

# TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光生阴极保护性能研究进展

焦杨<sup>1</sup>, 王刚<sup>1</sup>, 江少群<sup>1,2</sup>

(1.河海大学 力学与材料学院, 南京 211100;

2.南通河海大学 海洋与近海工程研究院, 江苏 南通 226019)

**摘要:** TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列因具有比表面积大、电子传输能力强、化学稳定性好等特点, 以及拥有优势明显的光生阴极保护作用, 可以为金属基体提供有效的腐蚀防护, 近年来成为了研究的热点之一。为了探索 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在金属防腐蚀方面的应用, 就其对不锈钢和碳钢的保护作用以及改性方式对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光生阴极保护的延时效果进行了总结, 并比较分析了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对两类钢保护效果的差异, 指出了纳米管阵列对碳钢的保护效果不及对不锈钢的保护, 其不佳的主要原因是阵列与碳钢基体间的结合强度较低且受界面层结构和电子特性的影响。同时, 由于 TiO<sub>2</sub> 属于宽禁带半导体材料, 对可见光的利用率比较低且当 TiO<sub>2</sub> 受到光激发后产生的电子-空穴对的存在时间较短, 需要利用不同改性方法来提高光生阴极保护效果, 因此对其金属离子掺杂、非金属掺杂、半导体复合、贵金属沉积以及石墨烯复合五种主要改性的研究进展进行了着重阐述, 对影响改性效果的主要因素以及相应的改性机理也进行了归纳与分析, 并根据当前的研究现状, 提出了有待进一步研究和探索的问题, 以期对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列获得优良的阴极保护作用提供思路。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列; 不锈钢; 碳钢; 改性; 光生阴极保护; 腐蚀

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)04-0306-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.036

## Study Progress on Photocathodic Protection Property of TiO<sub>2</sub> Nanotube Array

JIAO Yang<sup>1</sup>, WANG Gang<sup>1</sup>, JIANG Shao-qun<sup>1,2</sup>

(1.College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China;

2.Ocean and Offshore Engineering Research Institute, Nantong Hohai University, Nantong 226019, China)

**ABSTRACT:** In recent years, TiO<sub>2</sub> nanotube array has become one of the research hotspots due to its large specific surface area, strong electron transport capability, good chemical stability and photocathodic protection ability with obvious advantage to provide effective anti-corrosion protection for metal substrates. In order to explore the applications of TiO<sub>2</sub> nanotube array in metal corrosion protection, its protection for stainless steel and carbon steel and the effect of modification method on its delay

收稿日期: 2019-08-20; 修订日期: 2019-12-08

Received: 2019-08-20; Revised: 2019-12-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(2017B16114, 2018B47014); 南通市市级科技计划项目(JC2018113)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2017B16114, 2018B47014); Nantong Municipal Science and Technology Project (JC2018113)

作者简介: 焦杨(1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: JIAO Yang (1994—), Male, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of materials.

通讯作者: 江少群(1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面处理与防护技术、功能材料。邮箱: sqjhit@126.com

Corresponding author: JIANG Shao-qun (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification of materials and protective technology, function materials. E-mail: sqjhit@126.com

引文格式: 焦杨, 王刚, 江少群. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光生阴极保护性能研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 306-314.

JIAO Yang, WANG Gang, JIANG Shao-qun. Study progress on photocathodic protection property of TiO<sub>2</sub> nanotube array[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 306-314.

effect of photocathodic protection were reviewed. The difference of protection effect of TiO<sub>2</sub> nanotube array for the two types of steel was compared and analyzed. It is pointed out that the protection effect of nanotube array for carbon steel is not as good as that for stainless steel, which mainly results from the low bonding strength between the array and the carbon steel matrix and the effects of structure and electronic properties of interfacial coating. Due to wide band gap, the utilization rate of visible light of TiO<sub>2</sub> is relatively low. Moreover, the photo generated electron-hole pairs of TiO<sub>2</sub> have a short life. Different modification methods are needed to improve its photocathodic protection effect. So research progress on improving photocathodic protection effect of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by five main modification methods such as metal ion doping, non-metal doping, semiconductor recombination, precious metal deposition and graphene composite modification was also elaborated respectively, the main factors affecting the modification effect and the corresponding modification mechanism were also summarized and analyzed. According to the current research status, the problems to be further studied and explored were proposed. Wish to provide ideas of obtaining excellent cathodic protection effect for TiO<sub>2</sub> nanotube array.

**KEY WORDS:** TiO<sub>2</sub> nanotube array; stainless steel; carbon steel; modification; photocathodic protection; corrosion

全世界每年因腐蚀造成大量金属材料和设备无法正常使用, 据统计, 发生腐蚀的金属约占金属年产量的 1/4~1/3, 这严重阻碍了国民经济的发展。目前, 对金属材料进行腐蚀防护主要采用涂层保护、表面改性处理、阴极保护、添加缓蚀剂等方法, 其中, 阴极保护是比较常用的外防护手段。传统的阴极保护分为牺牲阳极保护法和外加电流阴极保护法两种, 而光生阴极保护是一种新型的防腐方法, 它是基于阴极保护原理和半导体光电效应提出的。研究发现, TiO<sub>2</sub> 对金属具有光生阴极保护作用<sup>[1-3]</sup>, 即 TiO<sub>2</sub> 在光照下为被保护金属提供足够的电子, 使其电位下降, 由腐蚀区向稳定区移动, 从而抑制金属的腐蚀。与牺牲阳极阴极保护不同的是, 在光生阴极保护过程中, 作为光阳极的 TiO<sub>2</sub> 并不牺牲, 理论上具有很长的使用寿命, 且价格比较低廉, 与外加电流阴极保护相比, 其可利用太阳光而无需外加电源, 这些优点使得 TiO<sub>2</sub> 在金属材料的腐蚀防护方面具有广泛的应用前景。但由于带隙较宽, TiO<sub>2</sub> 对太阳光的利用率较低, 且在暗态下 TiO<sub>2</sub> 的光生阴极保护作用难以长时间维持。为了提高 TiO<sub>2</sub> 的光电转换效率及对太阳光的利用率, 延长其在暗态下光生阴极保护作用的时间, 近年来研究者们开展了较多研究, 其中 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列因具有相对较大的比表面积、更有利于电子传输的通道, 成为研究的焦点<sup>[4-6]</sup>。目前, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光生阴极保护作用虽然在研究上取得了一定进展, 但距实际工程应用还有较大差距。本文对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光生阴极保护作用及其改性的研究现状和进展情况进行了介绍, 并对未来相关研究进行了展望, 以便为后续研究提供借鉴与指导。

