

有序 TiO₂ 纳米管阵列膜材料的研究进展

张文彦^{1,2}, 奚正平^{1,2}, 李广忠², 李亚宁², 张健², 汤慧萍^{1,2}

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘要: 综述了近年来有序 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的制备、性质及其在能源、环境、生物组织工程等领域应用的研究进展。

关键词: 钛; 阳极氧化; TiO₂; 纳米管阵列

中图分类号: T146.2⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X (2009)10-1876-05

有序 TiO₂ 纳米管阵列薄膜是近年来纳米材料研究的热点之一^[1~21]。这种材料与粉体纳米 TiO₂ 薄膜相比具有更大的比表面积和更强的吸附能力。同时, 由于 TiO₂ 纳米管结构所具有的有序阵列结构形式, 应用该材料后可以提高光生电荷的传输寿命并降低其复合几率。因此这种材料可以用于高灵敏度传感器、染料敏化太阳能电池、光解水制氢气等方面^[1,3~15]。例如在室温下 TiO₂ 纳米管阵列可以测试到 1000 μl/L 的氢气含量 (化学吸附氢气后的 TiO₂ 纳米管薄膜电导增加 8 个数量级), 这是目前所知道的对氢气最敏感材料^[2]。最近的应用研究还包括染料敏化太阳能电池。通过控制纳米管的取向性生长、排列及晶型结构等, 使得纳米管在界面间具有优异的电子渗透传输通道, 利用这类 TiO₂ 纳米管阵列薄膜组装的染料敏化太阳能电池体系在 AM1.5 条件下光电转化效率已达到 6.89%; 有序 TiO₂ 纳米管阵列薄膜还具有显著的光分解水特性, 在紫外光 (320~400 nm) 照射下, 目前报道的纳米管阵列的光电转化效率最高可达到 16.25%^[22]。此外, 纳米管阵列薄膜可形成排列整齐的有序双通孔结构, 因此还可以应用于微流体控制、分子过滤、药物输送及生物组织工程等高技术领域。本文就国内外关于 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的制备、性能及纳米管阵列应用存在的问题和最新研究进展进行综述。

1 TiO₂ 纳米管阵列制备

2001 年 Grimes 首次通过电镜观察到了纳米管阵列^[2]。在含有 F⁻ 离子的电解液中阳极氧化制备纳米管阵列一般是有 3 个步骤: (1) 电场作用下金属钛片被

氧化为二氧化钛, (2) 在 F⁻ 离子化学腐蚀作用下 TiO₂ 被溶解, (3) Ti³⁺ 离子在电场作用下从金属/氧化钛界面扩散到氧化钛/电解质界面, 形成纳米管有序阵列。图 1 所示为本课题组获得的典型纳米管阵列结构。现有的研究表明纳米管的半导体性质与其特殊的结构密切相关, 例如长度、管壁厚度、管壁粗糙度、孔直径、管与管之间的距离等。纳米管阵列的几何特征是多方面因素共同决定的, 包括阳极氧化的时间、电压、电解质的成分以及电解液的粘滞系数等等。

金属钛在含有 F⁻ 离子的水溶液中的阳极氧化反应方程如式 (1): 在阳极氧化的初始阶段, 由于电场穿透了很薄的表面氧化层, 化学溶解占主导作用。大量的腐蚀点在原氧化层表面形成, 腐蚀反应方程如式 (2) 所示:

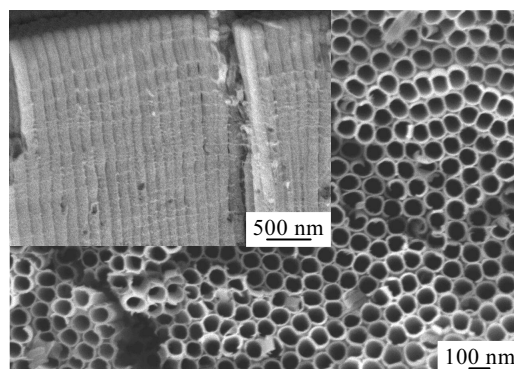
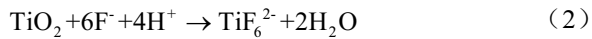


图 1 TiO₂ 纳米管阵列薄膜表面形貌
Fig.1 SEM image of TiO₂ nanotube array

收稿日期: 2008-10-19

基金项目: 2007 年度“西部之光”人才培养计划; 粉末冶金国家重点实验室开放基金; 国家自然科学基金青年基金 (50902115)

