

光电化学阴极保护的原理及研究进展

刘星辰^{1,2}, 李亨特^{1,2}, 荆江平^{1,2}, 孙萌萌¹, 陈卓元¹, 孙明先³, 侯健³

(1.中国科学院海洋研究所 海洋腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266000;

2.中国科学院大学, 北京 100049;

3.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 简要介绍了光电化学阴极保护技术的基本原理以及其影响因素, 总结了历年来该方面的主要研究成果, 并简要地介绍了笔者课题组在光电化学阴极保护方面的部分工作。最后, 对光电化学阴极保护技术进一步的发展以及应用进行了展望。

关键词: 光电阴极保护技术; 光电半导体材料; 腐蚀防护

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.001

中图分类号: TJ04; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0001-07

Principle and Research Progress of Photoelectrochemical Cathodic Protection

LIU Xing-chen^{1,2}, LI Heng-te^{1,2}, JING Jiang-ping^{1,2}, SUN Meng-meng¹, CHEN Zhuo-yuan¹,
SUN Ming-xian³, HOU Jian³

(1.Key Laboratory of Marine Corrosion and Bio-fouling, IOCAS, Qingdao 266000, China;

2.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266101, China; 3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: In this paper, the principle of photoelectrochemical cathodic protection technology was introduced briefly. The influencing factors summarized based on the main research reports in this field over years were proposed. Some of the research work of the author group's were also introduced briefly. Finally, further development and application of photoelectrochemical cathodic protection technology was prospected.

KEY WORDS: photoelectrochemical cathodic protection technology; photoelectric semiconductor material; corrosion protection

金属的腐蚀是自然界不可避免的现象, 金属材料在自然环境中与环境介质发生反应失去原有的性质, 导致结构损毁、功能丧失, 最终不仅会造成资源、能源浪费, 导致设备损坏, 造成经济损失, 阻碍技术进步, 而且还还将造成大量的工业事故, 危及人类的健康和安全^[1-9]。金属腐蚀是世界各国共同面临的问题, 据有关统计, 各国每年金属腐蚀造成的损

失约占国民生产总值 (GDP) 的 3%~5%, 远大于自然灾害及各类事故造成的损失之和^[10]。金属材料腐蚀问题已经成为影响国民经济和社会可持续发展的重要因素之一。

虽然腐蚀的发生是不可避免的, 但腐蚀速度却可以控制。通过研究防腐蚀手段, 提出合理的防腐蚀措施, 有效提高金属材料的服役寿命。目前广泛应用的

收稿日期: 2017-04-11; 修订日期: 2017-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41576114、41376126)、青岛市创新领军人才项目 (批准号: 15-10-3-15-(39)-zch)、科技成果转化引导计划 (批准号: 14-2-4-4-jch)

作者简介: 刘星辰 (1993—), 山东人, 硕士研究生, 主要研究方向为金属大气腐蚀与防护机理研究。

通讯作者: 陈卓元 (1970—), 江西人, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋大气腐蚀机理、监/检测方法和防护对策研究以及光电化学阴极保护机制研究。

防腐蚀措施主要有：合理选材、涂镀层技术^[11-12]、表面改性技术、缓蚀剂技术^[13-17]、电化学防护以及防腐蚀设计等。这些防腐技术各有优缺点，例如涂覆技术具有耐蚀性能的前提是要求表面膜必须是完整的，如果表面膜被破坏则可能会加速腐蚀；电镀技术对工件表面和形状的要求比较高；缓蚀剂很难应用于开放体系中；电化学阴极保护技术需要牺牲阳极或外接电源，维护管理的工作量很大。相对于其他保护技术，阴极保护技术应用范围比较广泛，技术相对成熟，经济成本较低。近年来，光电化学阴极保护法已成为阴极保护技术中的又一研究热点。

光电化学阴极保护是利用绿色清洁的太阳能来减缓甚至抑制金属材料的腐蚀，保护金属材料的一种新型阴极保护技术。其原理是利用半导体涂层能在光照辐射条件下产生光生电子空穴对的效应，将半导体涂层受光激发产生的光生电子转移到基底金属材料上，从而达到对基底金属实现类似外加阴极电流保护的技术。由于光电化学阴极保护技术是利用太阳能来保护金属材料的新技术，而且保护过程中并不需要消耗防腐材料本身，从而有望成为永久性的保护层。因此它是真正意义上的绿色环保防腐蚀技术，具有广泛的应用前景。

