

## 淬火处理对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极性能影响

田西林 陶杰\* 陶海军 包祖国 李转利 张焱焱 汤育欣

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

**摘要:** 为使 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极更好地应用于太阳能电池中, 通过恒压阳极氧化法以 0.5% (*w*, 质量分数) NH<sub>4</sub>F/甘油作为电解液, 在钛基体上制备出了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列. 随后将 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极在水中不同温度淬火处理, 通过 X 射线衍射(XRD)仪、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和循环伏安法(CV)研究经淬火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的形貌、晶体结构和电化学性能. 研究得出 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列经淬火处理其表面获得更多 Ti<sup>3+</sup>缺陷点和 TiO<sub>2</sub> 纳米碎片. 经 0 °C 淬火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极出现了更多 Ti<sup>3+</sup>缺陷点和 OH 基团, 且有更多的纳米碎片出现, 其光电化学性能得到了大幅度提高, 其 40 min 光照对甲基橙的光催化降解率高达 96.2%.

**关键词:** 阳极氧化; TiO<sub>2</sub> 纳米阵列电极; 淬火处理; Ti<sup>3+</sup>缺陷

**中图分类号:** O646

## Effect of Quenching on Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays

TIAN Xi-Lin TAO Jie\* TAO Hai-Jun BAO Zu-Guo LI Zhuan-Li  
ZHANG Yan-Yan TANG Yu-Xin

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China)

**Abstract:** To increase the performance of TiO<sub>2</sub> nanotube array electrodes in solar cells, we prepared self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on a titanium substrate in 0.5% (*w*, mass fraction) NH<sub>4</sub>F/glycerol by anodic oxidation at a constant potential. The electrodes were then quenched in water at different temperatures. These quenched TiO<sub>2</sub> nanotube array electrodes were then characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and cyclic voltammetry (CV). Experimental results indicated that the quenching process produced many surface defects and also resulted in fragmentation of the TiO<sub>2</sub> nanotubes. We found that the sample quenched in water at 0 °C contained the more Ti<sup>3+</sup> surface defects, OH groups and nanotube fragments. These properties improved its photoelectrochemical performance significantly. This sample resulted in 96.2% photodegradation rate of methyl orange after irradiation for 40 min.

**Key Words:** Anodic oxidation; TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode; Quenching; Ti<sup>3+</sup> defect

纳米 TiO<sub>2</sub> 作为一种宽带系的半导体材料具有显著光电响应、良好化学稳定性和绿色环保性, 并在太阳能转换、光催化杀菌及环境污染处理等方面有着广泛用途<sup>[1-4]</sup>. 这些独特性能主要取决于纳米 TiO<sub>2</sub> 的合成和后处理对其形貌、晶型结构和表面特征的影响. 同时, 纳米 TiO<sub>2</sub> 电极制备已成为研究热点,

众多研究者利用 TiO<sub>2</sub> 粉末在一定条件下的水热合成法制备<sup>[5]</sup>TiO<sub>2</sub> 电极. 但这种方法不能制备高度有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 而有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列结构则是电子的迅速传输的重要通道. 近年来, Grimes<sup>[6,7]</sup> 和 Macak<sup>[8-10]</sup> 等人研究了在钛片表面阳极氧化制备高度有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 纳米管的管长可达数

Received: December 15, 2008; Revised: February 24, 2009; Published on Web: March 26, 2009.

\*Corresponding author. Email: taojie@nuaa.edu.cn; Tel: +8625-84895378; Fax: +8625-52112626.

江苏省自然科学基金(BK2004129)及航空科学基金(04H52059)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

百微米, 但并未对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列表面缺陷进行深入的研究. Park 等人<sup>[11]</sup>研究发现,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒表面出现了  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷, 并发现在一定程度上  $\text{Ti}^{3+}$  能阻止表面电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ )的复合, 进而大幅度提高  $\text{TiO}_2$  薄膜的光电性能. Chen 等人<sup>[12]</sup>报道了表面诱捕点、 $\cdot\text{OH}$  和表面  $\text{Ti}^{3+}$  对光电性能有着重要关系, 在纳米  $\text{TiO}_2$  表面存在一定量的  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷点和 OH 基团, 能大幅度提高其光电性能. 但都未能提供简单有效的方法来增加  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极表面的  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷点和 OH 基团等. 本文通过阳极氧化法在 0.5% (*w*)  $\text{NH}_4\text{F}$ /甘油电解液中制备出高度有序和较长管长的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极. 同时我们试图通过不同的淬火温度处理  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极, 以期在纳米管的表面获得  $\text{Ti}^{3+}$  的缺陷, 并增加其表面羟基数量, 进而提高  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极的光电化学性能, 以达到提高染料敏化太阳能电池性能的目的.

