

## 氧化钛纳米管阵列的制备、性能及应用

李洪义, 王 菲, 祖冠男, 王金淑

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘 要:** 二氧化钛由于具有化学稳定性高、禁带宽、无毒、来源丰富及价格低廉等优势, 在环境治理、新能源开发以及生物组织工程研究等领域具有广泛的应用前景。其中二氧化钛的微观形貌控制是影响其性能的重要因素之一, 采用阳极氧化法制备得到的二氧化钛纳米管阵列具有高度有序的定向排列结构, 活性位点多, 比表面积大, 在染料敏化太阳能电池、贵金属催化剂载体以及种植体表面改性等领域具有巨大的应用前景。对二氧化钛纳米管阵列的制备工艺以及二氧化钛纳米管阵列在染料敏化太阳能电池、贵金属催化剂载体以及种植体表面改性的应用等方面进行介绍, 并结合本课题组以及国内外同行的研究成果, 对二氧化钛纳米管阵列未来在上述应用领域的发展前景进行展望。

**关键词:** 阳极氧化; 二氧化钛纳米管; 染料敏化太阳能电池; 燃料电池; 种植体

**中图分类号:** O614.411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)03-0212-07

## Preparation, Properties and Applications of Titanium Dioxide Nanotube Fabricated via Anodic Oxidation

LI Hongyi, WANG Fei, ZU Guannan, WANG Jinshu

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Due to its advantages of high chemical stability, wind energy gap, non-toxic and low cost, titanium dioxide exhibits widely promising application in many fields, such as environmental management, new renewable energy and tissue engineering. It has been believed that the morphology of titanium dioxide plays a crucial role on their performance. Among different morphologies, titanium dioxide nanotube (TNT) fabricated via anodic oxidation method has a highly ordered structure, which makes titanium dioxide possess numerous application in dye sensitized solar cell, matrix for loading novel metal catalysts and the surface modification of implant. The development of the TNT's preparation and application in dye sensitized solar cell, matrix for loading novel metal catalysts and surface modification of implant is summarized in the present paper. The future development of TNT is outlooked based on the work of authors' group and other literature from other research groups all over the world.

**Key words:** anodic oxidation; titanium dioxide nanotubes; dye sensitized solar cells; fuel cells; implant

### 1 前 言

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种宽禁带半导体, 同时也是地球上储量丰富的资源之一, 在光催化<sup>[1]</sup>、染料敏化太阳能电池<sup>[2-3]</sup>、贵金属催化剂载体<sup>[4-5]</sup>、生物组织工程<sup>[6-7]</sup>以及产氢<sup>[8]</sup>等领域具有广泛的应用前景。近年来, 国内外科学家在纳米二氧化钛研究方面投入了大量的精力。

研究表明, 纳米二氧化钛的微观结构和形貌是影响其性能的重要因素之一。在众多形貌中, 一维二氧化钛纳米材料, 如纳米线、纳米棒以及纳米管等<sup>[9-11]</sup>, 由于具有独特的结构, 一直是学术界关注的热点和重点。尤其是, 具有中空结构的纳米管, 不仅本身是一种优良的纳米结构, 还可以通过修饰内、外管壁进一步提高其性能, 引起国内外学者的广泛关注<sup>[12]</sup>。目前, 用于制备二氧化钛纳米管的方法主要有水热法<sup>[12]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[13]</sup>、硬模板法<sup>[14]</sup>以及阳极氧化法<sup>[15-17]</sup>, 其中阳极氧化方法是一种易于操作、对设备要求较低且易于实现工业化的方法, 能在金属材料表面原位合成一维阵列薄膜, 在制备氧化铝有序薄膜领域得到了广泛关注。自从 2001 年 Grimes

收稿日期: 2015-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(51002004, 51225401, 51471006); 北京市委组织部青年拔尖人才(2014000026833ZK16)

第一作者: 李洪义, 男, 1977 年生, 副教授, 硕士生导师, Email: lhy06@bjut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.03.07

等<sup>[15]</sup>首先采用阳极氧化的方法于金属基体上制备二氧化钛纳米管以来, 二氧化钛纳米管的制备引起了国内外许多学者的兴趣。该阳极氧化法是在含 HF 的电解质中进行的, 改变 HF 的浓度、阳极氧化电压以及溶液的组成可以得到不同直径和壁厚的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 其顶部为开口状, 而底部则是封闭状的, 如图 1 所示。

