

# TiO<sub>2</sub> 薄膜的耐海水腐蚀性能研究

## 摘 要

随着生产力的发展和科学技术的进步，人类与海洋的关系已经越来越密切，探索、开发、研究海洋也已成为全世界的共识。金属材料在海洋中的腐蚀相当严重，因此防止金属的海水腐蚀发展特种海洋材料已经成为当前的一个重要课题。本文在 TiO<sub>2</sub> 薄膜优异的物理化学性能的基础上，旨在研究和利用 TiO<sub>2</sub> 薄膜在黑暗条件下的疏水性能，加强材料表面与腐蚀环境的隔离，防止海洋微生物的附着，减缓材料表面腐蚀的发生，探索和研究一种能够应用于深海黑暗环境的耐腐蚀材料。

首先，我们于不同的氧化温度条件下在金属钛表面制备了一层致密的氧化物膜，利用 XRD 表征了不同条件下制备的氧化物膜的结构，利用接触角测量仪和扫描电镜等测试方法研究了 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面结构对于氧化物膜表面亲疏水性能的影响，初步探讨了影响氧化物膜表面疏水性的关键因素。通过优化氧化物膜的制备条件，改变氧化物膜的表面结构，我们在金属钛表面成功制备出超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

其次，本文研究了光照条件对 TiO<sub>2</sub> 薄膜疏水性能及耐腐蚀性能的影响。通过海水浸泡实验，研究了自然光照条件和黑暗条件下 TiO<sub>2</sub> 薄膜耐海水腐蚀性能的变化，海水浸泡结果表明：亲水性 TiO<sub>2</sub> 膜在海水浸泡条件下存在着表面光化学腐蚀现象；疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜在黑暗的环境中其外观形貌几乎不发生变化，电化学测试结果表明其具有优异的耐海水腐蚀性能。

再次，本文研究了 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的微生物附着状况，研究结果表明：在自然光照条件下，由于 TiO<sub>2</sub> 半导体薄膜本身的光化学特性，TiO<sub>2</sub> 薄膜能够将附着在其表面的微生物氧化或降解，因而能够有效的抑制海洋微生物在其表面的附着。

**关键词：** 二氧化钛薄膜；耐腐蚀；疏水性；亲水性；交流阻抗

# Corrosion behavior of TiO<sub>2</sub> film in seawater

## Abstract

With the rapid development of science and technology, the relationships between humans and ocean were strengthened by the human activities including exploitations and researches of ocean resources. Metals especially the engineering material that was used in seawater suffered a severe corrosion in marine condition. Since the metal corrosion phenomenon is a big problem in marine environmental, urgent research works on developing corrosion resistant material is a task for academic institutions. Based on the excellent physical and chemical properties of TiO<sub>2</sub> film, we want to make full use of the hydrophobic performance of TiO<sub>2</sub> film in dark condition. The hydrophobic surface may isolate the direct contact between the surface and solution, reduce the ocean microbe attachment phenomenon and improve the material's corrosion resistance.

First, titanium oxide films were formed on metallic titanium substrates by employing a thermal treatment under air atmosphere. Component of the oxide films were characterized by XRD technique. Contact angle tester and scanning electronic microscopy (SEM) methods were employed to investigate relationship between wetting properties and microstructure of the oxide film, based on the wetting principles we have successfully improved the hydrophobic property of the oxide film.

Second, sunlight effects on the wetting property of titanium oxides film was also involved in our experiments. Natural seawater immersion experiments was employed in dark and sunlight irradiation condition. Through the electrochemical tests after immersion experiments we found that: the hydrophilic TiO<sub>2</sub> film suffered a photo-corrosion effect in seawater solution due to its semiconductor properties under sunlight; The hydrophobic TiO<sub>2</sub> film exhibited a good corrosion resistance.

Third, we have studied the microbe attachment state on TiO<sub>2</sub> film surface. Results indicated that: the photo-reaction on TiO<sub>2</sub> film under sunlight condition possesses the function to kill microbes at TiO<sub>2</sub> film/seawater interface and the TiO<sub>2</sub> film exhibited a favorable microbe attachment prevention property.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> film; corrosion resistance; hydrophobic; hydrophilic; EIS

## 独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含未获得（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期：2008年6月13日

---

## 学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：

导师签字：

签字日期：2008年6月13日

签字日期：2008年6月13日

# 1 绪论

## 1.1 金属腐蚀与防护

### 1.1.0 金属腐蚀的定义

金属和它所处环境介质之间由于发生化学或电化学反应而引起的材料性能的变质和破坏称为金属腐蚀，同时金属表面由于各种物理作用或微生物活动引起的腐蚀也可以归入金属腐蚀范畴。金属的腐蚀是一种自由能降低的过程，这种自发的过程使金属材料向着离子化或化合物状态变化。

### 1.1.1 金属腐蚀的危害

金属腐蚀的问题遍及国民经济的各个领域，从日常生活到工农业生产，从尖端科学技术到国防工业的发展，凡是使用金属材料的地方，都不同程度的存在腐蚀问题。金属腐蚀带来了国民经济的巨大损失，消耗了宝贵的资源和能源，造成了灾难性的事故，危害极大。

金属材料在海洋中的腐蚀相当严重。目前全世界每年因腐蚀造成的经济已达 7000 亿美元，我国腐蚀经济损失约占国民生产总值的 4%，海洋环境中的腐蚀约占总腐蚀的 1/3，远远超过水灾、火灾、风灾、地震损失的总和，这还不包括间接经济损失。随着生产力的发展和科学技术的进步，海洋与人类的关系已经越来越密切，因此防止金属的海水腐蚀发展特种海洋材料已经成为当前的一个重要课题。

### 1.1.2 金属腐蚀的类型

金属腐蚀过程受到外部因素和内部因素的影响。外部因素包括腐蚀介质的组成、温度、压力、PH 值、材料的受力情况等；内部因素包括金属材料本身的化学组、相变组织、晶体结构、表面状态等，因此金属腐蚀可以有多种分类方法。

#### 一、按照腐蚀反应历程分类

(1) 化学腐蚀 化学腐蚀是金属与腐蚀介质直接发生化学反应而产生的腐蚀现象。这种腐蚀是金属原子与介质分子两相界面上由于直接交换电子而发生直接化学反应，其特征是腐蚀时没有电流产生，该反应服从多相反应的化学动力学规律。金属与强酸强碱的化学反应都是化学腐蚀<sup>[1]</sup>。

(2) 电化学腐蚀 电化学腐蚀是金属在导电的介质环境中形成电化学回路，发生电化学反应而产生的腐蚀现象。电化学反应是一种氧化还原反应，在反应中，金属失去电子而被氧化，其反应过程称为阳极反应过程，反应产物是进入介质中的金属离子或覆盖在金属表面上的金属氧化物（或金属难溶盐）；介质中的物质从金属表面获得电子而被还原，其反应过程称为阴极反应过程。在阴极反应过程中，获得电子而被还原的物质习惯上称为去极化剂。在电化学腐蚀过程，流过金属内部的电子流和介质中的离子流构成回路形成腐蚀电流，该反应服从电化学动力学规律：电化学反应必须在电极的金属 | 电解质界面上才能进行，它的反应历程必须包括金属 | 电解质界面上的转移步骤和扩散步骤。金属在潮湿空气中的大气腐蚀<sup>[2]</sup>、在海水中的腐蚀<sup>[3]</sup>，在地下土壤中的腐蚀，在不同金属接触处的腐蚀，人体体液的腐蚀<sup>[4]</sup>等都是电化学腐蚀。电化学腐蚀比化学腐蚀更严重、更普遍。

(3) 物理腐蚀 物理腐蚀是指由于单纯的物理溶解或者机械磨损作用引起的破坏。例如管道由于流体冲刷，磨损<sup>[5]</sup>而产生的腐蚀。

## 二、按腐蚀形态分类

(1) 全面腐蚀也叫均匀腐蚀，包括均匀的全面腐蚀和非均匀全面腐蚀。例如碳钢在强酸、碱溶液中的腐蚀。它的特点是腐蚀在整个金属表面上进行，虽然按金属腐蚀损失的量是最大的，但相对来说它是比较容易测量和预测的，比较容易进行防护，因而全面腐蚀的危险性相对而言较小。

(2) 局部腐蚀 局部腐蚀是指腐蚀发生在金属表面的某个区域，而金属表面的其它部分则未受到破坏。它可分为应力腐蚀<sup>[6]</sup>、小孔腐蚀<sup>[7]</sup>、电偶腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、腐蚀疲劳等。虽然金属表面发生局部腐蚀时腐蚀破坏区域小，腐蚀的金属总量也小，但是由于其具有腐蚀破坏的突然性和破坏时间的不易预见性等特点，因而局部腐蚀往往成为工程技术应用中危害性最大的腐蚀类型。

### 三、按腐蚀环境分类

#### (1) 自然环境腐蚀

(a) 大气腐蚀 金属材料暴露在空气中, 由于空气中的水和氧等的化学或电化学反应而引起的腐蚀称为大气腐蚀。

(b) 土壤腐蚀 土壤是由土壤颗粒、土壤溶液、土壤气体、有机物、无机物, 带电胶粒和非胶体粗粒等在内的多种成分的极为复杂的不均匀多向体系。由于土壤的组成和性质的不均匀性, 极易构成氧浓度差电池等宏观电池, 造成了地下金属设施严重的局部腐蚀。

(c) 海水腐蚀 海水中溶有大量以氯化钠为主的盐类, 常把海水近似地看作 3%-3.5%NaCl 溶液。金属在海水中的腐蚀主要受海水盐度、PH 值、碳酸盐饱和度、含氧量、温度、海水流速等因素的影响。海水中的氯离子是诱发小孔腐蚀的重要因素<sup>[7]</sup>, 由于海水具有良好的导电性, 当异种金属在海水中接触时, 容易诱发电偶腐蚀。

(d) 生物腐蚀 生物腐蚀是指海洋生物、自然界中的微生物等对金属的腐蚀。海洋中存在着种类繁多的微生物, 它们附着于工程材料表面, 形成生物膜 (Biofilm), 在生物膜内部, pH 值、溶解氧、有机物和无机物种类等因素都与海洋本体环境不同, 生物膜内微生物的活性控制着电化学反应的速率和类型, 这种受微生物影响的金属和合金的腐蚀称为微生物腐蚀<sup>[8]</sup>, 目前所知, 只有细菌能引起微生物腐蚀。已发现和钢铁腐蚀有关的主要是: 氧化铁杆菌、氧化硫杆菌、排硫杆菌、去磺弧菌等<sup>[9]</sup>。

(2) 工业环境腐蚀包括电解质溶液中的腐蚀、工业水中的腐蚀、工业气体中的腐蚀、熔盐腐蚀等。其中电解质溶液中的腐蚀指金属在酸、碱、盐电解质溶液中的腐蚀, 也是最普遍的金属腐蚀。

#### 1.1.3 金属腐蚀的防护方法

金属由于腐蚀而遭受破坏的形式多种多样, 引起金属腐蚀的原因也各不相同并且非常复杂。因此, 根据金属设备、构件等所处的环境不同而采取的防腐蚀措施也多种多样。实际应用中较为广泛采用的防腐技术主要有以下几种:

(1) 合金化处理 在某些常用工程金属的冶炼过程中加入少量的惰性金属

或非金属<sup>[10]</sup>，从而改变其结晶形态或化学活性，以提高金属的耐腐蚀或钝化能力。

(2) 介质处理 即除去或减小金属材料所处环境中的腐蚀因素，如调节介质的 pH、锅炉中的除氧等。

(3) 电化学保护 主要包括阴极保护和阳极保护<sup>[11]</sup>。阴极保护即是利用电化学原理将被保护的金属材料进行外加阴极极化以降低或防止金属的腐蚀。阳极极化是对于易钝化的金属材料而言，可采用外加阳极电流的方法促使被保护的金属材料达到阳极钝化形成钝化层，从而降低金属材料的腐蚀。

(4) 添加缓蚀剂 向金属材料所处的介质中添加少量能阻止或减缓金属腐蚀的无机或有机物质，从而达到保护金属材料的目的<sup>[12]</sup>。该方法所用的缓蚀剂防腐类型主要包括阴极型、阳极型和混合型三种。

(5) 金属表面进行覆盖层处理：在金属材料表面喷、衬、镀、涂上一层耐腐蚀性、阻隔性较好的非金属氧化物物质或有机物涂层，使金属材料表面与腐蚀介质相隔离，从而达到防腐的目的。特别值得一提的是疏水性薄膜<sup>[13]</sup>，由于其具有强烈的斥水性，这样腐蚀环境中的水分子就不容易对零件构成腐蚀微电池的威胁，而且这种薄膜本身起到了机械屏蔽的作用，从而进一步提高了对内部材料的保护能力。

## 1.2 金属钛和钛合金

### 1.2.1 金属钛和钛合金的性质

金属 Ti 是一种银灰光泽的过渡金属，具有熔点高(1675℃)、硬度大、可塑性强、密度小(4.51g/cm<sup>3</sup>)等优点。钛原子外层 4s 和 3d 电子的电离势很小，极易失去，因而钛是极活泼的金属元素，极易与氧反应生成 TiO<sub>2</sub>。由于钛表面所生成的几个到几十个纳米的氧化膜极其完整致密，具有遭局部破坏后在瞬间自修复的能，因此金属钛及其合金具有非常好的抗腐蚀能力。一般而言金属钛在中性、氧化性、弱还原性的介质中具有良好的耐腐蚀性能，例如淡水、海水、湿氯气、硝酸、浓度低于 3% 的盐酸等。金属钛及钛合金突出的优点是它们具有很强的耐海水腐蚀和海洋气氛腐蚀性能，可以很好地满足人们在海洋工程方

面应用的特殊要求。钛及钛合金已经在海洋油气开发、海港建筑、沿海发电站、海水淡化、船舶、海洋渔业及海洋热能转换等领域得到了广泛的应用<sup>[14,15]</sup>。

### 1.2.2 金属钛的氧化物

金属钛在室温条件下就可以与空气中的氧气发生反应，在其表面形成 5-10 纳米的氧化膜，金属钛的氧化物有 TiO、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 和 Ti<sub>3</sub>O 等。在钛的氧化物中，人们关注最多的是 TiO<sub>2</sub>，TiO<sub>2</sub> 在自然界中存在三种同素异构形态。

#### 1. 锐钛矿型 (Anatase)

锐钛型 TiO<sub>2</sub> 仅在低温下稳定，当温度达到 610℃ 时则开始缓慢转化为金红石结构，915℃ 可完全转化金红石型。锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶格中含有较多的缺陷和缺位，从而产生较多的氧空位来捕获电子，所以具有较高的光催化活性<sup>[16,17]</sup>。

#### 2. 板钛矿型 (Brookite)

板钛型 TiO<sub>2</sub> 是不稳定的化合物，在加热高于 650℃ 时则转化为金红石型，而且晶体颗粒尺寸越小，相变温度也越低。

#### 3. 金红石型 (Rutile)

金红石型 TiO<sub>2</sub> 是最稳定的晶型结构形式，其具有较好的晶化态，缺陷少，即使在高温下也不发生转化和分解。

### 1.2.3 金属钛表面的氧化处理方法

金属钛/钛合金优异的耐腐蚀性主要归功于其表面的一层钝化膜，但是自然形成的钝化膜层很薄，在特定的高压，磨损环境下（特别是深海环境）对内层起不到很好的保护作用，因而进一步提高钛合金的表面强度、耐磨性和耐腐蚀性能成为研究的热点。钛合金经表面氧化处理生成较厚的氧化膜，而且氧化物的硬度、耐磨性远远高于基体钛合金，因此钛合金表面氧化成为一种切实可行的表面处理技术。目前对金属钛/钛合金进行氧化处理主要有四种方法：化学氧化、电化学氧化、溶胶-凝胶法、热处理氧化。

#### 1. 化学氧化法

将钛合金浸渍于处理溶液中，通过化学反应使钛合金表面发生溶解并与处

理溶液发生反应，在钛合金表面形成一层钛的氧化物。Kokubo<sup>[18]</sup>等将钛合金先在 60℃, 0.5mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 24h, 再将其在 600℃ 下热处理 1h, 在金属表面形成了一层富含 Ti-OH 集团的氧化钛-水凝胶层, 通过钛表面氧化钛-水凝胶层与模拟体液之间的离子交换从而获得了一层致密均匀的磷灰石层。若将 NiTi 合金先在酸液中浸泡, 然后在沸腾的 NaOH 溶液中浸泡处理 5h, 可在合金表面得到由 TiO<sub>2</sub> 和 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的氧化膜层<sup>[19]</sup>。若将金属钛在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl(0.1mol/L) 溶液中或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-TaCl<sub>5</sub>(3mol/L) 溶液中, 80℃ 浸泡后再经 300℃ 以上热处理后可得到结晶的 TiO<sub>2</sub> 层<sup>[20,21]</sup>。

## 2. 电化学氧化法

制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜常用的电化学方法有阳极氧化、微弧氧化等方法。电化学方法相对物理气相沉积或化学气相沉积方法来说, 操作方便, 设备较简单, 适当控制氧化电压、溶液温度、沉积时间, 可控制薄膜的厚度和粒子的形貌, 但电化学法产生的是低结晶的锐钛矿结构<sup>[22]</sup>和水合氧化物, 而锐钛矿型氧化物仅在低温下稳定, 从国内外的研究来看, 阳极氧化法<sup>[23]</sup>、微弧氧化法<sup>[24]</sup>都能够提高材料的耐腐蚀性能, 但是电化学制备方法特别是微弧氧化法容易使得金属表面为疏松多孔结构<sup>[25]</sup>, 存在产生小孔腐蚀可能。

## 3. 溶胶凝胶 (sol- gel) 法

溶胶凝胶(sol- gel)法可用来在钛合金表面制备氧化物薄膜, 其中较常采用的工艺是浸渍提拉法。溶胶凝胶法具有纯度高、均匀性强、合成温度低、制备工艺过程相对简单, 同时制得的膜孔径小且孔径分布范围窄等优点。但其缺点在于所用原料一般为价格昂贵的钛醇盐, 而且凝胶制备需要大量的有机溶剂, 所以成本比较大, 薄膜和基体的附着力差, 制得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜还需在高温热处理。Melanie Fallet 等<sup>[26]</sup>用溶胶凝胶法在不同的基体上制备了 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 在中性溶液中测试表明两种薄膜对于基体均有良好的保护性。A. Balamurugan<sup>[27]</sup>利用金属醇盐水解的溶胶凝胶方法于医用 316L 不锈钢表面制备了一层 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 电化学阻抗方法测试结果显示, 处理以后的钢片在模拟体液中的耐腐蚀性能显著提高。

## 4. 热处理氧化法

热处理氧化法是在含氧气氛中对钛合金加热氧化, 使其表面生成一层致密

的氧化膜。热处理氧化法可以在钛表面获得高结晶度的金红石型氧化膜,该氧化膜相对于钛金属基体,具有更优异的耐腐蚀性、耐磨性和生物相容性,热处理显著的提高了金属的疲劳强度和耐磨性<sup>[28]</sup>。H.Dong 对 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 进行了热氧化处理,结果发现合适的处理时间和处理温度将在钛合金表面形成致密的、附着性好的、平滑的氧化物薄膜。相对于未处理的试样,其摩擦系数明显降低,并且更稳定,其耐磨性甚至优于硬质钢。由于致密的氧化膜的形成,其耐腐蚀性能也得到了提高<sup>[29]</sup>。A.Bloyce<sup>[30]</sup>在直接热处理氧化法的基础上又研究出了一种新的更有效的热处理氧化技术—涂钯的热处理氧化法(PTO),这种方法是在钛表面预涂一层钯盐溶液,晾干后对其进行热处理氧化,表面氧化物为金红石型 TiO<sub>2</sub> 和 PdO 的混合物。经研究表明,热氧化处理后金属钛在沸腾的 20%的盐酸中的腐蚀寿命约是等离子渗氮处理后腐蚀寿命的 13 倍,而涂钯的热氧化处理后金属钛表面的腐蚀寿命约是直接热氧化处理的 2.6 倍。而且在润滑条件下,涂钯热氧化处理后的金属钛试样比直接热氧化处理的试样表现出更好的抗磨损能力<sup>[30-31]</sup>。M.F.Lopez 等对 Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb 合金进行了在 750℃条件下于大气中进行了热氧化处理,电化学腐蚀试验表明,处理后的 Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb 试样具有好的抗腐蚀性能<sup>[32]</sup>。Zu Xiaotao<sup>[33]</sup>究了金属钛铝合金和经过热氧化处理后的金属钛铝合金在 300℃的碱蒸汽中放置 1.3 万小时后的性能变化, AES 和 XPS 测试结果表明:热氧化处理形成的膜层与在钛铝合金溶液中自发形成的氧化膜层相比,前者的性能更稳定。

## 1.3 实验原理

### 1.3.1 材料表面浸润性能评价

#### 1.3.1.1 浸润性与接触角

材料表面的浸润性能一般用接触角  $\theta$  来衡量。当一滴水放置在固体水平表面上,水滴会自然铺展或者铺展到一定的角度而达到平衡,这个平衡角度是由固/液、液/气、固/气界面张力之间的平衡决定的,通常称之为平衡接触角。固体表面的这种浸润性是固体表面的重要性质之一,它是由表面的化学成分和微观几何结构共同决定的<sup>[34,35]</sup>。因其在工农业生产和人们日常生活中有着重要的应用

前景而引起了人们的普遍关注。

### 1.3.1.2 接触角的计算

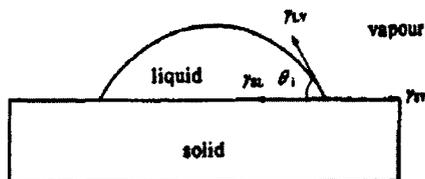


图 1-1 水滴在固体水平表面的润湿情况

人们通常用接触角衡量固体表面的浸润性能。1805 年, T.Young 提出了计算固体表面接触角的方程:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_i = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1-1)$$

式中,  $\theta_i$  是固体表面固有的接触角;  $\gamma_{SV}$  为固/气接触面的表面张力;  $\gamma_{SL}$  为固/液接触面的表面张力;  $\gamma_{LV}$  为液/气接触面的表面张力。

从杨氏程可知:

(1) 当  $\gamma_{LV} + \gamma_{SL} = \gamma_{SV}$  时, 此时  $\cos \theta_i = 1$ ,  $\theta_i = 0$ , 液体完全润湿固体表面。从理论上说, 如果固体表面足够大, 液体将铺展成为单分子膜。从方程(1)可知, 当具有高的  $\gamma_{SV}$ , 低的  $\gamma_{SL}$  和  $\gamma_{LV}$  时, 固体表面可以被液体完全润湿, 该固体表面表现出超亲水的特性。

(2) 当  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$  时,  $\cos \theta_i > 0$ ,  $0^\circ < \theta_i < 90^\circ$ , 液体能够润湿固体表面, 但不完全, 该固体表面是亲水性的。

