PROGRESS IN CHEMISTRY 化学进展
DOI:10.7536/PC150813

钛的阳极氧化过程与 TiO_2 纳米管的形成机理*

王 晶 范昊雯 张 贺 陈 群 刘 仪 马卫华**
(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管因其独特的结构和优异的性能在多个领域获得广泛应用。阳极氧化 TiO_2 的生长机理也成为本领域的研究热点,最近几年有关生长机理的文章屡见报端。本文从两种阳极氧化钛膜对比的角度,综述了阳极氧化钛纳米管生长机理的最新研究进展和研究意义。首先介绍了 Ti 的阳极氧化过程,综述了两种阳极氧化钛膜(致密膜和多孔膜)的区别和联系。随后阐述了 TiO_2 纳米管的形成过程,重点综述了 TiO_2 纳米管的几种生长机理。分析表明,传统的"场致溶解"理论在解释纳米管结构和形成过程时存在很多局限性,而黏性流动模型和两电流模型相结合能较全面地解释 TiO_2 纳米管的形成过程,但电子电流的产生机制和纳米孔道中的氧气气泡还有待进一步的实验验证。

关键词 阳极氧化 TiO_2 纳米管 形成机理 黏性流动 电子电流
中图分类号:O646;O611.4;TB383 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-281X(2016)02/3-0284-12

Anodizing Process of Titanium and Formation Mechanism of Anodic TiO_2 Nanotubes*

*Wang Jing Fan Haowen Zhang He Chen Qun Liu Yi Ma Weihua***
(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract Anodic TiO_2 nanotubes fabricated by anodization have a wide range of applications in a variety of fields because of their unique structure and excellent performance. Also, the formation mechanisms of anodic TiO_2 nanotubes have gradually become a hotspot of research in the field of the porous anodic oxides. A series of papers about formation mechanisms of anodic TiO_2 nanotubes have been published in many famous journals in recent years. The present article has reviewed the latest progress and significance of the research on formation mechanisms of anodic TiO_2 nanotubes in the contrast of two kinds of anodic oxide films. Here, we firstly introduce the anodizing process of Ti, and then analyze the difference and connections of two kinds of anodic oxide films, that are compact anodic oxide film and porous anodic oxide film. Then we introduce the growth process of TiO_2 nanotubes, focusing on different kinds of formation mechanisms of TiO_2 nanotubes. The results show that there are a lot of limitations for the traditional field-assisted dissolution theory in explaining the growth process and the porous structure of TiO_2 nanotubes, but the combination of viscous flow model and growth model of two currents can give a comprehensive explanation to the growth process of TiO_2 nanotubes. However, the validity of oxygen evolution resulting from electronic current has yet to be further investigation.

Key words anodization; TiO_2 nanotubes; formation mechanism; viscous flow; electronic current

收稿:2015 年 8 月,收修改稿:2015 年 10 月,网络出版:2016 年 3 月 15 日
* 国家自然科学基金项目(No. 21276127)资助
The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21276127).
** Corresponding author e-mail: maweihuacn@163.com

Contents

1　Introduction
2　Electrochemical anodization of Ti
2.1　Compact anodic titanium oxide films
2.2　Porous anodic titanium oxide films or TiO_2 nanotubes
3　Formation mechanism and growth process of TiO_2 nanotubes
3.1　Field-assisted dissolution theory and growth process of TiO_2 nanotubes
3.2　Viscous flow model
3.3　Growth model of two currents and growth process of TiO_2 nanotubes
4　Conclusion

1　引言

TiO_2纳米管由于其独特的多孔结构和半导体特性,在光催化和染料敏化太阳能电池[1,2]、传感器[3]、生物医药[4]、光分解水[5~7]和超级电容器[8~10]等方面均有应用。TiO_2 纳米管的制备方法有多种,如水热法、溶胶-凝胶法、阳极氧化法等[11]。其中,阳极氧化的制备技术及其纳米管的应用研究受到更多重视[12~18],同时,由于 TiO_2 纳米管有趣的生长机理至今仍存在争议[19~25],因此对其生长机理的探讨也一直是本领域的热门课题[26~29]。2014 年,Wang 等[25]在其综述文章中明确指出,现有的“场致溶解”理论和氧化物的“黏性流动”模型只能对 TiO_2 纳米管的多孔结构给出定性的解释,而多孔结构与电流曲线之间的关系至今仍无法得到定量、合理的解释。自 2007 年以来,TiO_2 纳米管应用方面的综述文章已经很多[11~13,16,19],但机理方面的综述相对较少,本文着重对阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管的最新生长机理进行综述。

