

## 溶胶-凝胶法制备改性TiO<sub>2</sub>纳米薄膜及其防腐蚀性能

朱燕峰 张娟 张义永 丁敏 漆海清 杜荣归\* 林昌健

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用溶胶-凝胶法和浸渍提拉技术在316L不锈钢表面分别制备TiO<sub>2</sub>纳米膜和B-Fe-Ce改性的TiO<sub>2</sub>纳米膜. 采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、原子力显微镜(AFM)、拉曼光谱法和能量分散谱(EDS)对薄膜进行表征, 通过电化学阻抗谱(EIS)和动电位阳极极化曲线的测试考察薄膜的耐蚀性及对不锈钢的保护性能. 结果表明: 两种纳米薄膜均含锐钛矿型的TiO<sub>2</sub>纳米颗粒, 纯TiO<sub>2</sub>纳米膜与改性后的纳米膜中颗粒直径分别约为15和10 nm. TiO<sub>2</sub>/316L不锈钢和B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L不锈钢膜电极浸泡在0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl溶液后, 后者的电化学反应电阻较大, 动电位阳极极化曲线的稳定钝化区较宽, 击穿电位更高, 说明改性的纳米膜的耐蚀性及其保护性能更好.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>纳米膜; 溶胶-凝胶法; 316L不锈钢; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646

## Anticorrosion Properties of Modified Nano-TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Sol-Gel Method

ZHU Yan-Feng ZHANG Juan ZHANG Yi-Yong DING Min QI Hai-Qing  
DU Rong-Gui\* LIN Chang-Jian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> and B-Fe-Ce-modified TiO<sub>2</sub> films were synthesized on the surfaces of 316L stainless steel (316L SS) substrates using a sol-gel and dip-coating method. The properties of the films were characterized by field emission scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy and energy dispersive spectrometry. The corrosion resistance of the films and their ability to protect stainless steel were investigated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves. Both TiO<sub>2</sub> and B-Fe-Ce-modified TiO<sub>2</sub> films were composed of anatase nanoparticles about 15 and 10 nm in diameter, respectively. Impedance spectra of the stainless steel substrates coated TiO<sub>2</sub> films contained semicircles for capacitive reactance in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution, but the charge transfer resistance of the B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS electrode was higher than that of the TiO<sub>2</sub>/316L SS electrode. The potentiodynamic anodic polarization curve of the B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS electrode showed a larger stable passive region and a higher breakdown potential than the TiO<sub>2</sub>/316L SS electrode, indicating that the modified film had better corrosion resistance and protective properties for 316L SS.

**Key Words:** Nano-TiO<sub>2</sub> film; Sol-gel method; 316L stainless steel; Electrochemical impedance spectroscopy

Received: August 22, 2011; Revised: December 9, 2011; Published on Web: December 16, 2011.

\*Corresponding author. Email: rgdu@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189192.

The project was supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2009AA03Z327) and National Natural Science Foundation of China (21073151, 21173177).

国家高技术研究发展计划项目(863) (2009AA03Z327)和国家自然科学基金(21073151和21173177)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