(3) 当  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$  时,  $\cos \theta_i < 0$ ,  $90^\circ < \theta_i < 180^\circ$ , 液体不能润湿固体表面, 该固体表面是疏水性的。当  $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$  时,  $\cos \theta_i = -1$ ,  $\theta_i = 180^\circ$ , 理论上液体完全不润湿固体表面, 该固体表面是干燥的。

但是, 方程(1)只适用于理想的刚性、均匀、光滑、惰性固体的表面接触角的计算, 而不适用于实际固体表面。Wenzel 提出: 当固体表面是化学性质均一的

粗糙表面时，杨氏方程变换成以下形式<sup>[36]</sup>：

$$\cos \theta_w = \gamma(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} = \gamma \cos \theta \quad (1-2)$$

$\theta_w$  是固体粗糙表面的表观接触角， $\gamma$  是粗糙度因子，表示粗糙表面的实际面积与其投影面积之比。从方程(2)可以看出，由于粗糙因子  $\gamma$  总是大 1，因而粗糙表面既可以提高疏水表面的疏水性，又可以提高亲水表面的亲水性。

### 1.3.2 半导体薄膜电极的电化学特性

#### 1.3.2.1 半导体/溶液界面

半导体置于电解质溶液中所形成的界面区结构比金属/溶液界面区要复杂。通常可以认为由三部分构成，即半导体空间电荷层和 Helmholtz 层和 Gouy 层，在电解质溶液的浓度较大的情况下，Gouy 层通常可以被忽略。当半导体和电解质溶液接触时，由于两相中可移动载流子的电化学位不等，因而会发生界面间的转移，直至它在两相中的电化学位相等为止。具体地说如果 n 型材料的初始费米能级位于溶液的费米能级之上，固体中的电子将转移到溶液，于是半导体表面内侧形成带正电（净电荷）的空间电荷层。测试能带边缘向上弯曲，建立起来的势垒将阻止电子进一步向溶液相转移<sup>[37]</sup>。

#### 1.3.2.2 半导体/溶液的电荷传递(Gerischer 理论)

金属电极上的氧化膜被区分为薄膜和厚膜两种情形，前者如贵金属上的氧化膜，其厚度仅为 0.4-3nm，远小于空间电荷层的 Debye 厚度，如果氧化膜大于空间电荷层的 Debye 长度，则属于厚膜的情形，氧化膜的厚度将直接影响金属、氧化膜、溶液界面区的电位分布。在薄膜条件下，电子传递反应是由溶液中氧化还原物种与金属直接交换电子，氧化膜成为电子传递的势垒。随着氧化膜厚度的增加，电子穿越氧化膜的隧道作用的概率不断减小。当氧化膜足够大时，溶液中的氧化还原物种不再是直接与金属交换电子，而是与氧化膜进行载流子交换。这时的电子传递过程按照导带机理或者价带机理进行。如果氧化还原体系的费米能级  $E_{\text{redox}}$  接近  $E_C$ ，则氧化还原物种与导带交换电子；如果  $E_{\text{redox}}$

接近  $E_V$ ，则氧化还原体系与价带交换电子。如果半导体的禁带很宽， $E_{redox}$  位于中间且远离  $E_C$  和  $E_V$ ，则电荷传递不能发生。若按照导带机理进行，则阳极传递系数的典型值为 0，阴极传递系数的典型值为 1；若按价带机理进行，则阳极传递系数为 1，阴极传递系数为 0。

### 1.3.2.3 半导体电极的电荷转移反应动力学特点：

与金属电极相比，典型的半导体电极上的电荷转移反应动力学有如下特点：

(1) 在半导体电极上，交换电流密度依赖于溶液中氧化还原能级与半导体能级的相对位置。半导体与溶液中氧化还原物种的等能量电荷传递要求它们的氧化还原物种的能级可能同时与导带和价带交叠，因而两个能带对交换电流密度都有贡献。交叠程度决定着交换电流密度的大小。

(2) 在典型的半导体电极上，外加电压的变化只改变空间电荷层的电位，不会影响 Helmholtz 层电位的变化，电极电位对反应速度的影响是通过改变表面载流子的浓度而实现的。

(3) 半导体电极上的反应速度可能受到少数载流子供应不足的限制。

## 1.3.3 电化学阻抗谱原理

### 1.3.3.1 电化学阻抗谱的特点

电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectrometry, 简称 EIS) 是基于交流阻抗原理的电化学阻抗测量方法，通过对体系施加小幅度的正弦波规律变化的电流或电压，对体系进行微小的扰动，同时测量电极的响应电位或电流的变化以获得关于系统内部的有效信息。由于以小振幅的电信号对系统扰动，一方面可以避免对体系产生大的影响，另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系，这就使测量结果的数学处理变的简单。电化学阻抗谱是一种频率域的测量方法，它以测量得到的频率范围很宽的阻抗谱来研究电极体系的响应，因而能够比其他常规的电学方法得到更多的动力学信息及电极界面结构的信息。所以该测试方法具有频率范围广、对体系扰动小和不破坏材料表面等优

点, 广泛应用于电极过程动力学、腐蚀机理, 电化学电源, 有机涂层的评价等基础研究<sup>[38]</sup>。

### 1.3.3.2 电化学阻抗谱函数

对于一个稳定的线性系统, 当响应与扰动之间存在唯一的因果关系时, 系统的阻纳是一个频响函数

$$G(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (1-3)$$

式中  $j = -1$   $G'$  称为阻纳的实部,  $G''$  称为阻纳的虚部。若  $G$  为阻抗, 则一般表示为

$$Z = Z' + jZ'' \quad (1-4)$$

$Z'$  为阻抗的实部,  $Z''$  称为阻抗的虚部。若  $G$  为导纳, 一般表示为

$$Y = Y' + jY'' \quad (1-5)$$

$Y'$  为导纳的实部,  $Y''$  称为导纳的虚部。

由不同频率的扰动信号  $X$  与响应信号  $Y$  之间的比值可以得到不同频率下的阻纳的实部和虚部, 或者其模值与相位角。这样可以绘制两种曲线谱图, 他们都可以用来表示体系的阻纳频谱特征。他们是以  $Y'$  为横坐标,  $Y''$  为纵坐标的导纳复平面图, 或者以  $Z'$  为横坐标,  $-Z''$  为纵坐标的阻抗复平面图, 通常称它们为能奎斯特 (Nyquist) 图; 另一种是以  $\log \omega$  (或  $\log f$ ) 为横坐标, 分别以  $\log |G|$  和相位角  $\Phi$  为纵坐标汇成两条曲线, 这种图叫波特 (Bode) 图。从这两种图谱中都可以对电极系统进行分析。

### 1.3.3.3 电化学元件的阻抗与导纳

#### 1. 等效电阻 $R$

通常用  $R$  表示电阻元件, 同时用  $R$  表示电阻值, 其单位为  $\text{Ohm}(\Omega)$  电阻的阻抗与导纳分别为

$$Z_R = R = Z'_R \quad Z''_R = 0 \quad (1-6)$$

$$Y_R = 1/R = Y'_R \quad Y''_R = 0 \quad (1-7)$$

其中  $Z_R$  为阻抗矢量函数,  $Z'_R$  为阻抗的实部,  $Z''_R$  为阻抗的虚部。  $Y_R$  为导纳矢量

函数,  $Y'_R$  为导纳的实部,  $Y''_R$  为导纳的虚部。

电阻的阻抗和导纳只有实部没有虚部, 阻纳的数值总为正值且与频率无关。在阻抗或导纳复平面图上, 它只能用实轴的一个点表示。在以  $\log |Z|$  对  $\log \omega$  作的波特图上, 它以一条与横坐标轴平行的直线表示, 由于它的阻纳的虚部总是为零, 因此它的相位角  $\Phi$  总是为零, 与频率无关。

## 2. 等效电容 C

通常用 C 作为电容元件的标志, 同时用 C 表示电容值, 单位为 Farad (F)。电容的阻抗与导纳分别为

$$Z_c = -j(1/\omega C) \quad Z'_c = 0 \quad Z''_c = -1/\omega C \quad (1-8)$$

$$Y_c = j\omega C \quad Y'_c = 0 \quad Y''_c = \omega C \quad (1-9)$$

它们只有虚部没有实部, C 值总为正值。在阻抗复平面图上或导纳复平面图上, 它们表示为与第 1 象限纵坐标轴 ( $-Z''$  轴或  $Y''$  轴) 重合的一条直线。在波特图上, 在以  $\log |Z_c|$  对  $\log \omega$  作图, 得到的是一条斜率为-1 的直线; 若以  $\log |Y_c|$  对  $\log \omega$  作图, 得到的是斜率为+1 的直线, 由于阻纳的实部为零, 故  $\tan \Phi = \infty$ , 相位角  $\Phi = \pi/2$ , 与频率无关。

## 3. 等效电感 L

用 L 作为电感的标志, 用 L 代表电感的数值, 其单位为 Henry (H), 它的阻抗和导纳分别为

$$Z_L = j\omega L \quad Z'_L = 0 \quad Z''_L = \omega L \quad (1-10)$$

$$Y_L = -j(1/\omega L) \quad Y'_L = 0 \quad Y''_L = -(1/\omega L) \quad (1-11)$$

它们也只有虚部没有实部, L 值总为正值, 在阻抗复平面或导纳复平面图上, 它们表示为与第 4 象限的纵坐标 ( $Z''$  轴或  $-Y''$  轴) 重合的一条直线。在波特图上, 以  $\log |Z_L|$  对  $\log \omega$  作图, 是一条斜率为+1 的直线, 如果以  $\log |Y_L|$  对  $\log \omega$  作图, 是一条斜率为-1 的直线。由于  $Z'_L=0$ ,  $Y'_L=0$ , 故  $\tan \Phi = -\infty$ , 相位角  $\Phi = \pi/2$ , 与频率无关。

### 1.3.3.4 等效电路

在满足因果性、线性、稳定性三个基本条件的前提下, 可以测出一个电极

系统的电化学阻抗谱。如果能够另外用一些简单的电化学元件通过串联, 并联, 或者既有串联又有并联的连接构成一个电路, 使得这个电路的阻抗频谱与测得的电极系统的电化学阻抗谱相同, 就称这一电路为该电极系统或者电极过程的等效电路。

### 1.3.4 极化曲线原理

#### 1.3.4.1 电极的电化学极化过程

设电极反应为  $R \rightarrow O + ne$ , 其中 O 为氧化物, R 为还原产物。在推导电子转移步骤反应速度与电极的电位关系时, 我们假定液相传质步骤速度很快, 紧靠电极表面的浓度与溶液内部的总体浓度相同, 并且认为正在参加电极反应的反应物位于外紧密层。此外还假定电极本身与物质 O 和物质 R 之间不存在任何化学的相互作用<sup>[39]</sup>。

根据过渡态理论, 反应物 O 转变为产物 R 时需要越过一定的势垒, 此时单位面积上的阳极反应和阴极反应速度分别为:

$$\text{氧化反应 (阳极): } \nu_a^0 = A_a C_R \exp\left(-\frac{W_1}{RT}\right) = K_a^0 C_R \quad (1-12)$$

$$\text{还原反应 (阴极): } \nu_c^0 = A_c C_o \exp\left(-\frac{W_2}{RT}\right) = K_c^0 C_o \quad (1-13)$$

若用电流密度表示反应速度, 则:

$$i_a^0 = nF\nu_a^0 = nFK_a^0 \quad (1-14)$$

$$i_c^0 = nF\nu_c^0 = nFK_c^0 \quad (1-15)$$

式中,  $W_1$  为氧化反应的标准活化能;  $W_2$  为还原反应的标准活化能。

$A_a$ ,  $A_c$  为指前因子;  $K_a^0$ ,  $K_c^0$  为  $E=0$  时的反应速度,  $C_o$  与  $C_R$  分别表示物质 O 与物质 R 在溶液中的活度。

当氧化反应按照  $R \rightarrow O + ne$  进行时, 伴随着每一摩尔物质的变化, 总有  $nF$  的电荷转移, 若电极电位增加  $\Delta E$ , 则反应物的总势能必然也增大  $nF\Delta E$ 。则阳极反应和阴极反应的活化能分别减少和增加了  $nF\Delta E$  的某一分数 ( $\alpha + \beta = 1$ ), 即改变电极的电位后, 阳极反应和阴极反应的活化能相应的变为:

氧化反应活化能:

$$\begin{aligned}
 W_1' &= W_1 + \alpha n F \Delta E - n F \Delta E \\
 &= W_1 - n F (1 - \alpha) \Delta E \\
 &= W_1 - \beta n F \Delta E
 \end{aligned} \tag{1-16}$$

还原反应活化能:

$$W_2' = W_2 + \alpha n F \Delta E \tag{1-17}$$

因此外加电位导致了氧化反应活化能的降低和还原活化能的增加, 有利于氧化反应的进行, 且有碍于还原反应的进行。

对于阴极极化, 当电极电位改变  $\Delta E$  ( $\Delta E = E - E_0$ ,  $E_0$  是平衡电位,  $E$  是极化电位), 则有:

$$\begin{aligned}
 i_a &= n F v_a = n F A_a C_R \exp\left(-\frac{W_1 - \beta n F \Delta E}{RT}\right) \\
 &= n F K_a^0 C_R \exp\left(\frac{\beta n F \Delta E}{RT}\right) \\
 &= i^0 \exp\left(\frac{\beta n F \Delta E}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{1-18}$$

$$\begin{aligned}
 i_c &= n F v_c = n F A_c C_o \exp\left(-\frac{W_2 + \beta n F \Delta E}{RT}\right) \\
 &= n F K_c^0 C_o \exp\left(-\frac{\beta n F \Delta E}{RT}\right) \\
 &= i^0 \exp\left(-\frac{\beta n F \Delta E}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{1-19}$$

如果取氧化还原体系的平衡电位 ( $E_{\mp}$ ) 作为电位标零点, 则  $\Delta E$  就表示实际电极的极化电位与平衡电位之差, 即过电位  $\eta$ 。一般情况下, 过电位取正值, 即定义:

$$\text{阳极过电位: } \eta_a = E - E_{\mp} = \Delta E$$

$$\text{阴极过电位: } \eta_c = E_{\mp} - E = \Delta E$$

由此可将上式改写成以下形式:

$$i_a = i^0 \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_a\right) \tag{1-20a}$$

$$\eta_a = -\frac{2.303 RT}{\beta n F} \log i^0 + \frac{2.303 RT}{\beta n F} \log i_a \tag{1-20b}$$

$$i_c = i^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_c\right) \quad (1-21a)$$

$$\eta_c = -\frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i^0 + \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i_c \quad (1-21b)$$

即  $\eta$  与  $\log i_a$  或  $\log i_c$  之间存在线性关系, 这是电动力学步骤的最基本的动力学特征。

实际测得的电流密度称  $i$  是  $i_a$  和  $i_c$  的代数和。

阳极极化的电流密度为:

$$i = i_a - i_c = i^0 \left[ \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (1-22)$$

阴极极化的电流密度为:

$$i = i_c - i_a = i^0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \right] \quad (1-23)$$

当  $\alpha = \beta$  时, 以上两式相同, 则极化时电流密度与过电位的关系为:

$$i = i^0 \left[ \exp\left(\frac{n F}{2 RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{n F}{2 RT} \eta\right) \right] \quad (1-24)$$

当对电极进行强极化时, 即  $\eta \geq \frac{2 RT}{n F}$  (通常  $\eta > 70 \text{ mV}$ ), 式中第二项可以忽略不计, 则

$$i = i^0 \exp\left(\frac{n F}{2 RT} \eta\right) \quad (1-25)$$

整理得到

$$\eta = -\frac{4.606 RT}{n F} \log i^0 + \frac{4.606 RT}{n F} \log i \quad (1-26a)$$

$$\eta = a + b \log i \quad (1-26b)$$

该方程即为塔菲尔公式。

式中:  $a = -\frac{4.606 RT}{n F} \log i^0$  (a 与材料的本身有关)

$$b = \frac{4.606 RT}{n F} \quad (\text{b 与反应有关})$$

当对电极进行微极化时, 即  $\eta \leq \frac{2RT}{nF}$  (通常  $\eta < 10\text{mV}$ )

$$\text{由于 } e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$$

当  $x$  很小时,  $e^x - e^{-x} = 1 + x - (1 - x) = 2x$

所以当  $\eta$  很小时, 上式可以简化为:

$$i \approx i^0 \frac{nF}{RT} \eta \quad \text{或者} \quad \eta = R_p i \quad (1-27)$$

$\eta$  与  $i$  成线性关系, 所以这一极化区又称为线性极化区, 式中  $R_p = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i^0}$  称为极化电阻。

当  $\eta$  在  $10 \sim 70\text{mV}$  之间时为弱极化区, 这时方程中包括三个参数  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $i^0$ , 可以通过迭代法进行求解。

#### 1.3.4.2 腐蚀电位和腐蚀电流的计算 (塔菲尔曲线外推法)

根据塔菲尔公式 (式 1-26), 在塔菲尔区的极化电位与极化电流密度对数值呈直线关系。因此, 将实测的极化曲线的数据在电位—电流密度对数坐标图上作图, 从极化曲线上呈直线关系的塔菲尔区外推到腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  处 (此处  $\Delta E=0$ ) 如图 1-2 所示, 得到交点所对应的横坐标就是腐蚀电流密度对数值。这种测定金属腐蚀速度的方法称为塔菲尔曲线外推法。本法的优点在于有严格的理论依据, 无需知道塔菲尔斜率值, 且实验操作简便。其缺点为: 用大电流极化, 有时候会使金属表面状态变化; 由于取点的人为因素, 对测量结果会造成一定的影响。

#### 1.3.4.3 极化电阻的计算

根据 Stern-Geary 方程<sup>[40,41]</sup>, 极化电阻和腐蚀电流存在一下关系:

$$R_p = \frac{\beta_a * \beta_c}{\beta_a + \beta_c} * \frac{1}{i_{\text{corr}}}$$

$$= \frac{b_a * b_c}{2.303 * (b_a + b_c)} * \frac{1}{i_{corr}} \quad (1-28)$$

式中  $b_a, b_c$  为塔菲尔 (Tafel) 斜率,  $i_{corr}$  为腐蚀电流。

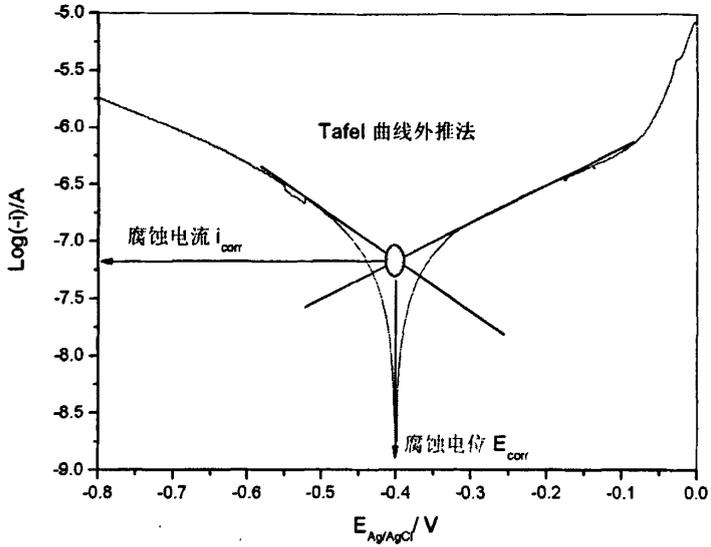


图 1-2 塔菲尔曲线外推法示意图

## 2 高温火焰氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜

### 2.1 实验方法

#### 2.1.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

实验材料为工业纯Ti片（纯度≥99.7 mass%），切割成1cm×1.5cm×0.15cm的试样。试样依次经过600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1000<sup>#</sup>和1500<sup>#</sup>金刚砂纸打磨，去离子水清洗，最后在配制的HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:4:5（体积比）新鲜腐蚀液中浸泡15s，蒸馏水中超声清洗5min，低温自然干燥。将干燥后的纯Ti试样在乙炔和氧气的燃烧火焰部位氧化2min，在纯Ti表面形成一层致密的氧化膜，于空气中自然冷却，即在金属钛表面获得一层氧化物薄膜。乙炔气和氧气的工作压力分别为0.05MPa和0.06MPa，氧化时金属表面温度约为1500℃至1600℃（因此时金属表面接近于半融化状态，金属钛的熔点为1668℃）。为了获得稳定的氧化温度和充足的氧气，所有的金属Ti片被固定在距离乙炔和氧气燃烧火焰1厘米处进行氧化。

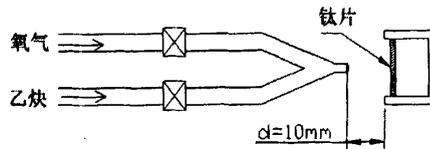


图2-1 火焰氧化法制备TiO<sub>2</sub>薄膜的实验装置示意图

#### 2.1.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构、微观形貌及亲疏水性能表征

利用X射线衍射仪（XRD，BRUKER AXS D8 Advance）和扫描电镜（SEM，XL300 Philips）表征氧化膜的结构组成和微观形貌。利用接触角测定仪（JC2000C1）分别在自然光线和黑暗的条件下测定氧化膜表面与H<sub>2</sub>O的接触角。

#### 2.1.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学性能测试

电化学测试于室温下，在IM6型电化学工作站上进行电化学测试，采用标准三电极体系，将工作电极一端打孔并连接导线，除工作面积外（1cm<sup>2</sup>）其余部分

用环氧树脂密封，电解液为天然海水(盐度: 32.23 mg/l, 溶解氧: 5.57 ml/l, pH: 8.16); Pt网 (1.5cm<sup>2</sup>) 为对电极; Ag/AgCl电极为参比电极。交流阻抗测试在开路电压下进行, 电压振幅为5mV, 扫描频率范围为100KHz到5mHz, 测试结果利用Thales软件进行拟合分析; 极化曲线测试采用动电位扫描, 扫描速率为2mV/s, 测量结果采用塔菲尔曲线方法进行分析。

将氧化后的Ti试样分别于不同的光照条件下在天然海水中进行浸泡试验并进行相应的EIS和IE测试, 实验项目如表一所示。

表2-1 火焰氧化法制备TiO<sub>2</sub>薄膜的海水浸泡实验方案

浸泡时间		7 (day)	14 (day)	28 (day)
浸泡条件				
光照 (Light)	L1# L2#	EIS、IE 测试		
	L3# L4#		EIS、IE测试	
	L5# L6#			EIS、IE测试
黑暗 (Dark)	D1# D2#	EIS、IE测试		
	D3# D4#		EIS、IE测试	
	D5# D6#			EIS、IE测试

