

N、F共掺杂SrTiO₃/C₃N₄复合光阳极的光电化学阴极保护性能

王建省 孔存辉 曾雄丰 赵英娜

Photoelectrochemical cathodic protection performance of N, F-codoped SrTiO₃/C₃N₄ composite photoanode

WANG Jiansheng, KONG Cunhui, ZENG Xiongfeng, ZHAO Yingna

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240914.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维Ti₃C₂修饰WO₃/SrTiO₃异质结复合材料及其光电化学阴极保护性能

Photoelectrochemical cathodic protection performance of two-dimensional Ti₃C₂-modified WO₃/SrTiO₃ heterojunction composites

复合材料学报. 2024, 41(3): 1338–1346 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230705.001>

BaTiO₃/SrTiO₃复合薄膜的制备及其光电化学阴极保护性能

Preparation of BaTiO₃/SrTiO₃ composite film and its photoelectrochemical cathodic protection performance

复合材料学报. 2024, 41(4): 1945–1953 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230817.003>

SrTiO₃/TiO₂复合薄膜的制备及其光电化学阴极保护性能

Preparation of SrTiO₃/TiO₂ composite film for photoelectrochemical cathodic protection

复合材料学报. 2022, 39(8): 3922–3928 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210903.002>

Ti₃C₂/SrTiO₃复合材料的制备及其光电化学阴极保护性能

Preparation of Ti₃C₂/SrTiO₃ composites and their photoelectrochemical cathodic protection

复合材料学报. 2023, 40(7): 3964–3972 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220909.004>

SnO₂/C₃N₄二维复合光催化剂的制备及其光催化还原性能

Preparation and photocatalytic reduction performance of 2D SnO₂/C₃N₄ composite photocatalyst

复合材料学报. 2022, 39(8): 3852–3862 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211028.004>

TiO₂-g-C₃N₄复合材料的制备及其在水泥石表面的应用

Preparation of TiO₂-g-C₃N₄ composites and its application in cement stone surface

复合材料学报. 2020, 37(8): 1981–1988 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191129.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

N、F 共掺杂 SrTiO₃/C₃N₄ 复合光阳极的光电化学阴极保护性能

分享本文

王建省, 孔存辉, 曾雄丰, 赵英娜*

(华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料实验室, 唐山 063210)

摘要: 为进一步提高 SrTiO₃ 的光响应范围并有效抑制其载流子复合的问题, 本研究通过溶剂热法合成了 N、F 共掺杂的 SrTiO₃ (N,F-SrTiO₃), 并将 N,F-SrTiO₃ 与热缩聚法得到的 C₃N₄ 混合并煅烧制备出了 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料, 研究了其在模拟海水中对 304 不锈钢 (304 SS) 光电化学阴极保护的性能和强化机制。结果表明, 光照时, 在模拟海水中, N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 与 304 SS 偶联后的光电流密度为 11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是 SrTiO₃ 光电流密度 (2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的 5.5 倍; N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料与 304 SS 偶联后开路电位为 -0.52 V, 比 304 SS 的自腐蚀电位 (-0.18 V) 负移了 340 mV。而 304 SS 与 SrTiO₃ 偶联后开路电位仅负移了 220 mV。N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 表现出更好的光电化学阴极保护效果的原因在于 N、F 共掺杂和 C₃N₄ 复合两种改性方法协同增强了 SrTiO₃ 光吸收, 提高电子空穴对的分离率。

关键词: SrTiO₃; 共掺杂; 异质结; 光电化学阴极保护; C₃N₄

中图分类号: TB34; TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)07-3816-07

Photoelectrochemical cathodic protection performance of N, F-codoped SrTiO₃/C₃N₄ composite photoanode

WANG Jiansheng, KONG Cunhui, ZENG Xiongfeng, ZHAO Yingna*

(Hebei Province Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: To further enhance the light response range of SrTiO₃ and effectively suppress the recombination of its charge carriers, this study synthesized N, F-codoped SrTiO₃ (N,F-SrTiO₃) using a solvothermal method. N,F-SrTiO₃ was mixed with C₃N₄ obtained by thermal polymerization and calcined to fabricate the N,F-SrTiO₃/C₃N₄ composite. The photoelectrochemical cathodic protection performance and strengthening mechanism of this composite material were investigated in simulated seawater for 304 stainless steel (304 SS). The results demonstrated that under illumination in simulated seawater, the photocurrent density of the N,F-SrTiO₃/C₃N₄ coupled with 304 SS reached 11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, which is 5.5 times that of pure SrTiO₃ (2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Additionally, the open-circuit potential of the N,F-SrTiO₃/C₃N₄ coupled with 304 SS, was -0.52 V, which shifted negatively by 340 mV compared to the self-corrosion potential of 304 SS (-0.18 V). In comparison, the open-circuit potential of 304 SS coupled with SrTiO₃ only shifted negatively by 220 mV. The superior photoelectrochemical cathodic protection properties of N,F-SrTiO₃/C₃N₄ can be attributed to the synergistic enhancement of SrTiO₃ photoabsorption and the increased electron-hole pair separation rate achieved by the codoping of N and F as well as the composite with C₃N₄.