## 1 引言

金属材料的腐蚀问题普遍存在于国民经济的各个领域,造成了巨大的经济损失和危害,腐蚀控制一直是艰巨和重要的任务.<sup>1,2</sup>在金属表面形成或施加保护性覆盖层(涂层)是防止或控制金属腐蚀的最重要和常用的方法.这种方法具有较好的可操作性,较高的性价比,以及较低的施工运作成本.<sup>3</sup>在过去的十几年中,含铬的混合涂层广泛用于金属的腐蚀防护,但由于铬的高毒性和随之引发的环境危害,许多国家已经严格限制了铬的使用.为此,人们开始寻找含铬涂层的替代品.<sup>3-5</sup>比较有效的方法是在被保护基体的表面涂覆陶瓷混合涂层,如过渡金属氧化物、氮化物、碳化物或硅化物.<sup>6</sup>其中,纳米TiO<sub>2</sub>涂层由于具有耐腐蚀、耐高温、低成本等特点而得到广泛的研究和应用.<sup>7-10</sup>TiO<sub>2</sub>涂层的制备方法有多种,主要有溶胶-凝胶法、<sup>8</sup>水热法、<sup>11</sup>物理气相沉积法、<sup>12</sup>阳极氧化法<sup>13</sup>等.在不锈钢基体上制备TiO<sub>2</sub>涂层的方法中,溶胶-凝胶法具有合成温度较低、反应条件容易控制、所需设备及其工艺条件较简单等特点,可克服高温水热法中不锈钢基体易腐蚀或物理气相沉积法所需设备昂贵等缺点,并且获得的纳米TiO<sub>2</sub>涂层往往纯度高、均匀性好,<sup>8</sup>因而受到了广泛关注.溶胶-凝胶法在结晶过程<sup>9,10</sup>中所制得涂层的晶粒大小<sup>14</sup>和表面结构<sup>15,16</sup>等都会影响涂层的耐蚀性.为得到表面平整、无缺陷的涂层,可采用离子掺杂或敏化等方法.通过掺杂可以控制颗粒的结晶过程,避免颗粒团聚,从而得到耐蚀性好的涂层.Barati等<sup>17</sup>采用溶胶-凝胶的方法在316L不锈钢的表面制备TiO<sub>2</sub>涂层,发现单纯TiO<sub>2</sub>溶胶制得的膜层表面出现裂缝,当加入聚丙烯酸铵分散剂后,颗粒未发生团聚,膜表面未出现结块现象.Shibli等<sup>18</sup>制备了CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>的复合涂层,表明复合涂层比单一涂层的表面粗糙度降低,具有较好的防腐蚀性能和防污性能,可以有效地保护金属.Liu等<sup>19</sup>将TiO<sub>2</sub>纳米材料涂覆于经过前处理的铝基体表面,形成的TiO<sub>2</sub>涂层可以有效地阻止氯离子侵入基体,降低腐蚀电流密度,使基体处于较好的保护状态.我们课题组在采用溶胶-凝胶法于金属表面涂覆TiO<sub>2</sub>薄膜以提高金属基体耐蚀性的研究方面已取得了一定进展.Shen等<sup>20</sup>应用溶胶-凝胶法在316L不锈钢(316L SS)的表面制备TiO<sub>2</sub>涂层,并考察了不同厚度膜层的防腐蚀性能,表明膜层厚度为460 nm时具有最好的性能.Yun等<sup>21</sup>考察了不同非金属改性的TiO<sub>2</sub>薄膜的防腐

蚀性能,发现N改性TiO<sub>2</sub>的防腐蚀性能最优.本工作制备了一种新的多组分复合膜,即在316L不锈钢表面制备B-Fe-Ce改性的TiO<sub>2</sub>纳米膜,并应用电化学技术研究了纳米膜对不锈钢基体的保护作用,对开发新型的TiO<sub>2</sub>复合涂层防护技术有重要意义.

## 2 实验方法

### 2.1 TiO<sub>2</sub>纳米薄膜的制备

所用试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司.用于制备表面薄膜的基体材料为316L不锈钢.先把钢板加工成尺寸为20 mm×10 mm×2 mm的试样,表面依次用400#-1500#的水磨砂纸逐级打磨,再用1.0 μm的抛光粉抛光至镜面,经去离子水冲洗后依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声波清洗30 min,最后存放在干燥器中备用.

TiO<sub>2</sub>溶胶的配制:取40 mL乙醇为溶剂,加入1.7 mL乙酰乙酸乙酯稳定剂,充分混合搅拌2 h后,加入4.8 mL钛酸正丁酯,经反应1 h后,逐滴加入0.24 mL水,继续搅拌24 h,静置24 h.

B-Fe-Ce改性的TiO<sub>2</sub>溶胶的配制:以20 mL乙醇为溶剂,加入1.7 mL乙酰乙酸乙酯稳定剂,充分混合搅拌2 h再加入4.8 mL钛酸正丁酯,形成溶液A.另外,取20 mL乙醇溶液,并向其加入一定量的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,使溶液中Ti:Fe:Ce:B的摩尔比为50:1:1:1,形成溶液B.将溶液B逐滴加入到溶液A中,搅拌1 h后,逐滴加入0.24 mL水,继续搅拌24 h,静置24 h.

应用溶胶-凝胶法和浸渍提拉技术制备不同的TiO<sub>2</sub>薄膜.<sup>21</sup>分别用上述配制的溶胶,用浸渍-提拉法于上述处理后的316L不锈钢表面镀膜,提拉速度为2 mm·s<sup>-1</sup>,循环操作4次得到一定厚度的单一或复合的TiO<sub>2</sub>薄膜,然后把制得的涂层于450 °C下煅烧2 h,即制得所需的纳米薄膜.