## 2.2 结果与讨论

### 2.2.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱

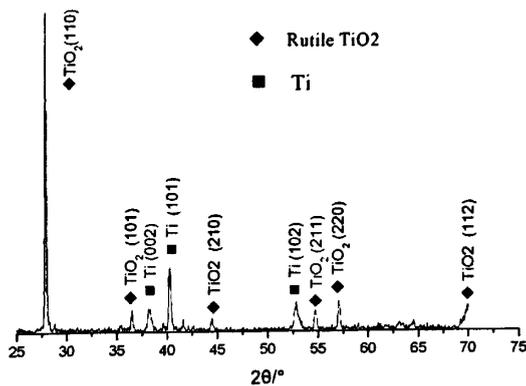


图2-2 火焰氧化法制备的TiO<sub>2</sub>薄膜的XRD谱图

通过对比标准PDF卡片88-1172#和89-5009#,我们发现金属钛氧化膜的XRD图谱出现了金红石型(Rutile) TiO<sub>2</sub>的(110)、(101)、(210)、(211)、(220)和(112)晶面的特征衍射峰,而且其衍射峰强度较大,表明制备的TiO<sub>2</sub>薄膜基本为高温金红石晶型结构。同时,XRD谱中还出现了金属Ti(002)、(101)和(102)晶面的衍射峰,这主要是由于氧化膜层较薄,Ti基底发生衍射引起的。通常X射线的衍射深度为(7μm-35μm)<sup>[42]</sup>。

### 2.2.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的微观形貌

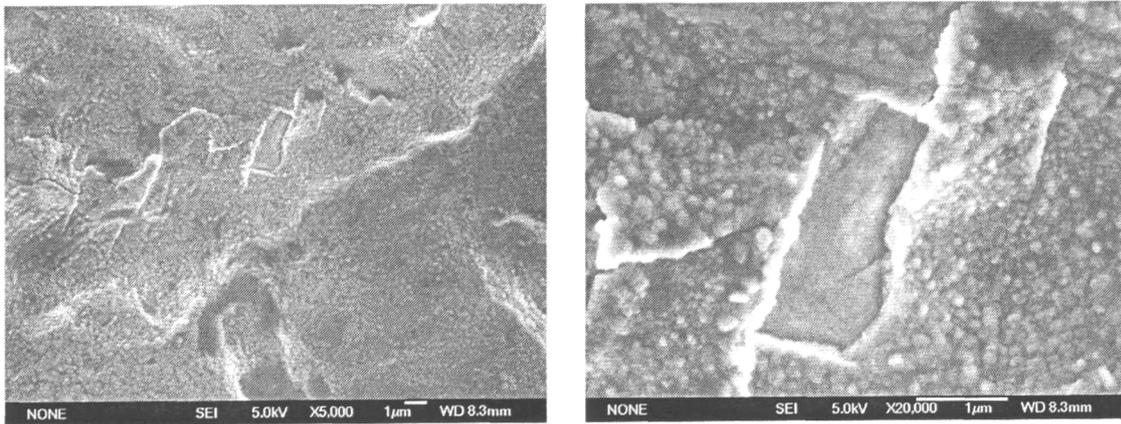
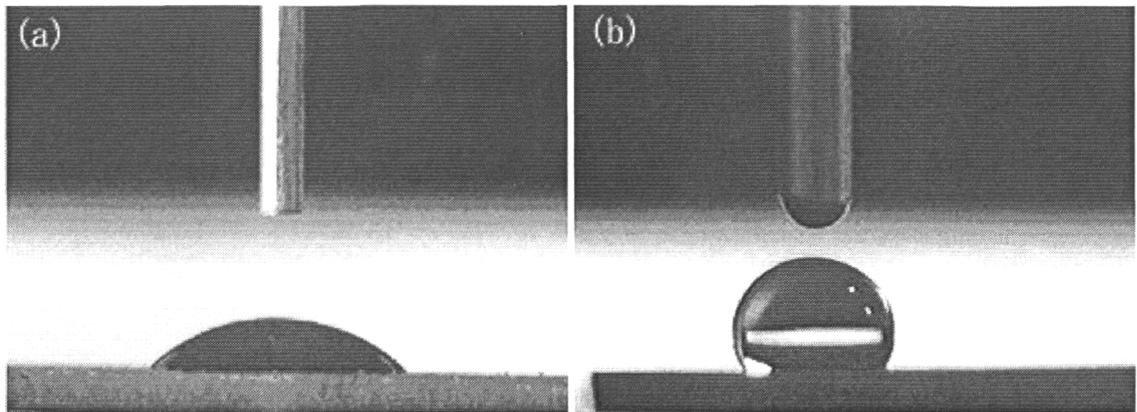


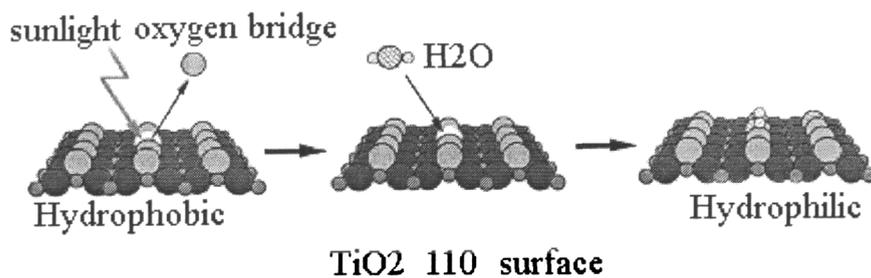
图2-3 火焰氧化法制备TiO<sub>2</sub>薄膜的扫描电镜照片

图为TiO<sub>2</sub>薄膜的5000倍和20000倍的扫描电镜照片,从图中可以发现TiO<sub>2</sub>晶粒粒径较小,粒径在50纳米到200纳米之间,与电阻炉氧化法<sup>[43]</sup>和通电加热氧化法<sup>[44]</sup>相比,本工艺制备的TiO<sub>2</sub>晶粒粒径偏小。金属Ti的氧化动力学曲线基本符合抛物线规律<sup>[45]</sup>,氧化时间对晶粒大小影响比较大,由于本工艺氧化时间短和空气冷却等特殊条件,抑制了TiO<sub>2</sub>晶粒的长大,所以得到了纳米级别的颗粒。同时从照片中可以发现氧化膜表面局部存在着氧化膜脱落现象,这可能由于Ti在高温氧化时,表面氧化反应剧烈,TiO<sub>2</sub>薄膜的生长过程比较迅速,由于氧化膜和基体钛之间的膨胀系数存在较大差别,导致局部界面结合力下降,以致脱落,这也是金属钛表面不能形成较厚的氧化膜层的重要原因。

2.2.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲疏水性能图 2-4 黑暗条件下 TiO<sub>2</sub> 薄膜与水的接触角

(a) 阳光照射一个小时后测试 (b) 在黑暗中保持一周后测试。

图2-4为水滴在TiO<sub>2</sub>薄膜表面的接触角照片，其中，图a为试样在自然光照射1h后的接触角照片。图2b为试样置于完全黑暗条件下保存一周后在微弱的红色光源（发光二极管）下的接触角照片，根据半球法得到，自然光照射条件下接触角为32.5°。黑暗条件下TiO<sub>2</sub>薄膜表面水的接触角为102.3°，表明，该薄膜在黑暗的条件下具有疏水性，自然光线条件下具有亲水性。

图 2-5 TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲水性原理

一般认为，TiO<sub>2</sub> 表面的亲疏水性是其在光线照射前后薄膜表面结构发生变化所引起<sup>[46]</sup>。TiO<sub>2</sub> 是一种 n 型半导体氧化物，其禁带宽度约为 3.2eV，它在波长短于 380nm 的紫外线照射下（自然光中大约含有 5% 的紫外线），TiO<sub>2</sub> 价带电子被激发到导带在氧化膜表面生成电子空穴对，电子与 Ti<sup>4+</sup> 反应，空穴则与表面桥氧反应，使表面氧虚空。当 TiO<sub>2</sub> 表面有水分子时，表面氧空穴容易与水反应生成·OH 自由基，由于生成的·OH 自由基与极性的水分子有很强的相互作用，这样在氧空穴处就形成了亲水区域。也就是说，在紫外光的照射下，H<sub>2</sub>O 在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附由物理吸附转变为化学吸附，宏观上表现为 TiO<sub>2</sub> 表面接触角的变小。

当 TiO<sub>2</sub> 表面不再受到紫外线照射时, 氧空穴有可能捕获电子或者活泼的氢氧基与其它气体发生化学反应而逐渐失去活性, 宏观表现为水的接触角逐渐变大, 即紫外线照射后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的亲水性能具有一定的寿命。

#### 2.2.4 亲、疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学阻抗谱

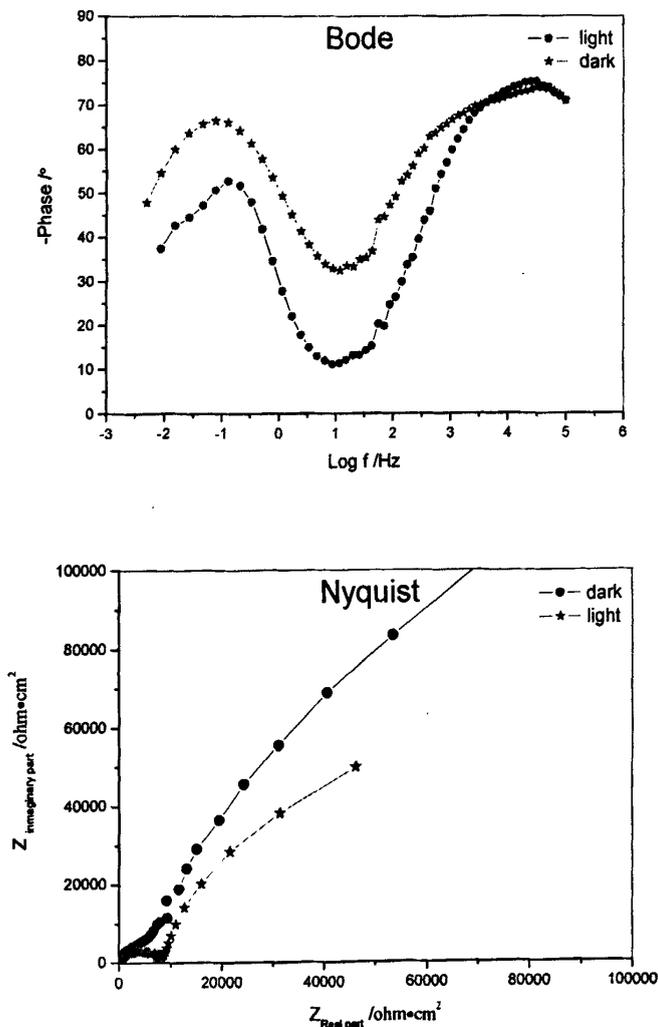


图 2-6. 太阳光照射和黑暗条件下 TiO<sub>2</sub> 薄膜的阻抗曲线

将氧化后的 Ti 试样分别于自然光照和黑暗条件下在天然海水中进行阻抗 (EIS) 性能测试。分析可知: 两种条件下, 在 bode 图中均出现两个峰, 在 Nyquist 图中也出现了两个近似半圆弧, 表明电极过程具有两个时间常数, 高频区是氧化膜本身的响应, 低频区是电极表面界面双电层的响应。由于 TiO<sub>2</sub> 是一种 n 型

半导体, 在光照条件下, 氧化膜由绝缘体变为半导体, 使得氧化膜具有一定的导电能力, 所以相对于无光条件, 氧化膜的阻抗值显著的降低, 表现为 Nyquist 图中第一个半圆弧的半径缩小, 如图 2-6 所示。同时光照条件下氧化膜表面产生的大量的光生电子和空穴, 由于光生电子和空穴在氧化膜内部的转移, 使得电极/溶液界面的电荷转移更加容易, 所以在低频区, 氧化膜的阻抗值也明显减小, 表现为 Nyquist 图中第二个半圆弧的半径缩小。同时在自然光照条件下, TiO<sub>2</sub> 薄膜表面表现出亲水特性, 这一过程会对氧化物薄膜表面双电层的结构产生一定的影响, 更加容易, 双电层结构的改变也会对氧化膜/溶液界面处电荷转移产生影响。

电化学测试表明: 在由光照条件不同而引起的亲疏水状态下, 半导体 TiO<sub>2</sub> 薄膜的阻抗值有较大的差别。

## 2.2.5 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学阻抗谱分析

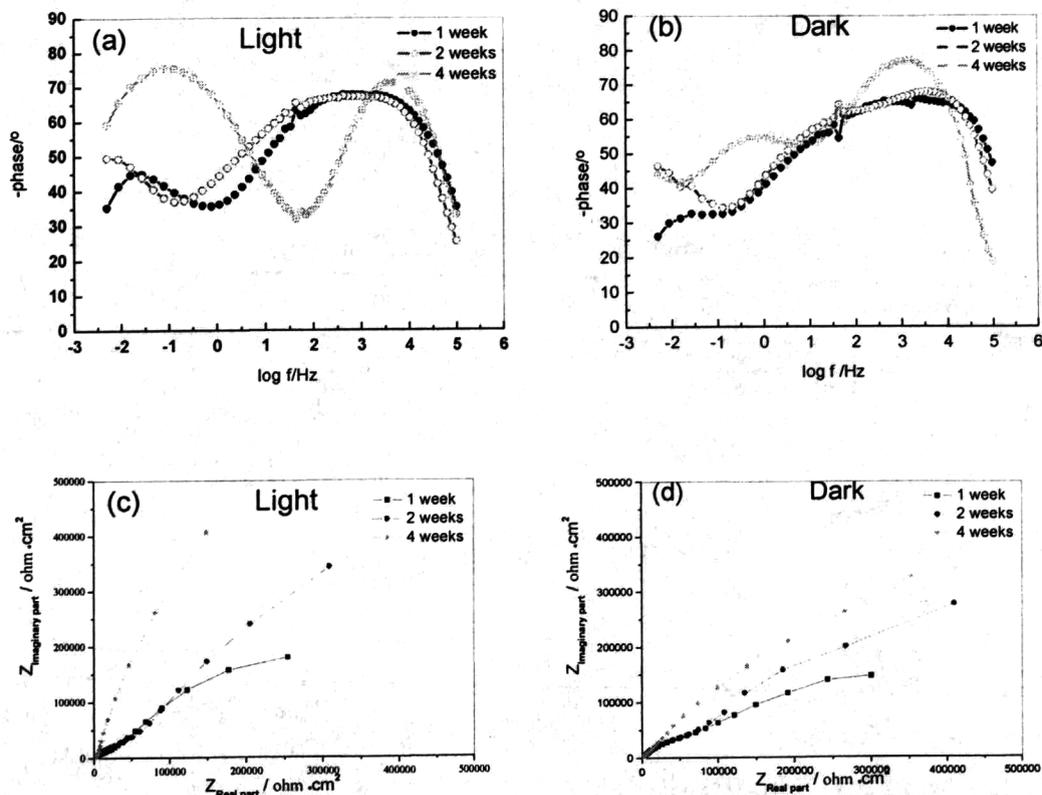


图2-7 两种光照条件下TiO<sub>2</sub>薄膜的电化学阻抗图谱 (海水浸泡后)

图2-7为TiO<sub>2</sub>薄膜在海水中于两种光照条件下浸泡不同时期后的电化学阻抗图谱。根据TiO<sub>2</sub>薄膜的半导体特性, 我们利用图2-8所示的等效电路拟合实验数

据, 拟合结果见表2-2。其中,  $R_s$ 为溶液电阻,  $R_t$ 和 $C_{dl}$ 为电荷转移电阻和界面双电层电容,  $R_c$ 和 $C_c$ 为TiO<sub>2</sub>薄膜的膜电阻和膜电容。

不同光照条件下的Bode图(图3a,3b)显示, 高频区和低频区各有一个容抗弧出现, 说明此电极过程具有两个时间常数, 高频区的半圆弧反映的是TiO<sub>2</sub>膜层的电容 $C_c$ 和膜电阻 $R_c$ ; 低频区的半圆弧反映的是界面双电层电容 $C_{dl}$ 和电荷转移电阻 $R_t$ 。随着海水浸泡时间的增加, 容抗弧的相位角从-60°逐渐变为-80°, 显示出更强的电容特性, 这代表着金属钛表面具有一层耐腐蚀性能良好的保护膜<sup>[47]</sup>。

Nyquist图(图3b,3d)显示, 随着海水中浸泡时间的增加, 两种条件下TiO<sub>2</sub>薄膜电极的阻抗值都持续增大, 这可能是离子进入到薄膜的微孔处和缺陷处引起了内部Ti基体的钝化有关。沈广霞<sup>[48]</sup>等在TiO<sub>2</sub>/316不锈钢的耐腐蚀性能研究中也发现了随着海水中浸泡时间的增加, 阻抗值会持续增大的现象。

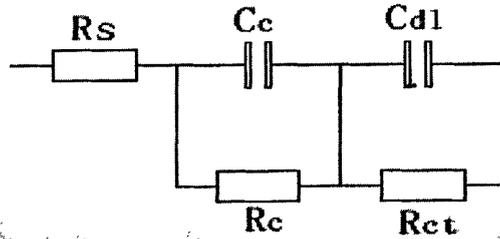


图2-8 TiO<sub>2</sub>/Ti电极在海水中的EIS等效电路图

表2-2 海水浸泡试验EIS拟合数据

Immersion	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_t / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_c / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$	$C_c / \text{nF} \cdot \text{cm}^2$	
光照	1周	8.32	587.4	19.16	1.77	597.8
	2周	8.79	1181	32.21	2.69	664.6
	4周	9.37	3979	15.59	3.61	376.6
黑暗	1周	7.27	437.2	29.01	1.23	478.5
	2周	7.59	1205	33.37	2.02	501.2
	4周	8.56	1524	25.62	3.02	491.9

由表2-2可知, 溶液电阻 $R_s$ 的数值基本保持稳定, 说明进行电化学测试时, 测试装置(三电极体系)比较稳定。两种浸泡条件下电荷转移电阻 $R_t$ 和双电层电容 $C_{dl}$ 值均随着浸泡时间的延长而增加, 自然光线照射条件下电荷转移电阻 $R_t$ 值从587.4  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (1周)增加到3979  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (4周), 双电层电容 $C_{dl}$ 由1.77  $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ (1

周)增加到 $3.61\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ (4周)。黑暗条件下 $R_t$ 从 $437.2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (1周) 增加到 $1524\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (4周),  $C_{dl}$ 由 $1.23\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$  (1周) 增加到 $3.02\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$  (4周)。由于在浸泡的过程中, 氧化膜内部基体(金属钛)自发形成了局部钝化膜, 改变了膜层电阻和膜层电容<sup>[49]</sup>, 导致了其耐腐蚀性能的进一步提高。

由于TiO<sub>2</sub>薄膜在光照和无光照条件下薄膜的绝缘性能与水的接触角有比较大的差异, 导致薄膜与海水的界面处离子的传输速度不同, 这将影响溶液中的离子向氧化膜内部的渗入过程, 进而影响内部金属的钝化过程。所以在黑暗条件下, 离子的渗入和钝化膜的形成要较自然光条件下相对滞后。所以相比于自然光照条件, 黑暗条件下电荷转移电阻 $R_t$ 和双电层电容 $C_{dl}$ 的变化相对缓慢。

两种条件下 $R_c$ 和 $C_c$ 均表现出先增加后减小的趋势, 由于 $R_c$ 和 $C_c$ 主要描述表面氧化膜的绝缘性能, 其数值的增大和减小对应于局部钝化膜的形成<sup>[42]</sup>和由于电介质的渗入而导致氧化膜绝缘性能的降低, 模拟数值表明自然光线条件下钝化膜的形成过程比较迅速, 电介质的向薄膜内部的渗透速度也比较快。黑暗条件下, 钝化膜的形成和电介质的渗透过程相对滞后。

## 2.2.6 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极的极化曲线分析

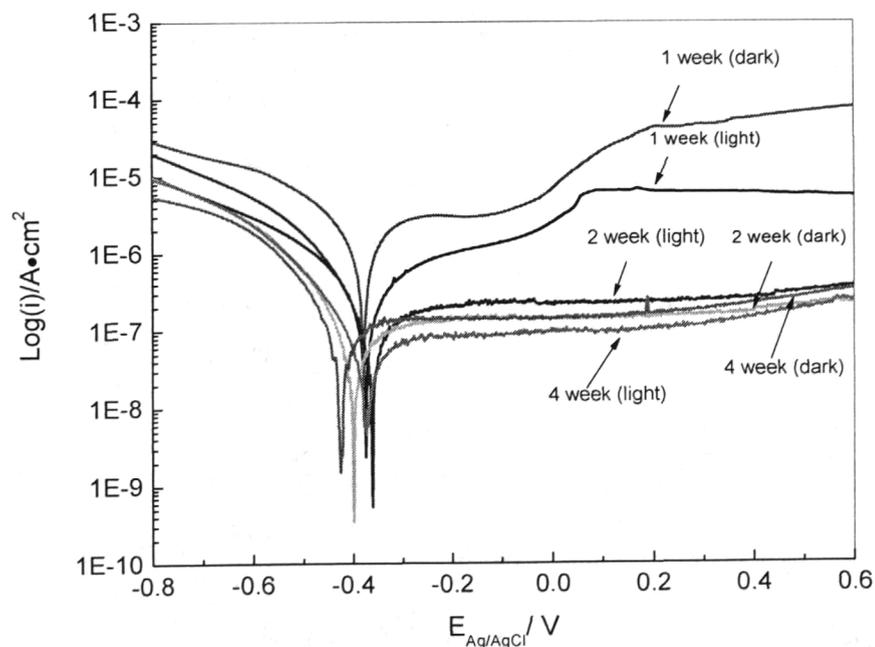


图2-9 不同光照条件下经海水浸泡后TiO<sub>2</sub>/Ti电极的极化曲线图谱

表2-3 TiO<sub>2</sub>/Ti电极在海水中浸泡后的极化曲线分析数据

IE test	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ (10 <sup>-7</sup> A·cm <sup>2</sup> )	$b_c$ (mV / dec)	$b_a$ (mV / dec)	$R_p$ (KΩ·cm <sup>2</sup> )	
光照	1 周	-0.373	0.901	231	218	540.5
	2 周	-0.360	0.209	185	189	1942.3
	4 周	-0.372	0.081	129	101	3036.7
黑暗	1 周	-0.380	4.012	294	247	145.2
	2 周	-0.397	0.316	121	235	1097.5
	4 周	-0.424	0.239	140	282	1699.7

图2-9为TiO<sub>2</sub>/Ti电极在海水中浸泡后的极化曲线，关于具体的推导和假设详见绪论中的极化曲线原理部分，我们通过塔菲尔曲线外推法，获得了参数值 $b_a$ 、 $b_c$ 、 $E_{corr}$ 和 $i_{corr}$ 值，通过公式1-28计算获得了 $R_p$ 值。由极化曲线可得，钛表面氧化膜的阳极传递系数小，而阴极传递系数大，可以认为电极表面的电荷传递过程按照氧化膜的导带机理进行。塔菲尔极化曲线分析后的结果如表2-3所示，可得，随着浸泡时间的延长，TiO<sub>2</sub>/Ti电极的腐蚀电流密度从10<sup>-7</sup>数量级（A/cm<sup>2</sup>）显著的降低到10<sup>-9</sup>数量级，说明电极的耐腐蚀性能随着浸泡时间的延长逐渐的增强，这是由于在浸泡过程中，随着溶液逐渐渗透到薄膜的内部，在金属/氧化膜的界面处，又自发的生成了一层钝化膜，导致了电极耐腐蚀性能的提高。从两种浸泡条件来看，浸泡1周后，自然光照条件下试样的腐蚀电流密度要比黑暗条件下的小，随着浸泡时间的延长，两者的差别逐渐减小；浸泡2周后两者的自腐蚀电流密度趋于相近，这可能是由于离子在薄膜/海水界面处扩散过程已经基本结束；浸泡4周后试样的腐蚀电流密度的数值已经变得非常微弱，薄膜的极化电阻数值非常大，说明在此情况下TiO<sub>2</sub>薄膜处于稳定状态，这和表中阻抗测试结果相一致。

