

# 热处理工艺对 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列结构及其光电性能的影响

金 冲, 张卫国, 姚素薇, 王宏智

(天津大学 化工学院, 杉山表面技术研究室, 天津 300072)

**摘 要:** 通过阳极氧化法在钛箔上制备了  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列, 在不同热处理工艺下使其晶化. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的形貌和结构进行了表征. 结果表明, 阳极氧化法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管经 450~750℃ 热处理后为纳米晶结构, 平均晶粒尺寸随退火温度升高而增大, 相同温度下氮气气氛中热处理的  $\text{TiO}_2$  平均晶粒尺寸小于空气气氛中热处理的  $\text{TiO}_2$ . 氮气气氛下退火可拓宽  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿型 (Anatase) 向金红石型 (Rutile) 结构转变的热处理温度范围, 650℃ 以上退火处理后,  $\text{TiO}_2$  纳米管中掺杂有少量的氮. 光照开路电位测试和稳态极化曲线测试结果表明, 在氮气气氛中、经 650℃ 退火处理 2 h 制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极光电响应性能最佳, 此时  $\text{TiO}_2$  为锐钛矿型和金红石型的混晶结构.

**关 键 词:**  $\text{TiO}_2$  纳米管; 退火; 晶体结构; 光电响应

中图分类号: O649

文献标识码: A

## Effect of Heat-treatment Process on the Structure and Photoelectric Performance of $\text{TiO}_2$ Nanotube Arrays

JIN Chong, ZHANG Wei-Guo, YAO Su-Wei, WANG Hong-Zhi

(Sugiyama Laboratory of Surface Technology, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were made on the titanium foil by the method of anodic oxidation, and then crystallized by different heat-treatment processes. The morphology and structure of the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were characterized by SEM and XRD. The results showed that the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays prepared by anodic oxidation and annealed at the temperature range of 450–750℃ were nanocrystalline structure, and the average measurement of the crystal particle grew with the increasing of the annealing temperature. The average crystal size of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays annealed in the nitrogen atmosphere is smaller than that annealed in the air atmosphere at the same temperature. Annealing in the nitrogen atmosphere can widen the limit of the transformation temperature from Anatase to Rutile. Annealed above 650℃, the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays can be doped into a small amount of nitrogen. The results of light open-circuit potential tests and the steady-state polarization curves tests show that the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays electrode has the best photoelectric response properties after being annealed in the nitrogen atmosphere at 650℃ for 2 h. The arrays have mixed crystal structure of Anatase and Rutile.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  nanotubes; anneal; crystal structure; photoelectric response

$\text{TiO}_2$  是一种多晶型半导体化合物, 在自然界中有三种结晶形态: 金红石型 (Rutile)、锐钛矿型

(Anatase) 和板钛矿型 (Brookite). 纳米  $\text{TiO}_2$  由于具有很强的紫外吸收能力, 较好的热稳定性、化学稳定

收稿日期: 2011-06-16; 收到修改稿日期: 2011-07-26

基金项目: 天津市自然科学基金 (11JCYBJC01900, 033602411)

Natural Science Foundation of Tianjin (11JCYBJC01900, 033602411)

作者简介: 金 冲 (1987–), 男, 硕士研究生. E-mail: jinchong387@tju.edu.cn

通讯作者: 王宏智, 副教授. E-mail: wanghz@tju.edu.cn

性,优良的光学、电学特性,无毒无害、价廉等优点,在催化剂载体、紫外线吸收剂、高效光敏催化剂、水污染防治及半导体元件等领域有着广阔的应用前景,纳米TiO<sub>2</sub>的制备和应用一直是国内外研究的热点<sup>[1-3]</sup>。但是,纳米TiO<sub>2</sub>的光生电子-空穴对复合几率较高、锐钛矿型TiO<sub>2</sub>对太阳光的利用率低等问题阻碍了纳米TiO<sub>2</sub>的推广应用。近年来,各国科技工作者一直致力于探索新的制备方法并对纳米TiO<sub>2</sub>进行改性,以期提高纳米TiO<sub>2</sub>的光电性能<sup>[4-5]</sup>。

