

TiO₂ 纳米管的阳极氧化制备及改性应用研究综述

马宗敏^{1,2,3,4}, 谢艳娜^{1,2,3,4}, 石云波^{1,2,3}, 唐军^{1,2,3,4}, 张欢^{1,2,3},
王芳^{1,2,3}, 赵敏^{1,2,3,4}, 曲章^{1,2,3,4}, 刘俊^{1,2,3}

(1. 中北大学 电子测试技术重点实验室, 太原 030051; 2. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051; 3. 中北大学 仪器与电子学院, 太原 030051; 4. 中北大学 微米纳米研究中心, 太原 030051)

摘要: 详细调研了新型 TiO₂ 纳米管在国内外的研究现状, 根据阳极氧化法制备纳米管的电解液成分发展历程, 重点介绍了在不同电解液体系中制备 TiO₂ 纳米管阵列的具体条件, 并对其所生成 TiO₂ 纳米管的形貌和结构进行了比较。同时详细叙述了 TiO₂ 纳米管在染料敏化太阳能电池、光催化剂、传感器、超级电容器等领域的应用情况, 并针对 TiO₂ 纳米管带隙窄、光催化率低等问题, 通过改变制备条件、贵金属沉积、复合半导体、离子掺杂等方法对 TiO₂ 纳米管进行改性, 提高 TiO₂ 纳米管性能。介绍了其在相应领域改性的研究进展。研究表明, 经过修饰的 TiO₂ 纳米管, 其光电特性、催化特性、传感特性及灵敏度和稳定性等都得到了一定的改善。最后提出了目前存在的问题, 展望了 TiO₂ 纳米管应用的发展趋势。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 阳极氧化; 改性应用; 太阳能电池; 传感器

中图分类号: O646; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)09-0061-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.011

Review on Applied Research of Anodic Oxidation Preparation and Modification of TiO₂ Nanotubes

MA Zong-min^{1,2,3,4}, XIE Yan-na^{1,2,3,4}, SHI Yun-bo^{1,2,3}, TANG Jun^{1,2,3,4},
ZHANG Huan^{1,2,3}, WANG Fang^{1,2,3}, ZHAO Min^{1,2,3,4}, QU Zhang^{1,2,3,4}, LIU Jun^{1,2,3}

(1. National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. School of Instruments and Electronics, North University of China, Taiyuan 030051, China; 4. Micro and Nano Technology Research Center, North University of China, Taiyuan 030051, China)

收稿日期: 2015-06-26; 修订日期: 2015-07-08

Received: 2015-06-26; Revised: 2015-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(61274103); 国家自然科学基金重大研究计划(91336110); 山西省青年科技研究基金(20140210023-2); 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(51411140037)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(61274103); Major Research Project of National Natural Fund(91336110); Shanxi Youth Science and Technology Research Fund(20140210023-2); and International (Regional) Cooperation and Exchange Program of the National Natural Science Foundation of China(51411140037)

作者简介: 马宗敏(1980—), 男, 河北人, 博士, 副教授, 主要进行纳米材料、微机电系统、MEMS 等方面的研究。

Biography: MA Zong-min (1980—), Male, from Hebei, Ph. D., Associate professor, Research focus: nano material, micro electro mechanical system, MEMS.

ABSTRACT: In this review, we investigated the current research status of the novel TiO₂ nanotubes in China and other countries. According to the development history of electrolyte components for nanotube preparation using anodic oxidation method, the specific conditions for preparation of TiO₂ nanotube arrays in different electrolytes were introduced in details, and the morphology and structure of the TiO₂ nanotubes prepared were comparatively studied. Meanwhile, we summarized in detail the applications of TiO₂ nanotubes in Dye-sensitized solar cells, photocatalysts, sensors and super capacitors, etc. We also introduced the modification research progress in the fields aiming at the narrow band gap and low photocatalytic rate of TiO₂ nanotubes. The modification methods include changing preparation conditions, deposition of noble metals, compound semiconductor, ion doping and so on. The research shows that the photoelectric characteristics, catalytic properties, sensing characteristics and sensitivity and stability of the modified TiO₂ nanotubes have been improved. Finally, we presented the main problems and the development trend for the application of TiO₂ nanotubes.

KEY WORDS: TiO₂ nanotube arrays; anodic oxidation; modification application; solar cell; sensor

纳米 TiO₂ 是一种新型的无机功能型材料, 由于具有比表面积大、光催化性能好、湿敏和气敏性能优异等特点, 因此在气敏^[1] 和湿敏^[2] 元件材料、光解水制氢^[3]、光催化降解有机污染物材料^[4]、染料敏化太阳能电池材料^[5]、生物传感器材料^[6] 以及超级电容器材料^[7] 等方面有着广阔的应用前景。

TiO₂ 纳米管制备方法主要有模板法、水热合成法、电化学阳极氧化法^[8-10] 等。其中阳极氧化法由于工艺简单, 工业成本低, 易于控制反应速率, 且制备的纳米管高度有序、排列整齐、易于工业化, 被广泛应用。文中主要介绍了用电化学阳极氧化法在不同电解液体系中制备的不同形貌的 TiO₂ 纳米管阵列, 并详述了 TiO₂ 纳米管在各个领域的应用研究进展及其相应的改性研究。

1 TiO₂ 纳米管的阳极氧化制备方法

电化学阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管一般采用两电极体系, 其中阳极为钛箔, 阴极为铂电极或石墨电极。电解液为含氟离子的水溶液或有机溶剂。在两电极施加一定的电压或电流, 在阳极生成一层致密的氧化物薄膜。TiO₂ 纳米管生长的影响因素主要有阳极氧化的电压、时间、温度、电解液的组成以及溶液的 pH 值等。

在不同的电解液中, 阳极氧化所生成的纳米管阵列在形貌、长度、制备过程中的反应速率各有差异。阳极氧化法制备纳米管的工艺按电解液成分发展历程主要分为 4 个阶段: 第一阶段主要是在以 HF 为电解质的电解液体系中, 在较低的氧化电压下, 通过调节反应时间、温度、溶液 pH 值等得到有序排列的 TiO₂ 纳米管阵列^[11-12]。第二阶段以氟化物代替 HF

作为电解质, 调整电解液的 pH 值, 降低 TiO₂ 纳米管口的溶解速率, 并通过改变反应时间等参数使纳米管长度达到微米级^[13]。第三阶段是含氟离子的有机体系电解液, 由于有机溶剂的高黏度和介电常数, 降低了氟离子的移动速率, 因此在该类电解液中可以获得长度达数百微米的纳米管。目前常用的有机溶剂体系主要包括乙二醇^[14]、丙三醇^[15]、二甲基亚砜^[16]、二甲基甲酰胺^[17]、甲酰胺^[18]、甲基甲酰胺^[19]、二乙二醇^[20] 等。第四阶段是在不含氟的电解液中采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管, 可以在较短的时间内获得管径较小的纳米管。

对阳极氧化工艺的划分主要取决于电解液的组成, 阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列的电解液根据其主体溶剂大致可以划分为氢氟酸水溶液体系电解液、氟化物水溶液体系电解液、含氟有机体系电解液、无氟电解液等。在下面的内容中, 将详述利用这四种电解液制备 TiO₂ 纳米管的具体情况。

1.1 在氢氟酸水溶液体系中 TiO₂ 纳米管的制备

2001 年, Grimes^[21] 小组首次以钛为基底, 采用阳极氧化法在 0.5% ~ 3.5% HF 水溶液中成功制备出高度有序、排列紧密的 TiO₂ 纳米管, 其侧面及表面 SEM 形貌如图 1 所示。该小组研究发现, 该纳米管管径范围为 25 ~ 65 nm, 且随着氧化电压的增加而增大, 同时纳米管长并不随氧化时间增加而加长。自此一维 TiO₂ 纳米管的结构合成与应用迅速引起了相关专家的广泛研究。表 1 为氢氟酸水溶液体系中不同电解液条件下制备的 TiO₂ NTs 的形貌特征。

