

引用格式:王超越,徐鑫,赵鹏杰,等.  $\text{WO}_3$ /碳点/ $\text{TiO}_2$  复合纳米材料的制备及其光致阴极保护作用研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(4): 73-82.

WANG ChaoYue, XU Xin, ZHAO PengJie, et al. Preparation of a  $\text{WO}_3$ /carbon dots/ $\text{TiO}_2$  composite nanomaterial and its photocathodic protection[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(4): 73-82.

# $\text{WO}_3$ /碳点/ $\text{TiO}_2$ 复合纳米材料的制备及其光致阴极保护作用研究

王超越<sup>1</sup> 徐鑫<sup>2</sup> 赵鹏杰<sup>2</sup> 崔骏<sup>2\*</sup>

(1. 北京市生态环境局, 北京 100089; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用两步阳极氧化法制备了  $\text{TiO}_2$  纳米阵列(TNAs), 然后分别采用浸泡法和电沉积法在 TNAs 表面负载碳点层和  $\text{WO}_3$  层, 得到  $\text{WO}_3$ /碳点/TNAs 复合纳米光阳极(TCW), 并通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)和X射线光电子能谱仪(XPS)对其进行了表征。采用紫外可见漫反射光谱法(UV-Vis DRS)和电化学方法测定了 TCW 光阳极的光吸收和电化学性能, 并评价了在模拟海水溶液中 TCW 对 Q235 碳钢的光致阴极保护作用。结果显示: 与 TNAs 相比, TCW 的吸收边从紫外光区(384 nm)扩展至可见光区(426 nm), 带隙宽度( $E_g$ )从 3.23 eV 降低到 2.91 eV, 对光的吸收能力显著提升; 可见光响应电流密度提高了 6.85 倍, 达到  $157 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。将 TCW 光阳极与 Q235 碳钢阴极耦合后, 阴极表面的稳态光响应电流密度达到  $101 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; 与耦合前相比, 其自腐蚀电位降低了 0.41 V(vs. Ag/AgCl), 电化学电流噪声(ECN)振幅增大, 腐蚀过程受到明显抑制。以上结果表明 TCW 对 Q235 碳钢具有优异的光致阴极保护作用。

**关键词:** 光致阴极保护;  $\text{WO}_3$ /碳点/ $\text{TiO}_2$ ; Q235 碳钢; Z 型异质结

**中图分类号:** TG174.4 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.04.009

## 引言

光致阴极保护技术是一种新兴的金属腐蚀防护技术, 其原理为: 当光阳极吸收的光能大于或等于带隙能量时, 价带或最高电子占据分子轨道上的电子被激发, 跃迁至导带或未占据分子轨道, 产生光生电子, 促使光阳极表面发生极化<sup>[1]</sup>; 当光阳极表面电极电位低于被保护金属的自腐蚀电位时, 光生电子会自发地转移到耦联金属阴极表面, 充当电子供体, 实现对阴极金属的腐蚀防护<sup>[2]</sup>。由于光阳极材料的制备工艺简单、成本较低、腐蚀防护过程中不存在材料的释放和消耗<sup>[3]</sup>, 因此光致阴极保护技术被认

为是一种绿色、无污染的金属阴极保护方法, 是腐蚀防护领域极具发展潜力的技术之一<sup>[4]</sup>。但是, 光致阴极保护技术自身存在明显的不足: 一方面, 现有光阳极对紫外光的敏感性远强于对可见光和近红外光的敏感性, 而紫外光仅占全光的 8.7%, 导致光阳极对太阳光的利用能力不足<sup>[5]</sup>; 另一方面, 产生的光生电子容易和空穴发生复合, 降低了光生电子的利用率<sup>[6]</sup>。上述两方面原因导致光阳极表面电极电位难以显著低于被保护金属的自腐蚀电位, 因此光致阴极的保护效果并不十分理想。

目前, 研究者广泛选取成本低、稳定性强的  $\text{TiO}_2$  纳米阵列(TNAs)作为光阳极基底<sup>[7]</sup>, 通过对 TNAs 进行改性, 提高光生电子-空穴的分离能力。例如, 聚多巴胺/ $\text{TiO}_2$  纳米管<sup>[8]</sup>、TiN/ $\text{TiO}_2$ /MXene 复合材料<sup>[9]</sup>、Ag/ $\text{SnO}_2$ / $\text{TiO}_2$  纳米管<sup>[10]</sup>等改性材料对不锈钢均显示出优异的光致阴极保护效果。但是, 由于碳钢的自腐蚀电位较低, 光生电子难以从光阳极表面高效地转移到碳钢表面<sup>[11-12]</sup>。因此, 研发

收稿日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52000164); 中央高校基本科研业务费(buctrc202209)

第一作者: 男, 1989年生

\* 通信联系人

E-mail: cuijun@buct.edu.cn

电子-空穴分离能力强的高效光阳极材料是实现碳钢进行有效的光致阴极保护的关键。

为了促进光生电子的产生并提高其利用率,本文选取 TNAs 作为基底,根据能带结构筛选适宜的复配材料,并利用碳点较强的电子传输性能<sup>[13]</sup>,将构建的 II 型异质结转换成 Z 型异质结,增强光生电子的产生能力并抑制光生电子和空穴的复合,从而提升光阳极表面的极化效果,增强光致阴极的保护性能。基于此思路,本文首先采用两步阳极氧化法制备了 TNAs,然后分别采用浸泡法和电沉积法在 TNAs 表面先后负载碳点层和 WO<sub>3</sub> 层,构建了具有 Z 型异质结结构的 WO<sub>3</sub>/碳点/TNAs 光阳极(TCW);考察了 TCW 的光吸收和电化学性能,并在光电化学体系中评价了 TCW 对 Q235 碳钢的光致阴极保护效果。本文结果可以为光阳极的制备提供新思路,为金属材料光致阴极保护性能的研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

