

光电化学阴极保护技术研究进展

蒋继宏, 张小影, 金祖权

(青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266033)

摘要: 海洋环境下的金属面临着非常严峻的腐蚀问题, 必须采取措施进行防护。光电化学阴极保护是一种绿色环保的新型防腐蚀技术, 受到了广泛的关注。本文简要阐述了光电化学阴极保护技术的原理以及对光阳极的要求; 详细介绍了以二氧化钛为代表的几种常见光阳极材料及其不同改性方法; 此外还介绍了兼具储能与阴极保护功能的光阳极, 它有望实现暗态下连续保护的目标; 最后讨论了光电化学阴极保护技术的发展趋势。

关键词: 海洋环境; 腐蚀防护; 光电化学阴极保护; 光电半导体; 二氧化钛

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2021)12-0150-12

DOI: 10.11759/hyxx20200720002

金属材料在着基础设施建设、工农业生产、国防建设等方面发挥着非常重要的作用, 推动了人类文明的进步。然而, 腐蚀问题是影响金属使用寿命的重要因素, 金属腐蚀会污染人类的生存环境, 造成资源和能源的严重浪费, 甚至引发灾难性事故。腐蚀还会造成巨大的经济损失^[1], 2016年, 美国在《全球腐蚀调查报告》中指出: 世界平均腐蚀损失约占全球 GDP 的 3.4%^[2]。2017年, 侯保荣院士在中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”中提出, 在 2014年, 中国因腐蚀带来的经济损失占全国 GDP 的 3.34%, 也就是说, 每位中国人要分担 1 555 元的腐蚀损失^[3]。因此, 研究腐蚀与控制技术对国防和经济建设具有重要意义。

在金属腐蚀防护领域, 阴极保护是应用最广泛的技术之一, 它可具体分为牺牲阳极阴极保护和外加电流阴极保护两种^[4]。牺牲阳极保护技术是将被保护的金属与活泼金属连接起来, 两种金属之间会形成自腐蚀电位差, 被保护的金属被阳极极化到腐蚀稳定区域, 从而免受腐蚀。外加电流阴极保护是将外部电源负极与被保护的金属连接, 将电源的正极与惰性电极相连, 在腐蚀电解液中形成电解池, 金属作为体系的阴极得到保护^[5]。

目前, 阴极保护技术在金属腐蚀防护领域得到了普遍的工程应用, 但也存在着一些问题, 比如: 能源的消耗、牺牲阳极的损耗、环境污染等, 这与绿色环保的发展理念不相符。此外, 在一些特定的大气环境下, 例如: 远离陆地的海岛、海洋中

的灯塔等, 传统的阴极保护很难实施。所以, 研究和开发出一些绿色高效的新能源转换技术, 并将其应用于金属阴极保护领域, 是一项很有研究意义的课题^[6-7]。

光电化学阴极保护技术是基于半导体的光电转换效应, 依靠太阳能来对金属进行腐蚀防护, 是一种新型、绿色、无污染的金属阴极保护方法。光电阴极保护的本质是为被保护的金属提供一个更负的电位, 它可以代替金属被氧化物质氧化, 从而使金属得到保护。光电半导体受到太阳光的激发, 会产生光生电子-空穴对, 如果光生电子能够向金属转移并且转移速率大于电子的消耗速率, 那么光生电子就会在被保护的金属中富集, 使金属的电位极化到更负的区域而被保护, 原理如图 1 所示。海洋环境具有太阳辐射强、温度高、湿度大等典型特点, 特别是南海等远离陆地的海洋区域, 存在着电力资源缺乏、维护成本高等问题, 传统的阴极保护很难开展。如果通过光电化学阴极保护技术利用太阳能来对海洋金属提供腐蚀防护, 对于提高海洋基础设施的服役寿命具有重要意义。

收稿日期: 2020-07-20; 修回日期: 2020-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1806225, 41976044, 51609233)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, Nos. U1806225, 41976044, 51609233]

作者简介: 蒋继宏(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋环境混凝土耐久性方面研究, E-mail: jiangjihongedu@163.com; 张小影(1984—), 通信作者, 副教授, 主要从事海洋腐蚀防护和海洋环境混凝土耐久性研究, E-mail: zhangxy@qut.edu.cn

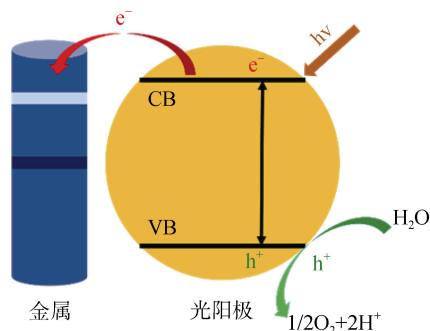


图1 光电化学阴极保护技术原理图

Fig. 1 Schematic diagram of photochemical cathodic protection technology

注: CB: 半导体导带; VB: 半导体价带; e^- : 光生电子; h^+ : 光生空穴; $h\nu$: 太阳光

根据上述原理, 所用半导体材料应具备以下物理化学特性: 1) 半导体的导带电位必须比金属的自腐蚀电位更负, 这样光生电子才能转移到被保护的金属表面; 2) 光生空穴必须能被及时消耗, 半导体的价带电位应正于空穴捕获剂的氧化电位。在自然界中, 环境介质中普遍都存在水分子, 因此, 光生空穴的电位一般应大于水的氧化电位; 3) 半导体材料必须要有稳定的物理和化学性质, 不受周围环境介质的腐蚀^[8]。

1995 年, Fujisawa 等^[9]研究发现具有二氧化钛(TiO_2)涂层覆盖的铜金属基体, 在紫外光的照射下, 铜电极的电位可以负移到阴极保护电位范围内, 因此他们首先提出了光电化学阴极保护的概念, 自此光电化学阴极保护引起了腐蚀工作者的关注。起初, 科研工作者的研究大多集中于金属表面直接涂覆半导体薄膜, 这种方式除了能提供阴极保护外, 还能对被保护金属提供防护涂层的作用。然而, 这种技术只适用于暴露在大气环境下的金属防护, 而且制备工艺复杂, 仪器设备成本高, 半导体涂层与金属的附着效果差, 容易脱落失效。

后来, 研究者提出了光阳极法, 将被保护的金属作为阴极, 光电半导体作为光阳极, 通过导线将两者连接起来。光照下, 光阳极产生光生电子空穴对, 光生电子会通过导线转移到被保护的金属上, 将其阴极极化从而提供阴极保护。这种方法中半导体光阳极与被保护金属是分开的, 研究者只需关注光阳极的研究, 这样就大大拓展了光电化学阴极保护的应用范围, 如土壤或水中的金属防护。下文将对几种光阳极半导体材料的研究成果进行总结和探讨。

1 TiO_2 阴极保护光阳极

TiO_2 作为一种典型的 n 型半导体, 在水分解^[10]、染料敏化太阳能电池^[11]、光催化^[12]和传感器^[13]等高科技领域得到了广泛的研究和应用。 TiO_2 的价带电位足以将 OH^- 氧化为 O_2 , 并且有足够负的导带电位, 可以实现为某些金属提供阴极保护。然而, TiO_2 是一种典型的宽禁带半导体材料(约为 3.2 eV), 对太阳光的吸收阈值大致在 380 nm 左右, 只能利用太阳光谱中的紫外光, 对太阳光的利用率比较低; 此外, TiO_2 产生的光生电子空穴对复合率高, 光电转化效率低^[14]。

为解决上述不足, 研究者通常从以下几个方面对 TiO_2 进行改性: 改变其晶相结构与缺陷、提高其对太阳光的吸收率和利用率、调控 TiO_2 的能带间隙、提高其电子-空穴对的分离率。 TiO_2 具体改性方法有: 结构改性、掺杂改性、复合改性等。