Keywords: SrTiO₃; co-doping; heterojunctions; photoelectrochemical cathodic protection; C₃N₄

收稿日期: 2024-07-22; 修回日期: 2024-08-31; 录用日期: 2024-09-07; 网络首发时间: 2024-09-14 15:24:24

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240914.001>

基金项目: 唐山市科技局项目 (22130215H); 河北省省属高校基本科研业务费项目 (JQN2023009)

Tangshan Science and Technology Bureau Project (22130215H); Fundamental Research Fund in Colleges and Universities of Hebei Province (JQN2023009)

通信作者: 赵英娜, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米功能材料、无机非金属材料、光催化材料等 E-mail: zhyn@ncst.edu.cn

引用格式: 王建省, 孔存辉, 曾雄丰, 等. N、F 共掺杂 SrTiO₃/C₃N₄ 复合光阳极的光电化学阴极保护性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(7): 3816-3822.

WANG Jiansheng, KONG Cunhui, ZENG Xiongfeng, et al. Photoelectrochemical cathodic protection performance of N, F-codoped SrTiO₃/C₃N₄ composite photoanode[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(7): 3816-3822(in Chinese).

钢铁,因具有高强度和韧性是各类海洋设备与平台中最重要的结构材料。海洋环境中高盐度、富氧、高湿度、高温和高太阳辐射的自然条件,造成以钢铁材料为代表的金属材料结构性破坏异常严重。对于海洋金属材料的防腐蚀而言,基于牺牲阳极或外加电流的阴极保护是常用的传统手段。两者是以牺牲阳极损耗、环境污染、能源能耗为代价。利用太阳能作为电源实现阴极保护的新型光电化学阴极保护系统为海洋环境中服役的金属材料的腐蚀防护提供了新思路。

在光电化学阴极保护系统中^[1-3],由 n 型半导体制成的电极作为光阳极,在光照下,电子从半导体价带激发到导带上,从而转移到相偶联的金属上,为被保护的金属提供电子,电子在金属表面富集,并使其电位极化到更负的区域,从而对金属进行保护。光电化学阴极保护过程中,只需要从外界消耗太阳光,半导体材料作为催化剂不被消耗。光电化学阴极保护技术是一种新型、绿色、无污染的金属阴极保护技术。

光电化学阴极保护的核心是高效的光阳极。其中钛酸锶(SrTiO₃)导带电位较负(-0.49 V(vs. 标准氢电极(NHE)))^[4],光生电子还原能力更强,更容易迁移至被保护金属上达到保护的目的。因此,具有合适的能带结构、良好的物理化学稳定性和环境友好特性的 SrTiO₃ 成为电化学阴极保护领域备受关注的光阳极材料^[4-10]。然而, SrTiO₃ 禁带宽度大,只能响应紫外光;同时光生载流子分离率低等限制了 SrTiO₃ 实际应用。科研工作者针对于 SrTiO₃ 的不足常采用的改性方法主要有离子掺杂、构建半导体异质结等。元素掺杂改性可以明显地调节半导体材料的能带结构,降低半导体材料的禁带宽度。Jing 等^[4]通过 Cr 掺杂减小 SrTiO₃ 的带隙, Cr 掺杂的 SrTiO₃ 与 304 不锈钢(304 SS)偶联后在模拟海水中光照时的开路电位约为 0.255 V(vs. Ag/AgCl)。本课题组前期报道了 F 掺杂 SrTiO₃^[7], F 掺杂提高了 SrTiO₃ 对太阳光的利用率和光生电子-空穴对的分离能力。光照条件下, F 掺杂 SrTiO₃ 与 304 SS 偶联后的开路电位负移至 -0.42 V(vs. Ag/AgCl),在模拟海水中为 304 SS 提供有效的保护。

构建异质结是促进光生载流子分离的重要方法。Zhao 等^[11]将 SrTiO₃ 与 WO₃ 复合发现异质结促进了光生载流子分离。光照条件下, WO₃/SrTiO₃

与 304 SS 偶联后的开路电位负移至 -0.34 V(vs. Ag/AgCl)。Kong 等^[10]采用三步水热法制备了硫化镍(Ni₃S₂)修饰的 TiO₂/SrTiO₃ (Ni₃S₂@TiO₂/SrTiO₃) 的三元复合材料,利用异质结的内置电场促进有效的电荷分离和转移。C₃N₄ 是一种可见响应的半导体,具有良好的化学稳定性、热稳定性和合适的能带结构。C₃N₄ 和 SrTiO₃ 的能带结构匹配,可构建异质结促进光生载流子分离。Kong 等^[6]通过将 SrTiO₃ 与 g-C₃N₄ 复合并用于光电阴极保护。304 SS 与 SrTiO₃/g-C₃N₄ 偶联后 304 SS 的电位从 -180 mV 降低至 -480 mV。