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列电极的制备

实验采用纯度为 99.6% 的钛箔, 将尺寸为 25 mm×30 mm×0.1 mm 试样片先进行丙酮超声化学除油, 再在  $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (体积比为 1:4:5) 的抛光液中抛光, 经抛光后的试样用二次蒸馏水冲洗、吹干、备用.

纳米管阵列制备实验中选用恒压直流阳极氧化法, 经前处理的钛箔试样片为阳极, Pt 为阴极, 两电极间距 5 cm, 以 0.5% (*w*) 的  $\text{NH}_4\text{F}$ /甘油为电解液, 试样阳极氧化时间为 20 h, 电压为直流 20 V, 整个阳极氧化过程在室温(25 °C左右)下进行, 且伴随磁力搅拌.

### 1.2 淬火处理 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列电极及性能测试

将阳极氧化后的试样在室温下冲洗、冷风吹干后放于马弗炉中, 以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  速率升温至 450 °C 后, 保温 2 h. 然后迅速取出马弗炉中的试样, 在室温或 0 °C 冰水混合液中淬火, 淬火后室温晾干. 为对比试验, 将另外一些试样以  $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  速率升温至 450 °C 后保温 3 h, 最后随炉冷却至室温, 取出备用.

$\text{TiO}_2$  纳米管阵列形貌和晶型结构分别利用 LEO-1530VP 场发射扫描电镜和 BrukerD-8 型 X 射线衍射仪来观察和表征; 对淬火处理的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极表面元素通过 X 射线电子能谱(XPS)分析, 其稳态循环伏安曲线通过 CHI600C 型电化学工作站进行测试. 采用三电极体系: Pt 为辅助电极,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极(面积约为  $1\text{ cm}^2$ )为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 文中所测得电位均相对于此 SCE, 工作电极为  $\text{TiO}_2$  电极以  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的速率进行扫描. 试样置于自制的光催化反应器中进行光催化测试<sup>[13]</sup>. 热处理后的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极置于盛有 25 mL 浓度为  $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲基橙溶液的石英反应器中, 将 300 W 主波长为 365 nm 的高压汞灯垂直放于双壁 U 形石英冷却套管中, 整个实验在室温下进行. 测试方法为, 隔一定的光照时间将甲基橙溶液取出, 采用 6010 紫外-可见分光光度计测定该甲基橙在最大吸收波长(463.5 nm)处的吸光度 A, 根据 Lambert-Beer 定律<sup>[14]</sup>计算降解率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列电极的形貌观察

图 1 为在  $\text{NH}_4\text{F}$ /甘油电解液体系中, 氧化电压 20 V, 氧化时间 20 h 的条件下形成的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列. 由图 1a 可见,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列管长为 1–3  $\mu\text{m}$ , 纳米管一端开口, 另一端封闭, 且管长和管径均

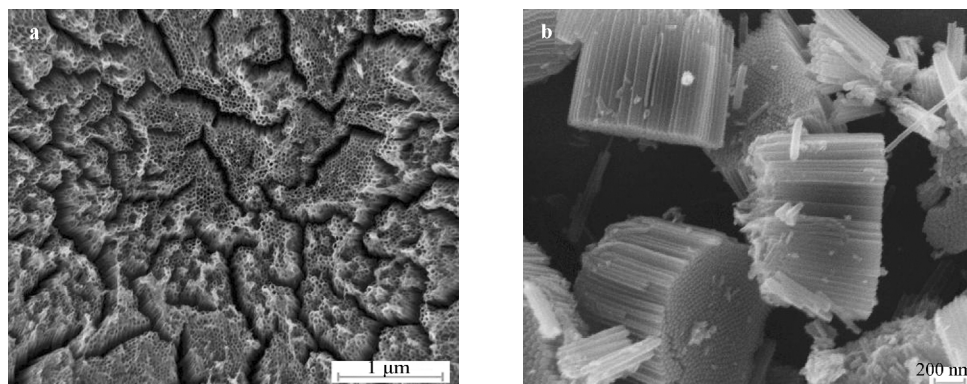


图 1 0.5% (*w*)  $\text{NH}_4\text{F}$ /甘油电解液中通过阳极氧化法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列形貌的 FESEM 图