## 1 TiO<sub>2</sub> 光生阴极保护作用机理

自 Tsujikawa 研究小组首次证实 TiO<sub>2</sub> 具有光生阴极保护作用以来, 人们对其作用机理就展开了研究。TiO<sub>2</sub> 作为 n 型半导体材料, 在紫外光照射下, 会产生

光生电子-空穴对, 当将 TiO<sub>2</sub> 涂覆于金属表面或作为光阳极与金属相连时, 光照激发产生的电子由导带向金属基体表面迁移, 致使金属表面电子密度增加, 宏观表现为金属表面电势降低, 并远低于金属自然腐蚀电势, 自然腐蚀电流密度减小, 使得金属进入阴极保护状态。这种腐蚀防护最重要的是 TiO<sub>2</sub>/金属体系要获得好的光电效应。基于对其作用机理的认识和光催化理论的进步, 人们从拓宽 TiO<sub>2</sub> 对太阳光的响应区域、减缓其电子-空穴复合、增加比表面积以及改变 TiO<sub>2</sub>/金属结合界面组成等方面, 来改善 TiO<sub>2</sub>/金属体系的光电效应, 以提高 TiO<sub>2</sub> 的光生阴极保护效果。同时, 通过研究不同 TiO<sub>2</sub>/金属体系的光生阴极保护性能以及改性的影响, 深化对其机理的认识。

## 2 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光生阴极保护作用研究

目前, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光生阴极保护作用研究主要集中于 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列-不锈钢和 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列-碳钢两个体系。

### 2.1 对不锈钢的光生阴极保护

不锈钢具有理想的耐腐蚀性, 但在含氯离子的潮湿环境中使用时易发生局部腐蚀。例如在海洋环境中, 由于有 Cl<sup>-</sup> 以及众多海洋微生物的存在, 不锈钢极易发生点蚀<sup>[7-8]</sup>, 这些潜在危险直接影响不锈钢结构的安全性和使用寿命。因此, 有必要对海洋环境中的不锈钢进行腐蚀防护。304 和 316 不锈钢在海洋环境中使用较为广泛, 因而被选为当前 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光生阴极保护的主要考察对象。

TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对 304 或 316 不锈钢的光生阴极保护效果与阵列制备工艺、阵列形态和厚度、服役环境等有关。若用阳极氧化法制备的纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列实施光生阴极保护, 目前一般可使不锈钢的腐蚀电位降低 200 ~ 300 mV, 阵列的制备工艺如氧化时间、

氧化电压等会影响纳米管长度、管壁厚度、管径和管间距等,对光生阴极保护效果有很大影响,同时光照环境、光照时间、改性工艺等也直接或间接影响光生阴极保护效果。研究表明,304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位约为 $-200\text{ mV}$  (vs. SCE)<sup>[9]</sup>。为了探究 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对 304 不锈钢的腐蚀保护效果,刘依等<sup>[10]</sup>利用两步阳极氧化法制备了孔径 120 nm、壁厚 20 nm 左右的规整纳米管阵列,并分别在避光和紫外光照射下测试了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列保护的 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流,结果显示在两种条件下的腐蚀电位分别为 $-110\text{ mV}$  和 $-455\text{ mV}$ ,相对于未被保护的 304 不锈钢而言,暗态条件下腐蚀电位略有上升,腐蚀电流略有降低,而紫外光照下的腐蚀电位明显下降,腐蚀电流增大了两个数量级,说明紫外光照下的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列起到了良好的光生阴极保护效果,在避光环境下仅能起到隔绝层作用。Ge 等<sup>[11]</sup>发现 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列并没有明显的延时效果,停止光照后很快回到了暗态条件下的电位值。

为了提高延时效应并获得更好的光生阴极保护效果,对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列进行改性成为了研究的重点。Wei 等<sup>[12]</sup>通过将含有 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 的氨水溶液以及含有 SeO<sub>2</sub> 的水溶液混合形成 pH 为 9.2 的电解液,然后以 Pt 电极为阳极, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列片为阴极,放入电解液中进行电解,使得 WSe<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 复合,通过实验发现,SeO<sub>2</sub> 加入量为 20 mg 时获得最佳的改性效果,利用 0.2 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为电解液时成功把光电流提升到 206  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,光电位最大负移到 $-800\text{ mV}$ ,相比 304 不锈钢的腐蚀电位 ( $-267\text{ mV}$ ) 明显降低,改性后的 TiO<sub>2</sub> 表现出良好的光电子分离效率,对 304 不锈钢的阴极保护性能明显提高。他们还利用电化学沉积法在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面沉积了 NiSe<sub>2</sub> 纳米颗粒,发现最大光生电流可达 283  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,但是沉积量过大会导致腐蚀电流下降,他们认为造成这一现象的原因是由于过多的颗粒沉积堵塞了纳米管管口,减少了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的有效表面活性位点,阻碍了电子空穴的分离<sup>[13]</sup>。刘依等<sup>[10]</sup>以阳极氧化法结合浸渍处理得到 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列材料,发现用 0.5 mol/L SnO<sub>2</sub> 溶液浸渍获得的纳米管阵列能为 304 不锈钢提供更多的光生电子,约为 972  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,并且延时阴极保护时间可达 8.5 h,延时效果非常显著。由此可见, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对不锈钢的光生阴极保护作用可以通过改性得到提升,但提升程度、改性方式以及选用的改性材料/物质的种类和改性量有关,相比之下,半导体复合的延时效果更明显,可能是因为半导体存储电子的能力更强,可以使 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在暗态环境下继续起到光生阴极保护作用。

## 2.2 对碳钢的光生阴极保护

在相同环境下,相对于不锈钢,碳钢更容易受到

腐蚀的侵害,且实际工程中碳钢的应用非常广泛,因此 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对碳钢的光生阴极保护效果成为评判其实际工程运用功效的重要衡量标准之一。

目前, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对碳钢的光生阴极保护作用研究主要集中在提高阵列膜与钢基体之间的结合力,以及通过改性提高阵列的光生阴极保护效果方面。由于在碳钢表面直接制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构膜,结合力不强,膜易脱落<sup>[14]</sup>,这种膜基结合差的问题必然会恶化腐蚀防护效果。相关研究显示,在碳钢表面制备合适的过渡层可有效提高膜基结合强度。但过渡层的引入必然会对光电子的传输产生影响,进而对光生阴极保护效果产生影响,其影响程度和影响倾向还有待进一步研究。