作者简介: 张文彦, 男, 1978 年生, 博士生, 工程师, 西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86264926, E-mail: nano@c-nin.com



随后, 腐蚀点逐渐变大, 孔密度也增加, 直到所有微孔有序地大面积分布在表层。由于反应式 (1)、(2) 的连续发生, 使得氧化物层 (孔底部的阻挡层) 向内移动, 这样孔就跟着往里生长。Ti⁴⁺ 离子从金属迁移到氧化物层, 然后被溶解到 HF 酸溶液中。由于氧化物在金属/氧化物界面的生长速率会和氧化物被电解液腐蚀溶解的速率发生平衡, 因此阻挡层的厚度往往保持不变。而孔与孔之间的小腐蚀点也会逐渐腐蚀下去, 最终导致孔的分离和纳米管的形成。

最近, Schmuki^[22~25] 等以贫水有机溶液为电解液, 通过溶解固体氟化物 (如 NH₄F、KF) 提供 F⁻ 离子, 获得了长达 300 μm 的超长纳米管阵列。他们的研究还发现, 电解质阳离子强烈地影响着纳米管的生长速度以及纳米管的长度。随着阳离子的增加, 纳米管的长度以及管曲率都会增加。例如, 在相同的条件下, 溶液中含有四丁基铵离子可以获得达到 134 μm 长的纳米管, 而相比较没有四丁基铵离子时, 纳米管长度在 3 μm 左右。其生长特征的区别主要在于四价铵离子对 H⁺ 离子腐蚀行为的抑制作用, 降低了二氧化钛纳米管的腐蚀速率。

2 TiO₂ 纳米管阵列的结构与性能

纳米管的尺寸效应、结构效应、光电特性及氢气敏感性都与纳米管的结构密切相关。例如前面提到的纳米管长度、管壁厚度、粗糙度均与性能密切相关。纳米管的管壁越粗糙, 比表面积越大, 管壁表面的光活性点也就越多。光电转化研究表明, 管壁上的微颗粒, 可以为光生空穴提供进入点。西北有色金属研究院纳米材料研究中心在提高管壁粗糙度的研究中, 首次发现将 TiCu_{3.5} 合金放入乙二醇有机电解液中, 50 V 电压下阳极氧化可以形成高粗糙度的纳米管壁, 如图 2 所示。分析发现, pH 值较小时, 化学腐蚀作用非常明显, 纳米管表层、管壁往往很干净光滑, 粗糙度很小。粘度系数较大的有机电解液中, 从基底腐蚀出来的金属阳离子需要很长的时间才能从纳米管管底迁移上来。在迁移的过程中, 部分阳离子会参加纳米管的自组装过程, 或者被管壁吸附。因此, 这样获得的纳米管就比普通的水性电解液中制备的纳米管更长, 管壁也更加粗糙。

纳米管的管壁厚度也是影响纳米管阵列性能的重要参数。具体而言, 管壁越厚, 纳米管对光生电子与空穴的分离效果越好。由于纳米管的氢气敏感性主要来自管壁对氢气的化学吸附引发的电阻变化。因此, 当纳米管阵列作为一种氢气传感器时, 薄管壁纳米管

的效果十分明显。以纳米管的半壁厚为氢敏特性的衡量参数, 当纳米管半壁厚大于管壁间的空间电核层厚

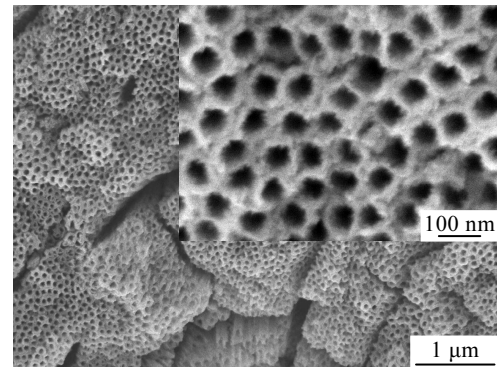


图 2 钛合金表面制备的高粗糙度纳米管阵列结构

Fig.2 SEM image of highly rough surface nanotube array

度时, 材料的氢敏性较差; 当管壁半厚度小于空间电核层厚度时, 气敏性能非常显著。R. Hahn^[17] 的研究显示, 纳米管管壁厚度在 13 nm 附近时, 氢气敏感性最优。

