TiO_2 纳米孔到纳米管结构转变的因素及其机理研究

Factors and Mechanism for Transition of TiO_2 from Nanopores to Nanotubes

李 朋[1,2],赵昆渝[1],郭 军[1,2],张晓娟[1,2],戴 丹[2],‰ 峰[2]
(1 昆明理工大学 材料科学与工程学院,昆明 650093;
2 中国科学院 宁fl材料技术与工程研究所,浙江 宁fl 315201)
LI Peng[1,2],ZHAO Kun-yu[1],GUO Jun[1,2],
ZHANG Xiao-juan[1,2],DAI Dan[2],HUANG Feng[2]
(1 Faculty of Material Science and Engineering,
Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093,China;
2 Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,
Chinese Academy of Sciences,Ningbo 315201,Zhejiang,China)

摘要!通过中频脉;v控溅射的方法,在玻璃基n上沉积得到了表面均匀性好、致密度高的钛薄膜。在 NH_4F/乙二醇+H_2O 电解液体系中对D钛膜进行电化学阳极氧化。结果表明:30V 恒电压下,当 NH_4F 浓度从 0.5%(质量分数,下同)增加到 1%时,阳极氧化后形成的 TiO_2 膜层逐渐从纳米孔结构转变成纳米管结构;当 NH_4F 浓度低于 0.75%时,随阳极氧化电压的增加,形成的 TiO_2 膜层不会出现从纳米孔到纳米管结构的转变。

关键词!钛膜;TiO_2 纳米孔;TiO_2 纳米管;氟离子浓度;阳极氧化电压
doi:10.3969/j.issn.1001-4381.2014.01.011
中图分类号!O644 **文献标识码**!A **文章编号**!1001-4381(2014)01-0058-06

Abstract: Dense Ti films with uniform surface were deposited on glass pieces by using medium frequency pulsed magnetron sputtering method. The Ti films were subsequently anodized in NH_4F/ethylene glycerol+H_2O electrolytes. The results show that under a constant anodization voltage of 30V, increasing the concentration of NH_4F from 0.5% (mass fraction) to 1% makes the formed TiO_2 layers gradually change from a nanoporous to a nanotubular structure. And at a low concentration of NH_4F (less than 0.75%), the same change is not observed with increasing the anodization voltage.

Key words: Ti film; TiO_2 nanopore; TiO_2 nanotube; concentration of fluoride ion; anodization voltage

纳米尺度和纳米结构的材料由于其独特的性能在工程 . / 获得重要的应用。纳米 TiO_2 作为一种绿色°能材料,在光电催化、染料敏化G阳能电u、自清洁、光解水、气体感应元件等方面有着广泛的用途,吸引了â多材料工作¢研究与制备不同结构的纳米 TiO_2[1]。其中一维尺度的 TiO_2 纳米管结构,由于其大的比表面积,U受研究¢的关注。传统的溶胶-'胶法、模板合成法、水热合成法等都可以制备出 TiO_2 纳米管[2-4],但这 方法制备出的 TiO_2 纳米管的阵列有 度与产量较低,且需要模板或化学处理,工艺过程复杂,不易实现放大化生产[5]。在含氟电解液体系中通过电化学阳极氧化 Ti 来制备 TiO_2 纳米管,由于其工艺简单,生产成本低廉,成为近年来的研究热点[6]。阳极氧化 Ti 制备 TiO_2 纳米管的过程中,含氟电解液的组成,阳极氧化电压,电解液温度,阳极氧化时间等都会影响 TiO_2 纳米管的形貌结构[7-9]。其中,含氟电解液的组成对 TiO_2 纳米管形貌结构的影响最大。0如以低浓度 HF 为主要电解液成分的第一代电解液体系,由于化学溶解速率较大,制备的 TiO_2 纳米管长度不超过 500nm。为了获得较长的 TiO_2 纳米管,以氟化物代替 HF 的第二代电解液体系被应用,如 NH_4F/$(NH_4)_2SO_4$,NaF/Na_2SO_4 体系等;D体系主要通过M N电解液的 pH 值使纳米管m部的溶解速率减缓,从而获得较长的 TiO_2 纳米管,但形成的 TiO_2 纳米管,阵列形状不规ì,管壁不光滑。以 NH_4F/丙a醇+H_2O,NH_4F/乙二醇+H_2O 等为主要代表的第a代含