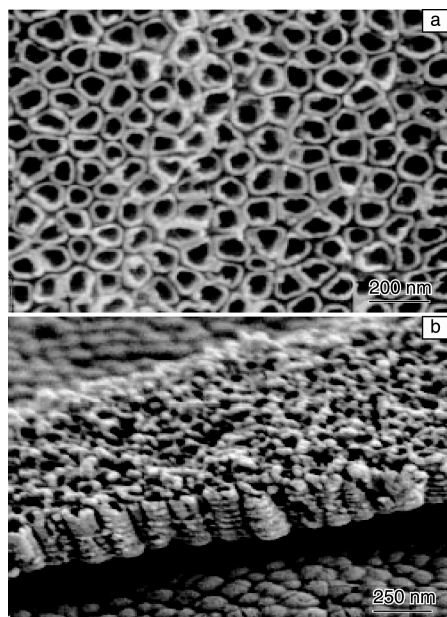


图 1 阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面(a)及侧面(b)SEM 照片<sup>[15]</sup>

Fig.1 FESEM morphologies of anodization TiO<sub>2</sub> nanotubes: (a) surface and (b) cross section<sup>[15]</sup>

由于这种纳米管结构的二氧化钛具有管径可调、管长可控和有序等特点, 在光催化、染料敏化太阳能电池、光生阴极保护、贵金属催化剂载体以及种植体表面改性等领域具有广泛的应用前景。本论文从二氧化钛纳米管阵列的制备、性能及应用等几个方面进行总结, 并结合本课题组对二氧化钛纳米管阵列的研究<sup>[18-19]</sup>, 进行总结性展望。

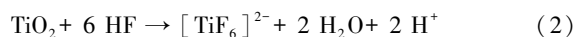
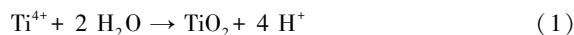
## 2 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的可控制备

阳极氧化是一种重要的制备一维阵列薄膜的方法, 在多孔阳极氧化铝 (PAA) 领域得到了比较成熟的发展<sup>[20-21]</sup>。近十几年来, 采用阳极氧化方法制备二氧化钛纳米管阵列逐渐引起国内外学者的广泛关注, 按照采用电解质体系的不同, 阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的发展主要经历了以下 3 个阶段: ①采用氢氟酸水溶液制备长度为数百纳米的二氧化钛纳米管阵列; ②在含有氟离子的无机盐溶液中组装长度为数微米的二氧化钛纳米管阵列; ③在含有氟离子的有机溶剂中制备长度为数百

微米的二氧化钛纳米管阵列<sup>[22]</sup>。

### 2.1 采用氢氟酸水溶液制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列

1999 年 Zwillig 等<sup>[23]</sup>首先采用阳极氧化的方法于金属基体上获得了二氧化钛多孔薄膜, 2001 年 Grimes 等<sup>[15]</sup>采用阳极氧化技术首次在含有 HF 的水溶液中, 通过改变 HF 的浓度、阳极氧化电压以及电解液的成分, 获得了不同管径和壁厚的二氧化钛纳米管阵列, 如图 1 所示。从他们的研究中发现, 采用阳极氧化法制备多孔薄膜及纳米管阵列须具备两个条件: 第一, 在阳极氧化过程中, 氧化膜不断生长, 同时生成的氧化物在电解质溶液的作用下不断溶解; 第二, 氧化膜的生长速率大于溶解速率。在外加电场作用下, 溶液中的金属 Ti 表面迅速生成一层致密的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 如反应式 (1); 由于 TiO<sub>2</sub> 在水中很稳定, 仅在少数酸溶液中才会遭到破坏, 如 HF, 反应式如 (2)。由于 Grimes 等人采用的电解液为 HF 和乙二酸的混合水溶液, 反应 (2) 快速将反应 (1) 生成的 TiO<sub>2</sub> 溶解, 因此, 纳米管阵列的厚度仅为数百纳米。



### 2.2 在含有氟离子的无机盐溶液中组装长度为数微米的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列

初期制备的二氧化钛纳米管阵列虽然具有定向的有序结构, 但由于纳米管阵列的厚度仅为数百纳米, 限制了其应用。为了提升二氧化钛纳米管阵列薄膜的厚度, 在保证反应 (1) 和反应 (2) 顺利进行的同时, 通过调整溶液中的 pH 值, 降低反应 (2) 的速度, 从而可以获得较厚的纳米管阵列薄膜<sup>[24]</sup>。作者课题组和国内外同行的研究表明<sup>[25-28]</sup>, 用于制备二氧化钛纳米管阵列薄膜的氟化物主要有 NH<sub>4</sub>F、NaF、KF 以及 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 等, 用于调整电解质溶液 pH 值的无机盐有 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等。图 2 是采用 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液制备的二氧化钛纳米管阵列的 SEM 照片<sup>[27]</sup>, 从图中可以看出, 通过调整电解液成分可以将二氧化钛纳米管阵列的厚度增长至数微米。

