

APPLICATION OF TiO₂ NANOTUBE AS PHOTOELECTRODE FOR CORROSION PREVENTION OF STAINLESS STEEL IN pH VARIATION OF NaCl

Aplikasi TiO₂ Nanotube sebagai Fotoelektroda untuk Pencegahan Korosi Stainless Steel pada Variasi pH NaCl

Misriyani^{1*}, Abdul Wahid Wahab², Paulina Taba², Jarnuzi Gunlazuardi³

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hasanuddin Jl. Perintis Kemerdekaan 90245, Makassar-Indonesia

²Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Hasanuddin, Jl. Perintis Kemerdekaan 90245, Makassar-Indonesia

³Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Indonesia, Depok 16424, West Java-Indonesia

*Corresponding author, tel: +6281334845084, email: misriyani85@gmail.com

Received: Juni 2013 Published: Juli 2013

ABSTRACT

The research aims to synthesize TiO₂ nanotube photoelectrode (TiO₂-NT) by anodizing method. The photoelectrodes applied in photoelectrochemical system to prevent the corrosion of steel. Anodizing method carried out by preparing an electrochemical system consisting of a titanium plate as anode and Pt wire as cathode in electrolyte containing glycerol, ammonium fluoride and water. Voltage applied from the DC current source and followed by thermal treatment at a temperature of 500°C. The photoelectrode further characterized by using X-Ray Diffraction and Surface Area Analyzer. The result of anti-corrosion test of stainless steel 304 by TiO₂-NT showed that photopotential value of steel shifted to the more negative value in UV light. The significant potential shift occurs at pH 8 and the corrosion rate of stainless steel 304 couple with TiO₂-NT decrease reaches 1.7 times. It concluded that the photoelectrodes can be used to reduce the corrosion rate of stainless steel 304 by utilizing solar energy as a source of UV light.

Keywords: Photoelectrode, TiO₂ nanotube, corrosion, stainless steel 304

PENDAHULUAN

Kondisi Indonesia sebagai Negara kepulauan, beriklim tropis serta memiliki bentang laut yang sangat luas dengan tingkat kelembaban tinggi merupakan suatu faktor yang dapat mempercepat proses korosi. Perhatian yang serius sudah selayaknya diberikan oleh berbagai kalangan, khususnya para peneliti untuk mengembangkan suatu metode untuk pencegahan korosi. Beberapa metode yang umum dilakukan untuk mengendalikan korosi antara lain metode pelapisan (*coating*) baik dengan menggunakan bahan organik (Karlsson, 2011 dan Zhao *et al.*, 2014), polimer (Al-Dulaimi *et al.*, 2011 dan Hamzah *et al.*, 2012) maupun komposit logam (Panek *et al.*, 2011 dan Weng *et al.*, 2010); penambahan inhibitor (Solmaz, 2010; Flores *et al.*, 2011 dan Aghzzaf *et al.*, 2014), serta proteksi katoda secara elektrokimia (Parthiban *et al.*, 2008; Christodoulou, 2010 dan Refait *et al.*, 2013).

Namun metode tersebut dianggap kurang efektif karena tidak dapat bertahan lama dalam mencegah korosi, baik dari sisi ketahanan bahan maupun energi yang dihasilkan (Lei *et al.*, 2012). Metode pelapisan hanya menyediakan lapisan logam pada permukaan yang akan terkorosi terlebih dahulu, dan jika lapisan tersebut habis maka logam di dalamnya akan terkorosi bahkan lebih cepat dari keadaan normal. Selain itu logam pelindung bersifat racun dan dapat mencemari lingkungan (Hamzah *et al.*, 2012). Metode proteksi katoda secara elektrokimia melibatkan sistem anoda atau katoda yang akan dikorbankan, hal ini tentunya akan menyebabkan kehilangan material serta pelepasan energi. Sehingga strategi baru proteksi katoda yang bersifat non regenerasi energi dan terhindar dari resiko kehilangan material menjadi kebutuhan yang mendesak untuk diteliti.