众所周知,阳极 TiO_2 纳米管的“场致溶解”理论和“黏性流动”模型都是来源于多孔型阳极氧化铝(porous anodic alumina, PAA)的形成机理[12,19,25,30,31]。最早关于多孔阳极氧化物的研究是针对 PAA,1953 年 Keller 等[32]发现了 PAA 的蜂窝状、六棱柱形的元胞结构,其中每个独立的元胞中又包含多孔层和孔底部的阻挡层。直到 1995 年,Masuda 和 Fukuda[33]发表在 *Science* 上的文章,推动了多孔阳极氧化物在纳米材料中的广泛应用。目前,多孔阳极氧化物研究最多的仍然是 PAA 和多孔型阳极氧化钛,由于多孔型阳极氧化钛的纳米管之间的缝隙清晰可见,一般将多孔型阳极氧化钛称为阳极 TiO_2 纳米管[30]。然而,通常情况下在 PAA 结构中看不到元胞之间的缝隙,因此被称为多孔型阳极氧化铝。据此,有研究者认为 PAA 和 TiO_2 纳米管的形成机理存在很大差异[19],而事实上 PAA 与 TiO_2 纳米管的结构是一样的,只是 PAA 中元胞之间的缝隙比 TiO_2 纳米管之间的缝隙更小一些,通常情况下难以被看见,其实,PAA 的六棱柱形的独立元胞结构已经被充分证实[30~36]。据 Hebert 等[37]最新研究表明,PAA 形成机理中的氧化物的黏性流动和应变模型适合于 TiO_2 纳米管。随着超级电容器增大容量的需要,其他各种金属,如 Zr[38]、W[39]、Nb[40]、Ta[41]、Ni[42]、Hf[43]、V[44]等的多孔阳极氧化物也受到广泛关注。因此,对金属 Ti 的阳极氧化过程和 TiO_2 纳米管的形成机理进行系统综述是很必要的,不仅能指导阳极 TiO_2 纳米管的制备和应用研究,对 PAA 和其他多孔金属阳极氧化物的研究也有重要的指导意义[41,45]。

2　钛的电化学阳极氧化过程

与 Al 的阳极氧化过程相似[45],金属 Ti 的阳极氧化过程中是得到致密型还是多孔型氧化钛膜是由电解液的本质决定的。当电解液中含有氟离子、高氯酸盐、氯离子或溴离子时[19,30,46],Ti 阳极氧化时一般得到多孔型阳极氧化钛膜,即阳极 TiO_2 纳米管;而在其他不含氟或卤离子的电解液中得到致密型氧化钛膜。但两种膜的形成过程仍存在较大争议[19,47~49]。普遍认为,金属 Ti 在阳极氧化时,当生成的氧化钛在电解液中不能被溶解时就得到致密型氧化钛膜,而容易被溶解时就得到 TiO_2 纳米管。图 1 为金属 Ti 在恒定电压下阳极氧化时得到的电流-时间曲线及其对应氧化膜的 SEM 照片。从图 1(a)和图 1(b)中可以清楚看到两种阳极氧化钛膜对应的曲线有较大差别,致密型氧化钛膜的电流-时间曲线可以分为两个阶段,而 TiO_2 纳米管的电流-时间曲线则分为清晰的三个阶段,但两种膜对应曲线的差异有待定量、合理的解释[19,30,45,46]。

2.1　致密型氧化钛膜

Ti 在磷酸、硫酸、醋酸等不含氟的电解液中施加恒定电压阳极氧化时,得到致密型氧化钛膜,在每单位伏特电压下获得的阳极氧化物厚度的最大值,称为阳极氧化率,范围为 1 ~ 3 nm/V[50]。一般认为,在阳极氧化过程中,存在电解液/氧化物(E/O)和氧化物/金属(O/M)两个界面,即在外加电场的

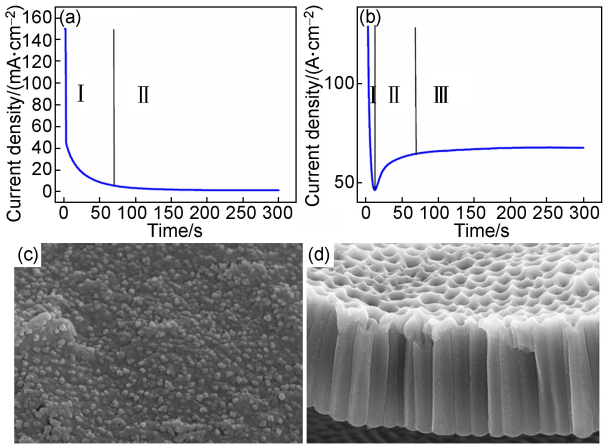


图 1 恒压阳极氧化电流-时间曲线,(a)致密型,(b)多孔型;阳极氧化膜的 SEM 图,(c)致密型,(d)多孔型

Fig. 1 The current-time curve of anodic oxidation under static voltage, (a) compact films, (b) porous films; SEM images of anodic oxide films, (c) compact films, (d) porous films

作用下,金属 Ti^{4+} 离子向 E/O 界面迁移,氧离子 O^{2-} 逆电场向 O/M 界面迁移,新的氧化物在 E/O 和 O/M 两个界面同时生长($Ti^{4+} + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2$)[30,48]。同时,金属 Ti 释放的电子移向电源正极[48,51]。随着阳极氧化过程的进行,致密型氧化钛膜逐渐变厚,电场逐渐降低,氧化钛膜阻碍了离子迁移,总电阻逐渐变大,氧化物生长速度变慢,电流不断下降,正如图 1(a)中的阶段Ⅰ所示。当致密型氧化钛膜达到一定厚度时,氧化钛膜中的电场逐渐降低,离子迁移过程逐渐被阻止,最终氧化物停止生长,电流取向最低值并几乎保持不变,如图 1(a)中的阶段Ⅱ所示。在致密型氧化钛膜的生长过程中,电流只有下降和不变两个阶段。致密型氧化钛膜的最大厚度由外加电压和阳极氧化率共同决定[51,52]。