### 2.3 在含有氟离子的有机溶剂中制备长度为数百微米的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列

通过采用含有氟离子的无机盐水溶液可以获得数微米的二氧化钛纳米管阵列, 但当纳米管的厚度增加至数微米时, 有序性欠佳, 且其制备效率较低, 纳米管的长度无法进一步提高。基于此, 国内外学者开展了钛在含有氟离子的有机电解液中的阳极氧化, 通过调整有机电解液的成分, 可以制备出数百微米的二氧化钛纳米管阵列<sup>[28-29]</sup>。

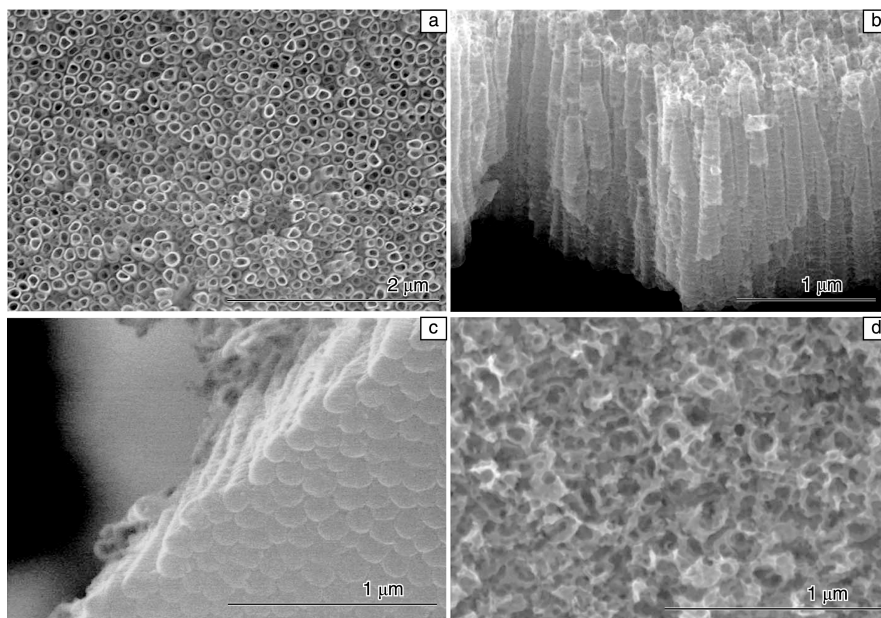


图 2 在  $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  水溶液中制备的二氧化钛纳米管阵列 SEM 照片<sup>[27]</sup>

Fig. 2 FESEM images of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays fabricated in solution containing  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ <sup>[27]</sup>

### 3 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的应用

#### 3.1 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列在染料敏化太阳能电池中的应用

由于二氧化钛纳米管阵列具有定向的一维结构, 可将光生电子限制在一维方向, 减少光生电子与空穴的复合时间<sup>[28]</sup>, 因此, 二氧化钛纳米管阵列是一种良好的染料敏化太阳能电池用光阳极。采用二氧化钛纳米管阵列组装染料敏化太阳能电池的结构主要有图 3 所示的两种: 背光式太阳能电池<sup>[29-30]</sup>; 向光式太阳能电池<sup>[31-32]</sup>。背光式太阳能电池采用的光阳极是在金属钛基体上直接组装的二氧化钛纳米管阵列, 向光式太阳能电池采用的光阳极是在透明基体上组装的二氧化钛纳米管阵列。采用背光式结构, 可以在柔性钛基体上直接组织光伏器件, 可以将电池柔性化, 但由于入射光需要穿透对电极和电解质溶液, 从而影响光伏器件对入射光的有效捕获, 进而影响其光电转化效率。向光式太阳能电池采用的二氧化钛纳米管阵列光阳极是组装在透明导电基体上, 可以增强太阳能电池捕获入射光的能力<sup>[32]</sup>, 但二氧化钛纳米管的比表面积与纳米管的几何结构有关, 远远低于传统多孔氧化钛光阳极, 从而影响其吸附有机染料的能力, 进而影响器件的光电转化效率。通过修饰纳米管的管壁可以进一步增加二氧化钛纳米管阵列的比表面积<sup>[33]</sup>, 增强纳米管吸附有机染料和捕获入射光的能力, 从而提高器件的光电转化效率。

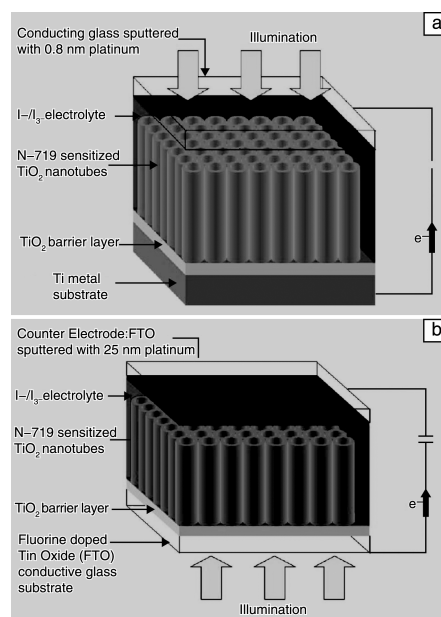


图 3 采用二氧化钛纳米管阵列组装的染料敏化太阳能电池的典型结构: (a) 背光式太阳能电池<sup>[30]</sup>, (b) 向光式太阳能电池<sup>[32]</sup>