Akhir-akhir ini, kemampuan bahan semikonduktor TiO₂ dalam merespon cahaya

telah diperkenalkan. Kemampuan ini dapat dimanfaatkan untuk mencegah korosi logam melalui sistem proteksi katoda. Titanium dioksida (TiO_2) merupakan bahan fotokatalis yaitu bahan yang dapat meningkatkan laju reaksi oksidasi maupun reduksi yang diinduksi oleh cahaya. Bahan tersebut memiliki sifat optik dan elektronik, sangat fotoreaktif, tidak beracun, memiliki stabilitas kimia dalam jangka waktu yang panjang serta relatif murah (Xu *et al.*, 2014). Fotokatalis TiO_2 memiliki kemampuan yang baik dalam merespon cahaya. Fotokatalis TiO_2 yang dilapiskan pada logam akan bertindak sebagai fotoanoda untuk mencegah terjadinya korosi pada logam tersebut. Sistem perlindungan ini disebut proteksi fotokatoda atau yang biasa dikenal sebagai proteksi katoda. Pada sistem fotokatodik, eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi dari TiO_2 akan terjadi ketika suatu logam dilapisi oleh TiO_2 dan diberi paparan sinar ultraviolet. Selanjutnya elektron yang tereksitasi akan masuk ke dalam logam yang terhubung dan menyebabkan terjadinya pergeseran potensial logam yang terproteksi menjadi lebih negatif dibandingkan dalam bentuk oksida. Akumulasi elektron pada permukaan logam menyebabkan logam dapat terlindungi dan terhindar dari peristiwa oksidasi atau pelarutan anoda. Sehingga pencegahan korosi logam atau proteksi katoda dapat dicapai (Lei *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2013 dan Cui *et al.*, 2015).

Sampel TiO_2 *nanotube* dengan karakter dan aktivitas respon cahaya terbaik diaplikasikan untuk pencegahan korosi logam melalui sistem proteksi katoda. Pada penelitian ini *stainless steel* tipe 304 dipilih sebagai bahan korosif pada larutan elektrolit NaCl yang mewakili sifat air laut. *Stainless steel* 304 merupakan produk yang banyak digunakan oleh berbagai sektor baik industri maupun sarana umum karena mudah dibentuk serta memiliki ketahanan terhadap panas dan korosi. Analisis kondisi lingkungan pengkorosi juga sangat berpengaruh pada korosi logam, hal ini tentunya berpengaruh pada keberhasilan proteksi katoda. Beberapa pengaruh parameter kondisi lingkungan seperti pH, konsentrasi larutan dan suhu terhadap korosi logam telah dilaporkan oleh Li *et al.*, (2014), Zaid *et al.*, (2008) dan Asaduzzaman *et al.*, (2011). Namun, investigasi terhadap pengaruh lingkungan korosif pada kemampuan proteksi katoda TiO_2 *nanotube* belum dilaporkan. Hal ini

mendorong peneliti untuk melakukan beberapa variasi perlakuan kondisi larutan elektrolit sebagai media pengkorosi, sehingga hubungan antara kondisi lingkungan pengkorosi dengan sifat fotoelektrokimia TiO_2 *nanotube* dalam proteksi katoda dapat dipahami.

METODOLOGI

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Plat titanium (Baoji Jinsheng Metal Material Co., kemurnian 99.6%, ketebalan, 0.3 mm), anyaman kawat platina, ammonium fluorida (NH_4F) (Merck) dan gliserol 98% p.a (Merck) yang digunakan sebagai pereaksi dalam proses anodisasi; natrium klorida (NaCl) (Merck) yang digunakan sebagai bahan elektrolit media pengkorosi; natrium format (HCOONa) (merck) yang digunakan sebagai bahan elektrolit untuk menguji aktivitas fotoelektrokimia TiO_2 *Nanotube*; NaOH (Merck) dan HNO_3 (Merck) sebagai bahan untuk membuat deret pH; serta kertas abrasif, akuades, aseton p.a (Merck) dan etanol p.a (Merck) digunakan sebagai bahan pelarut dan pencucian.