在氢氟酸水溶液体系电解液中制备的 TiO₂ 纳米管长度一般比较短(在 500 nm 左右), 其主要是因为

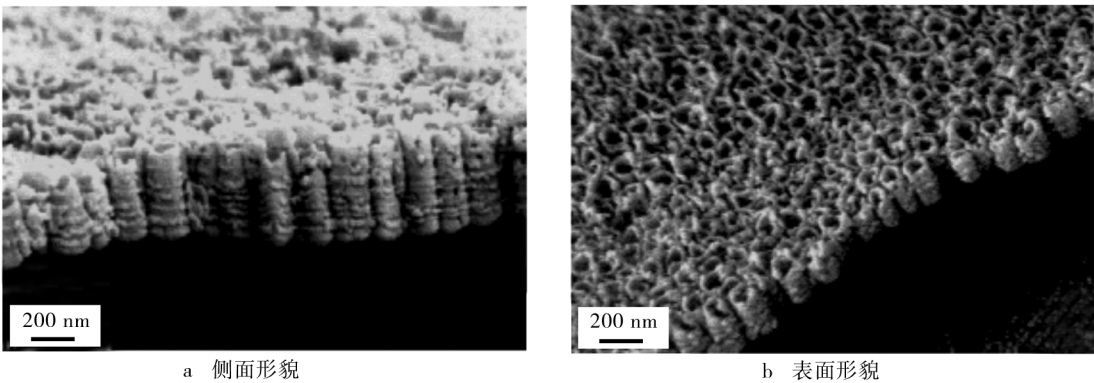


图 1 TiO₂ 纳米管的 SEM 图^[21]

Fig. 1 SEM images of titanium oxide nanotubes

表 1 在氢氟酸水溶液体系中不同电解液条件下制备的 TiO₂ NTs 的形貌特征

Tab. 1 Morphological properties of TiO₂ NTs prepared by anodizing Ti foil in various electrolytes of HF acid aqueous solution system

电解液组成	<i>U</i> /V	<i>θ</i> /℃	<i>t</i> /h	<i>D</i> /nm	<i>L</i> /nm	Ref.
(0. 05% ~0. 4%) HF+H ₂ SO ₄	20	25	24	150	600	22
1% HF+2. 5% HNO ₃	20	25	4	100	400	23
1% HF+2. 5% HNO ₃ +0. 5 mol H ₃ BO ₃	20	25	4	120	560	23
0. 15 mol/L HF+0. 5 mol/L H ₃ PO ₄	20	25	0. 7	110		24
0. 5% HF+Acetic acid mixed in a 7 : 1 volume ratio	10	25		93	120	25

在 HF(强酸)电解液体系中, HF 对 TiO₂ 纳米管有较强的腐蚀作用, 使得已经形成的 TiO₂ 纳米管管口处溶解速率较大, 导致在较短的时间内 TiO₂ 纳米管的生成速率与溶解速率达到平衡, 最终使得纳米管的长度有限。

1.2 在氟化物水溶液体系中制备 TiO₂ 纳米管

在 HF 电解液体系中制备的纳米管较短, 表面较为粗糙, 限制了 TiO₂ 纳米管的应用。于是研究人员通过调整电解液的组成, 以氟化物(如氟化钠、氟化钾、氟化铵等)代替氢氟酸作为电解质, 调整溶液的 pH 值, 减缓含氟电解液对已形成的 TiO₂ 纳米管的腐蚀, 降低纳米管管口处溶解速率, 并改变氧化时间等反应参数, 可以使纳米管达到若干微米^[26—27]。其具体的制备条件及 TiO₂ 纳米管的形貌特征见表 2。

MACAK J M^[28]等人在 1 mol/L(NH₄)₂SO₄+0. 5% NH₄F 电解液中, 制备出长为 2 μm, 管径约为 100 nm 的纳米管。图 2 为 Kang S H^[29]等人在室温、阳极氧化电压 20 V、电极间距 3 cm 的条件下制备的管长为 2. 6 μm 的 TiO₂ 纳米管表面形貌图。其电解液组成为 0. 5 mol/L Na₂SO₄, 0. 5 mol/L H₃PO₄, 0. 5 mol/L 柠檬酸钠混合 0. 5% NaF, 并加入一定量的 NaOH 调节 pH 值至 4. 2。

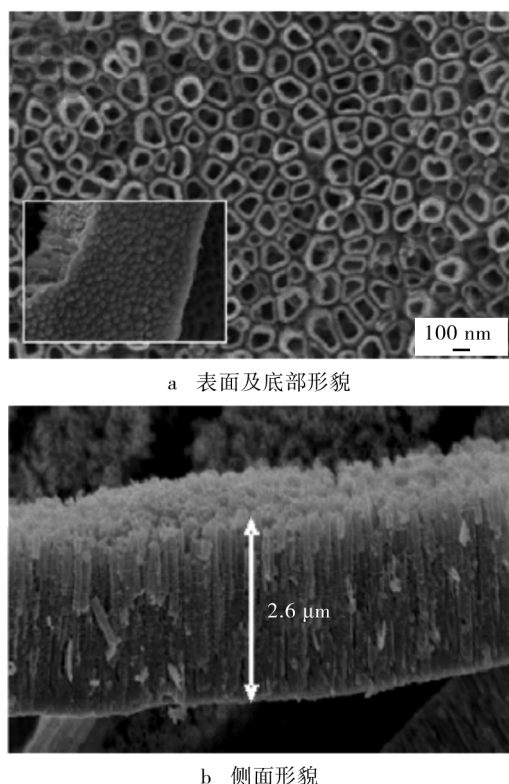
1.3 在含氟有机体系中制备 TiO₂ 纳米管

随着对阳极氧化工艺研究的逐步深入, 研究人员发现, 不仅电解质的种类、浓度对 TiO₂ 纳米管形貌有明显影响, 同时溶液的基体性质也对阳极氧化工艺所制备的 TiO₂ 纳米管形貌有着显著的影响。在含氟有机溶液体系中, 由于有机溶剂作为电解液的主体成分,

表 2 氟化物体系制备 TiO₂ 纳米管阵列的条件及其形貌特征

Tab. 2 Preparation conditions in fluoride systems and morphologies of TiO₂ nanotube arrays

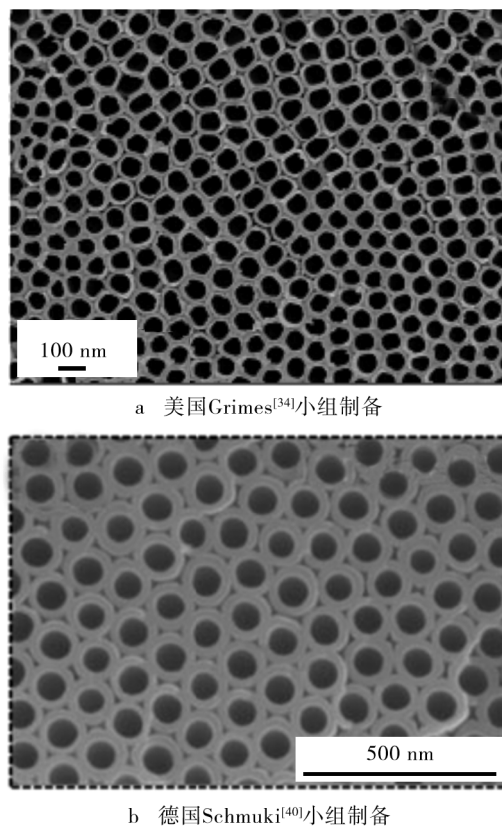
电解液组成	<i>U</i> /V	pH	<i>t</i> /h	<i>L</i> /μm	<i>D</i> /nm	Ref.
1 mol/L NaSO ₄ +5% NH ₄ F	20	3	0. 5	0. 5	80	30
0. 1 mol/L KF+1 mol/L NaHSO ₄ +NaOH	20	4		1. 8	110	31
1 mol/L Na ₂ SO ₄ +0. 5% NaF	20		4. 5	0. 8	120	32
1 mol/L (NH ₄) ₂ HPO ₄ +0. 5% NH ₄ F	20		40	4	100	33

