

金属光电化学阴极保护材料及其防腐功能化实现研究进展

张雪菲, 李梦雅, 孔龙飞, 王猛, 闫璐, 肖凤娟

(石家庄铁道大学 a.材料科学与工程学院 b.河北省交通工程与环境协同发展新材料重点实验室, 石家庄 050043)

摘要: 与传统的腐蚀保护方法相比, 光电化学阴极保护是一种节能、环保、经济的腐蚀防护技术。该技术的关键特征是, 利用光电化学阴极保护材料在光照条件下产生光生电子, 而光生电子以电势差作为驱动力转移到金属上, 并富集在金属表面, 导致金属的电位负移, 从而实现对金属的强制保护。总结了近年来国内外光电化学阴极保护材料的制备方法与性能特点, 针对目前 TiO_2 薄膜材料存在的问题, 阐述了通过形貌调控、元素掺杂、半导体复合、异质结构成、材料耦合等方式, 提升光电化学阴极保护性能的策略和技术。概括了非 TiO_2 类光电化学阴极保护纳米材料的性能及应用, 主要有 ZnO 、 SrTiO_3 、 In_2O_3 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、铋基金属氧化物等半导体材料。明确了近年来光电化学阴极保护材料防腐功能化实现的途径和方法, 包括光阳极法和直接涂敷法, 并比较了二者之间的优缺点。最后, 提出了金属光电化学阴极保护材料及防腐功能化研究的发展趋势及存在的问题。

关键词: 光电化学阴极保护; 纳米薄膜材料; 半导体异质结; 光生电子; 光阳极电极; 防腐涂层

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0128-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.011

Research Progress in Metal Photoelectrochemical Cathodic Protection Materials and Its Anticorrosion Function Realization

ZHANG Xue-fei, LI Meng-ya, KONG Long-fei, WANG Meng, YAN Lu, XIAO Feng-juan

(a.School of Material Science and Engineering, b.Key Laboratory of Advanced Materials for Transportation Engineering and Environment Coordinated Development of Hebei Province, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

ABSTRACT: Photoelectrochemical cathodic protection is an energy-saving, environmentally friendly and economical corrosion

收稿日期: 2020-09-29; 修订日期: 2021-02-08

Received: 2020-09-29; **Revised:** 2021-02-08

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (B2014210014); 河北省重点研发计划项目 (18273702D); 石家庄铁道大学大学生创新创业训练项目

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (B2014210014), Hebei Province Key Research and Development Project (18273702D), Shijiazhuang Tiedao University College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Project

作者简介: 张雪菲 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光电化学阴极保护。

Biography: ZHANG Xue-fei (1997—), Female, Master, Research focus: photochemical cathodic protection.

通讯作者: 肖凤娟 (1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为绿色金属防腐材料、环境净化材料、橡塑工程防护材料性能增强关键技术。邮箱: xjf66@126.com

Corresponding author: XIAO Feng-juan (1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: green metal anticorrosive material, environmental decontamination material, key technologies for enhancing the performance of rubber and plastic engineering protective materials. E-mail: xjf66@126.com

引文格式: 张雪菲, 李梦雅, 孔龙飞, 等. 金属光电化学阴极保护材料及其防腐功能化实现研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 128-140.
ZHANG Xue-fei, LI Meng-ya, KONG Long-fei, et al. Research progress in metal photoelectrochemical cathodic protection materials and its anticorrosion function realization[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 128-140.

protection technology in comparison with traditional corrosion protection methods. In this technology, the photoelectrochemical cathodic protection materials are purposed to generate photogenerated electrons under visible light illumination. The photogenerated electrons are transferred to the metal with the driving force of the potential difference, which is enriched on the metal surface to enable a negative shift of the metal's potential, thereby realizing the forced protection of the metal. This paper summarizes the preparation methods and performance characteristics of photoelectrochemical cathodic protection materials at home and abroad in recent years. It also describes the strategies and technologies of improving photoelectrochemical cathodic protection performance, including morphology control, element doping, semiconductor recombination, heterostructure formation, and material coupling, which can resolve the current problems of TiO_2 film materials. Then, the performance and application of non- TiO_2 photoelectrochemical cathodic protection nanomaterials are summarized, such as ZnO , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, and Bi-based metal oxides. The approaches that realizing the anticorrosion function realization of photoelectrochemical cathodic protection materials are clarified in recent years, including photoanode method and direct coating method. Meanwhile, the advantages and disadvantages of them are compared. Based on the previous reports, the development tendency, the problems about metal photoelectrochemical cathodic protection materials and anticorrosion function realization are proposed.

KEY WORDS: photoelectrochemical cathodic protection; nano-film materials; semiconductor heterojunctions; photogenerated electrons; photoanode electrodes; anticorrosive coating

金属腐蚀会导致地球资源浪费,甚至会造成金属管道气体泄漏、爆炸等事故,对金属腐蚀的防护一直是各国极为重视和关注的问题。传统腐蚀防护技术可以分为屏障保护和电化学保护。单纯的涂层物理屏障不可避免地存在长期使用的失效问题。电化学保护包括牺牲阳极和外加电流的阴极保护方法,但此方法存在电能浪费和牺牲阳极损耗等不足。光电化学阴极保护因其绿色、节能、经济,受到学者的广泛关注。其原理是将光电阴极保护材料涂敷在被保护金属表面,或作为光阳极通过导线与被保护金属相连,当具有大于光电阴极保护材料带隙能量的光照射时,其价带中的电子吸收光子,并被激发到导带形成光生电子(e^-),而价带中由于缺失电子而产生光生空穴(h^+)。光生电子转移并富集在被保护金属表面,促使金属发生阴极极化而达到强制抑制金属腐蚀的目的,光生空穴则转移到光电阴极保护材料/溶液界面,与溶液中的还原性物质发生反应(如图 1 所示)^[1-2]。与传统阴极

保护技术相比,光电化学阴极保护不需要牺牲阳极材料,同时也不需要外加电流使金属阴极极化,它利用太阳光作为清洁能源为金属提供可持续的防腐保护措施,是真正意义上的节能环保技术,具有广泛的开发潜力和应用前景。将光电阴极保护材料制成光阳极电极和防腐涂层是实施光电阴极防护的主要途径。本文将从光电化学阴极保护材料的制备与性能、光电阴极防护和光电阴极防腐涂层三个角度,阐述近年来国内外光电阴极保护材料及其防腐功能化实现的最新研究进展、存在的问题和发展趋势。

1 光电化学阴极保护材料

1.1 二氧化钛及其改性纳米材料在光电化学阴极保护中的性能研究

1.1.1 形貌调控改善纯 TiO_2 光电化学阴极保护性能

纳米 TiO_2 由于具有特殊的光电效应和化学稳定性,最先被应用于金属光电化学阴极保护领域中。但 TiO_2 禁带宽度较宽($E_g=3.2\text{ eV}$),不能直接利用可见光,且光生电子和空穴(e^-/h^+)容易复合,无法储存电子,在夜晚和阴雨天不能用于金属防护,所以国内外学者对 TiO_2 进行了形貌调控,以期实现 TiO_2 对金属腐蚀的光电化学阴极保护。其中的一维 TiO_2 阵列薄膜(包括纳米管(TNTs)^[3]、纳米线和纳米棒(TNRs)薄膜^[4])的光电化学阴极保护性能明显优于 TiO_2 纳米颗粒。这是由于一维 TiO_2 阵列膜电子沿一维方向有序传输,这种传输方式利于减少光生电子和空穴的复合^[5],加之比表面积大,受光面积增加,对光子的捕获能力较强,促使一维 TiO_2 阵列膜的光电化学阴极保护性能显著提高^[6]。Li 等^[7]通过阳极氧化法在钛箔表面制备了 TiO_2 纳米管阵列,在阵列中纳

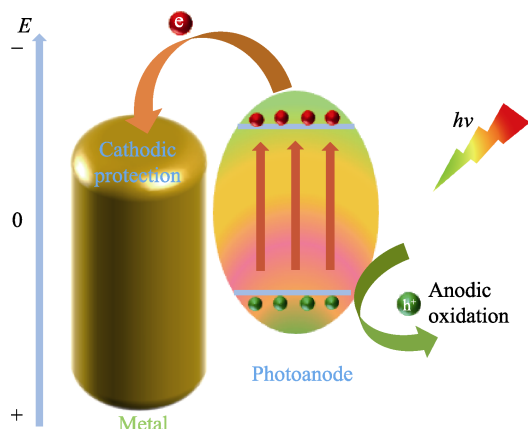


图 1 光电化学阴极保护原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the principle of photoelectrochemical cathodic protection

米管紧密堆积,并在顶部覆盖一层纳米多孔膜,如图2所示。这种膜受光面积大,产生光电子能力较强,因而具有较高的阴极保护效果。白光照射下,结合有TiO₂纳米管阵列的304不锈钢(304 SS)的电极电位负移值不小于354 mV。

Zuo 等^[8]采用水热技术制备了花状、棒状和球状纳米结构的TiO₂薄膜,如图3所示。在紫外光照射

下,与304 SS连接时,花状薄膜具有最高的光电流响应(0.75 mA/cm^2)及最小的电荷转移电阻($1.2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$),表明其具有最优的光电化学阴极保护效果。这是由于具有大量空隙的花状结构有利于多次反射,从而提高光的散射和捕获效率(图3b)。值得注意的是,花状TiO₂是通过水热法制备的,这种方法更适合大规模生产和工业化。

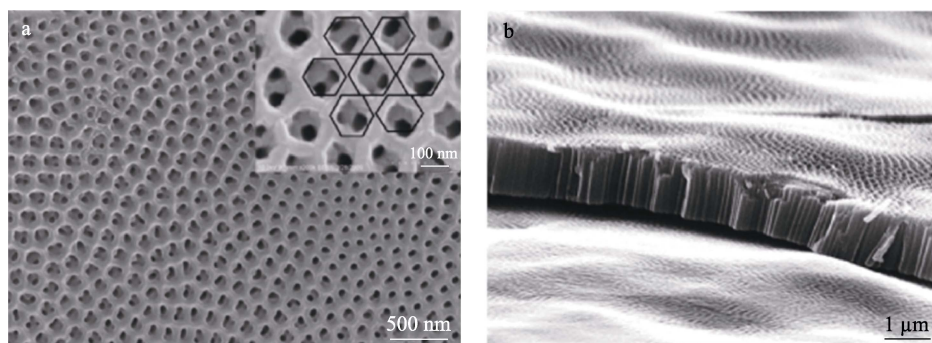


图2 TiO₂纳米管阵列及其形成的纳米多孔膜的SEM图^[7]
Fig.2 SEM image of TiO₂ nanotube array and the formed nanoporous film^[7]

