海洋所在海洋腐蚀防护太阳能驱动的光电持续阴极保护研究中获进展

中国科学院海洋研究所段继周研究团队在光电持续阴极保护研究方面，创新性地构建了储能型能带可调且梯度搭建的WO_3/ZnO/Zn-Bi_2S_3
多相结光电极，提升了海洋环境中金属腐蚀防护的光电持续阴极保护性能，相关成果发表于《化学工程杂志》（Chemical Engineering Journal）。

近年来，太阳能技术已广泛应用于各个领域。海洋环境服役的海工金属构筑物长期饱受严苛腐蚀，腐蚀失效触目惊心，海洋腐蚀防护关系着重大海洋工程和装备的发展，尤其在远离陆地的海洋区域，传统保护方法存在着电力资源缺乏、维护成本高等问题。而海洋环境中丰富的太阳能资源为金属的腐蚀防护提供了新对策，因地制宜地取用太阳能，经由光电半导体材料的光电转换效应，原位为金属提供光生电子进行阴极保护，可同时解决海洋腐蚀与能源利用和环境保护等问题。光电阴极保护新技术将半导体光电效应拓展到海洋防腐中，光照激发光电材料产生的光生电子传输至金属进行阴极极化，具有“绿色”环保无损耗特色。面对当前能源不断枯竭、环境污染严重的困境，该光电化学薄膜新技术新材料的开发将利用清洁太阳能缓解海洋腐蚀难题，也可为高日照辐射的热带海域的腐蚀防护难题的解决提供新思路。

为解决在缺乏光照时，半导体光电材料无法抑制腐蚀电化学发生、腐蚀防护特性无法保持的瓶颈问题，研究人员成功构建了储能型WO_3/ZnO/Zn-Bi_2S_3
多相结光电极，使光电体系兼具储电子特性，提升了光照后的暗态下持续阴极保护性能，加强长效保护能力。3D纳米刺团簇状WO_3/ZnO/Zn-Bi_2S_3多相结光阳极，仅暴露于100 s的模拟太阳光照射下，可存储5.27×10^{-2}
C电子，并在闭光后为耦联金属提供5460
s的持续电流输出，分别是双相结WO_3/ZnO和WO_3/Zn-Bi_2S_3
光电极的10.8和3.5倍，暗态持续阴极保护性能大幅提
升。具有W^{6+}/W^{5+}可逆价态转变的WO_3
纳米刺团簇基底，兼具大的表面积和一维电子传输路径，可在光照下存储光生电子，并在闭光后有效释放电子；而在WO_3和Zn-Bi_2S_3
之间引入“载流子跳板”ZnO中间体后构建的三相异质结有助于建立匹配良好的能带梯度，加强光生电子/空穴背向迁移；通过掺杂Zn元素，将Bi_2S_3
敏化剂的能带向负方向调节，提升光电阴极保护应用性能；Bi3+/Bi5+的可逆价态转变促进了光生空穴向外层的抽离消耗，最终，协同增强了WO_3/ZnO/Zn-Bi_2S_3
光阳极在光照及黑暗条件下的持续光电阴极保护性能。该设计为开发用于持续光电阴极保护的储能型复合光电极提供了借鉴，也可为光电容器、储能、暗态催化等其他光电化学应用领域中复合材料的设计拓展思路。

结合DFT第一性原理计算研究发现，Zn掺杂可精准调控
Bi_2S_3
能带结构，使其导带负移带隙变宽。导带负移增强光生电子还原能力，带隙的适度加宽有利于抑制材料内部光生载流子的复合。在WO_3和Zn-Bi_2S_3
之间引入ZnO，作为中间“载流子跳板”，打破了WO_3/Zn-Bi_2S_3
体系的Z构型，构建II型匹配的三相异质结具有更好的能带梯度匹配，增强了光生电子和空穴的分离及背向转移并减少了储电子的损耗，大幅提升了暗态阴极保护性能（图2）。

研究推测，在模拟
太阳光照射下，由于界面异质结内电场作
用和形成的导带梯度，激发到WO_3、ZnO和Zn-Bi_2S_3
的导带中的光生电子将逐步从Zn-Bi_2S_3迁移到WO_3
。一
部分光生
电子将被转移到耦
联金属以进行阴极极化，另一部分将
通过参与W6+/W5+的价态转换存储在WO_3中。在暗状态下，储存在WO_3
中的
光生电子
将继续向金属迁移
，以提供持续的阴极保护。相应地，

光生空穴将向外层反向转移，迁移到Zn-Bi_2S_3
表面的光生空穴将通
过参与Bi3+/Bi5+的价态转变和其他氧化还
原反应而被持续抽离消耗。Zn-Bi_2S_3
组分除光电转换作用外兼具空穴消耗和转移辅助层的作用，提高了载流子转移效率。具有优异的光吸收、光生电子输出、低界面电阻、低表面功函数和良好的电子存储性能
的WO_3/ZnO/Zn-Bi_2S_3
光电极，在海洋环境金属材料的光电阴极保护中显示出巨大应用潜力，为构建更高效的阴极保护用储能型光电极提供了思路。