### 2.2 纳米薄膜的表征

采用日本日立公司Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)观察纳米薄膜的形貌;利用德国SIS公司生产的Ultra Objective SIScanPanel Nano-station III型原子力显微镜(AFM),在非接触模式下表征样品的表面形貌和表面粗糙度.应用英国雷尼绍公司共焦显微拉曼光谱仪(system 1000)对纳米膜的化学组分和结晶度进行表征.

### 2.3 纳米薄膜防腐蚀性能的测试

采用荷兰Autolab PGSTAT30电化学工作站测

试表面有TiO<sub>2</sub>纳米薄膜的不锈钢的腐蚀电化学参数. 在三电极体系的电解池中, 工作电极为316L不锈钢试样, 不锈钢表面涂覆纯TiO<sub>2</sub>薄膜和B-Fe-Ce改性的TiO<sub>2</sub>薄膜分别表示为TiO<sub>2</sub>/316L SS电极和B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS电极, 辅助电极为Pt电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 以0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl溶液作为腐蚀介质. 电化学阻抗谱(EIS)的测试在腐蚀电位下进行, 激励信号为正弦波, 扰动电压为10 mV, 频率范围为10<sup>5</sup>-10<sup>-2</sup> Hz. 动电势阳极极化曲线的测量从腐蚀电位扫描至极化电流密度增大到150 μA·cm<sup>-2</sup>所对应的电位为止, 扫描速率为1 mV·s<sup>-1</sup>.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 薄膜表面形貌及组成

图1为纳米TiO<sub>2</sub>薄膜及其改性复合膜的SEM图. 可以看出, 纳米薄膜主要由颗粒组成. 纳米TiO<sub>2</sub>薄膜(图1(a))中的颗粒直径为11-13 nm, 薄膜厚度约为140 nm; 改性的复合膜(图1(b))中颗粒的直径为7-10 nm, 其厚度也约为140 nm. 这种差别是因为在制备B-Fe-Ce改性TiO<sub>2</sub>溶胶过程中, 钛酸正丁酯和乙酰乙酸乙酯反应生成六元环状金属配合物, 继而形成网状大分子团,<sup>22</sup>加入的B、Fe和Ce离子吸附在大分子团表面, 当加入微量水时, 大分子团水解生成纳米颗粒, 由于表面离子的吸附, 降低了水解速度, 同时阻止了颗粒的长大, 因此得到的纳米颗粒直径较小. 由图1可知, 复合膜表面较光滑, 颗粒排列也比较致密. 可见, 通过离子的改性可以抑制膜中晶粒的生长, 降低晶粒尺寸.<sup>23</sup>

通过AFM的观测, 可以进一步考察纳米薄膜的表面粗糙度. 图2是在316L SS基体制备的上述不同纳米薄膜的二维和三维图. 可以看出, 改性后的纳

米薄膜表面高度差降低(图2(b)), 没有出现如图2(a)所示纯TiO<sub>2</sub>膜中的较大颗粒, 说明改性后的表面膜比较平整. 表1是根据AFM观测结果分析获得的不同薄膜的粒径和粗糙度, 其中S<sub>d</sub>表示粒径, RMS表示均方根粗糙度, S<sub>z</sub>表示表面高度差. 可知纯TiO<sub>2</sub>膜与改性后薄膜中的颗粒直径分别为15和10 nm, 与SEM观测结果基本一致. 采用均方根粗糙度的方法分析膜层,<sup>24</sup>表明改性后膜层均方根粗糙度较小, 也与SEM观测结果一致. 由此说明, 离子改性膜可以有效地抑制颗粒的生长, 使膜层结构更为均匀.