Fig.1 FESEM photographs of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays prepared by anodic oxidation in 0.5% (*w*)  $\text{NH}_4\text{F}$  glycerin

(a) top view, (b) cross-section view; oxidation voltage: 20 V; oxidation time: 20 h

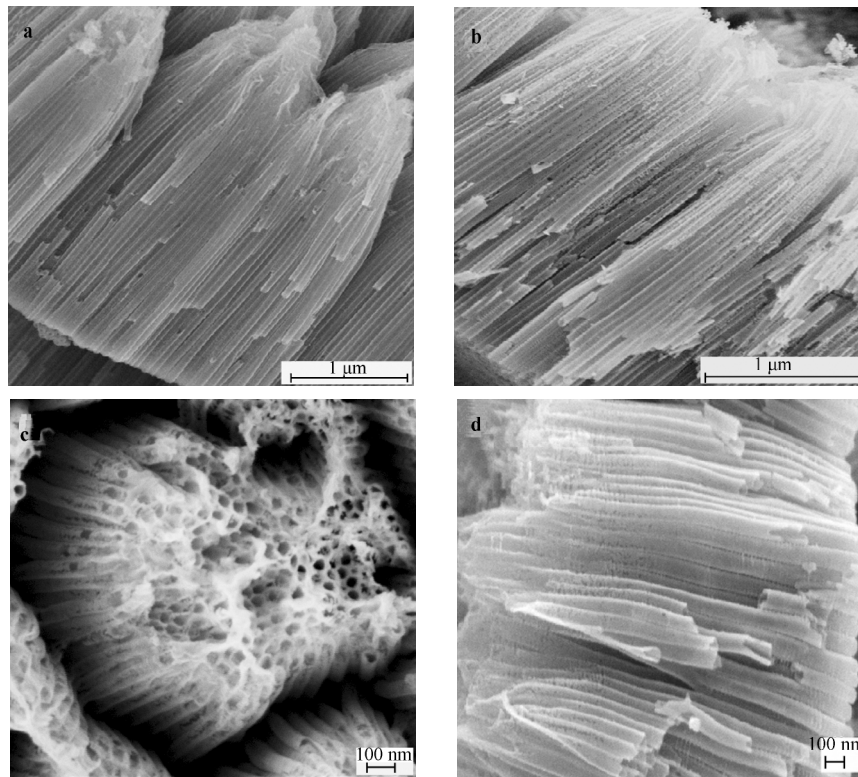


图 2 通过阳极氧化法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列经热处理后形貌的 FESEM 图

Fig.2 FESEM photographs of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by anodic oxidation after heat treatment

(a) annealing at 450 °C, (b) quenching at 0 °C from cross-section view, (c) quenching at 0 °C from top view, (d) quenching at room temperature

匀,管壁光滑平整.由图 1b 可见, TiO<sub>2</sub> 纳米管分布整齐,管径大约 50–110 nm.由阳极氧化制备纳米管阵列原理可知<sup>[5]</sup>,粘度较大(与水介质体系相比)的甘油使得纳米管生长和溶解速度达到平衡所需的时间变长,为纳米管生长提供更长的时间;且粘度较大的甘油降低了反应产生的氢离子迁移速率,在管末端及管与管之间被溶解的区域始终保持了较大的酸度,因而制得的纳米管阵列之间无交联,管壁平滑.

## 2.2 热处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极形貌与性能表征

### 2.2.1 热处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的形貌和晶体结构

TiO<sub>2</sub> 纳米阵列电极经淬火处理和 450 °C 退火处理后的形貌如图 2 所示.由图 2a 中可见,经 450 °C 退火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米阵列仍保持整齐的阵列形状,纳米管的平均孔径也无变化,且管壁仍然光滑平整,没有出现纳米管破碎现象.图 2(b, c) 所示经淬火处理的纳米管阵列出现了明显的破碎,纳米管管壁出现孔洞,管壁的破碎从纳米管开口处向管底延伸大约 1000 nm.破碎的纳米管使纳米管之间的连通更加通畅.在 TiO<sub>2</sub> 纳米阵列开口端出现严重的纳米碎片,一部分纳米碎片掉落在纳米管中,形成了 TiO<sub>2</sub>

纳米管阵列和纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的复合体.图 2(b, c, d) 中,0 °C 淬火处理的纳米管破碎程度比室温下淬火处理的严重,可以初步得出,淬火温度越低,纳米管的破碎程度越严重.