Fig. 3 Schematic diagrams of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays on the FTO substrate: (a) back side<sup>[30]</sup> and (b) front side<sup>[32]</sup>

#### 3.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列在光生阴极防护中的应用

纳米氧化钛在光照条件下, 可将价带电子激发至导带, 若能及时将光生电子转移至金属表面, 即可实现对金属的光生阴极防护<sup>[27,34-35]</sup>。作者课题组首先进行了二氧化钛纳米管阵列对金属光生阴极保护的尝试, 如图 4 所



示<sup>[27]</sup>, 研究表明, 在光照条件下, 二氧化钛纳米管可实现对 304 不锈钢在模拟海水环境的光生阴极保护。国内学者进一步发展了利用二氧化钛纳米管阵列实现对其他金属材料的光生阴极保护。他们的结果表明, 通过掺杂, 可以进一步提升二氧化钛纳米管阵列光生阴极防护的能力。

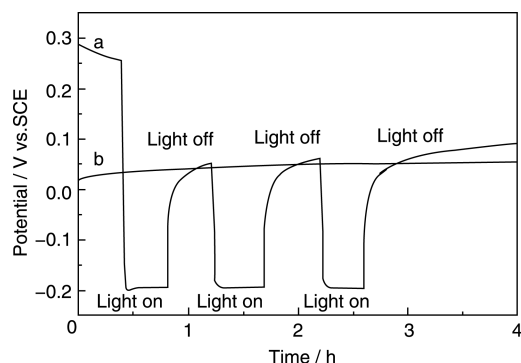


图4 氧化钛纳米管表面电压随光照变化曲线<sup>[27]</sup>

Fig. 4 Time dependence of OCPs under illumination and dark for  $\text{TiO}_2$  nanotubes<sup>[27]</sup>

### 3.3 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列在贵金属催化剂载体中的应用

二氧化钛具有很高的化学稳定性, 可在酸性和碱性电解液溶液中稳定存在, 是一种理想的贵金属催化剂载体<sup>[36-37]</sup>。尤其地, 二氧化钛纳米管阵列是一种有序的多孔结构, 这种孔结构一方面有助于催化剂的分散, 另外一方面有助于固载催化剂, 从而防止贵金属催化剂的团聚和脱落。国内外同行<sup>[38-41]</sup>和作者课题组的研究<sup>[42-43]</sup>表明, 二氧化钛纳米管阵列作为贵金属催化剂的载体可以产生协同催化效应, 从而提高纳米铂的电催化活性。此外, 二氧化钛纳米管阵列还可以增强铂族催化剂的机械稳定性。最近, 作者课题组的研究表明, 如图5所示<sup>[43]</sup>, 二氧化钛纳米管阵列不仅将铂纳米催化剂的催化活性提高了3倍, 还将其机械稳定性提高了60倍。采用脉冲电沉积方法, 还可以在二氧化钛纳米管阵列表面组装铂基双金属催化剂<sup>[44-45]</sup>, 这种新型的复合电极不仅表现出优良的电催化甲醇的能力, 还解决了纯铂CO中毒的问题。