图3(A)为纯TiO<sub>2</sub>膜与改性后复合膜的拉曼光谱图, 位于142、197、394、515和639 cm<sup>-1</sup>的拉曼谱峰与锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的晶格振动模式对应.<sup>25</sup>在改性后的膜层中未观测到其它物质的谱峰, 这主要是由于Fe<sup>3+</sup>的半径(0.064 nm)和Ti<sup>4+</sup>半径(0.068 nm)比较接近, Fe<sup>3+</sup>易进入TiO<sub>2</sub>的晶格中,<sup>26</sup>Ce<sup>3+</sup>高温下被氧化为Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>的半径(0.101 nm)远大于Ti<sup>4+</sup>的半径,<sup>27</sup>Ce<sup>4+</sup>很难进入TiO<sub>2</sub>的晶格内部, 以CeO<sub>2</sub>的形式均匀分布在TiO<sub>2</sub>的表面; B<sup>3+</sup>半径(0.023 nm)远小于Ti<sup>4+</sup>的半径, B<sup>3+</sup>替代Ti<sup>4+</sup>进入TiO<sub>2</sub>晶格的可能性极小, 大多数的B<sup>3+</sup>可能处于TiO<sub>2</sub>晶格间隙, 与Ti<sup>4+</sup>通过共用晶面的O而键联.<sup>28</sup>也就是说, 由于复合膜中的离子进入TiO<sub>2</sub>的晶格或由于含量较少且高度分散, 因而未被检测到.<sup>29</sup>改性后复合膜的拉曼谱峰强度明显减弱, 说明离子改性抑制了TiO<sub>2</sub>的结晶度. 同时, 谱峰位置出现了蓝移, 是由于纳米颗粒粒径变小所致.<sup>30</sup>为验证复合膜中含有Fe、Ce和B, 消除基体信号的影响, 仍采用相同的溶胶-凝胶方法制备改性的TiO<sub>2</sub>粉末, 样品经过与浸渍-提拉得到的B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>薄膜相同的热处理程序(450 °C, 2 h)后测其相应的EDS能谱图, 结果如图3(B)所示. 根据谱图可检测

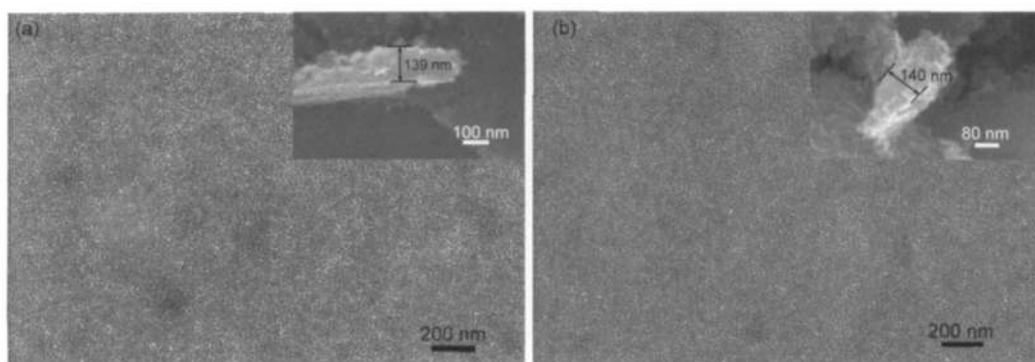


图1 316L SS表面纯TiO<sub>2</sub>纳米膜和B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>膜的SEM图

Fig.1 SEM images of pure TiO<sub>2</sub> film (a) and B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub> film (b) on the 316L SS surfaces

The insets show the corresponding thickness of the films.