图 3 是 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 450 °C 退火处理、室温和 0 °C 水中淬火处理的晶相 XRD 图谱,在 2θ 为 25.36° 和 48.18° 处出现锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶型的衍射特

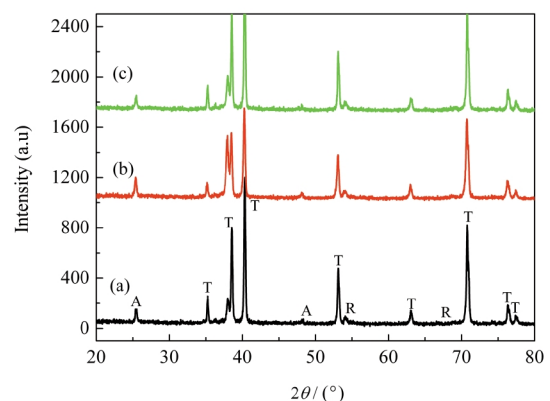


图 3 热处理后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode after heat treatment

(a) quenching in water at 0 °C, (b) quenching in water at room temperature, (c) annealing at 450 °C; A: anatase, R: rutile, T: Ti substrate

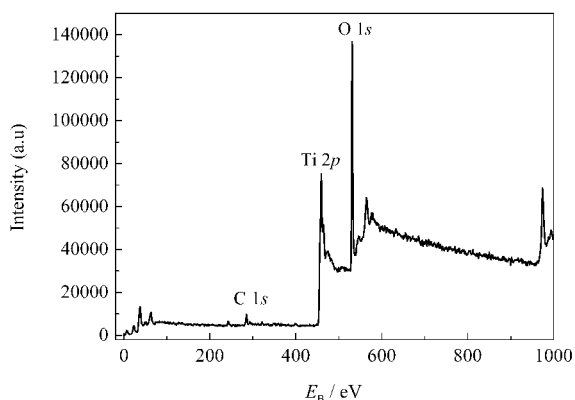


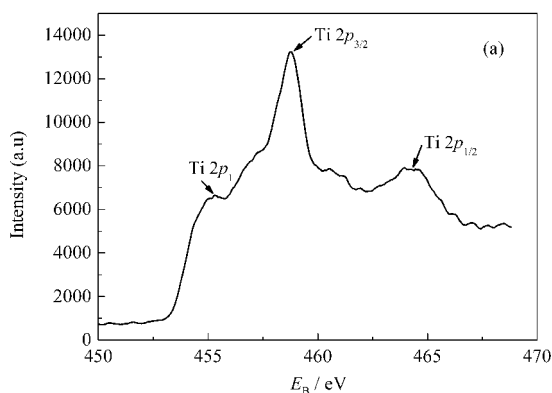
图4  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列  $0\text{ }^\circ\text{C}$  淬火后的 XPS 全扫描图谱  
Fig.4 Overview X-ray photoelectron spectrum in the case of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays quenched in water at  $0\text{ }^\circ\text{C}$

征峰. 经过淬火处理与  $450\text{ }^\circ\text{C}$  退火的纳米管阵列在晶体结构上没有变化, 都保持了锐钛矿和金红石的混晶结构, 且锐钛矿和金红石相的  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜中锐钛矿的质量分数可以用公式(1)计算<sup>[19]</sup>:

$$w_A = \left[ 1 + \frac{1.265 I_R}{I_A} \right]^{-1} \quad (1)$$

式中,  $I_R$  为金红石相最强峰强度,  $I_A$  为锐钛矿相最强峰强度. 计算结果表明, 在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理、室温和  $0\text{ }^\circ\text{C}$  水中淬火处理试样中, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  含量分别为 24.85%、24.53% 和 25.62%. 由此可以得出锐钛矿和金红石的混晶结构是由热处理温度决定, 与随后冷却方式无关. 结合本小组前期的研究<sup>[17]</sup>, 未经热处理的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列为无定型状态, 当温度在  $280\text{ }^\circ\text{C}$  处发生锐钛矿型转化, 如提升温度至  $450\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 金红石型的晶体结构也将出现, 因而本实验条件下经  $450\text{ }^\circ\text{C}$  淬火处理的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列仍保持了锐钛矿和金红石的混晶结构.