Alat

Alat yang diperlukan dalam penelitian ini adalah *Power Supply* (BK-Precision DC), elektroda Pt (muatan -) dan film titanium (muatan +) dan dilengkapi dengan pengaduk magnetik. Sistem reaktor fotoelektrokimia terdiri atas lampu UV tipe GNB 11W, elektroda karbon, elektroda Ag/AgCl, jembatan garam, potensiostat e-DAQ dan perangkat komputer (*echem software*). Peralatan untuk analisis terdiri atas difraktometer sinar-X (Shimadzu model XRD-7000), *surface area analyzer/BET adsorption* (BELSORP JAPAN,INC) dan potensiostat model e-DAQ. Selain itu, seperangkat alat gelas dan penunjang laboratorium lainnya yang terdiri atas neraca analitik digunakan untuk menentukan berat sampel, sonikator (*soniclean* 160HT) digunakan untuk mencuci sampel titania, oven digunakan untuk mengeringkan sampel, tanur digunakan untuk mengubah fasa TiO_2 menjadi *anatase* dan desikator digunakan untuk menyimpan sampel dengan kelembaban terkontrol.

Prosedur Kerja

Sintesis TiO_2 *nanotube* dengan metode anodisasi dilakukan dengan menyiapkan 2

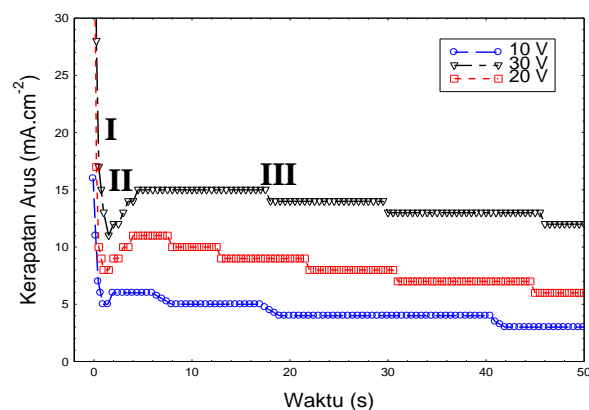
elektroda, plat Titanium pada sel anoda dan kawat Pt pada sel katoda yang terhubung dengan *Power Supply* (BK-Precision DC UNHAS). Kedua elektroda dicelupkan dalam larutan gliserol yang mengandung 0,5% NH_4F dan 25% air. Proses anodisasi menghasilkan gelembung gas hidrogen di sekeliling kawat Pt pada tegangan 20V DC dan disertai dengan pengadukan menggunakan magnetik stirer selama 3 jam (Liu *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012; Kapusta-Kołodziej *et al.*, 2014; dan Ratnawati *et al.*, 2014). Setelah anodisasi, plat TiO_2 amorf yang diperoleh selanjutnya dibilas dengan akuabides secara perlahan, dikeringkan pada udara terbuka dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 3 jam. Sampel TiO_2 *nanotube* hasil sintesis disimpan dalam desikator untuk karakterisasi selanjutnya menggunakan Difraktometer sinar-X dan *Surface Area Analyzer*.