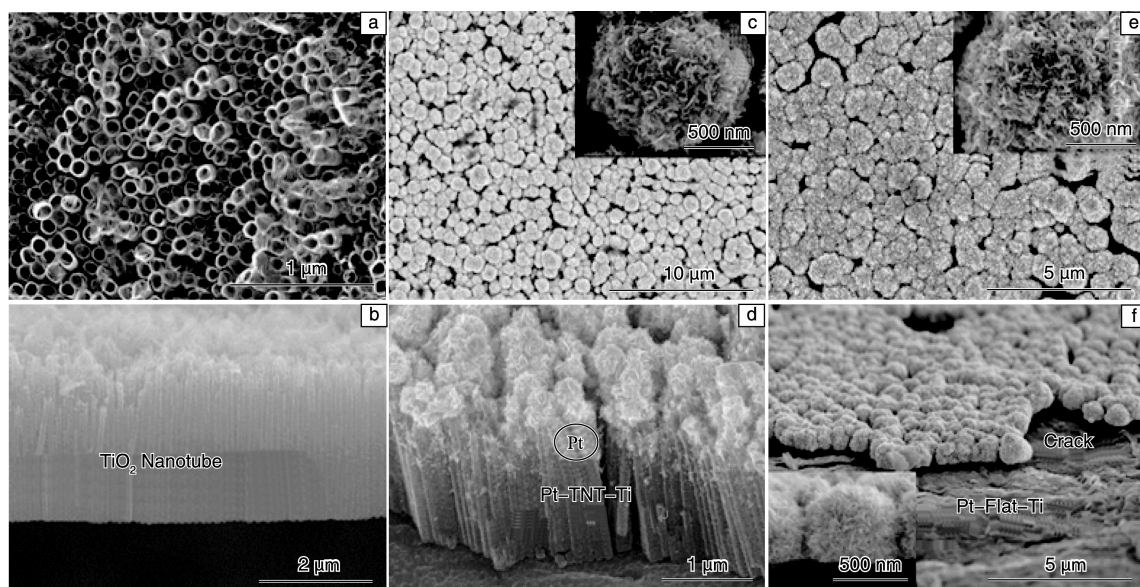


图5 二氧化钛纳米管阵列固载铂族催化剂的SEM照片: (a~b) 纳米管的SEM照片, (c~d) 纳米管表面负载铂催化剂的SEM照片, (e~f) 钛表面负载催化剂的SEM照片<sup>[43]</sup>

Fig. 5 FESEM morphologies of TiNT thin film and those decorated with Pt nano-flower hybrid electrode: (a) top view of TiNT, (b) cross section of TiNT, (c) top view of TiNT thin film decorated with Pt nano-flower, (d) cross section of TiNT thin film decorated with Pt nano-flower, (e) top view of Ti thin film decorated with Pt nano-flower, and (f) cross section of Ti thin film decorated with Pt nano-flower<sup>[43]</sup>

### 3.4 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列在种植体表面改性中的应用

金属钛具有良好的耐蚀性和生物相容性, 是一种理想的植入体材料, 但是金属钛表面易于形成一层致密的二氧化钛薄膜, 致使金属钛呈现生物惰性, 将钛基体表面纳米化可以提高植入体的生物活性<sup>[46-48]</sup>。国内外同行<sup>[49]</sup>和作者课题组的研究<sup>[50-53]</sup>表明, 在金属钛表面组

装二氧化钛纳米管阵列可以进一步提高种植体的生物相容性, 如提高干细胞在种植体表面的成骨向分化和增殖、增强细胞与种植体之间的结合, 这是因为纳米管的中空结构为细胞成骨向分化创造了空间条件, 而纳米管之间的间隙为体液的流通和营养的供给提供通道, 特别是纳米管的管壁尺寸为20~40 nm, 这与细胞伪足的尺



寸相当, 为产生结构谐振提供了便利, 进而有助于提高种植体与骨组织之间的结合。进一步的研究还表明, 纳米管的微观结构和几何尺寸对种植体的生物相容性产生重要的影响, 小管径的纳米管(如 30 nm)具有更强的黏附细胞的能力, 大管径的纳米管具有更强的促进人充质间干细胞成骨向分化的能力。

作者课题组的前期研究表明<sup>[51]</sup>当纳米管的管径为 70 nm 时, 如图 6 所示, 种植体不仅呈现最优的促进骨组织细胞分化的能力, 见 图 7, 而且还具有优异的促进人脂肪间充质干细胞成骨向分化的能力。特别是最近, 人们发现<sup>[53-54]</sup>通过向纳米管管内注入其他纳米颗粒, 可以进一步提高种植体的抗菌和抗发炎特性。

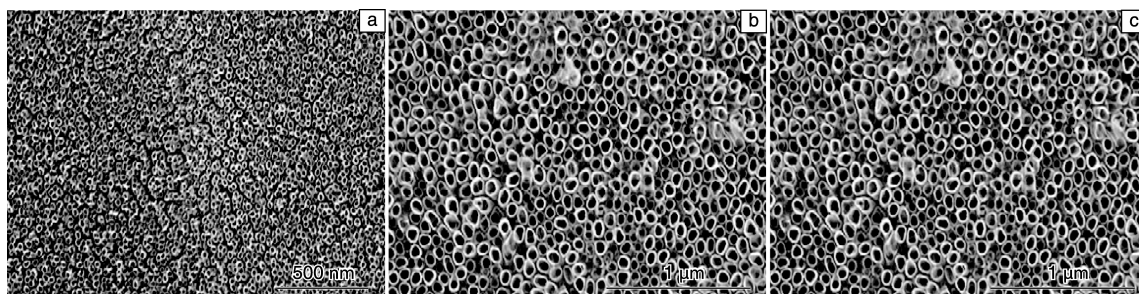


图 6 不同管径二氧化钛纳米管阵列的 SEM 照片: (a) 30 nm, (b) 70 nm, (c) 100 nm<sup>[51]</sup>

Fig. 6 SEM micrographs (top view) of self-aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes with different diameters: (a) 30 nm, (b) 70 nm and (c) 100 nm<sup>[51]</sup>

