

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181119002

氢化 TiO_2 纳米棒的制备及其对 Q235 碳钢的光生阴极保护特性

冯 敏^{1,2}, 刘 盈², 张赛楠², 卫 宁¹, 吉 利¹, 王道爱¹

(1. 中科院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 青岛 266100)

摘 要: 随着海洋开发的逐步推进, 海洋工程中的金属防腐问题显得愈加重要。目前, 可利用半导体的光电效应实现对金属的光生阴极保护, 为改善常用的 TiO_2 光电极材料的弱光吸收和低转换效率问题, 文中利用水热法在 FTO 导电玻璃表面构建一维有序 TiO_2 纳米棒阵列, 并通过氢化处理提高 TiO_2 对太阳光的吸收和光电流密度。考察了氢化 TiO_2 纳米棒阵列在海水环境下对 Q235 碳钢的光生阴极保护特性, 结果表明氢化 TiO_2 纳米棒的光电流密度达到了 2.12 mA/cm^2 , 且稳定性良好; 当 Q235 碳钢耦合于模拟太阳光照下的氢化 TiO_2 纳米棒电极时, 其界面反应电阻变小, 电极电位较原先的腐蚀电位降低约 349 mV, 说明氢化 TiO_2 纳米棒阵列能够对碳钢产生良好的光生阴极保护效应, 且该效应在无光条件下能保持至少 7 h。

关键词: TiO_2 纳米棒; 氢化处理; Q235 碳钢; 光生阴极保护; 腐蚀

中图分类号: TG174.4; TB304

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0115-08

Preparation of Hydrogenated TiO_2 Nanorods and Its Photocathodic Protection Properties of Q235 Carbon Steel

FENG Min^{1,2}, LIU Ying², ZHANG Sainan², WEI Ning¹, JI Li¹, WANG Daoai¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Corrosion protection of metals in marine engineering has become increasingly important with the gradual advancement of marine development. The photoelectric effect of semiconductors can be utilized to provide photocathodic protection for metals. To improve the low light absorption and low conversion efficiency of currently-used TiO_2 photoelectrodes, one-dimensional TiO_2 nanorod arrays were constructed on FTO conductive glasses through hydrothermal method, and then hydrogenated to enhance the light absorption and photocurrent density of pure TiO_2 nanorod arrays. The photocathodic protection effects of hydrogenated TiO_2 nanorods on Q235 carbon steel in seawater environment show that photocurrent density of hydrogenated TiO_2 nanorods reaches 2.12 mA/cm^2 with good stability. When Q235 carbon steel is coupled to hydrogenated TiO_2 nanorod electrodes under simulated sunlight, the interfacial reaction resistance becomes smaller and the electrode potential is 349 mV lower than the corrosion potential of Q235 carbon steel. It indicates that the hydrogenated TiO_2 nanorods can produce good photocathodic protection effects on carbon steel, and the effects can be maintained for more than 7 h under dark condition.

Keywords: TiO_2 nanorods; hydrogenation treatment; Q235 carbon steel; photocathodic protection; corrosion

收稿日期: 2018-11-19; 修回日期: 2019-05-30

通信作者: 王道爱 (1982—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 轻金属表面功能防护与摩擦电的机理与应用; E-mail: wangda@licp.cas.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51722510, 21573259); 甘肃省杰出青年科学基金 (1606RJDA31); 中国科学院“百人计划”项目

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51722510, 21573259), Outstanding Youth Fund of Gansu Province (1606RJDA31) and Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences

引用格式: 冯敏, 刘盈, 张赛楠, 等. 氢化 TiO_2 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 M, LIU Y, ZHANG S N, et al. Preparation of hydrogenated TiO_2 nanorods and its photocathodic protection properties of Q235 carbon steel[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 115-122.

0 引言

碳钢作为一种工程材料被广泛地应用于船舶系统、核动力、天然气产业等领域^[1-3]。然而,由于碳钢耐腐蚀性较差,特别是在海水、酸性溶液等腐蚀性环境中其腐蚀速率非常高。牺牲阳极和外加电流保护是对碳钢进行电化学阴极保护的常用方法,但同时也存在环境污染、电能消耗等特点。近年发展起来的光生阴极保护法,可利用光激发半导体产生的电子实现对金属的保护,此过程除了利用太阳光的能量外,没有其它能源消耗和环境污染物排放,因此在金属防腐领域受到了越来越广泛的关注,具有广阔的应用前景^[4-5]。

在光生阴极保护过程中,光阳极半导体材料上由光激发产生的电子转移到与其相连的金属上,使得金属的开路电位值比其腐蚀电位更负,电子在被保护金属表面聚集,从而抑制金属腐蚀^[6]。TiO₂ 半导体材料具有储量足、环境友好、良好的光敏性及高的化学稳定性等特点,被广泛应用于光催化降解、光解水、太阳能电池、气体传感器及光生阴极保护等领域^[7-10]。但是, TiO₂ 材料带隙宽(锐钛矿 3.2 eV, 金红石矿 3.0 eV),使其光电化学性能被限制在紫外光区域;同时,其光生电子和空穴的高复合率也造成的低电流密度和低光电转化效率^[5-8],大大限制了其应用范围。