3 TiO₂ 纳米管阵列掺杂

染料敏化太阳能电池、光解水制氢气等是 TiO₂ 纳米管阵列薄膜未来最重要的应用领域。但是, 只有当 TiO₂ 纳米管在可见光激发下产生光生电子与空穴时, 才有望用于洁净太阳能领域。因此, 要实现其对可见光吸收, 必须对 TiO₂ 纳米管阵列进行掺杂改性研究, 其技术关键在于有效掺杂元素的选择及定量掺杂工艺的探索。对于 TiO₂ 纳米管阵列的掺杂, 有两种方法, 一是对制备好的 TiO₂ 纳米管阵列掺杂^[26~29], 二是电化学法自组装制备过程中掺杂^[30~37]。

Khan 等^[26] 以带有 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的钛片为样品, 放到丙烷、丁烷和氧气的混合气体燃烧火焰上退火, 焰火温度在 850 °C 左右, 处理后发现薄膜有两个可见光吸收峰, 一个在 414~440 nm, 另一个峰的起始吸收光波长为 535 nm, 该峰对应的半导体禁带宽为 2.32 eV。XPS 实验说明通过烷类气体火焰退火实现了对 TiO₂ 纳米管阵列薄膜碳掺杂。2006 年 Macak 等^[27] 把 TiO₂ 纳米管阵列薄膜放入管式炉中, 在不同的温度条件下 (300~600 °C) 通入纯氮气退火处理。光化学、XPS 和 XRD 表明通过这种方法成功的实现了对纳米管阵列薄膜的 N 掺杂。掺杂量与纳米管在氮气退火处理的时间、温度相关, 氮在纳米管阵列薄膜中的存在形式有两种, 一是化学吸附型的 N₂, 另外一些氮取代了纳米管阵列薄膜中氧的位置, 形成了 TiO_{2-x}N_x 物质。550 °C 氮气中退火处理后, 纳米管阵列薄膜在 450 nm

波长的可见光激发下光生电流密度最大。2005 年 S. Chen 等人通过气相沉积法在 TiO_2 纳米管阵列薄膜表面制得 CdS 纳米颗粒 (粒度 10~20 nm) 的覆盖层。这种 CdS- TiO_2 阵列光电极的能带为 2.53 eV^[28]。

硼是二氧化钛掺杂改性的有效元素, Grimes 等 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-HNO}_3\text{-HF}$ 电解液采用硼酸为电解液, 对钛箔实现了纳米管阵列的硼掺杂。最初的研究中, 纳米管阵列薄膜生长在钛箔、钛板表面, 另外, 还可以在磁控溅射于不同基体上的钛膜表面获得阳极氧化。随着研究的深入, 人们发现通过对钛合金 TiM (M 如 Fe、Nb、Zr 等) 阳极氧化, 在制备 TiO_2 纳米管阵列薄膜的同时, 可以成功实现金属离子 M 对 TiO_2 纳米管的掺杂, 获得 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 纳米管阵列薄膜。例如, 2007 年, 美国宾西法尼亚大学 A. Grimes 教授研究小组^[30]在离子溅射方法制备的 TiFe 膜表面上采用阳极氧化法成功制备了 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 纳米管阵列, 被 Fe 掺杂后, 纳米管阵列薄膜对波长在 400~600 nm 范围的光有明显的吸收效应, 特别是 Fe 掺杂量在 6.6% (质量分数) 的合金薄膜阳极氧化获得的纳米管光电转化效率最高。研究发现, 一方面在 TiO_2 纳米管阵列中掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 使得半导体的禁带宽度变窄, 另一方面 TiO_2 又克服了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电子-空穴复合率高的缺点, 从而使得其光电转换效率明显高于纯 Ti 表面制备的 TiO_2 纳米管阵列, 该研究成果引起了科研工作者的广泛关注。这些研究结果表明, 在纳米管阵列生长过程中, 直接对纳米管进行掺杂、复合改性是切实可行的, 尤其是对钛合金阳极氧化实现纳米管有序阵列改性的研究, 对其优异物理化学性能的体现及应用有重大意义。