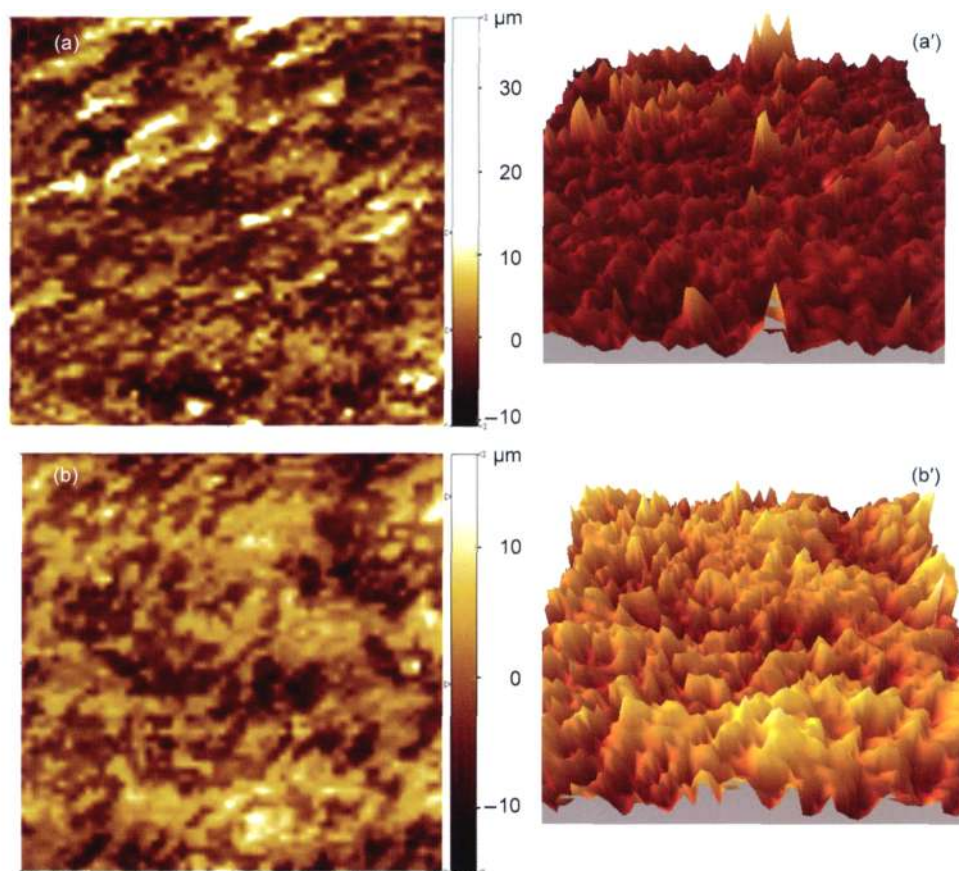


图2 316L SS表面TiO<sub>2</sub>纳米膜(a, a')和B-Fe-Ce改性的TiO<sub>2</sub>纳米膜(b, b')的AFM图

Fig.2 AFM images of TiO<sub>2</sub> film (a, a') and B-Fe-Ce-modified TiO<sub>2</sub> film on the 316L SS surfaces (b, b')

表1 TiO<sub>2</sub>纳米膜和B-Fe-Ce改性的TiO<sub>2</sub>复合膜粒径和粗糙度(RMS)

Table 1 Grain size and roughness (RMS) of TiO<sub>2</sub> film and B-Fe-Ce-modified TiO<sub>2</sub> film

Film	$S_d$ /nm	RMS/nm	$S_z$ /nm
TiO <sub>2</sub> /316L SS	15	4.81	49.3
B-Fe-Ce-TiO <sub>2</sub> /316L SS	10	4.66	32.0

$S_d$ : particle size;  $S_z$ : surface height difference

到复合物中Fe和Ce的存在。Ti与O的原子分数分

别为32.89%和66.02%，接近于1:2，表明Ti以TiO<sub>2</sub>形式存在。Fe与Ce原子分数分别为0.51%和0.57%，Ti:Fe:Ce摩尔比约为50:1:1，与制备时加入的量基本一致。从EDS谱图中未检测到B，可能是其信号太弱和受仪器灵敏度限制的缘故。

### 3.2 纳米薄膜防腐性能

为考察改性后的TiO<sub>2</sub>薄膜对金属表面的防腐性能，将表面涂覆不同TiO<sub>2</sub>保护膜的316L SS浸

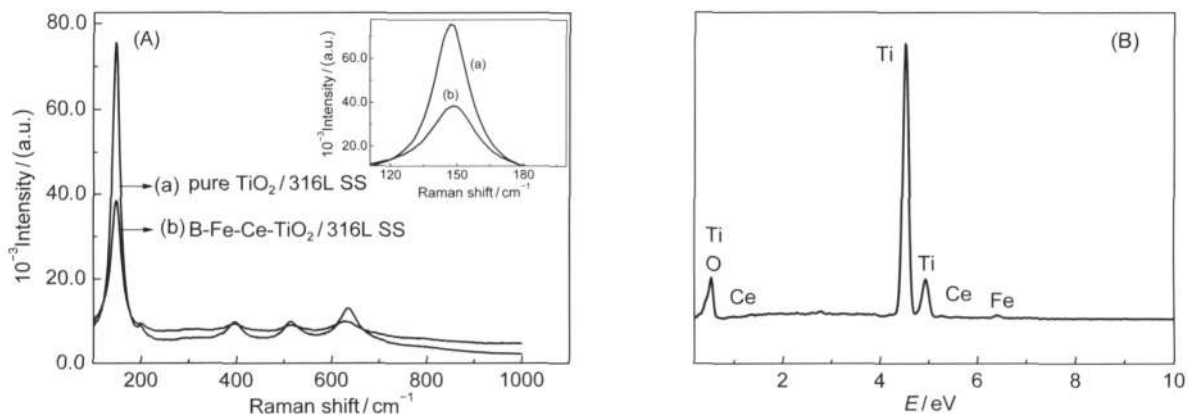


图3 不同TiO<sub>2</sub>纳米膜的Raman光谱图(A)和改性TiO<sub>2</sub>纳米粉体的EDS谱(B)