TiO₂ 的性能通常与其结晶相、尺寸、形貌和表面性质相关,近年来的研究学者多围绕提高材料结晶度、结构有序性、对光的吸收等方面展开,以提升 TiO₂ 材料的光电性能。一维纳米结构,如纳米线、纳米管和纳米棒等具有比表面积大、晶界少等特点,可提高电荷的收集效率并减少电子和空穴的复合几率,因此,与块状及颗粒材料中杂乱无章的电荷传输相比,一维纳米材料拥有更快的电荷分离和传输效率^[8-9,11]。同时,研究学者利用复合、有机染料敏化^[12]、掺杂(N^[13]、C^[14]等)等措施对 TiO₂ 材料进行带隙调制,以拓宽 TiO₂ 的光吸收范围,以将其吸收带从紫外光移到可见光区域。其中,加氢是近年发展的一种新的拓宽 TiO₂ 光吸收范围的有效方法^[15]。氢化处理后, TiO₂ 纳米材料表面形成不规则结构,并同时引入了 Ti³⁺和氧空位,将 TiO₂ 的吸收带拓宽到可见光区域,其光电化学性能显著增强^[16]。另

外,氢化过程不涉及催化剂和其它化学试剂的使用,生产效率高,易实现大规模生产,且不需要进一步分离纯化,试验过程简单,因此成为近年来的研究热点。2011年, CHEN X B 等^[15]首次提出氢化法用以提高半导体材料的可见光吸收,经氢化处理后的 TiO₂ 纳米晶体,其光降解能力提高了 7.5 倍。XU C 等^[17]通过阳极氧化法制备了一维二氧化钛纳米管阵列,并提出电化学加氢诱导表面氧空位来改善 TiO₂ 纳米管的导电率和光电化学性能,氢化后其光电流密度由 0.29 mA/cm² 提高至 0.65 mA/cm²。CHEN Y L 等^[18]证明了通过加氢引入氧空位对增强 TiO₂ 纳米棒阵列的光电性能是一种有效可行的方法。TIAN J 等^[19]通过水热和氢化处理合成了氢化 TiO₂ 纳米带,在紫外光和可见光区域表现出优异的甲基橙降解和分解水产氢能力,验证了 Ti³⁺和氧空位可以增强可见光吸收,促进电荷载流子捕获,并抑制光生电子-空穴对重组,进而改善 TiO₂ 纳米材料的光催化性能。WEI N 等^[5]研究表明氢化处理可显著提高 TiO₂ 纳米管阵列的光电化学性能和光生阴极保护性能。WU M C 等^[20]通过水热法合成 TiO₂ 纳米纤维并进行氢化处理,氢化后产生的核-壳结构具有优异的太阳光吸收。但截至目前,对单晶 TiO₂ 纳米棒阵列材料进行氢化处理并应用于海水环境中金属的光生阴极保护,鲜有报导。

在这项工作中,用水热法制备了一维单晶金红石纳米棒(Rutile nanorods, R)材料,并进行3组不同温度条件下的氢化处理,测试了不同的氢化 TiO₂ 纳米棒阵列(Hydrogenerated rutile nanorods, H/R)电极的光电化学性能,发现 400 °C 下氢化 2 h 后的金红石纳米棒阵列(Hydrogenerated rutile nanorods at 400 °C, H/R@400)电极在模拟太阳光辐照下可使连接的 Q235 碳钢的电极电位显著下降 349 mV,具有良好的光生阴极保护效应。

1 试验

1.1 样品制备

高度有序的单晶 TiO₂ 纳米棒阵列由改良的水热法制得^[8]。将 25 mL 盐酸(37%)与 25 mL 去离子水混合后,充分搅拌 10 min,滴加 0.8 mL 钛酸四正丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti, 国药集团化学试剂有限公司)到混合溶液中,再次搅拌 10 min。将用丙酮、

异丙醇、无水乙醇、去离子水超声清洗过的 FTO 导电玻璃放入高压反应釜中,倒入上述溶液,在 170 ℃ 下反应一定时间。分别制备了不同水热时间 (3、6 和 9 h) 的 TiO₂ 纳米棒阵列,探讨不同的水热条件对其光电化学性能的影响。等反应釜自然冷却至室温,将 FTO 导电玻璃取出,用去离子水充分冲洗并置于空气中 80 ℃ 干燥后,放入马弗炉中 450 ℃ 热处理 2 h,自然冷却至室温,即得到有序的金红石纳米棒阵列。(注:文中若无特殊提及,R 的制备条件为 170 ℃ 6 h)。

