TiO_2 光生阴极保护纳米薄膜研究进展

段体岗，马力，张海兵，许立坤，侯健，邢少华，辛永磊

（中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室，山东 青岛 266101）

摘 要：光生阴极保护是一种新型的电化学保护方法，近年来成为腐蚀防护领域的研究热点。TiO_2 薄膜具有光生电子-空穴对分离能力优异、稳定性良好、价格低廉等优点，在光生阴极保护技术中具有突出优势。首先介绍了 TiO_2 薄膜光生阴极保护原理，随后介绍了 TiO_2 薄膜材料的不同制备方法，包括溶胶-凝胶法、阳极氧化法、水热法、热分解法、电泳沉积法和磁控溅射法等。接着针对目前 TiO_2 薄膜材料存在的问题，阐述了不同掺杂/复合改性方法，主要有掺杂金属和非金属、表面金属沉积、纳米碳材料复合和半导体复合等。同时，总结了不同 TiO_2 涂层/金属体系（TiO_2/不锈钢体系、TiO_2/铜体系和 TiO_2/碳钢体系等）的光生阴极保护研究进展。最后，对 TiO_2 光生阴极保护技术今后的发展进行了展望，指出拓展 TiO_2 薄膜的光吸收范围，提高 TiO_2 光生电子-空穴对的分离效率，获得高结合力、高耐磨性、抗老化的 TiO_2 涂层，将是未来光生阴极保护领域的重要发展方向。

关键词：腐蚀防护；光生阴极保护；涂层/金属体系；不锈钢；TiO_2；改性研究

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)03-0203-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.033

TiO_2 Nanofilm with Application of Photogenerated Cathodic Protection

DUAN Ti-gang*, *MA Li*, *ZHANG Hai-bing*, *XU Li-kun*, *HOU Jian*, *XING Shao-hua*, *XIN Yong-lei

(State Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: Recently, photogenerated cathodic protection, as one of new electrochemical protection methods, has become a research focus in the field of corrosion protection. TiO_2 film has outstanding advantages among photogenerated cathodic protection technologies due to excellent electron-hole separating power, good stability, low cost, etc. Photogenerated cathodic protection principle of the TiO_2 film was first introduced, and later various preparation methods of the TiO_2 film material including sol-gel, anodic oxidation etching, hydrothermal method, thermal decomposition, electrophoretic deposition and magnetron sputtering were presented. For existing problems of the TiO_2 film material, different doping/composite modification approaches were illustrated, covering metal/non-metal doping, surface metal deposition, carbon nanomaterial composite and semiconductor composite. Meanwhile, research progress of photogenerated cathodic protection of different TiO_2/metal systems was summarized. At last, the outlook was presented for future development of TiO_2 photogenerated cathodic protection technology. Major future development trends of photogenerated cathodic protection technology were proposed to be widening light absorption range of TiO_2 film, improving electron-hole separation efficiency, and developing high-binding, wear-resistant and aging-resistant TiO_2 coating.

KEY WORDS: corrosion protection; photogenerated cathodic protection; coating/metal system; stainless steel; TiO_2; modification research

收稿日期：2017-10-08；**修订日期：**2017-11-30

Received：2017-10-08；**Revised：**2017-11-30

作者简介：段体岗（1987—），男，博士，工程师，主要研究方向为腐蚀防护。

Biography：DUAN Ti-gang (1987—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: corrosion and protection.

南海大气环境具有“高温”、“高盐”、“高湿”和“强紫外线”的典型环境特征，服役于该区域的工程装备面临着严重的腐蚀问题。许多钢结构设施未等竣工就已经发生了严重腐蚀，虽然有机防护涂层具有一定的防护效果，但由于受强紫外线的辐照影响，防护寿命比高纬度内陆地区至少缩短 1/3 以上，目前除整体更换钢结构材料外，尚无其他有效的防护方法。因此，开展南海环境中金属材料的腐蚀防护研究，对于提高南海地区工程装备与设施的服役寿命具有重要意义。

目前，主要采用涂层保护、电化学保护、表面处理、添加缓蚀剂等方法对金属材料进行腐蚀防护[1]。其中，光生阴极保护是一种新型的电化学保护方法。Yuan 和 Fujisawa 等学者发现[2-3]，TiO_2 薄膜对金属具有阴极保护作用，即 TiO_2 薄膜作为光生阳极，在光照下为被保护金属提供足够的电子，使其电位从腐蚀区下降到稳定区，从而实现对金属的电化学保护。由此，人们提出了半导体的光电化学腐蚀防护。与牺牲阳极阴极保护不同的是，在半导体的光电化学防腐蚀过程中，半导体光阳极并不牺牲，理论上具有很长的使用寿命，价格也比较低廉，而且光生阴极保护适用于大气环境的金属腐蚀防护，尤其是在强紫外线辐照的南海大气环境具有重要的现实可行性。