在黑暗条件下的电极的自腐蚀电位向负的方向移动，而在光照条件下，试样的自腐蚀电位基本保持不变，说明在光照的条件下，氧化膜具有更好的耐腐蚀性能。一方面这种变化可能是由于两种浸泡条件下，试样的钝化情况不同所致。另一方面由于在光照的条件下，TiO<sub>2</sub>薄膜表面具有很强的光催化氧化活性，可将其表面附着的一些有机物污染物，生物活体，或者一些还原物质氧化，一旦这些氧化产物附着在薄膜的表面，在氧化膜表面产生了耐蚀保护层，将会阻碍薄膜表面

离子的迁移, 影响电极的表面结构, 这很可能是影响电位的变化一个重要原因。

## 2.3 小结

(1) 采用高温火焰法在金属钛表面成功的制备了一层TiO<sub>2</sub>薄膜, XRD和SEM测试结果显示该薄膜为高温金红石结构且晶粒较小。

(2) 接触角和电化学阻抗测试表明, 自然光线能够引起 TiO<sub>2</sub> 薄膜亲疏水性能的转变, 亲疏水状态下的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的阻抗值有较大的差别。在自然光照条件下, 氧化膜表面产生的大量的光生电子和空穴, 由于光生电子和空穴在氧化膜内部的转移, 使得电极/溶液界面的电荷转移更加容易; 在黑暗条件下, TiO<sub>2</sub> 薄膜表现出绝缘体的特性, 具有很大的阻抗值。

(3) 海水浸泡实验结果表明: 自然光照条件下, 海水可以迅速的扩散到TiO<sub>2</sub>薄膜内部, 导致薄膜内部基底钛发生了钝化, 薄膜的阻抗值增加; 在黑暗条件下, TiO<sub>2</sub>薄膜的绝缘体性能和疏水性能够阻碍薄膜与海水界面处物质的扩散, 延缓腐蚀过程, 因此增强了材料的耐腐蚀能力。

### 3 电阻炉氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜

#### 3.1 实验方法

##### 3.1.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

工业纯钛片 (厚度 0.15cm, 含量≥99.7%), 切割成 1cm×1.5cm 的试样。依次经过 360 目、1000 目和 1500 目金刚砂纸打磨, 用去离子水和丙酮溶液清洗试件, 以除去金属钛表面的油类污染物; 最后在新鲜配制的腐蚀液 HF (48%)-HNO<sub>3</sub> (65%) - H<sub>2</sub>O (1: 4: 5) 中浸泡 15 s 以去除金属表面的氧化物, 以利于形成新的氧化膜; 然后取出用水冲洗, 并在蒸馏水中超声清洗 5 min, 取出后低温自然干燥。将处理后的 Ti 片分别在 350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、800℃ 的条件下于电阻炉中进行表面氧化。(升温速度 5℃/min, 保温 1 小时后自然降温)

按照以上的制备方法, 通过反复优化条件 (打磨、酸洗、烧结等), 我们于不同的氧化温度条件下在金属钛表面制备了一层氧化物薄膜, 获得了大量的平行试样, 并为以后的各种性能测试, 奠定了良好的基础。

##### 3.1.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构、微观形貌及亲疏水性能表征

采用 XRD 衍射仪 (XRD, BRUKER AXS D8 Advance) 测定不同温度条件下氧化膜的结构变化; 采用扫描电镜 (SEM, XL300 Philips) 表征氧化膜表面的微观形貌; 利用接触角测定仪 (JC2000C1) 分别在自然光线和黑暗的条件下测定氧化膜与 H<sub>2</sub>O 的接触角。评价 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的疏水性能。

##### 3.1.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学性能测试

将氧化后的 Ti 试样分别于不同的光照条件下在天然海水中进行浸泡试验。室温下, 在 IM6 型电化学工作站上进行电化学测试, 采用标准三电极体系, 将工作电极一端打孔并连接导线, 工作面积为 1cm<sup>2</sup>, 其余部分用环氧树脂密封, 电解液为天然海水; Pt 片为对电极; Ag/AgCl 电极为参比电极。交流阻抗测试在开路电

位下进行，电压振幅为5mV，扫描频率范围为 $10^{-3}$  Hz ~  $10^5$ Hz，用Thales软件拟合测试结果。极化曲线测试采用动电位扫描，扫描速率为2mV/s。

## 3.2 结果与讨论

### 3.2.1 不同氧化温度条件制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱

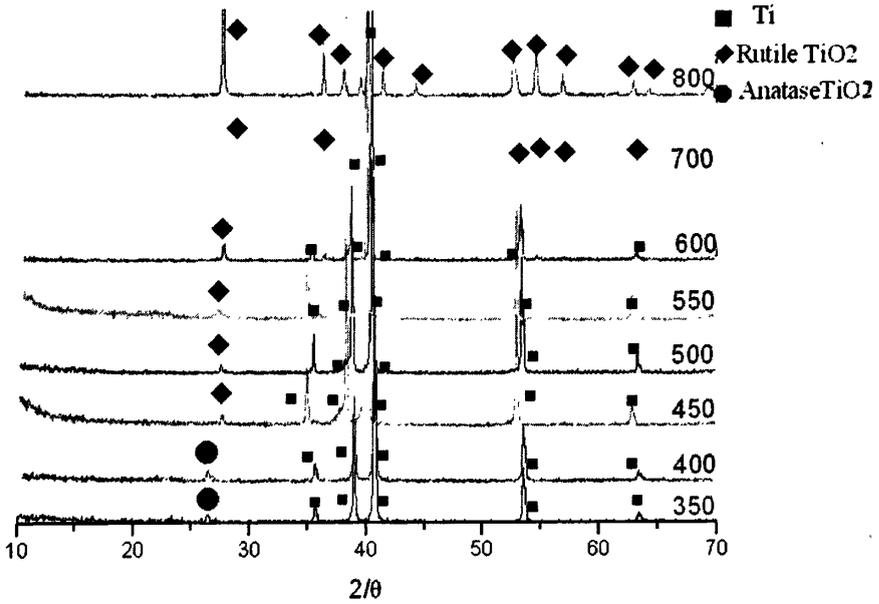
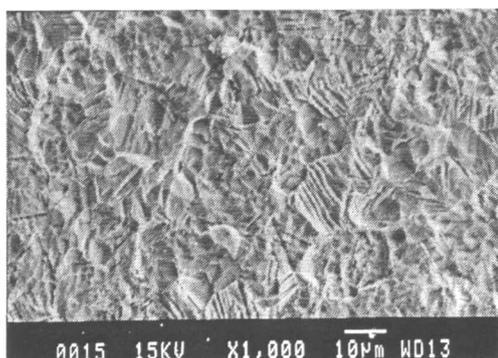


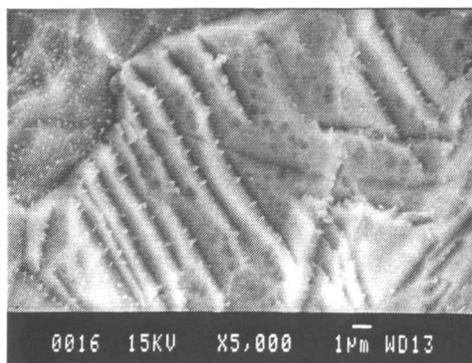
图3-1不同氧化温度条件下金属钛表面氧化膜的XRD谱图

利用 X 射线衍射仪 (XRD, BRUKER AXS D8 Advance) 对不同氧化温度下制备的氧化膜的结构进行了表征。通过对比标准卡片 89-9005#, 85-1061#和 88-1172#可知: 在氧化温度低于 450℃时, 金属钛表面氧化膜的主要成分为低温锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, 这时由于氧化膜层比较薄, 基底金属钛的衍射峰较强。随着氧化温度的升高, 氧化膜由锐钛矿结构向金红石结构转变, 当温度高于 600℃时, 氧化膜的主要成分为单一的高温金红石相 TiO<sub>2</sub>, 当氧化温度达到 800℃时, 氧化膜的金红石结构非常的明显。

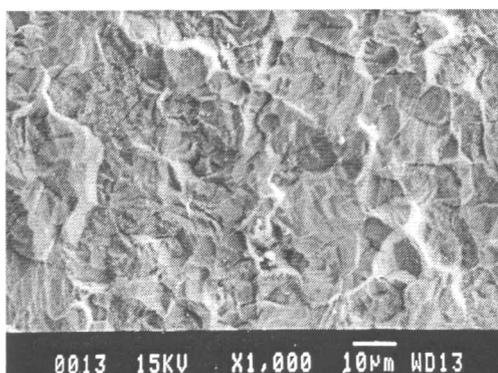
### 3.2.2 不同氧化温度条件制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的微观形貌



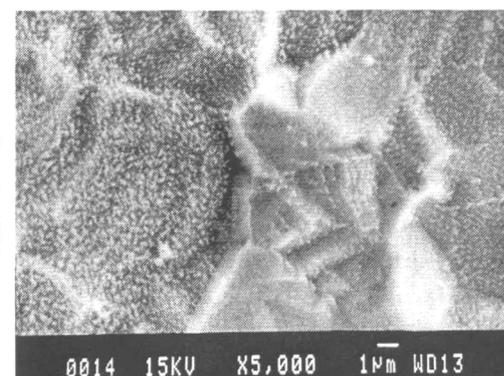
400°C (1000 倍)



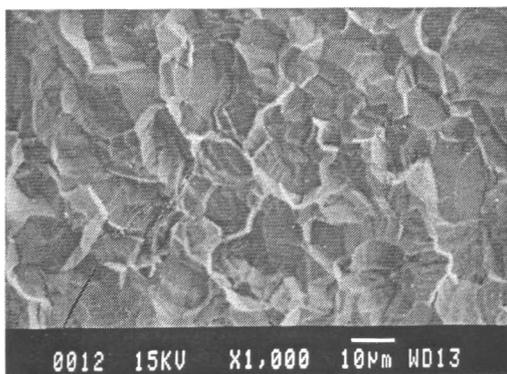
400°C (5000 倍)



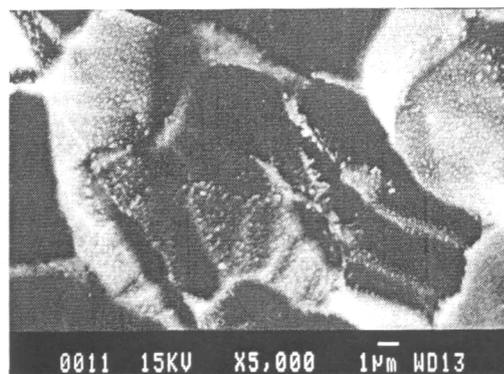
450°C (1000 倍)



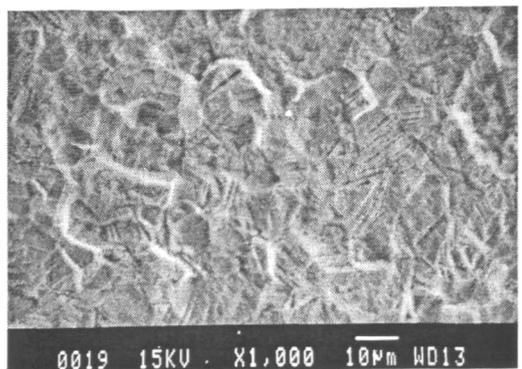
450°C (5000 倍)



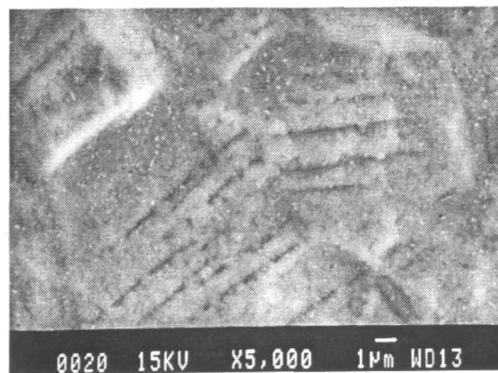
500°C (1000 倍)



500°C (5000 倍)



700°C (1000 倍)



700°C (5000 倍)

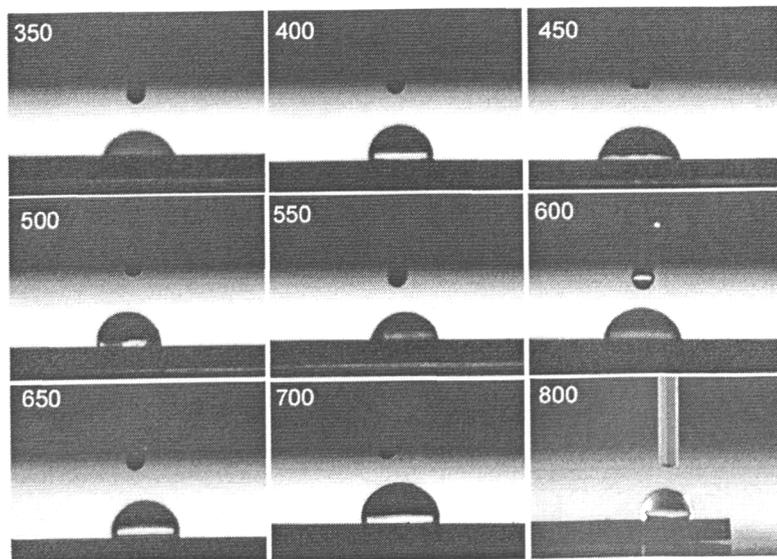
图3-2 不同氧化温度条件下制备的TiO<sub>2</sub>薄膜的扫描电镜照片

利用扫描电镜 (SEM, XL300 Philips) 表征了氧化膜的微观形貌。从放大1000倍的照片可以看到, 样品表面分布着很多的突起和凹槽, 这些特征是样品经过表面打磨和酸洗处理后留下的痕迹, 在随后的氧化过程中, 样品表面结构没有发生较大的变化, 所以这些形貌得以保留下来, 又因为我们控制的表面处理条件基本相同, 所以不同的烧结温度条件下, 样品表面形貌均呈现相似的突起和凹槽结构。

从放大 5000 倍 SEM 照片中可以发现, 在突起和凹槽的上面存在很多的细小颗粒, 颗粒尺寸应在纳米级别。这一特殊的微观结构与荷叶表面的乳突上还存在着纤毛的结构很相似, 一般认为微米结构与纳米结构相结合的阶层结构是引起表面疏水性的根本原因<sup>[50]</sup>。400℃样品表面分散着很多细小颗粒, 颗粒尺寸约为 100nm 左右。同时在 500℃的样品表面这些细小的颗粒数量明显增多, 变得越来越密集, 表面的粗糙度增加。在 700℃样品表面的小颗粒已十分密集, 表面粗糙程度很大, 氧化膜也十分致密。可见随着烧结温度的增加, 细小的颗粒数量明显增多, 而且变得越来越密集, 表面的微粗糙度显著增加。

### 3.2.3 不同氧化温度条件制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的疏水性能

利用接触角测定仪 (JC2000C1) 在黑暗的条件下测定蒸馏水在氧化膜表面的疏水性能 (图 3-3)。采用多次测量求平均值的方法获得了水在氧化膜表面的接触角, 测量数据如表 3-1 所示, 温度-接触角曲线如图 3-4 所示。

图 3-3 不同氧化温度条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜与水的接触角

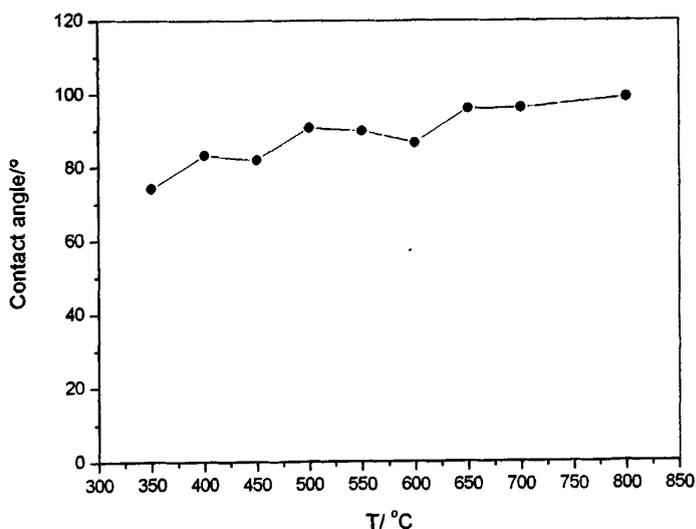
图 3-4 TiO<sub>2</sub> 薄膜与水的接触角-氧化温度曲线

表 3-1 不同氧化温度条件下金属钛表面氧化膜与水接触角统计表

试样 温度/°C	1#	2#	3#	平均值
350	67°	84.5°	71°	74.2°
400	80°	81°	83°	83.3°
450	80°	78°	88°	82°
500	87°	90°	93.5°	90.8°
550	89°	81°	90°	90°
600	88°	90°	82°	86.7°
650	96.5°	95.5°	96°	96°
700	101°	93°	94.5°	96.2°
800	96.5°	98.5°	102°	99°

由图 3-4 可知：随着氧化温度的升高，氧化膜与水的接触角总体上呈现逐渐增大的趋势。由表一可得，随着氧化温度的增加，接触角的数值由 350°C 时的 74.2° 逐渐增加到 800°C 时的 102°，实现了由亲水性到疏水性的转变；在同一温度下，氧化膜表面的接触角也会有变化，这与样品前期表面处理操作中导致

的样品表面不均一性和接触角测量过程中的操作误差有关。图 3-4 明显的显示了接触角随着氧化温度升高而增大的这种趋势。

影响固体表面润湿性的因素很多，固体表面能<sup>[34]</sup>和几何结构<sup>[35]</sup>是影响固体表面接触角的主要因素。结合接触角测量结果和氧化膜的 SEM 形貌分析，我们认为：氧化温度的增加会促进氧化物晶粒的生长，而微纳米级的氧化物晶粒的增长会导致氧化膜表面的结构变化和粗糙程度的增加，氧化膜表面粗糙程度的差异是其影响表面疏水性能变化的重要原因，同时这一阶段的测试结果为我们以后制备疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜提供了可靠的理论依据。

从以上分析可以得到，不同温度的氧化样品的表面形貌都不相同，因此温度通过氧化薄膜的表面形貌产生的影响，使得氧化薄膜与水的接触角发生变化。

### 3.2.4 疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学阻抗谱分析

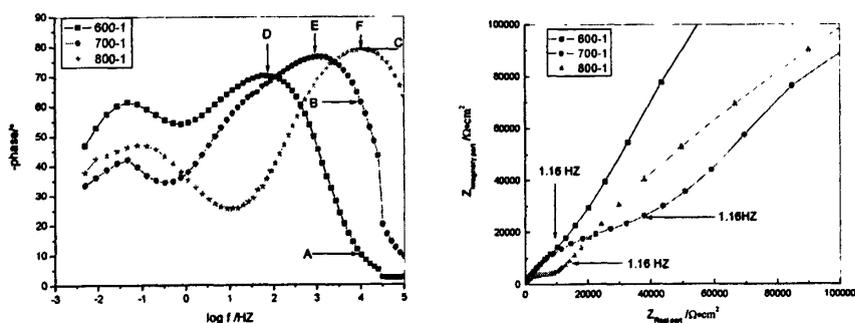


图 3-5 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (600°C、700°C、800°C) 在海水中的电化学阻抗谱不同的氧化温度条件下 (600°C、700°C、800°C) 制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的阻抗曲线图。Nyquist 图和 Bode 图中分别出现了两个半圆弧，说明此电极过程具有两个时间常数，其中高频区的半圆弧代表氧化膜的电容(半导体表面空间电荷层电容)和空间电荷转移电阻，低频区的圆弧代表氧化膜表面/电解质溶液界面处的界面双电层电容和电荷转移电阻响应<sup>[48,52]</sup>。

#### (1) 高频响应

Nyquist 图显示，在高频区，随着氧化温度的升高，氧化膜的空间电荷层电容和空间电荷迁移电阻都会下降，表现为第一个半圆弧的半径随着氧化温度的升高而减小。这主要是由于随着氧化温度的升高，氧化膜的厚度增加，氧化膜的空间电荷层电容值随着其厚度的增加而减小而引起。半导体氧化膜的厚度和空

间电荷层电容有如下关系<sup>[43]</sup>:

$$d = \varepsilon_r \varepsilon_0 A / C_{sc} \quad (3-1)$$

式中,  $\varepsilon_r$  和  $\varepsilon_0$  为氧化膜的相对介电常数和真空介电常数;  $A$  为电极面积,  $C_{sc}$  为半导体的空间电荷层电容。同时氧化膜厚度的增加会导致空间电荷层的电场强度减弱, 从而使得空间电荷转移电阻的减小。

Bode 图显示, 随着氧化温度的升高, Bode 图中第一个半圆弧的响应频率向高频区方向移动, 同时相位角  $\Phi$  值增加, 薄膜表现出更强的容抗特性。这主要是由于随着氧化温度的升高, 氧化膜的空间电荷层电容值随着其厚度的增加而减小而引起。膜电容与膜电阻二者之间是并联关系, 故由两者组成的复合元件的阻抗主要显示阻抗小的那个元件的阻抗特征<sup>[43]</sup>。当膜电容值很小而电阻值很大时, 膜层相当于一个纯电容, 所以随着氧化温度的升高, 在 Bode 图中, 800℃ 氧化的膜层相对于 600℃ 和 700℃ 氧化条件下的膜层表现出更强的容抗特性。

在高频区, 只有固体的界面一侧被触及到, 则双电层电容可以忽略不计, 薄膜的阻抗响应可以用一个简单的电路图来表示:

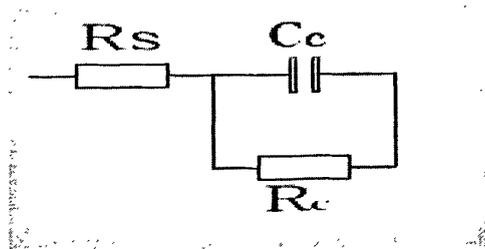


图 3-6 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极在高频区的等效电路图

由电阻  $R$  与电容元件  $C$  并联组成的复合元件 ( $RC$ ) 的阻抗为

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3-2)$$

$$Z'' = j \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}$$

则等效电路总的阻抗为:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} + R_s \quad (3-3)$$

$$Z'' = j \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3-4)$$

$$\begin{aligned} \tan \phi &= -\frac{Z'}{Z''} = \frac{\omega R^2 C}{R_s(1 + (\omega RC)^2) + R} \\ &= \frac{\omega C}{R_s(\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2) + \frac{1}{R}} \end{aligned} \quad (3-5)$$