将样品置于管式炉氢气流中进行氢化处理 2 h。为探究氢化温度对性能的影响,固定气氛、流量和时间,制备了 3 组不同温度下 (350、400 和 450 ℃) 的氢化 TiO₂ 纳米棒阵列电极。

1.2 材料表征

应用日本电子 JSM-6701F 冷场发射扫描电子显微镜对氢化前后 TiO₂ 纳米棒阵列的形貌进行表征,采用 FEI 的 Tecnai G2 TF20 进行透射电镜扫描实验,采用德国 Bruker AXS 公司的 D8 ADVANCE 的 X 射线衍射仪测试氢化前后 TiO₂ 纳米棒阵列的晶体结构,使用 Thermo 光电子能谱仪 ESCALAB 250Xi 对氢化前后 TiO₂ 纳米棒阵列进行元素分析,紫外可见吸收光谱由日立 U-4100 紫外/可见/近红外光谱仪测试,Raman 谱由 Thermo Fisher 公司的 DXR Raman Microscope 表征。

1.3 光电化学及光生阴极保护性能测试

测试光电化学性能和光生阴极保护性能的装置示意图如图 1 所示。测试光电化学性能时,采用的是三电极体系:表面有氢化 TiO₂ 纳米棒阵列的试样为工作电极 (Working electrode, WE), Pt 片为对电极 (Counter electrode, CE), 饱和甘汞电极 (Saturated calomel electrode, SCE) 为参比电极 (Reference electrode, RE), 电解液为 0.1 mol/L NaOH 溶液。其中,线性扫描曲线的扫描速率为 0.01 V/s,电压范围为 -0.9~1 V;时间-电流曲线的采样间隔为 0.1 s。测试光生阴极保护性能时,采用光解池和腐蚀电解池组成的双电解池联用系统,表面有氢化 TiO₂ 纳米棒阵列的试样作为光阳极,腐蚀电解池为三电极体系,圆柱型 Q235 碳钢试样为工作电极,经包封后其有效工作面积约为 1 cm², Pt 片为对电极,饱和甘汞电极为参比电

极,腐蚀介质选用质量分数为 3.5% NaCl 溶液。氢化 TiO₂ 纳米棒的光阳极与 Q235 碳钢电极通过导线相连,光解池和腐蚀电解池通过盐桥连接。其中,测试 Q235 碳钢的电位随时间变化的曲线时,分为有光和无光两种条件,采样间隔为 0.1 s;Tafel 曲线的扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为开路电压值±100 mV;电化学阻抗谱的测试在光生电位或腐蚀电位下进行,扰动电压为 10 mV,频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz。