本文主要阐述了 TiO_2 不同的制备方法及特点，介绍了不同掺杂/复合改性方法对 TiO_2 薄膜的影响，综述了不同金属表面 TiO_2 涂层光生阴极保护的研究现状。

1 TiO_2 薄膜光生阴极保护原理

当用能量高于 TiO_2 半导体吸收阈值的光照射 TiO_2 材料表面时，TiO_2 价带电子被激发到导带，形成光生电子和空穴对，如反应（1）所示。接着空穴迁移到 TiO_2 材料表面，发生氧化反应，如反应（2）所示。光生电子传导到金属表面，金属得到电子后，产生阴极极化，形成阴极保护效应，从而抑制金属腐蚀，即 TiO_2 薄膜作为光生阳极，在光照下为被保护金属提供足够的电子，使金属电位从腐蚀区负移到稳定区，从而实现对金属的电化学保护，如反应（3）所示[4]。同时，光生电子也会发生还原反应，如反应（4）所示。TiO_2 对金属材料的光生阴极保护过程如图 1 所示。

$$\text{光照 } TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e + h^+) \quad (1)$$

$$\text{空穴氧化反应 } H_2O + 2h^+ \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ \quad (2)$$

$$\text{光生电子还原反应 } E_{corrosion} + e \rightarrow E_{photo} \quad (3)$$

$$O_2 + e \rightarrow O_2^- \quad (4)$$

TiO_2 光生阴极保护技术与传统的阴极保护方法相比，具有独特的技术特征和明显的技术优势：（1）光生阴极保护不需要消耗电能，依靠光照即可发挥功效；（2）光阳极在服役过程中自身并不发生溶解、老化或消耗，而且可以循环利用，具有很长的使用寿命；（3）光生阴极保护适用于大气环境的金属腐蚀防护，尤其是在强紫外线辐照的大气环境具有重要的现实可行性。

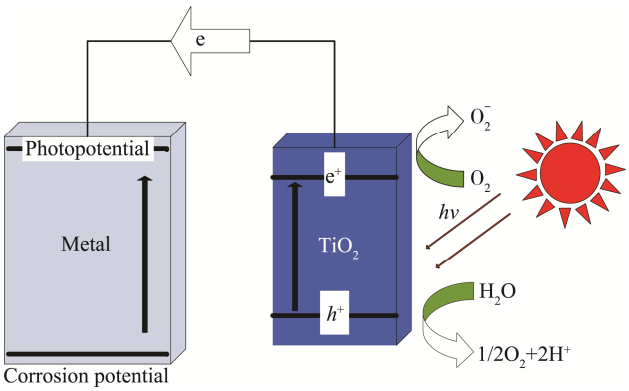


图 1 TiO_2 光生阴极保护原理示意[5]

Fig.1 Principle illustration for TiO_2 photogenerated cathodic protection

2 TiO_2 光生阴极保护薄膜的制备方法

TiO_2 材料的制备方法有很多，包括溶胶-凝胶法、阳极氧化法、水热法、热分解法、电泳沉积法、自组装法等[6-7]。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是在不同基体上制备 TiO_2 薄膜最常用的方法之一，主要采用有机钛盐作前驱体，在液相中进行一系列陈化反应，形成稳定的透明溶胶体系，再通过涂覆、浸渍提拉等手段在基体上进行镀膜，凝胶化后通过高温处理获得 TiO_2 薄膜。该方法操作简单，对基体要求低，且容易实现分子水平上的元素掺杂改性，可以得到纳米颗粒薄膜、多孔/介孔薄膜等[8]。

2.2 阳极氧化法

阳极氧化法是用电化学方法，以高纯度的钛板或钛合金为阳极，以铂、石墨或钛板等为阴极，通过一定电压的电解作用制得二氧化钛纳米管阵列结构。此方法具有设备简单、可控性强、操作容易等优点。通过调节实验条件，如氧化时间、氧化电压、电解质浓度、pH 和反应温度等，来控制纳米管的形貌和尺寸，所制得的纳米管非常稳定，因而此方法被广泛应用到二氧化钛纳米管制备中[9-10]。TiO_2 纳米管阵列微观形貌如图 2 所示。