1 光电化学阴极保护技术的基本原理和影响因素

1.1 基本原理

从能带理论角度考虑，在绝对零度下，半导体是不导电的。当外界条件发生变化时，例如温度升高或存在光照辐射时，价带中的少量电子被激发而跃迁到空的导带中，使导带底部附近被少量电子占据，在外加电场作用下，这些电子将参与导电。同时价带中由于少了部分电子，在价带顶部出现了部分空的量子状态，在外电场的作用下，也能起导电作用。价带上的这种导电作用等效于把这些空的量子状态看作带正电荷的准粒子的导电作用，常称这些空的量子状态为空穴。因此，在半导体中，导带中的电子和价带中的空穴均参与导电^[18]。

当金属表面涂覆半导体涂层或将金属与半导体涂层材料（多为 n 型半导体材料）制备的光电极偶联后，在合适波长的光辐照到半导体材料表面时，即当光能 $E = h\nu \geq E_g$ （ E_g 为该半导体的禁带宽度）时，半导体材料价带中的电子才能够跃迁到导带中，成为自由电子。导带中的光生电子在电场作用下向半导体本体迁移，光生空穴则迁移到半导体表面，与环境中的电子供体发生反应。当该 n 型半导体材料与偶联的金属材料间具有合适的电位匹配时，半导体材料上产生

的光生电子就可以转移到与之偶联的金属材料上，从而为偶联的金属提供电子，宏观上的表现即为金属电位负移，从而起到阴极保护的作用。以上就是金属材料的光电化学阴极保护原理，如图 1 所示。

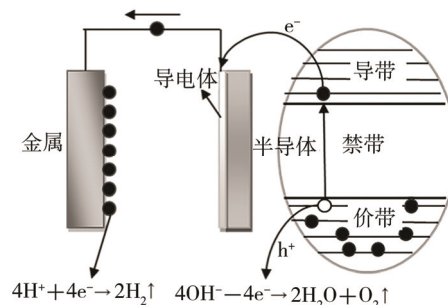


图1 光电化学阴极保护机理

1.2 光电化学阴极保护的影响因素

1) 能带结构与电位的影响。基于利用光电半导体材料对金属进行光电化学阴极保护的理論，半导体材料的导带电位越负，越有利于对更广泛种类的金属起到光电化学抗腐蚀的作用。光电半导体材料界面上光生空穴的消耗去极化能力也对光生电子的产率及光电化学阴极保护效率起着至关重要的作用。只有当光生电子转移到金属表面，而光生空穴与周围电解质介质反应时，才会达到光电化学阴极保护的效果。基于此，半导体材料的能带结构、金属材料的自腐蚀电位、电解质介质的氧化还原电位等都将对光电化学阴极保护效果产生影响^[19]。

2) 光电涂层材料晶粒尺寸和晶型。材料粒径越小，其比表面积就会越大，该半导体材料与电解质等外界环境接触反应的表面积就将增大，反应速率和效率就越高。同时，材料粒径越小，光生载流子越容易迁移到颗粒表面，光生电子与空穴的二次复合几率就越小，光电转换性能就越高。由此，材料的量子尺寸效应能极大地提高光电转换的效率。此外，当同一材料具有不同的晶型时，其载流子分离效率也将不同，光电化学转换性能和光电化学阴极保护的效率也会不同。

3) 光电涂层材料的表面状态。半导体材料的表面活性组分，如羟基基团，可有效捕获光生电子，抑制光生电子和空穴的二次复合。此外，半导体材料的孔隙率、表面水合状态、退火预处理条件等因素也可能影响材料的光电化学转换性能及光电化学阴极保护性能。

4) 光电涂层材料的生长形貌。构筑特殊生长形貌的光电涂层材料，如纳米管、纳米线阵列结构以及多相结复合材料，都可能促进光生电子的迁移。光生电子的迁移率越高，将导致其对金属提供光电化学阴极保护的电流密度越高，这对提高光电化学阴极保护

性能具有重要意义。

5) 半导体材料和金属的偶联方式。将半导体材料做成光阳极与将半导体材料直接涂覆在金属表面的效果可能不同。做成光阳极时, 主要从金属与光阳极间的电子流向来判断光生电子能否迁移到金属上; 而做成涂覆材料时情况则复杂得多, 不仅要考虑光致电位的变化、光致电子及空穴的流动方向问题, 还需要解决光生空穴与溶液反应生成的产物是否会改变半导体/溶液界面处的氧化还原电位等问题^[20-21]。