2 结果与讨论

2.1 钛膜的结构表征

钛□□□□□□阳极□□□程□纳米？□□□□□□□□□□[2,7]□Leenheer□Tang □报 h□□□□□□□□□匀□好□钛□适□阳极□□□□□□纳米？□□[6,8]□□□获得□□□□□□□匀□好□钛□□应选择适当□溅□□艺。□□□薄□□□□□程□□薄□□□□□□□原□自身□□□□及□□□□□。□□□□□ T_s□T_m□T_s□□□。□□□□T_m□□□□□□□熔点□□。□关[19,20]□。。。□。□□□□□□□溅□□压□□□□□沸点□□□薄□□貌□□划□□□□带 1□□带 T□□带 2□□□带 3[19]□□□实验钛□□□$T_{m\,Ti}$＝1660℃□□。□□□ T_s＝ 300℃□T_s□T_m＜0.3□钛□□□应□□□带 1□□□带 T 型区□。围□□□带 T 型□比□□带 1 型□□□□□□□□程□临□。□□□仍□□□□□□□原□开始□□□定□□□扩散□力□所□□□o□□□□得□□□□洞□锥状□□消失□溅□□压越□□入□粒□□□□□就越□□越□促□□带 T 型□□□□□出现□□增加入□钛原□□□□获得 T 型□□□□□钛□□□实验□□钛□□□。□□□ 350W□Naoe□□□□□□□□。□□□□T_s＞200℃□□适当增加□。偏压 V_B□－30V。。□都□□□□□□钛原□□□□扩散□力[21]□□□促□钛□ T 型□□□□□□出现□Chawla□□□□□。□□□ T_s＝300℃□溅□□压 P_{Ar}＜0.5Pa□□钛□□□沿□002□□□□□□呈。状□□□□□钛□比□□□□□□匀[22,23]□图 3□□□□□玻璃□。上□钛□□□□□□□□貌□□图 3□a□□□看出钛□择□取向□□□□□沿□002□□□□□查¡ PDF 卡片□Ti 44-1294JCPDS□□□□□□□□□□□y 六□□□□图 3□b□□□c□□见□钛□□□粒□□□□□匀□□□□平整□截□呈条带状平□□布□。状□□□钛□□□□□ 1.5μm□□□□实验□□□。□□□及□应□□□□貌□□□□图□□□得出。实验溅□□□得到□钛□□□□□带 T 型□□□□□□□□□□□□□□□□□好□□□匀□□