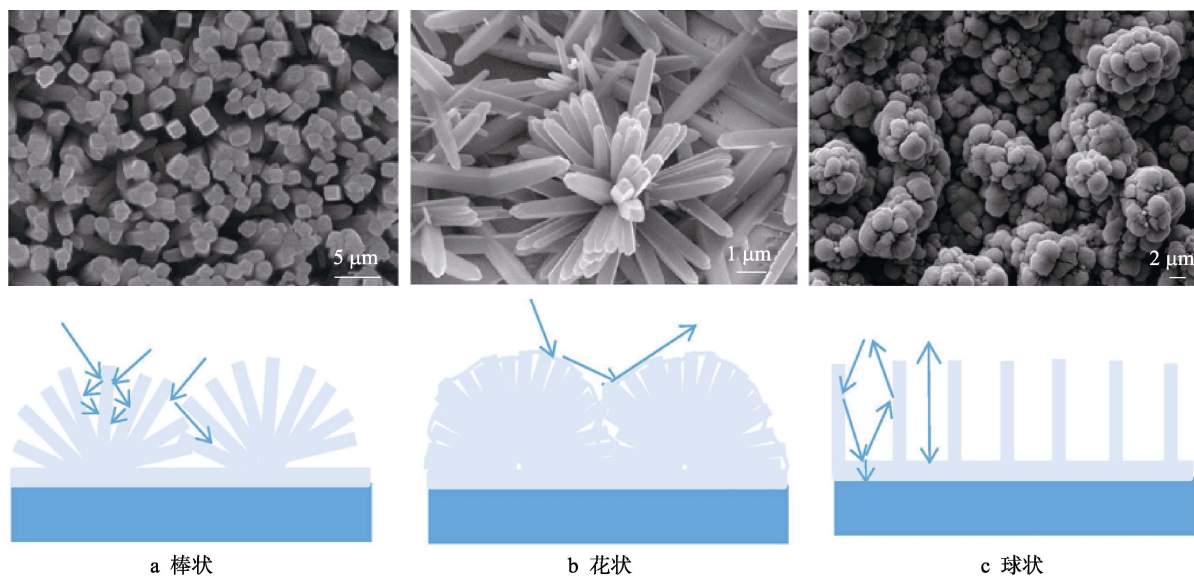


图3 不同形貌TiO₂薄膜的SEM图及三种纳米结构对应的紫外线入射光通道示意图^[8]

Fig.3 SEM images of TiO₂ films with different morphologies and schematic diagrams of the UV incident light channels corresponding to the three nanostructures^[8]: a) rod-shaped; b) flower-shaped; c) spherical

随后的研究发现^[9],只有控制光生电子向金属基底快速转移,进而使光生空穴快速消耗,才可以充分提升材料的阴极保护性能。但是,光电薄膜材料中光生载流子从产生、转移到反应的过程中存在严重复合和损失,因此可以通过金属、非金属掺杂,等离子共振,半导体异质结或与导电聚合物复合等手段,为光生电子向金属基底的迁移提供快速通道,减少传输过程中光生电子的湮灭^[10]。

1.1.2 金属、非金属掺杂改善TiO₂光电化学阴极保护性能

将金属元素引入TiO₂中形成晶格缺陷,缺陷中

的棱角和缝隙可以提高光生载流子的分离效率^[11];金属元素的引入还可以在TiO₂禁带中形成杂质能级,增加半导体对可见光的吸收^[12]。而非金属元素的引入可以替代TiO₂中的氧离子,减小禁带宽度增加对可见光的利用率^[13]。目前光电化学阴极保护的掺杂包括金属元素Ni^[14]、Co^[15]、Fe^[16]、Cr^[17]、Ce^[18]、La^[19]、Mo^[20]、Zn^[21],及非金属元素N^[22]、S^[23]、C^[24-25]、Si^[26]等。金属与非金属元素的掺杂提高了TiO₂对可见光的利用率,改善了TiO₂的光电化学阴极保护性能。Liu 等^[16]采用液相沉积法(LPD)制备了Fe掺杂TiO₂薄膜(Fe-TiO₂),通过紫外可见漫反射光谱和

光电流谱观察到 Ti13Fe 薄膜在可见光区域表现出更强的光电流响应(图 4a、b), 甚至在黑暗条件下, 也可以对 304 SS 维持超过 12 h 的腐蚀防护(图 4c)。Qiao 等^[21]通过溶胶-凝胶法制备了 Zn 掺杂的 TiO₂ (Zn-TiO₂) 薄膜, Zn-TiO₂ 薄膜的开路电位 (-710 mV) 比纯 TiO₂ (-450 mV) 低 260 mV, 证明 Zn 掺杂可有效改善 TiO₂ 的光电化学防腐性能。Asahi 等^[22]报道了 N 掺杂的 TiO₂ 纳米结构, N 可以取代 TiO₂ 晶格中的氧, 使 TiO₂ 禁带宽度降低, 吸收边缘移到可见光区而展示良好的光电性能。自此, TiO₂ 的非金属掺杂受到了广泛关注。

Arman 等^[23]通过溶胶-凝胶法制备了 S 掺杂的 TiO₂ 薄膜, S²⁻融入 TiO₂ 晶格内部, 10.0% S 掺杂

TiO₂ 即使在黑暗条件下, 也比 TiO₂ 具有更低的开路电位值和更负的腐蚀电位, 使不锈钢处于阴极保护的电位环境中。而且 10.0% S 掺杂 TiO₂ 光电极具有稳定、长期的阴极保护效果, 有望应用于金属腐蚀实际中。为改善 TiO₂ 光吸收转换效率问题, 冯敏等^[27]对一维有序 TiO₂ 纳米棒阵列进行氢化改性, 使用 X 射线衍射谱图(XRD)、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)分析确认获得氢化 TiO₂ 纳米棒(图 5a—d)。产生的 Ti³⁺和氧空位具有优良的光吸收特性, 在可见光区出现强的光吸收, 光电化学测试结果(如图 5e—f)显示, 氢化 TiO₂ 纳米棒光电极的光电流密度可达 2.12 mA/cm², 较纯 TiO₂ 纳米棒阵列提高了 3.5 倍, 与 Q235 碳钢(Q235 CS)偶联, 其电极电位显著低于碳钢的自腐

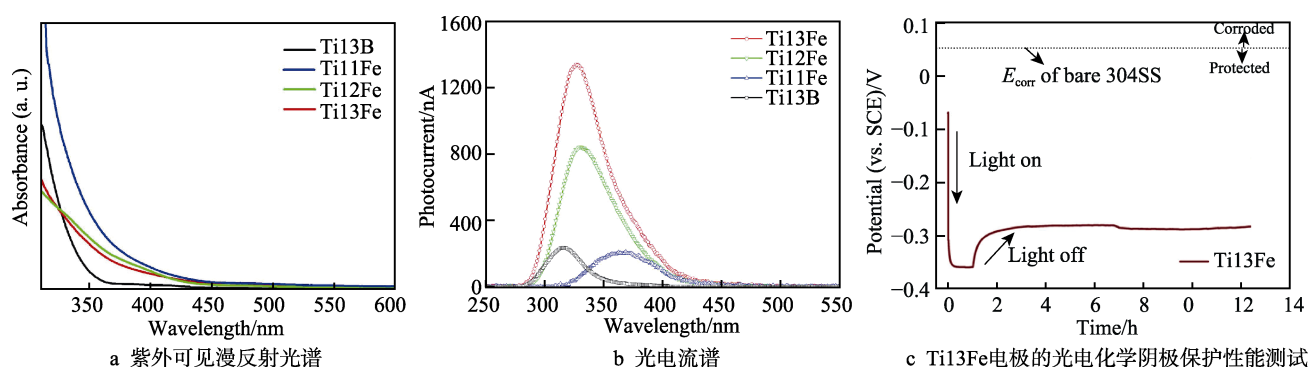


图 4 TiO₂ 和 Fe-TiO₂ 薄膜的光吸收性能和光电化学阴极保护性能表征^[16]

Fig.4 Characterization of light absorption and photoelectrochemical cathodic protection performance of TiO₂ and Fe-TiO₂ thin films^[16]: a) UV-Vis diffuse reflectance spectrum; b) photocurrent spectrum of TiO₂ and Fe-TiO₂ thin films; c) photoelectrochemical cathodic protection performance test of Ti13Fe electrode