通常由于  $R \geq 1000\Omega$  在高频区  $f > 10000\text{Hz}$  时,  $\frac{1}{R^2}$  和  $\frac{1}{R}$  项和可以忽略不计, 上式变为:

$$\tan \phi = \frac{1}{R_s \omega C} \quad (3-6)$$

在电化学测试过程中, 如果三电极装置的位置相对固定, 则溶液电阻  $R_s$  值相差不大, 在频率固定的情况下, 相位角  $\phi$  值将随着电容值  $C$  之的减小而增加, 如图 3-5 中 A、B、C 处所示, 在频率为 10000Hz 处,  $\phi$  随着氧化温度的升高而增大。所以高温条件下的氧化膜显示出更强的容抗特性。

基于以上的计算, 我们也可以通过通过对  $\phi$  求导数, 得到  $\phi$  值的最高点位置对应的  $\omega$  值。

$$\phi = \arctan\left(\frac{\omega R^2 C}{R_s(1 + (\omega RC)^2) + R}\right) \quad (3-7)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \omega} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega R^2 C}{R_s(1 + (\omega RC)^2) + R}\right)^2} \cdot \frac{\partial \left(\frac{\omega R^2 C}{R_s(1 + (\omega RC)^2) + R}\right)}{\partial \omega} = 0 \quad (3-8)$$

整理可以得到

$$\omega^{\max} = \sqrt{\frac{R_s + R}{R_s R^2 C^2}} \quad (3-9)$$

由于  $R_s$  相比于  $R$  要小得多, 则得到

$$\omega^{\max} \approx \frac{1}{C} * \sqrt{\frac{1}{R_s R}} \quad (3-10)$$

所以 C 值的减小, 会导致相位角  $\Phi$  的最高点的位置向高频方向移动, 如图 3-5 中 D、E、F 处所示。

## (2) 低频响应

低频区的圆弧代表氧化膜表面/电解质溶液界面处的界面双电层电容和电荷转移电阻响应。半导体/溶液界面区的 Helmholtz 层和金属电极上的 Helmholtz 层没有差别, 它是由固体侧的电荷层和溶液侧的离子电荷层组成的, 但半导体固体侧的电荷起源与金属上电荷起源明显不同。金属上的表面电荷自由电子的集聚, 半导体上的表面电荷主要起源于固定化的离子电荷和电子。半导体氧化物进入溶液以后, 吸附在其表面上的 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的数目通常不相等, 以致表面带有正的或者负的净电荷<sup>[51,52]</sup>。

从 Nyquist 图中可以发现, 600°C 和 800°C 氧化条件下的试样相比于 700°C 氧化条件下的试样, 表现出更强的阻抗特性, 但是 600°C 的试样电极过程可能存在着 Warburg 阻抗。从 Bode 图中可以发现, 600°C 和 800°C 氧化条件下的试样相比于 700°C 氧化条件下的试样, 具有更强的容抗特性。

在低频区, 反映的是溶液和电极界面双电层的响应, 薄膜的阻抗响应可以用一个简单的电路图来表示:

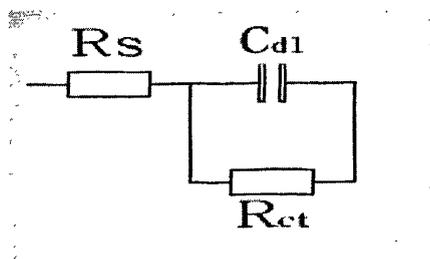


图 3-7 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极在低频区的等效电路图

由于

$$\begin{aligned} \tan \phi &= -\frac{Z'}{Z''} = \frac{\omega R^2 C}{R_s (1 + (\omega RC)^2) + R} \\ &= \frac{\omega C}{R_s \left( \frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2 \right) + \frac{1}{R}} \end{aligned} \quad (3-11)$$

在低频区 ( $f < 0.1\text{Hz}$ )

$$\tan \phi \approx \omega RC \quad (3-12)$$

因而可得相位角与电荷转移电阻  $R_{ct}$  和电容  $C_{dl}$  的乘积成正比, 可得 600°C 和 800°C 氧化条件下的试样相比于 700°C 氧化条件下的试样, 具有更大的电阻电容值, 这与 Nyquist 图吻合。

### 3.2.5 疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的极化曲线分析

电化学阻抗测试表明, 各种氧化温度条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜均具有很强的阻抗特性, 显示出很强的耐腐蚀性能。同时阻抗测试显示在电化学阻抗谱低频区可能存在着 Warburg 阻抗, 所以我们又采用动电位扫描技术 (极化曲线) 来表征电极的耐腐蚀性能。

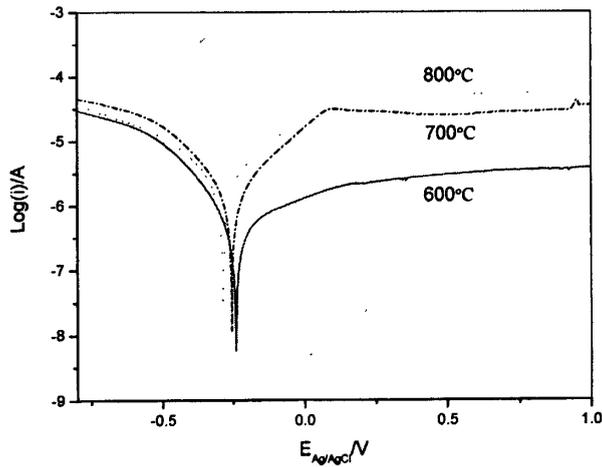


图 3-8 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (600°C、700°C、800°C) 在海水中的极化曲线

表 3-2 极化曲线分析数据

IE test	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $10^{-8}\text{A}\cdot\text{cm}^2$ )	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
600°C	-0.25	0.64	138.81	104.34	40.41
700°C	-0.24	0.17	74.12	66.41	89.46
800°C	-0.28	0.60	85.72	60.12	25.57

极化曲线表明，相对于 600℃ 和 800℃ 的氧化膜，700℃ 的氧化膜具有更小的腐蚀电流和更正的腐蚀电位，表现出良好的耐腐蚀能力，这可能是由于以下原因所致：相对于 700℃ 的氧化膜，600℃ 的氧化膜层比较薄，可能存在着金属钛离子透过氧化膜层向溶液中的扩散过程，所以在阻抗曲线的低频位置表现出扩散阻抗。同时，相对于 700℃ 的氧化膜，800℃ 的氧化膜虽然厚度有所增加，但是也存在着氧化膜内部和金属基体之间的结合力下降，氧化膜的致密性减小的问题<sup>[53]</sup>，由此导致电解质的渗透，也可能存在着金属钛离子透过氧化膜层向溶液中的扩散过程。而 700℃ 的氧化膜由于厚度适中，结合力牢固，从而表现出较强的耐腐蚀性能。

### 3.2.6 不同光照条件下的 TiO<sub>2</sub> 薄膜海水浸泡实验

#### 3.2.6.1 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面微观形貌

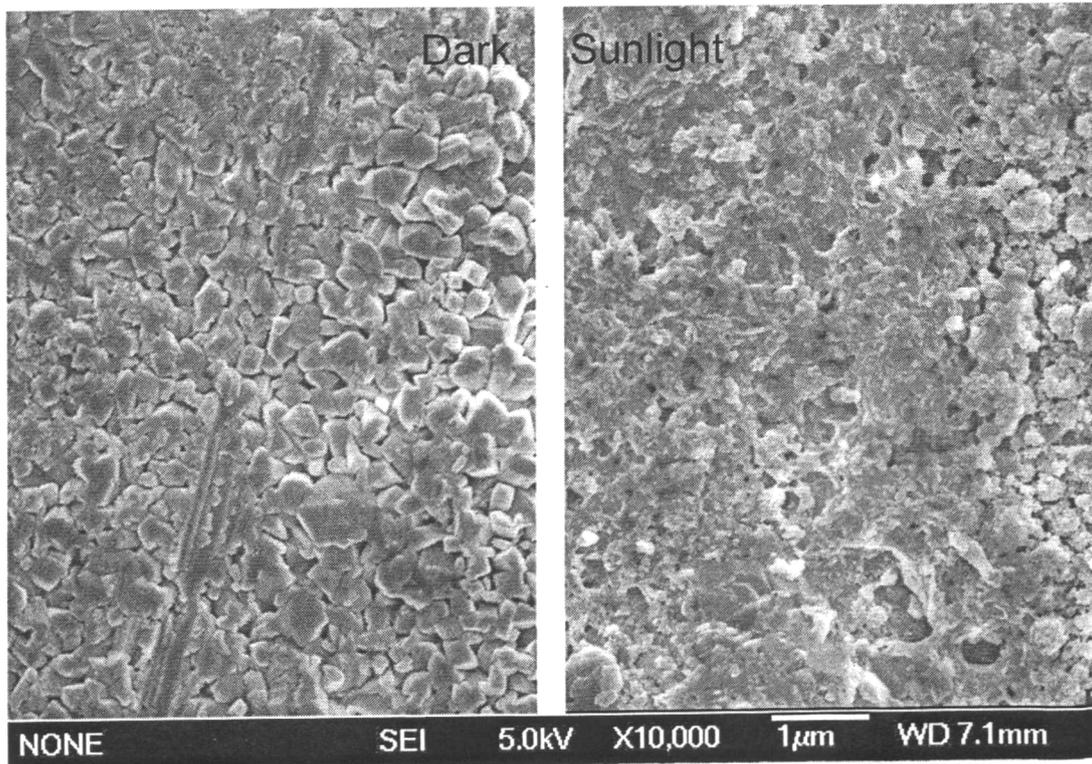


图 3-9 TiO<sub>2</sub> 薄膜在不同浸泡条件下的表面 SEM 照片

海水浸泡 6 个月后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面微观形貌如图 3-9 所示，在黑暗条件下浸泡的试样表面非常平整，晶粒尺寸在 50nm 到 150nm 之间，晶粒之间的界限

非常清晰，但是晶粒之间存在一些间隙，这些缺陷可能会导致在浸泡过程中溶液向薄膜内部渗透；在光照浸泡条件下，TiO<sub>2</sub> 薄膜表面具有很多的微孔和沟槽，晶粒之间的界限非常的模糊。一方面，这可能是由于 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面发生光化学反应后，光化学反应的产物和 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面光降解有机物的产物沉积在薄膜表面，改变了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面微观形貌。

### 3.2.6.2 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极的电化学阻谱

#### (1) 600℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极的电化学阻抗谱

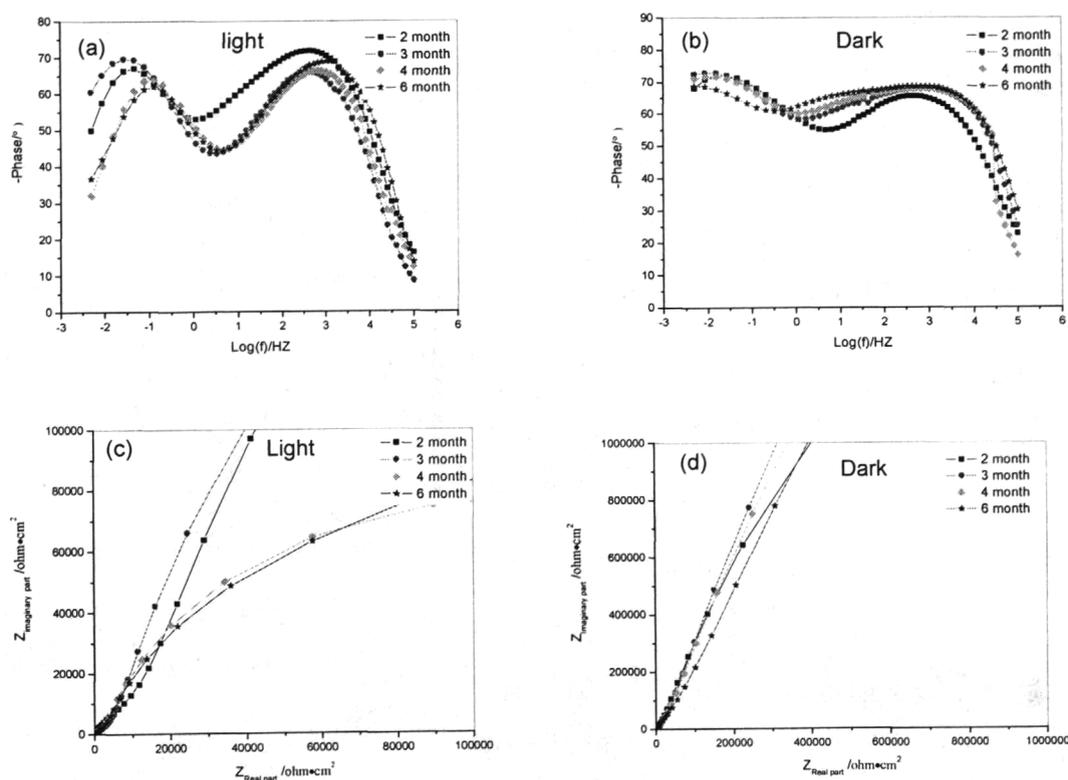


图 3-11 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (600℃) 的电化学阻抗谱

图 3-11 (a), (c)和图 (b), (d) 分别为 600℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极于自然光线照射和黑暗两种条件下在海水浸泡后的 EIS 性能测试图谱。Bode 图(a), (b)显示出在两种浸泡条件下电极过程均具有两个明显的时间常数，自然光线照射条件下，随着浸泡时间的延长，电极的容抗特性减小；黑暗条件下，随着浸泡时间的延长，电极的容抗特性逐渐的增加，显示出很强的耐腐蚀性能。图 (c), (d) 分别为两种浸泡条件下的 Nyquist 图谱，在光照条件下，低频区的阻抗值随着浸泡时间的增加，逐渐的减小，浸泡 4 个月以后，低频区的阻抗曲线呈现一个近似的圆弧；在黑暗条件下，低频区的阻抗曲线显示出随着

浸泡时间的增加而增加的趋势，这种趋势正好与光照条件下相反，显示出在两种浸泡条件下，电极的表面发生了截然不同的变化。

通过半导体/溶液界面分析，我们可得，在高频区主要是半导体氧化膜的响应，而在低频区主要是界面双电层的响应。电极与溶液之间界面的电双层  $C_{dl}$ ，一般等效于一个电容器，称为电双层电容。由于通常电极表面都具有粗糙的微观结构，在实验中发现，固体电极的电双层电容的频响特性与“纯电容”并不一致，而有或大或小的偏离，这种现象，一般称为“弥散效应”。由此而形成的一个常相位角元件，用  $Q(CPE)$ 表示<sup>[54-56]</sup>，其阻抗为

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0} * (j\omega)^{-n} \quad (0 < n < 1) \quad (3-12)$$

$$\tan \phi = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right), \phi = \frac{n\pi}{2} \quad (3-13)$$

其中， $n$  是一个无量纲的指数，通常  $n$  可以表征固体表面的粗糙程度。电极表面粗糙程度的增加，即  $n$  值减小，会使  $\phi$  值减小。我们在等效电路图中采用了常相位角元件  $CPE$  代表氧化膜和界面双电层的响应，同时我们还发现利用常相位角元件  $CPE$  来代替高频区氧化膜的电容响  $C$  同样可以减小实验数据的拟合误差。

Nyquist 图谱显示，在中低频区，Nyquist 图表现为一条斜率大于  $\pi/4$  的斜线，显示出电极过程可能存在着扩散阻抗<sup>[57]</sup>。实际上，在不可逆的电极过程中，电极表面附近的电活性物质的浓度与溶液本体中的浓度会有明显的差别，因此在溶液中就有一个反应物从电极表面扩散向溶液本体扩散的过程，这个扩散过程会在电化学阻抗谱中反映出来。所以我们在等效电路图中引入了平面电极的半无限扩散阻抗等效元件  $W$ ，以此元件反映氧化膜内部的金属离子向溶液中的扩散转移过程。

综上所述，我们采用图 3-12 所示的等效电路图对测试数据进行了拟合，拟合效果良好，综合误差在 7% 以下，拟合曲线如图 3-13 所示，拟合参数的具体值如表 3-3 所示。图中： $R_s$  代表溶液电阻； $CPE 1$  和  $R_t$  代表高频区氧化膜层的响应； $W$  元件表示平面半无限扩散阻抗（Warburg 阻抗）； $CPE 2$  和  $R_c$  代表界面双电层电容和电荷转移电阻。

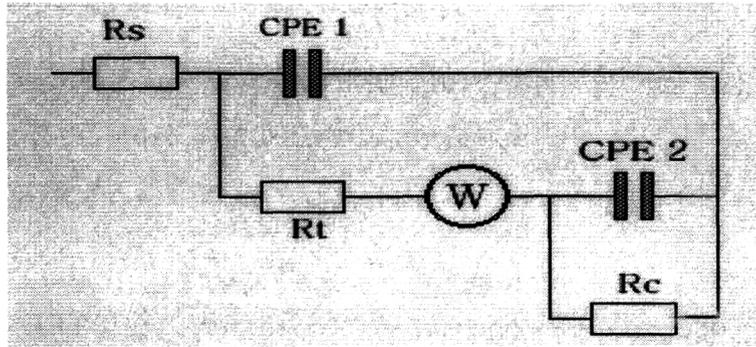


图 3-12 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (600℃) 在海水中的等效电路图

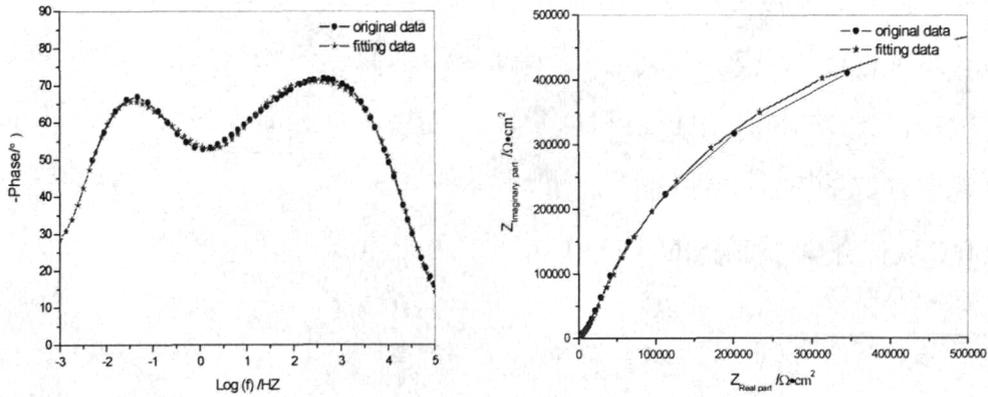


图 3-13 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (600℃) 的等效电路图模拟曲线

表 3-3 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (600℃) 海水浸泡实验 EIS 拟合数据

Immersion time	R <sub>s</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>film</sub> (uF·cm <sup>2</sup> )	α <sub>film</sub>	R <sub>film</sub> kΩ·cm <sup>2</sup>	Z <sub>w</sub> (KDW)	CPE <sub>dl</sub> (nF·cm <sup>2</sup> )	α <sub>dl</sub>	R <sub>ct</sub> (kΩ·cm <sup>2</sup> )	Erro r/%	
Sunlight	2 month	7.75	1.60	0.82	8.50	32.24	22.06	0.94	751.92	3.4
	3 month	10.58	1.93	0.80	2.99	7.97	32.00	0.90	792.41	5.8
	4 month	7.17	2.18	0.80	1.89	6.90	29.08	0.89	134.06	6.3
	6 month	4.67	2.14	0.82	1.82	8.00	29.55	0.88	132.50	6.9
In dark	2 month	10.76	0.89	0.76	6.84	60.25	22.52	1.03	2680	3.3
	3 month	9.68	0.88	0.84	6.68	81.26	24.34	1.00	5880	2.5
	4 month	6.94	0.88	0.80	5.75	95.92	24.63	1.00	8381	2.7
	6 month	5.74	0.83	0.81	5.38	152.50	23.47	0.99	7942	2.4

从模拟数据可得，在自然光线照射条件下，随着浸泡时间的延长，氧化膜的电容值逐渐增加，由 1.60 uF·cm<sup>2</sup> 逐渐增加到 2.18 uF·cm<sup>2</sup>。这是由于在光照条件下，TiO<sub>2</sub> 薄膜表面具有亲水的特性，在长期的浸泡过程中，溶液进入到氧

化膜的内部引起氧化膜的电容值改变所致。同时氧化膜的电阻由  $8.5\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  逐渐减小到  $1.82\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，同样也说明了溶液的渗入改变了氧化膜的绝缘性能。而在黑暗条件下，氧化膜的电容值  $\text{CPE}_{\text{film}}$  基本不发生变化，电阻值  $R_C$  的变化也很小，表明在黑暗的条件下，由于 TiO<sub>2</sub> 薄膜本身的疏水性能有效的阻止了溶液对氧化膜的渗透。在光照条件下，Warburg 阻抗值随着浸泡时间的延长逐渐的降低，由  $32.24\text{Kw}$  减小到  $8.00\text{KDW}$ ，几乎减小到原来数值的  $1/4$ 。变化表明，离子的扩散过程随着浸泡时间的延长而变的相对容易。同时还可以发现在自然光照条件下，氧化膜的电荷转移电阻  $R_t$  也会随着浸泡时间的延长而减小。总之，电极的耐腐蚀性能随着浸泡时间的延长而逐渐降低。与此相反，在黑暗条件下下浸泡的试样，其 Warburg 阻抗值和电荷转移电阻  $R_t$  均随着浸泡时间的增加而增加，表现出良好的耐腐蚀性能。

