

学校编码: 10384  
学 号: 20720080150011

分类号\_\_密级\_\_  
UDC\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

低温液相沉积法制备纳米TiO<sub>2</sub>薄膜及光生阴极保护  
性能研究

Preparation and Photogenerated Cathodic Protection  
Properties of Nano-TiO<sub>2</sub> Films by Low-Temperature  
Liquid Phase Deposition

雷彩霞

指导教师姓名: 冯祖德教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2011年12月

论文答辩日期: 2011年12月

学位授予日期: 2011年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011年12月

**Preparation and Photogenerated Cathodic Protection  
Properties of Nano-TiO<sub>2</sub> Films by Low-Temperature  
Liquid Phase Deposition**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial  
Fulfillment of the Requirement for the Doctor Degree of  
Philosophy

By

**Caixia Lei**

Directed by **Prof. Zude Feng**

**Department of Materials Science and Engineering, College  
of Materials, Xiamen University**

December, 2011

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 TiO <sub>2</sub> 半导体概述 .....	1
1.1.1 TiO <sub>2</sub> 的晶型与能带结构 .....	1
1.1.2 TiO <sub>2</sub> 半导体/溶液界面的能带简介 .....	3
1.1.3 TiO <sub>2</sub> 半导体电极表面的光电效应 .....	5
1.2 纳米TiO <sub>2</sub> 薄膜的低温湿化学法制备 .....	7
1.2.1 溶胶-凝胶法 (sol-gel) .....	7
1.2.2 化学水浴沉积法 (CBD) .....	8
1.2.3 连续离子层吸附反应法 (SILAR) .....	8
1.2.4 液相沉积法 (LPD) .....	9
1.3 液相沉积纳米TiO <sub>2</sub> 薄膜的研究进展 .....	9
1.3.1 LPD-TiO <sub>2</sub> /玻璃基底体系 .....	10
1.3.2 LPD-TiO <sub>2</sub> /自组装膜体系 .....	11
1.3.3 LPD-TiO <sub>2</sub> /金属基底体系 .....	11
1.3.4 LPD-TiO <sub>2</sub> /碳基底体系 .....	12
1.3.5 有机物/TiO <sub>2</sub> 杂化薄膜体系 .....	12
1.4 纳米TiO <sub>2</sub> 薄膜在金属防腐蚀中的应用 .....	13
1.4.1 传统的金属腐蚀防护简介 .....	13
1.4.2 纳米TiO <sub>2</sub> 薄膜的光生阴极保护原理 .....	14
1.4.3 纳米TiO <sub>2</sub> 薄膜的光生阴极保护研究现状 .....	15
1.5 本文的研究内容和意义 .....	17
参考文献 .....	19
第二章 实验仪器与方法 .....	29
2.1 试剂和材料 .....	29
2.2 主要实验仪器 .....	30

<b>2.3 薄膜的制备与表征方法 .....</b>	<b>31</b>
2.3.1 纳米薄膜的液相沉积 (LPD) 技术 .....	31
2.3.2 X射线衍射 (XRD) 物相分析 .....	31
2.3.3 拉曼光谱 (Raman) 分析 .....	32
2.3.4 X射线光电子能谱 (XPS) 分析 .....	32
2.3.5 扫描电镜 (SEM) 分析 .....	32
2.3.6 红外吸收光谱 (IR) 分析 .....	32
<b>2.4 薄膜的光电化学测试技术 .....</b>	<b>32</b>
2.4.1 开路电位 .....	33
2.4.2 光电流谱 .....	34
2.4.3 电化学阻抗谱 .....	36
2.4.4 极化曲线 .....	37
<b>参考文献 .....</b>	<b>39</b>
<b>第三章 纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的低温液相沉积、表征及薄膜生长机理分析</b>	<b>40</b>
<b>3.1 引言 .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 样品的制备与表征 .....</b>	<b>41</b>
3.2.1 LPD法制备TiO <sub>2</sub> 薄膜 .....	41
3.2.2 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的物相分析 .....	41
3.2.3 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的化学成分分析 .....	45
3.2.4 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的微观形貌分析 .....	47
<b>3.3 LPD-TiO<sub>2</sub>薄膜生长机理分析讨论 .....</b>	<b>52</b>
3.3.1 沉积溶液的热力学分析 .....	52
3.3.2 薄膜生长机理分析 .....	54
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>57</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>58</b>
<b>第四章 液相沉积工艺参数对纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的光生阴极保护性能影响</b>	<b>61</b>
<b>4.1 引言 .....</b>	<b>61</b>