2 光电化学阴极保护的研究进展

2.1 单一组分光电化学阴极保护材料的开发与改性

在光电化学阴极保护领域, 研究最多的光电功能涂层材料是紫外光响应的二氧化钛材料。二氧化钛的禁带宽度为 3.2 eV, 可对波长小于 387 nm 的紫外光响应, 吸收这部分紫外光产生光电化学转换性能。Tsuji-kawa 等^[22]最早发现具有光电转换功能的二氧化钛表现出了对金属的光电化学阴极保护现象。之后, Ohko 等^[23]和 Yun 等^[24]进一步将二氧化钛应用于对不锈钢的光电化学阴极保护中, 并取得了较好的效果。太阳光中紫外光仅占 4%, 半导体材料对太阳光的利用效率是影响其光电化学阴极保护性能的重要因素。为提高对太阳光的利用率, 通过对半导体材料进行改性^[25-26], 使之能够利用太阳光中占 43% 的可见光, 进而提高其光电化学阴极保护效能。由此, 新型可见光响应的可用于光电化学阴极保护的半导体材料也逐渐被研发出来。此外, 具有光电阴极保护的单组分半导体材料, 还有导带电位较负的钛酸锶^[27]和氧化锌等。

2.2 复合组分光电化学阴极保护材料的开发与优化

自光电化学阴极保护技术被发现至今, 研究较多的材料是二氧化钛, 并通过制备掺杂二氧化钛及不同微观形貌的二氧化钛对其进行改性和优化, 但是仍然有许多性能是二氧化钛本身所不具备, 而又难以通过掺杂等措施进行改进所能达到的。于是, 研究者们就将二氧化钛与其他半导体材料复合, 这样做既能利用两种或多种材料的优点, 又能在它们的界面形成内建异质结电场, 促进光生电子和空穴的分离。从这个角度出发, 近年来半导体材料之间的复合越来越成为光电化学阴极保护领域的研究热点。Li 等^[28]制备了硫化镉改性的二氧化钛光电极, 发现其具有在紫外及可见光下对金属光电化学阴极保护的性能。Li 等^[29-30]构筑了银与氧化锡共敏化的二氧化钛纳米管阵列光

电极, 以及硒化镉 (CdSe)/还原石墨烯/二氧化钛纳米管阵列光电极体系, 发现其具有高效可见光光电化学阴极保护性能。

2.3 光电储能材料暗态持续阴极保护的研究

光电材料仅能在光照辐射条件下对金属实现防腐保护, 而在暗态条件下则无法提供保护。为了解决这一问题, 研究者们提出使用储能材料, 将光照激发下产生的多余光生电子储存起来, 用于无光照的暗态时对金属的持续阴极保护。研究发现, 氧化钨、氧化锡是具有可逆氧化还原性能的光电功能材料^[31-34]。Tatsuma 等^[31]和 Zhou 等^[35]分别制备了二氧化钛/氧化钨复合型纳米材料涂层, 证实了二氧化钛/氧化钨复合膜具有储能作用。Subasri 等^[36]和 Zhou 等^[37]先后研究了二氧化钛/氧化锡双层和二氧化钛-氧化锡复合物涂层的光电化学阴极保护性能, 均证实利用氧化锡的储电子能力, 可实现光照后的暗态下对金属的延时阴极保护。

综上所述, 光电功能涂层材料对金属的阴极保护作用具有保护时间长、材料不被消耗, 且使用的是清洁能源太阳能等优点。此外产生的光生空穴还可降解周围的有机物, 对金属的微生物腐蚀防护具有一定效果, 因此, 该领域值得进一步的研究与突破。至今, 我国的科研工作者们在光电化学阴极保护方面已经进行了大量的探索, 如中国科学院海洋研究所的侯保荣课题组^[29-30], 浙江大学曹楚南与张鉴清课题组^[38-40], 以及厦门大学林昌健课题组^[41-50]等。在国内外, 相关工作均取得了较好的成果, 详见参考文献[51-65]。

3 笔者课题组的工作

笔者课题组在光电化学阴极保护方面已进行了多年的研究工作, 研究内容主要包括光电化学阴极保护新材料的研发以及相应机理的探讨, 开发制备了一系列光电化学阴极保护材料, 并探讨了光电化学阴极保护过程中的关键问题。

3.1 石墨相氮化碳系列材料的光电化学阴极保护性能的研究

氮化碳作为一种新型的光电功能材料^[66], 其导带电位较负, 使其可应用于对金属的光电化学阴极保护中, 而且氮化碳是一种有机物涂层材料, 物理化学性能稳定、耐酸耐碱、具有片状结构, 很适于用作海水环境中金属的有机涂层材料对金属进行光电化学阴极保护。采用煅烧二氰二胺的方法可制备得到石墨相氮化碳材料, 将其与 304 不锈钢电极偶联测量其阴极保护效果, 在可见光照射下, 石墨相氮化碳薄膜光电