2.2 多孔型氧化钛膜或 TiO_2 纳米管

普遍认为,由于氧化钛易溶于含氟电解液,尤其是氢氟酸溶液,在最初的致密型氧化钛膜生长完成后,在 E/O 界面发生强烈的溶解反应,外加电压作用下,电场驱使 Ti^{4+} 离子到电解液中,与 F^- 离子结合生成在水中能稳定存在的 $[TiF_6]^{2-}$,导致了 TiO_2 纳米管的形成[53~55]。从水中解离生成的 O^{2-} 和 OH^- 则在电场驱动下移动到阳极,阳极还存在氧气释放的副反应[54,55]。TiO_2 不仅通过阳极氧化反应生成,还优先在场强较大的地方被溶解($TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O$),由于孔底部场强较大,每个孔底部的氧化膜都以恒定的速率溶解[53~55],但为何以恒定的速度溶解却没有解释。也有人认为,外加电场削弱了氧化物中 Ti 与 O 的作用力,有效地促进 TiO_2 的化学溶解,这样即使没有氟离子,氧化膜也会被溶解,最终在氧化物与电解液的界面形成了多孔层[56]。

2.2.1 含氟的水溶液中 TiO_2 纳米管的制备

第一代 TiO_2 纳米管[56]是在 HF 水溶液中得到的。在 HF 水溶液中,TiO_2 有高化学溶解性,孔核极易在氧化物表面形成,成核点密集[56]。但由于 HF 溶液中化学溶解过程难以控制,因此 TiO_2 纳米管的长度较短(0.5 μm 左右),自组织性差,纳米管壁周围存在密集的“肋骨(rib)”结构[56]。为降低电解液的溶解性,使用 NH_4F 溶液代替 HF 溶液,TiO_2 纳米管的化学溶解率下降,能得到 2~4 μm 长的纳米管,而且纳米管的自组织性较好,但管壁周围仍有“肋骨(rib)”结构[57,58]。

2.2.2 含氟的有机溶液中 TiO_2 纳米管的制备

在优化 TiO_2 纳米管的制备方法时发现,在含氟的二甲基亚砜和乙醇的混合溶液中,可以得到长度更长、自组织性更好的 TiO_2 纳米管[59]。Macak 等[60]在 NH_4F(质量分数 0.5%)的甘油溶液中得到了长度达 7 μm 的 TiO_2 纳米管,纳米管自组织性好、管壁光滑、无“肋骨”。这是自组织有序的 TiO_2 纳米管制备的重大突破[60]。随后,在含 NH_4F(质量分数 0.3%)、水(体积分数 2%)的乙二醇溶液中,能得到有序性更好的六方密堆结构的 TiO_2 纳米管,且阳极氧化速率更快,纳米管的长度可以达到几十微米,被称为第二代 TiO_2 纳米管[57]。这是由于在有机电解液中进入氧化膜的羟基较少,提高了离子在氧化膜内的迁移速率,因此阳极氧化速率更快;当进入氧化膜的羟基过多时,羟基间相互结合会减缓离子通过氧化物的速度[61]。随后,制备 PAA 采用的两步阳极氧化法也被应用到 TiO_2 纳米管的制备中[62~64]。Macak 等[62]证明,在含 NH_4F、少量水的乙二醇电解液中,采用两步阳极氧化法更易制备出有序的、规则六边形的 TiO_2 纳米管。Shin 和 Lee[63]将 Ti 的电解抛光与两步阳极氧化法相结合,得到了几乎完美规则的六边形的 TiO_2 纳米管阵列结构。而 Yasuda 等[64]却认为,由于有机溶液对氧化钛的溶解速率有限,无论在什么条件下生成的 TiO_2 纳米管的上表面都有一层多孔膜。这层多孔膜是钛阳极氧化早期生成的氧化物,而规则有序的纳米管在其下生长[64]。因此,Su 等[19]认为两步阳极氧化法对提高 TiO_2 纳

米管的表面有序性是有限的，即经过一次氧化脱膜后残留在 Ti 基体上的有序凹坑，这些凹坑对二次氧化过程中纳米管形成的指导作用是有限的。

2.2.3　无氟的有机溶液中 TiO_2 纳米管的制备

在含氟的电解液中能得到 TiO_2 纳米管，因此，在水中或有机溶剂中能稳定存在的 $[TiF_6]^{2-}$ 成为纳米管形成的主要原因[53~55]。但是，新的研究已经表明在无氟的电解液中也能得到 TiO_2 纳米管，这就对氟离子溶解效应或 $[TiF_6]^{2-}$ 是产生纳米孔道的主要原因提出了质疑[19,46]。例如，在含有高氯酸盐、氯离子或溴离子的电解液中皆可得到 TiO_2 纳米管[65~67]。很明显，无氟电解液中 TiO_2 纳米管的生长机理与在含氟电解液中是不一样的[19,68]。Ti 在无氟电解液中阳极氧化时，高氯酸盐、氯离子或溴离子诱发了氧化钛的快速击穿（rapid breakdown），导致了纳米管生长过程中的高速率和非自组织性[66~68]；当逐步增加电压至几十伏时，会出现点状腐蚀和击穿现象，氧化物表面部分区域被活化，产生高电流密度，纳米管迅速生长。在含氟电解液中恒电压阳极氧化时，当外加电压在 10 ~ 60 V 的范围内，纳米管的外径与电压成正比关系，但当击穿现象出现时，纳米管的外径则不单单取决于氧化电压[69]。