Fig.3 Raman spectra of different nano-TiO<sub>2</sub> films (A) and EDS spectrum of modified TiO<sub>2</sub> powder (B)

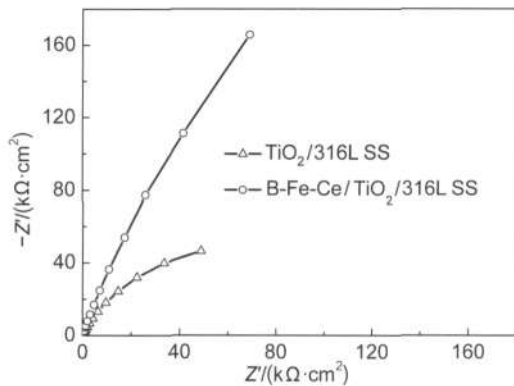


图4 TiO<sub>2</sub>/316L SS和 B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl溶液中的 EIS  
Fig.4 EIS for the TiO<sub>2</sub>/316L SS and the B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution

泡在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中 8 d, 通过测量电化学阻抗谱和动电位阳极极化曲线, 考察不同薄膜的耐蚀性及其对不锈钢的保护作用。

图 4 为浸泡 8 d 后 TiO<sub>2</sub>/316L SS 电极和 B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS 电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中的电化学阻抗谱的 Nyquist 图。一般认为高频处可表征溶液的补偿电阻和纳米膜的性质, 低频处为空间电荷层的性质。经过 EIS 数据解析, 得到如图 5 所示的等效电路图。<sup>31</sup> 其中, R<sub>s</sub> 代表溶液电阻, R<sub>ct</sub> 代表法拉第过程反应电阻, 其值的大小反映了金属耐蚀性的强弱, R<sub>2</sub> 反映膜电阻的大小, Q<sub>1</sub> 和 Q<sub>2</sub> 分别代表空间电荷层电容和膜电容。由于“弥散效应”导致固体电极的双电层电容的频响特性与“纯电容”不一致, 因此采用等效元件 Q, 即常相位角元件(CPE)代替电容,<sup>32</sup> 其表达式为:

$$Q=[Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

它表示一个非理想的电容行为, 其中 Y<sub>0</sub> 是基本导纳, 单位为(S<sup>n</sup>·Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>); n 表示固体电极双电层偏离理想电容的程度, 取值为 1>n>0。当 n=1 时, 代表纯电容行为。已有研究表明,<sup>33-35</sup> CPE 参数 Y<sub>0</sub> 和 n 值随电极表面的状态而变化, Y<sub>0</sub> 减小, n 增大, 表明电极变得更致密和均匀。由等效电路拟合出的各元件数值见表 2。可以看出, 离子改性的 TiO<sub>2</sub> 纳米膜电极的

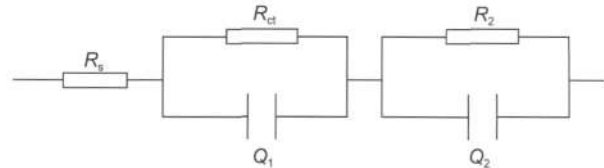


图5 TiO<sub>2</sub>/316L SS 和 B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS 在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl溶液中的等效电路图

Fig.5 Equivalent circuit of TiO<sub>2</sub>/316L SS and B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution

R<sub>s</sub>: solution resistance; R<sub>ct</sub>: charge transfer resistance; R<sub>2</sub>: film resistance; Q<sub>1</sub>: space-charge layer capacitance; Q<sub>2</sub>: film capacitance

电化学反应电阻 R<sub>ct</sub> 大于纯 TiO<sub>2</sub> 纳米膜的电化学反应电阻, 说明离子改性后薄膜颗粒变小, 表面膜致密, 可提高其耐蚀性。当纳米膜浸泡到盐溶液中, 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米膜中较大颗粒之间的缝隙相当于一种缺陷, 使 Cl<sup>-</sup> 在该处富集, 易诱发局部腐蚀。改性后的复合膜表面致密, 缺陷减小, 发生局部腐蚀的倾向降低。离子改性的 TiO<sub>2</sub> 纳米膜电极的电化学反应电阻 R<sub>ct</sub> 增大, 表明改性后膜电极表面的电化学反应过程受到抑制的程度更大, 可使金属处于一种更好的被保护状态。此外, 分析用于表征电极/溶液界面结构的双电层电容 Q<sub>1</sub>, 从表 2 中还可以看出, 改性后的纳米薄膜 Y<sub>01</sub> 变小, n<sub>1</sub> 值更接近 1, 表明改性后的 TiO<sub>2</sub> 纳米膜表面更加致密和均匀, 界面双电层结构更接近于纯电容的特征。因此, 316L SS 表面构筑的改性 TiO<sub>2</sub> 纳米膜具有更优良的防腐蚀性能, 与纯 TiO<sub>2</sub> 纳米膜相比, 可大幅度提高 316L 不锈钢在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中的耐蚀性能。