TiO<sub>2</sub>纳米管的光电响应性能取决于其晶体结构,通过热处理工艺可改变TiO<sub>2</sub>纳米管的晶型结构<sup>[6-7]</sup>,进而可改变TiO<sub>2</sub>纳米管的光电性能。本工作通过阳极氧化法在钛箔上制备了TiO<sub>2</sub>纳米管阵列,然后在不同的热处理工艺下使其晶化,对TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的形貌和结构进行了表征,测试了TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光电性能,考察了热处理温度和气氛对电极结构和光电响应性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 TiO<sub>2</sub>纳米管的制备

(1)阳极氧化。将0.1 mm厚,1 cm×5 cm大小的钛箔依次经机械抛光、丙酮除油(超声场下)、化学抛光处理后,用去离子水冲洗,风干后封装作为阳极,置于0.8wt% HF电解液中,以铂网作对电极,极间距保持在5 cm,开启磁力搅拌,在20 V直流电压下氧化30 min后将样品取出,用去离子水冲洗后烘干。

(2)热处理。采用武汉工业电炉厂生产的ZRJ3-18-12型管式程序控温电阻炉对TiO<sub>2</sub>纳米管进行热处理,自动升温至所需温度,恒温2 h,随炉冷却后取出,根据退火气氛需要确定是否通入氮气。

### 1.2 TiO<sub>2</sub>纳米管的表征

采用捷克TESCAN公司VEGA TS-5130SB型扫描电子显微镜(SEM)观察电极表面形貌和阵列厚度,电子束光源为钨灯,电压为10~30 kV。利用日本理学Rigaku D型X射线衍射仪(XRD)测试阵列晶体结构,衍射仪为Cu靶K $\alpha$ 辐射,管电压40 kV,管电流200 mA,扫描范围10°~90°,扫描速度8°/min,时间常数Tc为0.15s。采用Scherrer公式<sup>[8]</sup>计算TiO<sub>2</sub>的平均晶粒尺寸: $D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$ ,式中D为样品的平均晶粒尺寸(nm), $\lambda$ 为X射线波长(0.1541 nm), $\beta$ 为衍射峰半高宽度(rad), $\theta$ 为衍射角(°)。TiO<sub>2</sub>晶体结构中金红石相所占比例( $X_R$ )利用Spurr-Myers公式<sup>[9]</sup>计算: $X_R=(1+0.8I_A/I_R)^{-1}$ ,式中 $I_A$ 为锐钛矿TiO<sub>2</sub>(101)晶面衍射峰的强度, $I_R$ 为金红石相TiO<sub>2</sub>(110)晶面衍射

峰的强度。

### 1.3 光电响应性能测试

光电性能测试均在带石英窗口的三电极体系中进行,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列作为工作电极(面积为1 cm<sup>2</sup>),大面积Pt网为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,文中所述电位均相对于此参比电极。支持电解质为0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,全部溶液均用分析纯化学试剂和去离子水配制。采用上海辰华公司CHI660B型电化学工作站测试电极的开路光电电压曲线( $V_{oc}-t$ )、稳态极化曲线,光源为8 W紫外灯(365 nm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的形貌

图1为阳极氧化法制备的钛基TiO<sub>2</sub>纳米管阵列表面和断面SEM照片,可以看出,钛箔表面形成排列整齐彼此独立的TiO<sub>2</sub>管状阵列结构,管内径约90 nm,管壁厚约15 nm,管长约500 nm。

### 2.2 热处理对TiO<sub>2</sub>纳米管阵列晶体结构的影响

图2为空气气氛下不同温度退火处理2 h后,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的XRD图谱。与标准谱图对照可知,经450℃退火处理后,在25.32°、38.28°和62.89°位置出现了锐钛矿型TiO<sub>2</sub>(101)、(112)和(204)晶面的特征衍射峰,且峰形尖锐(图2a),表明TiO<sub>2</sub>已经由无定型结构转变为锐钛矿型结构,且结晶良好;经550℃退火处理后,锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的(101)晶面衍射峰减弱,在27.38°出现了金红石型TiO<sub>2</sub>(110)晶面的衍射峰(图2b),表明经550℃退火处理后,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列中已有小部分锐钛矿型结构转变为金红石型结构;继续升温至650℃,锐钛矿型的衍射峰已经变得很弱,金红石型(110)晶面的衍射峰继续增强,同时在43.93°、54.22°和82.16°新增三个衍射峰,分别对应于金红石型TiO<sub>2</sub>的(210)、(211)和(321)晶面(图2c),表明金红石型结构TiO<sub>2</sub>所占比例增大,结晶更加完整,此时,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的结构为金