基于钛合金阳极氧化制备纳米管阵列研究的另一个热点是对纳米管结构的调控与优化。X. J. Feng 等^[32]采用阳极氧化法在 Ti-45Nb 合金表面制备纳米管。FESEM 表征发现, 所获得的纳米管有两种直径尺度, 分别为 300~350 nm 和 120~150 nm, 同时获得的两种不同直径纳米管阵列呈现出交错并存的现象。Schumki 等^[33~38]报道了采用阳极氧化法在 Ti-6Al-4V 和 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金表面制备纳米管阵列薄膜, 通过 SEM 和 EDS 表征发现合金元素掺杂纳米管后对纳米管结构也有明显的影响, 例如在同一个平面上存在多种管壁厚度的纳米管。本课题组通过阳极氧化西北有色金属研究院研制的 TLM (Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn) 生物医用钛合金掺杂制备了 TiO_2 纳米管阵列薄膜的实验中首次获得了一种同轴双纳米管阵列结构, 该薄膜的比表面积是一般纳米管阵列薄膜的 1.5~1.8 倍。对纳米管阵列薄膜的 XRD 研究发现, 这些薄膜中完全是 TiO_2 相, 没有发现 Nb、Zr 或其它合金成分元素

的氧化物, 这与前面提到的复合型金属氧化物纳米管完全不同。因此不难发现, 通过合金阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管有序阵列, 往往出现两种形态的合金元素 (钛元素除外) 存在形式: 金属氧化物复合型纳米管阵列和掺杂型 TiO_2 纳米管阵列。

总体而言, 对钛合金的阳极氧化制备纳米管阵列薄膜的研究是近期的一大热点。首先是通过合金元素对纳米管的掺杂, 使得纳米管阵列薄膜的光电转化性能发生变化, 特别是实现了纳米管阵列对可见光的吸收和响应。例如, TiFe 合金阳极氧化获得的 Ti-Fe-O 氧化物纳米管阵列结构。其次是通过合金元素对纳米管的掺杂, 使得纳米管的结构发生变化。例如 TiNb 合金表面获得的 Ti-Nb-O 双尺度纳米管阵列薄膜、TiCu 合金表面获得的高粗糙度纳米管薄膜材料等等。上述工作均取得了重要的研究进展, 然而, 目前对钛合金阳极氧化制备纳米管阵列薄膜过程中, 金属离子 M 的掺杂行为、掺杂过程以及掺杂元素、数量对纳米管阵列薄膜结构的影响等问题有待系统研究。这些问题也将是今后 TiO_2 纳米管阵列薄膜研究领域发展的重要方向。

此外, 通过贵金属与纳米管阵列的复合来获得高效光催化的研究思路也日益受到重视。2007 年, P. Schmuki^[39]等人在 TiO_2 纳米管阵列上沉积 Ag 纳米颗粒, 纳米粒子的直径在 10 nm 以内。这种银/ TiO_2 纳米管有序阵列结构对可见光具有非常明显的光致变色反应, 而且纳米管阵列的长度对材料的光反应有非常明显的影响。他们还将其作为光栅来研究其性能, 光学照片和反射频谱显示载 Ag 的 TiO_2 纳米管阵列的光栅效应远强于载 Ag 的紧密 TiO_2 层。P. Schmuki 等人还采用光照激发还原的方法在 TiO_2 纳米管阵列上沉积 Au 纳米颗粒, 且 Au 纳米颗粒的粒度在 3 nm 时氧被还原的电催化性能最好。M. Alam Khan 以及 Teruhisa Ohno 的研究小组均在 TiO_2 纳米管有序阵列上沉积 Pt 纳米粒子, 并研究了其光催化性能。

4 TiO_2 纳米管阵列薄膜的应用研究

TiO_2 纳米管阵列薄膜是目前所知的对氢气最敏感的材料。Grimes 等^[1]用 1 μm 长、管径在 20 nm 的 TiO_2 纳米管阵列为气敏元件, 以 Pt 为电极测试由 H_2 引起的半导体 TiO_2 纳米管阵列电阻变化率。研究表明, 纳米管阵列对 1000 $\mu\text{l/L}$ 的 H_2 有显著的敏感性。同时它对一氧化碳、甲烷也有一定的敏感度。

TiO_2 纳米管阵列高的氢敏感性主要来自氧空位, 首先氢气被化学吸附在纳米管表面, 氢活化表现在在纳米管管壁上没有分解的氢元素会和表面的 O 形成 OH

键, 同时, 电子迁移到了 TiO₂ 的导带并在纳米管管壁上形成电子富集区域, 引起纳米管的电阻急剧下降。研究发现, 纳米管的氢气敏感特性并不仅仅来自于纳米管的大的比表面积, 而且与其孔径大小、壁厚、长度以及管与管之间的连接点都有重要的关系。例如, 纳米管壁的厚度在 13 nm 左右时, 纳米管阵列呈现出的氢敏特性最好。近来科研工作者们正设法通过在管壁中掺杂其它金属氧化物的方法, 进一步降低气体(主要是氢气)与纳米管的反应时间, 从而提高纳米管的气敏特性。