1.1 TiO_2 薄膜的结构改性

纳米结构的构筑(如: 纳米线、纳米管和介孔结构等), 可以有效增大 TiO_2 的比表面积, 从而增大其受光面积, 提高对太阳光的利用率; 此外纳米结构可以减小光生载流子的扩散距离, 降低光生电子-空穴对的复合率, 从而提高 TiO_2 的光电转化效率^[14]。

Yun 等^[15]通过低温水热法获得了具有网状结构的 TiO_2 薄膜, 研究发现该网状纳米结构, 降低了电子空穴对的复合率, 提高了光生电子的转移效率。在太阳光的照射下, 该薄膜可以为 316L 不锈钢(316L)提供优异的光电化学阴极保护。Lei 等^[16]采用溶胶-凝胶和蒸发诱导自组装相结合的方法制备了有序介孔 TiO_2 薄膜。电化学测试结果表明, 有序介孔 TiO_2 薄膜在经过 500 °C 煅烧后, 可以为 304 不锈钢(304 SS)提供更负的电位和更大的光生电流。这一现象归因于在 500 °C 煅烧时, 有序介孔 TiO_2 薄膜获得了更高的结晶度, 这可以提高光生电子的转移效率; 此外, TiO_2 薄膜中有序的介孔结构会吸收更多的 HCO^- 基团, 该基团能提高光生电子的转移率。

Zuo 等^[17]通过调节反应物组分浓度和反应时间, 采用水热法制备了棒状、球状和花状 3 种 TiO_2 薄膜。在紫外光照射下, 花状 TiO_2 薄膜对 304 不锈钢的保护作用更显著, 具有大量空隙的花状结构有利于光的多次反射, 从而提高了对光的捕获效率。Zhu 等^[18]在钛基体上制备出 3D 钛酸盐纳米线网状膜。测试结果表明: 制备的薄膜在光照和黑暗条件下均能对 403 不锈钢产生显著的光电阴极保护作用, 薄膜特殊

的结构和较大的比表面积增强了对光的吸收;其次,空心纳米线的结构有助于电子的转移,可以有效地降低光生电子空穴对的复合速率。

1.2 TiO₂ 薄膜的离子掺杂改性

离子掺杂改性是通过在 TiO₂ 的晶格内部掺入新的离子,改变其晶格结构,从而改变 TiO₂ 的能级结构、提高光生电荷的分离率,最终达到增强 TiO₂ 光电性能的目的。通常情况下,离子掺杂可分为金属离子掺杂和非金属离子掺杂。

1.2.1 金属离子掺杂

TiO₂ 的金属离子掺杂改性一方面会在其晶格内部形成电荷捕获阱,降低光生电子-空穴对的复合率;另一方面,掺杂离子会引入新的杂质能级,使 TiO₂ 禁带宽度减小,增大其光吸收范围。金属离子经过掺杂可代替 TiO₂ 晶格中 Ti⁴⁺ 的位置,可以明显提高薄膜的光电转化性能,常见的掺杂离子有: Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺、La³⁺ 等。

Sun 等^[19]制备了 Ni 掺杂的 TiO₂ 光阳极。紫外可见漫反射结果表明,掺杂 Ni 的 TiO₂ 的吸收带边缘扩展到可见光范围(420~520 nm)。这一结果主要归因于 Ni 取代了 Ti⁴⁺ 晶格位,导致了氧空位的形成,从而提高了光生电子的转移率。Liu 等^[20]制备了 Fe 掺杂的 TiO₂ 薄膜。在白光的照射下,与普通 TiO₂ 薄膜相比,薄膜的光电化学性能显著增强;此外,光照 1 h 后,304 不锈钢的电位能保持在比其腐蚀电位低 260 mV 左右,暗态条件下也能提供超过 12 h 的防护。

除了可以改变 TiO₂ 薄膜的光响应范围外,掺杂一些特定的元素还可以使其提供额外的功能。Li 等^[21]制备了一系列 Cr 掺杂的 TiO₂ 薄膜。实验结果表明,Cr 掺杂的 TiO₂ 薄膜的光电化学阴极保护性能显著提高;此外,由于 Cr 离子的自愈性,制备的涂层还能为金属提供物理防护。Qiao 等^[22]制备了 Zn 掺杂的 TiO₂ 薄膜,研究了 Zn 掺杂和热处理温度对 TiO₂ 内部结构、光电性能的影响。结果表明,与纯 TiO₂ 膜相比,Zn-TiO₂ 膜的光电性能增强,薄膜的光吸收范围扩展到可见光区;此外,在 300 °C 的热处理条件下,电极电位下降幅度最大,为 897 mV。从以上研究成果可以看出,TiO₂ 的金属离子掺杂改性可以改变其晶格常数以及引入缺陷位置,可以减小 TiO₂ 的禁带宽度、增强光生载流子的寿命、扩大光吸收范围,从而提高薄膜的光电性能。

1.2.2 非金属离子掺杂

非金属离子掺杂 TiO₂ 主要是指非金属元素取代

TiO₂ 中的 O 元素,使 TiO₂ 的价带扩展、带隙变窄,从而拓展 TiO₂ 光响应范围,增强其光电性能,常用的有 N、S、F、卤素等。

Li 等^[23]制备出了 N 掺杂纳米花状 TiO₂ 薄膜。结果表明,N 掺杂样品在 470 到 650 nm 之间显示出更强的光吸收能力,水热处理 12 h 和 60 h 后得到的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜的吸收边分别出现在 650 nm 和 570 nm 左右,相应的能带估计分别为 1.91 eV 和 2.17 eV,远小于纯 TiO₂ 禁带宽度(约为 3.2 eV)。此外,Lei 等^[24]制备了 N-F 共掺杂的 TiO₂ 薄膜。实验结果表明,该薄膜在 600~750 nm 波长范围内具有可见光响应。在可见光的照射下,比纯 TiO₂ 薄膜显示出了更大的光致电位降,光电阴极保护性能也优于单掺杂薄膜。

Arman 等^[25]制备出了 S 掺杂的 TiO₂ 薄膜。S 的掺杂浓度为 10% 以及焙烧温度为 450 °C 时,制备得到的 TiO₂ 薄膜性能最好。研究发现,由于硫酸盐和硫化物吸附在 TiO₂ 表面以及硫离子掺入 TiO₂ 晶格内部,TiO₂ 薄膜的光电转化性能显著提高。Zhu 等^[26]通过阳极氧化和磁控溅射法制备出多孔状 C 掺杂的 TiO₂ 薄膜,C 的掺杂将薄膜的光吸收范围扩展到可见光区,禁带宽度减小,光电转换性能显著提高。以上研究表明,非金属离子的掺杂同样可以有效降低 TiO₂ 的禁带宽度,提高其对太阳光的吸收率;某些特定非金属离子的掺杂可以使 TiO₂ 薄膜形成混合晶,可以有效提升光生载流子的寿命。

1.3 TiO₂ 薄膜的复合改性

TiO₂ 的禁带过宽限制了其光响应范围,掺杂虽然可以使其禁带宽度缩短,但是掺杂的作用大多是间接的,同时,掺杂还会在晶体中引入新的复合中心,导致其光电阴极保护性能下降。除了掺杂改性,研究者对 TiO₂ 改性最常用的方式是复合改性处理。经常采用的复合改性方法有:半导体复合、碳材料复合、导电高分子材料复合以及与其他材料复合等。