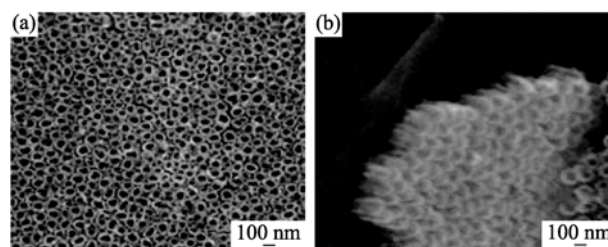


图1 钛基TiO<sub>2</sub>纳米管阵列表面(a)和断面(b)的SEM照片  
Fig. 1 Surface(a) and cross-section(b) SEM images of Ti-based TiO<sub>2</sub> nanotube arrays

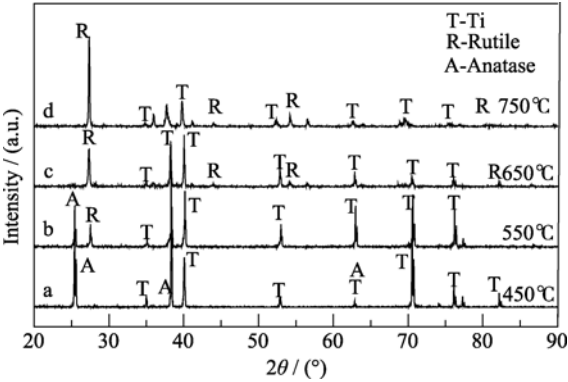


图 2 空气气氛下不同温度退火处理后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays annealed in air at different temperatures

红石型和锐钛矿型的混晶结构; 当温度升高至 750℃ 时, 锐钛矿结构的衍射峰完全消失, 金红石型结构的衍射峰进一步增强且更加尖锐(图 2d), 表明样品已完全转变为金红石型结构。

图 3 为氮气气氛中不同温度退火处理后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 450℃ 退火处理后, 在 2θ 为 25.30° 出现了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>(101) 晶面的特征衍射峰, 但峰强较弱(图 3e), 说明此时 TiO<sub>2</sub> 仍以无定型结构占主导; 经 550℃ 退火处理后, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>(101) 晶面的特征衍射峰明显增强, 并在 36.05° 和 54.27° 分别出现了金红石型 TiO<sub>2</sub>(101) 和 (211) 面的衍射峰(图 3f), 表明纳米管阵列中大部分无定型 TiO<sub>2</sub> 晶化成锐钛矿型结构, 同时锐钛矿型结构向金红石型结构的转变也在进行。经过 650℃ 退火后, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰强度减弱, 金红石型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰增强, 并在 42.78° 出现一微弱衍射峰(图 3g), 对照标准图谱, 与 TiN 的(200)晶面相吻合, 这是由于在高温下, 吸附在阵列表面的氮气发生了少量解离, 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格并取代了部分氧原子形成了 Ti-N 键<sup>[10]</sup>。继续升温到 750℃ 退火后, 锐钛矿型

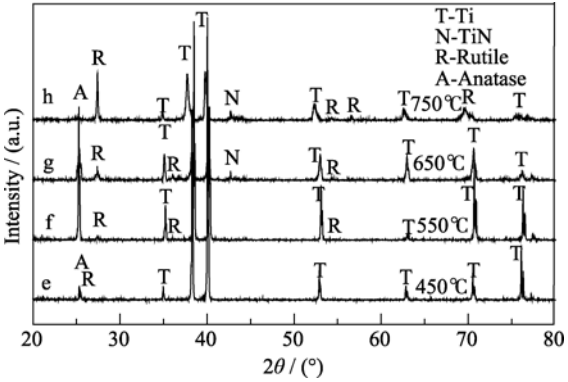


图 3 氮气气氛下不同温度退火处理后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays annealed in N<sub>2</sub> atmosphere at different temperatures

TiO<sub>2</sub> 的衍射峰进一步减弱, 金红石型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰继续增强, 并在 56.54°、62.63°、69.64° 出现了三个金红石型衍射峰, TiN(200) 面的衍射峰也得到了加强(图 3h)。