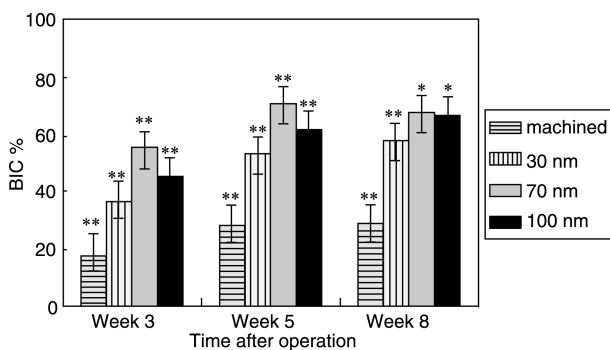


图 7 不同管径纳米管阵列与骨组织的接触情况<sup>[51]</sup>

Fig. 7 The mean values of bone-implant contact (BIC) over the total implant length for all implant surfaces at 3, 5 and 8 weeks after implantation<sup>[51]</sup>

### 3.5 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在光催化制氢领域中的应用

TiO<sub>2</sub>具有较强的光催化特性, 并以其安全、高效、经济、环保等特点引起国内外学者的广泛关注。但 TiO<sub>2</sub>仅能吸收波长约为 384 nm 的光(即紫外光), 因此对 TiO<sub>2</sub>进行负载掺杂修饰等, 将其吸收波长范围扩展到可见光区, 对实现光催化制氢效率的提高和工作的稳定性具有很大的影响。同时, 不同结构的 TiO<sub>2</sub>具有不同的特性, 如不同的比表面积等, 因此国内外同行将 TiO<sub>2</sub>做成形式多样的样品进行测试。Ren 等<sup>[55]</sup>制备了锡掺杂硫化镉/导电聚合物纤维复合材料(图 8), 利用导电的静电纺丝作为光催化剂载体, 一方面阻止催化剂颗粒团聚, 另一方面提高了光生电子空穴对的分离效率。如图 9 所示, 复合 SCP 产氢速率极大提高, 并且经过几个周

期后发现, 复合 SCP 仍然能保持较高的产氢速率, 充分显示出其稳定的催化特性。Khan<sup>[55]</sup>等制备了沉积铂(Pt)的二氧化钛纳米管, 利用纳米管中空的特性和比表面积大的特点, 将 Pt 沉积、修饰在管的内外壁和管内, 大大增加了光吸收效率, 拓展了吸收光的波长范围。最终结果表明, Pt(IE)/TiNT 的光谱吸收强度在紫外光区与其他样品大致相同, 但在可见光区的吸收能力大大增

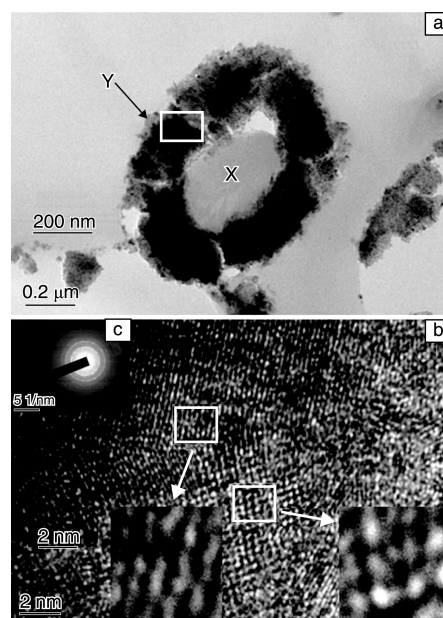


图 8 HRTEM 照片: (a) SCP 复合材料, (b) 放大照片, (c) 样品的选区电子衍射照片<sup>[54]</sup>

Fig. 8 HRTEM image of SCP composites (a), enlarged image (b), and SAED of the sample (c)<sup>[54]</sup>

强, 且瞬态光电流结果也证实这一点, Pt(IE)/TiNT 的产氢速率为 14.6  $\mu\text{mol}/\text{h}$ 。在图 10 中也能看出, 经过近 40 h 的测试, 其产氢量近似直线上升。在 25~30 h 时将光源关闭, 产氢停止, 在光源打开时, 产氢量继续直线增加。说明本样品光响应快、产氢稳定、效率较高。