304 SS 的氧化是海军工程高度关注的问题,因此 304 SS 被选为本项目的保护对象。

不等价的单元素掺杂伴随产生点缺陷,如: N 掺杂氧化物半导体中 N³⁻取代 O²⁻,伴随产生氧空位^[12]。过高的氧空位浓度会成为载流子复合中心^[13]。选择 N、F 共掺杂 SrTiO₃, F⁻取代 O²⁻可以平衡 N³⁻取代 O²⁻带来的负电荷,避免氧空位浓度过高。因此,本文利用 N、F 共掺杂 SrTiO₃ 与 C₃N₄ 复合制备了 N,F-SrTiO₃/C₃N₄,表征和测试了其对于 304 SS 的光电化学阴极保护性能,探索 N、F 共掺杂和复合对提高 SrTiO₃ 的光电化学阴极保护性能的协同作用。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

硝酸锶(Sr(NO₃)₂)、氟化钠(NaF)、氯化铵(NH₄Cl)、钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti, TBT)、三聚氰胺(C₃H₆N₆)、乙二醇((CH₂OH)₂)、无水乙醇(C₂H₅OH)、聚乙烯醇缩丁醛(C_{8n}H_{14n+2}O_{2n}, 简称 PVB)、氯化钠(NaCl)、无水亚硫酸钠(Na₂SO₃)和九水硫化钠(Na₂S·9H₂O)纯度均为 AR。

1.2 N、F 共掺杂 SrTiO₃ 和 C₃N₄ 的制备

采用溶剂热法制备 N、F 共掺杂 SrTiO₃ 粉体。首先,将 5 mmol Sr(NO₃)₂、0.0126 g NaF 和 0.0241 g NH₄Cl 溶解于 10 mL 去离子水中,记为溶液 A。其次,将 5 mmol TBT 溶解于 60 mL 乙二醇并搅拌 30 min。再次,在 TBT 溶液中缓慢滴加溶液 A 和 5 mL 的 NaOH(5 mol/L),持续搅拌 2 h。最后,将混合溶液转移至水热反应釜中,180℃ 下保温 24 h。经离心、清洗、干燥,得到 N、F 共掺杂 SrTiO₃,并记为 N,F-SrTiO₃。作为对照的 SrTiO₃ 与制备 N,F-SrTiO₃ 基本相同,只是溶液 A 中不加入 NaF 和 NH₄Cl。

根据 SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料制备^[6] 中以三聚氰胺为原料利用热缩聚法制备了 C₃N₄。

1.3 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料的制备

首先将 0.1286 g C₃N₄ 放入 50 mL 甲醇中, 超声 1 h, 以使 g-C₃N₄ 尽可能的剥离开来。然后再加入 0.3 g SrTiO₃, 继续超声 30 min, 然后搅拌 12 h, 使二者充分的混合, 再然后在 60℃ 环境下干燥过夜。将干燥后的产物研磨成均匀的粉末状, 最后将样品置于马弗炉中 3℃/min 升温至 400℃, 保温 1 h, 即得到 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料。

根据 F 掺杂 SrTiO₃^[7] 中的步骤将 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 粉体制备成光电极。

1.4 性能测试与表征

通过 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX2500PC, 日本理学) 分析晶体结构 (Cu 靶, K_α); 通过聚焦离子束场发射扫描电子显微镜 (SEM, Scios, FEI 捷克) 对微观形貌和成分进行表征; 通过紫外-可见分光光度计 (UV-Vis DRS, Lambda750, 美国 Perkin Elmer) 表征光吸收性能; 通过光致发光光谱 (PL, LS-55, 美国 PerkinElmer) 评估光生电子-空穴对的分离能力, 其中激发波长为 355 nm。

利用三电极体系和电化学工作站 (CHI 660D, 上海辰华) 表征 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光电化学阴极保护性能, 包括光电流密度-时间 (*I-t*) 和开路电位-时间 (OCP-*t*) 测试^[7]。其中, Ag/AgCl 为参比电极, Pt 片为对电极, 光源为 300 W 氙灯, 加装 AM 1.5 G 滤光片 (用以模拟太阳光)。测试在腐蚀池和光阳极池组成的双电解池中完成, 腐蚀池和光阳极池之间放置质子交换膜。光阳极池中电解液为 Na₂SO₃ (0.35 mol/L) 和 Na₂S (0.25 mol/L), 腐蚀池中电解液为 NaCl (3.5wt%, 模拟海水)。

2 结果与讨论

2.1 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的物相结构分析

图 1 为 SrTiO₃、C₃N₄ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出, SrTiO₃ 在 2θ 为 32.4°、40.0°、46.4°、57.8°、67.78° 和 77.1° 处的衍射峰与标准卡片 JCPDS 35-0734 吻合, 分别对应于 SrTiO₃ 的 (110)、(111)、(200)、(211)、(220) 和 (310) 晶面^[14]。C₃N₄ 的衍射峰位于 13.1° 和 27.2°, 对应于 C₃N₄ 的 (100) 和 (002) 晶面 (JCPDS 87-1526)^[15]。N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料具有明显的 SrTiO₃ 特征峰, N、F 共掺杂改性后 SrTiO₃ 的特征峰没有明显变化, 也没有其他杂峰的产生,