在提高对碳钢的光生阴极保护效果方面,研究者们主要通过复合另一种化合物/聚合物开展了一些改性研究。Li 等<sup>[15]</sup>先利用阳极氧化法制得 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,再通过水热法成功制得了含有 0.125、0.25、0.5 mmol ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (禁带宽 2.34~2.48 eV) 的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管复合材料,以增强 Q235 碳钢的耐蚀性能。研究发现, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 以六边形层状形态沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管的管口表面处, Q235 钢在 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的腐蚀电流密度为 0.039  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,而在含 0.25 mmol ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的保护下,电流密度上升到了 3.98  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,并且由于 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 有存储电子的能力,熄光后能起到一定的延时作用,至于其复合效果最优的原因作者未作解释。Ren 等<sup>[16]</sup>采用聚吡咯法制备了聚吡咯 (PPy)/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合膜,并成功将其应用于 3.5% NaCl 溶液中 Q235 碳钢的保护上,研究发现, PPy (2.2 eV) 的窄带隙使其能够吸收可见光,并将光生电子注入 TiO<sub>2</sub> 的导带中,有利于分离光生电子-空穴对,提高光生阴极保护效果;同时, PPy 还可以作为混合系统中的电子池,可对黑暗中的金属提供良好的腐蚀保护,实验发现电聚合 15 min 时制备的 PPy/TiO<sub>2</sub> 纳米管膜拥有最高的光电流密度 (65  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ),因为电聚合 15 min 时,导电聚合物的量最大且复合中心最少。Cui 等<sup>[17]</sup>认为由于碳钢的低腐蚀特性,传统的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的改性方式并不能同时适用于不锈钢和碳钢,必须采用新的材料和合适的方法来改性 TiO<sub>2</sub> 纳米管,以实现碳钢的光生阴极保护,他们通过改进的电化学氧化沉积方法,制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,改性后的纳米管阵列的光生电流密度从 80  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  增加到了 390  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,比原来的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电流密度提高了 4 倍,吸收带隙由 3.21 eV 缩小到 2.26 eV,有效提高了对太阳光的吸收能力。

综合相关文献报道,目前 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对碳钢的光生阴极保护作用不及对不锈钢的保护,其影响因素主要有: 1) 膜基结合界面处存在的氧化物层不同,附有 TiO<sub>2</sub> 层的钢的光电化学行为显著受界面氧化物的结构和电子特性的影响; 2) TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列

与碳钢之间的结合不佳,难以形成稳固的表面纳米管保护层。由此可见,要想促进 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列应用,在钢基体上可控制备阵列是关键。因此,有必要对其常采用的制备工艺((预处理)+水热合成法+热处理以及(预处理)+沉积+热处理)进行改进,并开发新的制备方法和工艺。

### 3 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光生阴极保护性能改性研究

TiO<sub>2</sub> 属于宽禁带半导体化合物,对可见光的利用率比较低(只能吸收波长<387 nm 的紫外光),而且 TiO<sub>2</sub> 受到光激发后产生的电子-空穴对的存在时间较短,因而导致其光生阴极保护作用存在局限性。为了解决这些问题,可以利用不同方法对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列进行改性,以降低 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度,扩展对可见光的吸收范围,减缓电子-空穴对的复合,提高光生载流子的分离效率<sup>[18-20]</sup>。目前,对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列改性的方式主要有:金属离子掺杂、非金属掺杂、半导体复合、贵金属沉积以及石墨烯的复合改性。

#### 3.1 金属离子掺杂改性

TiO<sub>2</sub> 纳米管中掺杂的金属大体可分为过渡金属和稀土金属两类。一般而言,金属掺杂造成 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光生阴极保护效果改变,主要是由于掺杂离子作为载流子的捕获阱,改变了载流子寿命或电子-空穴复合速率<sup>[21]</sup>。金属离子既可能成为电子或空穴的陷阱而延长其寿命,也可能成为复合中心而加快复合过程,所以掺杂剂浓度会直接影响到光生阴极保护的效果<sup>[22-23]</sup>。金属离子的浓度较低时,捕获电子或空穴的浅势阱数量不够,电子-空穴对不能有效分离;浓度太高时,金属离子可能成为电子-空穴的复合中心,增大两者复合的几率,而浓度的最佳值与工艺参数息息相关。同时,掺杂的金属离子种类也是影响改性效果的重要因素。

目前,所掺杂的过渡金属离子常见的有 Fe 离子和 Ni 离子。在可见光照射下,Fe<sup>3+</sup> 增强 TiO<sub>2</sub> 光电化学活性的效果显著。Wang 等<sup>[24]</sup>采用简单的溶剂热方法,将 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列分别浸入 0.5、1、5 mmol/L Fe<sup>3+</sup> 溶液中进行水热反应,制备不同浓度 Fe<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,结果发现,1 mmol/L Fe<sup>3+</sup> 溶液浸泡所得到的纳米管阵列光生阴极保护效果最佳,产生的光电流密度可达 530 μA/cm<sup>2</sup>,而未改性的纳米管阵列光电流密度仅为 98 μA/cm<sup>2</sup>,展现了优良的改性效果。Ni 作为改善 TiO<sub>2</sub> 纳米管光生阴极保护效果的理想掺杂剂,自 2009 年引起了人们广泛关注。Dong 等<sup>[25]</sup>通过阳极氧化不同配比的 Ti-Ni 合金,分别得到了 Ni 质量分数为 0%、1%、10% 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜,Ni 含量的变化明显影响了纳米管的口径大小、长度以及性

能,含 1%Ni 的纳米管阵列的腐蚀电位为-760 mV,未掺杂 Ni 元素和含 10%Ni 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的腐蚀电位分别为-500 mV 和-670 mV,且含 10%Ni 的纳米管阵列经 550 °C 退火后,其光电流密度可达 930 μA/cm<sup>2</sup>,光生阴极保护能力是未掺杂 Ni 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 3.35 倍。Lin 等<sup>[26]</sup>则证明了 Ni 元素沉积可以在禁带中引入 3d 态的 Ni,从而提升了光生阴极保护效果。

在稀土金属掺杂改性方面,研究者们对比了不同稀土金属改性的效果。Parnicka 等<sup>[27]</sup>利用稀土金属(Ho、Er、Nd、Y、Ce、Tm)和 Ti 合金代替 Ti 箔,在氟化物基电解质中进行阳极氧化,通过简便的一次阳极氧化法制备了由 TiO<sub>2</sub> 和稀土氧化物组成的混合物有序纳米管阵列,Ho、Er、Nd、Tm 改性后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电流明显提升,其中 Ti 和 Ho 合金制得的纳米管阵列的光电流比纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的高 10 倍以上,而与 Y 和 Ce 元素组成的合金制得的纳米管阵列腐蚀电流无明显变化。兰宇卫等人<sup>[28]</sup>则着重研究了 Gd<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> 对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的改性效果,发现采用适量 Y<sup>3+</sup> 掺杂对提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电效率优于其他两种稀土元素,因而 Y<sup>3+</sup> 掺杂改性有望更好地提高纳米管阵列的光生阴极保护能力。