4.2 光阳极的制备与表征 .....	62
4.2.1 不同工艺参数下的LPD-TiO <sub>2</sub> 光阳极的制备 .....	62
4.2.2 不同工艺参数下的LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的微观形貌分析 .....	62
4.3 不同工艺参数下的LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的光生阴极保护性能 .....	69
4.3.1 沉积温度的影响 .....	70
4.3.2 沉积液pH值的影响 .....	71
4.3.3 沉积液浓度的影响 .....	73
4.3.4 沉积时间的影响 .....	77
4.3.5 讨论分析 .....	78
4.4 本章小结 .....	79
参考文献 .....	81
<b>第五章 液相沉积纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的可见光响应阴极保护及机理探讨</b>	<b>84</b>
5.1 引言 .....	84
5.2 样品的制备与表征 .....	85
5.2.1 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜样品的制备 .....	85
5.2.2 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的XPS分析 .....	85
5.2.3 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的EIS分析 .....	90
5.3 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的光电化学性能研究 .....	92
5.3.1 LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的可见光响应阴极保护性能 .....	92
5.3.2 空气气氛热处理对LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的光生阴极保护影响 .....	94
5.3.3 氩气气氛热处理对LPD-TiO <sub>2</sub> 薄膜的光生阴极保护影响 .....	96
5.4 讨论 .....	100
5.5 本章小结 .....	102
参考文献 .....	103
<b>第六章 聚丙烯酸钠诱导液相沉积纳米TiO<sub>2</sub>薄膜及光生阴极保护性能</b>	<b>109</b>
.....	109
6.1 引言 .....	109
6.2 样品的制备与表征 .....	110

6.2.1 PAAS/TiO <sub>2</sub> 杂化薄膜的制备 .....	110
6.2.2 PAAS/TiO <sub>2</sub> 杂化薄膜的FTIR分析 .....	110
6.2.3 PAAS/TiO <sub>2</sub> 杂化薄膜的SEM分析 .....	111
6.2.4 PAAS/TiO <sub>2</sub> 杂化薄膜的XPS分析 .....	114
<b>6.3 PAAS/TiO<sub>2</sub>杂化薄膜的光电化学性能研究 .....</b>	<b>116</b>
6.3.1 光生阴极保护性能 .....	116
6.3.2 光电流谱分析 .....	117
6.3.3 极化曲线分析 .....	120
<b>6.4 本章小结 .....</b>	<b>121</b>
参考文献 .....	122
<b>第七章 总结与展望 .....</b>	<b>125</b>
7.1 本文主要结论 .....	125
7.2 主要创新点 .....	126
7.3 研究展望 .....	126
攻读博士期间发表的论文 .....	128
致谢 .....	129



# Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Brief overview on TiO<sub>2</sub> semiconductor</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Crystal structure and band energy of TiO <sub>2</sub> .....	1
1.1.2 Band energy for TiO <sub>2</sub> semiconductor/solution interface .....	3
1.1.3 Photoeffects of TiO <sub>2</sub> semiconductor electrode.....	5
<b>1.2 Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> films through wet-chemical process</b> .....	<b>7</b>
1.2.1 Sol-gel method .....	7
1.2.2 Chemical bath deposition method.....	8
1.2.3 Successive ionic layer absorption and reaction method .....	8
1.2.4 Liquid phase deposition method .....	9
<b>1.3 Progress on the research of liquid phase deposited TiO<sub>2</sub> films</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 LPD-TiO <sub>2</sub> /glass substrate system.....	10
1.3.2 LPD-TiO <sub>2</sub> /SAMs system.....	11
1.3.3 LPD-TiO <sub>2</sub> /metallic substrate system.....	11
1.3.4 LPD-TiO <sub>2</sub> /carbon substrate system.....	12
1.3.5 Organic/TiO <sub>2</sub> hybrid films system .....	12
<b>1.4 Application of nano-TiO<sub>2</sub> films to the corrosion prevention of metals</b> ...	<b>13</b>
1.4.1 Brief introduction of traditional methods for anticorrosion .....	13
1.4.2 Mechanisms of photogenerated cathodic protection provided by nano-TiO <sub>2</sub> films.....	14
1.4.3 Research status of photogenerated cathodic protection provided by nano-TiO <sub>2</sub> films.....	15
<b>1.5 Research contents and significance</b> .....	<b>17</b>
<b>References</b> .....	<b>19</b>