Nguyen 等[69]认为，外加电压的变化会直接影响表面孔洞成核点的数量，进而影响 TiO_2 纳米管的生长速率[69]。而且，由于 TiO_2 纳米管的生长过程非常迅速，超小管径的纳米管和大量的电解质也会进入阳极氧化物中，利用这点可以提高 TiO_2 纳米管的吸收光谱范围[70]。Richter 等[71]采用有机氯化物来研究 Ti 的阳极氧化过程，在以氯为基础的氧化还原反应中，氯化物为氧化剂，钛为还原剂，导致了 TiO_2 纳米管的生成，且采用氯含量更高的化合物进行反应时，纳米管中的钛含量也会相应增加。因而，他们认为氯离子多少影响纳米管中的钛含量。反应的高活性导致了纳米管更快的生长速率，这不仅仅取决于氯离子溶解致密膜的能力，还与电压高低有关，因为只有电压足够高才能确保氧化物被溶解形成孔洞和产生氯气，进而保证致密型氧化钛膜的厚度维持在最小值[72]。在以上无氟电解液中纳米管形成机制大多被归结为氧化钛的快速击穿，因此，在无氟电解液中 Ti 的阳极氧化被称为快速击穿阳极氧化（rapid breakdown anodization），在这种阳极氧化条件下，生成的纳米管从 Ti 基片上很容易剥落，并成捆掉入电解液中，可以利用这项技术较便宜地合成纳米管粉末[66]。Hahn 等[73]也证明，通过调节实验条件可以在含氯的电解液中生成自组织有序的纳米管阵列，由于纳米管的外径与外加电压成比例[73]，他们认为纳米管的生长会从快速击穿机制转变为氧化物的黏性流动机制[73]。

2012 年，Hu 等[24]在既不含氟又不含氯的纯硝酸电解液中，对 Ti_xNb_{1-x}（$x = 0.3 \sim 0.7$）合金进行阳极氧化，也得到了纳米管结构，图 2（a）为 Ti_7Nb_3 合金在 10% HNO_3 中阳极氧化得到的纳米管表面的 SEM 图。Fahim 等[74]也证明在合适的阳极氧化电压下，在纯硫酸的电解液中也能制得 TiO_2 纳米管，图 2（b）为 Ti 在 0.1M 的 $HClO_4$ 电解液中阳极氧化得到的纳米管的 SEM 图。显然，这与含氟电解液中的“场致溶解”或 $[TiF_6]^{2-}$ 的成孔机制完全相悖，至此，TiO_2 纳米管的生长机理又陷入谜团之中。下面对各种生长机理进行对比综述。

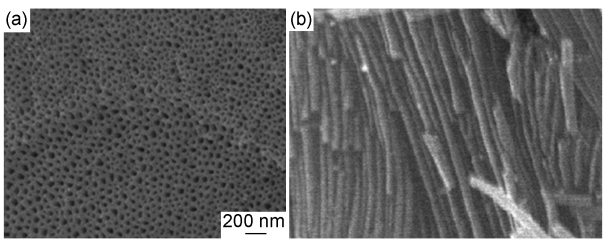


图 2　（a）Ti_7Nb_3 合金在 HNO_3 中阳极氧化得到的纳米管的 SEM 图[24]，（b）Ti 在 $HClO_4$ 电解液中阳极氧化得到的纳米管的 SEM 图[74]

Fig. 2　（a）SEM images of nanotubes fabricated by anodization of Ti_7Nb_3 in HNO_3[24], （b）SEM images of nanotubes fabricated by anodization in $HClO_4$[74]

3　TiO_2 纳米管的生长机理及其生长过程

TiO_2 纳米管制备和应用被广泛研究的同时，其有趣的生长机理也倍受关注，其中，最主要的“场致溶解”或氟离子效应 $[TiF_6]^{2-}$ 和在此基础上提出的各种学说[16,19~21,30,45,48~53]，基本都是从 PAA 经典的“场致溶解”理论演变而来。近几年，对 TiO_2 纳米管的形成机理有了更深的认识，Skeldon 等[75,76]提出的黏性流动模型得到普遍的认同，因此，经典的“场致溶解”理论受到质疑。例如，Garcia-Vergara 等[76]明确指出“场致溶解”理论与黏性流动模型是相互矛盾的，因为“场致溶解”理论认为纳米管孔道是在最初生长的致密膜表面以“从上向下挖掘”方

式形成的,而黏性流动模型却认为是氧化物“从下向上”的黏性流动形成了纳米管的孔壁[30,75,76]。然而,正如周保学等[11]和 Hebert 等[49]指出的那样,目前尚无一种模型能够完美解释 TiO_2 有序多孔结构与形成过程中电流-时间曲线之间的关系[11,49]。最近,Zhang 等[77]提出的“两电流模型”初步对电流-时间曲线与纳米管多孔结构之间的关系给出了定量的解释。