通过阳极极化曲线的测量可进一步揭示不锈钢表面的腐蚀电化学行为, 考察表面膜的保护性能。本文以阳极极化曲线电流密度为 100 μA·cm<sup>-2</sup> 时对应的电位为表面膜击穿电位。从图 6 显示的不锈钢阳极极化曲线图可以看出, 浸泡 8 d 后, TiO<sub>2</sub>/316L SS 和 B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS 的阳极极化曲线从腐蚀电位开始都有平稳钝化区, 维钝电流密度接近于零, 说明在腐蚀电位下或稳定钝化区范围内, 不锈钢处于良好的保护状态。但是, 曲线(a)和(b)对应的击穿电位分别为 365 和 582 mV, 即表面覆盖有

表2 TiO<sub>2</sub>/316L SS 和 B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS 在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中的 EIS 拟合等效电路的元件拟合值  
Table 2 EIS parameters in the equivalent circuit for TiO<sub>2</sub>/316L SS and B-Fe-Ce-TiO<sub>2</sub>/316L SS in a 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution

Electrode	R <sub>s</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	Q <sub>1</sub>		R <sub>ct</sub> /(kΩ·cm <sup>2</sup> )	Q <sub>2</sub>		R <sub>2</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )
		10 <sup>5</sup> Y <sub>01</sub> /(S <sup>n</sup> ·Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub>		10 <sup>4</sup> Y <sub>02</sub> /(S <sup>n</sup> ·Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	n <sub>2</sub>	
TiO <sub>2</sub> /316L SS	8.99	6.615	0.7819	141	3.459	0.4909	136.4
B-Fe-Ce-TiO <sub>2</sub> /316L SS	9.08	5.609	0.8607	821	2.023	0.6173	200.5

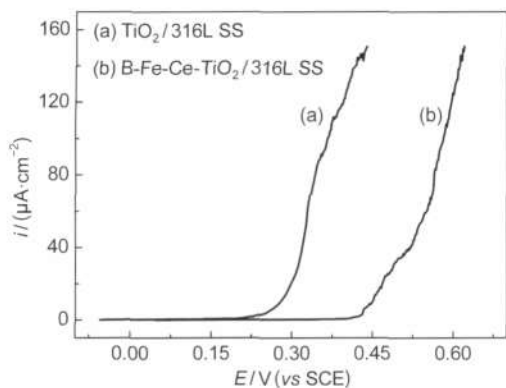


图6  $\text{TiO}_2/316\text{L SS}$  和  $\text{B-Fe-Ce-TiO}_2/316\text{L SS}$  电极在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  溶液中的动电位阳极极化曲线  
Fig.6 Potentiodynamic anodic polarization curves of  $\text{TiO}_2/316\text{L SS}$  and  $\text{B-Fe-Ce-TiO}_2/316\text{L SS}$  electrodes in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  solution

改性的  $\text{TiO}_2$  纳米膜的 316L 不锈钢的击穿电位比纯  $\text{TiO}_2$  纳米膜正移了 217 mV, 具有更大的稳定钝化区范围, 表明改性的纳米膜对 316L 不锈钢具有更好的保护性能。

#### 4 结论

应用溶胶-凝胶法和浸渍提拉技术在 316L 不锈钢表面上制备了纯  $\text{TiO}_2$  纳米膜和 B-Fe-Ce 改性的  $\text{TiO}_2$  纳米膜。改性后组成纳米膜的颗粒更小, 表面粗糙度降低。EIS 测试结果表明,  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  溶液浸泡后, 两种纳米膜对不锈钢均可起到有效的防腐蚀作用, 但表面有改性纳米膜的不锈钢电极的电化学反应电阻更大, 其耐蚀性更好。动电位阳极极化曲线测试表明, 表面覆盖 B-Fe-Ce 改性  $\text{TiO}_2$  纳米膜比纯  $\text{TiO}_2$  纳米膜可使不锈钢的击穿电位正移 217 mV。改性后使  $\text{TiO}_2$  纳米膜对不锈钢的保护性能显著提高。

