

TiO₂纳米管阵列的制备和应用最新研究进展

阮德强¹, 上官天天¹, 郭丽萍², 韩碧波¹, 刘世凯^{1*}

¹河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州

²河南工业大学外语学院, 河南 郑州

收稿日期: 2022年4月8日; 录用日期: 2022年5月10日; 发布日期: 2022年5月20日

摘要

TiO₂纳米管阵列由于具有高度有序的纳米结构, 在光电转换、光催化和光解水制氢等领域具有广阔的应用前景, 受到了研究者的广泛关注。本文综述了近年来TiO₂纳米管阵列几种常用的制备方法, 并从制备特点和可行性等方面进行了对比。同时鉴于现阶段TiO₂纳米管阵列存在的不足, 指出了当前TiO₂纳米管阵列的改性方法。从太阳能电池, 有机污染物的降解, 气敏传感器等方面对其应用进行了详细介绍。最后对今后的研究重点和发展方向进行了展望。

关键词

TiO₂纳米管阵列, 半导体, 制备方法, 改性方法, 应用

Latest Research Progress on Preparation of TiO₂ Nanotube Arrays and Their Applications

Deqiang Ruan¹, Tiantian Shanguan¹, Liping Guo², Bibo Han¹, Shikai Liu^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

²School of Foreign Languages, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Apr. 8th, 2022; accepted: May 10th, 2022; published: May 20th, 2022

Abstract

Due to their highly ordered nanostructures, TiO₂ nanotube arrays have broad application prospects in the fields of photoelectric conversion, photocatalysis, and photo-splitting of water for hydrogen production, and have received extensive attention from researchers. In this paper, several

*通讯作者。

commonly used methods for the preparation of TiO_2 nanotube arrays in recent years are reviewed and compared in terms of preparation characteristics and feasibility. Meanwhile, in view of the shortcomings of TiO_2 nanotube arrays at the present stage, the current modification methods of TiO_2 nanotube arrays are pointed out. The applications are introduced in detail from solar cells, degradation of organic pollutants, and gas-sensitive sensors. Finally, the future research focus and development direction are prospected.

Keywords

TiO_2 Nanotube Arrays, Semiconductors, Preparation Method, Modification Method, Applications

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着当今世界环境危机的凸显，急需寻求高效低本的方法对有机污染物进行处理。 TiO_2 可以用作光催化剂，它在光照的条件下能展现出超强氧化性、自身无毒性和长期稳定性等特点，在对环境处理方面有着其独到的优势，被誉为是目前最具有技术发展性和前途的材料之一，因而成为众多科研学者热衷研究的材料[1]。目前， TiO_2 纳米管阵列(TiO_2 NTs)的制备方法主要有模板法[2] [3]、水热法[4]和阳极氧化法[5]-[11]等。 TiO_2 纳米管阵列的电化学阳极氧化法相对于其他制备方法有着其独特的优势，以有序和规则的阵列形式均匀分布，具有较大的比表面积，且本身的制备过程和操作比较简单便捷，而且成本比较低，适用于较大规模的制备生产。但是现阶段 TiO_2 纳米管阵列仍存在一些缺陷：二氧化钛的固有禁带宽，只能对太阳能光谱中的特定区域进行吸收，光电转化效率低[12]。在这样的形势下，寻找一种切实可行的 TiO_2 改性方法非常重要。同时 TiO_2 纳米管阵列在太阳能电池[13]，有机污染物的降解，气敏传感器等领域也有着广阔的应用前景。