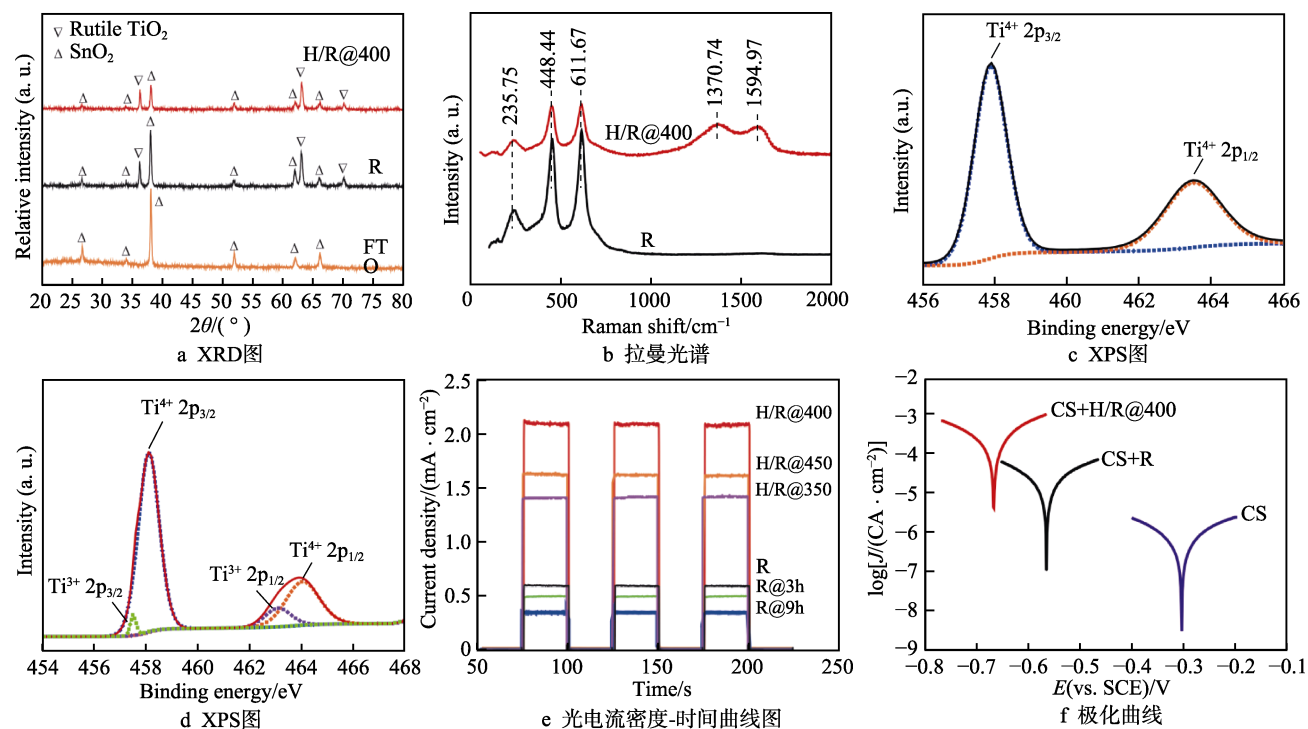


图 5 氢化 TiO₂ 薄膜和纯 TiO₂ 薄膜的分子结构和光电化学阴极保护性能表征^[27]

Fig.5 Characterization of molecular structure and photoelectrochemical cathodic protection performance of hydrogenated TiO₂ film and pure TiO₂ film^[27]: a) XRD pattern; b) Raman spectrum; c,d) XPS pattern; e) photocurrent density vs. time plots; f) polarization curves

蚀电位 (-0.31 V(vs. SCE))。此外, 氢化 TiO_2 纳米棒在无光状态下可维持 8 h 的阴极保护效果, 表明氢化改性后, TiO_2 纳米棒的腐蚀防护效率显著增强。

在 TiO_2 表面沉积贵金属纳米粒子是一种有效提高光电化学阴极保护性能的手段, 贵金属具有低的费米能级, TiO_2 导带上的光生电子在能级差的驱动下可以转移到贵金属表面, 形成肖特基势垒^[28], 从而减弱了光生电子和空穴的复合; 此外贵金属在光照条件下, 可以通过表面等离子共振效应^[29], 在 TiO_2 表面产生热电子注入以提高 TiO_2 的量子产率, 增加对可见光的吸收和利用。最新研究对 TiO_2 表面改性的贵金属有 Ag、Au、Pt、Pd 等。Wang 等^[30]通过预掺杂方法在氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃上制备了 Pt/TiO_2 阵列薄膜, 掺杂后的光生电流密度达到了约 $3.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是未掺杂纳米管薄膜的 2 倍, 该过程中光电化学阴极保护机理如图 6 所示。李红等^[31]研究了高稳定性的 Ag 与储能材料 SnO_2 共敏化的 TiO_2 纳米材料, 使 TiO_2 对光的吸收移至可见光波段, 光生载流子分离效率大大提高, 与 304 SS 的偶联电位达到 -990 mV(vs. SCE), 且在暗态下仍有稳定持续的保护效果。 Ag^+ 浓度影响复合物的光电化学阴极保护性能。结果表明, 贵金属沉积简单易操作对设备要求低, 但贵金属价格昂贵不适合大量掺杂应用。

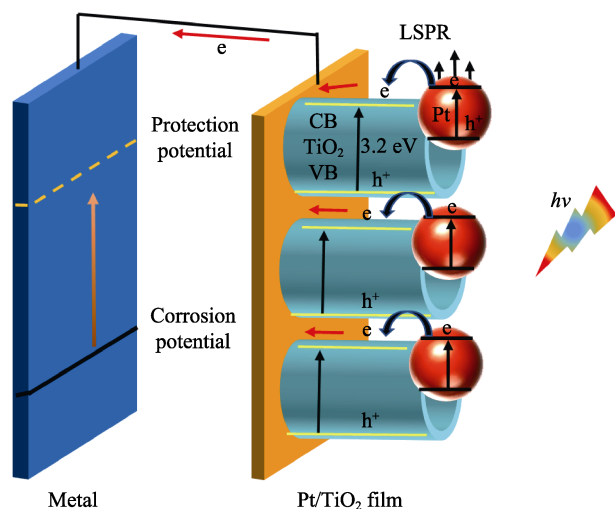


图6 Pt/TiO_2 纳米管阵列的光电化学阴极保护机理示意图^[30]
Fig.6 Schematic diagram of the photoelectrochemical cathodic protection mechanism of Pt/TiO_2 nanotube arrays^[30]

1.1.3 与半导体复合或形成异质结改善 TiO_2 光电化学阴极保护性能

半导体复合是利用窄带隙的半导体与 TiO_2 复合, 不仅使 TiO_2 吸收可见光, 而且半导体之间通过能带的交叠形成异质结, 可以降低光生电子空穴对 (e/h^+) 的复合, 提高光生载流子的分离效率^[32]。半导体的能带结构不仅与 TiO_2 有较好的匹配, 且价带和导带均低于 TiO_2 , 就能够实现光生 e/h^+ 的有效分离。近 5 年报道的异质结系统有 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ^[33-34]、 $\text{Bi}_2\text{X}_3/\text{TiO}_2$

(X 是 S 或 O)^[35-36]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[37]、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ^[38]、 WO_3/TiO_2 ^[39-40]、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ ^[41]、 $\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ ^[42]、 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ ^[43]、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ ^[44]、 TiO_2/ZnO ^[45]、 $\text{MgTi}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ^[46]等, 研究发现上述异质结薄膜的光电化学阴极保护效率均比 TiO_2 薄膜有显著提高。2019 年, Nan 等^[42]通过水热法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料, 利用 Ni_3S_2 较窄的带隙, 在可见光照射下, 与 $\text{TiO}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 偶联的 304 SS 的电势明显低于 TiO_2 , 使 304 SS 偶联的电势明显低于自腐蚀电势。不同 Ni_3S_2 掺杂量的 $\text{TiO}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 偶联的电极的暗光电流密度为 $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 而光照时, $\text{TiO}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ (NSTs, 其中 NSTs-5.0 代表 Ni_3S_2 在 $\text{TiO}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 中的质量分数为 5.0%) 异质结的电流密度显著增强, 如图 7a、b 所示。由光电流密度与时间关系曲线 $i-t$ 可见, 光电流密度值大小顺序为 $\text{NSTs-5.0} > \text{NSTs-2.5} > \text{NSTs-10.0} > \text{TiO}_2$, 与各自的 OCP 数据一致。以上结果表明, NSTs 比纯 TiO_2 对 304 SS 具有更好的光阴极保护效果, 其中 NSTs-5.0 最适合用于 304 SS 的光阴极保护。

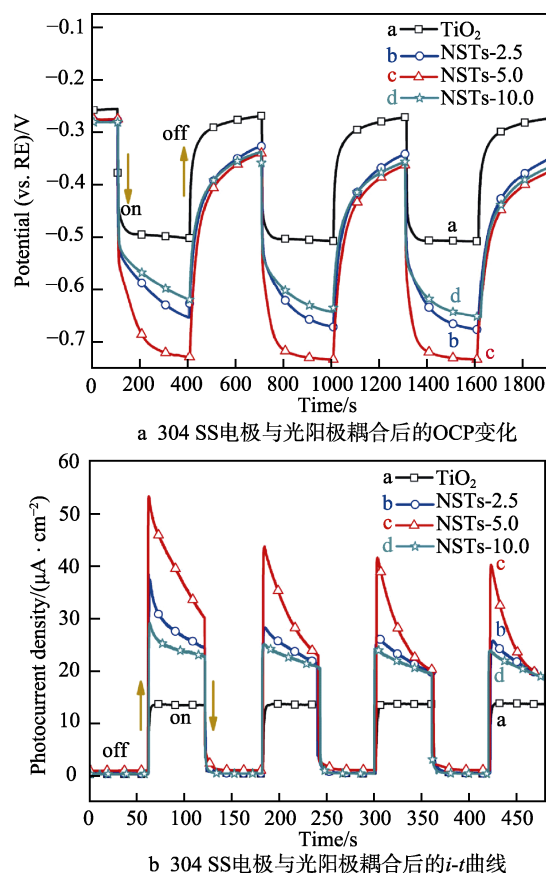


图7 304 SS 与不同光阳极耦合后的 OCP- t 和 $i-t$ 曲线^[42]
Fig.7 OCP- t and $i-t$ curves of 304 SS coupled with different photoanodes^[42]: a) OCP changes of a 304 SS electrode coupled with photoanodes; b) $i-t$ curves of a 304 SS electrode coupled with photoanodes

Li 等^[44]结合水热反应和电化学阳极氧化法在 Ti 箔表面制备了三维 (3D) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管复合材料, 其制备过程和光电化学测试装置如图 8a 所示。