图2 高度有序的TiO₂纳米管FE-SEM图^[29]Fig. 2 FE-SEM images of highly ordered TiO₂ nanotubes

提高了溶液的黏度,降低了氟离子的扩散速率,从而大幅增长了TiO₂纳米管的长度,合成了管口形状规则、管径均匀、管壁平滑、高长径比的TiO₂纳米管阵列。解决了阳极氧化法制备TiO₂纳米管阵列过程中的管长局限,为TiO₂纳米管在各个领域中的应用提供了可能性。如何选择合适的有机溶剂电解液及阳极氧化工艺,仍是TiO₂纳米管制备过程中急需解决的问题。

图3a为美国Grimes研究组^[34]在由水、NH₄F和乙二醇组成的电解液中所制备的TiO₂纳米管SEM图,研究发现,在该电解液中TiO₂纳米管的生长速率高达15 μm/h,比其他电解液条件下提高了7.50~60倍。Grimes研究组采用阳极氧化法,在含氟的有机电解液中先后制得管长为134 μm^[35],220 μm^[36],360 μm^[34],720 μm^[37]和1000 μm^[38]的TiO₂纳米管阵列膜,打破了一个又一个的记录。其中,1000 μm长的TiO₂纳米管是Paulose等^[38]在0.6% NH₄F和3.5% H₂O的乙二醇溶液中,采用60 V电压氧化216 h所制备的。同时,德国的Schmuki^[39]研究小组在含有0.5% NH₄F的丙三醇电解液中得到了管长为7 μm的TiO₂纳米管阵列。图3b为2012年Schmuki^[40]课题组在电解液中加入乳酸所制得的TiO₂纳米管SEM图,该

方法实现了排列整齐的TiO₂纳米管阵列的超快速生长(15 μm/45 s)。这两个研究小组的研究成果为TiO₂纳米管有序阵列材料的发展做出了巨大贡献。

图3 在有机体系电解液中制备的TiO₂纳米管的SEM图Fig. 3 FE-SEM images of TiO₂ nanotubes prepared in the system of organic electrolyte

尽管含氟有机电解液的提出在一定程度上阻止了已形成的TiO₂纳米管的化学溶解作用,使得所制备的TiO₂纳米管的长径比得到了很大的提升,但是,常规的阳极氧化工艺所得到的TiO₂纳米管阵列薄膜表面凹凸不平。2009年,中国科学院WANG^[41]博士提出了二次阳极氧化工艺,首先采用常规阳极氧化法进行第一次阳极氧化,随后剥离去除一次氧化层,此时剩余高纯钛片表面残余有碗状腐蚀坑印迹,以这些印迹为二次阳极氧化的初始氧化层进行第二次阳极氧化,可以获得具有纳米级表面平整特性的TiO₂纳米管阵列薄膜,为后续应用奠定了良好的材料基础。研究团队通过修改参数采用二次阳极氧化法成功制备了表层具有蜂巢网状结构、排列整齐的TiO₂纳米管,并研究了其相关性能。

1.4 在无氟电解液中制备TiO₂纳米管

在非含氟电解液中,可以在较短时间内获得TiO₂

纳米管。图4为Hahn等^[42]在高氯酸(HClO₄)电解液中,采用阳极氧化法所制备的TiO₂纳米管,其纳米管直径约40 nm,管壁厚度约10 nm,纳米管长度约30 μm。Richter^[43]研究了0.4 mol/L氯化铵+0.5 mol/L草酸、0.4 mol/L氯化铵+0.5 mol/L甲酸、0.4 mol/L氯化铵+0.05 mol/L硫酸等电解液体系下制备的TiO₂纳米管,其所得的纳米管管径约20 nm,管长为5~50 μm。Chen^[44]等在0.15 mol/L的HCl溶液中,在10 V下氧化1 h,获得最小纳米管管径(约10~20 nm)的TiO₂纳米管,浓度增高或降低,纳米管的直径都会增大。研究发现^[42],在无氟电解液中获得纳米管尽管时间较短,但其管状排列不均匀,且在制备过程中薄膜可能会从钛片上脱落。

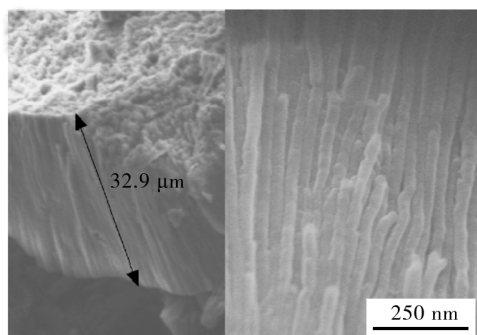


图4 在0.1 mol/L HClO₄溶液中所制备的TiO₂纳米管SEM剖面图^[42]

Fig.4 SEM images of TiO₂ nanotubes prepared in 0.1 mol/L HClO₄

阳极氧化法制备的TiO₂纳米管具有高度有序、排列整齐的管状结构,且制备工艺条件相对来说较为成熟,所获得纳米管的管径可以连续变化,管长可以从几十纳米到几百微米不等。同时,阳极氧化法制备的超大比表面积的管状结构有利于其在光催化、传感器、染料敏化太阳能电池、超级电容器等领域的应用。此外,阳极氧化实验具有操作简单、设备要求低、成本较为低廉等优点,使之成为目前应用比较广泛的TiO₂纳米管阵列的制备手段。尽管阳极氧化法制备TiO₂纳米管的方法已发展成熟,但如何选择合适的电解液成分、氧化电压、以及氧化时间等反应参数,在最佳条件下制备形貌可控的纳米管仍是当前所需解决的问题。

2 TiO₂ 纳米管的改性应用

由于TiO₂纳米管具有比表面积大、排列整齐、结

构可控、无毒等特性,被广泛应用于染料敏化太阳能电池、光催化剂、传感器、超级电容器等领域。其空管状的结构方便研究学者在表面或管中负载纳米级的金属、有机或无机等粒子,从而制备成新型的复合纳米材料。经过修饰的TiO₂纳米管,其光电特性、催化特性及灵敏度等都得到了一定的改善,从而使TiO₂纳米管能更好地应用于各个领域。

2.1 染料敏化太阳能电池

TiO₂具有价格低廉、无毒、生物相适性以及良好的光电特性。此外,TiO₂纳米管排列有序的管状结构为光生电子提供了快速传输通道,这使TiO₂纳米管被认为是染料敏化太阳能电池(DSSC)电极材料的最佳选择,然而TiO₂禁带宽度较大,不能充分利用太阳的可见部分,而且光生电子和空穴容易重组,这限制了TiO₂的实际应用。因此提高TiO₂的光电转换效率是目前TiO₂纳米材料在太阳能电池应用中的重中之重。