1.3.1 TiO₂ 与半导体复合

1.3.1.1 TiO₂ 与过渡金属氧化物复合

将 TiO₂ 与其他半导体材料相结合,在其界面形成异质结场,可以显著提升 TiO₂ 的光电阴极保护性能。Cui 等^[27]用三氧化二铁(Fe₂O₃)修饰了 TiO₂ 纳米阵列(TNAs)。Fe₂O₃ 修饰后,TNAs 的带隙由 3.21 eV 缩小到 2.26 eV,增强了对可见光的吸收性能;另外,复合材料对 Q235 碳钢(Q235) 表现出比 TNAs 更强

表 1 TiO₂ 离子掺杂改性光电阴极保护性能

Tab.1 Photocathode protection performances of ion-doped TiO₂

掺杂元素	制备方法	保护金属	光源	空穴捕获剂溶液	OCP 负移量	参考文献
Ni	溶胶-凝胶	304SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	550 mV	[19]
Fe	液相沉积	304SS	白光	0.1 mol/L HCOONa·2H ₂ O	270 mV	[20]
Gr	溶胶-凝胶	316L	白光	3.5 %NaCl	230 mV	[21]
N	低温水热	316L	紫外光/可见光	0.5 mol/L NaCl	470/180 mV	[23]
N-F	液相沉积	304SS	可见光/白光	0.05 mol/L HCOONa·2H ₂ O	250/450 mV	[24]
S	溶胶-凝胶	304SS	可见光	0.2 mol/L Na ₂ SO ₄	225 mV	[25]
C	阳极氧化、磁控溅射	无	可见光	0.25 mol/L Na ₂ SO ₄	300 mV	[26]

注：表中 OCP 为开路电位

的光电阴极保护性能，窄禁带和灵敏的光电响应共同促进了其光电阴极保护性能的提升。Zhang 等^[28]制备了 ZnO/TiO₂ 双层异质结薄膜。与纯 TiO₂ 和纯 ZnO 薄膜相比，由于异质结的形成，ZnO/TiO₂ 复合薄膜具有较高的载流子传递效率和较低的复合率，并表现出优异的光电阴极保护性能。Guan 等^[29]在钛片得到了具有 p-n 异质结构的 β-Bi₂O₃-TiO₂ 复合薄膜。与纯 TiO₂ 膜相比，复合膜具有更宽的光吸收区和更高的载流子分离效率，复合膜对 403 不锈钢(403 SS)的光电化学阴极保护效果优于纯 TiO₂ 膜。

Han 等^[30]在钛片上成功地制备了 NiO/TiO₂ 复合薄膜。TiO₂ 与 NiO 之间的 p-n 异质结有利于光生电子-空穴对的分离，可以为 304 不锈钢提供显著的光电化学阴极保护。此外，研究还证明，由于 NiO 的复合，复合薄膜还具有良好的力学性能。Sun 等^[31]合成了 In₂O₃/TiO₂ 复合材料，该薄膜的异质结构促进了光生电子的产生和转移，提高了其光电化学阴极保护性能。此外，与纯 TiO₂ 相比，In₂O₃/TiO₂ 复合材料的费米能级发生了负向移动，从另一个方面提高了复合材料的阴极保护性能。

1.3.1.2 TiO₂ 与二元金属氧化物复合

Lei 等^[32]制备了 ZnFe₂O₄ 敏化 TiO₂ 纳米管。复合薄膜的纳米结构有利于激发电荷的分离，ZnFe₂O₄/TiO₂ 复合薄膜可以使 304 不锈钢的腐蚀电位负移到 -780 mV。Wang 等^[33]制备了 BiVO₄/TiO₂ 纳米管复合膜，复合膜的禁带宽度比纯 TiO₂ 膜窄 2.43 eV，光吸收扩展到可见光区域。复合薄膜的光电流密度达到 271 μA/cm²，是 TiO₂ 薄膜的 8.5 倍。在白光照射下，复合膜使耦合的 403 不锈钢电位下降了 520 mV，显示出有效的光电阴极保护效果。此外，Wang 等^[34]制备了 ZnWO₄/TiO₂ 复合薄膜，ZnWO₄ 可以改善 TiO₂ 纳米管的宽禁带，提高其电子-空穴对的分离能力。

除此以外，ZnWO₄/TiO₂ 复合膜能吸收能量并储存电子，在暗态下对金属也能起到一定的防腐作用。

1.3.1.3 TiO₂ 与过渡金属硫化物复合

除了金属氧化物对 TiO₂ 复合改性可提升其光电阴极保护性能外，金属硫化物同样可以显著提高 TiO₂ 的光电阴极保护性能。科研工作者目前已制备了一系列金属硫化物/TiO₂ 复合光阳极，取得了大量的成果。Hu 等^[35]制备了 Bi₂S₃ 敏化的金红石 TiO₂ 纳米棒单晶薄膜。结果表明，Bi₂S₃ 纳米粒子的改性使复合膜的光响应扩展到可见光区域，并且提高了其光电活性，从而提高了复合薄膜的光电化学阴极保护性能。Wang 等^[36]合成了 Bi₂Se₃/TiO₂ 纳米复合材料。电化学测试结果表明，Bi₂Se₃/TiO₂ 纳米复合材料的光生阴极保护性能优于纯 TiO₂，与复合材料耦合的 304 不锈钢电极的开路电位(OCP)值在可见光照射下负移到 -996 mV，可以为其提供优异的光电阴极保护效果。

Wei 等^[37]在 TiO₂ 表面制备出 WSe₂ 纳米粒子，所制备的复合材料在可见光区域表现出更强的光电响应，在可见光下，与复合材料耦合的 304 不锈钢电极电位负移到 -800 mV，光电阴极保护效果明显。Ning 等^[38]制备了 Ag₂S-TiO₂ 复合材料。实验得出硫源对 Ag₂S-TiO₂ 的光电阴极保护能力有影响，以 Na₂S 为硫源制备的 Ag₂S-TiO₂ 复合材料具有最佳的阴极保护性能，这与 Ag₂S 纳米粒子的形貌和分布有关。

Ge 等^[39]采用连续离子层吸附反应(简称为 SILAR)制备了 MnS/TiO₂ 纳米管薄膜。MnS 与 TiO₂ 之间的 p-n 异质结有利于光电子与空穴的分离，实验结果表明：SILAR 循环次数为 40 次制备的复合薄膜具有最佳的保护效果。Wang 等^[40]采用电沉积合成了 NiSe₂/TiO₂ 纳米薄膜。与纯 TiO₂ 相比，复合材料的光响应范围扩展到可见光区，沉积循环为 2 次的样品对 304 不锈钢的光电阴极保护效果最明显。

1.3.1.4 TiO₂与二元金属硫化物复合

Ma 等^[41]制备了 CdIn₂S₄/TiO₂ 纳米复合材料。CdIn₂S₄ 纳米粒子分布在 NTAs 的顶面和管壁上, 具有相对对称的八面体结构, 由于 CdIn₂S₄ 的敏化以及独特的结构, 使得复合材料能在可见光下为海洋浪溅区的 Q235 碳钢提供良好的光电化学阴极保护。Li 等^[42]制备了 ZnIn₂S₄/TiO₂ 纳米复合材料, 研究了复合材料对 Q235 碳钢的光电阴极保护。ZnIn₂S₄ 的引入提高了 TiO₂ 的可见光吸收能力和光生电荷分离效率, 使 TiO₂ 的费米能级负移, 复合材料的电荷转移电阻较小, 具有良好的光电阴极保护性能。同样的, David 等^[43]制备了 ZnIn₂S₄/TiO₂ 纳米线阵列光阳极, 研究了复合光阳极对 304 不锈钢的光电阴极保护。由于茎状和叶状 ZnIn₂S₄/TiO₂ 纳米线阵列的比表面积较大, 因而具有优异的光电化学性能, 该复合膜为 304 不锈钢提供了优异的光电阴极保护,