在可见光照射下, 其光电流密度是 TiO_2 的两倍, 达到 400 mA/cm^2 , Q235 CS 的腐蚀电流密度在 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的保护下, 由 $0.039 \mu\text{A/cm}^2$ 上升到 $3.98 \mu\text{A/cm}^2$, 并且由于 ZnIn_2S_4 有存储电子的能力, 熄光后, 阴极保护效果仍能持续数小时, 其光电化学阴极保护机理如图 8b 所示。Guan 等^[36]采用阳极氧化和电沉积法在钛基板上制备了 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列 (NTA) 复合薄膜, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 之间形成 p-n 异质结, 有效地分离了 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜中的光生电子-空穴对, 与纯 TiO_2 NTA 薄膜相比, 该复合薄膜具有更宽的光吸收区域和更高的载流子分离效率。在白光照射下, 复合膜使 403 SS 的电位相对于其腐蚀电位降低了 450 mV, 显示了有效的光电化学阴极保护作用, p-n 异质结构界面的电子迁移过程如图 8c 所示, 当光照射 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTA 复合膜时, 半导体可以产生光生电子-空穴对, 由于 p-n 异质结内部静电的驱动力, 光生电子从 p- $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 导带转移到 n- TiO_2 的导带, 进而转移到金属上, 以提供阴极保护, 类似地, 光生空穴从 n- TiO_2 的价带转移到 p- $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 价带上, 被溶液中的空穴清除剂消耗。最近, 共价有机金属骨

架 (COF) 由于其化学稳定性、可调节的带隙、有序结构和高表面积, 已被广泛用于气体存储、生物传感、催化降解和电池应用中。研究表明, COFs 具有出色的光催化性能。因此, 利用具有结构控制和功能设计能力的 COFs 作为半导体材料, 在光电化学阴极保护中具有广阔的应用前景。Wang 等^[47]首次通过简单的水热法在 TiO_2 纳米管阵列 (NTAs) 上原位生长了高度稳定的 COF (TpBD), 结果表明, 在 TpBD 和 TiO_2 之间形成了直接的 Z 型异质结, TiO_2 导带中的电子和 TpBD 价带中的空穴可以直接重组, 从而导致 TpBD 导带处光电子和 TiO_2 价带处空穴的有效分离, 其电子转移过程如图 8d 所示。测得其与 304 SS 和 Q235 CS 耦合时的光致电位下降, 与 TpBD/ TiO_2 NTA 耦合的 304 SS 的光致电势降为 910 mV, 而与 TiO_2 NTA 耦合的 304 SS 的光致电势降为 290 mV, 相比之下, TpBD/ TiO_2 复合材料可以为 304 SS 提供更好的光电化学阴极保护效果。TpBD/ TiO_2 NTA 复合材料与 Q235 CS 耦合时, 在光照下, 光致电势降为 370 mV, 光致电流密度为 0.16 mA/cm^2 。与 TiO_2 NTA 相比, 此复合材料对 Q235 CS 表现出良好的光电化学阴极保护。

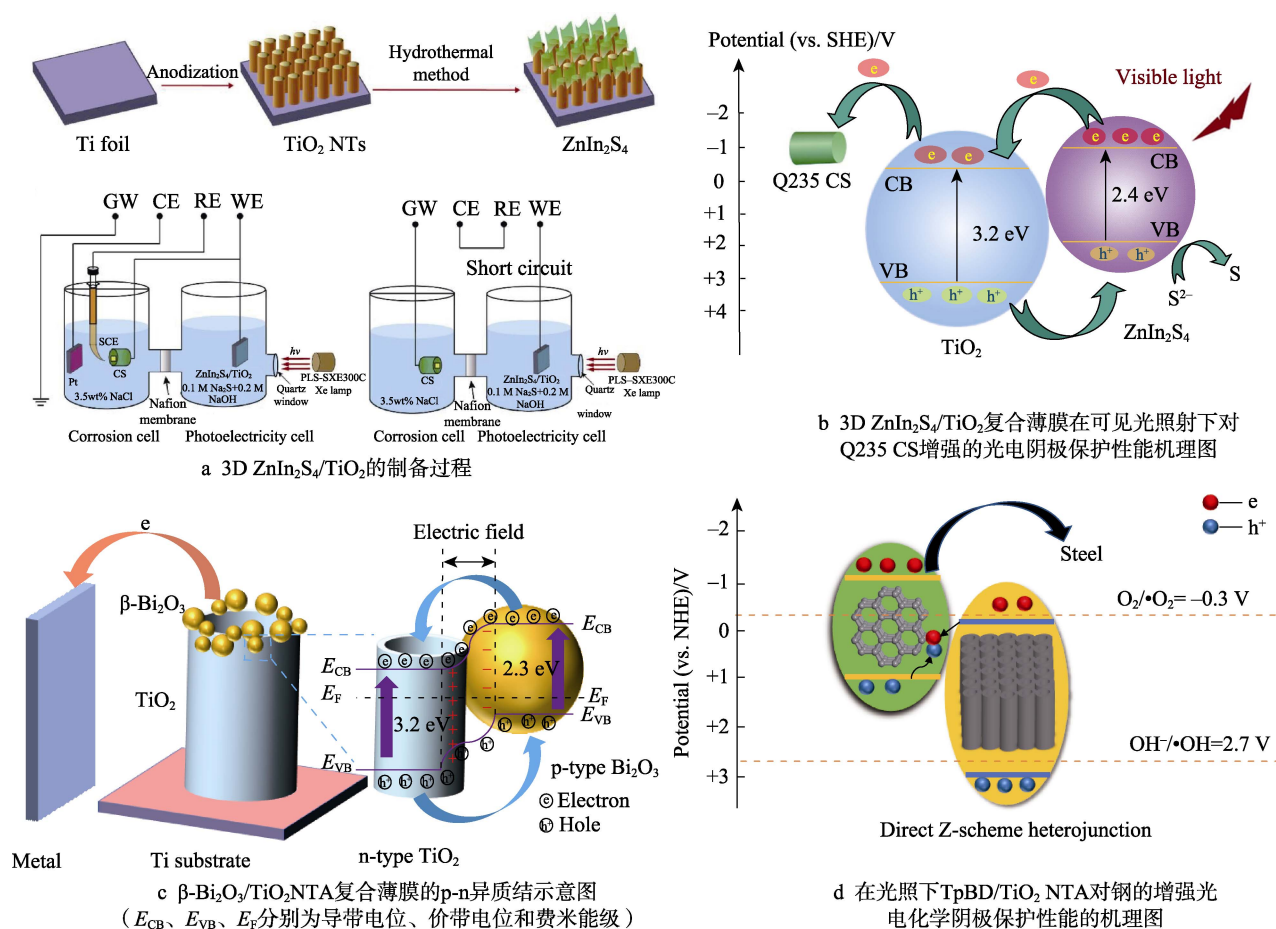


图 8 不同复合薄膜的光电化学阴极保护机理图^[44]

Fig.8 Mechanism diagram for photoelectrochemical cathodic protection of different composite films^[44]: a) preparation process of 3D $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$; b) mechanisms illustration for the enhanced photocathodic protection performance of 3D $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ composite for Q235 CS under visible light illumination; c) schematic illustration $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NTA p-n heterojunction (E_{CB} , E_{VB} , E_{F} are conduction band potential, valence band potential and Fermi level respectively); d) mechanism illustration for the enhanced photocathodic protection performance of the TpBD/ TiO_2 NTAs on steel under illumination

对于异质结结构,在半导体复合材料的界面可能存在不匹配的能带排列和较高的表面态密度,这就导致了在界面发生电荷复合的可能性。因此,优化异质结的界面对于进一步提高光电化学转换效率也是必要的,可以通过构建能带势匹配良好的多元异质结复合材料解决这个问题^[48]。与一种半导体复合相比,多元半导体复合形成的多元异质结体系更有利于光生电子和空穴的分离^[49]。Jiang 等^[48]制备了环保型多元异质结 $\text{AgInSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$ NPs 修饰的 TiO_2 NSA 光阳极。具有许多垂直生长的二维纳米片的 TiO_2 NSAs 可以提供较大的光收集面积以及直接的电子传输路径,这有利于光生电子和空穴的分离。同时,与单个 AgInSe_2 NPs 修饰的 TiO_2 NSA 相比,构造的 TiO_2 NSA/ $\text{AgInSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$ 多元异质结避免了 AgInSe_2 和 TiO_2 之间不匹配的能带排列,并可以进一步提高模拟阳光照射下电荷产生/分离的效率。与 TiO_2 NSA/ AgInSe_2 (7)和 TiO_2 NSA/ In_2Se_3 (3)相比, TiO_2 NSA/ AgInSe_2 (7)/ In_2Se_3 (3)光电阳极具有最大的光致电位降 280 mV 和最大的光生电流密度 $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当其与 316 L 不锈钢耦合时,光致电位降(约 236 mV)也远高于其他光阳极。Guan 等^[50]在 FTO 导电玻璃上制备

了片状 $\text{ZnS-Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 复合膜。在 0.5 mol/L NaCl 溶液中,复合膜可使耦合的 403 SS 电位相对于其腐蚀电位负移 540 mV,显示出有效的光阴极保护。暗态下由于其电荷存储能力,复合膜可连续提供 18 h 的阴极保护。从不同薄膜的 Mott-Schottky 曲线(图 9a)可以看出,纯 WO_3 膜具有较大的正能带,而 $\text{ZnS-Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 具有大的负能带,将 Bi_2S_3 和 TiO_2 引入 WO_3 中之后,形成了逐步的级联能带取向,促进了载流子的分离和转移。逐步的级联能带原理如图 9c 所示,在光照条件下,由于 Bi_2S_3 的带隙较窄(约为 1.3 eV),电子易于被激发并且在 Bi_2S_3 导带中产生大量的光电子。这些光生电子可以很容易地从 Bi_2S_3 导带经由 TiO_2 导带沿着逐步级联能带排列转移到 WO_3 导带,并最终通过 FTO 基板到达耦合的 403 SS 中,使不锈钢处于阴极极化状态而抑制钢的腐蚀。Yang 等^[51]制备了 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-BiVO}_4$ 纳米复合光阳极,外部 BiVO_4 层可增强可见光吸收,产生光电子,内部 WO_3 层充有光电子,并在黑暗中放电。与可见光下的腐蚀电位相比,纳米复合光阳极可将 304 SS 阴极极化 300 mV。在黑暗中,不锈钢也可以在氯化物溶液中阴极极化 130 mV,实现有效的腐蚀防护。