本文综述了近年来 TiO_2 纳米管阵列的制备方法和改性方法，并介绍了其在不同领域的应用，分析了当前亟待解决的问题，并对其前景进行了展望。

2. TiO_2 NTs 的制备方法

2.1. 模板法

模板法是一种非常有效的制备纳米材料的手段，通过模板主体可以对材料的形貌和尺寸进行有效调控。模板法制备 TiO_2 NTs 的过程如图 1 所示。模板法制备出来的 TiO_2 纳米管阵列形貌良好、尺寸均一、排列整齐，但是制备工艺复杂，将纳米管阵列和模板分离时，非常容易损坏纳米管阵列的形貌，分裂时会破坏纳米管阵列的表面或者致使表面变得粗糙。在 6°C 条件下，将多孔材料氧化铝薄膜，在 TiF_4 溶液中浸渍反应 1~24 h，之后将其浸渍在氨水溶液中，在室温条件下静置几天后，去除模板，就可以得到 TiO_2 纳米管阵列[2]。

模板法虽然可大面积制备排列均匀的 TiO_2 NTs 阵列，但由于模板形貌所带来的限制，因此仍难以合成径小壁薄的 TiO_2 NTs，而且在制备过程中比较依赖于模板。同时，在最后将模板与 TiO_2 NTs 分离的时候，容易造成 TiO_2 NTs 的塌陷，所以模板法并未大规模应用到实际生产中[3]。

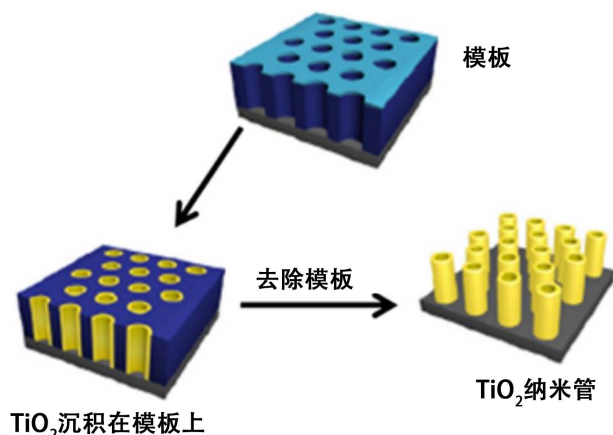


Figure 1. Preparation of TiO₂ NTs by stencil method
图 1. 模板法制备 TiO₂ NTs 的过程

2.2. 水热法

水热法是指在高温下将纳米材料粒子与碱液混合后，分析一系列的化学物质反应，经过离子交换和烘焙等步骤来制备纳米管。水热法操作简单、成本较低、反应温度低，可以进行大规模工业化生产。水热法制备 TiO₂ 纳米管的过程如图 2 所示。水热法制备出的纳米管的管径较小但是比表面积大。正是因为其制备出来的纳米管阵列较细，它的结构组成非常容易收到外界条件的影响，并且制备出来的纳米管的热稳定性较差，利用水热法制备出精确的组成和结构是非常困难的，制备出来纳米管也多为不定向无序型，不适宜用在太阳能电池领域。Kasuga 等[4]采用水热法制备得到了 TiO₂ 纳米管，其制备过程就是把 TiO₂ 粉末溶解在 NaOH 溶液中并充分混合，放在用聚四氟乙烯内衬的高压釜中在 100℃~150℃温度范围内处理数个小时的时间，再用 HCl 溶液和去离子水对其进行清洗，便可得到 TiO₂ 纳米管。

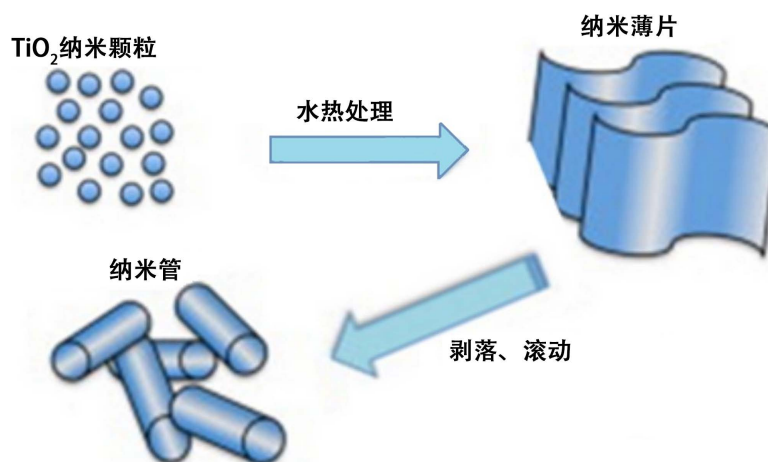


Figure 2. Preparation of TiO₂ nanotubes by hydrothermal method
图 2. 水热法制备 TiO₂ 纳米管的过程