为了深入研究 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的晶粒尺寸、相组成与退火温度的关系, 利用 Scherrer 公式和 Spurr-Myers 公式分别计算了样品中的平均晶粒尺寸和金红石型结构所占的比例, 数据见表 1。

由图 2、图 3 及表 1 可知, 未经退火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列为无定型结构, 经 450~750℃ 退火处理后纳米管阵列均为纳米晶结构。450℃ 时, TiO<sub>2</sub> 纳米管均开始由无定型结构向锐钛矿型结构转变, 氮气气氛下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管平均晶粒尺寸为 14.9 nm, 小于空气气氛下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管平均晶粒尺寸 (15.6 nm), 而且有少量的金红石相出现, 表明氮气气氛下退火可以降低锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 向金红石型转变的温度下限。退火温度升高至 550℃ 后, 两种气氛下退火的 TiO<sub>2</sub> 均由锐钛矿型结构向金红石型结构转变, 随着退火温度升高, 金红石型结构的比例不断增加, 平均晶粒尺寸也在不断增大。当退火温

表 1 不同退火条件下 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的平均晶粒尺寸和相组成  
Table 1 Average grain size and phase composition of the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays calain under different conditions

Sample	Calcination temperature / °C	Crystallite size of anatase / nm	Crystallite size of rutile / nm	Rutile by XRD / %
a	450	15.6	—	0
b	550	17.2	23.3	24.25
c	650	18.2	28.2	47.70
d	750	—	32.3	100
e	450	14.9	19.8	2.12
f	550	16.3	21.6	21.39
g	650	17.6	23.5	29.53
h	750	25.1	28.0	95.33

度升高至 750℃后, 空气气氛下退火的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列中锐钛矿型结构基本消失, 完全转变为金红石型结构; 而氮气气氛下退火的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列中仍有少量的锐钛矿型结构存在, 即氮气气氛下退火可以提高锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 向金红石型结构转变的温度上限.

引起这一现象的原因在于氮气气氛中焙烧样品, 氧缺失使得纳米管管壁中产生了许多氧空位, 引起管壁中的质量转移<sup>[11]</sup>, 造成了纳米管的体积变化. 决定锐钛矿相向金红石相相变的主要因素是锐钛矿相晶核的生长, 只有当锐钛矿相晶核生长到一定尺寸, 才会发生向金红石相的相变. 而氧空位的存在正好有利于锐钛矿晶核的生长, 因此在氮气气氛中退火可以降低锐钛矿型向金红石型的转变温度下限<sup>[12-13]</sup>, 当热处理温度高于 550℃时, 部分氧空位中掺杂进少量氮元素, 影响了相变的过程, 因此在氮气气氛中退火可以提高锐钛矿型向金红石型的转变温度上限.

2.3 热处理对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光电响应性能的影响

2.3.1 光照开路电位

光照时, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列中产生的光生电子和光生空穴迅速分离, 扩散至电极/溶液界面形成双电层, 产生开路电位, 反映出光生载流子迁移到薄膜表面电荷的多少, 可以作为衡量半导体电极氧化还原能力的标准<sup>[14]</sup>. 光生开路电压可根据公式:

$$V_{oc} = |V_{light} - V_{dark}|$$

进行计算. 其中  $V_{oc}$  为光生开路电位差,  $V_{light}$  为光照下开路电位,  $V_{dark}$  为暗态下开路电位.

图 4、图 5 分别为不同气氛下处理后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极光照开路电位, 各电极的光生开路电压  $V_{oc}$  列于表 2. 测试结果表明, 随着退火温度的升高, TiO<sub>2</sub> 纳米管电极光照开路电压先增大后减小; 相同退火温度下, 氮气气氛中热处理后的电极光生开路电位大于在空气气氛中热处理电极的; 在氮气中, 650℃处理后电极的光生开路电压达到最大(330 mV), 此条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极为锐钛矿型和金红石型的混晶结构. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的光电转换性能很大程度上取决于光生电子-空穴的复合率, 混晶结构中两种晶型 TiO<sub>2</sub> 的能带结构不同, 两者发生交迭, 光生电子会从金红石相向锐钛矿相迁移, 而空穴则从锐钛矿相向金红石相迁移, 有效抑制了各自光生电子-空穴的复合, 促进了光生电子、空穴电荷分离<sup>[15-16]</sup>, 因而混晶型 TiO<sub>2</sub> 的光电转换性能优于单纯的锐钛矿型或金红石型 TiO<sub>2</sub>.