研究工作得到国家自然科学基金、中国科学院基础前沿科学研究计划从0到1原始创新项目等的资助。

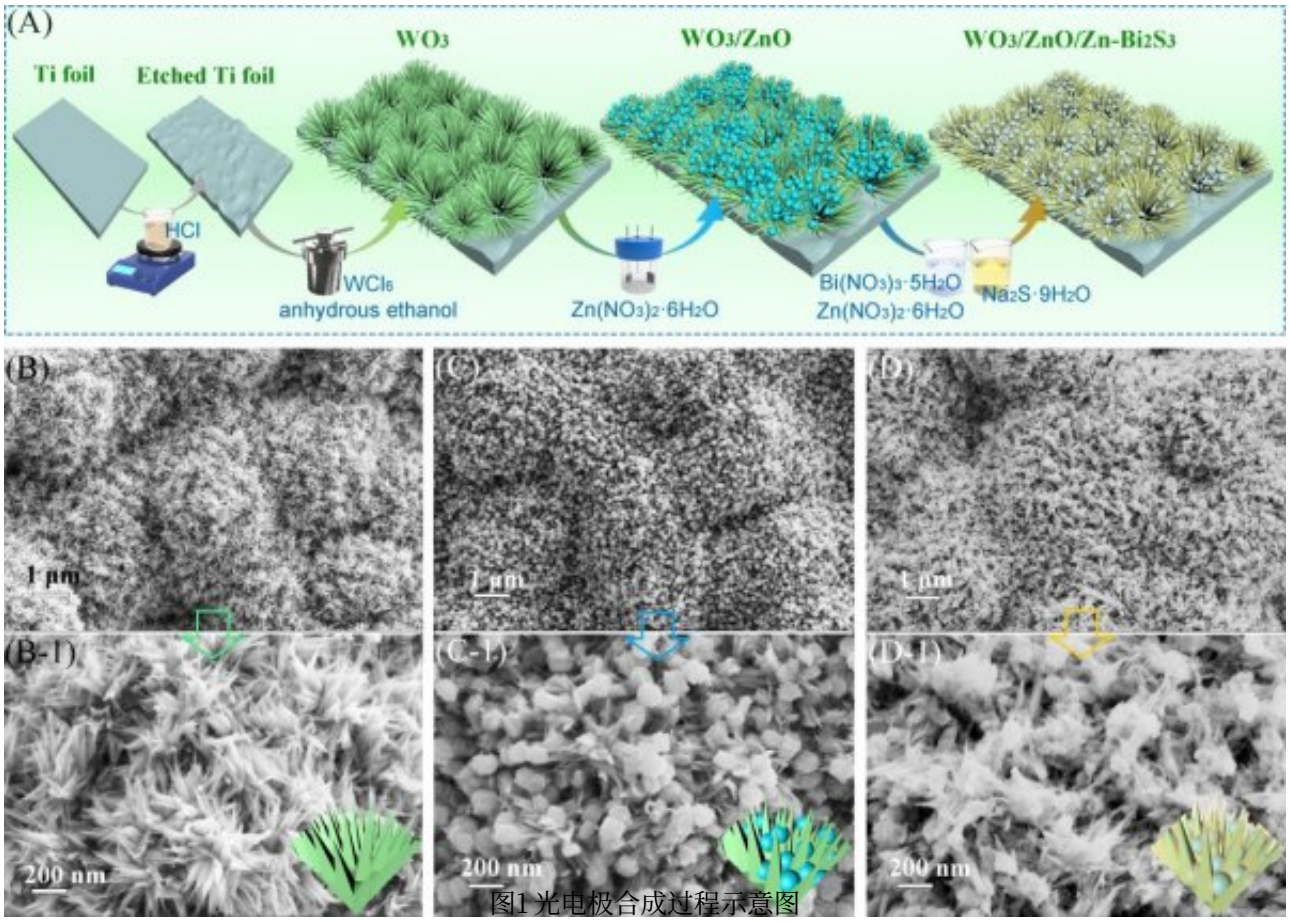

图1 光电极合成过程示意图

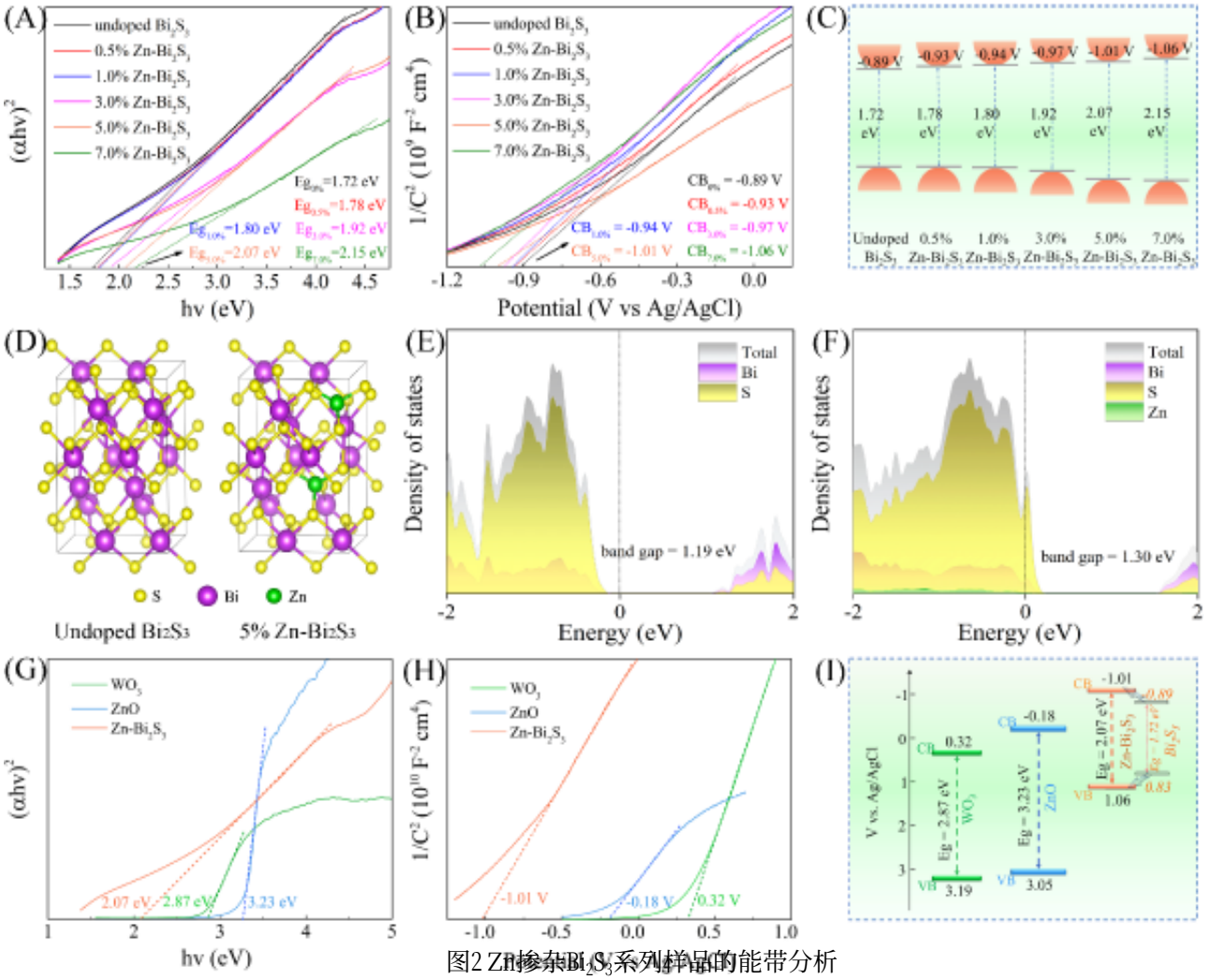

图2 Zn掺杂Bi_2S_3系列样品的能带分析