Park^[45]等人采用机械法研磨由阳极氧化法制备的TiO₂纳米管薄膜,得到了精致的TiO₂纳米管颗粒,以此代替传统的TiO₂颗粒用作染料敏化太阳能电池光阳极材料,研究发现,光电转化效率从2.22%到5.03%不等,其原因是精致的TiO₂纳米管颗粒具有较大的比表面积,可以提高染料附着。Mohammadpour^[46]等人研究发现,最佳的退火温度曲线可以显著提高染料敏化太阳能电池的效率(达9.8%),因为这导致管内氧化物俘获态具有较低的密度,从而促进了电子传输性质。Luan^[47]等通过电泳沉积法在TiO₂纳米管上沉积均匀的石墨层,相比于赤裸的TiO₂纳米管,光电转换效率提高了38%。其他研究学者亦通过沉积或掺杂别的物质(如Al₂O₃^[48],ZnO^[49],C^[50],B^[51]等)对TiO₂纳米管进行改性,提高其光电转化效率。此外,改变纳米管的结构形貌也可以改变光电转换效率。Wang^[52]等研究发现,竹型TiO₂纳米管可以提高染料的附着,增加光电转换效率至7.36%。图5分别为基于竹节型TiO₂纳米管阵列(■)和光滑型TiO₂纳米管阵列(▲)的染料敏化太阳能电池(DSSCs)的强度调制光电流谱图(图5a)和电化学阻抗谱(图5b)。Kathirvel^[53]等人研究了开放型和封闭型TiO₂纳米管阵列对光电转换效率的影响,发现开放型TiO₂纳米管阵列由于具有较高的染料负载量,因此具有较高的光电转换效率。

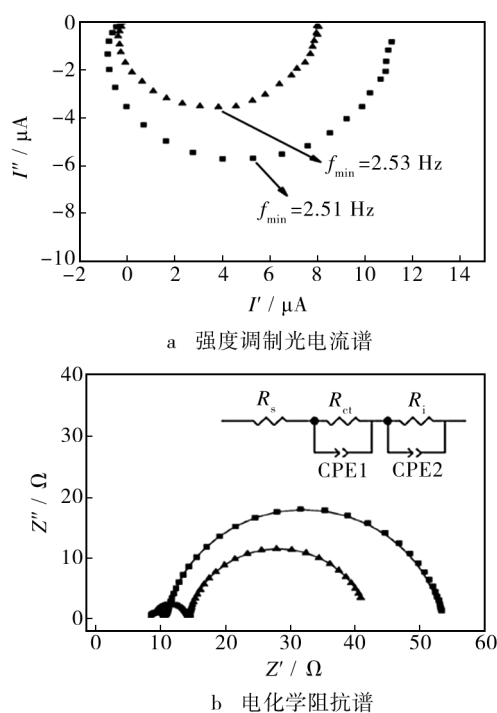


图5 染料敏化太阳能电池的强度调制光电流谱图和电化学阻抗谱^[52]

Fig. 5 Intensity-modulated photocurrent spectroscopy plots (a) and electrochemical impedance spectroscopy spectra (b) of DSSCs

2.2 光催化剂

TiO₂ 光催化技术是一项被广泛关注的新催化技术,它可以充分地利用太阳能,既节能,又环保。由于TiO₂ 无毒害、成本低、兼具氧化还原的特性、不产生二次污染,因此被广泛应用在光解水制氢气、环境监测与净化、降解废水污染物、制备抗菌材料和环保材料以及光诱导的亲水材料和自清洁材料等。影响 TiO₂ 光催化活性的因素主要有材料的比表面积、晶体的结构、晶粒尺寸、光源、溶液的 pH 值及浓度、修饰的催化剂的种类和用量等。

Zhou^[54] 等人在金属钛网上制备的 TiO₂ 纳米管阵列被证明是一种有效的催化剂,可以在连续流动的水中制备氢气。其制氢速率在第一个小时内达到 4.6 L/(m² · h),图6为自制连续流动制氢系统光催化原理图;图7为在钛网上制备载铂 TiO₂ 纳米管的阳极氧化时间对制氢速率的影响。Pang^[55] 等制备了 Fe³⁺ 掺杂的 TiO₂ 纳米管,研究表明该纳米管具有较大的比表面积和低的带隙,同时在高效处理纺织废水方面展现了巨大的应用前景。Zhang^[56] 等人报道了一种无毒的纳米 Cu₂O 负载 TiO₂ 纳米管阵列作为高性能

可见光杀菌光催化剂,可以被广泛应用在各种领域,包括饮用水消毒。此外,TiO₂ 光催化剂在紫外光照条件下可以将病毒及癌细胞等对人体有害的微生物杀灭,也可以将聚合物、染料、农药、除草剂、表面活性剂等有机污染物完全降解,且没有废渣要处理,对人类的生存环境做出了巨大的贡献。

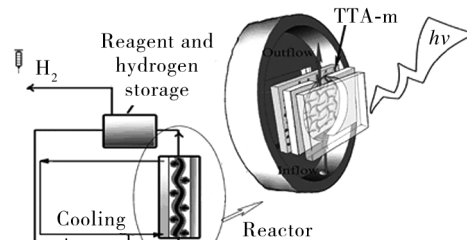


图6 制氢系统光催化原理

Fig. 6 Photocatalytic principle diagram of hydrogen production system

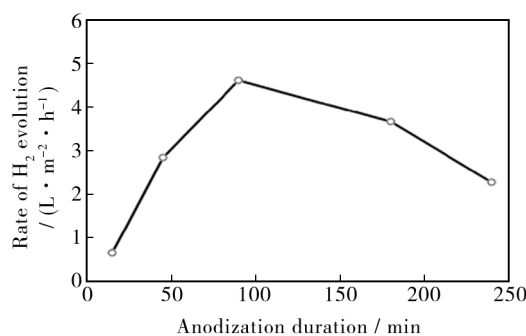


图7 TiO₂ 纳米管的阳极氧化时间对制氢速率的影响^[54]

Fig. 7 The effect of anodization duration of the TiO₂ nanotubes on hydrogen production rate

2.3 传感器

TiO₂ 纳米管阵列凭借其排列有序的形貌、尺寸可调的阵列结构、大的比表面积以及高的灵敏度被广泛应用于湿度传感器、气体传感器、生物传感器等各类传感器。通常来说,可以通过修饰 TiO₂ 纳米管来提高传感器的导电能力或者选择形貌更好的理想基底来优化传感器性能。

Wang^[57] 等人采用阳极氧化法制备的氮掺杂 TiO₂ 纳米管阵列薄膜制成湿度传感器。研究表明,当相对湿度为 11.3% ~ 93.6% 时,该传感器可同时显示电容和电阻随湿度变化而变化的情况,且灵敏度较高、热稳定性较好。

TiO₂ 纳米管阵列作为气体传感器,可以检测氢气、氧气、臭氧、甲醛、甲苯、乙醇、丙酮、六氟化硫等气

体,还可以检测汽车尾气氮氧化物、一氧化碳等的含量,以便有效地将汽车尾气中有毒的气体控制在合理的范围内,减少对环境的污染。TiO₂ 纳米传感器具有性能稳定、灵敏度高、响应恢复特性良好,检测范围广、检测限低、易于制备等优点,因此具有广阔的应用前景。Lee^[58]等人研究了垂直排列的 TiO₂ 纳米管对氢气的传感特性,证明该传感器在常温甚至低温下对氢气具有很短的(小于 1 s)响应时间及很高的选择性。Wu^[59]等人通过两步法制备了分层电阻式 TiO₂ 纳米管化学传感器,在紫外光照射下,该传感器对甲醛的浓度从 $13.39 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ 增加到 $66.96 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ 时的响应几乎呈线性增加。Kwon^[60]等人研究了在 250 °C 时 TiO₂ 纳米管传感器对乙醇的响应特性,并探究了其反应机理。Park^[61]等人则对比了 Pd 功能化的 TiO₂ 纳米管阵列和原始 TiO₂ 纳米管的气敏特性,发现在对乙醇、丙酮、CO、H₂、NH₃ 和 NO₂ 等 6 种气体响应时,TiO₂ 纳米管传感器对乙醇显示出较为强烈的响应,而 Pd 功能化的 TiO₂ 纳米管阵列传感器仅能有效地提高对乙醇的响应。Zhang^[62-64]等人研究了 TiO₂ 纳米管阵列传感器对 SF₆ 分解产物的检