表现出比纯 TiO₂ 纳米线膜更有效的保护效果。

1.3.1.5 TiO₂与其他半导体复合

Ning 等^[44]制备了 ZnPc/TiO₂ 复合材料。测试结果表明, 与纯 TiO₂ 相比, 复合材料的可见光吸收能力显著提高; 复合材料与 304 不锈钢耦合的开路电位明显降低, 约为-700 mV, 光电流密度明显增大, 最大光电流密度为 90 μA/cm², 光电阴极保护性能明显提高, 但过量的 ZnPc 对阴极保护性能会有不利影响。Lin 等^[45]制备了稳定、均匀的纳米 ZnS/CdS/TiO₂ 电极。由于 ZnS 和 CdS 量子点的修饰, 复合材料的光吸收范围扩展到了可见光区, 光电流密度显著增大; 在暗态下, 复合材料仍然能对 403 不锈钢的光电阴极保护保持数小时。Zhang 等^[46]制备了 TiO₂/CdTe/ZnS 纳米复合材料。复合薄膜的光吸收范围扩展到可见区, 光电流强度大大增强。在黑暗条件下, 复合薄膜可以为 403 不锈钢提供超过 10 h 的保护。

表 2 TiO₂ 复合改性光电阴极保护性能

Tab. 2 Photocathode protection performances of TiO₂ composites

光阳极材料	制备方法	保护金属	光源	空穴捕获剂溶液	OCP 负移量	参考文献
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	阳极氧化	Q235	白光	0.1 mol/L NaOH	295 mV	[27]
ZnO/TiO ₂	溶剂热	316 SS/Q235	白光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.1 mol/L Na ₂ SO ₃	640/410 mV	[28]
β-Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	阳极氧化、电沉积	403 SS	白光	0.5 mol/L Na ₂ SO ₄	450 mV	[29]
NiO/TiO ₂	阳极氧化、化学镀	304 SS	白光	0.1 mol/L Na ₂ S	300 mV	[30]
In ₂ O ₃ /TiO ₂	溶剂热	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	550 mV	[31]
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	阳极氧化、水热	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.1 mol/L NaOH	630 mV	[32]
BiVO ₄ /TiO ₂	阳极氧化、溶剂热	403 SS	白光	0.5 mol/L NaCl	520 mV	[33]
ZnWO ₄ /TiO ₂	水热	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.1 mol/L NaOH	650 mV	[34]
Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	水热、化学浴沉积	403 SS	可见光/白光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	585/695 mV	[35]
Bi ₂ Se ₃ /TiO ₂	阳极氧化、化学浴沉积	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	846 mV	[36]
WSe ₂ /TiO ₂	阳极氧化、电沉积	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	650 mV	[37]
Ag ₂ S/TiO ₂	水热	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S	690 mV	[38]
MnS/TiO ₂	阳极氧化、SILAR	304 SS	白光	0.1 mol/L Na ₂ S	570 mV	[39]
NiSe ₂ /TiO ₂	阳极氧化、电沉积	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	540 mV	[40]
CdIn ₂ S ₄ /TiO ₂	水热	Q235	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	400 mV	[41]
ZnIn ₂ S ₄ /TiO ₂	阳极氧化、水热	Q235	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	360 mV	[42]
ZnIn ₂ S ₄ /TiO ₂	水热	304 SS	白光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	1 020 mV	[43]
ZnPc/TiO ₂	阳极氧化、涂层法	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S	550 mV	[44]
ZnS/CdS/TiO ₂	阳极氧化、化学浴沉积	403 SS	白光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.2 mol/L NaOH	950 mV	[45]
TiO ₂ /CdTe/ZnS	阳极氧化、电沉积、SILAR	403 SS	白光	0.5 mol/L Na ₂ SO ₄ 、0.5 mol/L HCOOH	400 mV	[46]
Sb ₂ S ₃ /Sb ₂ O ₃ /TiO ₂	阳极氧化、水热	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ SO ₃	610 mV	[47]
ZnFeAl-LDHs/TiO ₂	阳极氧化、水热	304 SS	可见光	0.1 mol/L Na ₂ S、0.1 mol/L Na ₂ SO ₃	610 mV	[48]

Li 等^[47]合成了 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2(\text{SS}/\text{SO}/\text{T})$ 纳米复合材料。复合薄膜对 304 不锈钢具有显著的光电阴极保护性能, 这种优异的性能来源于三元体系的协同效应: 窄带隙 Sb_2S_3 实现了可见光的捕获, p 型 Sb_2S_3 和 n 型 SO/T 之间的 p-n 结为载流子的分离和转移提供了驱动力, 晶化良好的 Sb_2S_3 棒为载流子迁移提供了直接途径。Wang 等^[48]合成了 ZnFeAl 层状双氢氧化物/ $\text{TiO}_2(\text{ZnFeAl-LDHs}/\text{TiO}_2)$ 复合材料。由于其独特的结构和可见光响应特性的协同机理, 复合材料对 304 不锈钢的光电阴极保护性能优于纯 TiO_2 ; 此外, 该复合材料还具有良好的稳定性和耐久性。

1.3.2 TiO_2 与碳材料复合

除了与其他半导体材料复合外, 将一些电荷转移材料与 TiO_2 复合可以显著提高其电荷转移能力。碳纳米管(CNTs)凭借其优异的热、电和机械性能, 引起了研究者的广泛兴趣, CNTs 和 TiO_2 复合薄膜具有以下优势: 1) 无缝管状结构只允许电子轴向运动, 使得光生电子可以快速转移; 2) 碳纳米管的电荷收集效应有效地降低了光生载流子的复合率, 从而提高了 TiO_2 薄膜的光电阴极保护性能。

Zhang 等^[49]在 TiO_2 薄膜上得到了 Ag 纳米粒子和碳量子点(CQDs), 经 CQDs 和 Ag 纳米粒子敏化后, TiO_2 复合膜的光吸收扩展到可见光区, 其光电阴极保护效果得到改善, 使耦合的 403 不锈钢的电位相对于腐蚀电位下降了 400 mV。Li 等^[50]制备了 Ag/石墨烯/ TiO_2 复合材料。Ag 和石墨烯薄膜的复合增强了 TiO_2 在紫外光和可见光区域的光吸收, 由于 Ag 和石墨烯对提高复合材料的可见光利用率和光生电荷分离效率具有协同作用, 使得复合材料比纯 TiO_2 具有更大的光电流密度和更优异的光生阴极保护性能。Qian 等^[51]采用改进的电泳沉积法制备了石墨烯量子点敏化的 TiO_2 纳米管阵列(GQDs/TNAs)。石墨烯量子点增强了 TiO_2 对光的捕获能力, 并将其光吸收范围扩展到可见光区, 此外, TNAs 表面的耦合 GQDs 提高了电子和空穴的分离和转移效率。

1.3.3 TiO_2 与导电高分子复合

除了上述与 TiO_2 复合的材料之外, 制备导电高分子/ TiO_2 复合薄膜也同样可以提高其光电阴极保护性能。Liu 等^[52]制备了聚吡咯(PPy)/ TiO_2 核壳纳米棒(PTNRs)薄膜。与纯 TNRs 相比, PTNRs 具有更高的可见光吸收能力和电子空穴对的分离效率, 并且具有基于核壳结构的优异光电化学性能。此外, 由于 PPy 在光源关闭后具有电荷存储能力, 使得复合膜