2.3 水热法

在特制的密闭反应釜内，通过高温高压实现超临界化学反应，在基体上结晶生长/沉积 TiO_2 薄膜。该方法操作简便，获得的薄膜在液相中一步完成，具有

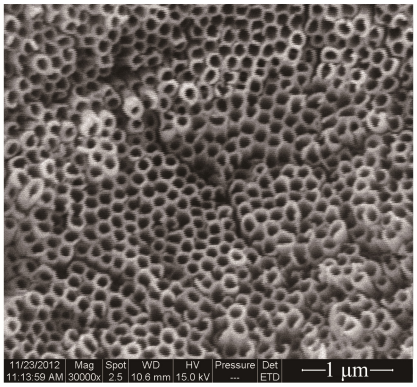


图 2　TiO_2 纳米管阵列 SEM 图
Fig.2 SEM image of TiO_2 nanotube array

纯度高、晶形好、缺陷少等特点，可以获得纳米管阵列、纳米线/棒阵列、多层结构、花状等多种结构的薄膜[11-12]。该方法适用于少量样品的制备，对规模化大量生产则有很大限制。

2.4　电沉积法

以 $TiCl_4$ 为原料，通过阴极电沉积法，可以在工作电极表面得到钛氧化物纳米薄膜，控制温度热处理后即得 TiO_2 薄膜。该方法可通过调节氧化电压、溶液温度、沉积时间等条件，控制薄膜厚度和粒子形貌；缺点是必须在导电的基底上沉积薄膜，且制备的薄膜必须进行热处理才能晶化[13]。

2.5　液相沉积法

液相沉积法制备 TiO_2 薄膜是在过饱和溶液中自发析出晶体，反应液是 Ti 氟化物的水溶液，通过溶液中 Ti 的氟化络离子与氟离子消耗剂之间的配位体置换，驱动 Ti 的氟化物的水解平衡移动，使 TiO_2 沉积在基片上[14]。

2.6　磁控溅射法

磁控溅射法制备薄膜的过程是利用磁场与电场交互作用，使电子在靶表面附近成螺旋状运行，从而增大电子撞击氩气产生离子的概率，所产生的离子在电场作用下撞向靶面从而溅射出靶材，最后将靶材原子沉积在基底表面形成薄膜。磁控溅射法制备 TiO_2 薄膜具有镀膜厚度易控制、镀膜速度快、附着性好、可沉积化合物薄膜等优点，适合大批量、高效率的工业化生产[15]。

3　TiO_2 光生阴极保护纳米薄膜改性研究

TiO_2 属于宽禁带半导体化合物，一般情况下只能吸收波长较短的紫外光，对太阳光中的可见光吸收率很低，受光激发后，TiO_2 材料的电子-空穴对存在时间短，光生载流子的分离效率较低[16-18]。为了解决这些问题，需要对纳米 TiO_2 半导体进行改性，降低 TiO_2 的禁带宽度以及减缓电子空穴对的复合时间，提高光生载流子的分离效率，使得 TiO_2 应用于光生阴极保护成为可能。目前，对禁带较宽的 TiO_2 半导体进行改性的方法主要包括：掺杂金属和非金属、表面金属沉积、纳米碳材料复合和半导体复合等[19-22]。

3.1　离子掺杂改性

通过将阳离子或阴离子转入 TiO_2 晶格结构中，引入缺陷位置或改变结晶度，抑制电子与空穴的复合，并拓宽光吸收范围。一般要求掺杂离子的价带能级要比 TiO_2 的高，导带能级则要比 TiO_2 的低，这样才能有效促进光生电子与空穴的分离，改善 TiO_2 材料的光催化活性[23]。

某些金属离子经过掺杂可代替 TiO_2 晶格中 Ti^{4+} 的位置，这种替代可显著改善其光催化性能，目前已有 W^{6+}、Mo^{5+}、Ru^{3+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、V^{5+}、La^{3+}、Ce^{4+}等离子掺杂[24-25]。通过钴掺杂 TiO_2 纳米管薄膜对 403 不锈钢进行阴极保护，可使其自然腐蚀电位从 50 mV 下降至−180 mV 左右。对 316LSS 表面 TiO_2 纳米管阵列进行铁离子掺杂改性，可以减缓 TiO_2 纳米管中载流子的复合，减小 TiO_2 的禁带宽度，拓宽光吸收范围[26-27]。金属阳离子掺杂改性是目前研究最广泛的 TiO_2 改性方法之一，大多采用溶胶-凝胶法、热分解法等进行材料制备。