测,并随后对 TiO₂ 纳米管阵列进行 Pt 掺杂和 Au 掺杂,对比其响应特性。其传感响应特性如图 8 所示。研究发现,掺杂 Pt 或 Au 不仅改变了 TiO₂ 纳米管阵列传感器对 SF₆ 主要分解产物的气敏选择性,而且还降低了传感器的工作温度。Perillo^[65]等人提出了使用 TiO₂ 纳米管阵列传感器在室温下检测氯仿,结果表明,该传感器具有良好的响应,并能有效地吸附物种。Lu^[66]等人采用氧化铝修饰 TiO₂ 纳米管作为高灵敏度气体传感器检测 NO_x。Pan^[67]等人则采用第一性原理密度泛函理论研究了 TiO₂ 纳米管与多种气体(包括 O₂、H₂、CO、NO、H₂O、CO₂、NO₂、N₂O、NH₃ 和 CH₄ 等)间的作用机理,研究发现,H₂O 和 NH₃ 是化学吸附,而其他气体是物理吸附。此外,当将所有气体与 TiO₂ 纳米管作用时,发现 TiO₂ 纳米管的电子传输特性对 O₂、NO、NO₂ 气体是敏感的,相比之下,其他气体对改良电子结构的 TiO₂ 纳米管几乎没有影响。这项研究不仅有助于了解气体分子和纳米管阵列在原子/分子水平之间的相互作用,同时也方便了研究学者更好地设计以 TiO₂ 纳米管为基础的光催化剂和传感器。

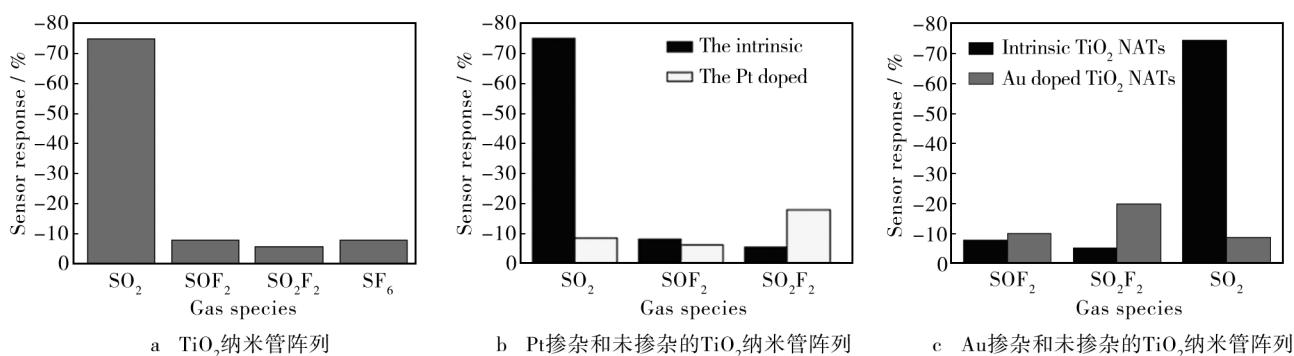


图 8 不同 TiO₂ 纳米管阵列对 SF₆ 气体不同分解成分的传感响应特性^[62-64]

Fig. 8 Sensor response characteristics of the TiO₂ nanotube arrays to different SF₆ decomposition components

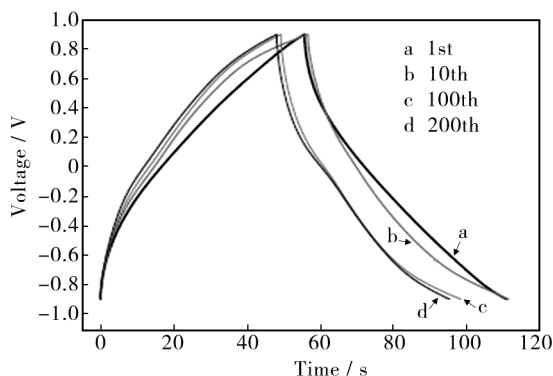
由于 TiO₂ 纳米管具有良好的生物相溶性,优异的导电性,以及同时负载大量的酶分子等,而被广泛应用于各种生物传感器。Liu^[68]等人在石墨烯纳米平板上生长 TiO₂ 纳米管,并以该纳米复合材料作为电化学酶生物传感器支架。研究表明,将所制备的生物传感器通过计时安培法测定邻苯二酚时,该传感器显示出良好的精度、稳定性和恢复性。Mun^[69]等人制备了一种基于 TiO₂ 纳米管阵列的稳定、无标记光学干涉生物传感器,该生物传感器所显示的光学干涉条纹的反射光谱能报告溶液中分子的吸附和流体的渗入。在 pH 值范围为 2 ~ 12 时,该传感器一直显示较

好的稳定性。证明该传感器可以广泛应用在酸性、碱性及生理 pH 值环境。此外,TiO₂ 纳米管传感器还可以进行水样中的化学需氧量(COD)^[70]和生化需氧量(BOD)^[71]的测定。

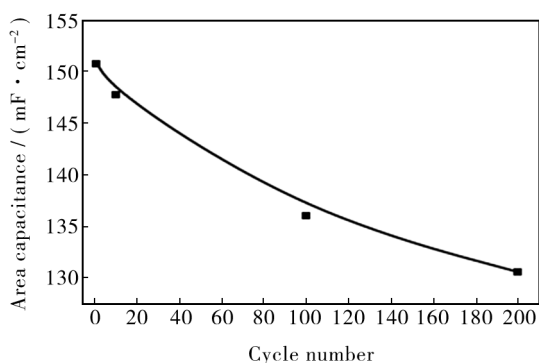
2.4 超级电容器

TiO₂ 纳米管具有良好的电化学特性、较大的比表面积、简便的制备方法以及环境友好性,是前景十分宽广的超级电容器电极材料。TiO₂ 纳米管作为超级电容器电极材料时,具有良好的循环性能。其存储能量的机理是静电吸附的双电层机制,而非氧化还原机

制。现阶段将其作为超级电容器电极材料来应用的报道并不多,这可能是由于其导电性差阻碍了实际应用。提高电极的导电性可以通过下列三个方面:增大 TiO_2 纳米管的比表面积;掺杂提高 TiO_2 纳米管的电极导电性;制备导电性良好的 TiO_2 纳米管复合电极。Gobal^[72] 等人将具有较高比表面积的石墨烯(RGO)沉积在 TiO_2 纳米管上,制备了具有高的比表面积和良好的电容特性的 $\text{RGO}/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{Ti}$ 电极。该电极在电流密度为 50 A/g 时比电容为 410 F/g ,且进行电化学实验 10 天后比电容保持在 85% 。表明该复合材料是一种有前途的超级电容器电极材料。Wu^[73] 等人通过一个简单的电化学掺杂方法明显提高了 TiO_2 纳米管电极的电子导电性和电化学性能。该小组对 TiO_2 纳米管电极进行电化学加氢掺杂处理,发现其平均比电容是纯 TiO_2 纳米管电极的 20 倍。Xie^[74] 等人制备了 $\text{MnO}_2\text{-TiN}$ 纳米管复合材料以提高其在超级电容器应用中的电化学活性和电导率。研究表明, $\text{MnO}_2\text{-TiN}$ 纳米管复合电极材料在电流密度为 1 A/g 时,比电容为 853.3 F/g ,且 1000 次充放电循环之后容量保持在 91.7% ,呈现良好的电化学稳定性和高循环性能。具体如图 9 所示。



a 恒流充放电曲线

b 循环稳定曲线^[74]图9 MnO_2/TiN 灵活超级电容器的电容特性Fig. 9 Capacitance characteristics of MnO_2/TiN flexible supercapacitor