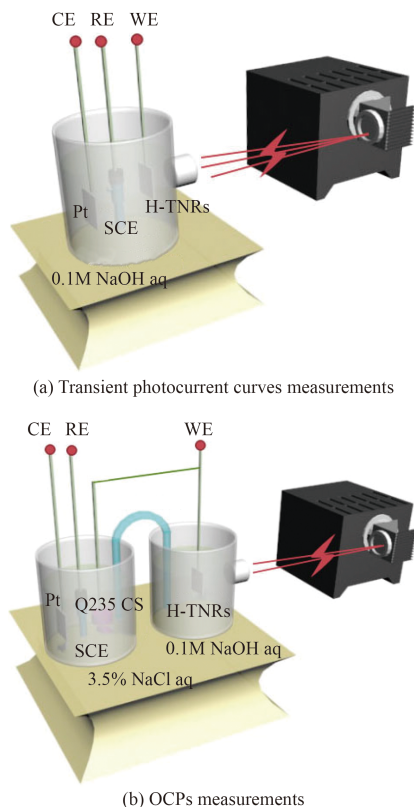


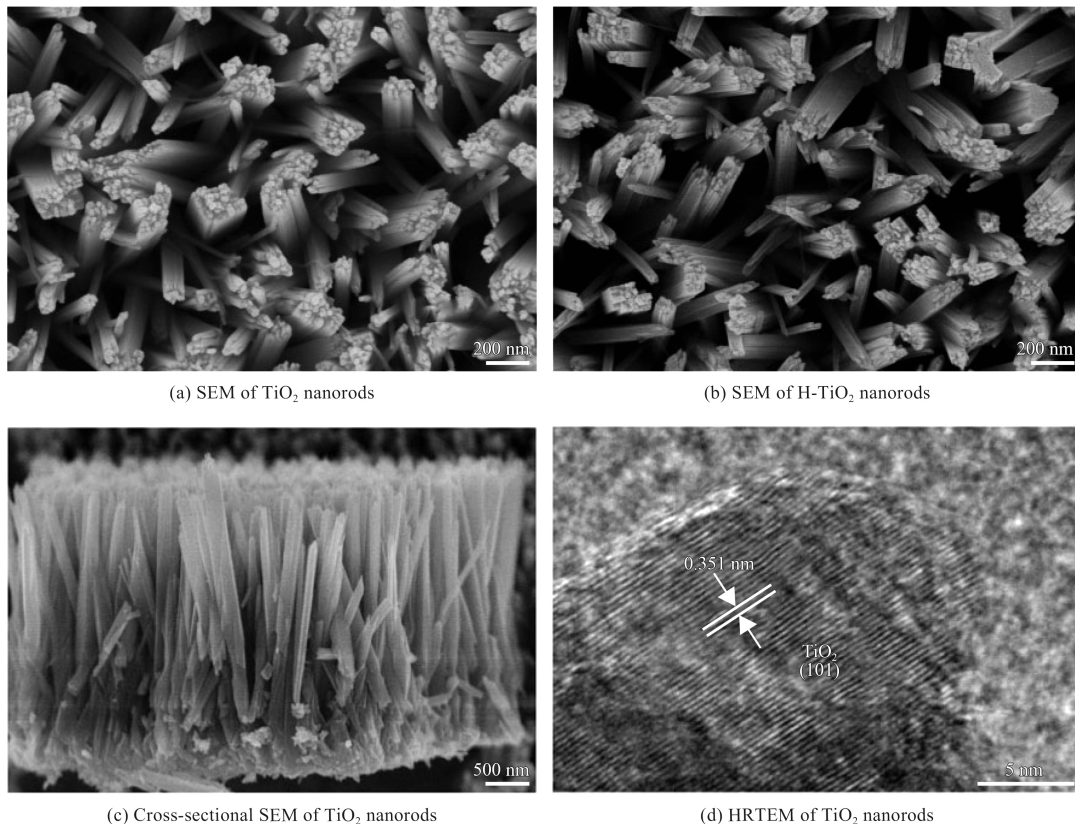
图 1 不同条件下的测试装置示意图

Fig.1 Schematic sketches of devices for different measurements

2 结果与讨论

2.1 形貌结构

图 2(a)(b) 为水热法制备的金红石纳米棒及 400 ℃ 氢化 2 h 后的金红石纳米棒阵列的 SEM 图。水热法得到的 TiO₂ 为排列整齐、尺寸均匀的纳米棒状结构,其直径约 90~180 nm,氢化处理前后,纳米棒形貌基本没有变化。从剖面图 (图 2(c)) 看出制备的 TiO₂ 棒长约为 2000~2500 nm。此外,从 TiO₂ 纳米棒的 HRTEM 图 (图 2(d)) 来看,晶格间距为 0.351 nm,对应 TiO₂ 的 (101) 晶面^[21]。

图2 不同条件下制备的 TiO_2 纳米棒阵列的 SEM 和 TEMFig.2 SEM and TEM images of TiO_2 nanorods prepared under different conditions

2.2 成分分析

氢化前后 TiO_2 纳米棒阵列的晶相结构由 XRD 表征。从 XRD 图谱 (图 3) 可以看出, TiO_2 纳米棒中存在着金红石型 TiO_2 和 SnO_2 (来源于 FTO 导电玻璃) 两种特征谱峰, 对应的 PDF 卡片分别为 JCPDS [21-1276] 和 JCPDS [46-1088], 未发现锐钛矿谱峰, 说明其主要成分为金红石型

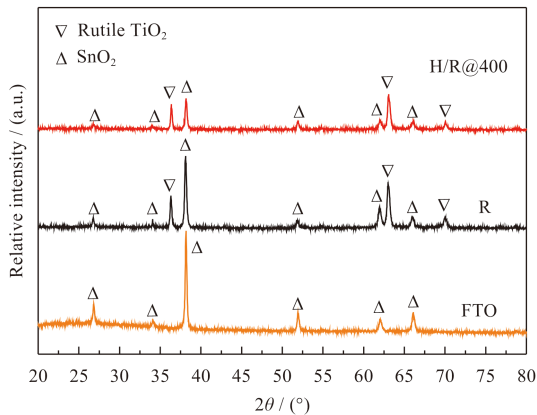


图3 FTO 导电玻璃及氢化前后金红石纳米棒阵列的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of FTO conductive glass and rutile TiO_2 nanorods before and after hydrogenation

TiO_2 。氢化之后, 与水热法制备的纯 TiO_2 纳米棒相比, 其 XRD 特征衍射峰位置基本无变化, 但强度有所降低, 该下降因于氢化之后晶体结构中缺陷密度的增加, 这与之前文献中的报道一致^[16]。