Q235 碳钢,天津艾达恒晟科技发展有限公司,其化学组成如表 1 所示;葡萄糖、丙酮、3-巯基丙酸(MPA)、氢氟酸、硝酸、乙二醇、氟化铵、无水乙醇、硫酸、碳酸钠、钨酸钠、双氧水、NaOH、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 NaCl,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;铂箔电极(Pt,尺寸 3.0 cm × 3.0 cm × 0.1 cm,纯度 99.9%)、银/氯化银(Ag/AgCl)电极,北京梦怡美生物科技有限公司;钛箔电极(Ti,尺寸 10 mm × 10 mm × 1 mm,纯度 ≥ 99%),天津艾达恒晟科技发展有限公司。所有溶液均在实验室条件下使用超纯水机(Milli-Q Advantage A10,美国 Millipore 公司)制备的去离子水(电阻率为 18.0 MΩ·cm)进行配制。

表 1 Q235 碳钢的化学组成

Table 1 Chemical composition of Q235 carbon steel

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
Mn	0.46	P	0.042
Si	0.28	S	0.049
C	0.15	Fe	余量

### 1.2 光阳极制备

#### 1.2.1 TNAs 制备

分别以 Ti 箔和 Pt 箔为阳极和阴极,采用两步

阳极氧化法制备 TNAs<sup>[14]</sup>。实验前,将所有 Ti 箔在去离子水、丙酮和无水乙醇中分别超声清洗 15 min,去除 Ti 箔表面的杂质和油脂。使用砂纸(1000# ~ 3000#)对 Ti 箔进行物理抛光,将抛光后的 Ti 箔浸没在含有 1% (体积分数)氢氟酸和 3% (体积分数)硝酸的水溶液中 3 ~ 5 s,进行化学抛光,并置于超纯水中超声清洗 15 min。将处理好的 Ti 箔和 Pt 箔分别用作阳极和阴极,浸没在含有 0.5% (质量分数)氟化铵的 97% (质量分数)乙二醇水溶液中,在 60 V 电压下预氧化 10 min。将氧化后的 Ti 箔在去离子水中超声清洗 15 min,去除 Ti 箔表面的氧化层。然后在上述电解液中,在 40 V 电压下预氧化 30 min,得到 TNAs 前驱体。将 TNAs 前驱体放置在 450 °C 的马弗炉中烧结 2 h,升温速率为 5 °C/min,然后冷却至室温,得到 TNAs。

#### 1.2.2 碳点制备

采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 辅助自下而上法制备碳点<sup>[15]</sup>。将 2 g 葡萄糖与 180 mL 硫酸和 20 mL 超纯水混合均匀,放置在 250 mL 以聚四氟乙烯为内衬的高压反应釜中,在 550 °C 的马弗炉中煅烧 4 h,升温速率为 5 °C/min,待冷却至室温后,使用固体碳酸钠调节溶液 pH 值至中性。在 12 000 r/min 下离心 15 min,取上清液通过固相萃取柱,经活化、萃取、富集、洗脱、吹脱等过程后,得到碳点粉末。

#### 1.2.3 碳点/TNAs(TC)、WO<sub>3</sub>/TNAs(TW)和 TCW 制备

将 TNAs 浸没在碳点质量浓度为 10 g/L 的 10% (体积分数)MPA 水溶液中,24 h 后取出,在 80 °C 下固化 24 h,得到碳点/TNAs 光阳极。分别以 TNAs 和 TC 为工作电极,采用恒电位脉冲电沉积法制备 WO<sub>3</sub>/TNAs 和 TCW。聚合电解液为 25 mmol/L 钨酸钠和 30 mmol/L 双氧水的混合溶液,使用 0.01 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节溶液 pH 至 1.4 ± 0.1,沉积电压为 -0.437 V(vs. Ag/AgCl),沉积时间为 300 s,将沉积产物在 80 °C 下固化 24 h,得到 TW 和 TCW 光阳极材料。

### 1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM)(S-4800 型,日本 Hitachi 公司)观察样品表面的微观形貌;采用 X 射线衍射仪(XRD)(XRD-7000 型,日本岛津公司)分析光阳极的晶型结构;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)(Axis Ultra Dld 型,日本岛津公司)分析光阳极的元素组成;采用紫外可见漫反射光谱仪(UV-

Vis DRS) ( Cary 5000 型, 美国 Agilent 公司) 测试样品的光吸收性能; 使用电子顺磁共振仪 ( ESR ) ( Elxsys E560 型, 美国 Bruker 公司) 测定样品的自由基种类。

#### 1.4 TCW 的电化学性能评价

采用三电极体系评价光阳极的电化学性能: 以光阳极为工作电极, Pt 为对电极, Ag/AgCl 为参比电极。使用配有 FRA 模块的电化学工作站 ( PG-STAT204 型, 瑞士万通公司) 测定光电流响应曲线、电化学交流阻抗谱 ( EIS ) 和动电位极化曲线。EIS 以稳定开路电压 ( $E_{\text{OCP}}$ ) 为恒电压, 测试频率为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz, 振幅为  $\pm 5$  mV。动电位极化曲线的测定以  $E_{\text{OCP}}$  为基准, 在  $-0.3 \sim +1.2$  V 的范围内扫描, 扫描速率为  $0.001$  V/s。光源为配有 420 nm 滤光片的 300 W 氙灯, 使用前预热 15 min, 保证输出光强的稳定。上述测试均在  $0.5$  mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中进行。

#### 1.5 TCW 的光致阴极保护性能评价

在由光解池和腐蚀电解池组成的光电化学体系中评价光阳极对 Q235 碳钢的光致阴极保护作用。以 Q235 碳钢圆片为阴极 ( 有效面积为  $0.785$   $\text{cm}^2$  ), 使用环氧树脂固封非工作面, 使用砂纸 ( 400# ~ 2000# ) 和绒布对工作面进行抛光, 依次使用丙酮、无水乙醇和去离子水清洗 15 min。将光阳极和 Q235 碳钢阴

极分别放入光解池和腐蚀电解池中, 使用黄铜导线 ( 长度 4 cm ) 连接。光解池的电解液为  $0.1$  mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $0.1$  mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的混合溶液, 腐蚀电解池的电解液为 3.5% ( 质量分数 ) 的 NaCl 模拟海水溶液。以 Q235 碳钢为工作电极, Pt 箔为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 使用电化学工作站测定阴极表面的光电流响应曲线、电极电位和动电位极化曲线。分别以两个相同的 Q235 碳钢为工作电极 1 和工作电极 2, 以 Ag/AgCl 为参比电极, 记录 24 h 内连续变化的电化学电流噪声 ( ECN ) 信号, 测试频率为 4 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光阳极的表征结果