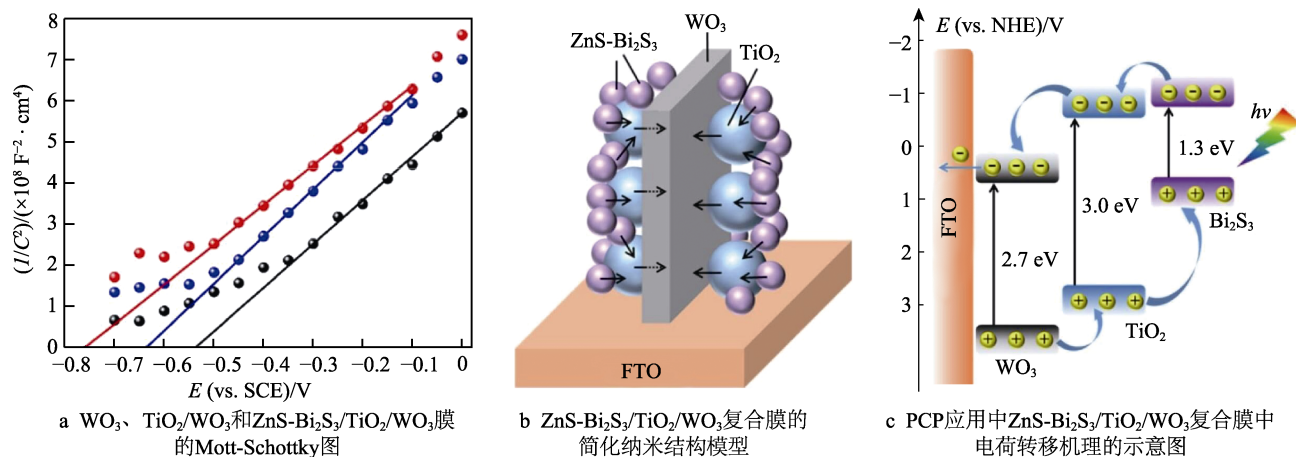


图 9 复合膜的 Mott-Schottky 图以及结构模型和电荷转移机理示意图^[50]

Fig.9 Mott-Schottky plots, structure model and charge transfer mechanism of the composite membrane^[50]: a) Mott-Schottky plots of WO_3 , TiO_2/WO_3 , and $\text{ZnS-Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ films; b) simplified nanostructure model of the $\text{ZnS-Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ composite film; c) schematic illustration of charge-transfer mechanism in the $\text{ZnS-Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ composite film for the PCP application

TiO_2 还可以与聚合物(聚吡咯、聚丙烯酸钠、双硅烷等)等进行复合。Liu 等^[52]通过水热处理和电化学聚合制备了聚吡咯(PPy)/ TiO_2 核壳纳米棒薄膜(PNRS),其可见光吸收能力和 e/h^+ 的分离效率均显著提高,而且基于 PPy 的电池效应,可在暗态下为 304 SS 提供连续保护,与其他已报道制备的薄膜相比,在可见光照射下的 PNRS 薄膜可将耦合的 304 SS 的电势负移至 -640 mV,表现出更有效的阴极保护效果。更重要的是,它可以基于 PPy 的电子池效应,在黑暗中连续为不锈钢提供保护。

1.2 非 TiO_2 类光电化学阴极保护材料的性能研究

随着对光电阴极保护材料研究的深入,非 TiO_2 类光电化学阴极保护材料的性能也引起了广泛关注,目前已经广泛使用的有 ZnO 和 SrTiO_3 等。一些可见光吸收性良好的半导体材料,如 In_2O_3 、类石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 等,均具有良好的光电化学阴极保护潜力。

ZnO 具有良好的光电化学活性^[53],禁带宽度与 TiO_2 相似,但 ZnO 的电荷迁移率比 TiO_2 高,而且易

于制备成纳米棒、纳米带和纳米线等结构材料, 提供较大的表面积, 以增强光电化学反应^[54]。但是, ZnO 的带隙为 3.3 eV^[55], 可见光利用率很低。将 ZnO 与窄带隙的半导体耦合, 以实现对可见光的吸收, 进而改善其光电性能。Kuang 等^[56]通过电化学脉冲沉积将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米层涂覆在 ZnO 纳米棒的表面, 如图 10 所示, 形成了具有高结晶度的 $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 固溶体层包覆的 ZnO 薄膜, 与纯 ZnO 薄膜相比, Zn-Mg-O@ZnO 薄膜可见光吸收能力增加, 其混合电位负移约 200 mV, 抗腐蚀稳定性明显提高。

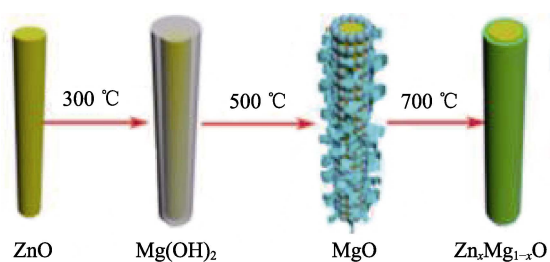


图 10 ZnO 纳米棒上的表面层示意图^[56]

Fig.10 The diagrammatic sketches of the surface layer on ZnO nanorod^[56]

为了解决长时间处于阴雨天气下的基础设施中, 光阳极无法持续提供光电化学阴极保护的问题, 加拿大学者 Cheng 等^[57]通过溶胶-凝胶法和微乳液法制备了具有光电子存储和光电化学阴极保护能力的双层 $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ 纳米复合光电极。SrTiO₃ 具有比 TiO₂ 更负的导带, 易于对金属进行阴极极化, 外层 SrTiO₃ 产生的光电子, 在光照下可对 304 SS 进行光阴极保护; 内层 CeO₂ 可以在光电势下充电, 在没有光照的情况下, 光电极可以把 CeO₂ 层中存储的光电子释放到不锈钢中进行阴极极化, 从而在阴雨天气下持续保持其防腐性能。In₂O₃ 是一种非常重要的半导体材料, 在紫外线和可见光下都具有良好的光电转化活性。陈卓元等^[58]提出通过增加 In₂O₃ 表面的吸附氧 (O_A) 和

氧空位 (V_o) 来降低 In₂O₃ 的禁带宽度, 增强光电化学转化性能的策略。 O_A 浓度增加可以提高 e^-/h^+ 的分离效率。而增大 V_o 的浓度可以使 In₂O₃ 的带隙变窄, 提高 In₂O₃ 的光电化学阴极保护性能。

石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有石墨烯类材料的光电化学特性、吸收光谱范围宽和易于制备的特点, 但 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生电流密度、电子迁移较低和两性半导体特性限制了其在光电化学阴极保护中的应用^[59-60]。为解决上述问题, 陈卓元课题组^[61]调整 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构, 使其在 NaCl 溶液中表现出 n 型半导体性能, 其课题组之前通过双氰胺、KI 和 I₂ 的缩聚反应, 制备了 K 和 I 共掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{K\&I-C}_3\text{N}_4$), 它具有 n 型半导体特性。然而, 使用双氰胺作为前体限制了比表面积, 并且由于 I₂ 的蒸发和添加使制备过程复杂化。最近, 通过简单地烧结尿素和 KI 制备了 n 型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{n-C}_3\text{N}_4$)^[62]。尿素充当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的前体, 而 KI 提供了掺杂原子。元素掺杂不仅极大地调节了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构, 而且改变了它的形态, 共掺杂结构使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度减小, 光吸收阈值红移。扫描开尔文探针 (SKP) 技术可以被用于表征从光电极表面逸出电子的能力, SKP 结果由表面功函数 (WF) 表示, WF 越小, 电子越容易逸出。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{n-C}_3\text{N}_4$ 光电极的表面功函数分别为 4.96、4.83 eV (图 11a、b)。由于碳量子点能够有效提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电导率, 该课题组又制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /碳量子点复合材料, 可为 316 L 不锈钢提供良好的光电化学阴极保护效果^[63]。Zhang 等^[64]发现 316 SS 在与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同质结薄膜 (CN/MT) 光阳极耦合时, CN/MT 的 OCP 低于 316 SS 的 OCP, 表明 CN/MT 可为 316 SS 在黑暗下提供阴极保护。Zheng 等^[65]采用两步水热法合成了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}/\text{ZnS}$ 复合材料, 结果表明, 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, 特别是当 304 SS 与 15% rGO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /ZnS 复合材料耦合时, 其光致电流密度达到 2180 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 比单独使用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 高出约 4 倍。

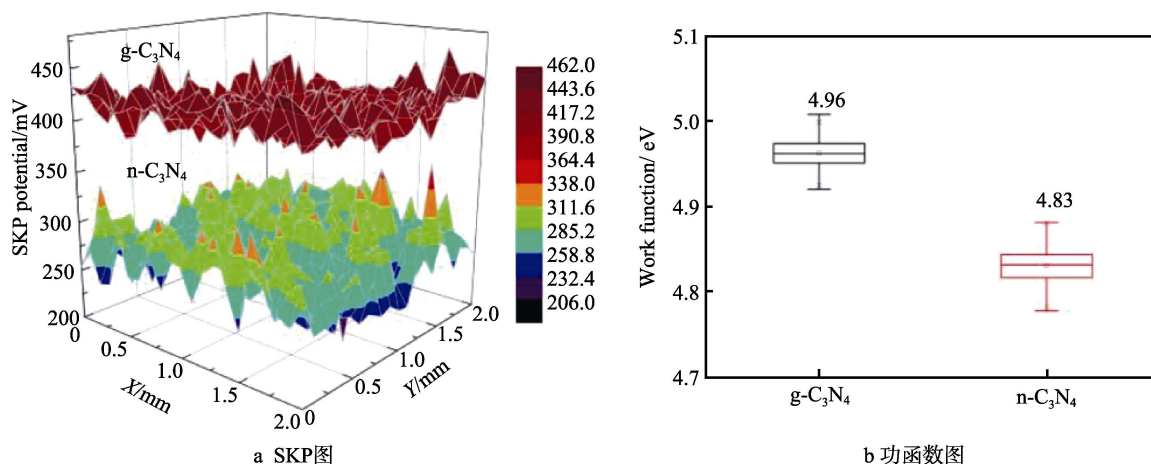


图 11 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{n-C}_3\text{N}_4$ 的 SKP 图和功函数图^[62]