Raman 谱用来表征氢化前后 TiO_2 纳米棒阵列的结构变化。对纯金红石纳米棒阵列来说, 在 235.75 、 448.44 和 611.67 cm^{-1} 处对应的分别是金红石相的拉曼活性峰。氢化之后, 在 1370.74 cm^{-1} 和 1594.97 cm^{-1} 出现了新的拉曼峰, 这些峰并不属于 3 种 TiO_2 (金红石、锐钛矿和板钛矿) 中的任何一种, 可能是由于氢化产生的无序结构带来的^[15,22]。从紫外可见吸收光谱 (图 4) 中可以看出, 纯 TiO_2 纳米棒的吸收带边波长接近 413 nm , 氢化之后, 光阳极的吸收带红移至 430 nm 左右, 且在可见光区域 ($430\sim600 \text{ nm}$) 吸收强度有了明显提高, 这是由于氢化过程中产生了 Ti^{3+} 和氧空位, 它们作为 TiO_2 带隙中的隔离态将材料的光吸收范围拓宽至可见光区域^[23]。为了验证新生成的 Ti^{3+} 和氧空位, 进一步利用 XPS 对氢化前后 TiO_2 纳米棒化学状态的变化进行研究。HRXPS 表明, 氢化

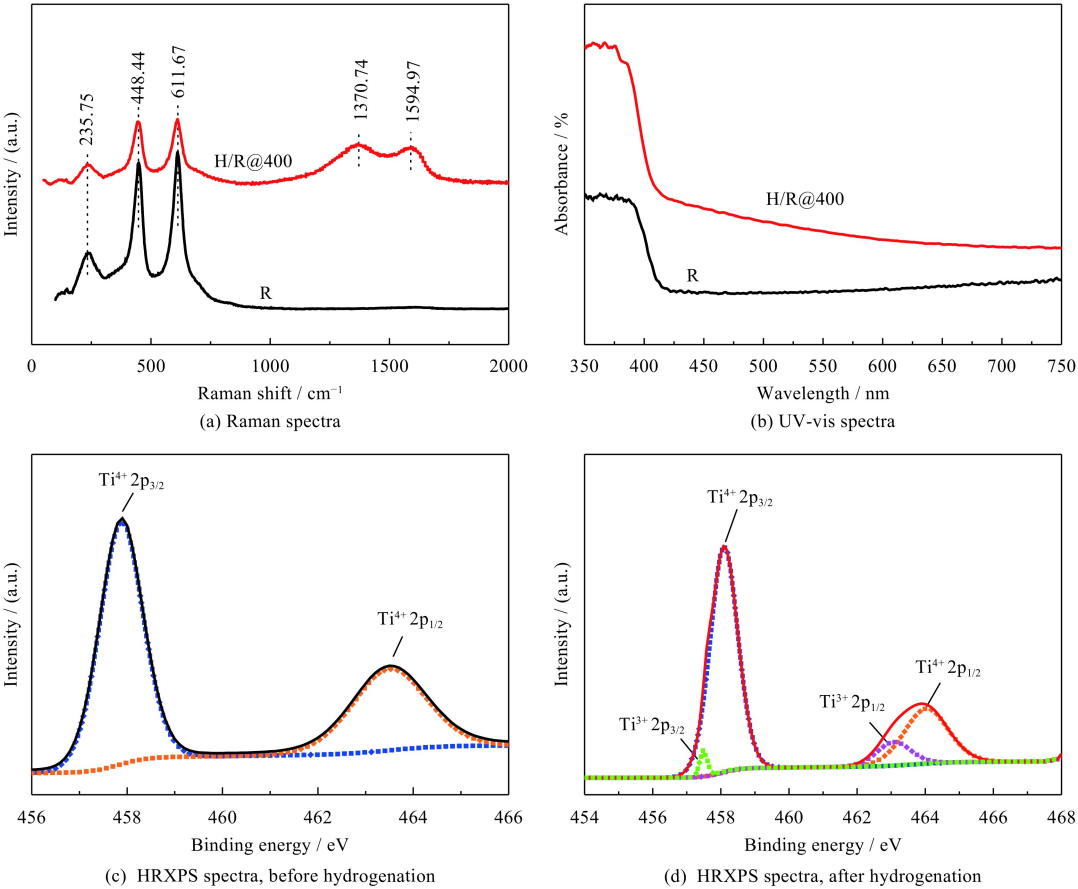
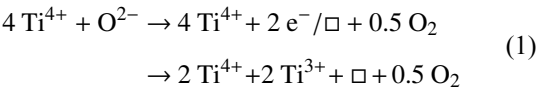


图 4 氢化前后金红石纳米棒阵列的物理表征结果

Fig.4 Physical characterization of rutile TiO₂ nanorods before and after hydrogenation

之后, Ti 2p 区域向低键能方向略有移动, 在 457.2 和 462.9 eV 处的弱峰分别对应 Ti³⁺ 2p_{3/2} 和 Ti³⁺ 2p_{1/2}, 而 457.9 和 463.8 eV 附近的峰分别对应 Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 和 Ti⁴⁺ 2p_{1/2}, 故由图 4(c) 和 4(d) 对比可得, 氢化处理之后, 样品中产生了 Ti³⁺。通常来说, TiO₂ 中若有 Ti³⁺ 存在, 为保持静电平衡则有氧空位出现。根据以下公式