表明 N、F 的引入不会改变原有 SrTiO₃ 的物相结构。此外, 在 2θ 为 27.2° 处的特征峰与 C₃N₄ 的特征峰相一致。这一结果表明, N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料的成功合成。

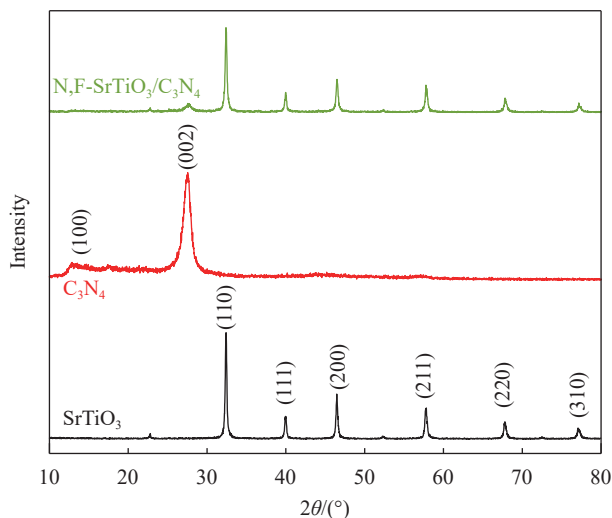


图 1 SrTiO₃、C₃N₄ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SrTiO₃, C₃N₄, and N,F-SrTiO₃/C₃N₄ composite

2.2 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的微观形貌分析

为了观察 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料的微观形貌和成分分布, 对样品进行了 SEM 测试, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 片状的 C₃N₄ 负载在 N,F-SrTiO₃ 表面或镶嵌在 N,F-SrTiO₃ 花瓣状的结构中, N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 整体仍呈现出花球状, 尺寸在 1 μm 左右。通过 EDS-Mapping 测试以确定 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 所含元素种类和分布。可以确定, Sr、Ti、O、C、N 和 F 6 种元素的存在且在选定的区域内均匀分布。结合之前的 XRD 衍射图谱分析可以表明 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的成功制备。

2.3 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光学性能分析

为了分析 N、F 共掺杂以及与 C₃N₄ 复合对 SrTiO₃ 的光吸收性能的影响, 对 SrTiO₃、N,F-SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 进行了 UV-Vis DRS 测试, 结果如图 3 所示。从图中可以看出 SrTiO₃ 光吸收范围主要在紫外波段, 这是 SrTiO₃ 自身固有的禁带宽度决定的。经 N、F 共掺杂以及 C₃N₄ 复合后的 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光吸收能力得到明显加强, 光吸收波段扩展至可见光, 达到 496 nm 左右。通过 Tauc Plot 算法进一步计算了 N,F-SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的禁带宽度, 其结果如图中的插图所示。SrTiO₃、N,F-SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的禁

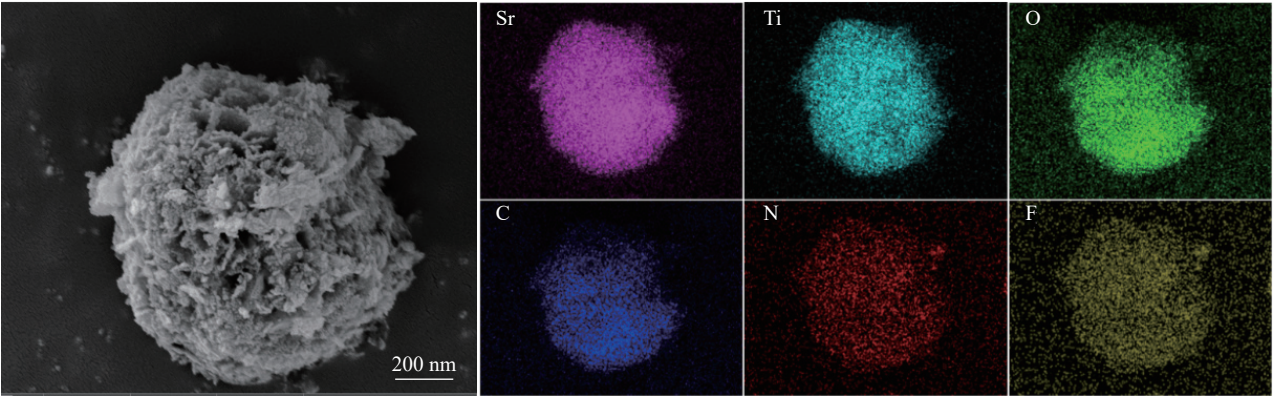


图2 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的 SEM 图像和相应的 EDS 元素分布图
Fig. 2 SEM image of N,F-SrTiO₃/C₃N₄ and corresponding EDS mapping