2.5 其他

除了以上几方面应用之外, TiO_2 纳米管还被应用于自洁材料^[75]、生物医学^[76]、储氢材料^[77]、作为模板制备材料^[78]、光催化剂载体^[79]、电致变色^[80]等方面。

3 总结与展望

综上所述,近年来 TiO_2 纳米材料的性能不断地被拓展提高,其应用范围也不断地扩展,但在 TiO_2 纳米管的制备与应用中仍然存在一些问题:

1) 尽管阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管的工艺发展至今已有 15 年,其制备条件已十分明了,相关的影响因素也比较明确,然而有关如何选择合适的电解液成分、氧化电压、以及氧化时间等反应参数,以制备特定的高长径比 TiO_2 纳米管的研究仍然很少,其工艺条件仍有待完善。

2) 关于 TiO_2 纳米管的生长机理,以及其应用时的相互作用机理仍有待进一步研究。

3) TiO_2 纳米材料存在禁带宽度较小,对可见光利用率较低等问题,因此选择何种物质、多少剂量对 TiO_2 纳米材料进行掺杂,制备性能更好的复合纳米材料,以提高其特性,是 TiO_2 纳米材料应用研究的重中之重。

4) 目前关于 TiO_2 纳米管的应用大部分仍处在实验阶段,其相关应用能否实际化,如何将其实用化是未来研究的重要方向。

5) 虽然 TiO_2 纳米材料由于其无毒性、光催化性及强的吸附性而被广泛应用于自洁材料、生物医学及环境治理方面,但不能完全忽略大的纳米颗粒所带来的污染。

今后的研究方向主要包括以下几方面:研究结构可控且可以大规模生产的 TiO_2 纳米管制备方法;寻找新的表征方法以便更详细地研究其作用机理;进一步研究其掺杂机理,拓宽掺杂元素的范围,以便更好地提高其性能;尽快将研究内容应用到实际生活中,为能源短缺及环境优化做贡献;寻找更多的潜在应用领域。

总之,随着功能材料与纳米技术的快速发展以及研究学者对 TiO_2 纳米材料作用机理的深入研究, TiO_2 纳米管在众多领域的广阔应用,尤其是在太阳能电池、环境污染治理及生物医学方面的应用,必将给社会发展带来更加美好的前景。

参考文献

- [1] KILINC N, SENNIK E, ISIK M, et al. Fabrication and Gas Sensing Properties of C-doped and Un-doped TiO₂ Nanotubes[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 109—115.
- [2] LIANG F X, LUO L B, TSANG C K, et al. TiO₂ Nanotube-based Field Effect Transistors and Their Application as Humidity Sensors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(1): 54—58.
- [3] 孙艳, 闫康平. TiO₂ 纳米管双室光电化学池光催化制氢的研究[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(12): 2740—2746.
- SUN Yan, YAN Kang-ping. Photocatalytic Hydrogen Generation of TiO₂ Nanotubes in a Two-Compartment Photoelectrochemical Cell[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(12): 2740—2746.
- [4] 任坤, 黄晶, 贺小燕, 等. 热喷涂制备 TiO₂ 光催化涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(4): 66—73.
- REN Kun, HUANG Jing, HE Xiao-yan, et al. Research Progress in Thermal Spray Fabrication of Titania Photocatalytic Coatings[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(4): 66—73.
- [5] LIN L Y, YE H M H, CHEN W C, et al. Controlling Available Active Sites of Pt-Loaded TiO₂ Nanotube-Imprinted Ti Plates for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 3910—3919.
- [6] WANG J W, XU G Q, ZHANG X, et al. Electrochemical Performance and Biosensor Application of TiO₂ Nanotube Arrays with Mesoporous Structures Constructed by Chemical Etching[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(16): 7662—7672.
- [7] KIM J H, ZHU K, KIM J Y, et al. Tailoring Oriented TiO₂ Nanotube Morphology for Improved Li Storage Kinetics[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 123—128.
- [8] LI H B, ZHOU Q Y, GAO Y T, et al. Templated Synthesis of TiO₂ Nanotube Macrostructures and Their Photocatalytic Properties[J]. *Nano Research*, 2015, 8(3): 900—906.
- [9] LI R M, CHEN G M, DONG G J, et al. Controllable Synthesis of Nanostructured TiO₂ by CTAB-assisted Hydrothermal Route[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(10): 4684—4689.
- [10] LI J, LUO J, PENG Z W, et al. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays by Anodic Oxidation Method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(5): 490—494.
- [11] MORG K, VARGHESE O K, PAULOSE M, et al. Transparent Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Via Anodization of Titanium Thin Films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1291—1296.
- [12] CHEN Yue, LU Han-hua, WANG Xiao-ming, et al. Large-scale Sparse TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 5921—5923.
- [13] CAI Qing-yun, YANG Li-xia, YU Yan. Investigations on the Self-organized Growth of TiO₂ Nanotube Arrays by Anodic Oxidation[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1802—1806.
- [14] WANG Yan, WU Yu-cheng, QIN Yong-qiang, et al. Rapid Anodic Oxidation of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(14): L157—L160.
- [15] TSUJI E, HIRATA N, AOKI Y, et al. Preparation of Non-annealed Anatase TiO₂ Films on ITO Substrates by Anodizing in Hot Phosphate/Glycerol Electrolyte[J]. *Materials Letters*, 2013, 91: 39—41.
- [16] KAR P, PANDEY A, GREER J J, et al. Ultrahigh Sensitivity Assays For human Cardiac Troponin I Using TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12: 821—828.
- [17] YANG Y, WANG Xiao-hui, LI Long-tu. Synthesis and Photovoltaic Application of High Aspect-Ratio TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(9): 3086—3089.
- [18] 马清, 刘绍军, 翁履谦, 等. 电解液中甲酰胺浓度对阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管阵列形貌和光催化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(8): 1921—1928.
- MA Qing, LIU Shao-jun, WENG Lv-qian, et al. Effect of Formamide in Electrolyte on Morphology and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 1921—1928.
- [19] LIU Zhao-yue, ZHANG Xin-tong, NISHIMOTO S, et al. Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays with Controllable Length for Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(1): 253—259.
- [20] ZHANG A Y, LONG L L, LIU C, et al. Chemical Recycling of the Waste Anodic Electrolyte from the TiO₂ Nanotube Preparation Process to Synthesize Facet-controlled TiO₂ Single Crystals as an Efficient Photocatalyst[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(5): 2745—2753.
- [21] GONG D W, GRIMES C A, VARGHESE O K, et al. Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(12): 3331—3334.
- [22] ZHAO Jian-ling, WANG Xiao-hui, CHEN Ren-zheng, et al. Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation[J]. *Solid State Communications*, 2005, 134(10): 705—710.
- [23] RUAN C, PAULOSE M, VARGHESE O K, et al. Enhanced Photoelectrochemical-response in Highly Ordered TiO₂ Nanotube-arrays Anodized in Boric acid Containing Electrolyte[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90