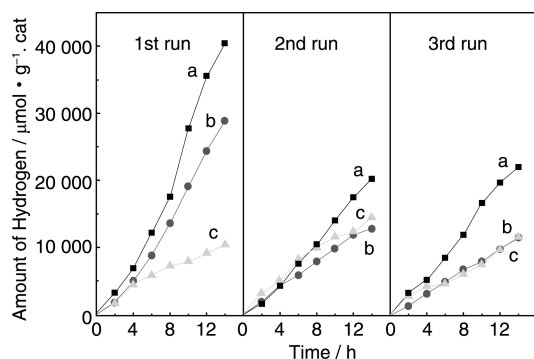


图9 光催化制氢速率: (a) SCP 复合材料, (b) SP 复合材料, (c) CP 复合材料<sup>[54]</sup>

Fig. 9 Photocatalytic hydrogen evolutions of (a) SCP composites, (b) SP composites, and (c) CP composites<sup>[54]</sup>

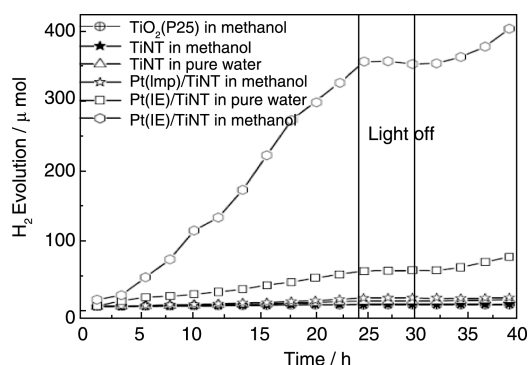


图10 不同催化剂在模拟太阳光强下催化分解水产氢曲线<sup>[55]</sup>

Fig. 10  $\text{H}_2$  evolutions from the splitting of water over various photocatalysts under visible light with one sun<sup>[55]</sup>

## 4 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的前景

经过十几年的发展, 人们已经掌握了二氧化钛纳米管阵列的制备方法、结构控制规律, 并对生长机理有了比较清晰的认识。但是, 无论是有机电解质溶液, 还是无机盐水溶液, 在制备二氧化钛纳米管阵列的过程中, 溶液逐渐失效, 即使重新补充氟离子, 电解液溶液也很难复原。因此, 进一步研究阳极氧化过程中电解液的变化, 并从中总结内在的规律将是二氧化钛纳米管阵列研究中亟待解决的问题。

常规二氧化钛纳米管具有管径均一、管壁光滑的结构特点, 而单纯的锐钛矿的禁带宽度为 3.2 eV, 仅对紫外光部分产生效应。上述这些问题限制了二氧化钛纳米

管阵列在染料敏化太阳能电池、光催化领域的应用, 为了拓宽二氧化钛纳米管阵列在太阳能电池和光催化领域的应用范围, 对纳米管的管壁进行修饰将是二氧化钛纳米管阵列将来研究的重点和热点。尤其地, 通过引入其他纳米管材料与纳米管阵列形成同轴阵列势必在染料敏化太阳能电池和光催化领域呈现出广泛的应用前景, 例如, 将有机无机钙钛矿敏化剂引入纳米管内部形成阵列式钙钛矿太阳能电池。将其他无机纳米引入到纳米管管内还可以提高二氧化钛纳米管阵列的生物相容性和固定铂族催化剂的特性。因此, 以二氧化钛纳米管阵列为模板, 控制组装异质结阵列将是二氧化钛纳米管阵列又一重点和热点方向。

## 参考文献 References

- [1] Tokode O, Prabhu R, Lawton L A, et al. *Applied Catalysis B-Environmental* [J], 2014, 156: 398-403.
- [2] Roh D K, Chi W S, Jeon H, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2014, 24: 379-386.
- [3] Ye M D, Zheng D J, Lv M Q, et al. *Advanced Materials* [J], 2013, 25: 3 039-3 044.
- [4] Park B, Cairns E J. *Electrochemistry Communications* [J], 2011, 13: 75-77.
- [5] Kamimura S, Miyazaki T, Zhang M, et al. *Applied Catalysis B-Environmental* [J], 2016, 180: 255-262.
- [6] Yenyol S, Mutlu I, He Z M, et al. *Bio Med Research International* [J], 2015, 15: 1-10.
- [7] George E A, Chang Y, Thomas J W. *International Journal of Nanomedicine* [J], 2008, 28(32): 4 880-4 888.
- [8] Jiang L S, Zhu W H, Wang C Y, et al. *Applied Catalysis B-Environmental* [J], 2016, 180: 344-350.
- [9] Bresser D, Kim G T, Binetti E, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2015, 294: 406-413.
- [10] Wang J S, Wang H, Li H Y, et al. *Thin Solid Films* [J], 2013, 544: 276-280.
- [11] Farsinezhad S, Sharma H, Shankar K, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2015, 7: 2 972-2 973.
- [12] Tsai C, Teng H. *Chemistry of Materials* [J], 2006, 18: 367-373.
- [13] Wang Y Z, Chang P, Yang Z W, et al. *Journal of Materials Chemistry B* [J], 2015, 3: 5 595-5 602.
- [14] Wang J S, Cui Y T, Li H Y, et al. *Research on Chemical Intermediates* [J], 2010, 36: 17-26.
- [15] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K. *Journal of Materials Research* [J], 2001, 16: 3 331-3 334.
- [16] Kang S H, Kim J Y, Kim H S, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [J], 2008, 14(1): 52-59.
- [17] Hou X G, Mao D, Ma H Y, et al. *Materials Letters* [J], 2015, 161: 309-312.