3.1 “场致溶解”理论与 TiO_2 纳米管的生长过程

3.1.1 “场致溶解”理论

在众多 TiO_2 纳米管形成机理的学说中,“场致溶解”理论(field-assisted dissolution theory, FAD)是最易被接受的[11,19]。该理论认为,TiO_2 纳米管与 PAA 的生长过程相似,在外加电场作用下,PAA 的制备过程中发生如下反应:$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$。在 TiO_2 纳米管的制备过程中也发生类似反应:$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O$,导致致密型氧化膜表面产生了纳米孔道的胚胎。图 3 是阳极氧化钛膜的生长机理示意图,图 3(a)为致密型氧化钛膜的生长机理,图 3(b)为 TiO_2 纳米管的生长机理。

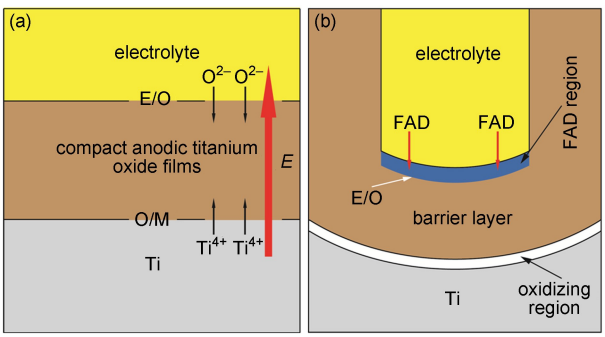


图 3 “场致溶解”理论的阳极氧化钛膜的生长机理示意图,(a)致密型,(b)纳米管型

Fig. 3 Schematic diagrams of anodic titanium oxide films in field-assisted dissolution theory, (a) compact films, (b) nanotubes

在致密型氧化钛膜的生长过程中,在高电场 E 作用下,TiO_2 在 E/O 和 O/M 两个界面生长,氧化膜厚度逐渐增加(图 3(a))[30,45,78]。而 TiO_2 纳米管的生长过程则更复杂[19,30],在阳极氧化的初始阶段,在两个界面上都生长致密膜,当致密膜生长到一定厚度,在 E/O 界面的 TiO_2 有相当一部分被离子化,TiO_2 晶格和 Ti—O 键被破坏,在 F^- 存在下,离子化的 Ti 以 $[TiF_6]^{2-}$ 离子形式被拉入溶液中,E/O 界面的氧化膜被局部溶解,导致初始孔洞胚胎的生成。E/O 界面孔洞胚胎形成以后,由于孔洞胚胎中局部电场的加剧,加速了孔胚胎底部的溶解,形成图 3(b)所示的纳米孔道,在 E/O 界面发生“场致溶解”继续加深孔道,而在 O/M 界面的氧化区域继续生长氧化钛膜。最终,在孔底部 E/O 界面的“场致溶解”和 O/M 界面的氧化物的生长达到平衡,保持孔底部的阻挡层厚度不变。氟离子的存在,不仅是孔洞胚胎形成的关键,也是孔道持续加深的原因[79]。但无论是多孔膜还是致密膜,阳极氧化过程中高电场一直由 O/M 界面指向 E/O 界面[80],为什么在致密膜的生长阶段(图 3(a))是在两个界面同时生长 TiO_2,而到了多孔阶段(图 3(b))却只有一个界面生长 TiO_2,这就容易引起读者的费解。同时,由于多孔膜的生长必须要经历致密膜生长的初始阶段,而初始阶段生成的是一张完整的致密膜,按照图 3(b)这种“从上向下挖掘”的方式,很难解释纳米管之间缝隙的成因[19,25,30]。

“场致溶解”理论认为:TiO_2 纳米管的生长过程的电流-时间曲线有三个阶段(图 1(b))[19,25,30,81,82]。在阶段Ⅰ,外加电压作用下,阳极氧化过程开始,初始生长的致密型氧化膜逐渐增厚,快速生长的致密膜阻碍了离子穿过 E/O 和 O/M 两个界面,导致了电流迅速降低[81],这显然与致密型氧化钛膜的生长过程是一样的(图 1(a))。氧化过程的持续进行要求离子(O^{2-}、OH^-、Ti^{4+}、F^-)穿过高阻层。电解液中 F^- 的存在导致了强烈的“场致溶解”反应,原来的致密膜表面出现多孔胚胎。“场致溶解”反应也导致氧化钛膜的阻值不断下降,电流不断上升,直至最高处,即为阶段Ⅱ。在阶段Ⅲ,孔道底部的氧化钛被称为阻挡层,阻挡层氧化物在 O/M 的界面的生长速率和 E/O 界面的溶解速率达到平衡,阻挡层氧化物的生长达到稳定状态,此时,电流保持在一个稳定值[82]。但不少文献认为这个解释是牵强的[19,20,22,25,30]。