带宽度分别为 3.21、3.09 和 2.59 eV。这表明，N、F 共掺杂改性和复合 C₃N₄ 改性是两种有效提升 SrTiO₃ 性能的方法，而两种方法的联用能进一步拓宽 SrTiO₃ 的光响应范围，有望提升光电化学阴极保护性能。

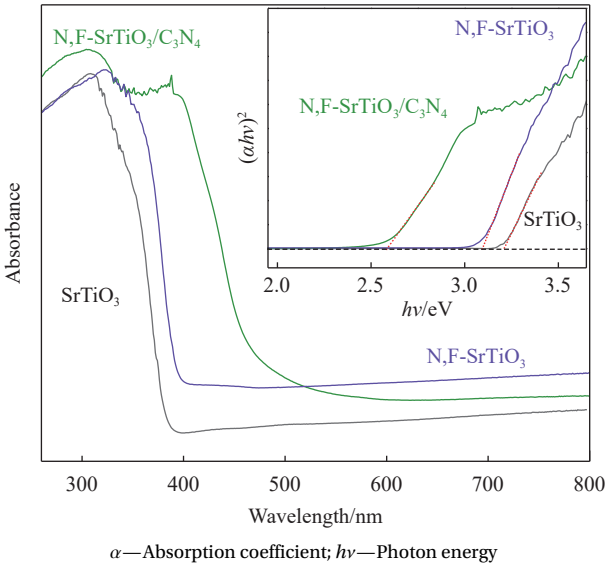


图3 SrTiO₃、N,F-SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料的 UV-Vis DRS (插图为 Tauc 图)
Fig. 3 UV-Vis DRS diagrams of SrTiO₃, N,F-SrTiO₃, and N,F-SrTiO₃/C₃N₄ composites (Inset shows Tauc spectra)

为了研究 N、F 共掺杂以及 C₃N₄ 复合对 SrTiO₃ 光生载流子的分离效率的影响，通过光致发光光谱 (PL) 对 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 进行分析。从图 4 可以看出，与纯 SrTiO₃ 相比，N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的发射峰强度明显低于 SrTiO₃，这表明综合改性降低了光生电子-空穴对复合率，相同实验条件下将会有更多的有效电子转移至被保护金属，使光电化学阴极保护性能得到提升。

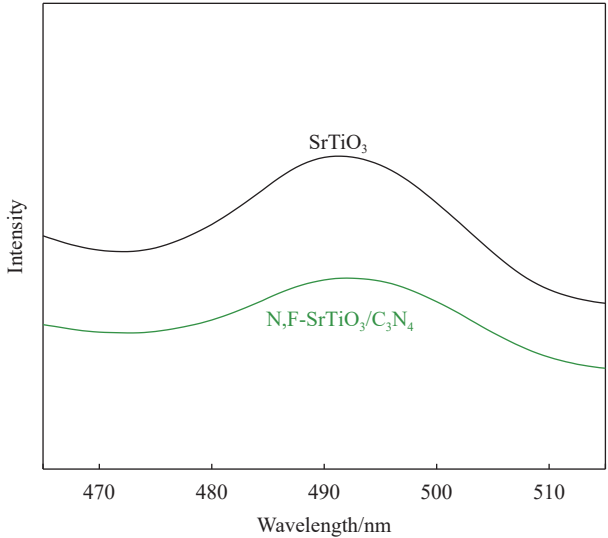


图4 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料的 PL 图谱
Fig. 4 PL spectra of SrTiO₃, and N,F-SrTiO₃/C₃N₄ composites

2.4 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光电化学阴极保护性能

图 5 是 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 与 304 SS 偶联后，在间歇光照下光电流密度随时间变化的测试结果，用以表征 SrTiO₃ 改性前后光电化学阴极保护性能的变化情况。在三电极体系中，SrTiO₃ 或 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 作为阳极，304 SS 作为阴极。光电流密度为正值，表明此时光生电子由光阳极流向 304 SS，从而为其提供阴极保护^[16]。从图 5 可以看出，在光照条件下，N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光电流密度稳定后达到 11 μA/cm²，而相同实验条件下 SrTiO₃ 的光电流密度仅为 2 μA/cm²，前者是后者的 5.5 倍。并且经过 4 次开/闭光循环实验，光电流大小没有明显变化。实验结果表明，阴离子掺杂和构建半导体异质结两种改性方法对 SrTiO₃ 进行综合改性，是一种行之有效的改性方法，相同条件下能够向被保护金属转移更多的光生电子，

产生更好的光电化学阴极防腐效果。这与 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 光响应范围更广光生电子-空穴对复合率更低的结果是一致的。