有序 TiO₂ 纳米管阵列薄膜具有优越的光电转换及光催化半导体性能, 与 TiO₂ 纳米粉体相比具有更大的比表面积和更强的吸附能力。纳米管阵列结构还具有良好的光散射效应而呈现出其对光子极高的捕获效率, 并且, 有序结构为光生电子提供了传输通道并极大地延长了光生电子的寿命。因此, 能被可见光激发的氧化物纳米管阵列薄膜有望成为未来太阳能电池、光解水制氢等清洁能源领域应用的最有效能源转化材料之一。

在紫外光的照射下, TiO₂ 纳米管呈现出显著的光电效率和光分解水制备氢气的速率。这一方面是由于纳米管有和水分子接触的大比表面积, 另一方面是纳米管为生成的氢气提供了传输的通道。如前所述, 纳米管阵列结构具有良好的光散射效应而呈现出其对光子极高的捕获效率, 因此有序 TiO₂ 纳米管阵列薄膜在光解水制氢领域研究前景广阔。但宽带隙使得它不能捕获大量的太阳光中的其他光子, 未来制备与其它氧化物复合的纳米管阵列将是这个领域最具有前景的研究方向。

此外, 以金属 Ti 及 TiNi 形状记忆合金为代表的医用钛合金以其良好的耐蚀性、较好的综合力学性能和合适的弹性模量等特点, 已成为广泛应用的生物植入材料之一^[40-44]。C. Ketul 等^[41]在医用钛合金表面成功的制备出 TiO₂ 纳米管阵列薄膜, 这种有序纳米结构有助于成骨细胞在医用植入材料表面的生长、黏附和繁殖。

5 结 语

总之, 最近的努力使得 TiO₂ 纳米管阵列薄膜研究取得了卓有成效的进展。这种材料在高灵敏度气体传感器、染料敏化太阳能电池、光解水制氢气及生物医疗组织工程等方面呈现出重要的应用前景。鉴于节能环保等领域对高性能纳米材料的重大需求, TiO₂ 纳米管阵列薄膜将引起越来越多的材料研究工作者的关注^[44]。未来几年中, 与之相关的研究将集中在以下几

个方面: (1) 制备更长的高质量透明纳米管阵列薄膜; (2) 长度在几个微米具有异质结的太阳能电池;

(3) 开发具有可见光吸收能力, 同时保持良好的电子传输性能的光电转化能源材料。如其它金属氧化物掺杂的纳米管阵列薄膜; (4) 实用型高灵敏度氢气传感材料, 以及甲烷、一氧化碳气敏纳米管阵列薄膜的开发等。

参考文献 References

- [1] Grimes C A. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17: 1457
- [2] Gopal K Mor. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2006, 90: 2012
- [3] Fathy M Bayoumi, Badr G Ateya. *Electrochemistry Communications*[J], 2006, 8: 38
- [4] Robert Hahn, Andrei Ghicov. *Nanotechnology*[J], 2007, 18: 105 604
- [5] Hahn R, Stergiopoulos T, Macak J M. *Physica Status Solidi (RRL)*[J], 2007, 4: 135
- [6] Balaur E, Macak J M, Taveira L *et al. Electrochem Commun*[J], 2005, 7: 1066
- [7] Macak J M, Zlamal M, Krysa J *et al. Small*[J], 2007, 3(2): 300
- [8] Funk S, Hokkanen B, Burghaus U. *Nano Letters*[J], 2007, 19: 1091
- [9] Bauer S, Kleber S, Schmuki P. *Electrochem Commu*[J], 2006, 8: 13
- [10] Macak J M, Barczuk P J, Tsuchiya H *et al. Electrochem Commun*[J], 2005, 7: 1417
- [11] Li Hongyi(李洪义), Bai Xindeng(白新德). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1257
- [12] Guo Mengshi(郭孟狮), Yang Jinhua(杨靖华), Zhou Xinyan(周心艳). *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(11): 108
- [13] Zhen Qing(郑青), Zhou Baoxue(周保学). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2009, 19(1): 117
- [14] Tao Haijun(陶海军), Tao Jie(陶杰). *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*(南京航空航天大学学报)[J], 2005, 5: 597
- [15] Fathy M Bayoumi. *Electrochemistry Communications*[J], 2006(8): 38
- [16] Wilaiwan Chanmanee, Apichon Watcharenwong. *Electrochemistry Communications*[J], 2007(9): 2145
- [17] Hahn R, Macak J M, Schmuki P. *Phys Stat Sol*[J], 2007(4): 135
- [18] Chuanmin Ruan, Maggie Paulose, Craig A Grimes. *Solar*