可知: 两个 Ti³⁺ 离子的产生伴随着一个氧空位的生成。其中 □ 为晶格中 O²⁻ 排除所留下^[24]。

2.3 光电化学性能

对光阳极材料来说, 光辐照下产生的电流可用来表征材料表面光生电荷的分离及传输效率。试验中, 通过测试不同制备条件下的光电极材料的瞬态光电流密度值的大小, 来讨论水热反应条件和氢化温度对 TiO₂ 纳米棒光电转化能力的影

响。由图 5(a) 可以看出, 在 0.23 V 下, 170 ℃ 下反应 6 h 制备的 TiO₂ 纳米棒阵列的光电流密度值最大, 约为 0.6 mA/cm², 而经过 350、400 和 450 ℃ 的氢化处理后, 光阳极的光电流密度分别达到了 1.39、2.12 和 1.66 mA/cm²。氢化过程中引入的氧空位大大增加了施主密度, 通过提高 TiO₂ 材料的导电性和太阳光吸收, 从而实现光电流密度的提高^[25]。随着氢化温度的增加, 光电流密度呈现出先增后减的变化, 这可能是不同的氢化程度使氢化 TiO₂ 体内生成了不同含量的氧空位, 导致其导带位置产生轻微的变化, 当导带的尾部延伸到 H⁺/H₂ 氧化还原电位以下时, 不利于析氢反应的进行, 光电流密度值变小^[16]。图 5(b) 中, 随着灯的开关, 不同制备条件下的氢化 TiO₂ 纳米棒的光电流响应十分迅速, 且在测试期间具有良好的稳定性, 如图 5(c) 所示, 光电流密度在测试的前 11 h 几乎没有衰减。

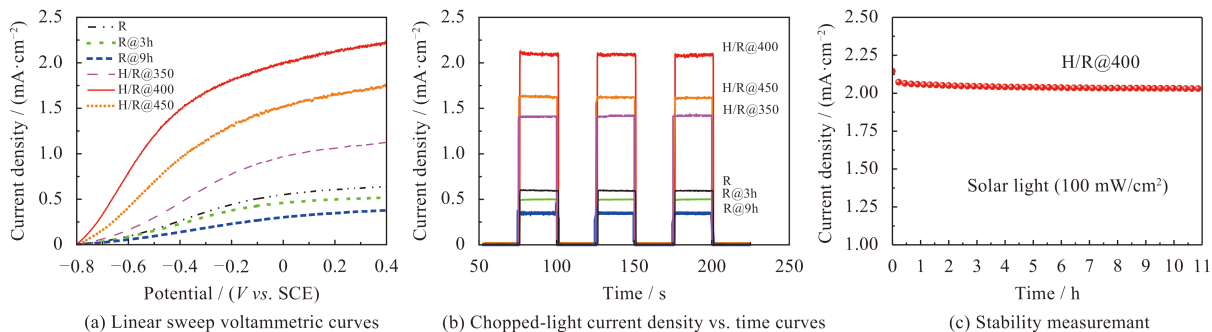


图5 模拟太阳光下 (100 mW/cm^2) 的 TiO_2 纳米棒及不同制备温度下的氢化 TiO_2 纳米棒光电极的光电化学表征

Fig.5 Photoelectrochemical characterizations of TiO_2 and hydrogenated TiO_2 nanorods at different temperatures under simulated sunlight (100 mW/cm^2)

2.4 光生阴极保护性能

2.4.1 极化电位

为考察氢化前后金红石纳米棒阵列对碳钢的光生阴极保护效应, 将其作为光阳极与 Q235 碳钢耦合, 测试在模拟太阳光照射下光阳极与碳钢的 Tafel 曲线及电极电位随时间的变化曲线。

图 6(a) 和图 6(b) 分别是 Q235 碳钢在 3.5% NaCl 溶液中与金红石纳米棒阵列、400 °C 下氢化 2 h 后的金红石纳米棒阵列电极耦合前后的 Tafel 曲线及电极电位随时间变化的曲线。可以看出, 用模拟太阳光 (100 mW/cm^2) 照射氢化

TiO_2 纳米棒阵列电极时, 碳钢的电极电位由原来的腐蚀电位降低约 349 mV, 随后基本保持稳定。这是由于氢化 TiO_2 纳米棒受光激发时, 价带上的电子被激发到导带, 光生电子经由导电玻璃通过导线传输并聚集在碳钢表面, 使其电极电位降低并处于阴极保护状态。挡光后, 其电位并未上升到初始值, 仍然显著低于碳钢的自然腐蚀电位 (-0.31 V), 说明碳钢在暗态下也能得到较好的阴极保护。以上结果表明, 400 °C 下氢化 2 h 后的金红石纳米棒阵列对 Q235 碳钢具有良好的光生阴极保护作用。