可以为被保护的金属提供连续的阴极保护。类似的, Ren 等^[53]合成了聚吡咯(PPy)敏化的 TiO_2 纳米管阵列。通过改变电聚合时间, 可以控制复合材料的结晶度、形貌、光学性能以及光电阴极保护性能; 研究发现, 电聚合时间为 15 min 获得的复合膜表现出的可见光响应最好, 并且在白光照射下对耦合的 Q235 碳钢具有最佳的光电阴极保护效果。

2 其他材料阴极保护光阳极

2.1 ZnO 光阳极

ZnO 光阳极由于其无毒、高效、低成本等优点, 近年来在光化学、光催化制氢^[54-55]、光催化降解污染物^[56-57]、光催化抗菌等领域得到了广泛的应用; 此外, ZnO 是一种 n 型半导体, 其导带电位比 304 不锈钢和 Q235 碳钢的自腐蚀电位要低, 是一种很有潜力的光阳极材料。然而 ZnO 的化学稳定性比 TiO_2 要差, 因此, 在光电阴极保护领域的应用还不如 TiO_2 。

Sun 等^[58]制备了纯 ZnO 光阳极, 实验结果表明: 纯 ZnO 光阳极不能对 Q235 碳钢提供光电阴极保护, 只能对 304 不锈钢提供保护。尽管 ZnO 的导带电位比 Q235 碳钢的自腐蚀电位稍负, 但在 NaCl 腐蚀溶液中, 光生电子的产生速率远小于 Q235 碳钢的电子消耗速率, 因此纯 ZnO 光阳极不能为其提供光电阴极保护。Techapiesancharoenkij 等^[59]制备了 Co 掺杂的 ZnO 纳米棒阵列。微观表征结果表明, Co^{2+} 已经成功地掺杂到 ZnO 的晶格中; 由于 Co 的掺杂, ZnO 的禁带宽度变窄, 光生电子-空穴对的复合速率降低; 另一方面, 由于中间杂质能级降低以及钴离子次壳层的分裂使得 ZnO 的光电转化能力显著提高。此外, Razavizadeh 等^[60]采用溶胶凝胶法制备了 ZnO/氧化石墨烯杂化薄膜。通过将 ZnO 与氧化石墨烯的杂化, 使得复合薄膜的带隙减小到 1.17 eV, 光电阴极保护效果显著提高。

2.2 SrTiO_3 光阳极

SrTiO_3 是一种具有钙钛矿结构的半导体材料, 其禁带宽度约为 3.2 eV。 SrTiO_3 具有超导性、磁性铁电性、介电常数大、光致发光、化学性质稳定等优异的性能, 可应用于电容器、储能材料、光催化材料、高温超导载体等诸多领域^[61-62]。 SrTiO_3 在许多光化学领域表现出比 TiO_2 更好的性能^[63], 如: 光催化降解有机化合物、光电制氢等, 这可能是由于 SrTiO_3 和 TiO_2 之间的能带电位不同所致。

SrTiO₃ 和 TiO₂ 的能带结构如图 2 所示,从图中可以看出, SrTiO₃ 具有较负的导带电位,在光电阴极反应中可以极大地促进阴极进程,因此光催化降解污染物和光电制氢的性能都优于 TiO₂。目前,在光电阴极保护领域,研究较多的是 304 不锈钢,但是碳钢是一种应用更广泛的钢材。然而,从热力学的角度来看,由于碳钢的自腐蚀电位比 304 不锈钢更为负, TiO₂ 对碳钢实现阴极保护是非常困难的。SrTiO₃ 的导带电位比 TiO₂ 要负 200 mV,因此具有强还原能力的光生电子可以很容易地克服半导体和金属之间的能量壁垒,顺利地转移到碳钢上进行阴极保护。因此, SrTiO₃ 是一种可用于碳钢光电阴极保护的材料。

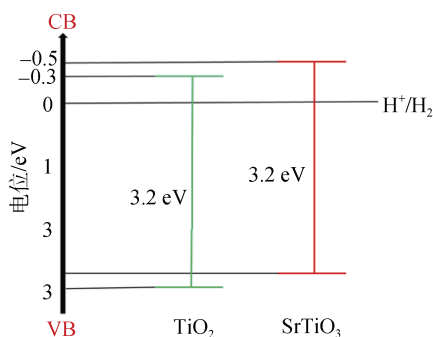


图 2 TiO₂ 和 SrTiO₃ 的能带电位分布

Fig. 2 Energy band potential distribution of TiO₂ and SrTiO₃

Liu 等^[64]在 ITO 导电玻璃上采用喷雾热解技术制备了 SrTiO₃ 薄膜,首次研究了 SrTiO₃ 对碳钢的光电阴极保护性能。实验结果表明,通过紫外光的激发, SrTiO₃ 涂层产生的光生电子可以直接传输到碳钢基体上,为碳钢提供保护。然而, SrTiO₃ 作为光阳极材料存在两个问题。首先,它的禁带宽度比较大,只能利用太阳光谱中的紫外光。另一方面,光生电子空穴对的复合率很高,光生电子的利用率很低。因此,为了使 SrTiO₃ 在光电阴极保护领域得到更好的应用,有必要对其进行改性处理。

Liu 等^[65]通过溶剂热法获得了 SrTi_{1-x}Cr_xO₃ (x=0.00, 0.02, 0.05, 0.10) 复合材料。随着 Cr 掺入量的增加,可见光下的制氢活性大大提高。同样的, Tonda^[66]制备的 Cr 掺杂 SrTiO₃ 的吸收边扩展到约 600 nm,而掺 Cr、La 的 SrTiO₃ 的吸收边扩展到约 650 nm,光催化降解性能大大提高。Yu 等^[67]在 Cr 掺杂 SrTiO₃ 的基础上,采用溶胶-凝胶和水热法制备了 Cr/N 共掺杂的 SrTiO₃。Cr 掺杂 SrTiO₃ 的带隙减小到 2.5 eV, N 掺杂后 SrTiO₃ 的价带电位升高,带隙进一步减小到 2.4 eV。

此外, Cr/N 共掺杂 SrTiO₃ 光催化剂比 Cr 掺杂 SrTiO₃ 具有更高的光催化制氢活性。

2.3 石墨碳氮化物(g-C₃N₄)光阳极

石墨碳氮化物(g-C₃N₄)是一种典型的非金属半导体材料,它的禁带宽度为 2.7 eV,被广泛应用于光催化水分解^[68]、光催化降解有机污染物^[69]和光电转换^[70-71]等领域。近年来, g-C₃N₄ 在光电阴极保护中的应用也越来越受到关注。Yan 等^[69]研究表明 g-C₃N₄ 是一种导带电位较负的材料,其整流特性类似于 n 型半导体。Wang 等^[68]用密度泛函理论计算了 g-C₃N₄ 的能带电位,研究发现 g-C₃N₄ 的导带电位是 -1 V(相对于标准氢电极),价带电位足以氧化水中的 OH⁻。以上这些特性表明, g-C₃N₄ 是一种可用于金属光电阴极保护的很有前途的半导体材料。然而, g-C₃N₄ 的价带电位比较低,大致为 1.3 V(相对于标准氢电极),它产生的光生空穴不易被氧化,这意味着 g-C₃N₄ 光生空穴的阳极去极化过程在通常使用的腐蚀电解液体系中不易发生,例如:质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。因此,为了提高 g-C₃N₄ 在金属光电阴极保护领域的适用性,必须对 g-C₃N₄ 进行改性处理。