非金属掺杂主要通过非金属元素取代 TiO_2 中的 O，使 TiO_2 能级发生变化，从而降低 TiO_2 禁带宽度，扩展光吸收波长的范围，增强其光催化性能，目前已有 N、B、C、F、P 等非金属元素掺杂，其中研究最多的是氮元素掺杂[28-29]。在低温情况下进行氮掺杂，形成花状结晶层，可以使 TiO_2 吸收一定量的可见光，提高其光催化性能[29]。氮掺杂含量对 TiO_2 薄膜的光催化性能有显著影响，然而目前的研究大多集中在 TiO_2 的低含量氮掺杂改性，需要探索多种方法提高 TiO_2 薄膜中的氮掺杂含量。

3.2　半导体复合改性

窄禁带半导体复合是提高 TiO_2 材料光生阴极保护性能的有效方法之一。当 TiO_2 与窄禁带的半导体复合后，不能激发 TiO_2 的光子，却能够激发窄禁带的半导体，电子从窄禁带半导体的价带跃迁到导带，空穴则留在半导体的价带中，而电子再从窄禁带半导体的导带迁移到 TiO_2 的导带，这样不仅有效地提高了光生载流子的分离效率，还拓宽了复合材料对太阳光的利用范围。TiO_2 与窄禁带半导体复合的过程如图 3 所示。

半导体复合物常采用颗粒之间的相互复合，具有

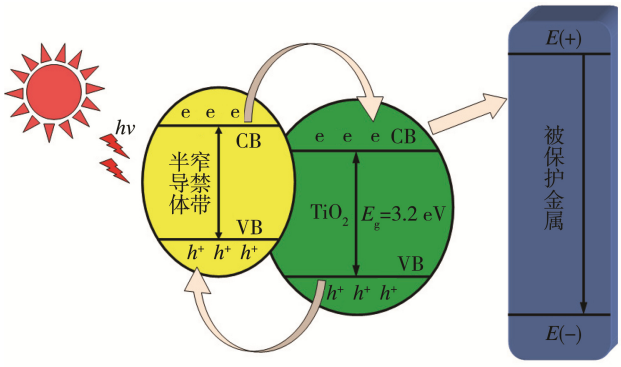


图 3　半导体复合对 TiO_2 光生阴极保护影响示意[30]

Fig.3 Illustration for the effect of semiconductor compositing on TiO_2 photogenerated cathodic protection

以下优点[23]：通过改变粒子的大小，可以调节半导体的带隙和光谱吸收范围；半导体颗粒的光吸收呈带边型，有利于太阳光的有效采集；通过粒子的表面改性可增加其光稳定性。一般与 TiO_2 复合的窄禁带半导体包括 WO_3、SnO_2、ZnO、Cu_2O、CdS、CdSe、CdTe、PbS 等[5]。对 TiO_2 薄膜进行金属氧化物复合改性，如 SnO_2、ZnO 等复合，能够提高其在暗态下的阴极保护效果[31-32]。然而，氧化物材料的电活性不高，使得复合材料的电化学活性较低。对 TiO_2 通过特殊结构构建进行金属硫化物复合改性，可使被保护金属电位显著负移，实现高效率光生阴极保护[33]，不过硫化物易被氧化，复合材料的稳定性有待提高。将 g-C_3N_4 与 TiO_2 复合，可以拓宽 TiO_2 材料的光吸收范围，改善可见光吸收性能，加速光生电子-空穴对的分离，提高电子收集和传递的速率，进而提高其光电化学活性[34-36]，不过氮化碳中的氮碳比低，氮化碳与 TiO_2 材料不能均匀复合，仍旧是目前存在的问题。

3.3　金属纳米复合改性

在二氧化钛表面担载高活性贵金属可有效防止电子-空穴的简单复合，目前已有 Pt、Au、Pd、Ru、Ag 等金属[29]。贵金属在半导体表面的沉积一般并不形成一层覆盖物，而是形成原子簇，聚集尺寸通常为纳米级。在 TiO_2 纳米管阵列上沉积 Au 后，在可见光（>420 nm）的照射下，光电流密度能够达到 150 μA/cm^2，大大提高了光转化效率[37]。不过贵金属的沉积量应控制在一个适宜的范围，如果沉积过多，贵金属可能会成为光生电子-空穴对的复合中心，降低复合材料的性能，而且会引起 TiO_2 与入射光的接触面积减少。