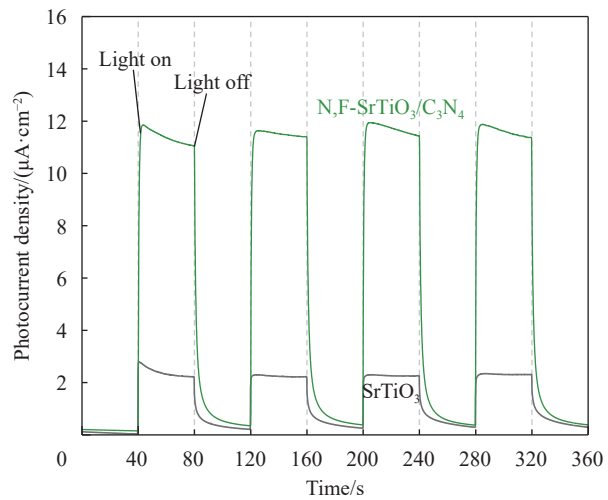


图5 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料与 304 不锈钢 (304 SS) 偶联后在 0 V (versus Ag/AgCl) 偏压下的光电流密度-时间曲线

Fig. 5 Photocurrent density-time curves of SrTiO₃ and N,F-SrTiO₃/C₃N₄ composites coupled with 304 stainless steel (304 SS) at 0 V (versus Ag/AgCl) bias

为了进一步分析表征 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光电化学阴极保护性能, 测量了 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 在间歇光照下开路电位 (Open circuit potential, OCP) 随时间的变化曲线, 结果如图 6 所示。从图中可以看出, 开光后 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的开路电位均有不同程度的负移。与 304 SS 的自腐蚀电位 -0.18 V 相比, 304 SS 与 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 偶联后开路电位负移至 -0.52 V, 负移了 340 mV; 而 304 SS 与 SrTiO₃ 偶联后开路电位仅负移至 -0.40 V, 负移了 220 mV。就开路电位负移程度而言, N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 比 SrTiO₃ 多负移 120 mV, 提高了 55%。经过 4 次开/闭光循环试验, 稳定后

的数值没有明显变化。OCP 测试结果与 *I-t* 测试结果相一致, 进一步证明了 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 样品拥有更好的光电化学阴极防腐性能。

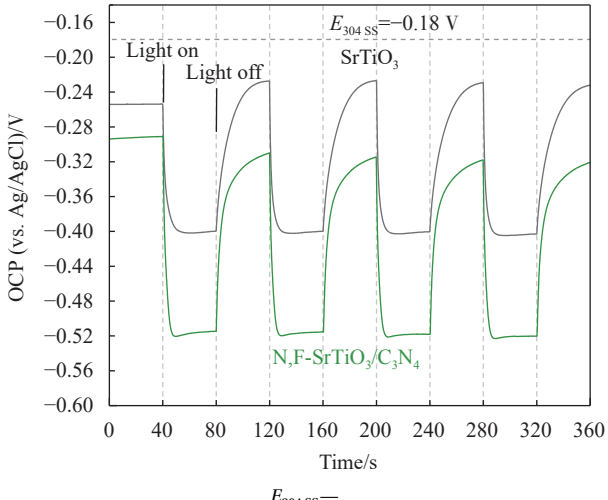


图6 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料与 304 SS 偶联后的开路电位 (OCP)-时间曲线

Fig. 6 Open circuit potential (OCP)-time curves of SrTiO₃ and N,F-SrTiO₃/C₃N₄ composites coupled with 304 SS

本工作得到的结果以及其他 SrTiO₃ 基光阳极的光电化学阴极保护性能见表 1^[4-6, 8, 10, 17-20]。

2.5 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光电化学阴极保护机制

为了分析 N、F 共掺杂改性和 C₃N₄ 复合提升 SrTiO₃ 光电化学阴极保护性能的原因, 需要绘制 N,F-SrTiO₃ 和 C₃N₄ 的能带结构图。根据文献^[21], C₃N₄ 的价带电位 (*E*_{VB}) 和导带电位 (*E*_{CB}) 分别为 -1.05 V 和 +1.76 V (vs. NHE), 而 N,F-SrTiO₃ 的价带电位和导带电位未见报道。因此首先测试了 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃ 的 Mott-Schottky 曲线, 见图 7。

SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃ 的 Mott-Schottky 曲线斜率均为正, 说明两者均为 n 型半导体, 这与光电化学阴极防腐技术要求 n 型半导体作为光阳极一

表 1 SrTiO₃ 基光阳极的光电化学阴极保护性能

Photoanode	Metal	OCP drop/mV	Ref.
Cr-doped SrTiO ₃ with H ₂ treatment	304 SS	~170	[4]
SrTiO ₃	Carbon steel	270	[5]
SrTiO ₃ /g-C ₃ N ₄	304 SS	300	[6]
SrTiO ₃ /TiO ₂	304 SS	270	[8]
Ni ₃ S ₂ @TiO ₂ /SrTiO ₃	304 SS	644	[10]
SrTiO ₃	304 SS	240	[17]
CeO ₂ /SrTiO ₃	304 SS	~270	[18]
SrTiO ₃ /TiO ₂	403 SS	~500	[19]
BaTiO ₃ /SrTiO ₃	304 SS	230	[20]
N,F-SrTiO ₃ /C ₃ N ₄	304 SS	340	This work