由此可见,金属离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的改性效果与掺杂剂种类和掺杂量密切相关,在不同的文献报道中,同种金属掺杂效果有时存在明显差异,因此要想大幅提高改性效果,必须进一步开展系统研究,掌握其内在影响规律,并弄清改性机理。

#### 3.2 非金属掺杂改性

对 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行非金属掺杂改性的常用掺杂元素主要有 N、B、C、F、S 等<sup>[29-30]</sup>。掺杂的非金属原子主要以两种形式存在,一种是取代 TiO<sub>2</sub> 中的氧原子,另一种是以间隙原子形式存在<sup>[31]</sup>。非金属掺杂带来的主要有利影响是使 TiO<sub>2</sub> 价带位置升高,减小间隙能。

N 在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列中的掺杂形式可分为 N 以取代态(Ti—N)或者间隙态(Ti—N—O)进入 TiO<sub>2</sub> 晶格,掺 N 可以起到抑制晶型转变的效果,增强 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光生阴极保护能力。薛琴<sup>[32]</sup>分别利用氨水、乙二胺以及丁胺为氮源合成 N 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,发现氨水为氮源制备的纳米管阵列薄膜对六氯苯的降解率最高(85%),他们认为氮元素掺杂阻碍了 TiO<sub>2</sub> 晶粒的增长,抑制了锐钛矿向金红石相的转变且无机氮比有机氮更加利于氮元素进入 TiO<sub>2</sub> 晶格,其中掺杂形式为取代态氮时比间隙态氮时的六氯苯降解率高 3%,说明前者比后者能导致更高的光生阴极保护作用。Xu 等<sup>[33]</sup>通过阳极氧化方法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,然后用水合肼作为氮源,通过浸渍-煅烧法制得 2%N 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,N 的掺杂改性使阵列的光电流变为原来的两倍左右,光生阴极保护能

力明显提高。

S 掺杂改性  $\text{TiO}_2$ ，其常以取代  $\text{TiO}_2$  中的 O 的形式进入晶格，可引起价带的位置升高，从而减小带隙能，使吸收带边红移，其掺杂量对  $\text{TiO}_2$  光生阴极保护效果有明显影响。李海莹等<sup>[34]</sup>研究 S 掺杂  $\text{TiO}_2$  膜的光生阴极性能时，发现  $\text{TiO}_2$  薄膜的光生电位随 S 掺杂比例的提高先增大后减小，S 掺杂摩尔比为 0.005 时，光生阴极保护效果最好。

近年来，由于 Si 含量丰富、掺杂方式安全、价格便宜等优点而成为掺杂研究的方向之一，相比于其他非金属元素，Si 的优势如下：(1) 加速光电子转移，提升光生阴极保护效果；(2) 提高物理化学性质，如高热稳定性、高结晶度和优异的表面润湿性等；(3) 可在禁带宽中增添新的能级，并在  $\text{TiO}_2$  晶格中产生新的氧空位<sup>[35]</sup>。Viet 等<sup>[36]</sup>通过简单的一步水热法制得

了 Si- $\text{TiO}_2$  纳米管，通过研究测试，成功利用“逐步建立”理论解释了  $\text{Si}^{4+}$  在  $\text{TiO}_2$  晶格中均匀分布的现象，试验结果显示，掺杂 10%Si 的纳米管可以使亚甲基蓝的光降解率达到原来的两倍，并分析得出由于 Si—O—Ti 基团对光电子有加速作用，对紫外光的利用率更大，这也间接证明掺杂后的纳米管光生阴极保护性能有明显的提高。

### 3.3 半导体复合改性

不同半导体有不同的间隙能，将不同半导体与  $\text{TiO}_2$  复合，由于其导带、价带以及禁带宽度不同，光生载流子可在间隙不同的半导体之间传输分离，从而降低光生电子-空穴对的复合率，提升光生阴极保护效果<sup>[37]</sup>。图 1 为半导体复合对  $\text{TiO}_2$  光生阴极保护影响示意图。

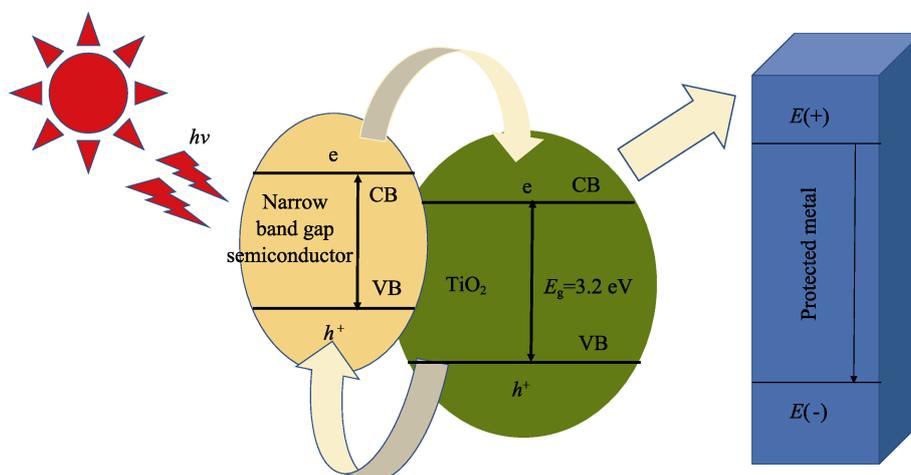


图 1 半导体复合对  $\text{TiO}_2$  光生阴极保护影响示意图<sup>[37]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of the effect of semiconductor composite on  $\text{TiO}_2$  photocathodic protection<sup>[37]</sup>

用于复合改性的半导体具有较窄间隙能，如 CdSe (1.76 eV)、CdTe (1.5 eV) 等。Lai 等<sup>[38]</sup>发现，在太阳光照下，CdSe/ $\text{TiO}_2$  复合纳米管阵列膜的最大光电流密度可达  $0.0016 \text{ A/cm}^2$ ，相比纯  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列在太阳光照下产生的光电流密度提高约 10%，并且 CdSe 掺杂剂可以作为有效的介质用于捕获光致电子，大大降低载流子的复合损耗。CdTe 禁带宽度较窄，所以在可见光范围内具有较高的吸收系数和光电转换效率。Wang 等<sup>[39]</sup>通过电化学沉积法在  $\text{TiO}_2$  纳米管上沉积了有序分布的 CdTe 颗粒，制得的复合膜的光电性质得到了显著改善，在可见光照射下，304 不锈钢的腐蚀电位从单一  $\text{TiO}_2$  纳米管保护时的  $-307 \text{ mV}$  负移至  $-850 \text{ mV}$ ，并且由于该复合膜有储存电子的能力，在黑暗条件下也能维持电子的供应，因此有延时效应。