Uji anti korosi dilakukan pada sistem reaktor fotoelektrokimia yang terdiri atas 2 kompartemen yaitu sel anoda dan sel korosi (sel katoda) yang dilengkapi dengan sumber cahaya UV. Elektroda film TiO_2 *nanotube* sebagai fotoanoda pada sel anoda dicelupkan pada larutan elektrolit yang mengandung HCOONa 0,05 M. Sedangkan *stainless steel* 304 sebagai elektroda kerja pada sel korosi dicelupkan dalam larutan elektrolit 3,5% NaCl .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis TiO_2 Nanotube

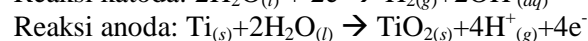
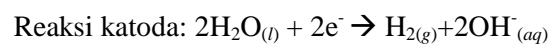
Preparasi pori *nanotube* dengan metode anodisasi dilakukan dengan menyiapkan sistem elektrokimia, yang terdiri atas plat titanium sebagai anoda dan anyaman kawat Pt sebagai katoda dalam larutan elektrolit yang mengandung gliserol, amonium fluorida dan air. Tegangan dialirkan melalui sumber arus DC dan menyebabkan proses oksidasi pada plat titanium, oksidasi anodik ditentukan oleh besarnya tegangan yang dialirkan. Keberhasilan proses anodisasi diindikasikan dengan munculnya gelembung gas hidrogen pada kawat Pt serta evolusi arus yang sesuai tercatat selama proses anodisasi. Gambar 1 menunjukkan pola evolusi *photocurrent density* sebagai fungsi waktu selama proses anodisasi plat titanium dalam gliserol yang mengandung 0,5% NH_4F dan 25% air pada tegangan yang bervariasi.



Gambar 1. Evolusi *photocurrent density* versus waktu sampel titanium dalam elektrolit yang mengandung ion florida pada tegangan 10, 20, dan 30V

Gambar 1 merupakan hasil perbesaran yang hanya menunjukkan waktu anodisasi selama 50 menit dari total 180 menit. Dari kurva tersebut, *photocurrent density* semakin menurun dengan bertambahnya waktu anodisasi. Secara umum tahapan evolusi arus selama proses anodisasi terdiri atas: I) penurunan arus secara drastis yang mengindikasikan pembentukan lapisan tipis oksida pada permukaan titanium, (II) disolusi oksida dengan kehadiran ion fluorida yang mengarah pada pembentukan lubang pori dan (III) penurunan *photocurrent density* hingga mencapai kondisi optimum yang mengindikasikan pembentukan susunan pori *nanotube* (Yoriya, 2014 dan Ratnawati *et al.*, 2015).

Tahap awal, pembentukan lapisan tipis oksida TiO_2 terjadi pada sampel logam titanium dalam larutan elektrolit. Adanya medan listrik menginduksi reaksi oksidasi pada anoda titanium dan reduksi pada katoda kawat Pt. Reaksi yang terjadi pada anoda dan katoda diberikan pada persamaan (1) dan (2) (Yoriya, 2014; Li, 2013 dan Kapusta-Kołodziej *et al.*, 2014):

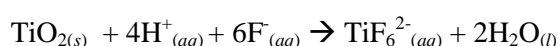


Reaksi oksidasi titanium terjadi pada anoda membentuk lapisan tipis oksida TiO_2 . Sedangkan pada katoda terjadi reduksi air melepas gas H_2 , dibuktikan dengan munculnya gelembung gas disekitar kawat Pt selama proses sintesis.

Tahap kedua, terjadi sedikit peningkatan *photocurrent density* yang disebabkan oleh efek *etching* secara kimia akibat semakin banyaknya

ion yang menembus penghalang pada lapisan oksida, tahap tersebut menghasilkan pembentukan lubang kecil. Selanjutnya lubang kecil dengan ukuran dan kedalaman yang berbeda akan tumbuh lebih lanjut menjadi pori, kemudian menyebar membentuk saluran dan akhirnya tersusun *nanotube*.

Pertumbuhan pori-pori tersebut disebabkan oleh persaingan antara pembentukan lapisan oksida dan disolusi kimia oleh ion F^- membentuk ion kompleks $[TiF_6]^{2-}$. Dalam larutan elektrolit, NH_4F berperan sebagai sumber ion F^- yang berperan dalam mendesolusi permukaan titanium oksida secara kimia dan mengarahkan pembentukan *tube*, seperti ditunjukkan pada persamaan (3).