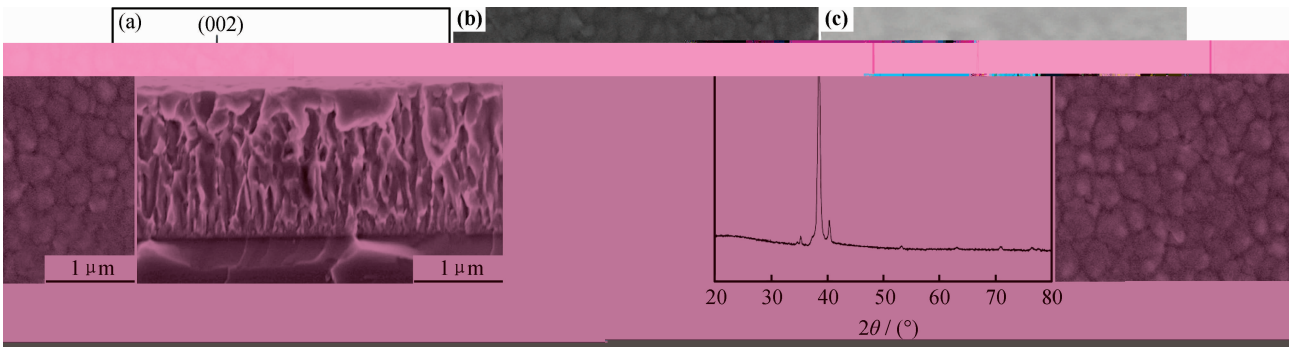

图 3 钛□□ XRD□图□ SEM 图

□a□XRD□图□□b□□□ SEM 图□□c□截□ SEM 图

Fig. 3 XRD pattern and SEM images of the deposited Ti film

□a□XRD pattern□□b□surface SEM image□□c□cross-section SEM image

2.2 氟离子浓度对钛膜阳极氧化后形成的 TiO_2 膜层形貌结构的影响及其机理分析

图 4□上述□□□钛□□阳极□□□压 30V□□□□□ NH_4F 浓□□乙二醇＋3％H_2O□解液□□□反应 60min□□□ TiO_2□□□□□□断□□貌□□图 4□a-1□□□看出□当 NH_4F 浓□□ 0.5％□□□□□□ TiO_2□□□□□□□□□□规。□布□纳米多□□□□□截□图 4□a-2□剥落□部□□□□□看出□图□。圈所示□□。纳米□。部□部□？ 共□□□□□&□。□□开□当 NH_4F 浓□增加到 0.75％□□如图 4□b-1□所示□□□□□□ TiO_2□□仍□纳米多□□□□□纳米□□布更加□匀□□径□□统□□□□ 45nm□□□□□□□ TiO_2□开始□薄□□□□纳米□□□□□纳米？□得清晰□见□图 4□b-2□□□。头所示□□当 NH_4F 浓□增加到 1.0％□□如图 4□c-1□□□c-2□所示□□□□□□□□□□ TiO_2□完□□□解□□□□□□出现□□□TiO_2 多□□□得□。□□□□□？ &□□□□纳米？□□□垂直□□。□。y c□? 径□□50nm□? □□□□ 10nm□? □□□ 1.8μm□当 NH_4F 浓□。□增加到1.5％□如图 4□d-1□□□d-2□所示□纳米？？径增至 70nm□□□□？□□至1.3μm□纳米？□□□解。□□□□出现裂缝□倒塌□现象□□□纳米？上□□□□□□□□□□□□氟□□浓□□□□TiO_2□□□解□□增□所□[3]□□□□随 NH_4F 浓□□增加□钛□阳极□□□□□□ TiO_2□□逐渐□纳米□□□□□？ &□□□□纳米？□□□□

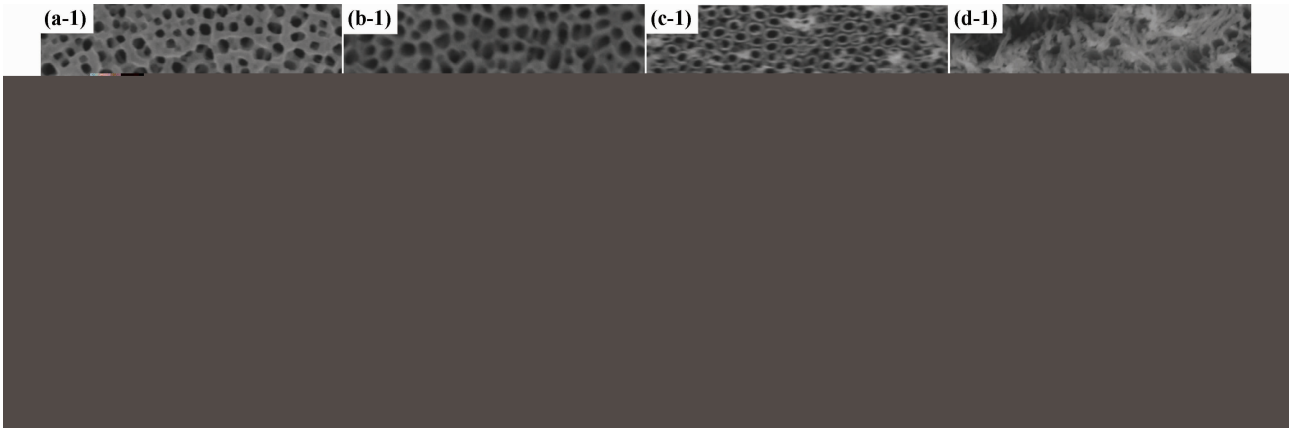

图 4 钛膜在不同 NH_4F 浓度电解液中，30V 电压下阳极氧化后形成的 TiO_2 膜层的表面(1)和截面(2)SEM 图

(a)0.5%；(b)0.75%；(c)1.0%；(d)1.5%

Fig. 4 SEM images of surface (1) and cross-section (2) of the TiO_2 layers formed by anodized Ti films at 30V in electrolyte of different NH_4F concentrations (a)0.5%；(b)0.75%；(c)1.0%；(d)1.5%