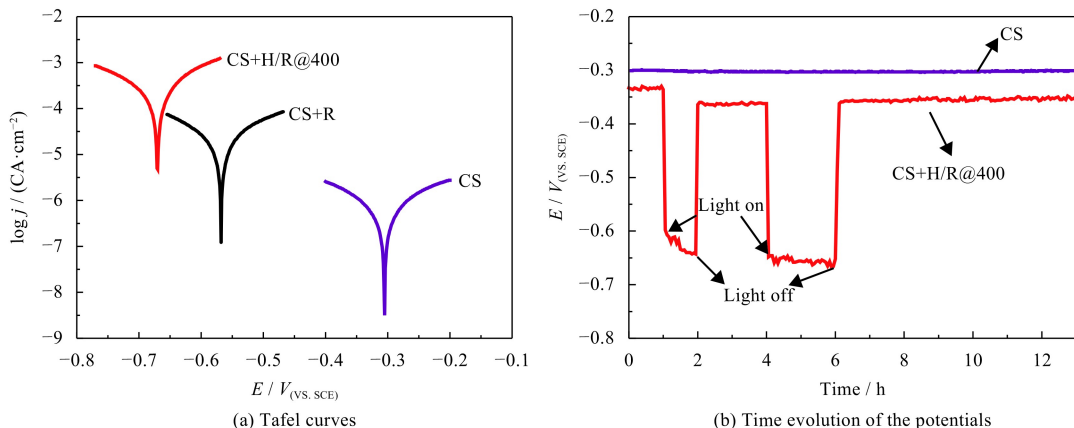


图6 Q235 碳钢与氢化前后 TiO_2 纳米棒阵列耦合时的光生阴极保护数据

Fig.6 Photocathodic protection data of Q235 carbon steel coupled to hydrogenated TiO_2 nanorods under interrupted illumination

2.4.2 电化学阻抗谱

耦合的 Q235 碳钢在腐蚀介质中的界面电化学反应通过电化学阻抗谱考察。图 7 为 Q235 碳钢在 3.5% NaCl 溶液中与氢化前后 TiO_2 纳米棒阵列光阳极耦合的电化学阻抗谱。

从 Nyquist 图 (图 7) 看出, 氢化后阻抗半圆弧的半径显著变小, 即在模拟太阳光照射下, 氢

化 TiO_2 纳米棒阵列能够减小其相连接的碳钢界面阻抗值。这是由于氢化 TiO_2 具有更宽的光吸收范围, 受光照产生更多的电子-空穴对, 光生电子向碳钢表面迁移, 通过碳钢的电流增大, 表现为电化学反应电阻降低。此时受到阴极极化的碳钢, 其阳极溶解过程被抑制, 故碳钢处于光生阴极保护状态。

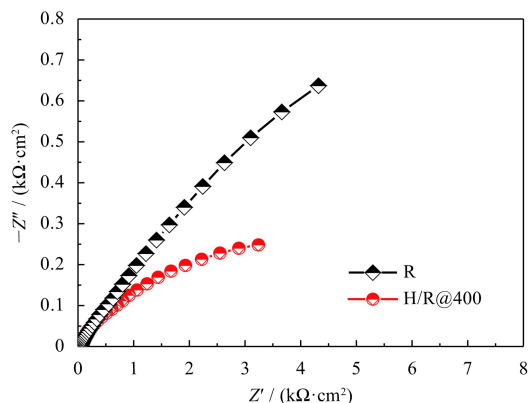


图7 模拟太阳光下 (100 mW/cm^2) Q235 碳钢在 3.5% NaCl 溶液中与氢化前后 TiO₂ 纳米棒阵列耦合后的 Nyquist 图

Fig.7 Nyquist plots of Q235 carbon steel coupled to TiO₂ and hydrogenated TiO₂ nanorods in 3.5% NaCl solution under different conditions

3 结 论

(1) 采用水热法在 FTO 导电玻璃表面制备了高度有序的金红石相 TiO₂ 纳米棒阵列, 经氢化处理后其带边红移并在可见光区出现强的光吸收, 显示氢化后产生的 Ti³⁺ 和氧空位具有优良的吸光特性。

(2) 光电化学性能测试表明, 在模拟太阳光 (100 mW/cm^2) 照射下, 氢化 TiO₂ 纳米棒光电极光电流密度最大可达到 2.12 mA/cm^2 , 较纯 TiO₂ 纳米棒阵列提高了 3.5 倍, 且稳定性良好, 测试的前 11 h 过程中, 光电流密度几乎没有衰减。

(3) 将 Q235 碳钢与氢化 TiO₂ 纳米棒电极耦合组成光生阴极保护系统, 其电极电位降低约 349 mV, 显著低于碳钢的自然腐蚀电位 (-0.31 V vs. SCE), 且在无光状态下至少可维持 7 h, 表明氢化 TiO₂ 纳米棒电极对 Q235 碳钢具有良好的光生阴极保护效应。

参考文献

[1] XIAO K, DONG C F, LI X G, et al. Corrosion products and formation mechanism during initial stage of atmospheric corrosion of carbon steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research (International)*, 2008, 15(5): 42-48.