3.1.2 “场致溶解”理论的缺陷

“场致溶解”理论似乎解释了孔洞的形成和孔道加深的过程,但是无法解释纳米管之间缝隙的形成原因[19,30,46,48]。而且,“场致溶解”理论认为孔道加深的过程是“从上往下”腐蚀、挖掘的过程,对孔道底部的半球形形状没有给出解释,按照“从上向下”的模式,其实各种形状的纳米孔道均有可能出现,最有可能出现的是电场更加集中的“锥子形”底部,因为“锥子形”的底部更有利于“场致溶解”的进行。但事实上 TiO_2 纳米管孔道底部均为规则的

半球形(图 1(d))。研究表明,钛在不含氟的硫酸溶液中,在合适的电压下阳极氧化,也能得到 TiO_2 纳米管[74],且阳极氧化过程的电流-时间曲线与在含氟溶液中所得到的曲线相似。这个事实证明:氟离子在 TiO_2 纳米管的生长过程中的"场致溶解"作用有待商榷。此外,"场致溶解"反应导致阻挡层的电阻下降,致使电流在第Ⅱ阶段不断上升,这种解释太牵强。为什么第Ⅲ阶段电阻又保持基本不变?在 2011 年,Thompson 等[83]曾经明确指出"场致溶解"反应只发生在 E/O 界面上,无法对穿过阻挡层的电流产生影响,也就是无法引起电流的变化;他们还指出"场致溶解"反应至今无法得到实验证实。2013 年,Chen 等[84]实验证明,通过改变电解液中 OH^- 的含量可以使多孔型氧化膜结构转变为纳米管结构,这一事实也对"场致溶解"理论提出异议。

3.2　黏性流动模型

2006 年,曼彻斯特大学的 Skeldon 等[75,76]提出了黏性流动模型,他们用示踪原子法证明 PAA 纳米孔道的生长方式与"场致溶解"理论"从上向下"挖掘的方式是完全相反的。2008 年,他们又把黏性流动模型应用到 TiO_2 纳米管的生长过程中[68]。他们将 W 原子作为示踪原子嵌入到金属基片上,研究多孔氧化物的生长过程。实验表明,纳米管管壁是孔底部阻挡层向上生长的结果,这说明纳米管管壁是阻挡层氧化物黏性流动"从下向上"生长的结果[68]。在电致伸缩压力和体积膨胀压力的共同作用下,阻挡层氧化物流体在高电场下沿着管壁向上移动[68]。但阻挡层氧化物流体为何向管壁方向移动,而不向孔底部的正上方移动,对其中原因没有给出令人信服的解释。而 Zhang 等[77]提出的氧气气泡模具效应刚好可以解释这一点,因为高压力的氧气气泡在孔底部析出后,不能马上溢出孔道,氧气气泡在孔道底部阻止了氧化物流体向孔底部的正上方移动,而只能向纳米管的管壁方向移动。氧气气泡的产生在早期的文献中就有报道,例如,Crossland 和 Zhou 等[85,86]报道,在 O/M 界面上有气泡生成,但却因为外界的压力困于氧化膜内[85]。气泡的膨胀也会阻碍了离子移动,直接导致了氧化膜厚度不均匀,表面粗糙和表面裂纹的产生[86]。与"场致溶解"模式不同,黏性流动模型"从下向上"的生长方式能解释纳米管之间缝隙的形成过程[87]。

Hebert 等[49,88]用计算机模拟了多孔阳极氧化物的生长过程,模拟结果与黏性流动模型一致。黏性流动模型为 TiO_2 纳米管生长机理的研究开辟了新思路。最近,在 PAA 生长过程中氧化物内应力存在导致的黏性流动已经被证实[37,89]。然而,黏性流动模型没有解释纳米管胚胎是怎么形成的,也没有明确说明在纳米管底部,阻挡层氧化物是在两个界面还是一个界面生长。

3.3　两电流模型与 TiO_2 纳米管的生长过程

3.3.1　电子电流的产生和氧气析出

1969 年,Diggle 等[45]在经典的综述文章中指出,在铝阳极氧化的初期,在高电场的作用下,氧化物内的电导以离子电导为主;而当氧化物增长到一定厚度时,电场降低到一定程度,氧化物内的电导将转变成电子电导为主。这篇综述从物理角度对阳极氧化过程中电流变化规律给出了定性描述,这与"场致溶解"理论从纯化学的出发点完全不同,因为"场致溶解"反应对电流没有贡献[83],因此,对电流-时间曲线的解释也是牵强的,"场致"二字的物理含义也有待商榷。在 1987 年,Albella 等[90]在研究金属 Ta 的阳极氧化时,提出了雪崩击穿和电子电流产生的理论,首次对金属阳极氧化过程中的电子电流给出了定量的描述。他们认为电解液中的阴离子(例如 OH^-、PO_4^{3-} 等)也会在电场作用下进入到氧化物中,而这些嵌入氧化物中的电解液阴离子会释放电子产生了最初的电子电流[90],且随着氧化膜厚度 d 的增加,离子电流($J_{ion} = A\exp(BE) = A\exp(BU/d)$)随着电场 E 的降低而呈现指数式下降,式中 A、B 分别是与温度和电解液有关的系数,U 是氧化膜两侧的电压[45,78];而电子电流(J_e)随着电场降低却表现出相反的趋势,J_e 随着氧化膜厚度 d 的增加而增加:$J_e = j_0\exp(\alpha d)$[91],其中,α 是碰撞电离系数,j_0 是初始雪崩电子电流。在任意一个给定的电解液中进行的阳极氧化过程,氧化物都会有一个固定的临界厚度 d_c,当氧化物超过临界厚度时,离子电流会迅速降低,电子电流会迅速增加。Albella 等[90]提出了初始雪崩电子电流的产生是由于电解液阴离子渗入氧化膜表层释放电子所致。而 Zhu 等[36,91~94]认为,阳极氧化膜一旦发生雪崩电子击穿将伴随氧气的析出,氧气析出反应($4OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e$ 或者 $2O^{2-} \rightarrow O_2\uparrow + 4e$)释放的电子又能维持较大的雪崩电子电流。