解速率逐渐增大。

钛膜阳极氧化后形成的 TiO_2 膜层随 NH_4F 浓度的增加，逐渐从纳米孔结构变成管壁彼此分离的纳米管结构。按照纳米管的形成机理，通常认为在含氟电解液体系中，Ti 阳极氧化后形成 TiO_2 纳米管状阵列结构，是钛在阳极被氧化形成一层致密的 TiO_2 氧化层以及该氧化层在 F^- 离子作用下选择性溶解的一个相互作用过程[17,24,25]。首先在电场的作用下，阳极的钛被氧化成 Ti^{4+} 并与水电离的 O^{2-} 作用在钛膜的表面形成一层致密的 TiO_2 氧化层，即阻挡层形成($Ti+2H_2O \rightarrow TiO_2+4H^++4e^-$)，见图 5(a)。然后，存在于电解液中的 F^- 离子在电场的作用下发生两种效应，如图 5(b) 所示：①与起初形成的 TiO_2 氧化层作用形成可溶性的 $[TiF_6]^{2-}$ 络合物，致使该 TiO_2 氧化层发生局部溶解刻蚀形成大量随机分布的孔核($TiO_2+4H^++6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-}+2H_2O$)[26]。②$F^-$ 离子在电场作用下可以穿透该 TiO_2 氧化层，在钛膜与氧化层的界面处聚集、形成一层富 F^- 离子层[11]。随阳极氧化时间的延长，这些随机分布的孔核不断地加深、加宽生长并自行调整成有序的纳米孔结构(图5(c))[25]。与此

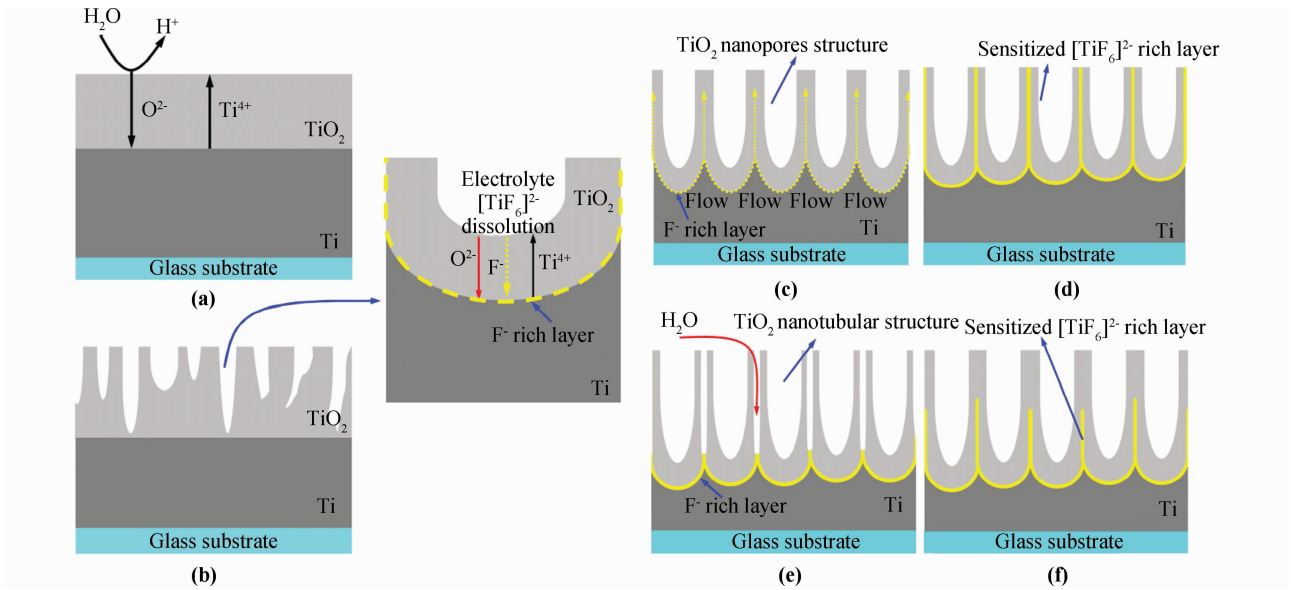

图 5 钛膜阳极氧化形成 TiO_2 纳米管的演化示意图

(a)～(c)纳米孔形成过程；(d)，(e)纳米孔向纳米管的转变过程；(f)富氟层扩展不到纳米孔顶端

Fig. 5 Schematic diagrams showing the evolution of the TiO_2 nanotubes formed by anodization of Ti films