$\text{SnO}_2$  为 n 型半导体，禁带宽度约为 3.8 eV，导带电位低于  $\text{TiO}_2$ ，在有光条件下，光生电子可以从  $\text{TiO}_2$  转移至  $\text{SnO}_2$  电子池，在暗态下，继续向被保护体提供

电子，从而在暗态下仍具有阴极保护作用。Zhang 等<sup>[40]</sup>在二次阳极氧化法制得的  $\text{TiO}_2$  纳米管上沉积了具有纳米多孔结构的  $\text{SnO}_2$  纳米粒子，所制得的  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米管电极的光电流密度与原始的  $\text{TiO}_2$  纳米管光电极相比，增加了 4 倍。此外，304 不锈钢的腐蚀电位降至  $-730 \text{ mV}$ ，腐蚀电流密度达到  $259.8 \mu\text{A/cm}^2$ ，表明  $\text{SnO}_2$  对  $\text{TiO}_2$  纳米管的改性起到了作用，提升了 304 不锈钢的耐腐蚀性。

Bu 等<sup>[41]</sup>则验证了半导体光电阳极负导带电位对光生阴极保护作用的重要影响，通过控制水热反应的时间来改变  $\text{SrTiO}_3$  的复合量，发现水热反应 1 h 时， $\text{TiO}_2$  纳米管的尺径并未发生明显变化，而反应 2 h 时，由于  $\text{SrTiO}_3$  纳米颗粒聚集， $\text{TiO}_2$  纳米管变成了棒状结构，反应 3 h 后甚至产生了中孔膜，1 h 水浴后的  $\text{SiTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  导带电位由  $-150 \text{ mV}$  负移到了  $-350 \text{ mV}$ ，并且光诱导腐蚀电位负移到了  $-750 \text{ mV}$ ，说明半导体光电阳极导带电位负移增强了光生阴极保护作用，但是未研究半导体的另外两个影响光生阴极保护的重

要因素——光生电子空穴的分离效率和电解质的氧化还原电位。

### 3.4 贵金属沉积改性

贵金属更低的费米能级使其可作为俘获剂吸收从 TiO<sub>2</sub> 激发出的电子, 减少电子-空穴的复合率, 从而增强光生阴极保护效果。比较常用的贵金属有 Pt、Ag 等。Wang 等<sup>[42]</sup>采用连续磁控溅射的方法在 FTO 基板上制备了双 Pt/Ti 金属薄膜, 并对其进行了阳极

氧化, 制备了 Pt/TiO<sub>2</sub> 阵列薄膜, 掺杂后的光生电流达到了约 3.2 μA/cm<sup>2</sup>, 是未掺杂纳米管薄膜的两倍。图 2 所示是阵列薄膜制备流程<sup>[42]</sup>。于濂清等<sup>[43]</sup>采用阳极氧化法及光沉积法制备 Ag 改性 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 发现沉积时间对 Ag 颗粒尺寸几乎没有影响, 仅增加 Ag 粒子的沉积量, 并且掺杂后光生电流明显提高, 沉积 15 min 时可达最大值 280 μA/cm<sup>2</sup>, 沉积时间进一步增加, 光生电流反而明显下降, 可能是因为过多 Ag 沉积在纳米管管口并形成了堵塞, 不利于电子传输。

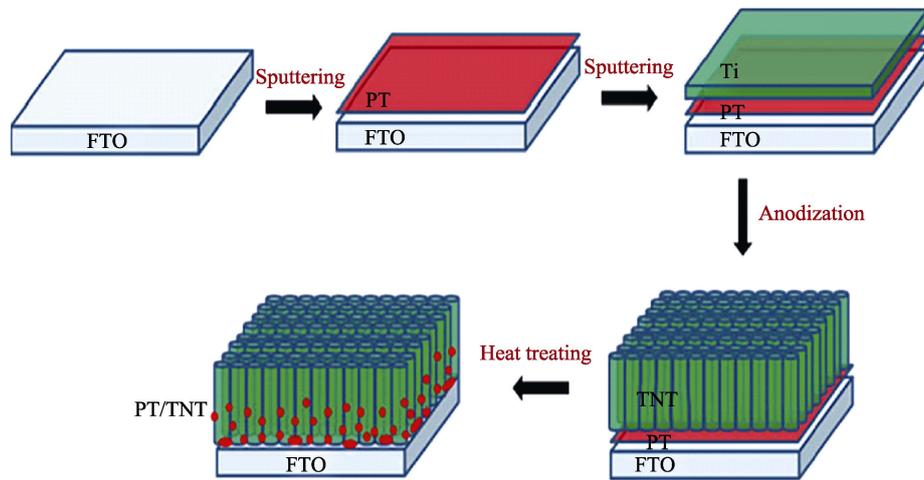


图 2 FTO 表面 Pt/TiO<sub>2</sub> 阵列薄膜制备原理示意图<sup>[42]</sup>

Fig.2 Illustrations of preparation of Pt/TNT film on the FTO glass substrate<sup>[42]</sup>

由于钌可在较高的水分压以及其他含氧气体环境下工作, 所以在水工方面有着独特的优势, 故在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上沉积钌的研究也就应运而生。钌沉积的位置分为 TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面和内部<sup>[44]</sup>, 而沉积位置对光生阴极保护效果影响巨大。李一平等<sup>[45]</sup>研究了钌的沉积量对 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光学带隙能的影响, 通过对比 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管、Ru 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管以及 B/Ru 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 发现 B、Ru 共掺杂时能在 TiO<sub>2</sub> 纳米管管口附着更多的 Ru, 但光响应效果和原来的 TiO<sub>2</sub> 纳米管相比几乎不变, 分析认为是由于大量 RuO 的存在, 使 TiO<sub>2</sub> 表面形成了更多的电子-空穴复合中心, 反而不利于光生阴极保护效果, 至于 Ru 掺杂量的改变对 TiO<sub>2</sub> 光阴极保护效果的影响并未研究。