## (2) 700℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极的电化学阻抗谱

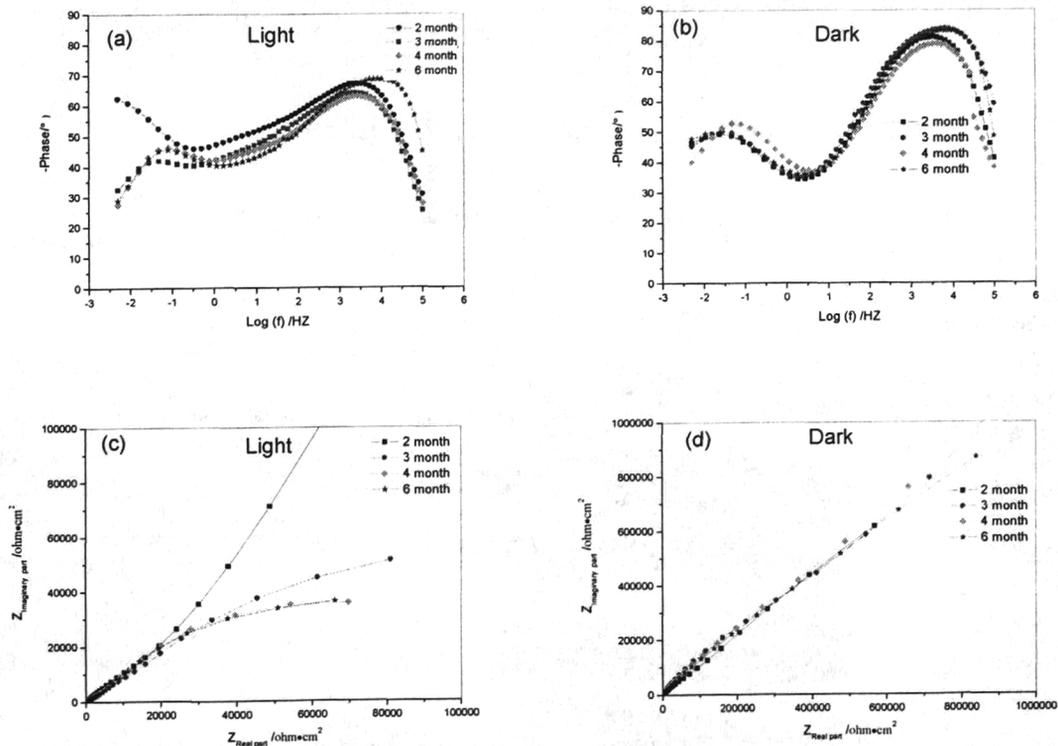


图 3-14 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (700℃) 的电化学阻抗谱

图 (a), (c) 和图 (b), (d) 分别为 700℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极于自然光线照射和黑暗两种条件下在海水浸泡后的 EIS 性能测试图谱。Bode 图 (a), (b) 显示出电极过程均具有两个明显的时间常数。自然光线照射条件

下,随着浸泡时间的延长,电极的容抗特性减小;黑暗条件下,随着浸泡时间的延长,电极的容抗特性基本没有太大的变化。

Nyquist 图谱 (c), (d) 显示,在光照条件下,低频区的阻抗值随着浸泡时间的增加,逐渐的减小;在黑暗条件下,低频区的阻抗曲线显示出随着浸泡时间的增加基本没有太大的变化。这种规律与 600℃氧化条件下试样的 EIS 测试结果基本相同,所以我们也采用了等效电路图 3-12 对测试结果进行了拟合,在高频区的拟合结果良好,拟合数据如图 3-15 所示,而在低频区的拟合结果具有较大的误差,这可能是由于两种温度条件下电极表面情况存在着较大的差别而引起,拟合参数如表 3-4 所示。

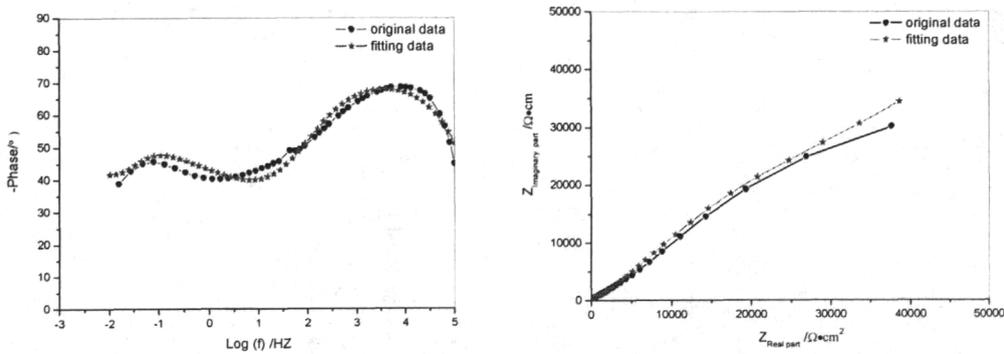
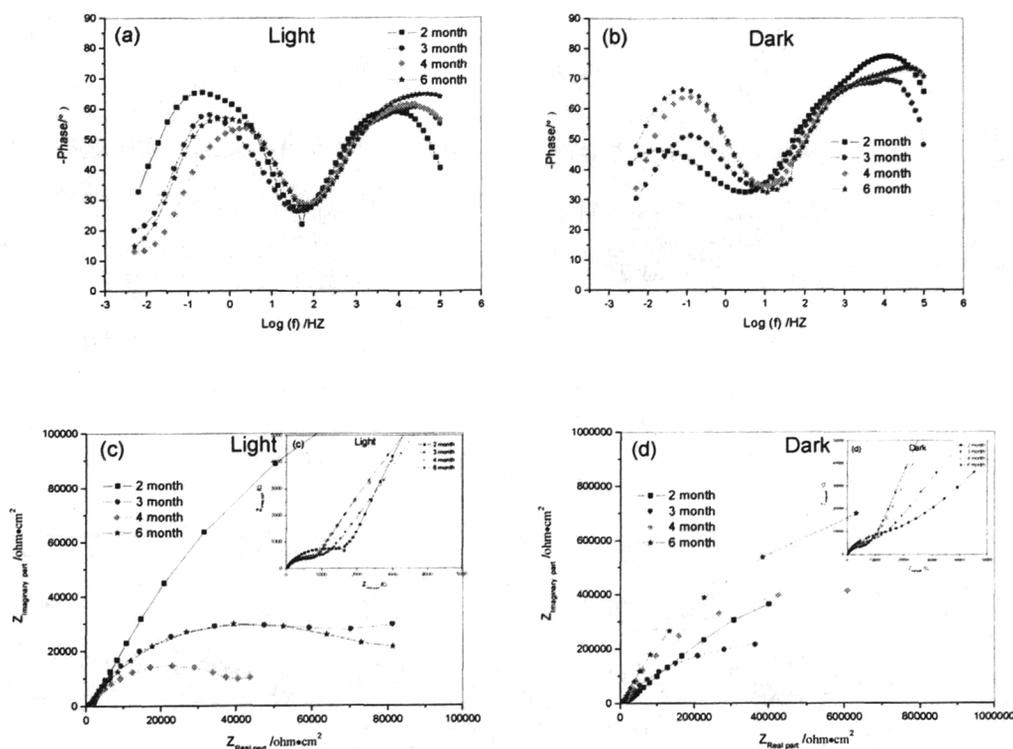


图 3-15 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (700℃) 的等效电路图模拟曲线

表 3-4 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (700℃) 海水浸泡实验 EIS 拟合数据

Immersion time	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{film}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha_{film}$	$R_{film}$ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_w$ (KDW)	$CPE_{dl}$ ( $\text{nF} \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Error%	
Sunlight	2 month	6.02	0.78	0.83	1.12	36.27	911.6	1.09	403G	8.2
	3 month	6.46	1.01	0.77	1.45	20.3	606	0.40	192.5G	14
	4 month	5.30	1.15	0.78	1.12	16.08	193.3	0.40	192.5G	13.6
	6 month	2.21	0.87	0.85	0.30	7.932	0.704	0.396	21.86G	11.7
In dark	2 month	8.79	0.436	0.78	1.07	91	0.049	0.382	256.21M	10.6
	3 month	7.08	0.379	0.81	1.24	114.8	0.027	0.432	98.32M	8.2
	4 month	8.38	0.371	0.81	1.15	114.5	0.028	0.421	621.00M	4.9
	6 month	8.49	0.355	0.82	1.35	120.2	0.036	0.408	3.67G	30

(3) 800℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极的电化学阻抗谱图 3-16 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (800℃) 的电化学阻抗谱

图(a), (c)和图 (b), (d) 分别为 800℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极于自然光线照射和黑暗两种条件下在海水浸泡后的 Bode 和 Nyquist 图。与 600℃和 700℃的 Bode 图类似, 图(a)和(b)显示出 800℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 试样电极过程也具有两个明显的时间常数。自然光线照射条件下, 随着浸泡时间的延长, 电极的容抗特性逐渐减小; 黑暗条件下, 随着浸泡时间的延长, 电极的容抗特性基本逐渐的增大。

Nyquist 图谱 (b), (d) 在高频区和低频区, 呈现两个半圆弧。在光照条件下, 高频区的和低频区的阻抗值随着浸泡时间增加, 呈现逐渐减小的趋势; 在黑暗条件下, 高频区的阻抗值随着浸泡时间的增加逐渐减小, 低频区的阻抗值随着浸泡时间的增加而增加。

由电化学阻抗曲线分析可知, 于 800℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并没有显示出 Warburg 阻抗响应, 可能由于此时氧化膜已经变得比较厚, 扩散阻抗可以忽略。于是我们采用了与图 3-12 不同的具有两个时间常数的等效电路图 3-17 对测试结果进行了拟合, 拟合结果良好。拟合曲线如图 3-18 所示, 拟合参数数据如表 3-5 所示。

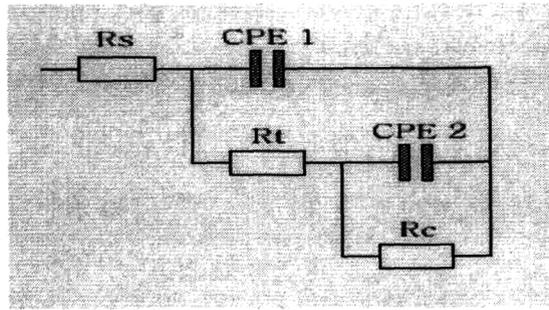


图 3-17 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (800℃) 在海水中的等效电路图

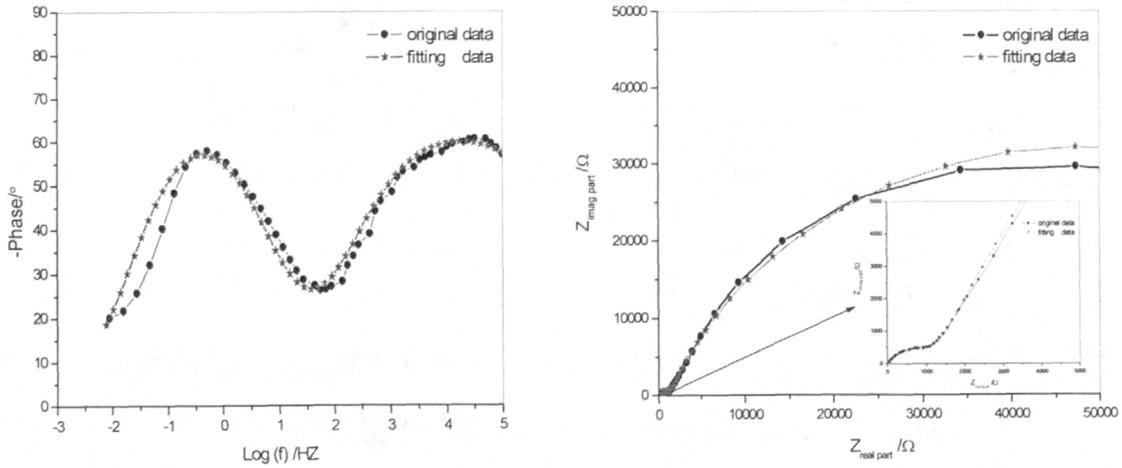


图 3-18 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (800℃) 的等效电路图模拟曲线

表 3-5 TiO<sub>2</sub>/Ti 电极 (800℃) 海水浸泡实验 EIS 拟合数据

Immersion time	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{film}$ ( $\text{nF} \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{film}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha_{film}$	$CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\alpha_{dl}$	Error %	
Sunlight	2 month	1.26	262.85	1.99	0.75	3.39	499.25	0.81	4.2
	3 month	2.41	380.90	1.39	0.71	4.62	96.47	0.75	3.6
	4 month	1.99	367.76	0.96	0.75	3.61	91.69	0.74	7.2
	6 month	2.36	411.67	0.93	0.73	3.35	45.71	0.73	8.3
In dark	2 month	1.92	153.04	15.19	0.83	0.21	652.32	0.53	3.5
	3 month	1.65	196.12	12.04	0.79	0.63	757.51	0.65	6.8
	4 month	2.10	217.65	9.25	0.79	1.55	1234.33	0.77	4.1
	6 month	2.18	219.46	8.31	0.81	1.77	2373.56	0.78	5.2

从表3-5可得，在两种浸泡条件下，随着浸泡时间的延长，氧化膜的电容值  $CPE_{film}$  均逐渐增加，氧化膜的电阻逐渐减小。如前述，这种现象的产生是由于在长期的浸泡过程中，溶液进入到氧化膜的内部引起氧化膜的电容值改变所致。同时也可以发现，在黑暗条件下浸泡的试样的电容值的增加要相对缓慢，这也说

明了两种浸泡条件下溶液向氧化膜内部的渗透的速率不同，这主要是由于在光照条件下TiO<sub>2</sub>薄膜存在着光化学腐蚀反应，而在黑暗条件下由于TiO<sub>2</sub>薄膜本身的疏水性能有效的阻止了溶液对氧化膜的渗透。在自然光照条件下，氧化膜的电荷转移电阻 $R_t$ 也会随着浸泡时间的延长而减小。在黑暗条件下，电荷转移电阻 $R_t$ 均随着浸泡时间的增加而增加，表现出良好的耐腐蚀性能。这种情况与600℃氧化条件下制备的TiO<sub>2</sub>薄膜的阻抗性能基本一致。

综上所述，从各种氧化条件下（600℃、700℃、800℃）制备的TiO<sub>2</sub>/Ti电极的电化学阻抗谱的分析可得，伴有自然光线照射的浸泡条件下，TiO<sub>2</sub>/Ti电极的电荷转移电阻的数值都随着浸泡时间的增加而减小；在黑暗浸泡条件下，TiO<sub>2</sub>/Ti电极的电荷转移电阻数值均随着浸泡时间的增加而逐渐增加，显示出良好的耐海水腐蚀性能。所以在黑暗和自然光线照射条件下，TiO<sub>2</sub>薄膜表面确实存在着很大的差别。结合电化学阻抗测试结果以及两种光照条件与TiO<sub>2</sub>薄膜表面亲疏水性能的关系，我们认为在黑暗条件下，TiO<sub>2</sub>薄膜表面的疏水性能能够增强薄膜的耐腐蚀性能，而在光照条件下，除了TiO<sub>2</sub>薄膜表面的亲水性导致溶液的向薄膜内部的渗透外，还可能还存在着光化学腐蚀因素，关于TiO<sub>2</sub>薄膜表面的光化学腐蚀现象我们将在3.3.6.4节详细的论述。

### 3.2.6.3 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的极化曲线

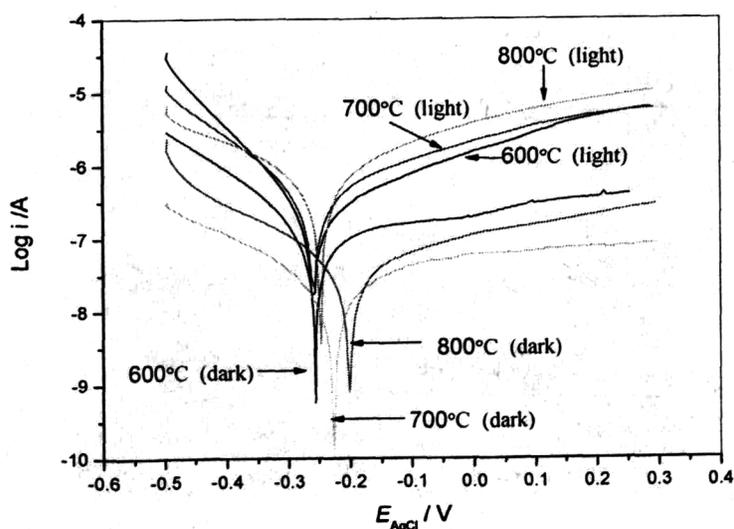


图3-19 海水浸泡后的极化曲线

表 3-6 海水浸泡实验极化曲线分析数据

IE test	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $10^{-8} \text{A} \cdot \text{cm}^2$ )	$b_c$ (mV / dec)	$b_a$ (mV / dec)	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	
光照 (light)	600℃	-0.262	7.07	62.5	127.1	257.28
	700℃	-0.256	7.94	71.2	62.6	182.11
	800℃	-0.248	23.91	77.5	93.9	77.08
黑暗 (dark)	600℃	-0.251	3.23	53.9	31.8	268.73
	700℃	-0.226	0.295	37.2	235	4725.42
	800℃	-0.197	1.09	38.5	56.5	911.92

图 3-19 为 TiO<sub>2</sub> 薄膜在海水中浸泡 6 个月后的极化曲线图，分析后的各参数数值如表 3-6 所示。从两种浸泡条件来看，自然光照条件下试样的腐蚀电流密度要比黑暗条件下的大，这可能是由于在自然光照条件下 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面同时进行着内部金属的钝化和表面氧化膜的光化学腐蚀反应，氧化膜表面光化学腐蚀反应可能占优势，所以导致了薄膜的腐蚀电流密度上升。同时可以看到，在黑暗条件下的电极的自腐蚀电位向正的方向移动，而在光照条件下，试样的自腐蚀电位基本保持不变，一方面这种变化可能是由于两种浸泡条件下，试样的钝化情况不同所致。另一方面由于在无照的条件下，在实验中我们发现，TiO<sub>2</sub> 薄膜表面附着了一些海洋生物，这些微生物在氧化膜表面产生了一层生物膜，将会阻碍薄膜表面离子的迁移，影响电极的表面结构，这很可能是影响电位的变化一个重要原因。近十几年的大量研究发现，浸在海水中的不锈钢材料普遍存在着腐蚀电位正移的现象，许多研究者认为不锈钢在天然海水中腐蚀电位正移的原因是由于表面生物膜的存在<sup>[58]</sup>。

#### 3.2.6.4 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光化学腐蚀

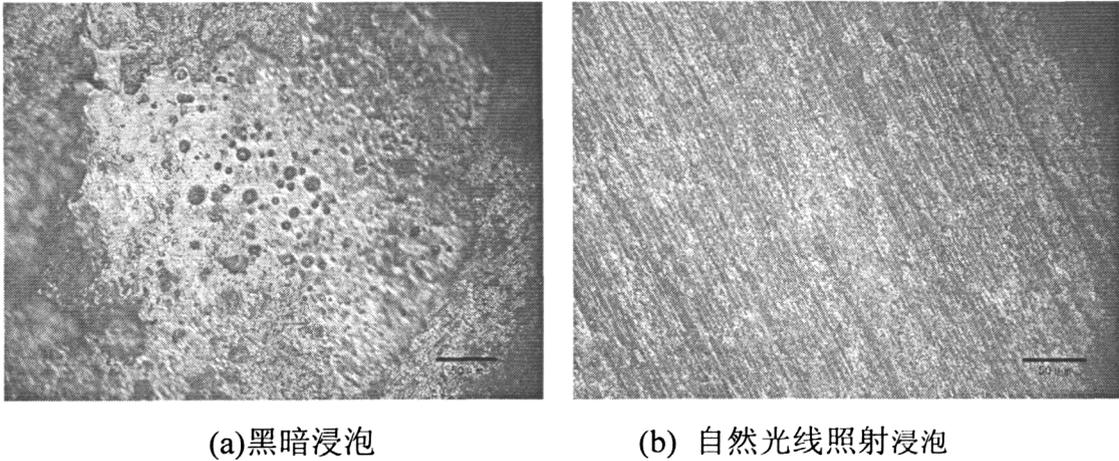
两种不同的浸泡条件下，TiO<sub>2</sub> 薄膜显示出截然不同的电化学性能，我们认为，在黑暗条件下，随着浸泡时间的增加，TiO<sub>2</sub> 薄膜的内部金属发生了钝化，导致其阻抗值的增大。在光照条件下，通过查阅相关文献，我们认为这可能是

由于 TiO<sub>2</sub> 薄膜在光照条件下发生了光化学腐蚀。

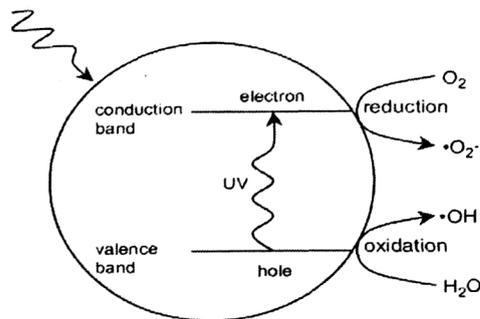
1976年Harris和Wilson<sup>[59]</sup>发现,在紫外光的照射下,暴露在稀硫酸溶液中的金红石型TiO<sub>2</sub>薄膜的[110]晶面处会形成一些微孔。他们认为紫外线的照射提高了TiO<sub>2</sub>薄膜表面氧空位和内部基体处离子的转移速率。他们认为在紫外线的照射下,TiO<sub>2</sub>薄膜表面存在着光化学腐蚀的现象。Ohtsuka<sup>[60]</sup>认为TiO<sub>2</sub>薄膜表面的光化学腐蚀主要是由于光致空穴在薄膜表面的积聚,这种积聚现象将破坏Ti-O键的结合力并加速金属钛离子从氧化膜处向溶液的转移,同时他们认为,在紫外线照射的条件下,大约有5%的光生电流将引起光化学腐蚀。

自然光中大约含有3%-5%的紫外线(能量比例),虽然自然光线中的紫外线含量相比于人工紫外线的能量要小的多,但是长期的自然光照射同样会引起能量的积累,这些积累的能量很可能会引起TiO<sub>2</sub>薄膜表面的光化学腐蚀反应。在我们前期的工作中,我们发现TiO<sub>2</sub>薄膜在自然光照的条件下具有亲水性,TiO<sub>2</sub>薄膜的亲水性是一种光化学腐蚀反应<sup>[61]</sup>,其过程包括,TiO<sub>2</sub>价带电子被激发到导带在氧化膜表面生成电子空穴对,电子与Ti<sup>4+</sup>反应,Ti<sup>4+</sup>还原为Ti<sup>3+</sup>。空穴则与表面桥氧反应,使表面氧虚空,表面氧空穴容易与水反应生成·OH自由基,由于生成的·OH自由基与极性的水分子有很强的相互作用,这样在氧空穴处就形成了亲水区域。

我们认为TiO<sub>2</sub>薄膜在长期伴有光照的浸泡条件下,其表面发生了光化学腐蚀反应,这种反应从薄膜的表面由疏水性到亲水性的转变开始,每天将有6个小时的有效光照时间(10:00 am to 16:00 pm),长时间的光照将会使能量在TiO<sub>2</sub>薄膜表面积聚,积聚的能量会诱导光化学腐蚀反应的发生。首先光诱导电子和空穴将导致TiO<sub>2</sub>薄膜表面Ti-O键结合力的下降,从而导致钛离子从氧化膜向溶液中扩散。其次,在光照条件下,TiO<sub>2</sub>薄膜由绝缘体转变为半导体,导电性能增强,势必提高电子在氧化膜内部的转移,同时TiO<sub>2</sub>薄膜表面由疏水性转变为亲水性,这种转变会加速离子在TiO<sub>2</sub>薄膜/溶液界面处的扩散和转移。综上所述,在自然光照条件下,一旦由光化学反应发生,反应产物将迅速的扩散到溶液中,导致反应过程的不可逆性,所以在经过长期光照的海水中,TiO<sub>2</sub>薄膜表面发生了明显的光化学腐蚀反应。