3.4　碳材料复合改性

在 TiO_2 材料中构建电子快速转移通道，是提高其光电效率的一个切实可行的方法。将石墨烯与 TiO_2 复合，利用石墨烯高比表面积和优异的导电性能，可以将其作为载体和电子转移的桥梁，弥补 TiO_2 材料自身的不足[38]。石墨烯的加入可以使 TiO_2 的光吸收带边发生红移，可见光吸收特性和电子传输速度显著提高[38-39]。对不同碳材料复合改性的研究显示，石墨烯复合薄膜的光电流密度是碳纳米管复合薄膜的 4 倍[38]。

3.5　有机聚合物改性

二氧化钛与导电高分子聚合物结合可降低二氧化钛价带与导带之间的跃迁能量，从而拓宽二氧化钛的光波吸收范围，使其能在可见光下发生光催化反应[39-40]。电聚合聚吡咯-TiO_2（PPy-TiO_2）纳米管复合薄膜可使 Q235 碳钢的腐蚀电位负移约 180 mV，聚吡咯纳米线复合 TiO_2 纳米管膜可使 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位从 50 mV（vs. SCE）下降到−150 mV 左右，聚丙烯酸钠/TiO_2 复合薄膜可使不锈钢的腐蚀电位从 50 mV 下降到−0.65 V（vs. SCE）左右[41-43]。然而，有机聚合物在光照下易老化，降低了 TiO_2 复合薄膜的光生阴极保护效果。

4　光生阴极保护涂层/金属体系研究

目前，光生阴极保护领域的研究工作主要集中在光阳极对金属材料的保护作用，而对于在金属表面制备光生阴极保护涂层的研究则较少。与采用光阳极方法相比，在用量巨大的金属材料表面制备纳米 TiO_2 涂层进行光生阴极保护具有更高的现实可行性，以及更重要的科学意义和经济价值。TiO_2 涂层/金属光生阴极保护体系包括 TiO_2/不锈钢体系、TiO_2/铜体系、TiO_2/碳钢体系等[23]。

研究显示，当 TiO_2 涂层对 304 不锈钢表面的覆盖率大于 20%时，光生电位开始低于不锈钢的腐蚀电位，发挥光阴极保护作用。与酸性介质相比，碱性条件下 TiO_2 薄膜能够发挥更好的阴极保护效果，而且 TiO_2 薄膜可以明显减缓 304 不锈钢的点蚀和缝隙腐蚀，氮掺杂 TiO_2 薄膜可使 316 不锈钢的腐蚀电流密度下降 2~3 个数量级[44-48]。

TiO_2/Cu 涂层体系的研究发现[49]，涂层厚度和热处理温度对涂层光生电位有显著影响：经 400~700 ℃热处理的纳米涂层在紫外光照射下的光生电位负移最多，而且涂层厚度为 0.1 μm 时，对铜基体有良好的光阴极保护作用。对不同氧化物复合改性 MO-TiO_2 二元涂层/Cu 体系的研究显示[50]，氧化物改性对 TiO_2 涂层的光存储特性有明显影响：Sb-SnO_2-TiO_2 涂层在−600 mV 时表现出最好的光电荷存储特性，而 CeO_2-TiO_2 涂层则在−900 mV 呈现出最佳的光电荷存储性能。

amorphous-TiO_2/anatase-TiO_2/Ti-Fe 氧化物/α-Fe_2O_3 复合涂层对碳钢基体光生阴极保护作用的研究显示[51]，

该复合涂层在光照时具有高量子效率，其中内层 α-Fe_2O_3 既可以阻止 Fe 扩散，又与 TiO_2 层形成 n-n 型异质结，强化光生电子向基体迁移，同时 α-Fe_2O_3 还具有一定的储存电子功能。

现阶段，TiO_2 涂层对不锈钢材料具有良好的阴极保护作用，而对于腐蚀电位较负的金属材料阴极保护效果不理想。而且在金属材料表面制备的 TiO_2 涂层具有结合力较差的缺点，虽然通过引入有机涂层得到了一定程度的改善，但有机涂层在强光照的大气环境下容易老化。如何制备出具有强结合力、抗老化的 TiO_2 阴极保护涂层，拓展其阴极保护范围，是目前面临的一个重要课题。

5　展望

TiO_2 光生阴极保护薄膜存在光吸收范围窄，光转化效率低，暗态下阴极保护作用大大减弱，甚至加速金属腐蚀等不足，限制了光生阴极保护技术的发展和应用。所以，如何拓展 TiO_2 薄膜的光吸收范围，提高 TiO_2 光生电子-空穴对的分离效率，是今后 TiO_2 光生阴极保护技术的一个重要研究方向。同时，提高 TiO_2 的光电子储存能力，开发具有光电子存储特性的 TiO_2 薄膜，也是以后发展的方向之一。