极可以为偶联的 304 不锈钢电极提供约 $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的阴极保护电流,而在白光照射下,该光电极的光致电流密度提升到约 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。说明氮化碳材料具有光电化学阴极保护效果^[67]。

为了进一步提高氮化碳材料的光电化学阴极保护性能,参照 Goettmann 的方法^[68]制备了介孔石墨相氮化碳包覆的氧化锌 $\text{C}_3\text{N}_4@\text{ZnO}$ 纳米壳核结构复合光电材料^[69],在包覆量为 $1\% \text{ mg-C}_3\text{N}_4$ 氧化锌时效果最佳,304 不锈钢的电位阴极极化到 -0.40 V (vs. Ag/AgCl),稳定光电流在 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上,具有较好的阴极保护效果。该纳米壳核结构复合材料的光电化学转换性能提升的原因主要是由于氧化锌和氮化碳间形成了有效的界面异质结,构建了内建电场,从而提高了光生电子-空穴的分离效率。此外,还制备了介孔石墨相氮化碳包覆的氧化铜类壳核结构光电材料,发现其对 304 不锈钢具有比单独氧化铜和单独氮化碳都高的光电化学阴极保护性能^[70]。

3.2 改性材料的光电化学阴极保护性能研究

通过对单一相半导体材料进行改性,研究了其对光电化学阴极保护性能的影响。采用溶胶-凝胶法制备了 Ni 掺杂的二氧化钛^[71],将其光响应波段从紫外光区扩展到了可见光区,提高了其在可见光照射下产生的光生电子对 304 不锈钢的光电化学阴极保护性能。其中 $\text{Ti}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 薄膜光电极与 304 不锈钢电极偶联体系的光致电位下降达 300 mV 以上,二者之间的光致电流密度高达 $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,具有较好的阴极保护效果。另外,对氧化铜半导体材料进行了过氧化氢处理^[72],提高了氧化铜中吸附氧和氧空位的浓度,使其在可见光下对 304 不锈钢的光电化学阴极保护性能得到了进一步提升,如图 2 所示。

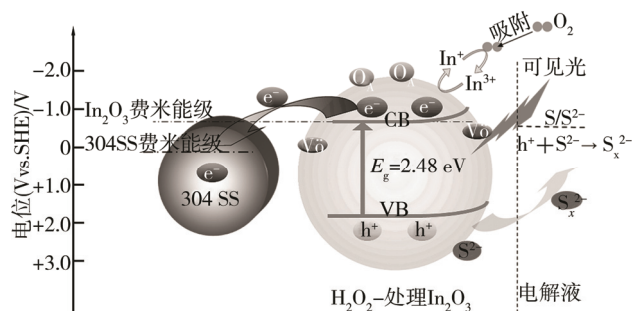


图2 氧空位的氧化铜在可见光照射下对 304 不锈钢光电化学阴极保护性能的机理

3.3 复合材料的光电化学阴极保护性能的研究

鉴于氧化铜具有较负的导带电位,且其导带和价带电位都略负于二氧化钛的导带和价带电位^[73-75],二者界面复合后可匹配构建异质结结构。因此,通过

在二氧化钛表面复合氧化铜纳米颗粒,制备了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 界面复合异质结结构材料,并研究了其对 304 不锈钢的光电化学阴极保护性能^[76]。结果发现,氧化铜和二氧化钛间形成了紧密相连的异质结结构,促进了光生电子和空穴的分离,使该材料在有/无空穴捕获剂 Na_2S 的情况下在可见光及全光照射下均表现出了比单一 In_2O_3 及单一 TiO_2 都高的光电化学阴极保护活性。

此外,氧化锌作为另一种常见的廉价的光催化剂,其 3.2 eV 的禁带宽度也限制了其更为广泛的应用,采用构筑复合材料的方法也可以有效地拓宽其光响应范围并提高其光响应能力,促进可见光下光生载流子的分离利用效率,提高可见光光电化学转换活性。构筑硫化铜纳米颗粒敏化的氧化锌纳米棒阵列体系,优化了复合量及制备方法,使该体系在可见光照射下表现出了对 304 不锈钢较好的光电化学阴极保护性能,其中 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ -400 复合体系能够提供最大的电位降($\sim 300 \text{ mV}$)和最大的光生电流密度($\sim 280 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)^[77],如图 3 所示。