#### 2.1.1 微观形貌

图 1 为不同光阳极的 SEM 图。由图 1 ( a ) 可以看出, 通过两步阳极氧化法在 Ti 板表面构建的 TNAs 排列规则, 纳米管的内径和外径分别在  $60 \sim 70$  nm 和  $85 \sim 90$  nm 的范围内。由图 1 ( b ) 可以看出, TNAs 在含有 MPA 的碳点水溶液中浸泡 24 h 后, 在表面观察到粒径在  $10 \sim 20$  nm 范围的碳点颗粒层。由于 MPA 中富含巯基 (  $-\text{SH}$  ) 和羧基 (  $-\text{COOH}$  ), 这两种基团分别与碳点和  $\text{TiO}_2$  发生反应, 使碳点与 TNAs 紧密结合<sup>[16]</sup>, 以保证在恒电位

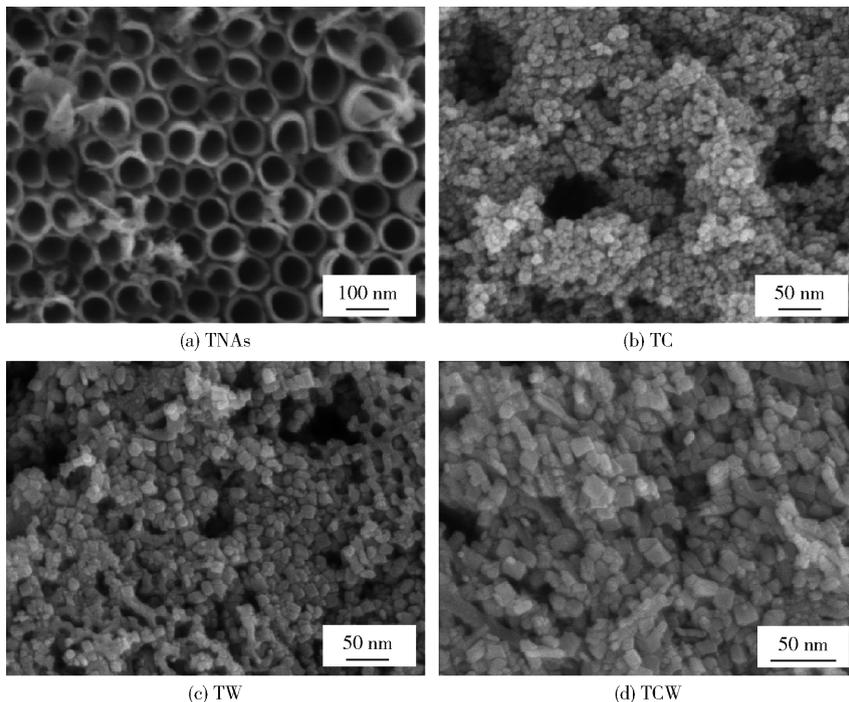


图 1 不同光阳极的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of different photoanodes

脉冲沉积  $WO_3$  的过程中碳点层的稳定。由图 1(c) 和 1(d) 可以看出, TW 和 TCW 表面具有直径约为 20 nm 的菱形结构的  $WO_3$  颗粒层, 同时在 TCW 表面观察到碳点层, 表明 TCW 表面同时存在  $WO_3$  层和碳点层, 而 TW 表面仅存在  $WO_3$  层。

### 2.1.2 晶型结构

图 2 为不同光阳极的 XRD 谱图。所有样品中均检测到单斜相锐钛矿型  $TiO_2$  的特征衍射峰(JCPDS No. 71-1166), 表明 TNAs 基底的主要成分为锐钛矿型  $TiO_2$ <sup>[17]</sup>。在 TW 和 TCW 中检测到单斜相  $WO_3$  的特征衍射峰(JCPDS No. 72-1476), 表明  $WO_3$  层负载成功<sup>[18]</sup>。TC 和 TCW 在  $15^\circ \sim 35^\circ$  区间内检测到明显的无定型峰包, 表明碳点层负载成功<sup>[19]</sup>。以上结果表明成功合成了 TCW。值得注意的是, 所有样品中锐钛矿型  $TiO_2$  的特征衍射峰没有明显偏移, 表明碳点和  $WO_3$  的负载过程对  $TiO_2$  的晶型结构没有明显影响。

### 2.1.3 元素组成

图 3 为 TCW 的高分辨 XPS 谱图。由总谱图(图 3(a))可知, TCW 中主要存在 Ti(14.70%)、W(7.71%)、C(36.40%)、O(41.19%) 这 4 种元素; 从 C 1s 谱图(图 3(b))中分离出 C—O 键的峰

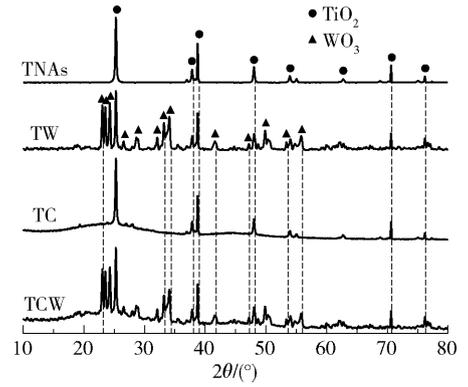


图 2 不同光阳极的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different photoanodes

(285.4 eV) 和 C—O—C 键的峰(286.5 eV)<sup>[20-21]</sup>; 从 O 1s 谱图(图 3(c))中分离出 Ti—O 键的峰(529.9 eV)、W—O 键的峰(530.8 eV)和 C—O 键的峰(532.0 eV)<sup>[22-23]</sup>; 从 Ti 2p 谱图(图 3(d))中分离出 Ti 2p<sub>1/2</sub> 峰(458.9 eV)和 Ti 2p<sub>3/2</sub> 峰(464.7 eV)<sup>[24]</sup>, Ti 2p<sub>1/2</sub> 和 Ti 2p<sub>3/2</sub> 峰中心的结合能的差值为 5.8 eV, 并且 XPS 谱图显示出对称的特征峰峰型, 表明 Ti 主要以 Ti<sup>4+</sup>、即 TiO<sub>2</sub> 的形式存在<sup>[25]</sup>; 从 W 4f 谱图(图 3(e))中分离出 W 4f<sub>7/2</sub> 峰(35.7 eV)和 W 4f<sub>5/2</sub> 峰(37.8 eV), 表明 W 主要以