3.3.2　两电流模型和氧气气泡模具效应

1999 年,曼彻斯特大学的 Crossland 等[85]发现了铝的阳极氧化膜中有氧气气泡的存在,并且致密型阳极氧化铝膜中氧气气泡的压力达到上百个 MPa。2008 年,Zhu 等[92]提出了氧气气泡模具效应

是形成 PAA 规则圆柱形孔道的观点,他们研究了铝在 H_3PO_4 溶液中的阳极氧化过程,找到了完全密封的 PAA 孔道,用事实证明了“场致溶解”理论“从上向下”挖掘模式的局限性。在阳极氧化过程中,靠近电解液界面的氧化物将转变成污染层(anionic incorporation into the oxide, ANINO),当氧化物生长到临界厚度时,由于电子电流的急增,在污染层与阻挡层的界面上析出氧气,由于析出的氧气受大气压力和污染层的阻挡,暂时无法溢出到氧化物外,这样,一个个“气泡模具”导致了最初 PAA 圆柱形孔洞胚胎的形成,新生长的阻挡层氧化物就围绕“氧气气泡模具”生长,氧化物的生长模式与前文提到的黏性流动模型一样,只要氧气不断在孔底部析出,氧气气泡就一直起到模具效应[92]。PAA 中圆柱形孔道和半球形底部的形成是“氧气气泡模具效应”作用的结果[92]。2009 年,他们还研究了两种氧化膜转变的过程,随着氧气析出的增多,致密型氧化膜会转变成多孔型氧化膜;而且通过在电解液中添加还原剂的方法,部分地吸收 PAA 孔道中的氧气,得到了分段型的纳米孔道[93]。随后,Zhu 等[94]系统地对比了致密型和多孔型氧化膜生长过程的异同,提出了 PAA 生长的两电流模型,即离子电流导致氧化物的生长,而电子电流导致氧气的析出,“氧气气泡模具效应”决定了圆柱形孔道的形成,氧化物围绕“气泡模具”黏性流动导致 PAA 孔壁的“从下向上”生长。文章中还给出了致密型和多孔型氧化膜在一定条件下互相转化的例证,他们认为多孔型和致密型氧化膜的生长方式是一样的,这一点完全不同于“场致溶解”理论[94]。当阳极氧化过程中离子电流太大,电子电流太小,不足以维持“气泡模具”的持续存在,多孔型氧化膜就会转变成致密型氧化膜;只有当两个电流的比例合适,足够的离子电流能保证氧化物按照黏性流动模型使纳米孔道增长,足够的电子电流能保证氧气析出,这两个互为的竞争反应保证了多孔型氧化膜的生长[94]。只有足够大的电子电流,才能保证纳米孔道底部氧气的析出,保证孔道始终开口并有电解液渗入;一旦电子电流与离子电流的比值很小,不能保证持续的氧气析出,不断生长的氧化物就能将孔道口封闭,形成封闭的孔道[94]。2014 年,Zhang 等[77]将两电流模型成功地用于钛的阳极氧化过程中,并针对 TiO_2 纳米管提出了钛阳极氧化过程中的离子电流和电子电流模型[77]。他们首先将 Ti 在不含氟电解液中进行阳极氧化,得到了致密型氧化钛膜作为表面覆盖层(这

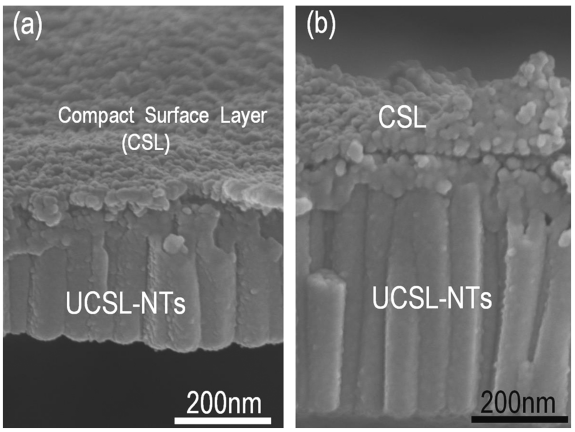


图 4 表面覆盖层(CSL)底下的 TiO_2 纳米管[77]

Fig. 4 SEM images of the preformed compactsurface layer (CSL) and the UCSL-NTs[77]