(a)-(c)formation of the nanopores；(d)，(e)evolution from nanopores to nanotubes；

(f)the F^- rich layer doesn't extend to the top of the nanopores

同时，富 F^- 离子层通过塑性流动会向纳米孔的孔壁处扩散[11,27]，如图 5(d)所示，在纳米孔的孔壁处形成 $[TiF_6]^{2-}$ 络合物层[28,29]。在水的作用下，存在于纳米孔孔壁处的这层络合物逐渐被溶解，进而 TiO_2 膜层从纳米孔结构转变成管壁彼此分离的纳米管结构(图 5(e))[30]。如果 F^- 离子浓度低($w_{NH_4F}\leqslant 0.75\%$)，$F^-$ 离子通过塑性流动只能扩散到纳米孔顶端以下的某位置形成 $[TiF_6]^{2-}$ 络合物层，而不能扩散到纳米孔顶端，如图 5(f)所示，这样在水的作用下，只是在纳米孔的底部形成了纳米管结构，这也就解释了图 4(b-2) 观察到的，在纳米孔的底端存在纳米管的形貌。同理，如果 F^- 离子浓度高($w_{NH_4F}\geqslant 1.0\%$)，就可以扩散到整个纳米孔的孔壁形成 $[TiF_6]^{2-}$ 络合物层，这样在水的作用下，纳米孔就能够完全变成管壁彼此分离的纳米管结构，如图 5(e)所示，这也就说明了图 4(c-1)，4(c-2)所观察到的结果。如果 F^- 离子浓度进一步增加，那么 TiO_2 膜层的溶解速率增大。当 TiO_2 膜层的溶解速率大于其形成速率时，纳米管的管长将会变短，表面会出现因溶解而产生的沉积物[31]。这也就解释了当 NH_4F 浓度增加到 1.5%时，如图 4 (d-1)，(d-2)所示，纳米管被溶解腐蚀，管长变短，表面出现大量的沉积物。

2.3 阳极氧化电压对钛膜阳极氧化后 TiO_2 膜层形貌的影响

图 6 是钛膜在 0.75% NH_4F/乙二醇＋3% H_2O 电解液中，不同阳极氧化电压下，阳极氧化 60min 的表面 SEM 图。从图 6 可以看出随阳极氧化电压的增加，形成的 TiO_2 膜层并没有出现纳米孔到纳米管结构的转变；但明显可以看出纳米孔的孔径逐渐增大，大约从 40nm 增加到 100nm，如图 6(a)～(d)所示，孔的数量逐渐减少，孔与孔之间的 TiO_2 层逐渐变厚。而在 HF 电解液中随阳极氧化电压的增加出现了纳米孔到纳米管结构的转变[32]。这可能是因为电压的增加，阴极和阳极之间的电场强度增强，一方面加速了 Ti 的氧化过程，使得 TiO_2 氧化层的形成速率增大，加快了 F^- 离子对 TiO_2 氧化层的溶解速率，形成较大、较深、数目较多的孔核；另一方面，这些孔核在较大的电场强度下，会吸附更多的 F^- 离子和 H^+，溶解速率进一步增大。随阳极氧化时间的延长，这些孔核会相互合并、自调整成较大孔径的纳米孔结构[33]。合并的现象在本实验中也能观察到(图 6 中圆圈所示)；因此，随阳极氧化电压的增加，会出现纳米孔孔径的增大及数量的减少。但随阳极氧化电压的增加不会出现纳米孔到纳米管结构的转变，这可能是由于 NH_4F/乙二醇＋H_2O