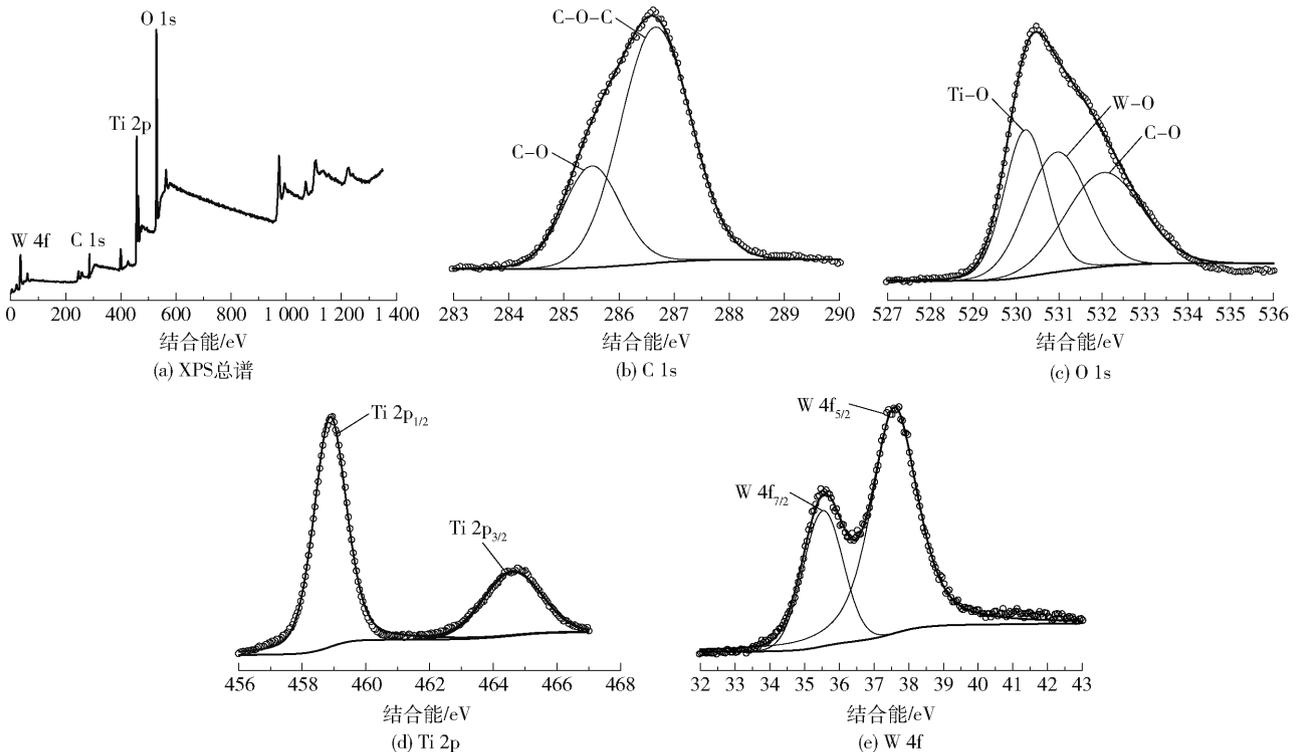


图 3 TCW 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 3 High-resolution XPS spectra of TCW

$\text{W}^{6+}$ 、即  $\text{WO}_3$  的形式存在<sup>[26]</sup>。上述结果表明 TCW 光阳极材料改性成功。

## 2.2 光阳极的光吸收性能和电化学性能

### 2.2.1 UV-Vis DRS 谱图

理论上,光阳极的光吸收性能与光致阴极保护性能成正相关。图4为不同光阳极的 UV-Vis DRS 谱图。TNAs 的吸收边位于 384 nm,根据公式(1)可知,TNAs 的带隙宽度  $E_g$  约为 3.23 eV,与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的理论  $E_g$  值(3.20 eV)<sup>[27]</sup> 相近。TW 和 TCW 的吸收边分别位于 461 nm 和 426 nm,吸收边从紫外光区扩展至可见光区,对应的  $E_g$  值分别为 2.69 eV 和 2.91 eV,表明碳点和  $\text{WO}_3$  的负载有助于降低 TNAs 的  $E_g$  值,促进光生电子的跃迁过程,增强光吸收性能。由于碳点对光的强吸收特性,使得在制备的光阳极中 TC 显示出最强的光吸收,但是由于碳点不属于半导体,因此在 UV-Vis DRS 谱图中没有显示出明显的吸收边。

$$E_g = 1240/\lambda \quad (1)$$

式中: $E_g$  为带隙宽度, $\lambda$  为波长。

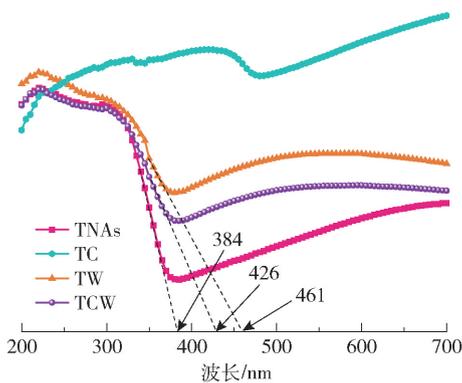


图4 不同光阳极的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.4 UV-Vis DRS spectra of different photoanodes

### 2.2.2 光响应电流密度

光阳极的电化学性能同样影响其光致阴极保护效果。图5为不同光阳极表面的光响应电流密度,在光激发下光阳极的光响应电流密度  $I$  的大小顺序为:TCW ( $157 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) > TW ( $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) > TC ( $26.70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) > TNAs ( $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )。与 TNAs 相比,TCW 的光响应电流密度提高了 6.85 倍,显示出优异的光电转化能力。TW 和 TCW 的光生电子和空穴分别集中在不同半导体的导带和价带上,可以有效抑制光生电子和空穴的复合,提升光响应电流密度,增强对可见光的响应敏感性。