2.3. 阳极氧化法

阳极氧化法是通过在电解液中添加外加电流的作用，在阳极材料表面形成氧化膜的过程。阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列不仅操作简单，而且费用低廉。制造的 TiO₂ 纳米管阵列排列规整、有序，具有较大的比表面积和较高的量子效应，纳米管阵列直接与金属 Ti 基底连接，非常牢固地结合在一起，正是

因为这种特点, 科学研究人员才更加重视。使用电化学阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列可以分为四代[5]:

第一代: 使用酸性较强的氢氟酸(HF)水溶液来作为电化学阳极氧化的电解液。其中 Grime 等[6]曾经使用 0.5 wt% 的 HF 水溶液来作为电化学阳极氧化制备过程的电解液, 其中用已经预处理好的 Ti 片来作为电化学阳极氧化的阳极, 电压为恒压, 通过 Ti 片发生的氧化反应。再对氧化电压进行调控, 利用该方法可以制备出 TiO_2 NTAs。

第二代: 它就是使用弱酸性的氟化物的水溶液来作为电解液。其中 Schmuki 等[7]使用磷酸氟化铵的混合液来作为电化学阳极氧化的电解液, 从而制备出了纳米管长度不一致的 TiO_2 纳米管阵列。一般会选酸性较弱的氟化物的水溶液来作为电解液, 从而制备出的 TiO_2 NTAs 的管长相对会较长。

第三代: 使用含氟的有机溶剂来作为电化学阳极氧化制备过程中的电解液。如 Prakasam 等[8]曾经就使用 0.3 wt% NH_4F 和 2 vol% H_2O 的乙二醇的混合液来作为电化学阳极氧化电解液, 在恒温恒压的条件下, 氧化后可以得到纳米管管长大约为 720 μm 的 TiO_2 NTAs。因为要使得电解液粘度要比水溶液电解液的大, 所以使用含氟的有机溶剂来作为电解液[9], 使得生成氧化物的速度变慢。因而制备出排列均匀、形状规则、表面光滑、管长较大的 TiO_2 NTAs。

第四代: 电解液为无氟离子水溶液, Allam 等[10]使用盐酸和过氧化氢的混合液来作为电化学阳极氧化的电解液, 改变电解液的不同成分和配比, 研究最适合的电解液成分和配方。

TiO_2 NTAs 的生长机理: 对阳极进行氧化其实就是在制备的过程中用预处理过的 Ti 片作为一个阳极, 石墨片即可作为一个阴极, 利用一种含氟离子的电解液, 根据电化学阳极氧化法制备 TiO_2 NTAs。按照 TiO_2 NTAs 的发生氧化反应的不同现象。可将整个进程分为初始氧化膜形成、多孔氧化膜形成、多孔氧化膜生长三个阶段[11]。

3. TiO_2 NTs 的改性方法

TiO_2 纳米管阵列具有比表面积大、吸附能力强、光生电子传导速度快等特点, 但 TiO_2 的带隙较宽(3.0~3.2 eV), 只有在紫外光照射下才会出现电子空穴对, TiO_2 是一种低电导率半导体, 不能有效地传输光生载流子, 导致空穴和光生电子的复合非常容易, 光电转换效率非常地低。为了达到减缓空穴和光生载流子的复合, 或者吸收光谱红移从而使太阳能的利用率得到改善的效果, 通常我们会对二氧化钛纳米管阵列进行改性研究, 常用的改性方法一般可以分为: 掺杂改性、半导体复合, 贵金属沉积、染料敏化以及多元复合改性等。