从现有研究发现, 贵金属的沉积量对 TiO<sub>2</sub> 光生阴极保护性能有明显影响, 随着沉积量的提高, TiO<sub>2</sub> 纳米管的光生阴极保护效果首先明显提高, 当沉积量达到一定程度时, 光生电流反而开始下降, 其原因主要有: (1) 过多的贵金属会沉积在纳米管管口, 导致电子传输通道堵塞。(2) 部分贵金属可与 O 形成氧化物, 过多加入贵金属使得形成的氧化物增多, 从而导致 TiO<sub>2</sub> 表面存在较多的复合中心。

### 3.5 石墨烯复合改性

石墨烯的理论比表面积高达 2600 m<sup>2</sup>/g, 具有突出

的导热性能 (3000 W/(m·K)) 和力学性能 (1060 GPa), 在室温下具有较高的电子迁移率 (15 000 cm<sup>2</sup>/(V·s))。由于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<sub>2</sub> 材料自身的不足。石墨烯的加入可以使 TiO<sub>2</sub> 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<sup>[46]</sup>。对不同碳材料复合改性的研究显示, 石墨烯复合 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的光电流密度是碳纳米管复合 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的 4 倍<sup>[47]</sup>。因此, 利用石墨烯与 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行复合, 成为国内外研究的重点。

程修文等<sup>[48]</sup>研究了石墨烯薄膜对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光生阴极保护效果的影响, 实验发现, 当阳极沉积电压为 +0.8 V、沉积时间为 10 min 时, 复合薄膜对甲基蓝的降解效果最佳。模拟太阳光光照 120 min 时, 对甲基蓝的降解率可达 65.9%, 是纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极的 1.35 倍, 通过紫外-可见漫散射光谱, 发现石墨烯薄膜修饰显著提高了 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极的光吸收性能, 增强了光生阴极保护效果, 但是过高的沉积电压会使得过厚的石墨烯薄膜覆盖在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面, 严重影响了其对光的吸收, 从而导致产生的光生电子-空穴对减少, 不利于阴极保护效果。曹艳敏等<sup>[49]</sup>利用水热法制备了 TiO<sub>2</sub> 与氧化石墨烯的复合纳米管, 在证明了氧化石墨烯对 TiO<sub>2</sub> 的光生阴极保护性能有明显提高的同时, 发现随着氧化石墨烯复合含量的增

大, 复合纳米管的光生阴极保护效果先提高再降低, 在氧化石墨烯溶液用量为 2 mL 时, 复合纳米管的光生阴极保护效果最佳, 他们认为这是由于石墨烯加入量过多时会与  $\text{TiO}_2$  纳米管结合, 使得纳米管表面部分光催化反应活性位被其所覆盖, 因此光生阴极保护效果受到影响。

Noothongkaew 等<sup>[50]</sup>重点研究了光电流的变化, 发现在紫外光照射下, 石墨烯薄膜/ $\text{TiO}_2$  纳米管复合后产生的光电流比原来的  $\text{TiO}_2$  纳米管提高了 10 倍, 达到了 1.0  $\mu\text{A}$ , 并且具有优异的稳定性和可持续性, 通过分析, 他们认为发生这种变化的原因是复合薄膜拥有更高的载流子迁移率和更少的光电子复合效率。但是石墨烯薄膜/ $\text{TiO}_2$  纳米管复合后的光生阴极保护的持续性并未有明显改善。

石墨烯薄膜的复合改性可以显著提升  $\text{TiO}_2$  纳米管的光电流, 提高光生阴极保护的效果, 但是相关的研究并不是很多, 光生阴极保护的持续性问题没有解决且改性机制也并未完全弄清楚, 还需进一步的研究。

## 4 结论

$\text{TiO}_2$  纳米管阵列由于具有优势明显的光生阴极保护特性, 使其成为国内外研究的热点。为了提高其光生阴极保护效果, 推进其实际工程应用, 近年来研究者们开展了不同体系的  $\text{TiO}_2$ /被保护金属的腐蚀行为研究及  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列光生阴极保护性能改性研究, 并取得了一定进展, 但与实际应用需求相比, 仍存在较大差距。结合目前的研究现状, 仍有较多方面有待深入研究和探索: (1)  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列在金属基体表面的可控制备, 以及阵列与碳钢膜基结合问题; (2) 膜基结合界面层对电子转移的影响; (3) 多种改性研究不系统, 对改性机理理解不深; (4) 从  $\text{TiO}_2$  到金属基体的电子转移需求出发, 构建光生阴极保护策略能带结构模型; (5) 进一步提高  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列光生阴极保护作用, 增强延时效应, 拓宽光响应范围。

### 参考文献:

- [1] YUAN J N, FUJISAWA R, TSUJIKAWA S. Photopotentials of copper coated with  $\text{TiO}_2$  by sol-gel method [J]. *Zairyo-to-Kankyo*, 1994, 43: 433-440.
- [2] YUAN J N, TSUJIKAWA S. Photo-effects of sol-gel derived  $\text{TiO}_2$  coating on carbon steel in alkaline solution [J]. *Zairyo-to-Kankyo*, 1995, 44: 534-542.
- [3] HUANG J S, SHINOHARA T, TSUJIKAWA S. Protection of carbon steel from atmospheric corrosion by  $\text{TiO}_2$  coating [J]. *Zairyo-to-Kankyo*, 1999, 48: 575-582.
- [4] ROY P, BERGER S, SCHMUKI P.  $\text{TiO}_2$  nanotubes: Synthesis and applications[J]. *Angew and techemie international edition*, 2011, 50(13): 2904-2939.
- [5] 柳堤, 江少群, 王刚.  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的制备与改性研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(4): 71-78.  
LIU Di, JIANG Shao-qun, WANG Gang. Study progress on preparation and modification of  $\text{TiO}_2$  nanotube array[J]. *Surface technology*, 2017, 46(4): 71-78.
- [6] 陈琳, 杨苏东, 王传义, 等.  $\text{TiO}_2$  光催化材料及其改性技术研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2013, 29(1): 86-96.  
CHEN Lin, YANG Su-dong, WANG Chuan-yi, et al. Advances in preparation modification of photocatalytic materials made from titanium dioxide[J]. *Ion exchange and adsorption*, 2013, 29(1): 86-96.
- [7] 贺彩红, 王世宏. 不锈钢的腐蚀种类及影响因素[J]. *当代化工*, 2006(1): 40-42.  
HE Cai-hong, WANG Shi-hong. Corrosion type and influence factor of stainless steel[J]. *Contemporary chemical industry*, 2006(1): 40-42.
- [8] 杨瑞成, 毕海娟, 牛绍蕊, 等. 温度和  $\text{Cl}^-$  质量分数对 304 不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2010, 36(5): 5-9.  
YANG Rui-cheng, BI Hai-juan, NIU Shao-rui, et al. Influence of temperature and mass fraction of  $\text{Cl}^-$  on pitting corrosion resistance of 304 stainless steel[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2010, 36(5): 5-9.
- [9] SUN W, WEI N, CUI H, et al. 3D  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  nanosheet/ $\text{TiO}_2$  nanowire arrays and their efficient photocathodic protection for 304 stainless steel[J]. *Applied surface science*, 2018, 434: 1030-1039.
- [10] 刘依, 李红, 钱翌, 等.  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  纳米管阵列对 304 不锈钢的阴极保护效果[J]. *材料保护*, 2014, 47(6): 1-4.  
LIU Yi, LI Hong, QIAN Yi, et al. Photo-generated cathodic protection of 304 stainless steel by  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  nanotube array film[J]. *Journal of materials protection*, 2014, 47(6): 1-4.
- [11] GE S S, ZHANG Q X, WANG X T, et al. Photocathodic protection of 304 stainless steel by  $\text{MnS}/\text{TiO}_2$  nanotube films under simulated solar light[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 283: 172-176.
- [12] WEI Q Y, WANG X T, NING X B, et al. Characteristics and anticorrosion performance of  $\text{WSe}_2/\text{TiO}_2$  nanocomposite materials for 304 stainless steel[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 352: 26-32.
- [13] WEI Q Y, WANG X T, NING X B, et al. Preparation of  $\text{NiSe}_2/\text{TiO}_2$  nanocomposite for photocathodic protection of stainless steel[J]. *Materials letters*, 2016, 185: 443-446.
- [14] 张晋, 朱焱, 陈丹, 等. Q235 碳钢表面纳米  $\text{TiO}_2$  复合膜的耐腐蚀性能[J]. *材料保护*, 2010, 43(5): 9-12.  
ZHANG Jin, ZHU Yan, CHEN Dan, et al. Corrosion resistance of nanometer titanium dioxide composite coating on Q235 carbon steel [J]. *Journal of materials protection*, 2010, 43(5): 9-12.
- [15] LI H, LI Y H, WANG X T, et al. 3D  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  nanosheets/ $\text{TiO}_2$  nanotubes as photoanodes for photocathodic protection of Q235 CS with high efficiency under visible