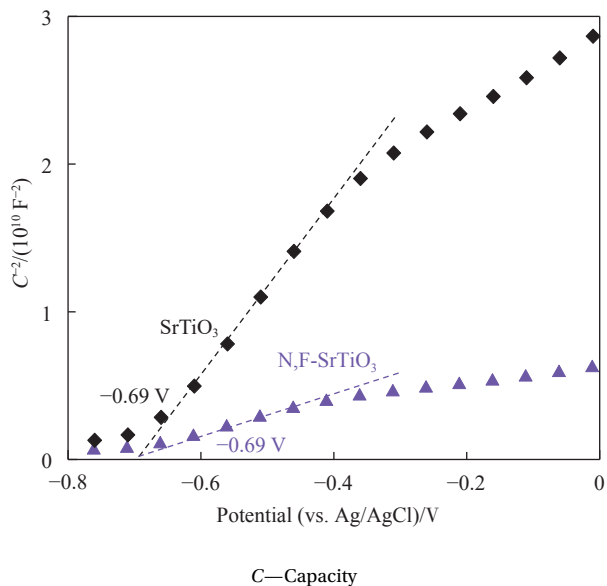


图 7 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃ 的 Mott-Schottky 曲线
Fig. 7 Mott-Schottky curves of SrTiO₃ and N,F-SrTiO₃

致。载流子密度与曲线斜率成反比，表明 N、F 共掺杂提高了 SrTiO₃ 的载流子密度；根据 Mott-Schottky 曲线线性区域的切线与横轴的交点得到平带点位 (E_{fb})。SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃ 的平带电位 E_{fb} 均为 $-0.69\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 。对于 n 型半导体材料其 E_{fb} 要比 E_{CB} 正 0.2 V 左右，因此，得到 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃ 的 E_{CB} 均为 $-0.89\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 。 $E_{VB} = E_g + E_{CB}$ ，得到 SrTiO₃ 和 N,F-SrTiO₃ 的 E_{VB} 分别为 $+2.32\text{ V}$ 、 $+2.20\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 。根据公式 $E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.197$ ，得出 N,F-SrTiO₃ 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.69 V 和 $+2.40\text{ V (vs. NHE)}$ 。

在此基础上，绘制了 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光电化学阴极保护机制图，见图 8。所制备的 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 之所以表现出更加优异的光电化学阴极保护性能，一方面是由于 SrTiO₃ 晶格中 N、F 元素的引入在 SrTiO₃ 价带的上方形成了新的杂质能级，杂质能级的存在缩短了 SrTiO₃ 的带隙、提高了对太阳光的利用率；另一方面是由于 N,F-SrTiO₃ 和 C₃N₄ 之间的异质结提高了光生电子-空穴对的迁移效率，抑制了光生电子-空穴对的复合。在光照条件下，N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 吸收一定波长范围的光子能量产生电子-空穴对，由于 C₃N₄ 的 E_{VB} 比 N,F-SrTiO₃ 的 E_{VB} 更负，N,F-SrTiO₃ 产生的光生空穴会优先转移至 C₃N₄ 再参与后续的反应；同理，由于 N,F-SrTiO₃ 的 E_{CB} 比 C₃N₄ 的更正，C₃N₄ 产生的光生电子会优先转移至 N,F-SrTiO₃ 再转移至 304 SS，大量光生电子的注入使 304 SS 的

电位持续稳定在自腐蚀电位以下，从而避免了腐蚀现象的发生。

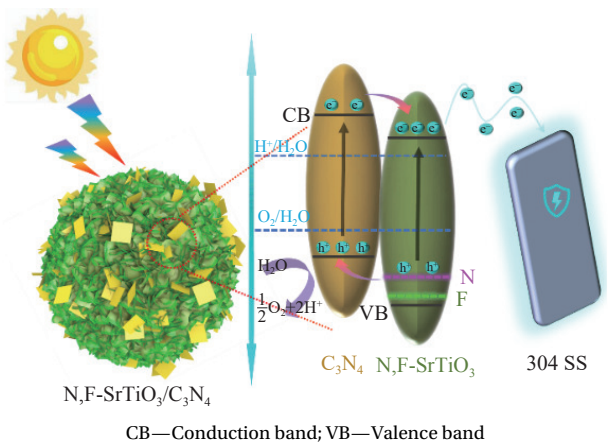


图 8 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 的光电化学阴极保护机制图
Fig. 8 Photoelectrochemical cathodic protection mechanism diagram of N,F-SrTiO₃/C₃N₄

3 结论

- (1) 分别利用溶剂热法和热缩聚法制备了 N,F-SrTiO₃ 和 C₃N₄，并在此基础上，混合后煅烧处理成功制备了 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料，并应用于模拟海水中 304 不锈钢 (304 SS) 的光电化学阴极保护。
- (2) N、F 共掺杂和 C₃N₄ 复合两种改性方法协同增强了 SrTiO₃ 光吸收，提高电子空穴对的分离率，从而获得了更高的光电流密度 $11\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ ，是 SrTiO₃ ($2\text{ }\mu\text{A/cm}^2$) 光电流密度的 5.5 倍。
- (3) 光电化学阴极保护性能测试结果表明：光照时，在模拟海水中，304 SS 与 N,F-SrTiO₃/C₃N₄ 复合材料偶联后开路电位为 -0.52 V ，比 304 SS 的自腐蚀电位 (-0.18 V) 负移了 340 mV ，具有很好的光电化学阴极保护效果。

参考文献：

[1] XU D, 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 & Design, 2021, 197: 109235.