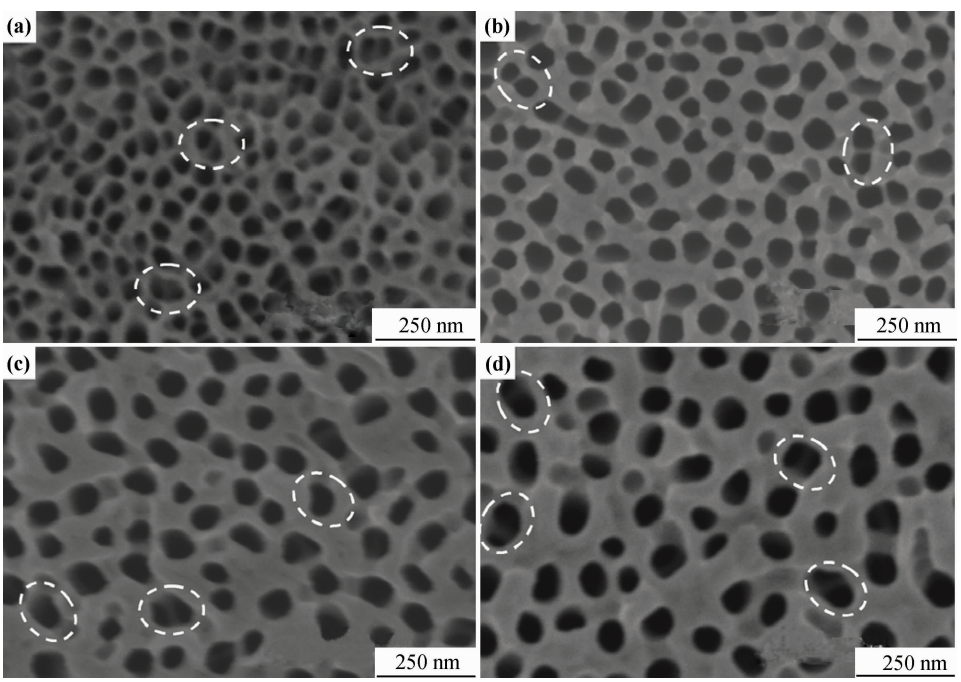

图 6 钛膜在 0.75% NH_4F/乙二醇＋3% H_2O 电解液中不同阳极氧化电压下形成的 TiO_2 膜层表面 SEM 图
(a)30V；(b)40V；(c)50V；(d)60V

Fig. 6 The surface SEM images of the TiO_2 layers formed by anodizing the Ti films in 0.75% NH_4F/ethylene glycol＋3% H_2O electrolyte at different voltages
(a)30V；(b)40V；(c)50V；(d)60V

有机电解液的黏度大，抑制了 F^- 离子向纳米孔孔壁扩散流动所致，关于这方面的工作有待进一步实验研究。

3 结论

(1)采用中频脉冲磁控溅射方法在普通玻璃上沉积钛薄膜，适当的溅射参数可以得到表面均匀性好、致密度高、结构为晶带 T 型组织的纯钛薄膜。

(2)室温及 30V 恒电压下在 NH_4F/乙二醇＋3%H_2O电解液中，对纯钛薄膜进行阳极氧化得到 TiO_2 膜层；发现随 NH_4F 浓度的增加(0.5%增加到1.0%)，得到的 TiO_2 膜层逐渐从纳米孔结构变成管壁彼此分离的纳米管结构。

(3)室温下纯钛薄膜在 NH_4F/乙二醇＋3%H_2O 电解液中阳极氧化，如果氟离子浓度低($w_{NH_4F} \leqslant 0.75\%$)，增加阳极氧化电压(从 30V 增加到 60V)，得到的 TiO_2 膜层不会出现纳米孔到纳米管结构的转变。

参考文献

[1] 郑青，周保学，白晶，等. TiO_2 纳米管阵列及其应用[J]. 化学进展，2007，19(1)：117－122.
ZHENG Q, ZHOU B X, BAI J, et al. Titanium oxide nanotube arrays and their applications[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(1): 117－122.

[2] OU H, LO S. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application [J]. Sep Purif Technol, 2007, 58(1): 179－191.

[3] LEI Y, CHIM W-K. Shape and size control of regularly arrayed nano-dots fabricated using ultrathin alumina masks[J]. Chem Mater, 2005, 17(3): 580－585.

[4] ZHANG S, CHEN Y, YU Y, et al. Synthesis, characterization of Cr-doped TiO_2 nanotubes with high photocatalytic activity[J]. J Nanopart Res, 2007, 10(5): 871－875.

[5] 王道爱，刘盈，王成伟，等. 阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列膜及其应用[J]. 化学进展，2010，22(6)：1035－1041.
WANG D A, LIU Y, WANG C W, et al. TiO_2 nanotube arrays fabricated by anodization[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1035－1041.

[6] GHICOV A, SCHMUKI P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO_2 nanotubes and other self-aligned MO_x structures[J]. Chem Commun, 2009, (20): 2791－2808.

[7] MACAK J M, SIROTNA K, SCHMUKI P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na_2SO_4/NaF electrolytes[J]. Electrochim Acta, 2005, 50(18): 3679－3684.

[8] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes[J]. J Mater Res, 2003, 18(11): 2588－2593.

[9] PRAKASAM H E, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. A new bench-mark for TiO_2 nanotube array growth by anodization[J]. J Phys Chem, 2007, 111(20): 7235－7241.

[10] 侯峰，阴育新，谭欣，等. 阳极氧化 TiO_2 纳米线生长研究[J]. 材料工程，2010，(3)：79－83.
HOU F, YIN Y X, TAN X, et al. Fabrication TiO_2 nanowires by electrochemical anodization[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (3): 79－83.

[11] BERGER S, HAHN R, ROY P, et al. Self-organized TiO_2 nanotubes: factors affecting their morphology and properties [J]. Phys Status Solidi, 2010, 247(10): 2424－2435.