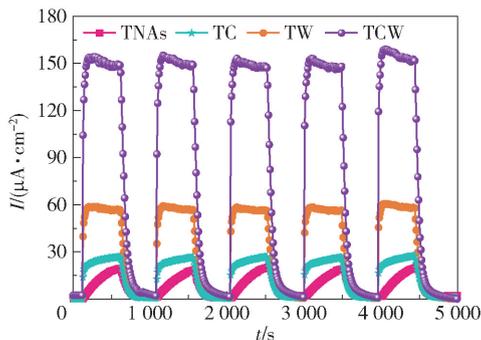


图5 不同光阳极表面的光响应电流密度

Fig.5 Photo-responsive current densities of different photoanode surfaces

### 2.2.3 电化学阻抗谱

图6为光激发下不同光阳极的 Nyquist 图。采用 EIS 研究光阳极/电解质界面电荷的转移行为,所有 EIS 曲线均可以使用具有一个时间常数的  $[R(QR)]$  电路进行拟合。通常,电容弧半径越小,电荷在电极/电解液界面的转移能力越强<sup>[28]</sup>。由图6可知,TNAs 的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )从暗态条件下的  $52041 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降低到光照条件下的  $4281 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , $R_{ct}$  降低了一个数量级,显示出 TNAs 具有潜在的优异光致阴极保护性能<sup>[29]</sup>。在光激发下,不同光阳极的电容弧大小顺序为:TNAs > TC > TW > TCW,表明在所制备的光阳极中,TCW 电极表面的电荷转移能力最强。

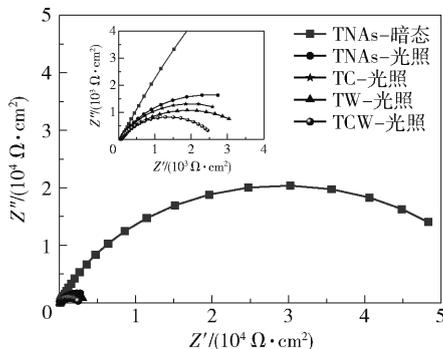


图6 光激发下不同光阳极的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots of different photoanodes under photoexcitation

## 2.3 光阳极对碳钢的光致阴极保护作用

### 2.3.1 光响应电流密度

图7为连接不同光阳极后 Q235 碳钢阴极表面的光响应电流密度。可以看出,阴极表面的光响应电流密度大小顺序为:TCW ( $101 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) > TW ( $33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) > TC ( $21.82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) > TNAs ( $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )。由于光生电子在传递过程中存在电

阻热损(导线),因此与光阳极表面(图 5)相比,连接光阳极后阴极表面的光响应电流密度和响应敏感性均有所降低。在 TCW-碳钢体系中,阴极表面的稳态光响应电流密度仍可以达到  $101 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,显示出 TCW 具有优异的光致阴极保护效果。

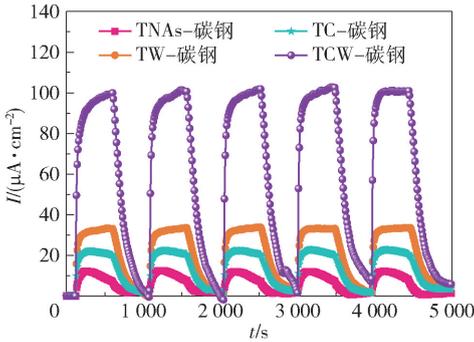


图 7 连接不同光阳极后阴极表面的光响应电流密度  
Fig. 7 Photo-responsive current density on the cathode surface after connecting different photoanodes

### 2.3.2 电极电位

图 8 为连接不同光阳极后 Q235 碳钢阴极表面的电极电位。未连接光阳极的阴极表面的自腐蚀电位约为  $-0.2 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 。在可见光激发下,不同光阳极耦合体系中碳钢表面的电极电位  $E$  迅速向负电位方向移动,并趋于稳定,分别达到  $-0.35 \text{ V (TNAs)}$ 、 $-0.43 \text{ V (TC)}$ 、 $-0.49 \text{ V (TW)}$  和  $-0.61 \text{ V (TCW)}$ 。电极电位的变化幅度大小顺序为:  $\text{TCW} > \text{TW} > \text{TC} > \text{TNAs}$ ,其中 TCW 的电极电位变化幅度最大,与未连接光阳极的阴极相比,连接 TCW 后阴极表面的电极电位降低了  $0.41 \text{ V}$ 。电极电位的变化是由于在光激发下,光生电子不断从光阳极聚集到阴极表面,产生极化效应。当光生电子的富集速率和扩散速率达到平衡时,电极电位达到

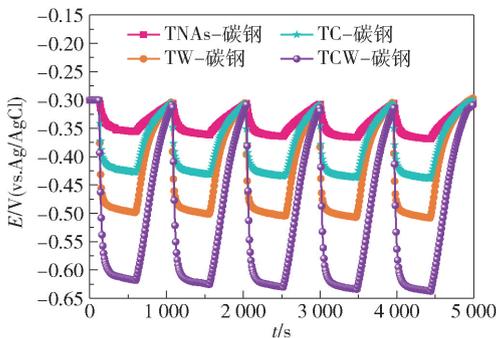


图 8 连接不同光阳极后阴极表面的电极电位  
Fig. 8 Electrode potential on the cathode surface after connecting different photoanodes

稳定状态。

### 2.3.3 动电位极化曲线

图 9 为连接不同光阳极后 Q235 碳钢阴极表面的动电位极化曲线。与未连接光阳极的阴极(空白)相比,连接光阳极后阴极的自腐蚀电位向负电位方向移动,同时阴极表面的稳态电流密度增大,表明光生电子不断从光阳极转移到阴极表面,使阴极表面产生极化现象,抑制碳钢的腐蚀<sup>[30]</sup>。自腐蚀电位和稳态电流密度的变化幅度大小顺序为:  $\text{TCW} > \text{TW} > \text{TC} > \text{TNAs}$ ,与光响应电流密度和 EIS 的结果一致。