[2] ZHOU M J, ZHANG N, ZHANG L, et al. Photocathodic protection properties of NiP/TiO₂ bilayer coatings by a combined electroless plating and sol-gel method[J]. *Materials & Corrosion*, 2015, 63(8): 703-706.

[3] TING K, MA Y P. The evaluation of erosion/corrosion problems of carbon steel piping in Taiwan PWR nuclear power

plant[J]. *Nuclear Engineering & Design*, 1999, 191(2): 231-243.

[4] ZHANG J J, UR R Z, 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.

[5] WEI N, LIU Y, ZHANG T, et al. Hydrogenated TiO₂, nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical property for photocathodic protection under visible light[J]. *Materials Letters*, 2016, 185: 81-84.

[6] CUI S, YIN X, YU Q, et al. Polypyrrole nanowire/TiO₂, nanotube nanocomposites as photoanodes for photocathodic protection of Ti substrate and 304 stainless steel under visible light[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 471-477.

[7] GHOSH J P, LANGFORD C H, ACHARI G. Characterization of an LED based photoreactor to degrade 4-Chlorophenol in an aqueous medium using coumarin (C-343) sensitized TiO₂[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(41): 10310.

[8] FENG M, LIU Y, WEI N, et al. Alumina anchored CQDs/TiO₂ nanorods by atomic layer deposition for efficient photoelectrochemical water splitting under solar light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 37(6): 18293-18303.

[9] MINWOO N, JIN Y H, YONG P, et al. Interfacial modification using hydrogenated TiO₂ electron-selective layers for high-efficiency and light-soaking-free organic solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1703064.

[10] LIU J, LI J, DAI M, et al. Photo-assisted synthesis of coaxial-structured polypyrrole/electrochemically hydrogenated TiO₂ nanotube arrays as a high performance supercapacitor electrode[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(24): 13393-13400.

[11] YUN J H, HAHN C, LIU B, et al. Photoelectrochemical properties of TiO₂ nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5060-5069.

[12] TIAN L, FOHLINGER J, ZHANG Z, et al. Solid state p-type dye sensitized NiO-dye-TiO₂ core-shell solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2018, 30(54): 3739-3742.

[13] JIA T, FU F, YU D, et al. Facile synthesis and characterization of N-doped TiO₂/C nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 438-447.

[14] LIU C, SONG Y, YU X, et al. Electronic structure and optical absorption spectra of C-Cr co-doped anatase TiO₂ based on first principles[J]. *Physica Status Solidi B*, 2018, 6(255): 1700616.

[15] CHEN X, LIU L, YU P Y, et al. Increasing solar absorption

- for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. *Science*, 2011, 331(6018): 746-750.
- [16] XUE J W, ZHU X D, ZHANG Y, et al. Nature of conduction band tailing in hydrogenated titanium dioxide for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(12): 2010-2014.
- [17] XU C, SONG Y, LU L, et al. Electrochemically hydrogenated TiO₂ nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 391.
- [18] CHEN Y, TAO Q, FU W, et al. Enhanced photoelectric performance of PbS/CdS quantum dot co-sensitized solar cells via hydrogenated TiO₂ nanorod arrays[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(67): 9509-9512.
- [19] TIAN J, LENG Y, CUI H, et al. Hydrogenated TiO₂ nanobelts as highly efficient photocatalytic organic dye degradation and hydrogen evolution photocatalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 165-173.
- [20] WU M C, CHEN C H, HUANG W K, et al. Improved solar-driven photocatalytic performance of highly crystalline hydrogenated TiO₂ nanofibers with core-shell structure[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 40896.
- [21] LI Z, YU H, BIAN T, et al. Highly luminescent nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for mercuric and iodide ions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(9): 1922-1928.
- [22] YU P Y, CARDONA M, SHAM L J. Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1997, 198(11): 76.
- [23] HAN L, MA Z, LUO Z, et al. Enhanced visible light and photocatalytic performance of TiO₂ nanotubes by hydrogenation at lower temperature[J]. *RSC Advances*, 2015, 6(8): 6643-6650.
- [24] JIANG X, ZHANG Y, JIANG J, et al. Characterization of oxygen vacancy associates within hydrogenated TiO₂: A positron annihilation study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 116(42): 22619-22624.
- [25] SUN B, SHI T, TAN X, et al. Titanium dioxide nanorods with hydrogenated oxygen vacancies for enhanced solar water splitting[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2016, 16(6): 6148.