3.1. 掺杂改性

掺杂就是将其他电子载体引入二氧化钛晶格内, 从而减小光电间距的过程。掺杂一般情况下分为金属离子掺杂和非金属离子的掺杂。金属离子的掺杂就是使金属离子进入二氧化钛晶格中, 金属离子的掺杂主要是通过辅助沉积、浸渍处理和钛合金阳极氧化的方法来实现的。过渡金属离子对 TiO_2 NTAs 的掺杂会对电荷载流子的复合起到抑制作用, 因而会在很大程度上大幅度提升 TiO_2 NTAs 的光电化学性能。研究者们曾由溶剂热法制备得到了经 Fe 离子掺杂后的 TiO_2 NTAs (Fe- TiO_2 NTAs), 它与 TiO_2 NTAs 相比, 能在很大程度上提高对可见光的吸收率和其光电化学活性。Ning 等[14]使用钛锰合金作为电化学阳极氧化的阳极进行阳极氧化处理, 最后直接获得了由锰离子进行掺杂的 Mn- TiO_2 NTAs。硫、碳、氮等非金属通常被广泛选用于包括 TiO_2 NTAs 的非金属元素离子掺杂物改性。就是在它的 TiO_2 NTAs 中也会掺入许多非金属离子, 一部分 TiO_2 中的 O_2 会被非金属离子所取代 O 原子会和 Ti 原子结合从而产生新键, 在 TiO_2 中产生价键混合, 因而使得 TiO_2 纳米管阵列的禁带宽度逐渐减小, 一定程度上对其可见光响应特性起到改善作用。Peighambardoust 等[15]通过将 TiO_2 纳米管阵列置于氨水里浸渍干燥后置于炉中进行热处理得到了由 N 掺杂的 TiO_2 NTAs (N- TiO_2 NTAs)。Yan 等[16]还对 TiO_2 纳米管阵列进行硫和氮的复合掺杂

来对 TiO₂ 纳米管阵列来进行改性, 测试表明其光电流密度具有明显的上升现象。

3.2. 染料敏化

单纯的二氧化钛光催化剂为宽禁带半导体, 这样的光催化剂只有在紫外光下才具有光催化活性, 光敏化剂拥有比光催化剂更负的导带电势[17], 光催化剂可以在一定波长的光激发下产生电子, 然后通过光敏化剂转移到导带上, 这样光催化剂的波长响应范围在一定程度上得到了拓展。我们常见的光敏化剂主要有叶绿素、罗丹明 B、曙红和钌的吡啶类络合物等。Bae 等[18]研究出和钌复合的光敏化改性 TiO₂, 改性的后的 TiO₂ 在可见光的照射下, 光催化降解三氯乙醛和四氯化碳, 作出的实验结果表明, 染料敏化改性后的 TiO₂ 纳米管阵列, 具有极强的光催化降解效果。

3.3. 贵金属沉积

通过化学还原、电化学沉积、离子溅射、紫外还原等沉积纳米贵金属(如: Pt、Au、Ag), 从而达到对 TiO₂ 表面改性的方法叫做贵金属沉积。研究数据表明, 贵金属沉积可以抑制锐钛矿向金红石的转化, 在一定程度上降低半导体表面的电子密度, 使光生电子和空穴的复合受到抑制作用, 提高光催化性能。Kong 等[19]通过阳极氧化法和水热法成功制备得到了 Ag 纳米粒子敏化的 TiO₂ NTAs。测试证明, 其光电化学性能对原始 TiO₂ 纳米管阵列有着显著的提升。Lv 等[20]首先用钛箔通过阳极氧化法成功得到了排列有序的 TiO₂ 纳米管阵列, 然后利用还原法将铂的纳米颗粒沉积于 TiO₂ NTAs 之上, 最后成功制备得到了 Pt/TiO₂ 纳米管阵列。对样品进行表征发现, 与 TiO₂ NTAs 相比, Pt/TiO₂ NTAs 的光吸收范围明显扩展, 且显示出更高的光降解速率。