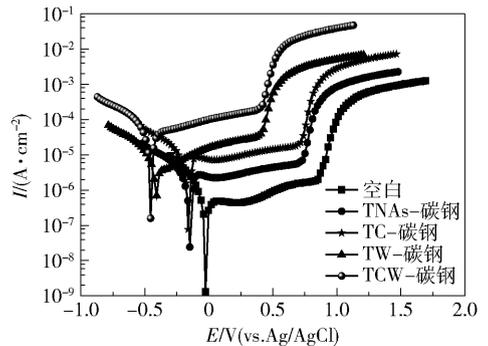


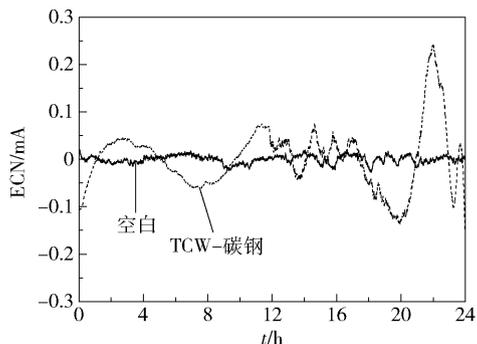
图 9 连接不同光阳极后阴极表面的动电位极化曲线  
Fig. 9 Potentiodynamic polarization curves of the cathode surface after connecting different photoanodes

### 2.3.4 电化学电流噪声

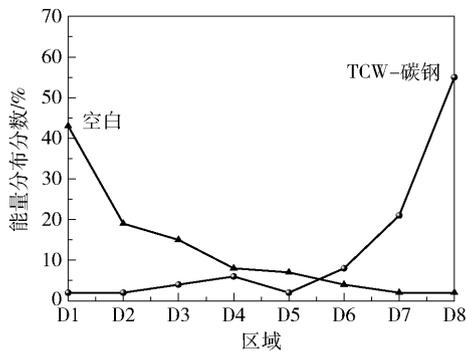
图 10(a) 为 TCW-Q235 碳钢体系的电化学电流噪声曲线。未连接 TCW 光阳极的碳钢(空白)的瞬时电化学电流噪声 ECN 的最大振幅为  $0.016 \text{ mA}$ ;连接 TCW 后,由于光生电子从 TCW 转移到阴极表面,使 ECN 的最大振幅增加到  $0.240 \text{ mA}$ 。较大的 ECN 振幅表明阴极表面具有较强的电子扩散行为。使用德比契斯小波“db4”的 8 阶正交算法对电化学电流噪声结果进行分解,获得能量分布图(EDP),结果如图 10(b)所示。耦合 TCW 后,碳钢阴极表面的腐蚀行为由短时间尺度为主导(区域 D1 ~ D3)(空白)演化成长时间尺度为主导(区域 D6 ~ D8)(TCW-碳钢),即阴极表面由基底活化过程控制转变为光生电子扩散过程控制<sup>[31]</sup>。

### 2.3.5 表面形貌

观察耦合 TCW 前后 Q235 碳钢在模拟海水中浸泡 24 h 的表面形貌变化,结果如图 11 所示。与原始碳钢(图 11(a))相比,未耦合 TCW 的碳钢表面出现黄斑,发生明显的腐蚀现象(图 11(b))。与 TCW 耦合后,碳钢表面没有明显的腐蚀迹象,



(a) 电化学电流噪声曲线



(b) 能量分布图

图 10 TCW-Q235 碳钢体系的电化学电流噪声曲线及能量分布图

Fig. 10 Electrochemical current noise curve and energy distribution diagram of the TCW-Q235 carbon steel system

腐蚀过程受到明显抑制(图 11(c)). 结果表明 TCW 对碳钢具有良好的光致阴极保护作用。

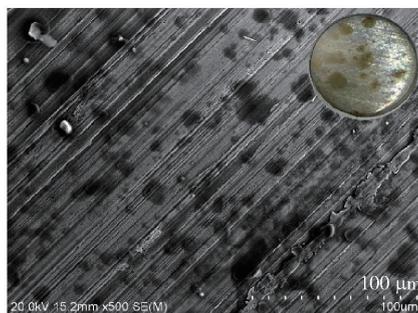
### 2.4 TCW 的光致阴极保护机理分析

值得注意的是,通常较小的  $E_g$  值代表较强的光电转换能力,TCW 的  $E_g$  值大于 TW,却显示出较大的光电流密度和优异的光致阴极保护效果。为了分析 TCW 的光致阴极保护机理,使用电子顺磁共振仪测定了 TW 和 TCW 的自由基种类,结果如图 12 所示。在光照条件下,TW 中仅检测出羟基自由基,而 TCW 中同时检测出羟基自由基和超氧自由基,表明光生电子可以更高效地从光阳极转移至阴极。

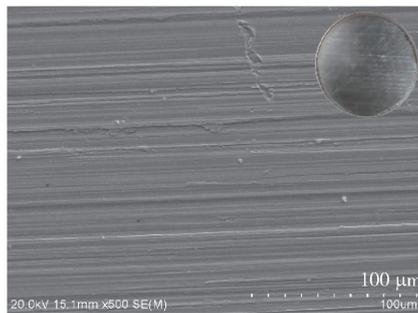
TW 为 II 型异质结,光生电子和空穴分别集中在 WO<sub>3</sub> 的导带 (0.74 eV)<sup>[32]</sup> 和 TNAs 的价带 (2.91 eV)<sup>[14]</sup>。TCW 为 Z 型异质结,受到碳点层的影响,光生电子和空穴分别聚集在 TNAs 的导带 (-0.29 eV)<sup>[14]</sup> 和 WO<sub>3</sub> 的价带 (3.44 eV)<sup>[32]</sup>,WO<sub>3</sub> 导带的光生电子容易与 TNAs 价带的空穴复合,使 TNAs 导带的光生电子和 WO<sub>3</sub> 价带的空穴复合的能



(a) 原始Q235碳钢



(b) 未耦合TCW的Q235碳钢



(c) 耦合TCW的Q235碳钢

图 11 未耦合 TCW 和耦合 TCW 的 Q235 碳钢在模拟海水中浸泡 24 h 的表面形貌

Fig. 11 Surface morphologies of uncoupled TCW and coupled TCW Q235 carbon steel immersed in simulated seawater for 24 h