Tahap ke tiga, laju pembentukan oksida dan reaksi disolusi terjadi pada kesetimbangan, dimana kemungkinan laju disolusi oksida lebih cepat dari laju pertumbuhan oksida, sehingga panjang *nanotube* meningkat. Proses disolusi dikendalikan oleh keberadaan gliserol sebagai elektrolit *nonaqueous*.

Analisis Fasa kristal menggunakan XRD

Analisis ukuran kristalit fasa kristal rata-rata TiO_2 *nanotube* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer yang diberikan pada persamaan (4) (Nischk *et al.*, 2014).

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{B \times \cos \theta}$$

dimana B adalah lebar puncak XRD pada tinggi setengah puncak (FWHM), λ adalah panjang gelombang sinar-X (nm), θ adalah sudut antara sinar tumbukan dan terdifraksi (derajat) dan D ukuran kristalin (nm). Tabel 2 menunjukkan hasil perhitungan ukuran kristal dan komposisi kristal *anatase* dan *rutil* sampel TiO_2 *nanotube*.

Nilai rata-rata ukuran kristalit sesuai dengan yang dilaporkan oleh Lamberti *et al.* (2015) dan Bouazza (2009) bahwa kristalit TiO_2 *nanotube* berukuran sekitar 12 – 24 nm untuk *anatase* dan *rutil*. Nilai rata-rata ukuran kristal *anatase* sampel TiO_2 *nanotube* meningkat dengan bertambahnya waktu anodisasi. Sedangkan pada variasi suhu kalsinasi, ukuran kristalit *anatase* terbesar diperoleh pada suhu 500°C dengan ukuran 17 nm.

Tabel 2. Komposisi dan ukuran kristal TiO_2 *nanotube* pada beberapa parameter dan TiO_2 -P25.

Sampel	Ukuran kristalit (nm)		Komposisi fasa (%)	
	<i>Anatase</i>	<i>Rutil</i>	<i>Anatase</i>	<i>Rutil</i>
TiO_2 Aldrich	39	45	55	45
TiO_2 -P25 Evonik	22	29	86	14
TiO_2 -NT/1h	14	17	47	53
TiO_2 -NT/2h	16	17	76	24
TiO_2 -NT/3h	17	29	96	4
TiO_2 -NT/400°C	15	128	84	16
TiO_2 -NT/500°C	17	29	96	4
TiO_2 -NT/600°C	16	20	64	36
TiO_2 -NT/700°C	13	17	63	37

Komposisi fasa *anatase* dan *rutil* secara kuantitatif dapat ditentukan dengan menganalisis rasio puncak *anatase* pada $2\theta=25^\circ$ (001) dan *rutil* pada puncak $2\theta=27^\circ$ (110) dengan menggunakan persamaan (5) dan (6) (Choudhury and Choudhury, 2013);

$$X_R (\%) = \left[\frac{1}{1 + 0,8 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)} \right] \times 100$$

$$X_A (\%) = 100 - X_R (\%)$$

dimana $X_R(\%)$ dan $X_A(\%)$ adalah persentase fasa *rutil* dan fasa *anatase* dalam sampel TiO_2 . Sedangkan I_A dan I_R adalah intensitas puncak fasa *anatase* dan *rutil* dalam spektra XRD TiO_2 *nanotube* yang dihasilkan. Tabel 2 menunjukkan komposisi dan ukuran kristalit TiO_2 *nanotube*. Pemanasan yang di mulai pada suhu 400°C merubah substrat film titanium dioksida yang amorf menjadi kristalin dengan presentase *anatase* dan *rutil* sebesar 84% dan 16%, hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Wang *et al.* (2011).