## 2.2.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列电极的表面化学组成分析



经济火处理后  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的 XPS 图谱(见图 4). XPS 分析表面深度为  $0.5\text{--}3.0\text{ nm}$ , 纳米管阵列电极表面主要由 Ti 和 O 元素(C 元素来自 XPS 本身油污).

图 5(a)为薄膜中 Ti 2p 的高分辨扫描 XPS 谱图. 由图 5(a)可知, Ti 2p 峰由 Ti 2p<sub>1</sub>、Ti 2p<sub>1/2</sub> 和 Ti 2p<sub>3/2</sub> 三肩峰组成, 其中 Ti 2p<sub>1/2</sub> 和 Ti 2p<sub>3/2</sub> 的结合能差值  $\Delta E_b = E_b(\text{Ti } 2p_{1/2}) - E_b(\text{Ti } 2p_{3/2})$  接近  $5.7\text{ eV}$ , 与文献报道<sup>[18]</sup>的相同. Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 的峰分别在  $458.73$  和  $464.41\text{ eV}$ , 说明  $\text{TiO}_2$  薄膜中 Ti—O 之间价键结构为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 但是 Ti 2p<sub>3/2</sub> 谱峰的半高宽为  $1.12\text{ eV}$ , 高于标准的单晶  $\text{TiO}_2$  的 Ti 2p<sub>3/2</sub> 谱峰的半高宽 ( $1.1\text{ eV}$ )<sup>[19]</sup>, 说明  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列中存在非晶态  $\text{TiO}_2$ . 同时发现在  $455.9\text{ eV}$  处出现了 Ti—O 的峰, 可得出  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列有 TiO 存在. 纳米管薄膜的晶体结构中存在大量的  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷点, 这是由于高温下急剧冷却抑制了晶体生长, 易形成更多的晶界和缺陷, 进而出现  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷点.

由图 5(b)可知, 经济火处理后的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列表面 O 1s 的拟合图谱为三个峰, 每个峰代表不同物质中的 O 1s. 由于 O 1s 峰不对称, 能判断出试样表面存在不同氧元素的化学态, 即  $528.3\text{ eV}(\text{Ti}^{2+}\text{—O})$ ,  $530.2\text{ eV}(\text{Ti}^{4+}\text{—O})$ ,  $531.1\text{ eV}(\text{Ti}^{3+}\text{—O})$  和  $532.3\text{ eV}(\text{O—H})$ <sup>[20,21]</sup>.

## 2.2.3 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列电极的循环伏安曲线

$450\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理和淬火处理后电极的循环伏安曲线如图 6 所示, 当在负电位区域 ( $-1.5\text{ V}$  到  $-0.5\text{ V}$ ) 扫描时, 由于电极存在 Ti(III) 缺陷, 出现了  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  的反应峰的第一个氧化峰 ( $-0.5\text{ V}$  到  $-0.75\text{ V}$  电位范围), 且形成阳极电流. 随扫描电位的增加, 由于电极表面双电层的产生, 电流逐渐降低最终达到稳定;

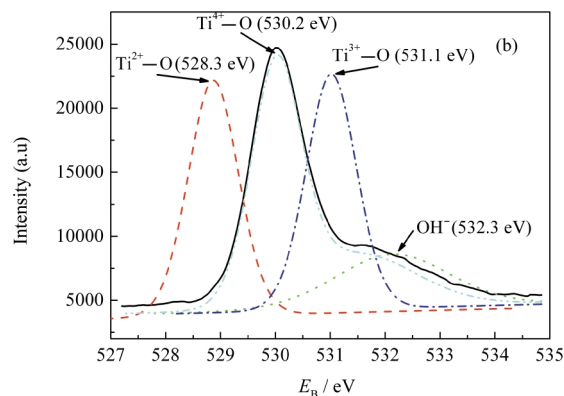
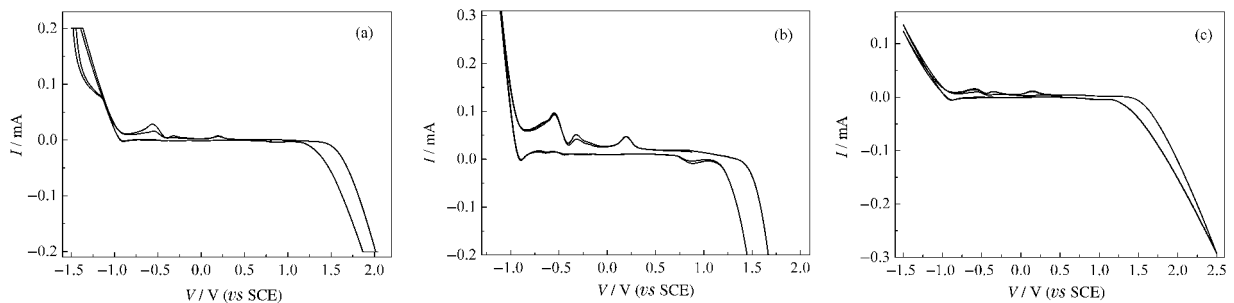