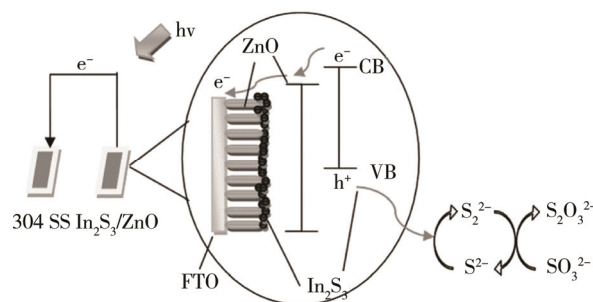


图3 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ 复合体系对 304 不锈钢的可见光光电化学阴极保护的机理

3.4 储电材料的延时光电化学阴极保护性能研究

结合储电材料是解决夜晚及阴天状态下光电化学阴极保护问题的有效途径。鉴于氧化钨具有储电子的能力,制备了硫化钨纳米颗粒敏化的纳米花状氧化钨材料,研究了其可见光下对 304 不锈钢及 Q235 碳钢的光电化学阴极保护性能及光照后的暗态下的持续阴极保护性能^[78]。由于氧化钨中的钨离子具有多价态,能储存电子,导致可见光激发下硫化钨上产生的多余的光生电子将会以 Na_xWO_3 的形式储存起来。当光照停止后,储存的电子将会逐渐释放出来,并转移到偶联的金属上以提供延时阴极保护。

尽管氧化钨是一种较好的电子储存材料,但是其储存电子的效率较慢^[79-81]。为了解决这一问题,研究了二氧化钛-氧化钨/还原氧化石墨烯体系的光电化学阴极保护性能及延时阴极保护性能。在该体系中,还原氧化石墨烯可加速光生电子在氧化钨中的输运

及存储,提高光生电子的储量,最终提高光照后的暗态下的持续阴极保护性能。

4 展望

鉴于上述,光电化学阴极保护技术是一种新型的绿色环保的阴极保护技术。相较于传统的防腐技术,光电化学阴极保护技术具有制备简单、无污染、可持续使用、清洁、应用环境更加广泛等优点,因此,该技术具有深远的应用前景。由于光电化学阴极保护技术的相关研究涉及半导体、金属等多种材料和光电化学、腐蚀电化学等众多学科,因此尽管国内外学者在该方面进行了大量的研究工作,并取得了部分成果,但离实际应用还是有一定的距离。该技术要真正应用到实际工程中,还需要在新型光电半导体材料的研发,提高材料活性、稳定性以及减少环境限制等方面进行大量的工作。

基于以上分析,光电化学阴极保护技术未来的发展方向及亟需解决的主要问题可从以下几个方面展开。

1) 提高半导体材料的光电化学性能。提高光生电子的产率和材料的稳定性,比如有针对性地构筑各种异质结(p-n结、n-n结)体系、特殊形貌、有序结构的光电半导体材料,以提高半导体涂层光电化学阴极保护效率,是光电化学阴极保护技术未来发展方向之一。

2) 半导体材料导带电位的调控。一般认为,只有当半导体材料的导带电位足够负,且负于偶联金属的电位时,光电半导体薄膜材料才会对偶联的金属提供光电阴极保护。在实际实验中,发现并不是只要半导体材料导带电位负于偶联金属的电位,即可以提供保护。光电化学阴极保护性能可能主要由半导体材料上产生的光生电子的准费米能级所制约。因此,如何进一步拉负导带电位或是光生电子的准费米能级,使其对碳钢等自腐蚀电位较负的金属也具有光电阴极保护的作用,是光电化学阴极保护技术应用中需要解决的另一主要问题。

3) 半导体材料价带电位的调控。光电阴极保护过程中除了需要较负的导带电位来提供光生电子外,还需要保证光电材料的价带电位尽可能地正于水被分解产生氧的电位。这样才可在没有空穴捕获剂存在的真实自然条件下,使光生空穴被水分子捕获达到去极化,从而分离出光生电子以用于保护偶联的金属的目的。因此,如何有效拉正半导体材料的价带电位仍是目前光电阴极保护技术应用中的热点问题。

4) 提高暗态下材料对金属的持续光电化学阴极保护作用的时间。调控储能材料的微观生长形貌、结构,调整光电材料与储能材料的匹配结合利用方式,

使其可长时间维持暗态下对偶联金属的阴极保护。这一方面也仍是难点,需要在其关键制约因素的调控等方面展开广泛而深入的研究。

参考文献:

- [1] 王宏新, 于锦, 宋影伟. 镁合金丝状腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 36—42.
- [2] 蔡乾锋, 薛晨, 朱世东, 等. 低铬油套管 CO₂/H₂S 腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 7—13.
- [3] 胡耀强, 何飞, 鲍文, 等. CO₂ 输送管道腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 14—21.
- [4] 宗月, 谢飞, 吴明, 等. 硫酸盐还原菌腐蚀影响因素及防腐技术的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 24—30.
- [5] 杨夏琼, 陈朝轶, 李军旗, 等. 硫对钢材碱性腐蚀的研究综述[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 89—95.
- [6] 聂志云, 刘继华, 张有为, 等. 金属表面溶胶-凝胶防腐涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 75—81.
- [7] 钱鸿昌, 李海扬, 张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 15—24.
- [8] 骆鸿, 董超芳, 肖葵, 等. 节镍型不锈钢钢筋在混凝土环境中腐蚀研究现状及进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 63—68.
- [9] 王胜刚, 孙森, 龙康, 等. 深度轧制技术制备的纳米晶金属板材腐蚀性能研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 81—88.
- [10] 陈卓元. 铜的大气腐蚀及其研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [11] 刘丹, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金自修复涂层研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 28—35.
- [12] 陈东, 李忠盛, 吴护林, 等. 冷喷涂纯铝涂层耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 174—179.
- [13] 封子艳, 杨志刚, 南蓓蓓, 等. 多相流动状态下缓蚀剂对 X70 钢 CO₂ 腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 74—79.
- [14] 李珊, 杨丽, 芮玉兰. H₂SO₄ 中丙炔醇复配缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2016, 45(7): 62—67.
- [15] 郝震, 戴恒彪, 李广州, 等. 304 不锈钢在氯化钠介质中点蚀缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 123—126.
- [16] 张颖, 董国强, 胡凌艳. 注水介质中喹啉缓蚀剂对管线钢的缓蚀作用研究[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 88—92.
- [17] 阚伟海, 陈莉荣, 姜庆宏, 等. 复合缓蚀剂对碳钢腐蚀率的影响研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 127—131.
- [18] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [19] HAGFELDT A, GRAETZEL M. Light-induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 49—68.
- [20] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69—96.
- [21] LENG W H, ZHANG Z, ZHANG J Q, et al. Investigation of the Kinetics of a TiO₂ Photoelectrocatalytic Reaction Involving Charge Transfer and Recombination through