量势垒增大,从而抑制了 TCW 中光生电子和空穴的复合(图 13(a)). 由于 Q235 碳钢的自腐蚀电极电位高于光生电子在光阳极表面形成的电极电位,促使光生电子从光阳极转移到阴极表面。根据点缺陷模型,未施加光致阴极保护措施时,溶液中的 Cl<sup>-</sup> 和基底 Fe 分别与碳钢表面钝化层中的氧空穴 ( $V_{\text{氧}}$ ) 和金属空位 ( $V_{\text{金属}}$ ) 结合,导致碳钢的腐蚀<sup>[33-34]</sup>。碳钢与 TCW 耦合后,转移并累积到阴极表面的光生电子替代 Fe 作为电子供体,表现为阴极表面的光电流密度增加、电极电位降低,因此 TCW 显示出优异的光致阴极保护作用(图 13(b))。

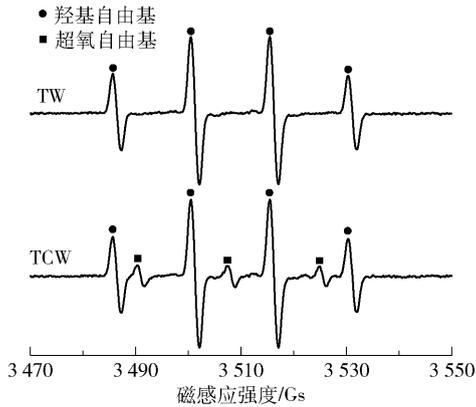
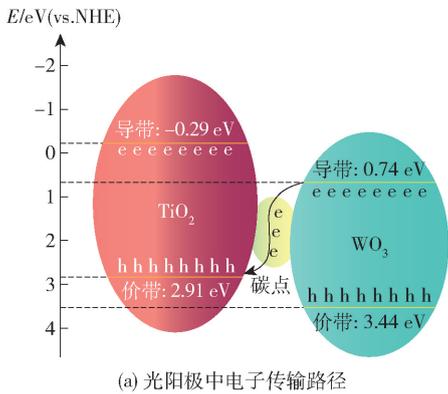
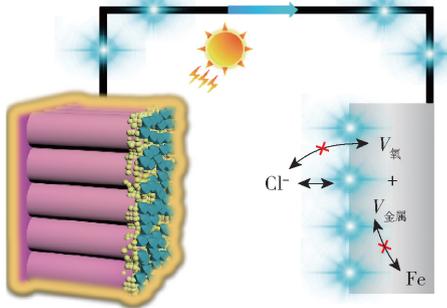


图 12 TW 和 TCW 的电子顺磁共振谱图

Fig. 12 Electron paramagnetic resonance spectra of TW and TCW



(a) 光阳极中电子传输路径



(b) 光致阴极保护系统中电子传输路径

图 13 TCW 的光致阴极保护机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the photocathode protection mechanism of TCW

### 3 结论

(1) 与 TNAs 相比, TCW 对光的吸收能力显著提升, 吸收边从紫外光区扩展至可见光区, 带隙宽度  $E_g$  从 3.23 eV 降低到 2.91 eV; 光响应电流密度提高了 6.85 倍, 达到  $157 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; TCW 的电容弧减小, 电极表面的电荷转移能力增强。

(2) TCW 光阳极与 Q235 碳钢阴极耦合后, 阴

极表面的稳态光响应电流密度达到  $101 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; 与耦合前相比, 其自腐蚀电位降低了 0.41 V (vs. Ag/AgCl), 电化学电流噪声的振幅增大, 腐蚀过程受到明显抑制。以上结果表明 TCW 对 Q235 碳钢具有优异的光致阴极保护作用。

### 参考文献:

- [1] LOW J X, JIANG C J, CHENG B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts [J]. *Small Methods*, 2017, 1: 1700080.
- [2] 廖彤, 马峥, 李蕾蕾, 等.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  纳米复合材料对 304 不锈钢的光生阴极保护性能 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(1): 36-42.
- [3] LIAO T, MA Z, LI L L, et al. Light-generated cathodic protection properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposites for 304 stainless steel [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2019, 39(1): 36-42. (in Chinese)
- [4] LI Q P, XIN L, MU X L, et al. Application of a new  $\text{UIO}-66/\text{Bi}_2\text{S}_3$  photoanode in photoelectrochemical cathodic protection for 304 stainless steel [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163389.
- [5] 苏娜, 叶梦颖, 李建民, 等.  $\text{ZIF}-8/\text{TiO}_2$  纳米复合材料的制备及光生阴极保护性能 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(2): 267-273.
- [6] SU N, YE M Y, LI J M, et al. Fabrication of  $\text{ZIF}-8/\text{TiO}_2$  composite film and its photogenerated cathodic protection performance [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(2): 267-273. (in Chinese)
- [7] ASAHI R, MORIKAWA T, IRIE H, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114: 9824-9852.
- [8] FUNG C M, ER C C, TAN L L, et al. Red phosphorus: an up-and-coming photocatalyst on the horizon for sustainable energy development and environmental remediation [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122: 3879-3965.
- [9] LI L T, FENG K, HUANG D W, et al. Surface plasmon resonance effect of a Pt-nano-particles-modified  $\text{TiO}_2$  nanoball overlayer enables a significant enhancement in efficiency to 3.5% for a  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film photocathode used for solar water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125264.
- [10] PU J Y, WANG X T, LIU J Q, et al. PDA decorated spaced  $\text{TiO}_2$  nanotube array photoanode material for pho-