3.2.7 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面微生物附着状况研究图 3-20 海水浸泡后 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的光学显微镜照片

我们采用光学显微镜对海水浸泡后的试样表面进行了观察，黑暗条件下，我们在 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面的局部发现了少量的微生物附着现象如图 3-20 (a)所示，首先，TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面不可避免的存在疏水性能较差的部位，这些部位可能是微生物附着的首选位置；其次，在长期的海水浸泡过程中，TiO<sub>2</sub> 薄膜的疏水性能会逐渐的降低，薄膜表面疏水性能的降低将会增加微生物附着的可能性。由于我们制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的疏水性能最高仅为 102°，所以进一步的提高 TiO<sub>2</sub> 薄膜的疏水性将有助于会解决生物附着的问题，非常有趣的是电化学性能测试结果显示微生物附着并没有降低材料的耐腐蚀性能。在自然光线照射条件下，我们没有在 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面发现微生物如图 3-20(b)所示。

图3-21. TiO<sub>2</sub> 表面的光催化原理

由于在自然光照条件下，经波长 365nm 左右的光激发后，TiO<sub>2</sub> 价带上的电子会被激发到导带，形成具有高氧化活性的空穴和光激发电子，这些空穴和光激发电子与周围的 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 反应生成·OH 和·O<sub>2</sub><sup>[62]</sup>。在 TiO<sub>2</sub> 表面生成的·OH 和·O<sub>2</sub> 基团有极强的氧化能力，能使大部分的有机污染物<sup>[63,64,65]</sup>和细菌<sup>[66,67,68]</sup>

氧化分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等无害物质。Matsunaga<sup>[69]</sup>认为在紫外光条件下通过直接接触 TiO<sub>2</sub>-Pt 催化剂就可以杀死微生物。G. Rajagopal<sup>[70]</sup>认为 TiO<sub>2</sub> 表面通过光化学反应产生的双氧水可以达到破坏生物膜的作用，因此 TiO<sub>2</sub> 能有效的减少微生物在其表面的附着。

### 3.3 小结

(1) XRD 测试结果表明，在氧化温度低于 450℃ 时，金属钛表面氧化膜的主要成分为低温锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>，但是氧化膜的衍射峰比较微弱，随着氧化温度的升高，当温度大于 600℃ 后，氧化膜的主要成分为单一的高温金红石相 TiO<sub>2</sub>，氧化膜的衍射峰非常的明显。

(2) 扫描电镜图片显示，随着氧化温度的增加，氧化膜表面的粗糙程度增加，水在氧化膜表面的接触角增加，当氧化温度大于 600℃ 后，氧化膜在黑暗条件下表现出疏水性能。

(3) 电化学阻抗测试表明，高温条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜在海水中具有很大的阻抗值，随着氧化膜厚度的增加，电极的响应频率向高频方向移动。极化曲线测试表明，相对于 600℃ 和 800℃ 的氧化膜，700℃ 条件下制备的氧化膜由于具有良好的疏水性能和薄膜与基体的结合力，因而具有更小的腐蚀电流和更正的腐蚀电位，表现出良好的耐腐蚀能力。

(4) 海水浸泡实验表明，在黑暗条件下由于 TiO<sub>2</sub> 薄膜本身的绝缘性能以及疏水性能有效的阻止了溶液向氧化膜内部的渗透。在自然光照条件下 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面伴有光化学反应的发生，同时 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面可能存在光化学腐蚀现象，溶液向氧化膜内部的渗透比较迅速。

(5) 在自然光照射条件下，TiO<sub>2</sub> 表面存在着光化学反应，这种光化学反应能够破坏和降解其表面的海洋微生物膜，有效的减少海洋微生物在其表面的附着。

## 4 超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜

### 4.1 实验方法

#### 4.1.1 超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

工业钛片 (厚度 0.15cm, 含量 ≥99.7%), 切割成 1cm×1.5cm 的试样。依次经 360 目、1000 目和 1500 目金刚砂纸打磨, 用去离子水和丙酮溶液清洗试件, 以除去钛表面的油类污染物, 增加润湿性, 防止氧化不均匀; 最后在新鲜配制的腐蚀液 HF (48%) - HNO<sub>3</sub> (65%) - H<sub>2</sub>O (1: 4: 5) 中浸泡 15 s 去除钛表面的氧化物, 以利于形成新的氧化膜; 然后取出用水冲洗, 并在蒸馏水中超声清洗 5 min, 取出后低温自然干燥。

将干燥后的钛试样放在双氧水中浸泡 12 小时, 取出 Ti 片自然干燥, 将干燥后的纯 Ti 试样放在电阻炉中进行表面氧化, 在纯 Ti 表面氧化形成一层 TiO<sub>2</sub> 氧化膜。

#### 4.1.2 超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表征

1. 采用 XRD 衍射仪 (XRD, BRUKER AXS D8 Advance) 测定不同温度条件下氧化膜的表面成分变化。
2. 采用扫描电镜 (SEM, XL300 Philips) 观察氧化膜的表面形貌。
3. 利用接触角测定仪 (JC2000C1) 分别在自然光线和黑暗的条件下测定氧化膜与 H<sub>2</sub>O 的接触角。评价 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的疏水性能。

#### 4.1.3 超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学性能测试

电化学测试于室温下在 IM6 型电化学工作站上进行, 采用标准三电极体系, 将工作电极一端打孔并连接导线, 工作面积为 1cm<sup>2</sup>, 其余部分用环氧树脂密封, 电解液为天然海水; Pt 片为对电极; Ag/AgCl 电极为参比电极。交流阻抗测试在开路电位下进行, 电压振幅为 5mV, 扫描频率范围为 10<sup>-3</sup> Hz~10<sup>5</sup> Hz, 用 Thales 软件拟合测试结果。极化曲线测试采用动电位扫描, 扫描速率为 2mV/s。

## 4.2 结果与讨论

### 4.2.1 超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱

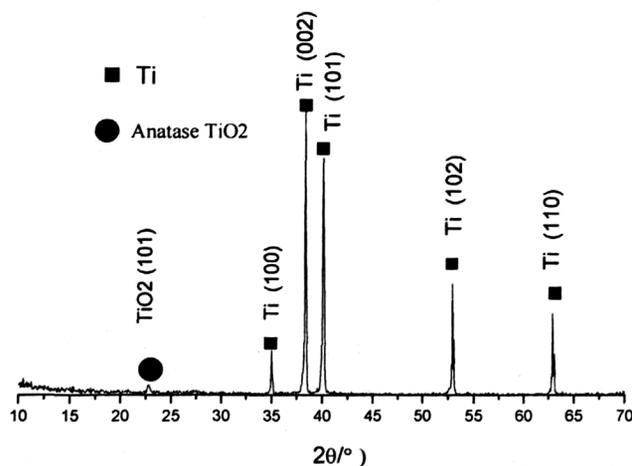
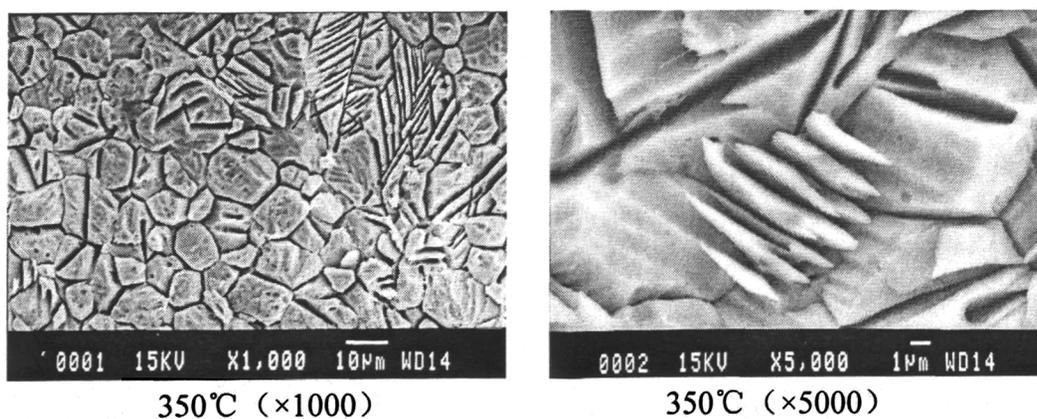


图 4-1 双氧水和热氧化处理后金属钛表面的 XRD 图谱 (450°C)

通过对比标准 PDF 89-9005# 和 85-1061# 卡片, 我们发现在 450°C 试样的 XRD 图谱中出现了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的特征峰, 但是衍射峰比较微弱, 这可能是由于金属钛表面的氧化膜很薄所致。但是通过查阅文献<sup>[7]</sup>, 我们得知金属钛表面的凝胶层经过低温热处理氧化后的主要成分为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>。

### 4.2.2 超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的微观形貌



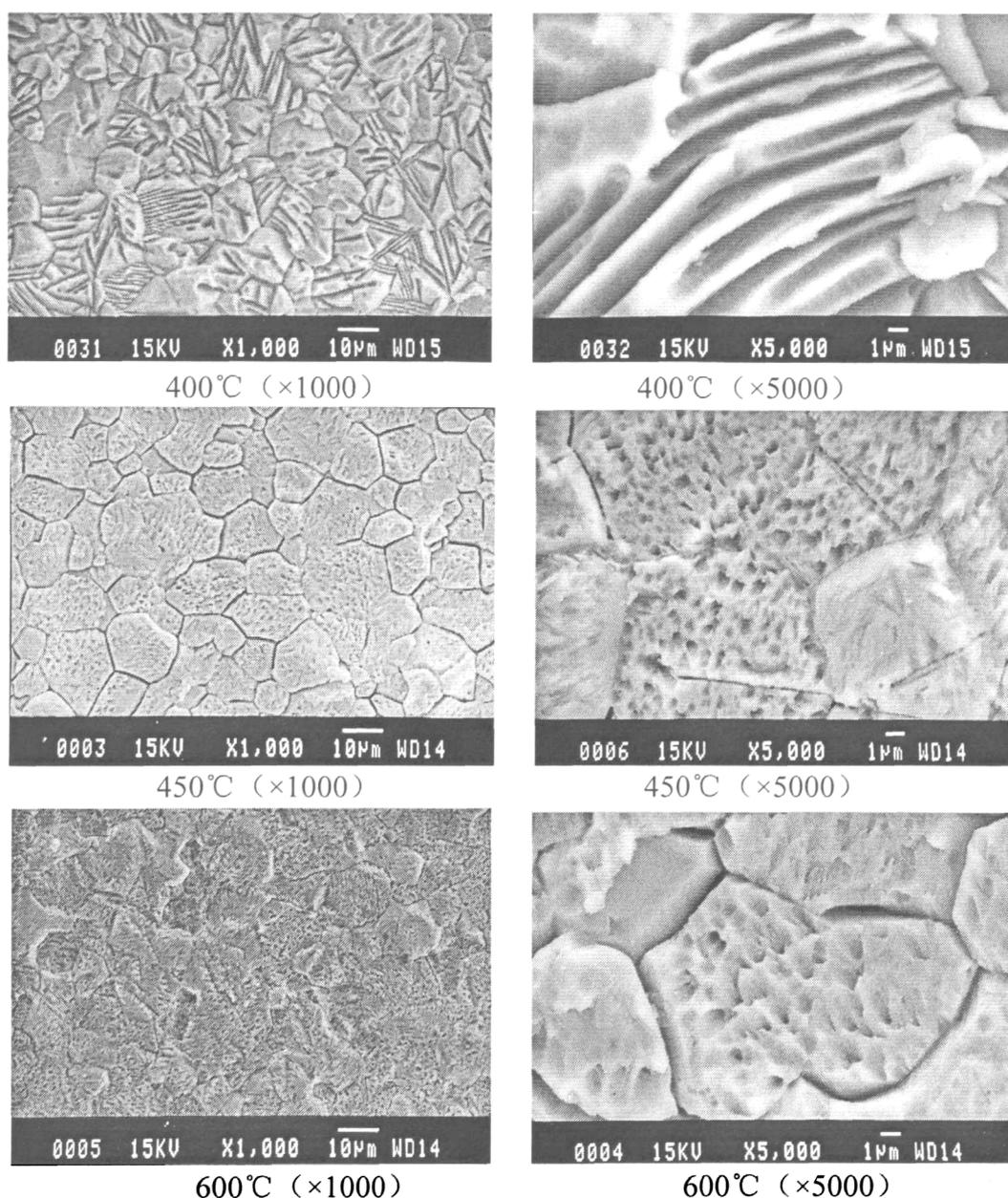


图 4-2 不同氧化温度条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌

如图 4-2 所示, 经过双氧水处理后的金属钛氧化物薄膜呈现粗糙的表面结构, 从照片可中观察到, 在 350°C 到 400°C 之间, 氧化物薄膜呈现特有的沟槽状结构, 这种特有的粗糙结构特定的反应条件所决定的。钛和双氧水的具体反应机理目前还不清楚, 其基本的步骤如下, 首先在低温条件下双氧水能够使钛基体发生晶粒间腐蚀, 继而, 伴随着腐蚀反应的发生腐蚀产物形成一层凝胶层附着在基体表面<sup>[71]</sup>, 同时由于在低温环境下, 双氧水分解会产生大量的微小气泡, 这些不断上升的气泡可能最终导致了 TiO<sub>2</sub> 凝胶层表面沟槽状的粗糙结构的形成。图中存在着大量的裂纹, 这可能是由于热处理过程中导致了钛表面凝胶层发生了龟裂现象。

随着氧化温度的提高（450℃，600℃），这种沟槽状的结构逐渐消失，大量的微孔结构在氧化物表面出现。同时还可以发现，随着温度的升高，氧化物的表面的龟裂现象逐渐消失，表面趋向平整。这可能是由于热处理过程导致凝胶层中 TiO<sub>2</sub> 晶粒长大，TiO<sub>2</sub> 晶粒长大影响了了凝胶层的原有的表面形貌。

#### 4.2.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的超疏水性能

我们利用接触角测定仪（JC2000C1）在黑暗条件下采用多次测量求平均值的方法获得了测定蒸馏水在 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的接触角如图 4-3 所示，计算结果见表 4-1，温度-接触角曲线如图 4-4 所示。

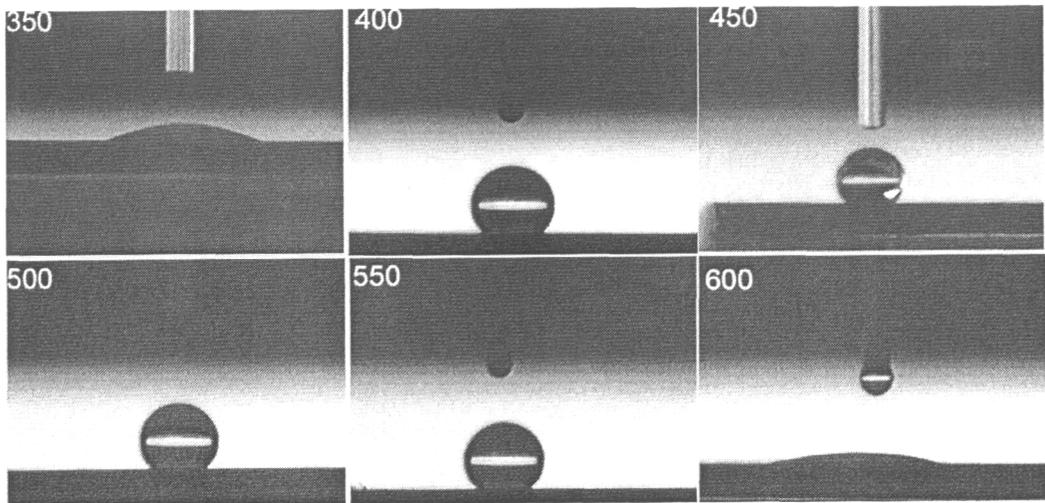


图 4-3 黑暗条件下金属钛表面氧化膜与水的接触角

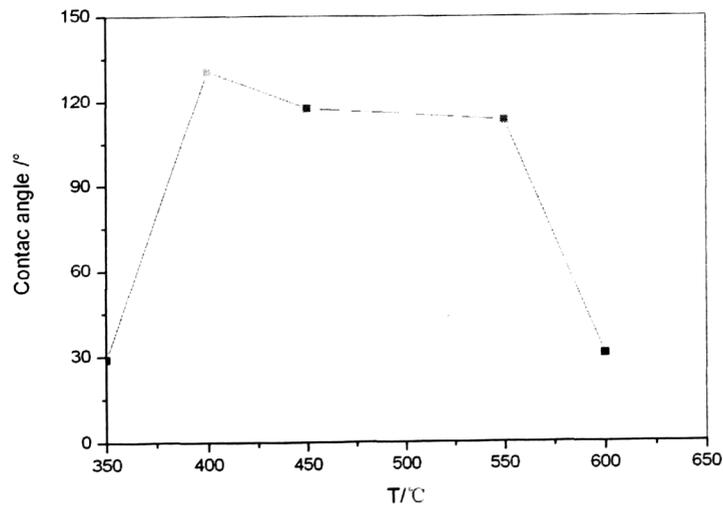


图 4-4 双氧水处理后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的接触角-氧化温度曲线

表 4-1 双氧水处理的试样表面接触角统计表

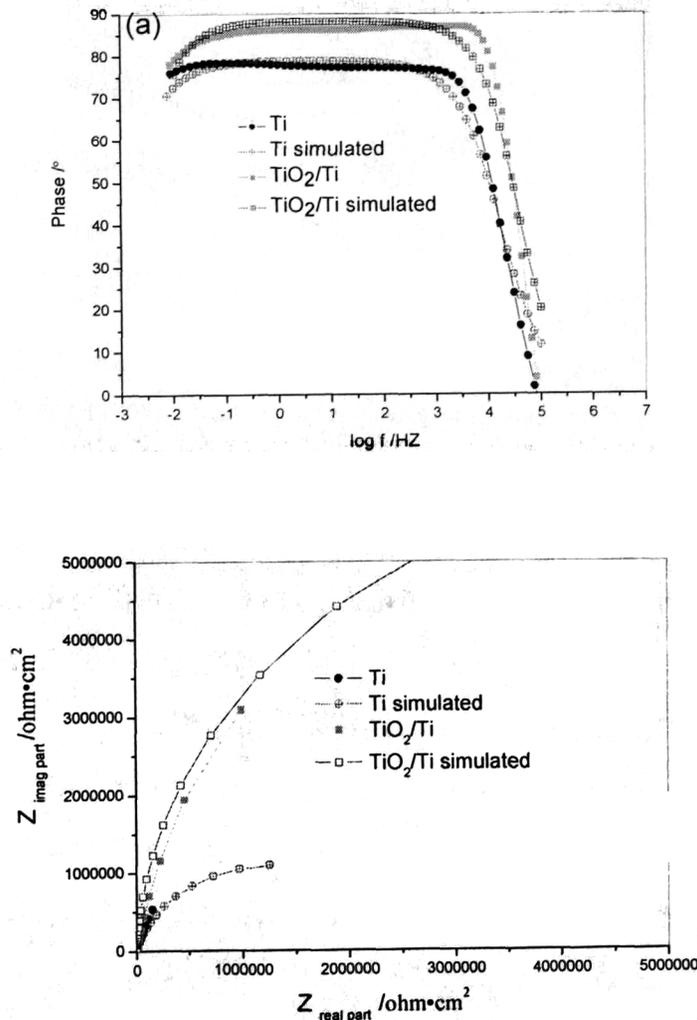
温度℃ \ 试样	1#	2#	3#	平均值
350	27.5°	29°	32°	29.5°
400	128.5°	130°	133°	130.5°
450	112°	111.5°	128.5°	117.3°
500	95.5°	131°	120°	115.6°
550	98°	123°	119°	113.3°
600	31°	23°	38°	30.6°

由表 4-1 和图 4-4 可知, 350℃条件下制备的试样表面呈亲水性, 这可能是由于 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面存在大量的裂纹所致。在 400℃-550℃氧化温度之间制备的试样表现出良好的疏水性能, 接触角可以达 133°, 这可能是由于氧化膜表面裂纹的减少和沟槽状结构的增加而引起。在氧化温度大于 600℃以后, 随着表面结构逐渐趋于平坦, 试样表面由疏水性转变为亲水性。

综合微观结构形貌和接触角的变化趋势可得, 材料表面的微结构变化是接触角变化的重要因素, 沟槽状和疏松多孔的微结构都能够使材料表面呈现疏水状态, 特别是沟槽状结构能够使材料表面的接触角提高到 133°, 使材料表面呈现超疏水特性。

4.2.4 超疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学阻抗谱

## 4.2.4.1 电化学阻抗性图谱解析

图 4-5 双氧水处理后 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的阻抗曲线

双氧水处理后 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的电化学阻抗曲线如图 4-5 所示，Bode 图显示电极过程只有一个时间常数，其与未经过热氧化处理的具有自然氧化膜的钛电极的阻抗曲线类似，这可能是由于采用此方法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜与采用直接热氧化方法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜和基体的结合不同，热氧化方法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜是直接生长在钛基体上原位生长的氧化膜，因而存着半导体的空间电荷层，而通过双氧水处理后 TiO<sub>2</sub> 薄膜与基体之间不存在半导体的空间电荷层。我们利用等效电路图对所得阻抗曲线进行了拟合，拟合结果良好。为了方便比较，我们将具有

自然氧化膜的钛的阻抗曲线和拟合曲线也引入图中。

#### 4.2.4.2 不同氧化温度条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学阻抗谱

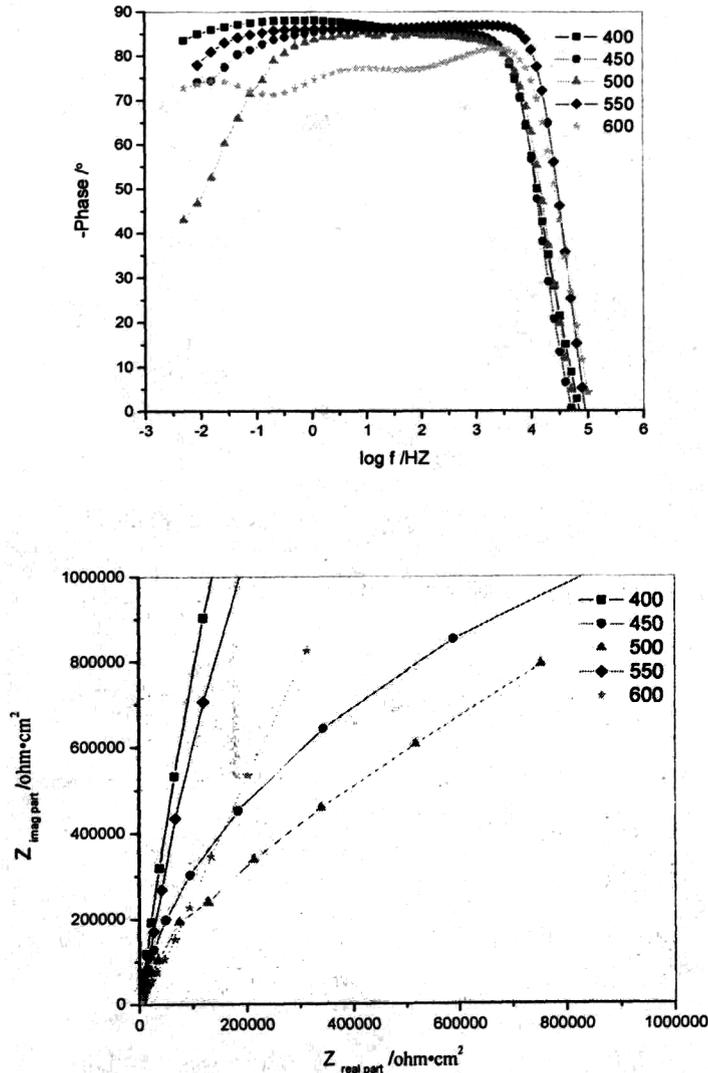


图 4-6 不同氧化温度条件下制备的疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的阻抗曲线

不同氧化温度条件下 (400°C、450°C、500°C、550°C、600°C) 制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的阻抗曲线如图 4-6 所示, 我们利用图 4-6 所示的等效电路图对测量数据进行了拟合, 拟合结果见表 4-4。R<sub>S</sub> 为溶液电阻, R<sub>ct</sub> 为电荷转移电阻, CPE<sub>dl</sub> 代表界面双电层电容。表 4-4 表明, 经过处理后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有很大的阻抗值, 随着氧化温度的升高, 电极的电容值逐渐减小, 由于此电极过程只有一个时间常数, 电容值主要反映界面双电层的电容响应, 电容值的减小反应出 TiO<sub>2</sub> 薄膜/溶液结构的变化。氧化膜表面的疏水性能会改变氧化膜和溶液的界面接触, 从