- light[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 771: 892-899.
- [16] REN J F, QIAN B, LI J, et al. Highly efficient polypyrrole sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube films for photocathodic protection of Q235 carbon steel[J]. *Corrosion science*, 2016, 111: 596-601.
- [17] CUI J, PEI Y. Enhanced photocathodic protection performance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> hetero junction for carbon steel under simulated solar light[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 779: 183-192.
- [18] 王梦晔, 孙岚, 吴奇, 等. Ti 基 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的改性及其光催化降解有机污染物[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(4): 699-708.
- WANG Meng-ye, SUN Lan, WU Qi, et al. Progress on modification and application of Ti based TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in photocatalytic degradation organic pollutants[J]. *Chinese science: Chemistry*, 2011, 41(4): 699-708.
- [19] 李丹丹, 刘中清, 刘旭, 等. Ag 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及光电催化降解氨氮废水[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(7): 1343-1347.
- LI Dan-dan, LIU Zhong-qing, LIU Xu, et al. Preparation of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array and photoelectrocatalytic degradation of ammonia nitrogen wastewater[J]. *Journal of inorganic chemistry*, 2012, 28(7): 1343-1347.
- [20] 范焕新, 李玲, 房辉. 二氧化钛纳米管的制备与光催化活性[J]. *化学研究与应用*, 2012, 24(3): 454-458.
- FAN Huan-xin, LI Ling, FANG Hui. Synthesis and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Chemical research and application*, 2012, 24(3): 454-458.
- [21] 林成钢, 林泽泉, 李静, 等. 钴离子 (Co<sup>2+</sup>) 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光生阴极保护行为[J]. *电化学*, 2011, 17(3): 312-317.
- LINN Cheng-gang, LIN Ze-quan, LI Jing, et al. A study on Co-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photogenerated cathodic protection of stainless steel[J]. *Journal of electrochemistry*, 2011, 17(3): 312-317.
- [22] LADAN M, BASIRUN W J, KAZI S N, et al. Corrosion protection of AISI 1018 steel using Co-doped TiO<sub>2</sub>/polypyrrole nanocomposites in 3.5%NaCl solution[J]. *Materials chemistry and physics*, 2017, 192: 361-373.
- [23] KRAWIEC H, VIGNAL V, LATAKIEWICZ M, et al. Structure and corrosion behaviour of electrodeposited Co-Mo/TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings[J]. *Applied surface science*, 2018, 427: 1124-1134.
- [24] WANG Q, JIN R, ZHANG M, et al. Solvothermal preparation of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhancement in visible light induced photoelectrochemical performance[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2017, 690: 139-144.
- [25] DONG Z, DING D, LI T, et al. Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Applied surface science*, 2018, 443: 321-328.
- [26] LIU J Y, ZHOU P, HAN T L, et al. Ni-encapsulated TiO<sub>2</sub> nanotube array prepared using atomic layer deposition as a high-performance Li-ion battery anode[J]. *Materials letters*, 2018, 219: 12-15.
- [27] PARNICKAA P, MAZIERSKIA P, LISOWSKIB W, et al. A new simple approach to prepare rare-earth metals-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photoactive under visible light: Surface properties and mechanism investigation[J]. *Results in physics*, 2019, 12: 412-423.
- [28] 兰宇卫, 周立亚, 童张法, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备与稀土掺杂改性研究[J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(3): 337-343.
- LAN Yu-wei, ZHOU Li-ya, TONG Zhang-fa, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub> nanotube array and study on rare earth doping modification[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2011, 29(3): 337-343.
- [29] BAEISSA E S. Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2015, 36(5): 698-704.
- [30] SZKODA M, SIUZDAK K, LISOWSKA-OLEKSIK A, et al. Facile preparation of extremely photoactive boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays[J]. *Electrochemistry communications*, 2015, 60: 212-215.
- [31] 宋娟娟. 修饰与改性钛氧纳米管的制备及催化性能研究[D]. 天津: 南开大学, 2013.
- SONG Juan-juan. Preparation and catalytic performance of modified TiO<sub>2</sub> nanotubes[D]. Tianjin: Nankai University, 2013.
- [32] 薛琴, 管玉江, 王子波, 等. N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及可见光光催化性能研究[J]. *化学学报*, 2010, 68(16): 1603-1608.
- XUE Qin, GUAN Yu-jiang, WANG Zi-bo, et al. Preparation of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and its visible light responsive photocatalytic properties[J]. *Acta chimica sinica*, 2010, 68(16): 1603-1608.
- [33] XU J, AO Y, CHEN M, et al. Photoelectrochemical property and photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. *Applied surface science*, 2010, 256(13): 4397-4401.
- [34] 李海莹, 刘峥, 李庆伟, 等. Ni、S 单掺杂及共掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及光生阴极保护性能研究[J]. *功能材料*, 2017, 48(11): 11113-11120.
- LI Hai-ying, LIU Zheng, LI Qing-wei, et al. Preparation of Ni, S single doped and codoped TiO<sub>2</sub> thin films and study on the protective properties of the photo cathode[J]. *Functional materials*, 2017, 48(11): 11113-11120.
- [35] XIAO J, PAN Z, ZHANG B, et al. The research of photocatalytic activity on Si doped TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Materials letters*, 2017, 188: 66-68.
- [36] VIET P V, HUYT H, YOU S J, et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic activity of silicon doped TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Superlattices and microstructures* 2018, 123: 447-455.
- [37] 武佳, 徐浩, 延卫. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备改性及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(s1): 188-194.
- WU Jia, XU Hao, YAN Wei. Fabrication, modification of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their research progress in appli-