目前，光生阴极保护技术的研究主要集中在光阳极对金属材料的阴极保护，而对于在金属表面制备光生阴极保护涂层的研究则较少。如何在不锈钢、铜、碳钢等金属材料表面获得结合力良好、耐磨性能优异、抗老化效果显著的 TiO_2 涂层，对于实现金属材料的腐蚀防护具有重要意义。

参考文献：

[1] 韩恩厚, 陈建敏, 宿彦京, 等. 海洋工程结构与船舶的腐蚀防护——现状与趋势[J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 65-76.
HAN En-hou, CHEN Jian-min, SU Yan-jing, et al. Corrosion Protection Techniques of Marine Engineering Structure and Ship Equipment—Current Status and Future Trend[J]. Materials China, 2014, 33(2): 65-76.

[2] YUAN J, TSUJIKAWA S. Characterization of Sol-Gel-derived TiO_2 Coatings and Their Photo Effects on Copper Substrates[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142: 3444-3450.

[3] FUJISAWA R, TSUJIKAWA S. Photo-protection of 304 Stainless Steel with TiO_2 Coating[J]. Materials Science Forum, 1995, 185-188: 1075-1081.

[4] 张菁, 刘峥. 光致阴极保护研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2015(3): 250-257.
ZHANG Jing, LIU Zheng. Progress in Research on Photo-cathodic Protection[J]. Corrosion and Protection, 2015(3): 250-257.

[5] 李红. TiO_2 纳米管表面改性及其复合膜对金属光生阴极保护性能的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
LI Hong. Modification of TiO_2 Nanotubes and Photogenerated Cathodic Protection of Composites on Metals[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.

[6] CHEN X, MAO S S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications [J]. Chemical Reviews, 2007, 107: 2891-2959.

[7] DAHL M, LIU Y, YIN Y. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 9853-9889.

[8] 吴震弘. TiO_2 薄膜在不锈钢上防腐机理的研究及应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
WU Zhen-hong. Study of Anticorrosion Mechanism and Application of TiO_2 Thin Films on Stainless Steel [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.

[9] 刘海, 刘国光, 侯泽华, 等. 电化学方法制备掺杂二氧化钛纳米管阵列[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(4): 723-727.
LIU Hai, LIU Guo-guang, HOU Ze-hua, et al. Preparation of Doped Titania Nanotube Arrays by an Electrochemical Method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(4): 723-727.

[10] 宁成云, 王玉强, 郑华德, 等. 阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列的研究[J]. 化学研究与应用, 2010 (1): 14-17.
NING Cheng-yun, WANG Yu-qiang, ZHENG Hua-de, et al. Study on Preparation of TiO_2 Nanotube Arrays by Anodizing Processes[J]. Chemical Study and Application, 2010(1): 14-17.

[11] 蔡领峰, 黄垒, 彭峰, 等. 水热法制备 TiO_2 纳米管研究进展[J]. 化工科技, 2006(4): 54-57.
CAI Ling-feng, HUANG Lei, PENG Feng, et al. Research Progress of Titanium Dioxide Nanotubes Prepared by Hydrothermal Method[J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2006(4): 54-57.

[12] WANG X, LI Z, SHI J, et al. One-dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 9346-9384.

[13] 张保丰, 刘德波, 周亚军, 等. TiO_2 薄膜制备技术研究进展[J]. 材料热处理技术, 2012(2): 153-156.
ZHANG Bao-feng, LIU De-bo, ZHOU Ya-jun, et al. Research Progress of Preparation Process for TiO_2 Film[J]. Material and Heat Treatment, 2012(2): 153-156.

[14] 张欣, 徐海燕, 陈博. 液相沉积法制备(004)取向的 TiO_2 薄膜[J]. 人工晶体学报, 2016(5): 1416-1420.
ZHANG Xin, XU Hai-yan, CHEN Bo. Preparation of TiO_2 Thin Film with (004) Orientation via Liquid Phase Deposition[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016(5): 1416-1420.

[15] 余东海, 王成勇, 成晓玲. 磁控溅射镀膜技术的发展[J]. 真空, 2009(6): 19-25.
YU Dong-hai, WANG Cheng-yong, CHENG Xiao-ling. Recent Development of Magnetron Sputtering Processes[J]. Vacuum, 2009(6): 19-25.

[16] 薛连鹏. 纳米 TiO_2 表面结构对其光生电荷分离和光催化性能的影响[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.
XUE Lian-peng. The Effects of TiO_2 Surface Structure on Photoinduced Charges Separation and Photoca- talytic Activity[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2008.