<b>Chapter 2 Experimental instruments and methods .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Reagents and materials.....</b>	<b>29</b>
<b>2.2 Experimental instruments.....</b>	<b>30</b>
<b>2.3 Methods for preparation and characterization of films .....</b>	<b>31</b>
2.3.1 LPD method for preparation of nano-TiO <sub>2</sub> films .....	31
2.3.2 XRD characterization.....	31
2.3.3 Raman characterization.....	32
2.3.4 XPS characterization.....	32
2.3.5 SEM characterization.....	32
2.3.6 FTIR characterization .....	32
<b>2.4 Techniques for the measurements of photoelectrochemical properties ..</b>	<b>32</b>
2.4.1 Open circuit potential.....	33
2.4.2 Photocurrent spectra.....	34
2.4.3 Electrochemical impedance spectroscopy .....	36
2.4.4 Polarization curves.....	37
<b>References.....</b>	<b>39</b>
<b>Chapter 3 Preparation, characterization and analysis of the growth mechanisms of low-temperature liquid phase deposited nano-TiO<sub>2</sub> films .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 Preparation and characterization of specimens.....</b>	<b>41</b>
3.2.1 Preparation of TiO <sub>2</sub> films by LPD method .....	41
3.2.2 Phase analysis of LPD-TiO <sub>2</sub> films.....	41
3.2.3 Chemical composition of LPD-TiO <sub>2</sub> films.....	45
3.2.4 Microstructure and morphology of LPD-TiO <sub>2</sub> films.....	47
<b>3.3 Analysis of the growth mechanisms of LPD-TiO<sub>2</sub> films.....</b>	<b>52</b>
3.3.1 Thermodynamical analysis of LPD precursor solution.....	52
3.3.2 Growth mechanisms of LPD-TiO <sub>2</sub> films.....	54

<b>3.4 Conclusions</b> .....	<b>57</b>
<b>References</b> .....	<b>58</b>

**Chapter 4 Effects of liquid phase deposition parameters on the photogenerated cathodic protection behaviors of nano-TiO<sub>2</sub> films ...61**

<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>61</b>
<b>4.2 Preparation and characterization of photoanodes</b> .....	<b>62</b>
4.2.1 Preparation of LPD-TiO <sub>2</sub> photoanodes at different deposition parameters.....	62
4.2.2 Microstructure and morphology of LPD-TiO <sub>2</sub> films prepared at different deposition parameters.....	62
<b>4.3 Photogenerated cathodic protection properties of LPD-TiO<sub>2</sub> films prepared at different deposited parameters</b> .....	<b>69</b>
4.3.1 Effect of deposition temperature.....	70
4.3.2 Effect of solution pH values.....	71
4.3.3 Effect of solution concentrations.....	73
4.3.4 Effect of deposition time.....	77
4.3.5 Discussion.....	78
<b>4.4 Conclusions</b> .....	<b>79</b>
<b>References</b> .....	<b>81</b>

**Chapter 5 The visible-light-driven photogenerated cathodic protection of liquid phase deposited nano-TiO<sub>2</sub> films and their mechanisms.....84**

<b>5.1 Introduction</b> .....	<b>84</b>
<b>5.2 Preparation and characterization of specimens</b> .....	<b>85</b>
5.2.1 Preparation of LPD-TiO <sub>2</sub> films.....	85
5.2.2 XPS analysis of LPD-TiO <sub>2</sub> films.....	85
5.2.3 EIS analysis of LPD-TiO <sub>2</sub> films.....	90
<b>5.3 Photoelectrochemical properties of LPD-TiO<sub>2</sub> films</b> .....	<b>92</b>