- Surface States by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(31): 15008—15023.
- [22] IMOKAWA T, FUJISAWA R, SUDA A, et al. Protection of 304 Stainless Steel with TiO₂ Coating[J]. Zairyo-to-Kankyo, 1994, 43(9): 482—486.
- [23] OHKO Y, SAITOH S, TATSUMA T, et al. Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-cleaning Effects of a TiO₂ Coating for Type 304 Stainless Steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(1): B24—B28.
- [24] YUN H, LIN C, LI J, et al. Low-temperature Hydrothermal Formation of a Net-like Structured TiO₂ Film and its Performance of Photogenerated Cathode Protection[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2113—2117.
- [25] LI J, YUN H, LIN C J. A Photoelectrochemical Study of n-doped TiO₂ Nanotube Arrays as the Photoanodes for Cathodic Protection of SS[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(11): C631—C636.
- [26] LEI C X, FENG Z D, ZHOU H. Visible-light-driven Photogenerated Cathodic Protection of Stainless Steel by Liquid-phase-deposited TiO₂ Films[J]. Electrochimica Acta, 2012, 68: 134—140.
- [27] OHKO Y, SAITOH S, TATSUMA T, et al. Photoelectrochemical Anticorrosion Effect of SrTiO₃ for Carbon Steel[J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2002, 5(2): B9—B12.
- [28] LI J, LIN C J, LI J T, et al. A Photoelectrochemical Study of CdS Modified TiO₂ Nanotube Arrays as Photoanodes for Cathodic Protection of Stainless Steel[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(16): 5494—5502.
- [29] LI H, WANG X, LIU Y, et al. Ag and SnO₂ Co-sensitized TiO₂ Photoanodes for Protection of 304SS under Visible Light[J]. Corrosion Science, 2014, 82: 145—153.
- [30] LI H, WANG X, ZHANG L, et al. Preparation and Photocathodic Protection Performance of CdSe/Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Composite[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 342—349.
- [31] TATSUMA T, SAITOH S, OHKO Y, et al. TiO₂-WO₃ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(9): 2838—2842.
- [32] TATSUMA T, SAITOH S, NGAOTRAKANWIWAT P, et al. Energy Storage of TiO₂-WO₃ Photocatalysis Systems in the Gas Phase[J]. Langmuir, 2002, 18(21): 7777—7779.
- [33] NGAOTRAKANWIWAT P, TATSUMA T, SAITOH S, et al. Charge-discharge Behavior of TiO₂-WO₃ Photocatalysis Systems with Energy Storage Ability[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5(15): 3234—3237.
- [34] SUBASRI R, SHINOHARA T. Investigations on SnO₂-TiO₂ Composite Photoelectrodes for Corrosion Protection[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(10): 897—902.
- [35] ZHOU M, ZENG Z, ZHONG L. Photogenerated Cathode Protection Properties of Nano-sized TiO₂/WO₃ Coating[J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1386—1391.
- [36] SUBASRI R, SHINOHARA T, MORI K. TiO₂-based Photoanodes for Cathodic Protection of Copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(3): B105—B110.
- [37] ZHOU M J, ZENG Z O, ZHONG L. Energy Storage Ability and Anti-corrosion Protection Properties of TiO₂-SnO₂ System[J]. Materials and Corrosion, 2010, 61(4): 324—327.
- [38] LIU L, HU J M, LENG W H, et al. Novel Bis-silane/TiO₂ Bifunctional Hybrid Films for Metal Corrosion Protection both under Ultraviolet Irradiation and in the Dark[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(6): 549—552.
- [39] LIU L, HU J M, ZHANG J Q, et al. Improving the Formation and Protective Properties of Silane Films by the Combined Use of Electrodeposition and Nanoparticles Incorporation[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(2): 538—545.
- [40] 冷文华, 刘东坡, 程小芳, 等. 电沉积制备 WO₃ 电极及其对 Cu 可见光光电化学保护[J]. 金属学报, 2007, 43(7): 764—768.
- [41] ZHU Y F, DU R G, CHEN W, et al. Photocathodic Protection Properties of Three-dimensional Titanate Nanowire Network Films Prepared by a Combined Sol-gel and Hydrothermal Method[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(11): 1626—1629.
- [42] SHEN G, CHEN Y, LI J, et al. Preparation of the TiO₂-SnO₂ Composite Films and Its Function of Photogenerated Cathodic Protection of 316L Stainless Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 26(2): 109.
- [43] 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.
- [44] 沈广霞, 陈艺聪, 林昌健. 纳米 TiO₂-SnO₂ 复合薄膜的光生阴极保护作用及机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 26(2): 109—114.
- [45] 李静, 云虹, 林昌健. 铁掺杂 TiO₂ 纳米管阵列对不锈钢的光生阴极保护[J]. 物理化学学报, 2007, 23(12): 1886—1892.
- [46] 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.
- [47] 张娟, 朱燕峰, 郭亚, 等. 电解质对 TiO₂ 纳米管阵列膜光生阴极保护效应的影响[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(10): 2408—2414.
- [48] 李静, 云虹, 林昌健. TiO₂ 纳米管阵列的制备及其对 316 不锈钢光生阴极保护作用的研究[J]. 电化学, 2007, 13(4): 367—371.
- [49] 漆海清, 朱燕峰, 张娟, 等. TiO₂ 纳米管阵列膜的制备及对 304 不锈钢的光生阴极保护效应[J]. 功能材料, 2012, 43(9): 1147—1150.
- [50] 朱燕峰, 杜荣归, 李静, 等. 水热法制备 TiO₂ 纳米线薄膜的光生阴极保护性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2349—2353.
- [51] LEI C X, ZHOU H, WANG C, et al. Self-assembly of Ordered Mesoporous TiO₂ Thin Films as Photoanodes for Cathodic Protection of Stainless Steel[J]. Electrochimica