Bu 等^[72]首先探讨了 g-C₃N₄ 用于 304 不锈钢光电阴极保护的可行性, OCP 的变化表明,光生电子可以向 304 不锈钢电极迁移,并在电极上富集,从而使其得到光电阴极保护。为了对 g-C₃N₄ 进行改性, Bu^[73]等制备了 C₃N₄/ZnO 核壳型复合材料,实验结果显示,当 C₃N₄ 的负载量为复合材料质量的 1% 时,复合材料表现出最好的阴极保护性能。ZnO 表面覆盖一层 C₃N₄ 的薄保护层,两者会形成界面异质结电场,可以有效地提高对 304 不锈钢的光电阴极保护性能。此外, Bu^[74]等还制备了 O 掺杂的 C₃N₄, 并利用 O-C₃N₄ 表面的氧化基团与 TiO₂ 纳米颗粒表面的羟基残基结合。在这种复合材料中, O-C₃N₄ 与 TiO₂ 之间形成的界面化学键,使它们之间的电荷转移电阻降低,从而提高了光电转换效率。Sun 等^[75]制备了类核壳型 C₃N₄/In₂O₃ 纳米复合材料。C₃N₄ 与 In₂O₃ 界面的异质结场同样有效地抑制了光生电荷的复合,加速了界面反应,使更多的光生电子迁移到 304 不锈钢上。

3 兼具储能的光电阴极保护光阳极

在有光照的时候,传统的光阳极可以为金属提供光电化学阴极保护,但是在暗态下却无法提供连续的保护,所以需要将恰当的储能材料复合在光阳

极上。在具有储能作用的光电阴极保护体系中,光电材料产生的光生电子一部分转移到被保护的金属上,为金属提供光电化学阴极保护;与此同时,一部分电子转移到储能材料中,在暗态下可以转移到金属中,从而为金属提供持续的保护。此外,这种复合光阳极会形成一种 II 型异质结构,可以有效抑制光生电子-空穴对的复合。通常,与光阳极复合的储能材料有两种类型:一是与有丰富价态的金属半导体复合,比如 WO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 V_2O_5 等;另一种是通过形成特殊的三维结构,增大比表面积,从而提高对电子的吸附能力。

3.1 WO_3 - TiO_2 复合光阳极

Sun 等^[76]将 WO_3 原位沉积到 TiO_2 纳米管中,制备了层状 WO_3/TiO_2 纳米管阵列光阳极。光电化学实验结果表明,复合光阳极的光电流密度达到了 2.5 mA/cm^2 ,开路电位下降约 260 mV,电荷转移电阻降低了 106 倍,具有良好的光电阴极保护效果;此外,由于 WO_3 的储能特性,复合光阳极可以在黑暗中为耦合金属提供较长时间的阴极保护。类似的,Liang 等^[77]在 Ti 基片上制备了具有电荷存储能力的 WO_3/TiO_2 纳米复合膜。与纯 TiO_2 相比,复合膜有更显著的光电阴极保护效果;此外,复合膜表现出电荷存储能力,经过 2 h 的光照后,复合膜可以为金属提供超过 19 h 的连续阴极保护。

3.2 SnO_2 - TiO_2 复合光阳极

Sn 也存在许多化合价(+2, +4),并且电导率比 WO_3 更高,同样也可以用作储能材料。Subasri 等^[78]研究了 SnO_2 - TiO_2 复合材料的光电化学阴极保护性能。测试结果表明,当 SnO_2 和 TiO_2 的复合比为 1:1 时,开路电位负移和光致电流密度达到最大值; SnO_2 - TiO_2 在太阳光下照射 4 h 后,黑暗态情况下可以维持 64 h 的阴极保护。Meng 等^[79]通过理论计算研究了 SnO_2 - TiO_2 纳米管的电子密度差、电荷分析和态密度(DOS),结果表明,电子可以从 TiO_2 的 Ti 原子转移到 $(\text{SnO}_2)_6$ 中的 O 原子中,负载的 $(\text{SnO}_2)_6$ 团簇起到了储存光生电子的作用;电化学测试表明,复合材料的光电流密度较大,对 304 不锈钢的光电阴极保护效果优异。理论计算与实验结果吻合较好,理论研究为 SnO_2 - TiO_2 纳米管的光电化学防腐蚀机理提供了合理的解释。Zhang 等^[80]制备了 SnO_2 - TiO_2 光阳极。实验结果表明,复合材料电极的光电流密度比纯 TiO_2 电极提高了 4 倍,腐蚀电位降至 -730 mV。

3.3 CeO_2 - TiO_2 复合光阳极

Naseri 等^[81]在铜基底上制备了 CeO_2 - TiO_2 和 SnO_2 - TiO_2 两种复合薄膜。实验结果表明,由于 CeO_2 比 SnO_2 的导带电位更为负,使得 CeO_2 - TiO_2 电极比 SnO_2 - TiO_2 电极的光生开路电位更负;在切断光源后, CeO_2 存储的光生电子可以释放到金属上,以延长对金属的阴极保护。Yang 等^[82]制备了 $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ 纳米复合光阳极。复合光阳极能利用 SrTiO_3 外层产生的光电子在光照下对 304 不锈钢进行阴极保护;内部的 CeO_2 层可以在光电势下带电,在没有光照的情况下,复合光阳极可以将 CeO_2 层中储存的光电子释放到金属的表面,从而使其保持防腐性能。

3.4 多孔结构的 TiO_2 光阳极

除了与储能材料复合外,一些特殊多孔结构的 TiO_2 薄膜在暗态下也可以为金属提供光电阴极保护。Li 等^[83]通过一步阳极氧化法在钛箔表面制备了 TiO_2 纳米管阵列。微观测试表明,在钛基表面制备的 TiO_2 纳米管阵列的直径和厚度约为 90 nm、500 nm,具有规则的纳米管形貌,每个纳米管都紧密排列在一起;电化学测试表明,在紫外光照射下, TiO_2 纳米薄膜能使 304 不锈钢的电位稳定在 -300 mV 左右。在光照 17 min 后关闭光源,由于 TiO_2 薄膜特殊的多孔纳米结构具有良好的电子存储能力,暗态保护依然能维持数小时。类似的,为了提高 TiO_2 纳米管阵列的光电阴极保护和延时保护性能,Li 等^[84]通过两步阳极氧化获得了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列,显著地提高了其光电阴极保护性能。此外,即使在暗态的情况下,也能为金属提供数小时的保护,相对于一步氧化获得的 TiO_2 纳米管阵列,此制备方法制备出的薄膜光电性能更优异。以上结果表明,具有独特纳米结构的 TiO_2 薄膜可以提高其对金属的光电阴极保护性能,同时这种高度有序的纳米结构对光生电子具有很好的储存能力,从而可以提供延时阴极保护。因此,通过调控 TiO_2 的微观形貌来优化其纳米结构是很有必要的。

4 结论与展望

光电化学阴极保护技术符合绿色发展要求,尤其适应于强紫外线环境下金属的腐蚀防护。目前,科研工作者开发了以 TiO_2 为代表的一系列光阳极,为了提高其光电性能,采用结构改性、掺杂改性和复合改性等方法进行优化,其中复合改性是最常见且最有效的改性方法,有效地提高了其对金属的光电阴极保护

性能。但目前光电化学阴极保护技术并不成熟,存在众多不足,如对太阳光的利用率低、光电转化效率低、光阳极稳定性差以及无法实现暗态保护等,致使此项技术并没有实际的工程应用。在金属防护过程中,只用光电阴极保护一种方法可能达不到理想的防护效果,如果能将其与传统的金属防腐方法相结合,可提高金属的保护效率。此外,目前研究者的注意力大多集中在光阳极的开发和改性研究上,如果能在金属上直接制备或者是刷涂有光电阴极保护功能的涂层,将对金属材料的腐蚀防护具有重要意义。

参考文献:

- [1] BU Y Y, AO J P. A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals[J]. *Green Energy and Environment*, 2017, 2(4): 331-362.
- [2] RISTEEN B E, SCHINDELHOLZ E, KELLY R G. Marine aerosol drop size effects on the corrosion behavior of low carbon steel and high purity iron[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 161(14): 580-586.
- [3] HOU B R, LI X G, MA X M, et al. The cost of corrosion in China[J]. *Npj Materials Degradation*, 2017, 1(1): 4.
- [4] GONZALEZ M B, SAIDMAN S B. Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 276-282.
- [5] MA J L, WEN J B. Corrosion analysis of Al-Zn-In-Mg-Ti-Mn sacrificial anode alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 496(1/2): 110-115.
- [6] CHRISTODOULOU C, GLASS G, WEBB J, et al. Assessing the long term benefits of impressed current cathodic protection[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(8): 2671-2679.
- [7] ZHENG G W, WANG J S, LIU H, et al. Tungsten oxide nanostructures and nanocomposites for photoelectrochemical water splitting[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(41): 18968-18994.
- [8] PARK H, KIM K Y, CHOI W. Photoelectrochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photoanode[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(18): 4775-4781.
- [9] FUJISAWA R, TSUJIKAWA S. Photo-Protection of 304 stainless steel with TiO₂ coating[J]. *Passivation of Metals and Semiconductors*, 1995, 185: 1075-1081.
- [10] JIA Y H, YE L, KANG X, et al. Photoelectrocatalytic reduction of perchlorate in aqueous solutions over Ag doped TiO₂ nanotube arrays[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 328: 225-232.
- [11] OREGAN B, GRATZEL M, FITZMAURICE D. Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction-band electrons in a metal oxide semiconductor electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1991, 183(1/2): 89-93.
- [12] FU Y, MO A C. A Review on the electrochemically self-organized titania nanotube arrays: synthesis, modifications, and biomedical applications[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 187.
- [13] VILLA I, VEDDA A, FASOLI M, et al. Size-Dependent luminescence in H₂O₂ nanocrystals: toward white emission from intrinsic surface defects[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(10): 3245-3253.
- [14] 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 Jizhou, WANG Qianzhi, et al. Research progress of photogenerated cathodic protection of TiO₂ based thin films[J]. *Material Protection*, 2018, 51(4): 102-109.
- [15] YUN H, LIN C J, 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.
- [16] 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(1): 245-249.
- [17] ZUO J, WU H, CHEN A J, et al. Shape-dependent photogenerated cathodic protection by hierarchically nanostructured TiO₂ films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 426: 142-148.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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(30): 392-399.
- [21] LI S N, FU L J. Improvement in corrosion protection properties of TiO₂ coatings by chromium doping[J]. *Corrosion Science*, 2013, 68: 101-110.
- [22] 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.
- [23] LI J, LIN C J, LAI Y K, et al. Photogenerated cathodic protection of flower-like, nanostructured, N-doped TiO₂ film on stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(2): 557-564.

- [24] LEI C X, FENG Z D, ZHOU H. Visible-light-driven photogenerated cathodic protection of stainless steel by liquid-phase-deposited TiO_2 films[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 68(3): 134-140.
- [25] ARMAN S Y, OMIDVAR H, TABAIAN S H, et al. Evaluation of nanostructured S-doped TiO_2 thin films and their photoelectrochemical application as photoanode for corrosion protection of 304 stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 251: 162-169.
- [26] ZHU L, CUI X L, SHEN J, et al. Visible light photoelectrochemical response of carbon-doped TiO_2 thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2007, 23(11): 1662-1666.
- [27] CUI J, PEI Y S. Enhanced photocathodic protection performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction for carbon steel under simulated solar light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 183-192.
- [28] ZHANG X, CHEN G H, LI W H. Preparation and photocathodic protection properties of ZnO/TiO_2 heterojunction film under simulated solar light[J]. *Materials*, 2019, 12(23): 3856.
- [29] GUAN Z C, WANG H P, WANG X, et al. Fabrication of heterostructured beta- Bi_2O_3 - TiO_2 nanotube array composite film for photoelectrochemical cathodic protection applications[J]. *Corrosion Science*, 2018, 136: 60-69.
- [30] HAN C, SHAO Q, LEI J, et al. Preparation of NiO/TiO_2 p-n heterojunction composites and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel under simulated solar light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 703: 530-537.
- [31] SUN M M, CHEN Z Y. 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.
- [32] LEI J, SHAO Q, WANG X T, et al. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite films for photocathodic protection of 304 stainless steel under visible light[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 95: 253-260.
- [33] WANG X, GUAN Z C, JIN P, et al. Facile fabrication of BiVO_4 modified TiO_2 nanotube film photoanode and its photocathodic protection effect on stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 247-255.
- [34] WANG X T, LEI J, SHAO Q, et al. Preparation of $\text{ZnWO}_4/\text{TiO}_2$ composite film and its photocathodic protection for 304 stainless steel under visible light[J]. *Nanotechnology*, 2018, 30(4): 045710.
- [35] HU J, GUAN Z C, LIANG Y, et al. Bi_2S_3 modified single crystalline rutile TiO_2 nanorod array films for photoelectrochemical cathodic protection[J]. *Corrosion Science*, 2017, 125: 59-67.
- [36] WANG W C, WANG X T, WANG N, et al. Bi_2Se_3 sensitized TiO_2 nanotube films for photogenerated cathodic protection of 304 stainless steel under visible light[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 295.
- [37] 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 & Coatings Technology*, 2018, 352: 26-32.
- [38] NING X B, GE S S, WANG X T, et al. Preparation and photocathodic protection property of $\text{Ag}_2\text{S}-\text{TiO}_2$ composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 719: 15-21.
- [39] GE S S, ZHANG Q X, WANG X T, et al. Photocathodic protection of 304 stainless steel by MnS/TiO_2 nanotube films under simulated solar light[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 283: 172-176.
- [40] WANG X T, WEI Q Y, LI J R, et al. Preparation of $\text{NiSe}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite for photocathodic protection of stainless steel[J]. *Materials Letters*, 2016, 185(15): 443-446.
- [41] MA Z, MA X M, WANG X T, et al. Study on the photocathodic protection of Q235 steel by CdIn_2S_4 sensitized TiO_2 composite in splash zone[J]. *Catalysts*, 2019, 1067: 2-13.
- [42] LI H, LI Y H, WANG X T, et al. 3D ZnIn_2S_4 nanosheets/ TiO_2 nanotubes as photoanodes for photocathodic protection of Q235 CS with high efficiency under visible light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 771: 892-899.
- [43] DAVID S, MAHADIK M A, AN G W, et al. Effect of directional light dependence on enhanced photoelectrochemical performance of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ binary heterostructure photoelectrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 276: 223-232.
- [44] NING X B, WANG X T, SHAO Q, et al. ZnPc/TiO_2 composites for photocathodic protection of 304 stainless steel[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 858: 113802.
- [45] LIN Z Q, LAI Y K, HU R G, et al. A highly efficient $\text{ZnS}/\text{CdS}@\text{TiO}_2$ photoelectrode for photogenerated cathodic protection of metals[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8717-8723.
- [46] ZHANG J, HU J, ZHU Y F, et al. Fabrication of CdTe/ZnS core/shell quantum dots sensitized TiO_2 nanotube films for photocathodic protection of stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2015, 99: 118-124.
- [47] LI X R, WANG X T, NING X B, et al. $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ modified TiO_2 photoanode for photocathodic protection of 304 stainless steel under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 462: 155-163.
- [48] WANG X T, NING X B, SHAO Q, et al. ZnFeAl -layered double hydroxides/ TiO_2 composites as photoanodes for