[12] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, et al. Transparent highly ordered TiO_2 nanotube arrays via anodization of titanium thin films[J]. Adv Funct Mater, 2005, 15(8): 1291－1296.

[13] BERGER S, MACAK J M, KUNZE J, et al. High-efficiency conversion of sputtered Ti thin films into TiO_2 nanotubular layers[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2008, 11(7): C37－C40.

[14] 汤育欣，陶杰，张焱焱，等. 导电玻璃上室温沉积钛膜及 TiO_2 纳米管阵列的制备与表征[J]. 物理化学学报，2008，24(12)：2191－2197.
TANG Y X, TAO J, ZHANG Y Y, et al. Preparation and characterization of TiO_2 nanotube arrays via anodization of titanium fims deposited on FTO conducting glass at room temperature [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(12): 2191－2197.

[15] WEICKERT J, PALUMBINY C, NEDELCU M, et al. Controlled growth of TiO_2 nanotubes on conducting glass[J]. Chem Mater, 2011, 23(2): 155－162.

[16] LEENHEER A J, MIEDANER A, CURTIS C J, et al. Fabrication of nanoporous titania on glass and transparent conducting oxide substrates by anodization of titanium films[J]. J Mater Res, 2007, 22(3): 681－687.

[17] SADEK A Z, ZHENG H, LATHAM K, et al. Anodization of Ti thin film deposited on ITO[J]. Langmuir, 2009, 25(1): 509－514.

[18] TANG Y X, TAO J, DONG Z L, et al. The formation of micrometer-long TiO_2 nanotube arrays by anodization of titanium film on conducting glass substrate[J]. Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol, 2011, 2(4): 045002.

[19] THORNTON J A. The microstructure of sputter-deposited coatings[J]. J Vac Sci Technol, 1986, 4(6): 3059－3065.

[20] MESSIER R. Revised structure zone model for thin film physical structure[J]. J Vac Sci Technol, 1984, 2(2): 500－503.

[21] NAOE M, ONO S, HIRATA T. Crystal orientation in titanium thin films deposited by the sputtering method without plasma damage[J]. Mater Sci Eng: A, 1991, 134: 1292－1295.

[22] CHAWLA V, JAYAGANTHAN R, CHAWLA A K, et al. Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate[J]. J Mater Process Technol, 2009, 209(7): 3444－3451.

[23] CHAWLA V, JAYAGANTHAN R, CHAWLA A K, et al. Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate[J]. Mater Chem Phys, 2008, 111(2－3): 414－418.

[24] MACAK J M, TSUCHIYA H, GHICOV A, et al. TiO_2 nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and

(下转第 74 页)

4078－4083.

[2] RENGIFO-HERRERA J A, PULGARIN C. Photocatalytic activity of N,S co-doped and N-doped commercial TiO_2 powders towards phenol oxidation and *E. coli* inactivation under simulated solar light irradiation[J]. Solar Energy, 2010, 84(1): 37－43.

[3] REDDY P A K, REDDY P V L, SHARMA V M, et al. Photocatalytic degradation of isoproturon pesticide on C, N and S doped TiO_2[J]. J Water Resource and Protection, 2010, 2(3): 235－244.

[4] 赵宏生,郭子斌,李自强,等. 氮掺杂 TiO_2 纳米粉体的制备及其可见光催化性能[J]. 材料工程,2011, (3): 16－19.
ZHAO H S, GUO Z B, LI Z Q, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped nano-TiO_2 powders [J]. J Mater Eng, 2011, (3):16－19.

[5] 郑华荣,崔言娟,张金水,等. Pt 助剂对 N 掺杂 TiO_2 可见光光催化性能的影响[J]. 催化学报,2011, 32(1): 100－105.
ZHENG H R, CUI Y J, ZHANG J S, et al. Influence of Pt promoter on the visible light photocatalytic properties of N-doped TiO_2[J]. Chin J Catal, 2011, 32(1): 100－105.

[6] VALENTIN C D, FINAZZI E, PACCHIONI G, et al. N-doped TiO_2: theory and experiment[J]. Chem Phys, 2007, 339(1－3): 44－56.

[7] VALENTIN C D, PACCHIONI G, SELLONI A. Theory of carbon doping of titanium dioxide[J]. Chem Mater, 2005, 17(26): 6656－6665.

[8] HAN X P, SHAO G S. Electronic properties of rutile TiO_2 with nonmetal dopants from first principles[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(16): 8274－8282.