[17] 郑昭科. TiO_2 及其相关材料微结构调控、可见光拓展和光催化性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
ZHANG Zhao-ke. Study of TiO_2 and Related Materials: Microstructure Modulation, Visible-light Expansion and Phorocatalytic Property[D]. Jinan: Shandong University, 2012.

[18] 毕文团. 二维纳米材料界面电荷分离策略及在太阳能转化中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
BI Wen-tuan. Interfacial Charge Separation Strategies for 2D Nanomaterials and Their Applications in Solar Energy Conversion[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.

[19] KUMAR S G, DEVI L G. Review on Modified TiO_2 Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115: 13211-13241.

[20] MOHAMED A E R, ROHHANI S. Modified TiO_2 Nanotube Arrays (TNTAs): Progressive Strategies towards Visible Light Responsive Photoanode: A Review[J]. Energy & Environmental Science, 2011(4): 1065-1086.

[21] JING L, ZHOU W, TIAN G, et al. Surface Tuning for Oxide-based Nanomaterials as Efficient Photoca- talysts[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 9509-9549.

[22] 刘灵娟. 不同方法修饰 TiO_2 纳米管阵列薄膜的制备与光催化性能[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
LIU Ling-juan. Preparation and Photocatalytic Performance of TiO_2 Nanotube Arrays Modified by Different Ways[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.

[23] 周民杰. 纳米 TiO_2 涂层及其复合涂层的制备与光阴极保护性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
ZHOU Min-jie. Study of Preparation and Photocathodic Protection Properties for Nano-sized TiO_2 Coatings and Its Composite Coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.

[24] 陈裕哲, 张彭义, 祝万鹏, 等. 可见光响应光催化剂研究进展[J]. 化学进展, 2004(6): 613-619.
CHEN Yu-zhe, ZHANG Peng-yi, ZHU Wan-peng, et al. Progress in Visible Light Responding Photoca- talysts[J]. Progress in Chemistry, 2004(6): 613-619.

[25] NAH Y-C, PARAMASIVAM I, SCHMUKI P. Doped TiO_2 and TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications [J]. Chem Phys Chem, 2010, 11: 2698-2713.

[26] 林成钢, 林泽泉, 李静, 等. 钴离子(Co^{2+})掺杂 TiO_2 纳米管阵列的光生阴极保护行为[J]. 电化学, 2011(3): 79-84.
LIN Cheng-gang, LIN Ze-quan, LI Ling, et al. A Study on Co-doped TiO_2 Nanotube Arrays for Photogenerated Cathodic Protection of Stainless Steel[J]. Electrochemistry, 2011(3): 79-84.

[27] CHUNG C, HSIEH P, HSIAO C, et al. Mutifunctional Arc Ion Plated TiO_2 Photocatalytic Coatings with Improved Wear and Corrosion Protection[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 1689-1693.

[28] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, et al. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 331-349.

[29] LI J, LIN C J, LAI Y K, et al. Photogenerated Cathodic Protection of Flower-like, Nanostructured, N-doped TiO_2 Film on Stainless Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205: 557-564.

[30] 李红. TiO_2 纳米管表面改性及其复合膜对金属光生阴极保护性能的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
LI Hong. Modification of TiO_2 Nanotubes and Photogenerated Cathodic Protection of Composites on Metals[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.

[31] 刘依, 李红, 钱翌, 等. SnO_2/TiO_2 纳米管阵列对 304 不锈钢的阴极保护效果[J]. 材料保护, 2014(6): 1-4.
LIU Yi, LI Hong, QIAN Yi, et al. Photo-Generated Cathodic Protection of 304 Stainless Steel by SnO_2/TiO_2 Nanotube Array Film[J]. Materials Protection, 2014(6): 1-4.

[32] 刘宇. 基于微纳结构 ZnO、TiO_2 复合薄膜的光生阴极保护性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2015.
LIU Yu. Photogenerated Cathodic Protection Properties Based on Micro-Nano ZnO/TiO_2 Composite Films[D]. Xiamen: Xiamen University, 2015.

[33] 林泽泉. TiO_2 纳米管阵列膜的 CdX (X=S, Se)修饰及在光生阴极保护和太阳能电池中的光电行为研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2011.
LIN Ze-quan. Modification of CdX (X=S, Se) on TiO_2 Nanotubular Array Film and Its Photoelectric Performance in Photogenerated Cathodic Protection and Sensitized Solar Cells[D]. Xiamen: Xiamen University, 2011.