3.4. 半导体复合

半导体复合主要是通过利用这些纳米粒子间的耦合作用。因为两种复合半导体的导带和价带的禁带宽度都不相同, 光生载流子就可以在两种不同能隙的半导体之间来回转移。通常选用 g-C₃N₄、CdS、ZnO 和 Cu₂O 等半导体来进行半导体复合, 所选择的半导体均是窄带隙半导体。TiO₂ NTAs 与另外的半导体之间产生耦合作用, 从而在一定程度上提高 TiO₂ 纳米管阵列的光电化学性能。Wang 等[21]在 TiO₂ NTAs 表面沉积具有高光电化学活性的 Cu₂O 立方体。检测结果表明, 复合 Cu₂O 可以很大程度上提高 TiO₂ NTAs 的光电化学性能和光响应性能。Nguyen 等[22]制备得到了新型 CdS/ZnSe/TiO₂ NTAs, 能很大程度上提升其对可见光的利用率。对光电流密度进行检测, CdS/ZnSe/TiO₂ NTAs 为 8.25 mA/cm², 对比后发现其大致为原始 TiO₂ NTAs 的 37.5 倍。

3.5. 多元复合改性

不同的改性方法可以对 TiO₂ NTAs 光电化学性能的提升起到协同作用, 这日益成为 TiO₂ NTAs 改性的新趋势。Yao 等[23]合成了多元复合材料 MoO₃/Ag/TiO₂ NTAs。检测表明, 与 Ag/TiO₂ NTAs 和原始 TiO₂ NTAs 相比, 制备出的 MoO₃/Ag/TiO₂ NTAs 的光电化学性能更佳。MoO₃/Ag/TiO₂ NTAs 具有优异的光电化学稳定性和较大的光转换效率。Zhang 等[24]制备得到的 Co₃O₄/TiO₂ NTAs 的光转化效率达到了 TiO₂ 纳米管阵列的 3 倍之多。

综上所述, 可见采用不同的手段对 TiO₂ NTAs 进行改性, 其光催化活性明显增强, 对可见光的响应明显增大, 光电性质得以改善, 大大增加了 TiO₂ 纳米管在各个领域的应用。

4. TiO₂ NTs 的应用

TiO₂ 纳米管阵列具有表面分布均匀、比表面积大、吸附能力强、光生电子传导快、不容易发生腐蚀、

量子效应高、对生物体毒性小等优点。改性 TiO₂ 纳米管阵列的化学性质稳定, 因此 TiO₂ 纳米管阵列被用作新型纳米材料, 广泛应用于染料敏化太阳能电池、污染物的光催化降解、光解水制氢、气敏传感器等方面。

4.1. 染料敏化太阳能电池

太阳能电池可以将太阳能转化为电能, 对保护环境、发展低碳经济具有重要意义。通常, 通过阳极氧化方法制备的具有高长径比的 TiO₂ 纳米管阵列具有大的比表面、强的吸附处理染料分子的能力和高的光生电流。改性二氧化钛纳米管阵列的光吸收范围明显扩大。Zhu 等采用简单的机械方法制造了开放式 TiO₂ 纳米管阵列(O-TiO₂ NTAs), 以快速去除阳极氧化 TiO₂ 纳米管阵列的封闭覆盖层。基于 TiO₂ 纳米管的太阳能电池在阳光下的太阳能转换效率为 7.7%, Peigham Uardoust 等[25]采用阳极氧化法制备了无裂纹的 TiO₂ 纳米管阵列, 并对未掺杂和 N 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列的前照式染料敏化太阳能电池进行了分析研究。结果表明, N 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的光电转换性能比未掺杂样品高 40%, N 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的光电转换效率约为 8%。