[2] SAJI V S. Review—Photoelectrochemical cathodic protection in the dark: A review of nanocomposite and energy-storing photoanodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(12): 121505.

[3] BU Y, AO J P. A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals[J]. Green Energy & Environment, 2017, 2(4): 331-362.

- [4] JING J, CHEN Z, BU Y, et al. Significantly enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of hydrogen treated Cr-doped SrTiO₃ by Cr⁶⁺ reduction and oxygen vacancy modification[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 304: 386-395.
- [5] OHKO Y, SAITOH S, TATSUMA T, et al. Photoelectrochemical anticorrosion effect of SrTiO₃ for carbon steel[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 5(2): B9-B12.
- [6] KONG C H, QING D, SU X Y, et al. Improved photoelectrochemical cathodic protection properties of a flower-like SrTiO₃ photoanode decorated with g-C₃N₄ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166629.
- [7] 王建省, 孔存辉, 曾雄丰, 等. F 掺杂 SrTiO₃ 的制备及光电化学阴极保护性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2024, 53(4): 707-713.
WANG Jiansheng, KONG Cunhui, ZENG Xiongfeng, et al. Preparation and photoelectrochemical cathodic protection properties of F-doped SrTiO₃[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2024, 53(4): 707-713(in Chinese).
- [8] 许进博, 董晓珠, 孔存辉, 等. SrTiO₃/TiO₂ 复合薄膜的制备及其光电化学阴极保护性能 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(8): 3922-3928.
XU Jinbo, DONG Xiaozhu, KONG Cunhui, et al. Preparation of SrTiO₃/TiO₂ composite film for photoelectrochemical cathodic protection[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(8): 3922-3928(in Chinese).
- [9] BU Y, CHEN Z, AO J, et al. Study of the photoelectrochemical cathodic protection mechanism for steel based on the SrTiO₃-TiO₂ composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 1214-1224.
- [10] KONG L N, TANG X X, DU X R, et al. Surface engineering of TiO₂@SrTiO₃ heterojunction with Ni₂S₃ for efficient visible-light-driven photoelectrochemical cathodic protection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 927: 166861.
- [11] ZHAO Y N, SU X Y, QING D, et al. WO₃/SrTiO₃ energy-storing heterojunction composite: A promising photoanode for photochemical cathodic protection in the dark[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2024, 98(4): 795-804.
- [12] RUMAIZ A K, WOICIK J C, COCKAYNE E, et al. Oxygen vacancies in N doped anatase TiO₂: Experiment and first-principles calculations[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(26): 262111.
- [13] CORBY S, FRANCAS L, KAFIZAS A, et al. Determining the role of oxygen vacancies in the photoelectrocatalytic performance of WO₃ for water oxidation[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(11): 2907-2914.
- [14] ABDI M, MAHDIKHAH V, SHEIBANI S. Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped SrTiO₃ perovskite powder[J]. *Optical Materials Mater*, 2020, 102: 358-361.
- [15] MAMBA G, MISHRA A K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 347-377.
- [16] XU D W, YANG M K, LIU Y, et al. Fabrication of an innovative designed SrTiO₃ nanosheets/CdSe/polyaniline/graphene quaternary composite and its application as in-situ photocathodic protection coatings on 304 SS [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153685.
- [17] KONG C H, SU X Y, QING D, et al. Controlled synthesis of various SrTiO₃ morphologies and their effects on photoelectrochemical cathodic protection performance[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 20228-20236.
- [18] YANG Y, CHENG Y F. Bi-layered CeO₂/SrTiO₃ nanocomposite photoelectrode for energy storage and photocathodic protection[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253: 134-141.
- [19] ZHU Y F, XU L, HU J, et al. Fabrication of heterostructured SrTiO₃/TiO₂ nanotube array films and their use in photocathodic protection of stainless steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 121: 361-368.
- [20] 庆达, 王建省, 苏新悦, 等. BaTiO₃/SrTiO₃ 复合薄膜的制备及其光电化学阴极保护性能 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(4): 1945-1953.
QING Da, WANG Jiansheng, SU Xinyue, et al. Preparation of BaTiO₃/SrTiO₃ composite film and its photoelectrochemical cathodic protection performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(4): 1945-1953(in Chinese).
- [21] HU F, LUO W, HU Y, et al. Insight into the kinetics and mechanism of visible-light photocatalytic degradation of dyes onto the P doped mesoporous graphitic carbon nitride[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 794: 594-605.