- Acta, 2013, 87: 245—249.
- [52] YUAN J, FUJISAWA R, TSUJIKAWA S. Photopotentials of Copper Coated with TiO_2 by Sol-gel Method[J]. *Zairyo-to-kankyo*, 1994, 43(8): 433—440.
- [53] [53] KRAŠOVEC U O, TOPIČ M, GEORG A, et al. Preparation and Characterisation of Nano-structured WO_3 - TiO_2 Layers for Photoelectrochromic Devices[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2005, 36(1): 45—52.
- [54] UZUNOVA M, KOSTADINOV M, GEORGIEVA J, et al. Photoelectrochemical Characterisation and Photocatalytic Activity of Composite La_2O_3 - TiO_2 Coatings on Stainless Steel[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 73(1): 23—33.
- [55] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility Carbon Nitrides[J]. *Science*, 1996, 271(5245): 53.
- [56] 高家诚, 谢奉好, 张敏. 温度对 Zn 掺杂 TiO_2 薄膜光电化学性能的影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(6): 826—830.
- [57] 万冰华, 费敬银, 冯光勇, 等. Zn-Co- TiO_2 纳米复合镀层的光生阴极保护特性[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(4): 327—332.
- [58] 贺明辉. TiO_2 , SnO_2 复合纳米膜的制备及光生阴极保护性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [59] 周民杰, 曾振欧, 钟理, 等. 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 涂层的光生阴极保护研究[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(3): 525—530.
- [60] 王永刚. $\text{MWCNT}/\text{TiO}_2$ 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.
- [61] 王永刚, 柳伟, 曹立新, 等. 多壁纳米碳管/ TiO_2 复合薄膜的制备与光阴极保护性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(6): 485—490.
- [62] 肖正伟, 曾振欧, 赵国鹏. 纳米 TiO_2 涂层在低碳钢上的防腐性能[J]. *电镀与涂饰*, 2006, 25(12): 33—35.
- [63] 李洪义, 王金淑, 冉津, 等. 热处理温度对 TiO_2 纳米管阵列薄膜光生阴极保护性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(6): 1119—1123.
- [64] 云虹. 改进型纳米 TiO_2 复合膜的光生阴极保护研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [65] 王爱萍. 改性纳米二氧化钛薄膜制备及其在模拟海水中光生阴极保护性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [66] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A Metal-free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76—80.
- [67] BU Y, CHEN Z, YU J, et al. A Novel Application of g- C_3N_4 Thin Film in Photoelectrochemical Anticorrosion[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 294—300.
- [68] GOETTMANN F, FISCHER A, ANTONIETTI M, et al. Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal - Free Catalyst for Friedel-Crafts Reaction of Benzene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(27): 4467—4471.
- [69] BU Y, CHEN Z. Highly Efficient Photoelectrochemical Anticorrosion Performance of $\text{C}_3\text{N}_4@ \text{ZnO}$ Composite with Quasi-shell-core Structure on 304 Stainless Steel[J]. *RSC Advances*, 2014, 85(4): 45397—45406.
- [70] SUN M, CHEN Z, BU Y. Enhanced Photoelectrochemical Cathodic Protection Performance of the $\text{C}_3\text{N}_4@ \text{In}_2\text{O}_3$ Nanocomposite with Quasi-shell-core Structure under Visible Light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618: 734—741.
- [71] SUN M, CHEN Z, YU J. Highly Efficient Visible Light Induced Photoelectrochemical Anticorrosion for 304 SS by Ni-doped TiO_2 [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109: 13—19.
- [72] SUN M, CHEN Z, BU Y. Enhanced Photoelectrochemical Cathodic Protection Performance of H_2O_2 -treated In_2O_3 Thin-film Photoelectrode under Visible Light[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 266: 79—87.
- [73] LYU J, KAKO T, LI Z, et al. Synthesis and Photocatalytic Activities of NaNbO_3 Rods Modified by In_2O_3 Nanoparticles[J]. *the Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(13): 6157—6162.
- [74] DI QUARTO F, SUNSERI C, PIAZZA S, et al. Semi-empirical Correlation between Optical Band Gap Values of Oxides and the Difference of Electronegativity of the Elements. Its Importance for a Quantitative Use of Photocurrent Spectroscopy in Corrosion Studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(14): 2519—2525.
- [75] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium Dioxide Photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1): 1—21.
- [76] SUN M, CHEN Z. Enhanced Photoelectrochemical Cathodic Protection Performance of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Composite[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(3): C96—C104.
- [77] JING J, CHEN Z, BU Y. Visible Light Induced Photoelectrochemical Cathodic Protection for 304 SS by In_2S_3 -sensitized ZnO Nanorod Array[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, 10(10): 878—879.
- [78] JING J, CHEN Z, BU Y, et al. Photoelectrochemical Cathodic Protection Induced from Nanoflower-Structured WO_3 Sensitized with CdS Nanoparticles[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(14): C928—C936.
- [79] WEI H, YAN X, WU S, et al. Electropolymerized Polyaniline Stabilized Tungsten Oxide Nanocomposite Films: Electrochromic Behavior and Electrochemical Energy Storage[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(47): 25052—25064.
- [80] GILLASPIE D T, TENENT R C, DILLON A C. Metal-oxide Films for Electrochromic Applications: Present Technology and Future Directions[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(43): 9585—9592.
- [81] ZHANG J, TU J, ZHANG D, et al. Multicolor Electrochromic Polyaniline- WO_3 Hybrid Thin Films: One-pot Molecular Assembling Synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(43): 17316—17324.