- (9):1283—1295.
- [24] NADA A F, GALAL A, AMIN H M A, et al. Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of a Hybrid Electrode Composed of Polyaniline Encapsulated in Highly Ordered TiO₂ Nanotubes Array[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(4):3610—3626.
- [25] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(1):191—195.
- [26] CAI Qing-Yun, PAULOSE M, VARGHESE O K, et al. The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation [J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(1):230—236.
- [27] GHICOV A, TSUCHIYA H, MACAK J M, et al. Titanium Oxide Nanotubes Prepared in Phosphate Electrolytes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(5):505—509.
- [28] MACAK J M, SCHMUKI P. Anodic Growth of Self-organized Anodic TiO₂ Nanotubes in Viscous Electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 52:1258—1264.
- [29] KANG S H, KIM J Y, KIM H S, et al. Formation and Mechanistic Study of Self-ordered TiO₂ Nanotubes on Ti Substrate [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14:52—59.
- [30] LOCKMANA Z, SREEKANTANA S, ISMAILA S, et al. Influence of Anodisation Voltage on the Dimension of Titania Nanotubes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 503:359—364.
- [31] XIAO Peng, GARCIA B B, GUO Qing, et al. TiO₂ Nanotube Arrays Fabricated by Anodization in Different Electrolytes for Biosensing[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(9):2441—2447.
- [32] BALAKRISHNAN M, NARAYANAN R. Synthesis of Anodic Titania Nanotubes in Na₂SO₄/NaF Electrolyte: A Comparison between Anodization Time and Specimens with Biomaterial Based Approaches [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 54:23—30.
- [33] JAROENWORALUCK A, REGONINI D, BOWEN C R, et al. Macro, Micro and Nanostructure of TiO₂ Anodised Films Prepared in a Fluorine-containing Electrolyte [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(16):6729—6734.
- [34] PRAKASAM H E, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111(20):7235—7241.
- [35] PAULOSE M, SHANKAR K, YORIYA S, et al. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 111(33):16179—16184.
- [36] SHANKAR K, MOR G K, PRAKASAM H E, et al. Highly-ordered TiO₂ Nanotube Arrays up to 220 μm in Length: Use in Water Photoelectrolysis and Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(6):065707.
- [37] PAULOSE M, VARGHESE O K, MOR G K, et al. Unprecedented Ultra-high Hydrogen Gas Sensitivity in Undoped Titania Nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(2):398—402.
- [38] PAULOSE M, PRAKASAM H E, VARGHESE O K, et al. TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(41):14992—14997.
- [39] MACAK J M, TSUCHIYA H, SCHMUKI P. High-aspect-ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(14):2100—2102.
- [40] SO S, LEE K, SCHMUKI P. Ultrafast Growth of Highly Ordered Anodic TiO₂ Nanotubes in Lactic Acid Electrolytes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(28):11316—11318.
- [41] WANG Dao-ai, YU Bo, WANG Cheng-wei, et al. A Novel Protocol Toward Perfect Alignment of Anodized TiO₂ Nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(19):1964—1967.
- [42] HAHN R, MACAK J M, SCHMUKI P. Rapid Anodic Growth of TiO₂ and WO₃ Nanotubes in Fluoride Free Electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(5):947—952.
- [43] RICHTER C, WU Zhen, PANAITESCU E, et al. Ultrahigh-aspect-ratio Titania Nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(7):946—948.
- [44] CHEN Xiao-bo, SCHRIVER M, SUEN T, et al. Fabrication of 10 nm Diameter TiO₂ Nanotube Arrays by Titanium Anodization[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(24):8511—8514.
- [45] PARK M W, CHUN K Y. Effects of Anodization Growth of TiO₂-Nanotube Array Membrane on Photo-conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell[J]. *Electronic Materials Letters*, 2009, 5(1):7—11.
- [46] MOHAMMADPOUR F, MORADI M, LEE K, et al. Enhanced Performance of Dye-sensitized Solar Cells Based on TiO₂ Nanotube Membranes Using an Optimized Annealing Profile [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(9):1631—1634.
- [47] LUAN Xin-ning, CHEN Lina, ZHANG Jian-di, et al. Electrochemical Deposition of Reduced Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Nanotube Arrays for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111:216—222.
- [48] KIM J Y, LEE K H, SHIN J, et al. Highly Ordered and Vertically Oriented TiO₂/Al₂O₃ Nanotube Electrodes for Application in Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(50):504003.

- [49] KIM S S, NA S I, NAH Y C. TiO₂ Nanotubes Decorated with ZnO Rod-like Nanostructures for Efficient Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 58: 503—509.
- [50] WANG Shang-hua, ZHANG Jing-bo, CHEN Shen, et al. Conversion Enhancement of Flexible Dye-sensitized Solar Cells Based on TiO₂ Nanotube Arrays with TiO₂ Nanoparticles by Electrophoretic Deposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 6184—6188.
- [51] SUBRAMANIAN A, WANG Hong-Wen. Effects of Boron Doping in TiO₂ Nanotubes and the Performance of Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Applied Surface Science*. 2012, 258: 6479—6484.
- [52] WANG Shang-hua, ZHOU Xiao-wen, XIAO Xu-rui, et al. An Increase in Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells using Bamboo-Type TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 24—30.
- [53] KATHIRVEL S, SU C, HSU C, et al. Effect of Open- and Close-ended TiO₂ Nanotube Arrays on Transparent Conducting Substrates for Dye-sensitized Solar Cells Application[J]. *Research Paper*, 2014, 16(5): 2377.
- [54] ZHOU Rui-xue, KANG Shi-zhao, LI Xiang-qing, et al. An Efficient Photocatalyst Used in a Continuous flow System for Hydrogen Evolution from Water: TiO₂ Nanotube Arrays Fabricated on Ti Meshes[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2015, 5(9): 6954—6961.
- [55] PANG Y L, ABDULLAH A Z. Fe³⁺ Doped TiO₂ Nanotubes for Combined Adsorption - Sonocatalytic Degradation of Real Textile Wastewater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 473—481.
- [56] ZHANG Sheng-sen, LIU Chang, LIU Xiao-lu, et al. Nanocrystal Cu₂O-loaded TiO₂ Nanotube Array Films as High-performance Visible-light Bactericidal Photocatalyst[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 96(5): 1201—1207.
- [57] WANG Q, PAN Y Z, HUANG S S, et al. Resistive and Capacitive Response of Nitrogen-doped TiO₂ Nanotubes Film Humidity Sensor[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22, 025501.
- [58] LEE J, KIM D H, HONG S H, et al. A hydrogen Gas Sensor Employing Vertically Aligned TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Template-assisted Method[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 1494—1498.
- [59] WU Guo-qiang, ZHANG Jian-wei, WANG Xiao-ying, et al. Hierarchical Structured TiO₂ Nano-tubes for Formaldehyde Sensing[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6341—6347.
- [60] KWON Y, KIM H, LEE S, et al. Enhanced Ethanol Sensing Properties of TiO₂ Nanotube Sensors[J]. *Sensors And Actuators B-Chemical*, 2012, 173: 441—446.
- [61] PARK S, KIM S, PARK S, et al. Effects of Functionalization of TiO₂ Nanotube Array Sensors with Pd Nanoparticles on Their Selectivity[J]. *Sensors*, 2014, 14(9): 15849—15860.
- [62] ZHANG Xiao-xing, ZHANG Jin-bin, JIA Yi-chao. TiO₂ Nanotube Array Sensor for Detecting the SF₆ Decomposition Product SO₂[J]. *Sensors*, 2012, 12(3): 3302—3313.
- [63] ZHANG Xiao-xing, TIE Jing, ZHANG Jin-bin. A Pt-Doped TiO₂ Nanotube Arrays Sensor for Detecting SF₆ Decomposition Products[J]. *Sensors*, 2013, 13(11): 14764—14776.
- [64] ZHANG Xiao-xing, YU Lei, TIE Jing. Gas Sensitivity and Sensing Mechanism Studies on Au-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for Detecting SF₆ Decomposed Components[J]. *Sensors*, 2014, 14(10): 19517—19532.
- [65] PERILLO P M, RODRÍGUEZ D F. A Room Temperature Chloroform Sensor Using TiO₂ Nanotubes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 263—266.
- [66] LYU Ren-jiang, ZHOU Wei, SHI Ke-ying, et al. Alumina Decorated TiO₂ Nanotubes with Ordered mesoporous Walls as High Sensitivity NO_x Gas Sensors at Room Temperature[J]. *Nanoscale*, 2013, 18: 8569—8576.
- [67] PAN Xi, CAI Qiu-xia, CHEN Wu-lin, et al. A DFT Study of Gas Molecules Adsorption on the Anatase (001) Nanotube Arrays[J]. *Computational Materials Science*, 2013, 67: 174—181.
- [68] LIU Xiao-qiang, YAN Rui, ZHU Jie, et al. Growing TiO₂ Nanotubes on Graphene Nanoplatelets and Applying The nanonocomposite as Scaffold of Electrochemical Tyrosinase biosensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 209: 328—335.
- [69] MUN K S, ALVAREZ S D, CHOI W Y, et al. A Stable, Label-free Optical Interferometric Biosensor Based on TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(4): 2070—2076.
- [70] LI Xue-jin, YIN Wei-ping, LI Jian-yong, et al. TiO₂ Nanotube Sensor for Online Chemical Oxygen Demand Determination in Conjunction with Flow Injection Technique[J]. *Water Environment Research*, 2014, 86(6): 532—539.
- [71] LIU Ling, ZHANG Sheng-sen, XING Li, et al. A Co-immobilized Mediator and Microorganism Mediated Method Combined Pretreatment by TiO₂ Nanotubes Used for BOD Measurement[J]. *Talanta*, 2012, 93: 314—319.
- [72] GOBAL F, FARAJI M. Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Nanotubes/Ti for High-performance Supercapacitors[J]. *Ionics*, 2015, 21(2): 525—531.
- [73] WU Hui, LI Dong-dong, ZHU Xu-fei, et al. High-performance and Renewable Supercapacitors Based on TiO₂ Nanotube Array Electrodes Treated by an Electrochemical Doping approach[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 129—136.