[34] ZHOU X, JIN B, LI L, et al. A Carbon Nitride/TiO Nanotube Array Heterojunction Visible-light Photocatalyst: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemical Properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 17900-17905.

[35] 鲁佳妮. g-C_3N_4/TiO_2 和 g-$C_3N_4/Bi_2O_3/TiO_2$ 纳米管的制备及光电催化降解污染物性能与机理研究[D]. 杭

州: 浙江工商大学, 2015.
LU Jia-ni. Study on Synthesis of g-C_3N_4/TiO_2 and g-C_3N_4/Bi_2O_3/TiO_2 Nanotubes for Photoelectrocatalytic Degradation of Pollutants and Mechanism[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2015.

[36] BU Y, CHEN Z. Effect of Oxygen-doped C_3N_4 on the Separation Capability of the Photoinduced Electron-hole Pairs Generated by O-C_3N_4@TiO_2 with Quasi-Shell-Core Nanostructure[J]. Electrochimica Acta, 2014, 144: 42–49.

[37] ZHANG Z H, ZHANG L B, HEDHILI M N, et al. Plasmonic Gold Nanocrystals Coupled with Photonic Crystal Seamlessly on TiO_2 Nanotube Photoelectrodes for Efficient Visible Light Photoelectrochemical Water Splitting[J]. Nano Letters, 2013, 13: 14-20.

[38] 郭祥芹. 石墨烯/TiO_2 复合薄膜的制备及其光生阴极保护性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
GUO Xiang-qin. The Effect of Graphene on the Photocathode Protection of Titania Films for 304 Stainless Steel[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.

[39] ZHU P, NAIR A S, PENG S, et al. Facile Fabrication of TiO_2-Graphene Composite with Enhanced Photovoltaic and Photocatalytic Properties by Electrospinning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 581-585.

[40] BELL N J, NG Y H, DU A, et al. Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO_2-reduced Graphene Oxide Composite[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 6004-6009.

[41] REN J, QIAN B, LI J, et al. Highly Efficient Polypyrrole Sensitized TiO_2 Nanotube Films for Photocathodic Protection of Q235 Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 596-601.

[42] CUI S, YIN X, YU Q, et al. Polypyrrole Nanowire/TiO_2 Nanotube Nanocomposites as Photoanodes for Photocathodic Protection of Ti Substrate and 304 Stainless Steel under Visible Light[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 471-477.

[43] LEI C, LIU Y, ZHOU H, et al. Photogenerated Cathodic Protection of Stainless Steel by Liquid-phase-deposited Sodium Polyacrylate/TiO_2 Hybrid Films[J]. Corrosion Science, 2013, 68: 214-222.

[44] OHKO Y, SAITOH S, TATSUMA T, et al. Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-cleaning Effects of a TiO_2 Coating for Type 304 Stainless Steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148: B24-B28.

[45] 曾振欧, 周民杰, 赵国鹏, 等. 304 不锈钢纳米 TiO_2 涂层的结构形貌与防腐蚀性能[J]. 材料保护, 2009 (4): 63-66.
ZENG Zhen-ou, ZHOU Min-jie, ZHAO Guo-peng, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Nano-sized TiO_2 Coating on 304 Stainless Steel[J]. Materials Protection, 2009(4): 63-66.

[46] HONG I T, KOO C H. Antibacterial Properties, Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Cu-modified SUS 304 Stainless Steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 393: 213-222.

[47] YUN H, LI J, CHEN H, et al. A Study on the N , S and Cl Modified Nano-TiO_2 Coatings for Corrosion Protection of Stainless Steel[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 6679-6685.

[48] LIU L, HU J M, LENG W H, et al. Novel Bis- silane/TiO_2 Bifunctional Hybrid Films for Metal Corrosion Protection Both under Ultraviolet Irradiation and in the Dark[J]. Scripta Materials, 2007, 57: 549- 552.

[49] YUAN J, FUJISAWA R, TSUJIKAWA S. Photopotentials of Copper Coated with TiO_2 by Sol-Gel Method [J]. Zairyo-to-Kankyo, 1994, 43: 433-440.

[50] SUBASRI R, DESHPANDE S, SEAL S, et al. Evaluation of the Performance of TiO_2-CeO_2 Bilayer Coating as Photoanodes for Corrosion Protection of Copper[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2006, 9: B1-B4.

[51] HUANG J, KONISHI T, SHINOHARA T, et al. Sol-Gel Derived Ti-Fe Oxide Coating for Photoelectrochemical Cathodic Protection of Carbon Steel[J]. Zairyo-to-Kankyo, 1998, 47(3): 193-199.