图5 经济火处理  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的 Ti 2p (a)和 O 1s (b)的 XPS 图谱  
Fig.5 XPS spectra of Ti 2p (a) and O 1s (b) of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays quenched in water



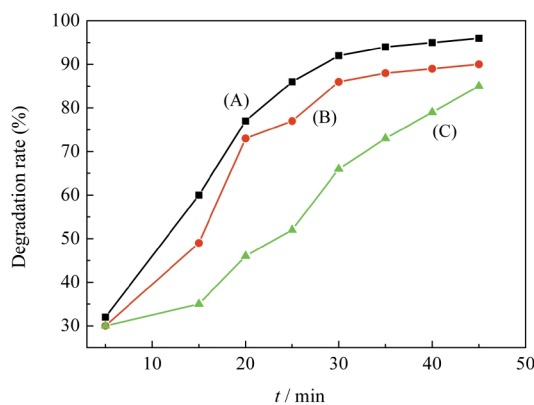
图 6 淬火处理后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的循环伏安曲线Fig.6 Cyclic Voltammetric curves for the TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode after quenching

(a) quenching in water at room temperature, (b) quenching in water at 0 °C, (c) annealing at 450 °C

第二个氧化峰(+0.15 V 到+0.5 V 电位范围)发生的氧化反应为  $\text{OH} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ , 因此电极表面产生羟基自由基. 室温淬火处理(图 6(a))及 0 °C 淬火处理(图 6 (b))比 450 °C 退火处理(图 6(c))的第二氧化峰的极化电流分别增加约 0.3 和 0.8 mA, 且其极化电位分别降低约 1.0 和 1.2 V. 氧化峰的极化电流的增高和极化电位的降低, 使得电极活性增强, 所以有效地调节淬火温度能提高电极活性.

在电位极化过程中, 当极化电位高于半导体禁带带宽时, TiO<sub>2</sub> 表面就产生电子和空穴对. 由于淬火处理能有效增加 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面 Ti<sup>3+</sup> 缺陷, Ti<sup>3+</sup> 能在一定程度上阻止表面 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup> 的复合, 也能使得第一和第二氧化反应的极化电位降低; TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列管壁的孔洞, 增强了各个纳米管之间的连通, 使得电子-空穴在各管之中的传输加快, 电化学性能得以提高.

在我们的研究中, 从 XPS 测试中发现, 淬火处理后 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面出现 Ti<sup>3+</sup> 缺陷点和 OH 基团.

图 7 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的光催化性能Fig.7 Photocatalytic ability of TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode

(A) quenching in water at 0 °C, (B) quenching in water at room temperature, (C) annealing at 450 °C

经循环伏安曲线发现其电化学性能有了很大提高. 淬火温度越低, 表面 Ti<sup>3+</sup> 缺陷点和 OH 基团越多, 其电极活性则越高. 这是因为在急冷条件下 TiO<sub>2</sub> 表面保持了更多的高温时候的缺陷, 形成表面 Ti<sup>3+</sup> 缺陷点, 增加了表面 OH 基团的数量, 且一定量 Ti<sup>3+</sup> 降低了电子和空穴的复合几率, 加快了电子的分离.

### 2.3 淬火处理 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的光催化性能

结合图 6 的 CV 图谱, 对 20 V 电压下氧化 20 h 的纳米管阵列选取 0 °C 水淬火处理、室温水淬火处理和 450 °C 退火处理后的试样进行光催化试验.