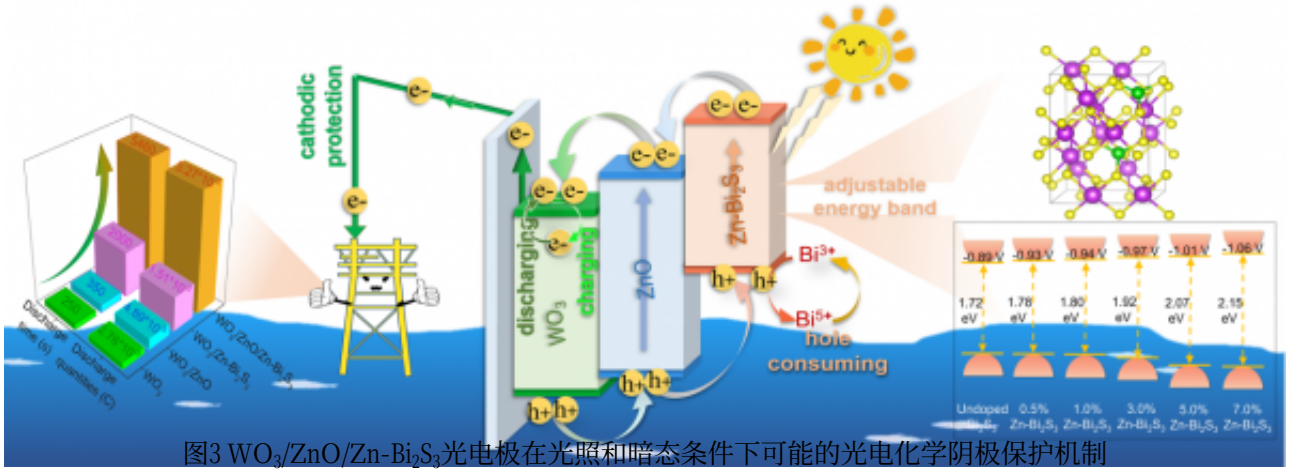

图3 WO_3/ZnO/Zn-Bi_2S_3光电极在光照和暗态条件下可能的光电化学阴极保护机制

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/197188.html