- [18] Wang H, Li H Y, Wang J S, *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2013, 13(6): 4 183 -4 188.
- [19] Li H Y, Liu M, Wang H, *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2013, 13(6): 4 110-4 116.
- [20] Verma N, Singh K C, Mari B, *et al.* *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*[J], 2015, 10: 1 237-1 243.
- [21] Choudhari K S, Sudheendra P, Udayashankar N K. *Journal of Porous Materials*[J], 2012, 19: 1 053-1 062.
- [22] Liu S K, Luo X N, Chang L, *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*[J], 2014, 03: 564 -569.
- [23] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 1999, 27: 629-637.
- [24] Li G, Fang M, Zhang L D, *et al.* *Materials Review*[J], 2012, 25: 160-165.
- [25] Liu W W, Su P L, Chen S, *et al.* *Nanomedicine*[J], 2015, 10: 713-723.
- [26] Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2007, 11(12): 3-18.
- [27] Li H Y, Bai X D, Ling Y H, *et al.* *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2006, 9: B28-B31.
- [28] Li H Y, Wang J S, Ran J. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2009, 19: 1 119-1 123.
- [29] Schlichthorl G, Park N G, Frank A J, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*[J], 1999, 103: 782-791.
- [30] Wang J, Lin Z Q. *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22: 579 -584.
- [31] Gopal K, Mor O K, Varghese, *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2006, 90: 2 011-2 075.
- [32] Lei B X, Liao J Y, Zhang R, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114: 15 228-15 233.
- [33] Su P L, Li H Y, Wang J S, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 347: 636-642.
- [34] Park J H, Kim J S, Park J M. *Surface & Coatings Technology* [J], 2013, 236: 172-181.
- [35] Park J H, Park J M. *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 258: 62-71.
- [36] Hasa B, Kalamaras E, Papaioannou E I, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 179: 578-587.
- [37] Ruiz C B, Martinez-Gonzalez J H, Gonzalez-Huerta R G, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 16 731 -16 739.
- [38] Kang S Z, Liu H, Li X Q. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2014, 20: 1 223-1 226.
- [39] Ju J F, Shi Y J, Wu D H. *Power Technology*[J], 2012, 230: 252-256.
- [40] Kakati N, Maiti J, Lee S H. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114: 12 397-12 429.
- [41] Song Y Y, Gao Z D, Schmuki P. *Electrochemistry Communications* [J], 2011, 13: 290-293.
- [42] Meng X L, Li H Y, Wang J S. *Chemical Journal of Chinese Universities*[J], 2012, 5: 1 021-1 024.
- [43] Li H Y, Wang J S, Liu M, *et al.* *Nano Research* [J], 2014, 7: 1 007-1 017.
- [44] Kang S H, Jeon T Y, Kim H S, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2008, 155(10): B1058 -B1065.
- [45] Lei Y Z, Zhao G H, Tong X L, *et al.* *Chem Phys Chem*[J], 2010, 11: 276-284.
- [46] Cai Y L, Stromme M, Welch K. *Plos One*[J], 2013, 92A(3): 1 218-1 224.
- [47] Aminedi R, Wadhwa G, Das N, *et al.* *Environmental Science and Pollution Research*[J], 2013, 20(9): 6 521-6 530.
- [48] Popat K C, Eltgroth M, La Tempa T J, *et al.* *Small*[J], 2007, 3(11): 1 878-1 881.
- [49] Lai M, Cai K, Zhao L, *et al.* *Biomacromolecules*[J], 2011, 12: 1 097-1 105.
- [50] Liu W W, Su P L, Chen S, *et al.* *Nanomedicine*[J], 2015, 10 (5): 713-723.
- [51] Wang N, Li H Y, Lu W L, *et al.* *Biomaterials*[J], 2011, 32 (29): 6 900-6 911.
- [52] Liu W W, Su P L, Gonzales A, *et al.* *International Journal of Nanomedicine*[J], 2015, 10: 1 997-2 019.
- [53] Liu W W, Su P L, Chen S, *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6 (15): 9 050-9 062.
- [54] Ren F M, Ma H H, Hu W, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2015, 132(29): 42 300.
- [55] Khan M A, Akhtar M S, Woo S I, *et al.* *Catalysis Communications*[J], 2008, 10(1): 1-5.

(编辑 惠 琼)