图 7 是 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的光催化性能, 随着光催化时间的延长, 450 °C 退火、室温淬火处理和 0 °C 淬火处理的降解能力依次增强. 0 °C 水中淬火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极 40 min 内对甲基橙降解率高达 96.2%. 这是因为光生电子不断地被水中氧分子俘获, 表面存在大量 Ti<sup>3+</sup> 缺陷点, 加快了生成具有高活性羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的速率; 破碎的纳米管增大了甲基橙与 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的接触面积, 使得更多的甲基橙与纳米管相接触, 并且相互连通的 TiO<sub>2</sub> 纳米管加快了电子的传输, 增加了表面活性基团( $\cdot\text{OH}$ )的数量, 因而, 光催化降解速率迅速升高.

## 3 结论

(1) 在 0.5%(w)NH<sub>4</sub>F/甘油电解液中制得高度有序、管长为 1–3 μm 和管径 50–110 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列. 由于无定型的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的晶体转变只与热处理的温度有关, 而与随后的冷却方式无关, 因此经室温淬火处理、0 °C 淬火处理和退火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列不改变其锐钛矿相和金红石相的混晶结构.

(2) 淬火处理使 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极出现纳米级破碎, 管壁出现孔洞. 孔洞的出现连通了纳米管,

提高了纳米管之间的相互连通性,使得电子和空穴的传输加快.此外,经淬火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面出现了 Ti<sup>3+</sup>缺陷点和 OH 基团.

(3) 淬火处理使 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的电化学性能提高,0 °C水中淬灭处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极比 450 °C退火处理的自由·OH 氧化峰的极化电流峰值增加了 0.8 mA,且极化电位降低了 1.2 V,这些性能的改变使其 40 min 内甲基橙光降解率增至 96.2%.

## References

- 1 Tang, Y. X.; Tao, J.; Tao, H. J.; Wu, T.; Wang, L.; Zhang, Y. Y.; Li, Z. L.; Tian, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(6): 1120 [汤育欣,陶杰,陶海军,吴涛,王玲,张焱焱,李转利,田西林.物理化学学报, **2008**, **24**(6): 1120]
- 2 O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature*, **1991**, **353**(4): 737
- 3 Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nano Letters*, **2006**, **6**(2): 215
- 4 Sun, L.; Zuo, J.; Lai, Y. K.; Nie, C. G.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(10): 1063 [孙岚,左娟,赖跃坤,聂茶庚,林昌健.物理化学学报, **2007**, **23**(10): 1603]
- 5 Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; Chung, S. T.; Son, S. M. *J. Cryst. Growth*, **2003**, **254**(3-4): 405
- 6 Paulose, M.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Hardin, B.; Grimes, C. A. *Nanotechnology*, **2006**, **16**(5): 1446
- 7 Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2006**, **90**(14): 2011
- 8 Macak, J. M.; Aldabergerova, S.; Ghicov, A.; Schmuki, P. *Phys. Stat. Sol.*, **2006**, **203**(10): 67
- 9 Macak, J. M.; Tsuchiy, H.; Taveira, L. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**(45): 7463
- 10 Macak, J. M.; Schmuki, P. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**(3): 1258
- 11 Park, D. R.; Zhang, J.; Ikeue, K.; Yamashita, H.; Anpo, M. *J. Catal.*, **1999**, **185**(1): 114
- 12 Chen, X. Q.; Liu, H. B.; Gu, G. B. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **91**(2-3): 317
- 13 Tao, H. J.; Qin, L.; Wang, L.; Tao, J. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2007**, **17**(5): 693 [陶海军,秦亮,王玲,陶杰.中国有色金属学报, **2007**, **17**(5): 693]
- 14 Leng, W.; Liu, H.; Cheng, S.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **2000**, **131**(1-3): 125
- 15 Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**(14): 2100
- 16 Mardare, D.; Tasca, M.; Delibas, M. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **156**(1-4): 200
- 17 Tao, H. J. Ph. D. Dissertation. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007 [陶海军.博士学位论文.南京:南京航空航天大学,2007]
- 18 Kern, T. B. S.; Yang, Y. Z.; Glover, R.; Ong, J. L. *Implant Dentistry*, **2005**, **14**(1): 70
- 19 Yu, J. G.; Zhao, X. J.; Zhao, Q. N. *Thin Solid Films*, **2000**, **379**(1-2): 7
- 20 Stefanov, P.; Shipochka, M.; Stefchev, P.; Raicheva, Z.; Lazarova, V.; Spassov, L. *Journal of Physics*, **2008**, **17**(13): 2039
- 21 Kumar, P. M.; Badrinarayanan, S.; Sastry, M. *Thin Solid Films*, **2000**, **358**(1-2): 122