#### References

- Hou, B. R. *Corrosion Research and Protection*; Ocean Press: Beijing, 1998; p 1. [侯保荣. 腐蚀研究与防护. 北京: 海洋出版社, 1998: 1.]
- Liu, Y. H.; Zhang, P. F. *Metal Corrosion Principle*; Aviation Industry Press: Beijing, 1993; pp 249–253. [刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理. 北京: 航空工业出版社, 1993: 249–253.]
- Kasten, L. S.; Grant, J. T.; Grebasch, N.; Voevodin, N.; Arnold, F. E.; Donley, M. S. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *140*, 11.
- Hamdy, A. S.; Butt, D. P. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 401.
- Jing, F. J.; Jin, F. Y.; Liu, Y. W.; Wan, G. J.; Liu, X. M.; Zhao, X. B.; Fu, R. K. Y.; Leng, Y. X.; Huang, N.; Chu, P. K. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2006**, *24*, 1790.
- Carbajal, G.; Martinez-Villafane, A.; Gonzalez-Rodriguez, J. G.; Castano, V. M. *Anti-Corros. Method. Mater.* **2001**, *48*, 241.
- Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, C. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, *21*, 485. [沈广霞, 陈艺聪, 林昌键. 物理化学学报, **2005**, *21*, 485.]
- Akpan, U. G.; Hameed, B. H. *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, *375*, 1.
- Ye, W.; Li, J.; Wang, F. H. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4426.
- Liu, L.; Li, Y.; Wang, F. H. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 2392.
- Zhu, Y. F.; Du, R. G.; Li, J.; Qi, H. Q.; Lin, C. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2349. [朱燕峰, 杜荣归, 李静, 漆海清, 林昌键. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2349.]
- Chan, M. H.; Lu, F. H. *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 1369.
- Prakasam, H. E.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7235.
- Chen, W. W.; Gao, W. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6865.
- He, Y. D.; Fu, H. F.; Li, X. Q.; Gao, W. *Scripta Mater.* **2008**, *58*, 504.
- Ping, Z. X.; He, Y. D.; Gu, C. D.; Zhang, T. Y. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 6023.
- Barati, N.; Faghihi Sani, M. A.; Ghasemi, H.; Sadeghian, Z.; Mirhoseini, S. M. M. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8328.
- Shibli, S. M. A.; Chacko, F. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205*, 2931.
- Liu, T.; Zhang, F. F.; Xue, C. R.; Li, L.; Yin, Y. S. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *205*, 2335.
- Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, C. J. *Thin Solid Films* **2005**, *489*, 130.
- Yun, H.; Li, J.; Chen, H. B.; Lin, C. J. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6679.
- Bai, L. Y.; Su, X. Y.; Lei, M. K. *J. Inorg. Mater.* **2006**, *21*, 1085. [白凌云, 苏显云, 雷明凯. 无机材料学报, **2006**, *21*, 1085.]
- Wang, Y. W.; Huang, Y.; Ho, W. K.; Zhang, L. Z.; Zou, Z. G.; Lee, S. C. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 77.
- Mechiakh, R.; Ben Sedrine, N.; Chtourou, R.; Bensaha, R. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 670.
- Zhang, Z. Y.; Shao, C. L.; Zhang, L. N.; Li, X. H.; Liu, Y. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *351*, 57.
- Deng, L. X.; Wang, S. R.; Liu, D. Y.; Zhu, B. L.; Huang, W. P.; Wu, S. H.; Zhang, S. M. *Catal. Lett.* **2009**, *129*, 513.
- Yu, T.; Tan, X.; Zhao, L. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *176*, 829.
- Chen, D. M.; Yang, D.; Wang, Q.; Jiang, Z. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4110.
- Bhattacharyya, K.; Varma, S.; Tripathi, A. K.; Bhattacharyya, D.; Mathon, O.; Tyagi, A. K. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 093503.
- Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. B. *Vib. Spectrosc.* **2005**, *37*, 33.
- Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, L.; Lin, C. J.; Scantlebury, D. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5038.
- Hamadou, L.; Kadri, A.; Benbrahim, N. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1510.
- Rammelt, U.; Reinhard, G. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1045.
- Leibig, M.; Halsey, T. C. *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1985.
- Benedeti, A. V.; Sumodjo, P. T. A.; Nobe, K.; Cabot, P. L.; Proud, W. G. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2657.