而界面双电层的结构，但是材料表面的疏水性能和界面双电层的具体关系，目前还不清楚。阻抗曲线和拟合结果显示，400℃和 550℃的试样相比于其他温度条件下制备的试样具有更大的阻抗值，这可能与氧化膜表面的致密性和氧化膜的晶型结构转变有关，电镜照片（图 4-2）显示 400℃氧化条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面非常的致密，通过对比发现，其表面并没有龟裂现象。550℃条件下制备的试样阻抗值的增大，可能与此温度条件下的晶型转变有关，具体原因，目前尚不清楚。

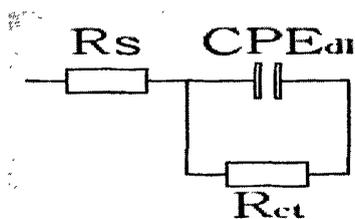


图 4-7 双氧水处理法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜在海水中的等效电路图

表 4-3 双氧水处理法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电化学阻抗拟合数据

参 数 值 温 度	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dl}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Error %
400℃	1.01	10.85	0.97	17.31	6.58
450℃	1.33	9.19	0.97	6.19	12.44
500℃	2.08	5.05	0.95	3.95	11.51
550℃	1.16	4.13	0.98	13.32	13.42
600℃	1.20	4.78	0.87	10.22	14.57

#### 4.2.5 极化曲线分析

双氧水处理法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的极化曲线如图 4-8 所示，我们采用塔菲尔极化曲线分析法，对测量结果进行了分析，分析数据见表 4-4。分析可得：尽管自然形成的钛表面的氧化膜具有良好的耐腐蚀性能，但经过氧化处理后的试样其自然腐蚀电位向正的方向移动，腐蚀电流明显减小，同时极化曲线在阳极区域在 -0.2 到 0.6 的电位范围内出现了较长的一段钝化平台，显示出该薄膜具有

良好的电化学稳定性, 显示出优异的耐腐蚀性能, 极化曲线测试结果表明, 经过氧化处理后形成的氧化膜相对于自然形成的钛表面的氧化膜对内部金属具有更强保护性能。同时图 4-8 显示, 经过处理后, 400℃和 550℃的试样相比于其他温度条件下制备的试样在-0.2V 到 0.8 的电位范围内具有更长的钝化平台, 表 4-4 显示, 经过处理后, 400℃和 550℃的试样相比于其他温度条件下制备的试样具有更小的腐蚀电流密度和大的极化电阻, 这和阻抗曲线的测量结果基本一致。

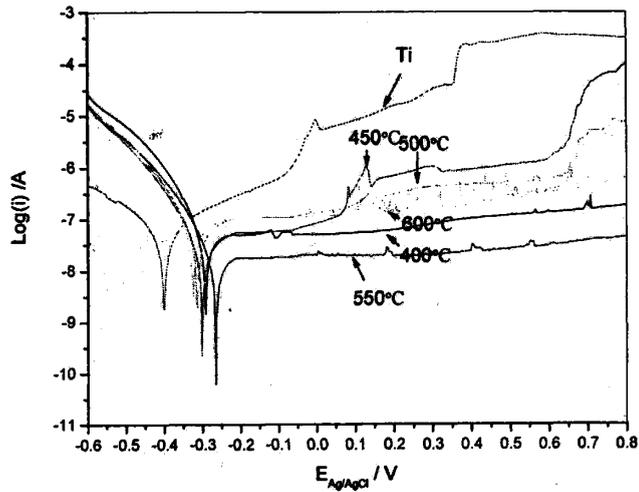


图 4-8 双氧水处理法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的极化曲线

表4-4 双氧水处理法制备的TiO<sub>2</sub>薄膜的极化曲线分析数据

温度	参数值	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ (nA·cm <sup>2</sup> )	$b_c$ (mV / dec)	$b_a$ (mV / dec)	$R_p$ (MΩ·cm <sup>2</sup> )
400℃		-0.29	11.1	48.4	111.2	1.12
450℃		-0.30	15.8	50.3	118.2	0.71
500℃		-0.25	20.8	55.5	119.3	0.78
550℃		-0.22	4.3	55.9	107.5	3.65
600℃		-0.26	20.9	55.1	113.1	0.76

### 4.3 小结

(1) 通过双氧水处理方法，我们成功的制备了具有沟槽状微观结构的疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜，TiO<sub>2</sub> 薄膜在热处理温度高于介于 400℃和 550℃时表现为疏水性，其表面与水的接触角最大可以达到 133°，在温度大于 550℃时，接触角随着氧化温度的升高而降低，当热处理温度高于 600℃时，氧化膜表现为亲水性。

(2) 疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电极结构不同于热氧化法所制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构，其电极过程只有一个时间常数。

(3) 电化学阻抗测试结果和极化曲线测试表明，相对于具有自然氧化膜的钛试样，经过处理后的试样在海水中具有很大的阻抗值，其自腐蚀电位向正的方向移动，同时极化曲线在阳极区域出现了较长的一段钝化平台，显示出疏水性氧化膜具有良好的电化学稳定性和优异的耐腐蚀性能。经过处理后，400℃和 550℃的试样相比于其他温度条件下制备的试样具有更小的腐蚀电流密度，更大的极化电阻和更长的钝化电位平台。

## 5. 结论

5.1 采用高温火焰法制备在金属钛表面成功的制备了一层金红石结构TiO<sub>2</sub>薄膜。

(1) TiO<sub>2</sub>薄膜表面的亲疏水性能受到自然光线的影响, 在自然光照条件下, TiO<sub>2</sub>薄膜表现出亲水性, 在黑暗的条件下, 呈现疏水性, 亲疏水状态下的TiO<sub>2</sub>薄膜的阻抗值也有较大的差别。

(2) 黑暗条件下, TiO<sub>2</sub>薄膜的绝缘性能和疏水性能能够阻碍TiO<sub>2</sub>薄膜与海水界面处物质的扩散, 延缓腐蚀过程, 因此增强了材料的耐腐蚀能力。自然光照条件下, TiO<sub>2</sub>薄膜的半导体性能和亲水性能能够加速溶液向薄膜内部的渗透。

5.2 采用热氧化法于不同温度条件下在金属钛表面获得了一层氧化物薄膜。

(1) XRD测试表明, 在氧化温度低于450℃时, 金属钛表面氧化膜的主要成分为低温锐钛矿型TiO<sub>2</sub>。随着氧化温度的升高, 当温度大于600℃以后, 氧化膜主要为单一的高温金红石相TiO<sub>2</sub>。

(2) 随着氧化温度的增加, 氧化膜表面粗糙程度增加, 水在氧化膜表面的接触角增加, 当氧化温度大于600℃后, 氧化膜在黑暗条件下表现出疏水性能。

(3) 电化学阻抗测试表明, 高温条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜在海水中具有很大的阻抗值, 随着氧化膜厚度的增加, 电极的响应频率向高频方向移动。极化曲线测试表明, 相对于 600℃和 800℃的氧化膜, 700℃条件下制备的的氧化膜由于具有良好的疏水性能和薄膜与基体的结合力, 因而具有更小的腐蚀电流和更正的腐蚀电位, 表现出良好的耐腐蚀能力。

(4) 在黑暗条件下由于TiO<sub>2</sub>薄膜本身的疏水性能有效的阻止了溶液向氧化膜内部的渗透。在自然光照条件下TiO<sub>2</sub>薄膜表面伴有光化学反应的发生, 同时TiO<sub>2</sub>薄膜表面可能存在光化学腐蚀现象。

(5) 在自然光照条件下, TiO<sub>2</sub>表面的光化学反应能够破坏和降解其表面的海洋微生物膜, 有效的减少海洋微生物在其表面的附着。

5.3 通过双氧水处理方法, 我们成功的制备了疏水性能良好的TiO<sub>2</sub>薄膜。

(1) 通过双氧水处理方法, 我们成功的制备了具有沟槽状微观结构的疏水性 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 其表面与水的接触角最大可以达到 133°。

(2) 电化学阻抗测试结果和极化曲线测试表明, 相对于具有自然氧化膜的

金属钛试样，经过处理后的试样在海水中具有很大的阻抗值，良好的电化学稳定性和优异的耐腐蚀性能。特别是 400℃ 和 550℃ 的试样相比于其他温度条件下制备的试样具有更小的腐蚀电流密度，更大的极化电阻和更长的钝化电位平台。

## 参考文献

- [1] A.M.Abdel-Gaber, E.Khamis, H.Abo-EID,Sh.Adeel.Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109: 297-305
- [2] M.J.Bartolomé,J.F.del Río,E.Escudero,S.Feliu, J.A. González.Behaviour of different bare and anodised aluminium alloys in the atmosphere.*Surface & Coating Technology*,2008,202:2783–2793
- [3] A. Pardo , M.C. Merino , A.E. Coy , R. Arrabal , F. Viejo , E. Matykina. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science* 2008,50: 823–834
- [4] Alessandra Cremasco,Wislei R.Osorio,Celia M.A. Freire,AmauriGarcia,Rubens Caram. Electrochemical corrosion behavior of a Ti–35Nb alloy for medical prostheses. *Electrochimica Acta*, 2008, 53:4867–4874
- [5] M.R. Thakare, J.A. Wharton, R.J.K. Wood and C. Menger.Exposure effects of strong alkaline conditions on the microscale abrasion–corrosion of D-gun sprayed WC–10Co–4Cr coating. *Tribology International*, , Available online 27 September 2007( in press)
- [6] Abhay K. Jha, G. Naga Shiresha, K. Sreekumar, M.C. Mittal and K.N. Ninan. Stress corrosion cracking in aluminium alloy AFNOR 7020-T6 water tank adaptor for liquid propulsion system. *Engineering Failure Analysis*, 2008,6:787-795
- [7] P. Sedek, J. Brozda , J. Gazdowicz. Pitting corrosion of the stainless steel ventilation duct in a roofed swimming pool. *Engineering Failure Analysis*, 2008,15:281–286
- [8] Little B,Wagner P, Mansfeld F. An overview of microbiologically influenced corrosion. *Electrochimica Acta*, 1992,37(12): 2183-2185
- [9] 侯保荣等著海洋腐蚀与防护[M].北京: 科学出版社 1997:4-5
- [10] F. Rosalbino, E. Angelini, G. Zanicchi and R. Marazza. Corrosion behaviour assessment of lead-free Sn–Ag–M (M = In, Bi, Cu) solder alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2008,109: 386-391
- [11] 王巍,牟义慧,王子喻.炼油厂埋地水管网的腐蚀与阴极保护. *腐蚀与防护*,2008,29:42-44
- [12] 刘福国,杜敏,张静,仇萌. 咪唑啉衍生物缓蚀剂对碳钢在 CO<sub>2</sub>-盐水中的缓蚀机理. *物理化学学报*, 2008,24:138-142.

- [13] Philip M. Barkhudarov, Pratik B. Shah, Erik B. Watkins, Dhaval A. Doshi, C. Jeffrey Brinker and Jaroslaw Majewski. Corrosion inhibition using superhydrophobic films. *Corrosion Science*, 2008, 50: 897-902
- [14] 赵永庆, 魏建峰, 高占军. 钛合金的应用和低成本制造技术. *材料导报*, 2003, 17: 5-8
- [15] lineberger L. Titanium aerospace alloy. *Advanced material process*, 1998, 5: 45
- [16] 彭人勇, 吕新莲. 高光催化活性锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶的低温制备. *青岛科技大学学报*, 2005, 12: 503-504
- [17] Veda Ramaswamy, N.B. Jagtap, S. Vijayanand, D.S. Bhanghe and P.S. Awati. Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43: 1145-1152
- [18] T.Kokubo, H.M.Kiml. Ceramic-metal and ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process. *Composites*, 1999, A30: 405-409
- [19] 杨贤金, 何菲, 朱胜利等. 化学修饰对 NiTi 形状记忆合金氧化膜的影响. *功能材料*, 2002, 33(2): 169-171
- [20] Xiao-Xiang Wang, Satoshi Hayakawa. Bioactive titania gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl solution. *Biomaterials*, 2002, 23: 1353-1357
- [21] Xiao-Xiang Wang, Satoshi Hayakawa, et al. Improvement of bioactivity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TaCl<sub>5</sub> treated titanium after subsequent heat treatments. *J Biomed Mater Res*, 2000, 52: 171-176
- [22] Young-Keun Shin a. Formation of titania photocatalyst films by microarc oxidation of Ti and Ti-6Al-4V alloys. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 465-470
- [23] 王革, 向荣等. 阳极氧化对纯钛氧化膜影响的初步研究. *临床口腔医学杂志*, 2001, 6: 1-5
- [24] Wuhh, Lxy, Longbh. The effect of cathodic and anodic voltages on the characteristics of porous nanocrystalline titania coatings fabricated by microarc oxidation. *Mater Lett*, 2005, 59: 370-375
- [25] D.J. Blackwood, S.K.M. Chooi. Stability of protective oxide films formed on porous titanium. *Corrosion Science*, 2002, 44: 395-405
- [26] Melanie Fallet, Habiba, Mahdjoub, Brice Gautier. Electrochemical behaviour of ceramic sol-gel coatings on mild steel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 293-295
- [27] Wei Xu, Wangyu Hua, Meiheng Li, Cui Wen. Sol-gel derived hydroxy apatite/titania

- biocoatings on titanium substrate. *Materials Letters*, 2006, 60:1575–1578
- [28] J. Xia, C.X. Li, H. Dong, T. Bell. Nano indentation and nano scratch properties of a thermal oxidation treated  $\beta$ -TiAl based alloy. *Surface & Coating Technology*, 2005, 11446
- [29] Dong, A. Bloyce, P.H. Morton, T. Bell. Surface engineering to improve tribological performance of Ti-6Al-4V. *Surface Engineering*, 1997, 13 (5):402-406
- [30] Bloyce. P.-Y. Qi, H. Dong, T. Bell. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. *Surface Coating Technology*, 1998, 107: 125-132
- [31] Y. Qi, X. Y. Li. Characterisation of the palladium-modified thermal oxidation treated titanium. *Mater Science and Engineering*, 2002, A326: 330-342
- [32] M.F. Lopez, J.A. Jimenez, A. Gutierrez. Corrosion study of surface-modified vanadium-free. *Surface Science*, 2001, 147:112–115
- [33] Zu Xiaotao, Wang Zhiguo. The effect of pre-oxidation on the oxidation behaviour of Ti-alloy at 300°C in an alkaline steam. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 140:161-165
- [34] 朱立群, 吴俊, 刘亚君, 廖学军. 表面处理膜层憎水处理后的耐腐蚀性能. *腐蚀科学与防护技术*, 2002, 14:302-304
- [35] Tim H. Muster, Aaron K. Neufeld, Ivan S. Cole. The protective nature of passivation film on zinc: wetting and surface energy. *Corrosion Science*, 2004, 46: 2337–2354
- [36] Wenzel R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Indian Engineering Chemistry*, 1936, 288 : 988 -994
- [37] [51] 吴辉煌. 电化学. 化学工业出版社, 2004 年 4 月第一版, 63-69
- [38] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱. 科学出版社, 2002 年 7 月第一版, 22-25
- [39] 王庆璋, 杜敏. 海洋腐蚀与防护技术. 青岛海洋大学出版社, 2001 年 6 月第一版, 54-63
- [40] Stern and Geary. *Journal of Electrochemical Society*, 1957, 56: 104
- [41] Mansfeld. *Advances in Corrosion Science and Technology*. Fontana and Staehle, 1976, 162-163
- [42] Zu Xiaotao, Wang Zhiguo, Feng Xiangdong, Huo Yongzhong, Lin Libin, Huang Xingquan and Li Yanling. The effect of pre-oxidation on the oxidation behaviour of Ti-alloy at 300°C in an alkaline steam. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 140:161-165
- [43] 冷文华, 张昭, 成少安等. 直接热氧化制备氧化钛薄膜电极的研究(I)制备结构和电化

- 学性质.化学物理学报, 2001, 14 (6): 705-710
- [44] 崔晓莉, 沃松涛等. 通电加热氧化金属钛制备TiO<sub>2</sub>薄膜及其光催化活性. 钛工业进展, 2005, 22 (1): 24-27
- [45] Liu H Z, Hu W B. A research to the growth kinetics of nano-TiO<sub>2</sub> grain. Inorganic Material, 2002,17(3): 429-436.
- [46] Akira Nakajima, Shin-ichi Koizumi, Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto. Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 146: 129-132
- [47] C. Delgado-Alvarado, P.A. Sundaram, A study of the corrosion behavior of gamma titanium aluminide in 3.5 wt% NaCl solution and seawater. Corrosion Science, 2007, 49:3732-3741
- [48] 沈广霞, 陈艺聪, 琳昌健. TiO<sub>2</sub>/316 不锈钢薄膜电极在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能. 电化学, 2005, 11 (1): 21-25
- [49] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层. 腐蚀与防护, 1998, 19 (3): 99 - 104
- [50] Jiang L., Wang R., Yang B. Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials. Pure Application Chemistry. 2000,72:73 - 81.
- [51] 吴辉煌. 电化学. 化学工业出版社, 2004 年 4 月第一版, 23-29
- [52] 童少平, 冷文华, 张昭, 张鉴清. 直接热氧化制备氧化钛薄膜电极的研究 II. 光电性能. 化学物理学报, 2004, 1: 65-68
- [53] 严伟. 热氧化工业纯钛表面硬化层的结构与性能. 浙江大学硕士论文, 2004, 42-43
- [54] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱, 科学出版社, 2002 年 7 月第一版, 27-29
- [55] H. Tavakoli, T. Shahrabi and M.G. Hosseini. Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate(SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole. Materials Chemistry and Physics, 2008, 15: 281-286
- [56] A.K. Satpati and P.V. Ravindran. Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media. Materials Chemistry and Physics, 2008, 15: 352-359
- [57] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱, 科学出版社, 2002 年 7 月第一版, 86-88
- [58] 付玉彬. 生物膜对金属材料腐蚀性能影响的研究进展(下). 材料开发与应用, 2006, 38-45
- [59] L.A.Harris, R.H.Wilson, Journal of Electrochemistry Society, 1976, 123: 1010
- [60] Toshiaki Ohtsuka, Tetsuo Otsuki. Effect of ultra-violet light irradiation on anodic oxide films on titanium in sulfuric acid solution. Journal of Electroanalysis Chemistry, 1999, 473: 272-278.

- [61] Akira Nakajima, Shin-ichi, Koizumi. Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001,146:129–132
- [62] Cho M, Chung H, Choi W, Yoon J. Different inactivation behaviors of MS-2 phage in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection. *Applied Environment Microbiology*, 2005,71:270-275
- [63] T.Oppenlaender. *Photochemical Purification of Water and Air*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2003, 21: 124
- [64] A. Mills, S. Lee, J. Photochemistry. *Photobiology. A* 152 (2002): 233-249
- [65] J. Winkler, *Titanium Oxide*, Vincents Verlag, Hannover, 2003
- [66] Wolfrum E J, Huang J, Blake D M, et al. Photocatalytic oxidation of bacteria , bacterial and fungal spores , and model biofilm components to carbon dioxide on titanium dioxide coated surfaces[J]. *Environ Sci. Technol*, 2002, 36(15): 3412-3419
- [67] Kim B, Kim D, Cho D, et al. Bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on selected food.*Chemosphere* , 2003,52(1): 277 -281
- [68] Kuhn K P, Chaberny F, Massholder K, et al. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 71-77
- [69] T. Matsunaga, R. Tomoda, Y. Nakajima, N. Nakajima. *Applied.Environmental. Microbiology*. 1988,54:1330-1333
- [70] G. Rajagopal, S. Maruthamuthu, S. Mohanan, N. Palaniswamy. Biocidal effects of photo - catalytic semiconductor TiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 200651: 107–111
- [71] XiaoXiang Wang, Satoshi Hayakawa, Kanji Tsuru, Akiyoshi Osaka. Bioactive titania gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl solution. *Biomaterials* 23 (2002): 1353-1357

## 致谢

本文是在导师王玮副教授的悉心指导下完成的，衷心感谢王老师三年来在学习上所给予的引导和教诲，在生活上的关怀和经济上的大力支持。王老师严谨治学态度，平易近人的品德，使我终生受益！

感谢学院的专业课教师，实验室教师，以及学院的各级领导，他们为我们创造了浓厚的学术氛围，优越的实验条件！

试验工作得到房晶瑞师姐、梁亮以及杨斌、徐磊、许国成、邹武元、王敏、徐雪菲、刘兰等师弟师妹的大力协助，在学习和实验过程中，他们都给予了无私的帮助，并且提出了很多很好的建议，在此表示我由衷的感谢！

感谢 2005 级材料学院全体研究生，三年的研究生生活离不开他们的支持与帮助！

感谢我的父母家人，多年来对我学习和生活的支持和鼓励！

最后，我要向在百忙之中抽时间对本文进行审阅、评议和参加本人论文答辩的各位师长表示感谢！

## 个人简历

2001 年 9 月考入青岛科技大学材料学院，材料物理专业，并于 2005 年 7 月获得学士学位。

2005 年 9 月考入中国海洋大学材料科学与工程研究院材料物理与化学专业攻读硕士学位。

## 发表的学术论文

[ ] 鲍玉胜, 王伟, 梁亮, 房晶瑞. TiO<sub>2</sub> 薄膜耐海水腐蚀性能研究. 中国腐蚀与防护学报. (已接受)