano  $\text{TiO}_2$  Thin Films[J]. Surface Technology, 2005, 34(4): 1—5.
- [10] KIM S, HONG S. Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compound in Air Using Thin Film  $\text{TiO}_2$  Photo-catalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2002, 15: 305—315.
- [11] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides[J]. Science, 2001, 293: 269—271.
- [12] 李静, 云虹, 林昌健. 铁掺杂  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays as a Photoanode for Cathodic Protection of Stainless Steel[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2007, 23(12): 1886—1892.
- [13] LI Jing, LIN Chang-jian, LAI Yue-kun, et al. Photogenerated Cathodic Protection of Flower-like, Nanostructured, N-doped  $\text{TiO}_2$  Film on Stainless Steel[J]. Surf Coat Technol, 2010, 205: 557—564.
- [14] LEI Cai-xia, FENG Zu-de, ZHOU Han. Visible-light-driven Photogenerated Cathodic Protection of Stainless Steel by Liquid-phase-deposited  $\text{TiO}_2$  Films[J]. Electrochim Acta, 2012, 68: 134—140.
- [15] HYUNWOONG P, AYOUNG B, TAEHWA J, et al. Photo-chargeable and Dischargeable  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  Heterojunction Electrodes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115: 74—80.
- [16] 张亮, 王秀通, 李红, 等.  $\text{CdSe}-\text{TiO}_2$  复合材料对304不锈钢的光生阴极保护性能[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(3): 258—262.  
ZHANG Liang, WANG Xiu-tong, LI Hong, et al. Photogenerated Cathodic Protection Properties of  $\text{CdSe}-\text{TiO}_2$  Composite Material on 304 Stainless Steel[J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(3): 258—262.
- [17] ZHANG Liang, WANG Xiu-tong, LIU Fu-guo, et al. Photogenerated Cathodic Protection of 304ss by  $\text{ZnSe}/\text{TiO}_2$  NTs under Visible Light[J]. Materials Letters, 2015, 143: 116—119.
- [18] BEACH J D, MCCANDLESS B E. Materials Challenges for  $\text{CdTe}$  and  $\text{CuInSe}_2$  Photovoltaics [J]. MRS Bulletin, 2007, 32(3): 225—229.
- [19] BIRKMIER R W, ESER E. Polycrystalline Thin Film Solar Cells Present Status and Future Potential[J]. Annual Review of Materials Research, 1997, 27: 625—653.
- [20] CHU T L, CHU S S. Thin Film II-VI Photovoltaics[J]. Solid-state Electronics, 1995, 38(3): 533—549.
- [21] ZHANG Yan, BU Yu-yu, YU Jian-qiang, et al. Highly Efficient Photoelectrochemical Performance of  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Nanotube Array Thin Film[J]. J Nanopart Res, 2013, 15(6): 1115—1122.
- [22] FRANCISCO F S, BAREA E M, BISQUERT J, et al. High Carrier Density and Capacitance in  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays Induced by Electrochemical Doping[J]. Journal of the American Society, 2008, 130 (34): 11312—11316.