- Energy Materials & Solar Cells*[J], 2006, 90: 1283
- [19] Hiroaki Tsuchiya, Jan M Macak, Luciano Taveira *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2005(7): 576
- [20] Gopal K Mor, Karthik Shankar, Maggie Paulose *et al.* *Nano Letters*[J], 2005(1): 191
- [21] Maggie Paulose, Gopal K Mor, Karthik Shankar *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2006, 178: 8
- [22] Karthik Shankar, Grimes C A *et al.* *Nanotechnology*[J], 2007, 28: 65707
- [23] Macak J M, Schmidt-Stein F, Schmuki P. *Electrochem Commun*[J], 2007, 9(7): 1783
- [24] Hiroaki Tsuchiya, Steffen Berger, Macak Jan M *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9: 2397
- [25] Maggie Paulose, Craig A Grimes *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110: 16179
- [26] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*[J], 2002, 297: 2243
- [27] Vitiello R, Macak M J, Schmuki P. *Electrochemistry Communications*[J], 2006, 8: 544
- [28] Chen S, Paulose M, Kouzoudis D *et al.* *Photochem Photobiol* [J], 2006, 177: 177
- [29] Varghese O K, Gong D, Paulose M *et al.* *Sensor Actuat B*[J], 2003, 93 (1~3): 338
- [30] Gopal K Mor, Haripriya E Prakasam, Grimes A *et al.* *Nano Letters*[J], 2007, 8: 2356
- [31] Andrei Ghicov, Bernd Schmidt, Julia Kunze *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2007, 433: 323
- [32] Feng Xinjian, Macak Jan M, Schmuki Patrik. *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9: 2403
- [33] Yasuda Kouji, Schmuki Patrik. *Adv Mater*[J], 2007(19): 1757
- [34] Macak Jan M, Gong Bin G, Hueppe Michael *et al.* *Adv Mater*[J], 2007(19): 3027
- [35] Anita Trenczek Zaja, Radecka Marta, Rekas Mieczys. *Physica B*[J], 2007, 399: 5
- [36] Tsuchiya Hiroaki, Schmuki Patrik. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 52: 94
- [37] Tsuchiya Hiroaki, Berger Steffen, Macak Jan M *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2007(9): 2397
- [38] Wang Mei, Jun Dao. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2005, 178: 1996
- [39] Paramasivam I, Macak J M, Ghicov A, Schmuki P *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2007, 445: 233
- [40] Seunghan Oh, Sungho Jin. *Materials Science and Engineering C*[J], 2006(26): 1301
- [41] Ketul C Popat, Craig A Grimes *et al.* *Biomaterials*[J], 2007, 28: 4880
- [42] Popat K C, Grimes C A, Desai T A. *Biomaterials*[J], 2007, 28: 3188
- [43] Zhang W Y, Li Guangzhong, Xi Zhengping *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2007, (S17): 692
- [44] Xu Jinwei, Jia Caihong, Zhang W F. *Electrochimica Acta*[J], 2007(52): 8044

Review on Synthesis and Application of Ordered TiO₂ Nanotube Array Films

Zhang Wenyan^{1,2}, Xi Zhengping^{1,2}, Li Guangzhong², Li Yanning², Zhang Jian^{1,2}, Tang Huiping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. State Key Laboratory of Porous Metal Material, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Research progress of fabrication, properties and applications on the energy, circumstance and biomaterials of highly ordered TiO₂ nanotube array films made by anodic oxidation of titanium in fluoride-based electrolytes were overviewed.

Key words: titanium; anodization; TiO₂; nanotube array

Biography: Zhang Wenyan, Candidate for Ph. D., Engineer, State Key Laboratory of Porous Metal Material, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86264926, E-mail: nano@c-nin.com