5.3.1 Visible-light-driven photogenerated cathodic protection properties of LPD-TiO <sub>2</sub> films .....	92
5.3.2 Effect of heat treatment in air on the photogenerated cathodic protection properties of LPD-TiO <sub>2</sub> films .....	94
5.3.3 Effect of heat treatment in Ar on the photogenerated cathodic protection properties of LPD-TiO <sub>2</sub> films .....	96
<b>5.4 Discussion.....</b>	<b>100</b>
<b>5.5 Conclusions.....</b>	<b>103</b>
<b>References.....</b>	<b>104</b>
<b>Chapter 6 Sodium polyacrylate-induced liquid phase deposited nano-TiO<sub>2</sub> film and its photogenerated cathodic protection properties .....</b>	<b>109</b>
<b>6.1 Introduction.....</b>	<b>109</b>
<b>6.2 Preparation and characterization of specimens.....</b>	<b>110</b>
6.2.1 Preparation of PAAS/TiO <sub>2</sub> hybrid films.....	110
6.2.2 FTIR analysis of PAAS/TiO <sub>2</sub> hybrid films .....	110
6.2.3 SEM analysis of PAAS/TiO <sub>2</sub> hybrid films.....	111
6.2.4 XPS analysis of PAAS/TiO <sub>2</sub> hybrid films.....	114
<b>6.3 Photoelectrochemical properties of PAAS/TiO<sub>2</sub> hybrid films.....</b>	<b>116</b>
6.3.1 Photogenerated cathodic protection properties.....	116
6.3.2 Analysis of photocurrent spectra.....	118
6.3.3 Analysis of polarization curves.....	120
<b>6.4 Conclusions.....</b>	<b>121</b>
<b>References.....</b>	<b>122</b>
<b>Chapter 7 Summary and prospects.....</b>	<b>125</b>
<b>7.1 Summaries .....</b>	<b>125</b>
<b>7.2 Innovations .....</b>	<b>126</b>
<b>7.3 Prospects .....</b>	<b>126</b>

**Publications and research achievements .....128**

**Acknowledgements .....129**

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的光生阴极保护是一种新型的金属防腐蚀技术，它具有不需要牺牲阳极和外加电流等特点，因而受到研究者的广泛关注。然而，由于溶胶-凝胶法等制备的TiO<sub>2</sub>薄膜必须经过后续热处理过程（450 °C以上）才能产生有效的光电效应，此高温热处理过程会对基底造成诸多不良影响（如降低其力学性能，改变其微观结构和化学成分等），因而大大限制了其在光生阴极保护中的应用。因此，本文采用了工艺设备简单、低能耗以及绿色环保的低温液相沉积技术来制备纳米TiO<sub>2</sub>薄膜，并通过光电化学测试技术对液相沉积纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的光生阴极保护性能进行了相关研究，主要研究内容及结果如下：

1. 利用低温（80 °C）液相沉积技术在 304 不锈钢和导电玻璃（ITO和FTO）基底表面成功制备了纳米TiO<sub>2</sub>薄膜，该液相沉积纳米TiO<sub>2</sub>薄膜为典型的锐钛矿型结构，并且具有N和F共掺杂的特征。
2. 研究了不同液相沉积参数下（沉积温度、沉积液浓度和pH值，沉积时间）的TiO<sub>2</sub>薄膜对 304 不锈钢的光生阴极保护性能影响。结果表明，当沉积温度为 80 °C、沉积液pH=2.90、沉积液浓度[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>]=0.03 M和[H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]=0.09 M、沉积时间为 3 h时，所制备的TiO<sub>2</sub>薄膜对 304 不锈钢具有最佳的光生阴极保护效果。
3. 探讨了液相沉积TiO<sub>2</sub>薄膜的可见光响应机理。研究表明，液相沉积TiO<sub>2</sub>薄膜在 600~750 nm的可见光波段具有光响应特性，并证实了该纳米TiO<sub>2</sub>薄膜对 304 不锈钢具有可见光响应阴极保护作用。
4. 研究了聚丙烯酸钠(PAAS)诱导液相沉积纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的光生阴极保护性能。其结果表明，PAAS的引入能够提高液相沉积TiO<sub>2</sub>薄膜的光电响应性能，并增强了其对 304 不锈钢的光生阴极保护效果。

**关键词：** TiO<sub>2</sub>薄膜；液相沉积；光生阴极保护

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库