Uji Anti Korosi Pengaruh pH

Hasil menunjukkan bahwa untuk keseluruhan nilai pH, nilai potensial *stainless steel* yang dikopel dengan TiO_2 *nanotube* bergeser ke nilai yang lebih negatif, sesuai dengan data yang ditunjukkan pada Tabel 3. Hal ini mengindikasikan bahwa *stainless steel* yang dikopel TiO_2 NT telah sukses melindungi *stainless steel* dari korosi. Potensial korosi bergeser ke arah positif pada kondisi asam dan basa, mengindikasikan bahwa *stainless steel* mudah terkorosi.

Tabel 3. Parameter elektrokimia pada pH larutan NaCl yang berbeda

Sample	pH values	E_{corr}	I_{corr}	Corr.rate
		V	A cm ⁻²	mpy
SS 304	10	-0,291	5,51 x 10 ⁻⁷	6,40 x 10 ⁻⁶
	9	-0,294	1,92 x 10 ⁻⁷	2,23 x 10 ⁻⁶
	8	-0,302	2,63 x 10 ⁻⁷	3,05 x 10 ⁻⁶
	7	-0,334	1,42 x 10 ⁻⁷	1,65 x 10 ⁻⁶
	6	-0,334	2,75 x 10 ⁻⁷	3,20 x 10 ⁻⁶
	5	-0,332	5,15 x 10 ⁻⁷	5,98 x 10 ⁻⁶
	4	-0,279	3,79 x 10 ⁻⁷	4,40 x 10 ⁻⁶
SS+	10	-0,317	1,2 x 10 ⁻⁶	1,40 x 10 ⁻⁵
TiO ₂ -	9	-0,343	3,30 x 10 ⁻⁷	3,83 x 10 ⁻⁶
NT UV	8	-0,354	1,54 x 10 ⁻⁷	1,78 x 10 ⁻⁶
	7	-0,354	2,21 x 10 ⁻⁷	2,57 x 10 ⁻⁶
	6	-0,354	5,72 x 10 ⁻⁷	6,64 x 10 ⁻⁶
	5	-0,341	8,22 x 10 ⁻⁷	9,55 x 10 ⁻⁶
	4	-0,323	1,22 x 10 ⁻⁶	1,42 x 10 ⁻⁵

Parameter elektrokimia yang diperoleh dari perhitungan analitik dari kurva polarisasi ditunjukkan pada Tabel 3. Parameter I_{corr} menunjukkan *photocurrent density*, E_{corr} menunjukkan potensial korosi dan *corr rate* sebagai laju korosi *stainless steel*. Laju korosi *stainless steel* kopel TiO₂ NT di bawah paparan sinar UV pada pH 8 menurun hingga 1,7 kali dibandingkan laju korosi *stainless steel*. Namun pada kondisi pH yang lainnya, laju korosi justru meningkat. Hal ini mengindikasikan bahwa *stainless steel* tidak terlindungi dari proses korosi. Dari uraian di atas, dapat disimpulkan bahwa pencegahan korosi *stainless steel* oleh TiO₂ NT dapat dilakukan pada larutan NaCl pH8.

Selain itu, secara keseluruhan potensial korosi *stainless steel* mengalami penurunan ke arah yang lebih negatif dari *stainless steel uncouple*, SS+TiO₂NT dark dan SS+TiO₂NT-UV. Hal ini mengindikasikan bahwa pada saat *stainless steel* dikopel dengan TiO₂ *nanotube* dan diberi paparan sinar UV, perlindungan *stainless steel* terhadap korosi (proteksi katoda) telah berhasil dilakukan ditunjukkan dengan pergeseran potensial ke arah yang lebih negatif. Namun pada saat diaplikasikan pada kondisi gelap, potensial korosi *stainless steel* yang dikopel TiO₂ *nanotube* kembali bergeser ke arah yang lebih positif. Hal ini mengindikasikan bahwa performa pencegahan korosi *stainless steel* menjadi buruk ketika tanpa cahaya.