- photocathodic protection of 304 stainless steel[J]. *Entific Reports*, 2018, 8(1): 4116-4127.
- [49] ZHANG J, HU J, ZHU Y F, et al. Fabrication of CdTe/ZnS core/shell quantum dots sensitized TiO₂ nanotube films for photocathodic protection of stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2015, 99: 118-124.
- [50] LI H, WANG X T, WEI Q Y, et al. Enhanced photocathodic protection performance of Ag/graphene/TiO₂ composite for 304 SS under visible light[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(22): 225701.
- [51] QIAN B, DAI H, TANG S F, et al. Enhanced photocathodic protection performance of graphene quantum dots sensitized TiO₂ nanotube arrays for 304 stainless steel[J]. *Optik International Journal for Light and Electron Optics*, 2019, 178: 128-134.
- [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] REN J F, QIAN B, LI J Z, et al. Highly efficient polypyrrole sensitized TiO₂ nanotube films for photocathodic protection of Q235 carbon steel[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 596-601.
- [54] LUO Q P, YU X Y, LEI B X, et al. Reduced graphene Oxide-Hierarchical ZnO hollow sphere composites with enhanced photocurrent and photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 8111-8117.
- [55] YU Z B, XIE Y P, LIU G, et al. Self-assembled CdS/Au/ZnO heterostructure induced by surface polar charges for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2773-2776.
- [56] YU C L, YANG K, XIE Y, et al. Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5): 2142-2151.
- [57] SUN J X, YUAN Y P, QIU L G, et al. Fabrication of composite photocatalyst g-C₃N₄-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(22): 6756-6763.
- [58] SUN M M, CHEN Z Y, BU Y Y, et al. Effect of ZnO on the corrosion of zinc, Q235 carbon steel and 304 stainless steel under white light illumination[J]. *Corrosion Science*, 2014, 82: 77-84.
- [59] TECHAPIESANCHAROENKIJ R, SRIPIANEM W, TONGPUL K, et al. Investigation of the photocathodic protection of a transparent ZnO coating on an AISI type 304 stainless steel in a 3% NaCl solution[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 320: 97-102.
- [60] RAZAVIZADEH O, BAHADORMANESH B, GHORBANI M, et al. Effect of photoelectrochemical activity of ZnO-Graphene thin film on the corrosion of carbon steel and 304 stainless steel[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(1): 497-505.
- [61] WRIGHTON M S, WOLCZANSKI P T, ELLIS A B. Photoelectrolysis of water by irradiation of platinized n-type semiconducting metal oxides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1977, 22(1): 17-29.
- [62] AHUJA S, KUTTY T R N. Nanoparticles of SrTiO₃ prepared by gel to crystallite conversion and their photocatalytic activity in the mineralization of phenol[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 97(1/2): 99-107.
- [63] MATSUMURA M, HIRAMOTO M, TSUBOMURA H. Photoelectrolysis of water under visible light with doped SrTiO₃ electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1983, 130(2): 326-330.
- [64] LIU Y, XIE L, LI Y, et al. Synthesis and high photocatalytic hydrogen production of SrTiO₃ nanoparticles from water splitting under UV irradiation[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(2): 701-707.
- [65] LIU J W, CHEN G, LI Z H, et al. Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO₃[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(12): 3704-3708.
- [66] TONDA S, KUMAR S, ANJANEYULU O, et al. Synthesis of Cr and La-codoped SrTiO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic performance under sunlight irradiation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2014, 16(43): 23819-23828.
- [67] YU H, YAN S C, LI Z S, et al. Efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ production over Cr/N-codoped SrTiO₃[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 12120-12127.
- [68] WANG X C, 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.
- [69] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [70] HUANG Z J, LI F B, CHEN B F, et al. Well-dispersed g-C₃N₄ nanophases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 136/137: 269-277.
- [71] DING G D, WANG W T, JIANG T, et al. Highly selective synthesis of phenol from benzene over a vanadium-doped graphitic carbon nitride catalyst[J]. *Chemcat-chem*, 2013, 5(1): 192-200.
- [72] BU Y Y, CHEN Z Y, YU J Q, et al. A novel application of g-C₃N₄ thin film in photoelectrochemical anticorro-

- sion[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 294-300.
- [73] BU Y Y, CHEN Z Y. Highly efficient photoelectrochemical anticorrosion performance of composite with quasi-shell-core structure on 304 stainless steel[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(85): 45397-45406.
- [74] BU Y Y, CHEN Z Y. Effect of oxygen-doped C_3N_4 on the separation capability of the photoinduced electron-hole pairs generated by $O-C_3N_4@TiO_2$ with quasi-shell-core nanostructure[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 144: 42-49.
- [75] SUN M M, CHEN Z Y, BU Y Y, et al. Enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of the $C_3N_4@In_2O_3$ nanocomposite with quasi-shell-core structure under visible light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618: 734-741.
- [76] SUN W X, CUI S W, WEI N, et al. Hierarchical WO_3/TiO_2 nanotube nanocomposites for efficient photocathodic protection of 304 stainless steel under visible light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 749: 741-749.
- [77] LIANG Y, GUAN Z C, WANG H P, et al. Enhanced photoelectrochemical anticorrosion performance of WO_3/TiO_2 nanotube composite films formed by anodization and electrodeposition[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 77: 120-123.
- [78] SUBASRI R, SHINOHARA T. Investigations on SnO_2-TiO_2 composite photoelectrodes for corrosion protection[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(10): 897-902.
- [79] MENG Y, ZHANG J J, WANG Z Z, et al. Theoretical investigation on the photoelectrochemical anticorrosion mechanism of SnO_2-TiO_2 nanotube[J]. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2019, 18(3): 1950016.
- [80] ZHANG J J, RAHMAN Z U, ZHENG Y B, et al. Nanoflower like SnO_2-TiO_2 nanotubes composite photoelectrode for efficient photocathodic protection of 304 stainless steel[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 516-521.
- [81] NASERI N, AMIRI M, MOSHFEGH A Z. Visible photoenhanced current-voltage characteristics of $Au:TiO_2$ nanocomposite thin films as photoanodes[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(10): 21-33.
- [82] YANG Y, CHENG Y F. Bi-layered $CeO_2/SrTiO_3$ nanocomposite photoelectrode for energy storage and photocathodic protection[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253: 134-141.
- [83] LI J, YUN H, LIN C J. A photoelectrochemical study of n-doped TiO_2 nanotube arrays as the photoanodes for cathodic protection of SS[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(11): C631-C636.
- [84] LI J, LIN C J, LIN C G. A Photoelectrochemical study of highly ordered TiO_2 nanotube arrays as the photoanodes for cathodic protection of 304 stainless steel[J]. *Applied Mathematics and Computation*, 2011, 158(3): C55-C62.

Research progress in photochemical cathodic protection technology

JIANG Ji-hong, ZHANG Xiao-ying, JIN Zu-quan

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Received: Jul. 20, 2020

Key words: marine environment; corrosion protection; photochemical cathodic protection; photoelectric semiconductor; TiO_2

Abstract: Metals in the marine environment encounter serious corrosion problems; thus, measures must be taken to protect them. Photochemical cathodic protection is a new green and environmental anti-corrosion technology, which has attracted considerable attention. This study briefly describes the principle of photochemical cathodic protection technology and the requirements for photoanode. Several common photoanode materials represented by TiO_2 and their different modification methods are introduced in detail. In addition, the photoanode with the functions of energy storage and cathodic protection, which is expected to achieve the goal of continuous protection in the unilluminated state, is introduced. Finally, the development trend of photoelectrochemical cathodic protection technology is discussed.

(本文编辑: 丛培秀)