Fig.11 SKP maps (a) and work function (b) of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{n-C}_3\text{N}_4$ ^[62]

2 光电化学阴极保护材料的防腐功能化实现

光电阴极保护为金属的腐蚀防护提供了一种新的技术策略,光电阴极保护材料的防腐功能化实现一般是通过光阳极电极以及防腐涂层两种方式。

2.1 光阳极电极进行阴极保护

光阳极法是将半导体制成光电极器件,并将该光电极作为阳极,被保护金属作为阴极,两者之间通过导线连接,在光照下光阳极产生光生电子,通过导线传输到金属上,使金属阴极大化,从而得到保护。由于半导体材料与金属是分开的,排除了基底金属对光阳极材料制备过程的影响。

制备光阳极的基底材料有很多,如氟掺杂氧化锡 (FTO) 导电玻璃、铟掺杂氧化锡 (ITO) 导电玻璃、Ti 箔等。光阳极的制备方法有溶胶-凝胶法、阳极氧化法、低温水热法、液相沉积法以及它们之间的联用。复合光阳极的光致电位降约为 0.36 V, 大于 TiO_2 (约 0.16 V)。Lu 等^[66]利用阳极氧化方法在钛箔基底表面合成了高度有序的 TiO_2 纳米管薄膜,通过电沉积和连续离子层吸附反应,成功制备了 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{石墨烯}(\text{GR})/\text{TiO}_2$ 光阳极。由于石墨烯良好的电子导电性, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的空穴俘获作用及二者的协同作用,使得 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{GR}/\text{TiO}_2$ 光阳极可以在 3.5%NaCl 溶液中对 304 SS 产生长效的光电化学阴极保护作用。

Hu 等^[35]制备了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 阳极电极,与 403SS 电极分别置于不同的电解质环境中。如图 12 所示,该反应设施分为光电化学池和腐蚀池两部分,前者光电极在光照下受激发产生光生电子,后者测试金属的腐蚀状态,以检验薄膜在光电化学阴极保护中的作用。在 0.5 mol/L NaCl 溶液中,403 SS 的腐蚀电位 (E_{corr}) 约为 20 mV(vs. SCE),当与光电化学电池中的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 膜耦合时,在可见光照明下,403 SS 的电位负移到 -675 mV(vs. SCE),表明该复合膜对 403 SS 显示出有效的光电化学阴极保护。Liu 等^[67]用水热法制备了还原氧化石墨烯 (RGO) / $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极电极。与纯 TiO_2 相比,样品电极电势在光照下负移至 -590 mV,该电极在日光和黑暗中均可对 304 SS 提供有效的保护。Frank 等^[68]通过电沉积在 ITO 导电玻璃上制备出 ZnO 纳米棒光阳极。光照下,在 3.5%NaCl 溶液中其能够对 304 SS 和 X52 碳钢实现足够的阴极极化。与之前报道的 ZnO 光阳极相比,所制备的 ZnO 纳米棒光阳极与不锈钢和碳钢结合时的催化活性分别提高了近 10 倍和 3~6 倍。生成的 ZnO 纳米棒的独特表面纳米结构有助于光阳极的光电化学性能的提高。

目前,限制光阳极法普遍应用的原因有两点:1) 保护系统非常复杂,要在光电化学池和腐蚀池之间设

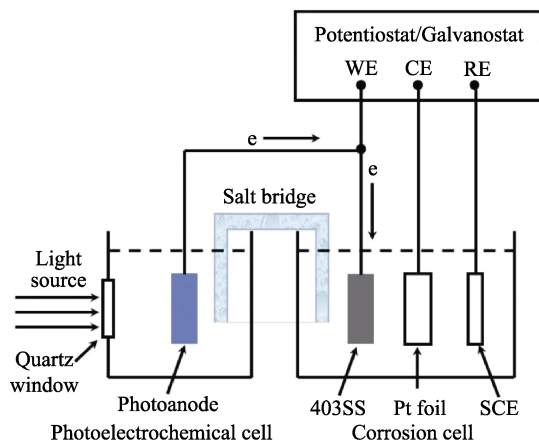


图 12 电化学测量实验装置的示意图^[35]

Fig.12 Schematic diagram of the electrochemical measurement experimental device^[35]

置一个盐桥、辅助电极和参比电极。2) 光阳极法无法为金属表面提供物理防护,保护效果较为单一。

2.2 光电化学阴极保护型防腐涂层

光电化学阴极保护涂层是将光电化学活性材料制成防护涂层涂敷于金属表面,在太阳光照射下,涂层电极电位低于金属的腐蚀电位,使金属电极的开路电位负移,为金属提供阴极保护。

Tsujikawa 等^[69]将光电化学活性 TiO_2 涂敷于 304 SS 及铜上,发现 TiO_2 镀层可使这两种金属材料在紫外灯照射下得到阴极极化,产生比它们各自的自腐蚀电位更负的电极电位,从而起到保护这两种金属材料的作用。Feng 等^[70]将 Zn-Ni 合金沉积在碳钢上,制备了基于 ZnO 纳米晶的防护涂层,ZnO 在腐蚀过程中可以为 Zn-Ni 合金提供额外的光电化学阴极保护,与黑暗条件相比,在阳光照射下,局部 ZnO 纳米晶 Zn-Ni 合金的腐蚀率要低得多。其防腐蚀机制为光电子对锌氧化反应的光电阴极保护,以及形成的新的锌基沉淀物的屏蔽作用。但是,这种方法在黑暗状态下无法为被保护金属提供保护。

研究表明,石墨烯及其防腐涂层可以成为光电子从涂层转移到金属的媒介^[71-72]。将石墨烯纳米片加入到防腐涂层中,可以阻隔腐蚀因子直接进入金属基体。石墨烯的电子迁移率较高,能够迅速导出电子,提高涂层/金属界面处的电荷转移速率,提升防腐涂层的光电阴极保护效率^[73]。为了解决在黑暗状态或阴雨天气下的长期保护问题,必须添加电子存储材料,常用的储能材料有聚苯胺、 WO_3 、 SnO_2 、CdSe、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 Cu_2O 、 V_2O_5 等。聚苯胺具有导电、可见光吸收和空穴传输作用^[74],可有效转移空穴,并抑制光生载流子的复合,从而改善光电转换性能。Xu 等^[75]采用两步原位乳液法合成了新型的 TiO_2 纳米片/CdSe/聚苯胺/石墨烯 (TCPG) 四元复合材料。将 TCPG 与环氧树脂混合,制备了可对 304 SS 进行阴极保护的涂层。在黑暗条件下,涂层的光电阴极保护效果可以

持续 4 h 以上, 显示出涂层良好的稳定性。图 13a 给出了 TCPG 涂层对 304 SS 光电化学阴极保护的机理图。聚苯胺由于其窄带隙 (1.4 eV) 结构, 电子在光照下被激发, 并在其最低未占轨道 (LUMO) 中产生大量光电子。由于带隙匹配, 光电子将迅速通过 CdSe CB 转移到 TiO_2 CB, 并通过石墨烯到达耦合的 304 SS

(图 13b), 连续注入光电子导致金属基板极化, 抑制了不锈钢的腐蚀。光生空穴被转移到相反的方向, 从而在不同的半导体界面处形成内部电场, 通过氧化水中还原性的杂质而被消耗 (图 13b、c)。此外, 聚苯胺可以在暗态、无光的情况下释放电子, 这是在黑暗条件下保护 304 SS 系统的必要基础。

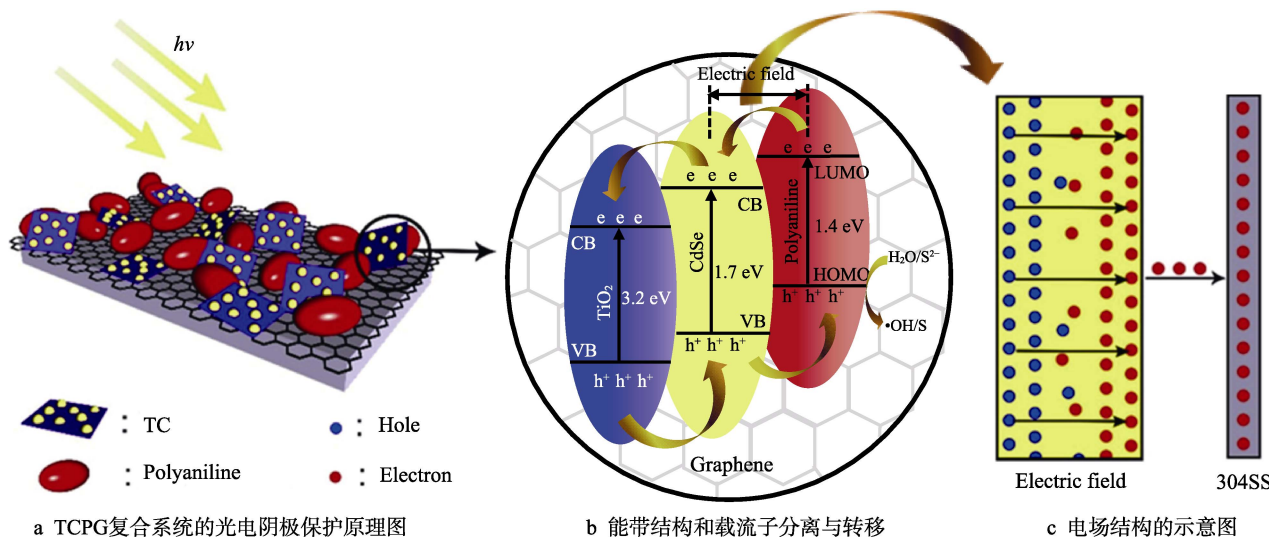


图 13 TCPG 复合系统的光电阴极保护机理图^[75]

Fig.13 Mechanism diagram of photocathode protection of TCPG composite system^[75]: a) schematic diagram of photocathode protection for TCPG composite system; b) energy band structure and carrier separation and transfer; c) electric field structure