- cation[J]. Chemical industry and engineering progress, 2016, 35(s1): 188-194.
- [38] LAI C W, LAUA K S, CHOUB P M, et al. CdSe/TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhanced photoelectrochemical activity under solar illumination: Influence of soaking time in CdSe bath solution[J]. Chemical physics letters, 2019, 714: 6-10.
- [39] WANG X T, WEI Q Y, ZHANG L, et al. CdTe/TiO<sub>2</sub> nanocomposite material for photogenerated cathodic protection of 304 stainless steel[J]. Materials science and engineering: B, 2016, 208: 22-28.
- [40] ZHANG J J, ZIA U R, ZHENG Y B, et al. Nanoflower like SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotubes composite photoelectrode for efficient photocathodic protection of 304 stainless steel[J]. Applied surface science, 2018, 457: 516-521.
- [41] BU Y Y, CHEN Z Y, AO J P, et al. Study of the photoelectrochemical cathodic protection mechanism for steel based on the SrTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 731: 1214-1224.
- [42] WANG H, LIANG W, ZHANG W, et al. Preparation and photoelectric properties of Pt/TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes by a pre-doping method[J]. Thin solid films, 2018, 653: 101-106.
- [43] 于濂清, 张志萍, 周小岩, 等. Ag 改性 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电化学性能研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015(3): 183-187.  
YU Lian-qing, ZHANG Zhi-ping, ZHOU Xiao-yan, et al. Photoelectrochemical properties of Ag-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. Journal of China University of Petroleum(natural science edition), 2015(3): 183-187.
- [44] YANG X, WANG W, WU L, et al. Effect of confinement of TiO<sub>2</sub> nanotubes over the Ru nanoparticles on fischer-tropschsynthesis[J]. Applied catalysis A: General, 2016, 526: 45-52.
- [45] 李一平. 硼、钨的改性方式对 TiO<sub>2</sub> 纳米管光催化性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2018, 54(10): 11-16.  
LI Yi-ping. Effect of boron and ruthenium modifying methods on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. Chinese ceramics, 2018, 54(10): 11-16.
- [46] TIAN H W, SHEN K, HU X Y, et al. N, S co-doped graphene quantum dots-graphene-TiO<sub>2</sub> nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 691: 369-377.
- [47] QIAN B, DAI H, TANG S, et al. Enhanced photocathodic protection performance of graphene quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for 304 stainless steel[J]. Optics, 2019, 178: 128-134.
- [48] 程修文, 刘惠玲, 王璞, 等. 石墨烯薄膜修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极制备及性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(6): 30-33.  
CHENG Xiu-wen, LIU Hui-ling, WANG Pu, et al. Preparation and performance of graphene film decorated TiO<sub>2</sub> nano-tubes photoelectrode[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46(6): 30-33.
- [49] 曹艳敏, 张华荣, 马兴平, 等. TiO<sub>2</sub>/氧化石墨烯复合纳米管的制备与光催化性能[J]. 功能材料, 2015, 46(s2): 155-159.  
CAO Yan-min, ZHANG Hua-rong, MA Xing-ping, et al. Preparation and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/grapheme oxide composite nanotubes[J]. Functional materials, 2015, 46(s2): 155-159.
- [50] NOOTHONGKAEW S, THUMTHAN O, AN K S. Minimal layer graphene/TiO<sub>2</sub> nanotube membranes used for enhancement of UV photodetectors[J]. Materials letters, 2018, 218: 274-279.

(上接第 283 页)

- [15] LIU D, LI T, LIANG D. Incorporating logistic regression to decision-theoretic rough sets for classifications[J]. Int j approx reason, 2014, 55: 197-210.
- [16] VALOR A, CALEYO F, HALLEN J M, et al. Reliability assessment of buried pipelines based on different corrosion rate models[J]. Corros sci, 2013, 66: 78-87.
- [17] 封子艳, 南蓓蓓, 杨志刚, 等. 不同尺寸双腐蚀缺陷管道剩余强度研究[J]. 油气田环境保护, 2015, 25(3): 4-8.  
FENG Zi-yan, NAN Bei-bei, YANG Zhi-gang, et al. Residual strength of pipeline with dual corrosion defects with different sizes[J]. Oil and gas field environmental protection, 2015, 25(3): 4-8.
- [18] 刘啸奔, 张宏, 唐凯, 等. 基于有限元的含凹陷 X60 管道极限压力研究[C]// 2013 中国国际管道会议论文集. 北京: 北京科技大学腐蚀与防护中心, 2013.  
LIU Xiao-ben, ZHANG Hong, TANG Kai, et al. Finite element based research on the ultimate pressure of sunken X69 pipeline [C]// China international Pipeline Conference 2013. Beijing: The Corrosion and Protection Center, University of Science & Technology Beijing, 2013.
- [19] 张日向, 顾孜昌, 姜萌. 考虑双腐蚀缺陷影响的内压钢管有限元分析[J]. 钢结构, 2010, 25(2): 79-81.  
ZHANG Ri-xiang, GU Zi-chang, JIANG Meng. Finite element analysis on inside pressure pipeline with double corrosion defects[J]. Steel structure, 2010, 25(2): 79-81.
- [20] 王勇, 李洋, 孙世斌, 等. 腐蚀缺陷管道剩余强度 ANSYS 有限元模拟可行性研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2014(3): 12-16.  
WANG Yong, LI Yang, SUN Shi-bin, et al. Feasibility of finite element analysis on residual strength of pipeline with corrosion defects[J]. Ordnance material science and engineering, 2014(3): 12-16.