4.2. 光催化降解有机污染物

TiO₂NTAs 在光的直接激发下可以产生电子和形成空穴的主是原理 TiO₂ NTAs 光电催化剂降解有机物和污染物的主要原理, 因为这个电子本身同样还具有还原能力, 可以使吸附在 TiO₂ 表面的氧还原成为 -O²⁻ 自由基。因为空穴有氧化能力, 它可以将表面吸附的水氧化成 -OH, -OH 和 -O²⁻ 自由基, 还可以把大多数的有机物质都氧化出来成为 CO₂ 和 H₂O。Xie [26]使用 TiO₂ NTAs 来降解这些双酚 A, 通过实验我们发现了在紫外光直接照射且几乎没有任何催化剂的作用下, 双酚 A 的降解率几乎是 29%, 而在同时存在 TiO₂ 纳米管阵列的条件下则其双酚 A 的降解率几乎可以直接达到 80%。邹继颖等[27]研究了 TiO₂ NTAs 对甲基橙的光催化和降解反应性能的重要影响, 结果充分说明了 TiO₂ 纳米管阵列可以用作降解甲基橙的有效光电极。

4.3. 光解水制氢

从 1972 年开始研究者们就已经发现了一个 TiO₂ 半导体复合材料, 它在光照和辐射的特殊条件下使它可以将水迅速分解从而迅速产生氢, 它为人们利用通过太阳能光解水来制取氢过程提供了技术理论和科学技术上的支撑。因为目前 TiO₂ 纳米管响应可见光光催化剂制备技术的不断成熟和发展, TiO₂ 纳米管阵列在该领域已经被广泛的应用于研究。Grimes 等[28]让 TiO₂ NTAs 为光电极从而实现了光分解水制取氢。TiO₂ NTAs 排列高度有序在很大程度上降低了光生电子与其他空穴的相互复合, 并且可以大幅提升其光电效率。

4.4. 气敏传感器

在人类的生活中, 如果想要准确、快速地识别各种气体, 就需要不同的气敏传感器。TiO₂ 对 CO、H₂、NO_x 等气体具有较高的灵敏性。Varghese 等[29]利用不同管状形貌的固体 TiO₂ NTAs 材料作为一种探测氢气敏传感器, 并且研究发现若探测管径越小, 灵敏度就越高, 氢气浓度从 0 升高可达到 500 mg/L, 内径为 22 nm 的 TiO₂ NTAs 的电阻大小变化可以达到 4 个点的数量级, 该材料不仅灵敏度相对较高, 而且使用工作环境温度也低。马士才[30]采用阳极氧化法利用含 F 的溶液来作为电解液, 从而制备得到 TiO₂ 纳米管阵列。并用其制成的气体传感器对丙酮气体的敏感特性进行了相对应的实验探究, 发现了经过 500℃ 于 O₂ 气氛中处理的 TiO₂ NTAs 对丙酮气体有着良好的敏感特性。在 1 mol/L HNO₃ + 1 mol/L NaOH + 0.5wt% HF 混合电解液中, 在 20 V 的电压下进行电化学阳极氧化 2 h 得到的 TiO₂ NTAs, 在温度达到

150℃时会开始对丙酮敏感, 温度在 150℃~270℃范围的时候, 随着测试温度的逐渐升高, 灵敏度也持续提高, 但是当测试温度超过 270℃后, 灵敏度便已接近饱和。

5. 结语与展望

综上可知, TiO₂ 纳米管阵列有着成本低, 化学性质稳定, 对人体和环境无害等优势, 在染料敏化太阳能电池, 催化降解有机污染物, 光解水制氢, 气敏传感器方面有着非常广阔的应用前景, 可发掘潜力巨大。阳极氧化法制备的纳米管分散性好, 阵列排列整齐, 有利于电荷传输, 在未来的纳米器件中有很好的应用前景, 但是其能隙依然较大, 光转换利用率低; 同时还存在着不利于大规模生产等问题[31]。针对 TiO₂ 纳米管阵列存在的缺陷, 通过掺杂、半导体复合、贵金属沉积等多种改性方法, 能够使其性能得到显著提升, 使得应用领域不断拓展。总的来书, 现阶段仍需要从以下几个方面加强工作:

1) 探索更便捷、高效的方法显著降低光生电子 - 空穴的复合率, 提高光催化性能;

2) 探索 TiO₂ 能带结构调控的新方法, 改善纳米管表面结构, 进一步提高其对光的吸收率和利用率, 增强催化活性;

3) 探索 TiO₂ 纳米管阵列的高温结构稳定新途径等。纳米管阵列在煅烧温度高于 700℃时, 会出现显著的结构塌陷, 因此在煅烧温度过高时如何保证其结构完整也是我们未来需要攻克的一个难题。

基金项目

感谢河南省科技厅自然科学基金项目(222102230034)的资助。

参考文献

- [1] Yuan, Z.M., Tang, R., Zhang, Y.N. and Yin, L.W. (2017) Enhanced Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Co₉S₈ Nanotube Array Counter Electrode and TiO₂/g-C₃N₄ Heterostructure Nanosheet Photoanode. *Journal of Alloys and Compounds*, **691**, 983-991. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.136>
- [2] 程凯, 宋华, 王雪芹. 规整 TiO₂ 纳米管阵列的制备及其沉积改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 1-4.
- [3] 赵春琦, 荆涛, 田景芝, 赵志远, 娄丛强, 王超. TiO₂ 纳米管阵列的制备及其应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(4): 242-246.
- [4] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. and Niihara, K. (1998) Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, **14**, 3160-3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>
- [5] 邱澜鑫, 董荣, 蔡芳共, 张勤勇. TiO₂ 纳米管阵列的阳极氧化法制备及形成机理研究进展[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(11): 1-9.
- [6] Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W., Singh, R.S., Chen, Z., et al. (2011) Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation. *Journal of Materials Research*, **16**, 3331-3334. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>
- [7] Ghicov, A., Tsuchiya, H., Macak, J.M. and Schmuki, P. (2005) Titanium Oxide Nanotubes Prepared in Phosphate Electrolytes. *Electrochemistry Communications*, **7**, 505-509. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.03.007>
- [8] Prakasam, H.E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A. (2007) A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 7235-7241. <https://doi.org/10.1021/jp070273h>
- [9] 周淑慧. 多元协同改性 TiO₂ 纳米管阵列的制备与光电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 河南工业大学, 2020.
- [10] Allam, N.K., Shankar, K. and Grimes, C.A. (2008) Photoelectrochemical and Water Photoelectrolysis Properties of Ordered TiO₂ Nanotubes Fabricated by Ti Anodization in Fluoride-Free HCl Electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 2341-2348. <https://doi.org/10.1039/b718580d>
- [11] 郑青, 周保学, 白晶, 蔡伟民, 廖俊生. TiO₂ 纳米管阵列及其应用[J]. 化学进展, 2007, 19(1): 117-122.
- [12] 武佳, 徐浩, 延卫. TiO₂ 纳米管阵列的制备改性及应用研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(z1): 188-194.
- [13] Toledo, W.D., Couto, A.B., Almeida, D. and Ferreira, N.G. (2019) Facile Synthesis of TiO₂/rGO Neatly Electrodeposited on Carbon Fiber Applied as Ternary Electrode for Supercapacitor. *Materials Research Express*, **6**, Article ID: 065040. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0928>