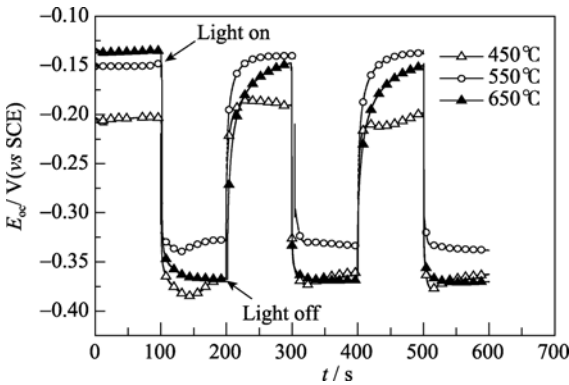


图 4 空气气氛中不同温度退火后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的光照开路电位

Fig. 4 Open-circuit potential of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes annealed in air

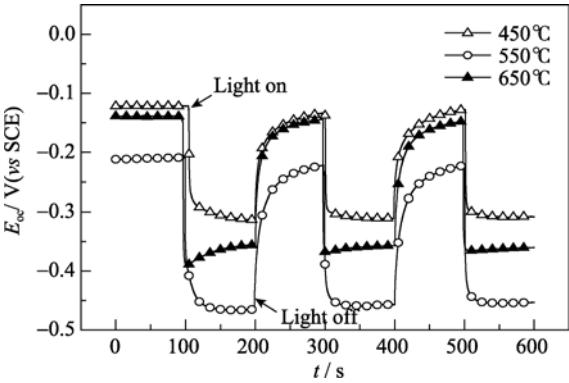


图 5 氮气气氛中不同温度退火后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的光照开路电位

Fig. 5 Open-circuit potential of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes annealed in N<sub>2</sub> atmosphere

表 2 不同退火条件下 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的光照开路电位  
Table 2 Open-circuit potentials of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes annealed in different conditions

Heat temperature	$V_{oc} =  V_{light} - V_{dark}  / \text{mV}$	
	N <sub>2</sub>	Air
450℃	180	150
550℃	240	220
650℃	330	180
750℃	230	120

2.3.2 稳态极化曲线

图 6 为不同气氛下 650℃退火处理后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极暗态与光照下的稳态极化曲线. 由图中可以看出, 氮气中 650℃退火处理后电极的电流值明显大于空气中退火处理后的电极, 表现出良好的半导体  $I-V$  非对称特性, 即在负向偏压下电流增长缓慢, 而施加正向偏压时电流随电压增大而增加. 同时可以看出, 暗态下电极电流随电压的增大变化

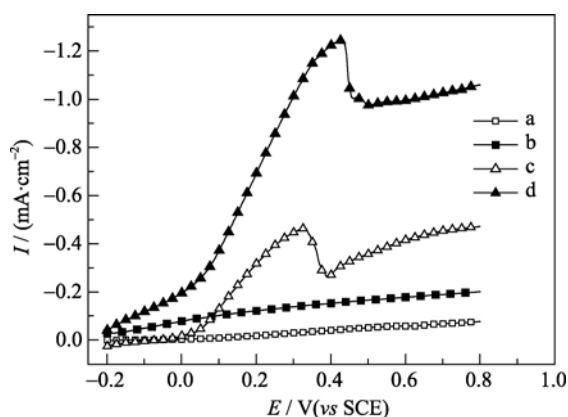


图 6 不同气氛中退火处理后  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极暗态与光照下的稳态极化曲线

Fig. 6 Dark and irradiation polarization curves of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays electrodes annealed at different atmosphere

(a)  $650^\circ\text{C}$ , annealed in air, dark; (b)  $650^\circ\text{C}$ , annealed in air, irradiation; (c)  $650^\circ\text{C}$ , annealed in  $\text{N}_2$ , dark; (d)  $650^\circ\text{C}$ , annealed in  $\text{N}_2$ , irradiation

很小,而施加光照后电流则明显变大.这是因为随着外加电压的增大,电场强度增强,使得光激发生成的载流子易于分离,复合几率降低,光电转换性能得到提高<sup>[17]</sup>.