[9] 曹红红,张颖,吕广宏,等. 掺 Pb 锐钛矿型 TiO_2 晶胞几何和电子结构的第一原理计算[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38 (增刊 1): 378－381.
CAO H H, ZHANG Y, LV G H, et al. First-principles calculations of cell geometry and electronic structure for Pb doped anatase TiO_2[J]. Rare Metal Mater Eng, 2009, 38(Suppl 1): 378－381.

[10] KALEJI B K, SARRAF-MAMOORY R, NAKATA K, et al. The effect of Sn dopant on crystal structure and photocatalytic behavior of nanostructured titania thin films[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2011, 60(2): 99－107.

[11] ASOKAN K, PARK J Y, CHOI S, et al. Stabilization of the anatase phase of $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ ($x<0.5$) nanofibers[J]. Nano Res, 2010, 3(4): 256－263.

[12] ZHENG S K, WANG T M, HAO W C, et al. Improvement of photocatalytic activity of TiO_2 thin film by Sn ion implantation [J]. Vacuum, 2002, 65(2): 155－159.

[13] 章正杰,孟大维,吴秀玲,等. 共掺杂金红石 TiO_2 的电子结构和红外光谱研究[J]. 物理学报,2011, 60(3): 037802-1－037802-7.
ZHANG Z J, MENG D W, WU X L, et al. The electronic structure and infrared spectroscopy of Al-H and Fe-H codoped rutile-type TiO_2[J]. Acta Phys Sin, 2011, 60(3):037802-1－037802-7.

[14] LONG R, DAI Y, HUANG B B. Geometric and electronic properties of Sn-doped TiO_2 from first-principles calculations [J]. J Phys Chem C, 2009, 113(2): 650－653.

基金项目:河北大学自然科学研究计划基金项目(2007-110, 2009-171)
收稿日期:2012-04-15;**修订日期**:2013-06-18
作者简介:郑树凯(1974－),男,博士,副教授,主要从事环境净化材料制备与表征方面的研究工作,联系地址:河北省保定市五四东路 180 号河北大学电子信息工程学院(071002),E-mail:zhshk@126.com

＊＊

(上接第 63 页)

applications[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2007, 11 (1－2):3－18.

[25] YASUDA K, MACAK J M, BERGER S, et al. Mechanistic aspects of the self-organization process for oxide nanotube formation on valve metals[J]. J Electrochem Soc, 2007,154(9):C472－C478.

[26] MACAK J M, HILDEBRAND H, MARTEN-JAHNS U, et al. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO_2 nanotubes[J]. J Electroanal Chem, 2008,621(2):254－266.

[27] ROY P, BERGER S, SCHMUKI P. TiO_2 nanotubes: synthesis and applications[J]. Angew Chem Int Ed, 2011,50(13):2904－2939.

[28] BERGER S, ALBU S P, SCHMIDT-STEIN F, et al. The origin for tubular growth of TiO_2 nanotubes: a fluoride rich layer between tube-walls[J]. Surf Sci, 2011,605(19－20):L57－L60.

[29] VALOTA A, LECLERE D J, SKELDON P, et al. Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes[J]. Electrochim Acta, 2009,54(18):4321－4327.

[30] WEI W, BERGER S, HAUSER C, et al. Transition of TiO_2 nanotubes to nanopores for electrolytes with very low water contents[J]. Electrochem Commun, 2010,12(9):1184－1186.

[31] YANG H, PAN C. Diameter-controlled growth of TiO_2 nanotube arrays by anodization and its photoelectric property[J]. J Alloys Compd, 2010,492(1－2):L33－L35.

[32] 李荐,罗佳,彭振文,等. 不同阳极氧化条件下 TiO_2 纳米管阵列的制备及表征[J]. 无机材料学报,2010,25(5):490－494.
LI J, LUO J, PENG Z W, et al. Preparation and characterization of TiO_2 nanotube arrays by anodic oxidation method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010,25(5):490－494.

[33] BAI J, ZHOU B, LI L, et al. The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte[J]. J Mater Sci, 2008,43(6):1880－1884.

收稿日期:2012-10-25;**修订日期**:2013-11-07
作者简介:李朋(1985－),男,硕士,主要从事纳米二氧化钛方面的研究,联系地址:浙江省宁波市镇海区庄市大道 519 号中科院宁波材料所表面事业部(315201),E-mail:lipengnimte@163.com
通讯作者:赵昆渝(1960－),女,博士生导师,主要从事功能材料、纳米材料、先进钢铁材料,联系地址:云南省昆明市学府路昆明理工大学教学主楼 8 楼 803 实验室(650093),E-mail:kyzhao@sina.com