- tocathodic protection of 304 stainless steels [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 914: 116319.
- [9] DONG Y H, WU K X, YIN Y Y, et al. TiN/TiO<sub>2</sub>/MXene ternary composite with photocathodic protection for 304 stainless steel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136390.
- [10] WANG H P, GUAN Z C, SHI H Y, et al. Ag/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube composite film used in photocathodic protection for stainless steel [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2021, 417: 113353.
- [11] XU D W, LIU Y, LIU Y, et al. A review on recent progress in the development of photoelectrodes for photocathodic protection: design, properties, and prospects [J]. *Materials and Design*, 2021, 197: 109235.
- [12] BU Y Y, AO J P. A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals [J]. *Green Energy & Environment*, 2017, 2: 331 – 362.
- [13] ZHANG Y J, YOU C, REN M, et al. Ion exchange membrane optimized light-driven photoelectrochemical unit for efficiency simultaneous organic degradation and metal recovery from the mine wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429: 128352.
- [14] CUI J, PEI Y S. Enhanced photocathodic protection performance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction for carbon steel under simulated solar light [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 183 – 192.
- [15] SONG Z Q, QUAN F Y, XU Y H, et al. Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and temperature-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione [J]. *Carbon*, 2016, 104: 169 – 178.
- [16] CUI J, PEI Y S, HOU J Q, et al. Construction of a carbon dots-based Z-scheme photocatalytic electrode with enhanced visible-light-driven activity for Cr(VI) reduction and carbamazepine degradation in different reaction systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127571.
- [17] LI Z H, LUO L, LI M, et al. Photoelectrocatalytic C—H halogenation over an oxygen vacancy-rich TiO<sub>2</sub> photoanode [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6698.
- [18] CUI J, ZHANG Y, ZHENG Y M, et al. Catalytic degradation of carbamazepine by a novel granular visible-light-driven photocatalyst activating the peroxydisulfate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127867.
- [19] CHEN Q T, LIU Y H, GU X Q, et al. Carbon dots mediated charge sinking effect for boosting hydrogen evolution in Cu–In–Zn–S QDs/MoS<sub>2</sub> photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 301: 120755.
- [20] WEI F Y, LIU Y, ZHAO H, et al. Oxygen self-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with tunable electronic band structure for unprecedentedly enhanced photocatalytic performance [J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 4515 – 4522.
- [21] ALQADAMI A A, NAUSHAD M, ALOTHMAN Z A, et al. Excellent adsorptive performance of a new nanocomposite for removal of toxic Pb(II) from aqueous environment: adsorption mechanism and modeling analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121896.
- [22] LIN F F, GU Y Y, LI H J, et al. Direct Z-scheme SiN–Ws@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> photocathode with a cocatalyst of sludge-derived carbon quantum dots for efficient photoelectrochemical hydrogen production [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 796: 148931.
- [23] ZHOU T S, CHEN S, LI L S, et al. Carbon quantum dots modified anatase/rutile TiO<sub>2</sub> photoanode with dramatically enhanced photoelectrochemical performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118776.
- [24] XU F Y, MENG K, CAO S, et al. Step-by-step mechanism insights into the TiO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> S-scheme photocatalyst for enhanced aniline production with water as a proton source [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12: 164 – 172.
- [25] TRAN C V, LA D D, THI HOAI P N, et al. New TiO<sub>2</sub>-doped Cu–Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126636.
- [26] ZHOU J, AN X Q, TANG Q W, et al. Dual channel construction of WO<sub>3</sub> photocatalysts by solution plasma for the persulfate-enhanced photodegradation of bisphenol A [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119221.
- [27] CHENG P, YE L L, WU S C, et al. Amorphous TiO<sub>2</sub> bridges stabilized WS<sub>2</sub> membranes with excellent filtration stability and photocatalysis-driving self-cleaning ability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 58076 – 58084.
- [28] FENG M, LIU Y, ZHANG S N, et al. Carbon quantum dots (CQDs) modified TiO<sub>2</sub> nanorods photoelectrode for enhanced photocathodic protection of Q235 carbon steel [J]. *Corrosion Science*, 2020, 176: 108919.
- [29] WANG C L, GAO W, LIU N Z, et al. Covalent organic framework decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photoelectrochemical cathodic protection of steel [J]. *Corrosion Science*, 2020, 176: 108920.

- [30] WILSON H, SUNDE S, ERBE A. Hole annihilation vs. induced convection: breakdown of different contributions to the photocorrosion mechanism of oxide-covered iron [J]. *Corrosion Science*, 2021, 185: 109426.
- [31] CUI J, YU D Y, LONG Z W, et al. Application of electrochemical noise (EN) technology to evaluate the passivation performances of adsorption and film-forming type corrosion inhibitors [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 855: 113584.
- [32] GONG H H, ZHANG Y F, CAO Y, et al. Pt@Cu<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub> composite photocatalyst for enhanced photocatalytic water oxidation performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 309–317.
- [33] FATTAH-ALHOSSEINI A, SOLTANI F, SHIRSALIMI F, et al. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: a test of the point defect model (PDM) [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 3186–3192.
- [34] GERINGER J, MACDONALD D D. Modeling fretting-corrosion wear of 316L SS against poly(methyl methacrylate) with the point defect model: fundamental theory, assessment, and outlook [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 79: 17–30.

## Preparation of a WO<sub>3</sub>/carbon dots/TiO<sub>2</sub> composite nanomaterial and its photocathodic protection

WANG ChaoYue<sup>1</sup> XU Xin<sup>2</sup> ZHAO PengJie<sup>2</sup> CUI Jun<sup>2\*</sup>

(1. Beijing Municipal Ecology and Environment Bureau, Beijing 100089;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanoarrays (TNAs) have been prepared by a two-step anodization method. Carbon dots and WO<sub>3</sub> layers were subsequently loaded on the surface of the TNAs by an immersion method and an electrodeposition method, respectively. The resulting WO<sub>3</sub>/carbon dots/TNAs composite nanophotoanodes (TCW) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The light absorption and electrochemical properties of the TCW photoanodes were measured by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and electrochemical methods, and the photocathodic protection of Q235 carbon steel by TCW was evaluated in simulated seawater solution. The results showed that compared with pristine TNAs, the absorption edge of TCW was extended from the ultraviolet region (384 nm) to the visible region (426 nm), the band gap width ( $E_g$ ) decreased from 3.23 eV to 2.91 eV, and the light absorption ability was significantly improved. The visible light response current density increased by 6.85 times to 157  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . After coupling the TCW photoanode with a Q235 carbon steel cathode, the steady-state photoresponse current density on the cathode surface reached 101  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Compared with that before coupling, the self-corrosion potential decreased by 0.41 V (vs. Ag/AgCl), the amplitude of electrochemical current noise (ECN) increased, and the corrosion process was significantly inhibited. The above results show that TCW has an excellent photocathodic protection effect on Q235 carbon steel.

**Key words:** photocathodic protection; WO<sub>3</sub>/carbon dots/TiO<sub>2</sub>; Q235 carbon steel; Z-scheme heterojunction

(责任编辑:于少云)