Kemampuan anti korosi pada *stainless steel* oleh TiO₂ *nanotube* cukup baik, di dukung juga oleh *photocurrent density* sample yang dianodisasi pada tegangan 20V yang memberikan nilai I_{corr} paling besar. Sehingga dapat diamati terjadinya pembentukan elektron yang lebih banyak oleh TiO₂ yang dianodisasi pada tegangan 20V. Hasil pengukuran fotoelektrokimia menunjukkan bahwa pada paparan sinar UV, kelebihan elektron pada *stainless steel* akan berdampak pada perlindungan korosi logam dengan menggeser potensial logam menjadi lebih negatif. Akan tetapi akibat adanya kemungkinan rekombinasi elektron, perlindungan terhadap logam tidak dapat bekerja pada keadaan gelap. Hal ini seperti yang di postulatkan oleh (Shen *et al.*, 2005).

KESIMPULAN

Bahan TiO₂ *nanotube* dapat dibuat dengan metode anodisasi, morfologi *nanotube* tersusun dari pori-pori teratur dengan diameter rata-rata 46,5 nm yang masuk dalam kategori mesopori. Uji anti korosi *stainless steel* 304 oleh TiO₂-NT berhasil dilakukan, ditunjukkan dengan pergeseran nilai potensial korosi baja menjadi lebih negatif pada cahaya UV. Pergeseran potensial secara signifikan terjadi pada pH 8 (-0,302V menjadi 0,354V).

DAFTAR PUSTAKA

- Aghzzaf, A.A., Rhouta, B., Rocca, E., Khalil, A., Steinmetz, J., 2014. Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor. *Corros. Sci.* 80, 46–52.
- Al-Dulaimi, A.A., Hashim, S., Khan, M.I., 2011. Corrosion protection of carbon steel using polyaniline composite with inorganic pigments. *Sains Malays.* 40, 757–763.
- Asaduzzaman, M.D., Mohammad, C., Mayeedul, I., 2011. Effects of concentration of sodium chloride solution on the pitting corrosion behavior of AISI 304L austenitic stainless steel. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 17, 477–483.
- Christodoulou, G.G., 2010. Assessing the long term benefits of Impressed Current Cathodic Protection. *Corros. Sci.* 52.