3 存在问题与发展趋势

随着能源的短缺和新能源产业的发展, 对于光电化学阴极保护材料及其光阳极电极和防腐涂层的研究日趋广泛, 其在防腐技术领域起到了越来越关键的作用, 但是由于光电化学阴极保护材料存在光电转换效率的不足, 在黑暗环境或阴雨天气下的稳定性问题和光电子储存问题限制了光电化学阴极保护材料及其防腐功能化应用的发展。此外, 直接涂敷法中无机材料在聚合物中的分散性问题、与树脂之间的相容性问题、光生空穴的消耗和加速腐蚀等都是制约光阳极电极及其涂层发展的瓶颈问题。因此光电化学阴极保护技术的发展趋势和方向有以下几点:

1) 目前已充分研究了 TiO_2 基光电阴极保护材料, 尤其是对结构设计和性能之间的关系进行了深入研究。但是单一 TiO_2 通常无法满足应用需求, 因其导带电位接近 -0.29 V (vs. NHE), 它可以为自腐蚀电位较正的某些不锈钢和铜提供光电化学阴极保护。但是, 它不能为一些广泛使用且廉价的金属 (例如碳钢和耐候钢) 提供光电化学阴极保护效果。因此, 有必要研发具有更负导带电位的新型光电阴极保护材料, 以应用于该领域。到目前为止, 已经研究了导带电位更负的 SrTiO_3 (E_{CB} 为 -0.49 V (vs. NHE)), 但是它只能被紫外线激发, 且光电转换效率不足。因此, 有必要通过调整能带结构 (例如掺杂和构建异质结等方

法), 在价带的顶部边缘形成合适的掺杂能级。该领域新型高效光电阴极保护材料的设计将成为未来的研究热点。

2) 光电阴极保护材料存在稳定性问题, 其在 FTO 导电玻璃、ITO 导电玻璃、Ti 箔等基板表面附着力较差, 光电化学测试过程中, 容易从基板表面剥落且易被周围环境介质腐蚀。此外, 常用的储能材料如聚苯胺、 WO_3 、 SnO_2 、 CdSe 、 CeO_2 、 V_2O_5 等的电子存储能力低。调整储能材料的结构, 提高其电子存储能力, 并与新型光电阴极保护材料进行耦合, 以保证光照和阴雨天气下材料对金属的持续光电化学阴极保护。因此, 如何设计具有高稳定性和存储容量大的光阳极电极仍然是亟待解决的问题。

3) 目前, 光电化学阴极保护技术无法完全保护金属, 尤其是在黑暗和阴雨天气下。将光电化学阴极保护技术与传统的涂层防腐技术结合起来, 在其中加入一些钝化元素和腐蚀缓蚀剂, 设计阻隔组分、缓蚀组分、钝化组分、主动防护与被动防护相结合的多功能防腐涂层, 可以实现多重防护技术的有机结合, 提升对金属防护的耐久性。但是迄今为止, 关于该技术的研究较为罕见, 这意味着该领域尚未引起广泛关注。

4) 金属的服役环境通常是多种多样的, 实验室中的腐蚀性介质是 $3.5\% \text{ NaCl}$ 和空穴清除剂 (例如 Na_2S 、 Na_2SO_3 和 NaCOOH) 的混合溶液, 但是清除

剂会由于长期使用中的挥发而失去活性,难以实现大规模使用。因此,迫切需要开发一种可在各种环境中使用的光电极。

参考文献:

- [1] 张菁, 刘峥. 光致阴极保护研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(3): 250-257.
ZHANG Jing, LIU Zheng. Progress in research on photocathodic protection[J]. Corrosion & protection, 2015, 36(3): 250-257.
- [2] 王文成. 二氧化钛异质结体系的构建及其光生阴极保护性能研究[D]. 青岛: 中国科学院大学, 2019.
WANG Wen-cheng. Fabrication of TiO₂ heterojunction materials and properties of photocathodic protection performance[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [3] WANG X T, NING X B, SHAO Q, et al. ZnFeAl-layered double hydroxides/TiO₂ composites as photoanodes for photocathodic protection of 304 stainless steel[J]. Scientific reports, 2018, 8(1): 1-8.
- [4] SUN W X, WEI N, CUI H Z, et al. 3D ZnIn₂S₄ nanosheet/TiO₂ nanowire arrays and their efficient photocathodic protection for 304 stainless steel[J]. Applied surface science, 2018, 434: 1030-1039.
- [5] LEE K, MAZARE A, SCHMUKI P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes[J]. Chemical reviews, 2014, 114(19): 9385-9454.
- [6] 尹亮, 孔继周, 王谦之, 等. TiO₂ 基薄膜的光生阴极保护研究进展[J]. 材料保护, 2018, 51(4): 102-109.
YIN Liang, KONG Ji-zhou, WANG Qian-zhi, et al. Research progress of photo-Cathodic protection of TiO₂-based thin film[J]. Materials protection, 2018, 51(4): 102-109.
- [7] LI J, LIN C J, LIN C G. A photoelectrochemical study of highly ordered TiO₂ nanotube arrays as the photoanodes for cathodic protection of 304 stainless steel[J]. Applied mathematics & computation, 2011, 206(1): 21-33.
- [8] ZUO J, WU H, CHEN A, et al. Shape-dependent photo-generated cathodic protection by hierarchically nanostructured TiO₂ films[J]. Applied surface science, 2018, 462: 142-148.
- [9] 颜双. 改性 TiO₂ 纳米管阵列光阳极的制备及其光电化学性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
YAN Shuang. Preparation of modified TiO₂ nanotube array light anode and photoelectrochemical performance research[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018.
- [10] 孙萌萌, 陈卓元, 姜旭宏. 有序结构光阳极光电化学阴极保护性能提升机制研究[C]// 第十届全国腐蚀大会论文集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2019.
SUN Meng-meng, CHEN Zhuo-yuan, JIANG Xu-hong. Research on improvement mechanism of ordered structure photoanode photoelectrochemical cathodic protection [C]// Proceedings of the 10th National corrosion Conference. Beijing: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019.
- [11] 李鑫冉. 窄带隙半导体敏化二氧化钛对 304 不锈钢的光生阴极保护研究[D]. 青岛: 中国科学院大学, 2019.
LI Xin-ran. Study on the photocathodic protection of n-arrow band-gap semiconductor sensitized Titanium Dioxide for 304 stainless steel[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [12] CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. The journal of physical chemistry, 2002, 98(51): 13669-13679.
- [13] ZHOU W, FU H G. Mesoporous TiO₂: Preparation, doping, and as a composite for photocatalysis[J]. Chem-CatChem, 2013, 5(4): 885-894.
- [14] SUN M M, CHEN Z Y, YU J Q. Highly efficient visible light induced photoelectrochemical anticorrosion for 304 SS by Ni-doped TiO₂[J]. Electrochimica acta, 2013, 109: 13-19.
- [15] 林成钢, 林泽泉, 李静, 等. 钴离子(Co²⁺)掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的光生阴极保护行为[J]. 电化学, 2011, 17(3): 312-317.
LIN Cheng-gang, LIN Ze-quan, LI Jing, et al. A study on Co-doped TiO₂ nanotube arrays for photogenerated cathodic protection of stainless steel[J]. Journal of electrochemistry, 2011, 17(3): 312-317.
- [16] LIU Y, XU C, FENG Z D. Characteristics and anticorrosion performance of Fe-doped TiO₂ films by liquid phase deposition method[J]. Applied surface science, 2014, 314: 392-399.
- [17] LI S N, FU J J. Improvement in corrosion protection properties of TiO₂ coatings by chromium doping[J]. Corrosion science, 2013, 68: 101-110.
- [18] LI S N, WANG Q, CHEN T, et al. Study on cerium-doped nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel[J]. Nanoscale research letters, 2012, 7(1): 227.
- [19] 朱晓东, 冯威, 周家荣, 等. La 掺杂 TiO₂ 薄膜的制备与光生阴极保护研究[J]. 稀土, 2017, 38(1): 38-42.
ZHU Xiao-dong, FENG Wei, ZHOU Jia-rong, et al. Study on preparation and photogenerated cathodic protection of La-doped TiO₂ film[J]. Chinese rare earths, 2017, 38(1): 38-42.
- [20] LUO S Y, YAN B X, SHEN J. Intense photocurrent from Mo-doped TiO₂ film with depletion layer array[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(12): 8942-8946.
- [21] QIAO L Y, XIE F Y, XIE M H, et al. Characterization and photoelectrochemical performance of Zn-doped TiO₂ films by sol-gel method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(8): 2109-2116.
- [22] ASahi R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [23] ARMAN S Y, OMIDVAR H, TABAIAN S H, et al. Evaluation of nanostructured S-doped TiO₂ thin films and their photoelectrochemical application as photoanode for corrosion protection of 304 stainless steel[J]. Surface and