### 3 结论

1) 阳极氧化法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列经  $450^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$  退火处理后为纳米晶结构,晶粒随退火温度升高而不断长大,相同温度下氮气气氛中热处理的  $\text{TiO}_2$  平均晶粒尺寸小于空气气氛中热处理的  $\text{TiO}_2$ .

2) 氮气气氛下退火可以拓宽  $\text{TiO}_2$  锐钛矿型结构向金红石型结构的转变温度上下限,从而可以在较大温度范围内制备具有混晶结构的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列.在  $650^\circ\text{C}$  以上退火处理 2 h 后可掺杂进少量的氮.

3)  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极经过退火处理后其光电响应性能与退火气氛和温度有关.氮气气氛下热处理的电极光电响应性能明显优于空气下热处理的电极;氮气下  $650^\circ\text{C}$  退火处理过的电极光电响应性能最佳.

### 参考文献:

- [1] Akuto K, Takahashi M, Sakurai Y. Photo-electrochemical characteristics of a cobalt-air cell using an anode active material-semiconductor (Co-GaP) hybrid electrode. *Journal of Power Sources*, 2001, **103**(1): 72–79.
- [2] O'Regon B, Grätzel M, Fitzmaurice D. Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction-band electrons in a metal oxide semiconductor electrode. *Chemical Physics Letters*, 1991, **183**(1/2): 89–93.
- [3] ZHANG Zhi-Yu, SANG Li-Xia, LU Li-Ping, *et al.* Preparation of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays and their photoelectrochemical properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(11): 1145–1149.
- [4] Srivastava O N, Karn R K, Misra M. Semiconductor-septum photoelectrochemical solar cell for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **25**(6): 495–503.
- [5] Shukla P K, Karn R K, Singh A K, *et al.* Studies on PV assisted PEC solar cells for hydrogen production through photoelectrolysis of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, **27**(2): 135–141.
- [6] 陶海军, 秦亮, 王玲, 等(TAO Hai-Jun, *et al.*).  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的制备、热处理及光催化性能. 中国有色金属学报(The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 2007, **17**(5): 693–698.
- [7] LI Jian, LUO Jia, PENG Zhen-Wen, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays by anodic oxidation method. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(5): 490–494.
- [8] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Catalysis*, 1995, **154**(1): 98–106.
- [9] Ralph V, Ford M D, Charles L, *et al.* The comparative potency of mercurial diuretics using human bio-assay techniques. *American Heart Journal*, 1957, **54**(6): 887–893.
- [10] JIN Zhi-Liang, LV Gong-Xuan. Modification of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts with metalloid anions and the application in salt solution system. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(6): 571–578.
- [11] Varghese O K, Gong D, Paulose M, *et al.* Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. *Advanced Materials*, 2003, **15**(7/8): 624–627.
- [12] 杨盟, 刁训刚, 刘海鹰, 等(YANG Meng, *et al.*). 氮气和氮气气氛下热处理对 ITO 薄膜光电性能的影响. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Materials and Engineering), 2005, **34**(10): 1637–1641.
- [13] Xiao P, Zhang Y H, Garcia B B, *et al.* Nanostructured electrode with titania nanotube arrays: fabrication, electrochemical properties, and applications for biosensing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, **9**(4): 2426–2436.
- [14] 李洪义, 王金淑, 冉津, 等(LI Hong-Yi, *et al.*). 热处理温度对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜光生阴极保护性能的影响. 中国有色金属学报(The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 2009, **19**(6): 1119–1123.
- [15] Auguliano V, Davi E, Palmisano L, *et al.* Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion. *Applied Catalysis*, 1990, **65**(1): 101–116.
- [16] Bickley R I, Gonzalez-Carreno T, Lees J S, *et al.* A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **92**(1): 178–190.
- [17] 杨大纲, 李秋叶, 张顺利, 等(YANG Da-Gang, *et al.*). 二氧化钛纳米膜电极的形貌和光电化学性质. 化学研究(Chemical Research), 2004, **15**(4): 6–9.