- Choudhury, B., Choudhury, A., 2013. Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. *Int. Nano Lett.* 3, 55.
- Cui, S., Yin, X., Yu, Q., Liu, Y., Wang, D., Zhou, F., n.d. Polypyrrole nanowire/TiO₂ nanotube nanocomposites as photoanodes for photocathodic protection of Ti substrate and 304 stainless steel under visible light. *Corros. Sci.*
- Flores, E.A., Olivares, O., Likhanova, N.V., Domínguez-Aguilar, M.A., Nava, N., Guzman-Lucero, D., Corrales, M., 2011. Sodium phthalates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.* 53, 3899–3913.
- Hamzah, E., Ibrahim, Z., Hashim, S., 2012. Corrosion protection of steels: a brief review on conductive polymers. *Malays. Polym. J.* 7, 16–21.
- Kapusta-Kołodziej, J., Tynkevyeh, O., Pawlik, A., Jarosz, M., Mech, J., Sulka, G.D., 2014. Electrochemical growth of porous titanium dioxide in a glycerol-based electrolyte at different temperatures. *Electrochimica Acta* 144, 127–135.
- Karlsson, Johanna, 2011, *Corrosion Mechanisms Under Organic Coatings - A Study in Relation to Next Generation's Pretreatments*. Chalmers University Of Technology, Göteborg, Sweden.
- Lamberti, A., Chiodoni, A., Shahzad, N., Bianco, S., Quaglio, M., Pirri, C.F., 2015. Ultrafast Room-Temperature Crystallization of TiO₂ Nanotubes Exploiting Water-Vapor Treatment. *Sci. Rep.* 5.
- Lei, C.X., Zhou, H., Feng, Z.D., Zhu, Y.F., Du, R.G., 2012. Liquid phase deposition (LPD) of TiO₂ thin films as photoanodes for cathodic protection of stainless steel. *J. Alloys Compd.* 513, 552–558.
- Lei, C.X., Zhou, H., Feng, Z.D., Zhu, Y.F., Du, R.G., 2011. Low-temperature liquid phase deposited TiO₂ films on stainless steel for photogenerated cathodic protection applications. *Appl. Surf. Sci.* 257, 7330–7334.
- Li, D.G., Wang, J.D., Chen, D.R., Liang, P., 2014. Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* 272, 448–456.
- Li, L., Zhou, Z., Lei, J., He, J., Zhang, S., Pan, F., 2012. Highly ordered anodic TiO₂ nanotube arrays and their stabilities as photo(electro)catalysts. *Appl. Surf. Sci.* 258, 3647–3651.
- Liu, R., Yang, W.-D., Qiang, L.-S., Wu, J.-F., 2011. Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH₄F/H₃PO₄ electrolyte. *Thin Solid Films* 519, 6459–6466.
- Panek, J., Bierska-Piech, Karolus, M., 2011. The corrosion resistance of zinc-nickel composite coatings. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 45, 157–162.
- Parthiban, G.T., Parthiban, T., Ravi, R., Saraswathy, V., Palaniswamy, N., Sivan, V., 2008. Cathodic protection of steel in concrete using magnesium alloy anode. *Corros. Sci.* 50, 3329–3335.
- Ratnawati, Gunlazuardi, J., Dewi, E.L., Slamet, 2014. Effect of NaBF₄ addition on the anodic synthesis of TiO₂ nanotube arrays photocatalyst for production of hydrogen from glycerol–water solution. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 16927–16935.
- Ratnawati, Gunlazuardi, J., Slamet, 2015. Development of titania nanotube arrays: The roles of water content and annealing atmosphere. *Mater. Chem. Phys.* 160, 111–118.
- Refait, P., Jeannin, M., Sabot, R., Antony, H., Pineau, S., 2013. Electrochemical formation and transformation of corrosion products on carbon steel under cathodic protection in seawater. *Corros. Sci.* 71, 32–36.
- Shen, G.X., Chen, Y.C., Lin, C.J., 2005. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films* 489, 130–136.
- Solmaz, R., 2010. Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corros. Sci.* 52, 3321–3330.
- Wang, X., Liu, G., Wang, L., Pan, J., Lu, G.Q. (Max), Cheng, H.-M., 2011. TiO₂ films with oriented anatase {001} facets and their photoelectrochemical behavior as CdS

- nanoparticle sensitized photoanodes. *J Mater Chem* 21, 869–873.
- Weng, C.-J., Huang, J.-Y., Huang, K.-Y., Jhuo, Y.-S., Tsai, M.-H., Yeh, J.-M., 2010. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide–TiO₂ hybrid nanocomposite materials. *Electrochimica Acta* 55, 8430–8438.
- Xu, H., Liu, W., Cao, L., Su, G., Duan, R., 2014. Preparation of porous TiO₂/ZnO composite film and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel. *Appl. Surf. Sci.* 301, 508–514.
- Yu, D., Wang, J., Tian, J., Xu, X., Dai, J., Wang, X., 2013. Preparation and characterization of TiO₂/ZnO composite coating on carbon steel surface and its anticorrosive behavior in seawater. *Compos. Part B Eng.* 46, 135–144.
- Zaid, B., Saidi, D., Benzaid, A., Hadji, S., 2008. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corros. Sci.* 50, 1841–1847.
- Zhao, L., Liu, Q., Gao, R., Wang, J., Yang, W., Liu, L., 2014. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance. *Corros. Sci.* 80, 177–183.