- [3] 寇玉洁,张盼盼,牛永安,等. 耐磨涂层用 SiC/PI 复合薄膜的碳化研究[J]. 表面技术,2014,43(2):42—48.
KOU Y J,ZHANG P P,NIU Y A,et al. Study on the Structure of SiC/PI Composite Film and Its Performance in Carbonization Process[J]. Surface Technology,2014,43(2):42—48.
- [4] 黄小忠,王竹,段曦东,等. 碳纤维表面氮化硼涂层的制备[J]. 表面技术,2011,40(4):1—3.
HUANG X Z,WANG Z,DUAN X D,et al. Formation of BN Coating on PAN Carbon Fiber[J]. Surface Technology,2011,40(4):1—3.
- [5] GHAEMI F,YUNUS R,SALLEH M A M,et al. Effects of the Surface Modification of Carbon Fiber by Growing Different Types of Carbon Nanoparticles on the Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene[J]. Rsc Advances,2015,5:28822—28831.
- [6] 葛雷,杨建,丘泰. 六方氮化硼的制备方法研究进展[J]. 电子元件与材料,2008,27(6):22—25.
GE L,YANG J,QU T. Study Progress of Preparation Methods of Hexagonal Boron Nitride[J]. Electronic Component and Materials,2008,27(6):22—25.
- [7] KIM K K,HSU A,JIA X,et al. Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices[J]. Acs Nano,2012,6(10):8583—8590.
- [8] REISCHER F,PIPPEL E,WOLTERS DORF J,et al. Carbon Fibre-reinforced Magnesium: Improvement of Bending Strength by Nanodesign of Boron Nitride Interlayers[J]. Materials Chemistry & Physics,2007,104(1):83—87.
- [9] KUMAR S,SINGH R N. Single and Double Deflections of Cracks at the Carbon-Carbon/BN Coating Interfaces in Ceramic-matrix Composites[J]. Journal of the American Ceramic Society,2005,81(5):1329—1338.
- [10] NAGASHIMA A,TEJIMA N,GAMOU Y,et al. Electronic Dispersion Relations of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Formed on the Ni(111) Surface[J]. Physical Review B Condensed Matter,1995,51(7):4606—4613.
- [11] LI S,CI L,HAO L,et al. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers[J]. Nano Letters,2010,10(8):3209—3215.
- [12] SHI Y,HAMSEN C,JIA X,et al. Synthesis of Few-layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition[J]. Nano Letters,2010,10(10):4134—4139.
- [13] 林良旭. 新型 h-BN 的合成及性能研究[D]. 福州:福建师范大学,2007.
LIN L X. The Synthesis and Performance of New Type h-BN[D]. Fuzhou: Fujian Normal University,2007.
- [14] DAS M,GHATAK S. Synthesis of Boron Nitride from Boron Containing Poly(Vinyl Alcohol) as Ceramic Precursor[J]. Bulletin of Materials Science,2012,35(1):99—102.
- [15] 黎鹏,竺林,黄健. 有机先驱体法制备氮化硼涂层改性玻璃纤维织物[J]. 玻璃纤维,2013,2(1):35—40.
LI P,ZHU L,HUANG J. Preparation of Boron Nitride Coated Glass Fabrics by Precursor Method[J]. Fiber Glass,2013,2(1):35—40.

(上接第 71 页)

- [74] XIE Yi-bing,FANG Xiu-qin. Electrochemical Flexible Supercapacitor Based on Manganese dioxide-titanium Nitride Nanotube Hybrid[J]. Electrochimica Acta,2014,120:273—283.
- [75] 梁红波,熊磊,徐海涛,等. 超支化聚氨酯/TiO₂ 自清洁光固化涂层的制备及性能研究[J]. 表面技术,2011,40(6):10—13.
LIANG Hong-bo,XIONG Lei,XU Hai-tao,et al. Preparation and Properties of Hyperbranched Polyurethane/TiO₂ Self-cleaning UV Curable Coating[J]. Surface Technology,2011,40(6):10—13.
- [76] HUAN Z,FRATILA-APACHITEI L E,APACHITEI I,et al. Synthesis and Characterization of Hybrid Micro/Nano-structured NiTi Surfaces by a Combination of Etching and Anodizing[J]. Nanotechnology,2014,25(5):055602.
- [77] 赵忠义,陈慧苗,王宁,等. 以酵母粉为模板制备的多孔/中空 TiO₂ 的储氢性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(12):2467—2471.
ZHAO Zhong-yi,CHEN Hui-miao,WANG Ning,et al. Hydrogen Storage Property of Porous/Hollow TiO₂ Using Yeast as Template[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2013,42(12):2467—2471.
- [78] BENKARA S,ZERKOUT S. Preparation and Characterization of ZnO Nanorods Grown into Aligned TiO₂ Nanotube Array[J]. J Mater Environ Sci,2010,1(3):173—188.
- [79] 苏会东,刘瑛,魏守强,等. 光沉积银微弧氧化 TiO₂ 膜光催化杀菌研究[J]. 表面技术,2006,35(1):25—27.
SU Hui-dong,LIU Ying,WEI Shou-qiang,et al. Effect of Silver Deposition on Photocatalytic Disinfection Activity of TiO₂ by Micro-arc Oxidation[J]. Surface Technology,2006,35(1):25—27.