- coatings technology, 2014, 251: 162-169.
- [24] LIU W, WANG Y G, SU G, et al. The effect of incorporating carbon nanotubes in titania films used for the photocathode protection of 304 stainless steel[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3641-3648.
- [25] 王永刚. MWCNT/TiO₂ 复合薄膜的制备与光生阴极保护性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
WANG Yong-gang. Effect of carbon nanotubes on photocathode protection of titania films for 304 stainless steel [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [26] PAL A, JANA T K, CHATTERJEE K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation[J]. Materials research bulletin, 2016, 76: 353-357.
- [27] 冯敏, 刘盈, 张赛楠, 等. 氢化 TiO₂ 纳米棒的制备及其对 Q235 碳钢的光生阴极保护特性[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 115-122.
FENG Min, LIU Ying, ZHANG Sai-nan, et al. Preparation of hydrogenated TiO₂ nanorods and its photocathodic protection properties of Q235 carbon steel[J]. China surface engineering, 2019, 32(4): 115-122.
- [28] 邵闫生. 改性 TiO₂ 纳米材料制备及其光电化学阴极保护性能研究[D]. 西宁: 广西大学, 2019.
SHAO Yan-sheng. Study on preparation of modified TiO₂ nanomaterials and its photoelectrochemical cathodic protection performance[D]. Xining: Guangxi University, 2019.
- [29] 梁燕. 储能型 TiO₂ 复合膜的制备及其对 403 不锈钢的光生阴极保护作用[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.
LIANG Yan. Fabrication of TiO₂ composite films with energy storage ability and their photocathodic protection effects on 403 stainless steel[D]. Xiamen: Xiamen University, 2017.
- [30] WANG H, LIANG W, ZHANG W G, et al. Preparation and photoelectric properties of Pt/TiO₂ nanotube electrodes by a pre-doping method[J]. Thin solid films, 2018, 653: 101-106.
- [31] 李红. TiO₂ 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]. 青岛: 中国科学院研究生院, 2015.
LI Hong. Modification of TiO₂ nanotubes and photogenerated cathodic protection of composites on metals [D]. Qingdao: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [32] 段体岗, 马力, 张海兵, 等. TiO₂ 光生阴极保护纳米薄膜研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 203-209.
DUAN Ti-gang, MA Li, ZHANG Hai-bing, et al. TiO₂ nanofilm with application of photogenerated cathodic protection[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 203-209.
- [33] BU Y Y, CHEN Z Y, AO J P, 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.
- [34] 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.
- [35] HU J, GUAN Z C, LIANG Y, et al. Bi₂S₃ modified single crystalline rutile TiO₂ nanorod array films for photoelectrochemical cathodic protection[J]. Corrosion science, 2017, 125: 59-67.
- [36] GUAN Z C, WANG H P, WANG X, et al. Fabrication of heterostructured β -Bi₂O₃-TiO₂ nanotube array composite film for photoelectrochemical cathodic protection applications[J]. Corrosion science, 2018, 136: 60-69.
- [37] SUN M M, CHEN Z Y. Enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of the In₂O₃/TiO₂ composite[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 162(3): C96.
- [38] ZHANG J J, RAHMAN Z U, ZHENG Y B, et al. Nanoflower like SnO₂-TiO₂ nanotubes composite photoelectrode for efficient photocathodic protection of 304 stainless steel[J]. Applied surface science, 2018, 457: 516-521.
- [39] LIANG Y, GUAN Z C, WANG H P, et al. Enhanced phot-electrochemical anticorrosion performance of WO₃/TiO₂ nanotube composite films formed by anodization and electrodeposition[J]. Electrochemistry communications, 2017, 77: 120-123.
- [40] SUN W X, CUI S W, WEI N, et al. Hierarchical WO₃/TiO₂ nanotube nanocomposites for efficient photocathodic protection of 304 stainless steel under visible light[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 749: 741-749.
- [41] YANG Y Y, ZHANG W W, XU Y, et al. Ag₂S decorated TiO₂ nanosheets grown on carbon fibers for photoelectrochemical protection of 304 stainless steel[J]. Applied surface science, 2019, 494: 841-849.
- [42] NAN Y B, WANG X T, NING X B, et al. Fabrication of Ni₃S₂/TiO₂ photoanode material for 304 stainless steel photocathodic protection under visible light[J]. Surface and coatings technology, 2019, 377: 124935.
- [43] WANG X, GUAN Z C, JIN P, et al. Facile fabrication of BiVO₄ modified TiO₂ nanotube film photoanode and its photocathodic protection effect on stainless steel[J]. Corrosion science, 2019, 157: 247-255.
- [44] LI H, LI Y H, WANG X T, et al. 3D ZnIn₂S₄ nanosheets/TiO₂ 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.
- [45] XU H M, LIU W, CAO L X, et al. Preparation of porous TiO₂/ZnO composite film and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel[J]. Applied surface science, 2014, 301: 508-514.
- [46] FENG C, CHEN Z Y, JING J P, et al. A novel TiO₂ nanotube arrays/MgTi₃O₇ multiphase-heterojunction film with high efficiency for photoelectrochemical cathodic protection[J]. Corrosion science, 2020, 166: 108441.
- [47] WANG C L, GAO W, LIU N Z, et al. Covalent organic framework decorated TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical cathodic protection of steel[J]. Corrosion science, 2020, 176: 108920.
- [48] JIANG X H, SUN M M, CHEN Z Y, et al. High-efficiency photoelectrochemical cathodic protection performance of the TiO₂/AgInSe₂/In₂Se₃ multijunction nanosheet array[J]. Corrosion science, 2020, 176: 108901.

- [49] 郑新华. CdS/PbS/TiO₂ 纳米管阵列的制备及其对 304 SS 的光生阴极保护性能研究[D]. 北京: 北京石油化工有限公司, 2019.
ZHENG Xin-hua. Preparation of CdS/PbS/TiO₂ nanotube arrays and photocathodic protection for 304 SS[D]. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2019.
- [50] GUAN Z C, WANG X, JIN P, et al. Enhanced photoelectrochemical performances of ZnS-Bi₂S₃/TiO₂/WO₃ composite film for photocathodic protection[J]. Corrosion science, 2018, 143: 31-38.
- [51] YANG Y, CHENG Y F. Visible light illuminated high-performance WO₃-TiO₂-BiVO₄ nanocomposite photoanodes capable of energy self-storage for photo-induced cathodic protection[J]. Corrosion science, 2020, 164: 108333.
- [52] LIU Y P, ZHAO C C, WANG X, et al. Preparation of PPy/TiO₂ core-shell nanorods film and its photocathodic protection for 304 stainless steel under visible light[J]. Materials research bulletin, 2020, 124: 110751.
- [53] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor[J]. Reports on progress in physics, 2009, 72(12): 126501.
- [54] WANG Z L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology[J]. Materials science and engineering R: Reports, 2009, 64(3-4): 33-71.
- [55] SRIKANT V, CLARKE D R. Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate[J]. Journal of applied physics, 1997, 81(9): 6357-6364.
- [56] KUANG S P, ZHENG W Q, GU Y J, et al. Dual-functional Zn_xMg_{1-x}O solid solution nanolayer modified ZnO tussock-like nanorods with improved photoelectrochemical anti-corrosion performance[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2018, 815: 175-182.
- [57] YANG Y, CHENG Y F. Bi-layered CeO₂/SrTiO₃ nanocomposite photoelectrode for energy storage and photocathodic protection[J]. Electrochimica acta, 2017, 253: 134-141.
- [58] SUN M M, CHEN Z Y, BU Y Y. Enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of H₂O₂-treated In₂O₃ thin-film photoelectrode under visible light [J]. Surface and coatings technology, 2015, 266: 79-87.
- [59] ZHANG J S, CHEN Y, WANG X C. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: Synthesis, functionalization, and applications[J]. Energy & environmental science, 2015, 8(11): 3092-3108.
- [60] LAKHI K S, PARK D H, AL-BAHILY K, et al. Mesoporous carbon nitrides: Synthesis, functionalization, and applications[J]. Chemical society reviews, 2017, 46(1): 72-101.
- [61] JING J P, CHEN Z Y, FENG C. Dramatically enhanced photoelectrochemical properties and transformed p/n type of g-C₃N₄ caused by K and I co-doping[J]. Electrochimica acta, 2019, 297: 488-496.
- [62] JING J P, CHEN Z Y, FENG C, et al. Transforming g-C₃N₄ from amphoteric to n-type semiconductor: The important role of p/n type on photoelectrochemical cathodic protection[J]. Journal of alloys and compounds, 2020: 851: 156820.
- [63] 张庆吉, 荆江平, 孙萌萌, 等. 碳量子点掺杂氮化碳提高的光电化学阴极保护性能研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 21-26.
ZHANG Qing-ji, JING Jiang-ping, SUN Meng-meng, et al. Enhancement of photoelectrochemical performance of carbon quantum dots doped carbon nitride[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 21-26.
- [64] ZHANG X, CHEN G H, LI W H, et al. Graphitic carbon nitride homojunction films for photocathodic protection of 316 stainless steel and Q235 carbon steel[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2020, 857: 113703.
- [65] ZHENG H A, LIU Y, ZHOU Y H, et al. Improved photocathodic protection performance of g-C₃N₄/rGO/ZnS for 304 stainless steel[J]. Journal of physics and chemistry of solids, 2021, 148: 109672.
- [66] LU X Y, LIU L, XIE X, et al. Synergetic effect of graphene and Co(OH)₂ as cocatalysts of TiO₂ nanotubes for enhanced photogenerated cathodic protection[J]. Journal of materials science & technology, 2020, 37: 55-63.
- [67] LIU W J, YIN K C, HE F, et al. A highly efficient reduced graphene oxide/SnO₂/TiO₂ composite as photoanode for photocathodic protection of 304 stainless steel[J]. Materials research bulletin, 2019, 113: 6-13.
- [68] YANG Y, CHENG Y F. One-step facile preparation of ZnO nanorods as high-performance photoanodes for photoelectrochemical cathodic protection[J]. Electrochimica acta, 2018, 276: 311-318.
- [69] YUAN J, TSUJIKAWA S. Characterization of sol-gel-derived TiO₂ coatings their photoeffects on copper substrates[J]. Journal of the electrochemical society, 1995, 142: 3444-3450.
- [70] FENG Z B, LI D G, WANG L, et al. Locally oxidized film for photocathodic protection of nanocrystalline Zn-Ni alloy in simulated seawater[J]. Materials letters, 2018, 233: 267-269.
- [71] CIHLAR J, KASPAREK V, KRALOVA M, et al. Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by sol-gel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(7): 2950-2962.
- [72] YAMADA Y, KANEMITSU Y. Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO₂ single crystals[J]. Applied physics letters, 2012, 101(13): 133907.
- [73] ZHANG W W, GUO H L, SUN H Q, et al. Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical performance enhancement of TiO₂/graphene composite in photo-generated cathodic protection[J]. Applied surface science, 2016, 382: 128-134.
- [74] XI X, LIU R L, HUANG T, et al. Strongly coupled polyaniline/graphene hybrids with much enhanced capacitance performance[J]. Journal of colloid and interface science, 2016, 483: 34-40.
- [75] XU D W, YANG M K, LIU Y, et al. Fabrication of an innovative designed TiO₂ nanosheets/CdSe/polyaniline/graphene quaternary composite and its application as in-situ photocathodic protection coatings on 304SS[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 822: 153685.