- [14] Wang, X.X., Ning, J.X., Xue, W., Li, J. and Zhao, J. (2016) Preparation and Capacitance Properties of Mn-Doped TiO₂ Nanotube Arrays by Anodisation of Ti-Mn Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **658**, 177-182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.204>
- [15] Peighambardoust, N.S., Khameneh Asl, S., Mohammadpour, R. and Khameneh Asl, S. (2018) Band-Gap Narrowing and Electrochemical Properties in N-Doped and Reduced Anodic TiO₂ Nanotube Arrays. *Electrochimica Acta*, **270**, 245-255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.091>
- [16] Yan, G.T., Zhang, M., Hou, J. and Yang, J. (2011) Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of N + S Co-Doped TiO₂ Nanotube Array Films under Visible Light Irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, **129**, 553-557. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.063>
- [17] 杨进. TiO₂ 纳米管阵列制备及光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- [18] Bae, E. and Choi, W. (2003) Highly Enhanced Photoreductive Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-Sensitized Metal/TiO₂ under Visible Light. *Environmental Science & Technology*, **37**, 147-152. <https://doi.org/10.1021/es025617q>
- [19] Kong, J.H., Song, C.X., Zhang, W., Xiong, Y., Wan, M. and Wang, Y. (2017) Enhanced Visible-Light-Active Photocatalytic Performances on Ag Nanoparticles Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays. *Superlattices and Microstructures*, **109**, 579-587. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.05.050>
- [20] Lv, J., Gao, H., Wang, H., Lu, X., Xu, G., Wang, D., *et al.* (2015) Controlled Deposition and Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance of Pt-Modified TiO₂ Nanotube Arrays. *Applied Surface Science*, **351**, 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.139>
- [21] Wang, Q., Sun, C., Liu, Z., Tan, X., Zheng, S., Zhang, H., *et al.* (2019) Ultrasound-Assisted Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Synthesis of Cu₂O Cubes Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays for the Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Materials Research Bulletin*, **111**, 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.11.021>
- [22] Nguyen, V.M., Li, W., Pham, V.H., Wang, L., Sheng, P., Cai, Q., *et al.* (2016) A CdS/ZnSe/ TiO₂ Nanotube Array and Its Visible Light Photocatalytic Activities. *Journal of Colloid and Interface Science*, **462**, 389-396. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.005>
- [23] Yao, Y., Sun, M., Zhang, Z., Lin, X., Gao, B., Anandan, S., *et al.* (2019) *In Situ* Synthesis of MoO₃/Ag/TiO₂ Nanotube Arrays for Enhancement of Visible-Light Photoelectrochemical Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 9348-9358. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.100>
- [24] Zhang, Y., Nie, J.T., Wang, Q., Zhang, X., Wang, Q. and Cong, Y. (2017) Synthesis of Co₃O₄/Ag/TiO₂ Nanotubes Arrays via Photo-Deposition of Ag and Modification of Co₃O₄ (311) for Enhancement of Visible-Light Photoelectrochemical Performance. *Applied Surface Science*, **427**, 1009-1018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.008>
- [25] Peighambardoust, N.S., Khameneh Asl, S., Mohammadpour, R. and Khameneh Asl, S. (2019) Improved Efficiency in Front-Side Illuminated Dye Sensitized Solar Cells Based on Free-Standing One-Dimensional TiO₂ Nanotube Array Electrodes. *Solar Energy*, **184**, 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.073>
- [26] Xie, Y.B. (2010) Photoelectrochemical Reactivity of a Hybrid Electrode Composed of Polyoxophosphotungstate Encapsulated in Titania Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, **16**, 1823-1831. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500695>
- [27] 邹继颖, 刘辉, 陈意, 李万海, 权佳惠, 李英华, 等. 金属离子掺杂 TiO₂ 光催化降解甲基橙的研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 167-170.
- [28] Mor, G.K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A. (2005) Enhanced Photo Cleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays. *Nano Letters*, **5**, 191-195. <https://doi.org/10.1021/nl048301k>
- [29] Varghese, O.K., Gong, D.W., Paulose, M., Ong, K., Dickey, E. and Grimes, C. (2003) Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure. *Advanced Materials*, **15**, 624-627. <https://doi.org/10.1002/adma.200304586>
- [30] 马士才. TiO₂ 纳米管阵列的制备及其气体敏感性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2007.
- [31] 孔德国, 张红美. TiO₂ 纳米管的制备方法[J]. 塔里木大学学报, 2010, 22(4): 96-100.