里简称 compact surface layer,CSL,如图 4 所示),而后再在含氟电解液(NH_4F)中继续进行阳极氧化,结果得到了图 4 所示的 TiO_2 纳米管结构。纳米管的上部覆盖了一层致密表面层(CSL),尽管 CSL 表面看不到孔洞,但 CSL 下方的 TiO_2 纳米管已经清晰可见。这足以证明“场致溶解”的“从上向下”挖掘模式的局限性[77]。为了进一步寻找纳米管胚胎的产生过程,对阳极氧化的最初阶段(50 s 之内),即纳米管胚胎的形成过程进行了反复研究,发现了 CSL 底下的纳米管胚胎。由图 5(a)是完整的表面覆盖

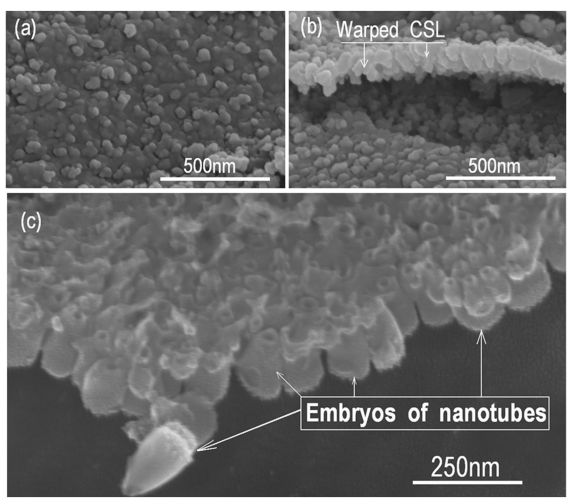


图 5 表面覆盖层底下的纳米管胚胎(a)完整的表面覆盖层,(b)翘曲的表面覆盖层(CSL),(c)翘曲 CSL 层底下的纳米管胚胎[77]

Fig. 5 SEM images of the UCSL-NTs, (a) the complete top surface, (b) the cross-section of the compact surface layer (CSL), (c) the embryos of TiO_2 NTs under the CSL[77]

层(CSL)的 SEM 照片，图 5(b)是人为造成的翘曲 CSL 层，图 5(c)是在翘曲 CSL 层底下发现的纳米管胚胎。图 5(c)可见纳米管胚胎呈现“上小下大”的倒立的微小“降落伞”的形状，这些封闭的微小“气囊式”的纳米管胚胎足以说明内部有“氧气气泡模具”存在，否则，按照“场致溶解”的挖掘模式是无法形成这样的纳米管胚胎的，因为图 5(a)中完整的表面覆盖层没有孔洞，这足以否定“从上向下”的挖掘模式。基于这些证据和电流曲线的三段变化和五段变化，他们提出了 TiO_2 纳米管的氧气气泡模具效应和两电流模型[77]。

2012 年，Mazzarolo 等[55]认为 Ti 的阳极氧化过程中离子迁移导致了氧化物的生长，电子传导导致了氧气析出反应。2014 年，Liu 等[95]用透射电镜证明了氧气气泡在氧化钛膜内的真实存在，这既证明了阳极氧化过程中电子电流的存在，同时也佐证了氧气气泡的模具效应。电子电流的出现会导致氧气析出反应的发生，这与 Proost 等[96]提出的压力诱导击穿理论相一致，即氧化物厚度的增加导致弹性的增加，内在压力和弹性增加导致氧气析出。Regonini 等[97]也发现氧离子不仅用于生成氧化物，而且部分氧离子也用来放电产生电子电流。许多文献也认为在阳极上发生两个相互竞争反应，一是氧化物的生成反应，二是氧气析出反应[97~100]：$2O^{2-} \rightarrow O_2\uparrow + 4e$ 或 $4OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e$。

阳极氧化过程中的电子电流和氧气析出已被很多人认同[55,94~102]。然而，电子电流产生和氧气析出的过程还存在争议。Matykina 等[101]认为氧化膜表面弯曲、裂纹和孔洞的生成很可能与氧化钛发生的击穿和氧气析出有关。Habazaki 等[102]认为结晶过程导致了高电导率，使得结晶区发生氧气析出反应。而 Mazzarolo 等[55]认为结构转变和氧气析出取决于氧化膜中的氟离子。众所周知，铝在阳极氧化时，孔壁周围会出现阴离子污染层，但至今仍没有解释清楚[45,78,94]。Bustelo 等[103]用脉冲 rf-GD-TOFMS 技术对纳米管进行纵向剖面组分分析证明，TiO_2 纳米管中也存在阴离子污染层。Yu 等[104]使用 XPS 纵向剖面分析也证明了 TiO_2 纳米管中氟离子污染层的存在[104]。正如 Garcia-Vergara 等[105]指出，“场致溶解”理论不能解释阴离子污染层的存在。研究者很少把阴离子污染层看成是孔洞胚胎形成或氧气析出的关键因素。Li 等[106]认为氧气析出是氧化膜发生击穿的前驱点，事实上，氧气析出或孔洞胚胎的形成与阴离子污染层、电子电流的产生有直接的联系。早在 1969 年，Diggle 等[45]指出，阴离子嵌入氧化膜形成的阴离子污染层与孔洞胚胎的形成有着密切联系，阴离子的嵌入程度越大，越容易形成多孔膜；而在致密型氧化膜中，阴离子的嵌入程度最小。Zhang 等[77]认为嵌入氧化物内阴离子的放电导致了最初电子电流的产生，阴离子嵌入程度越大，电子电流越大，氧气析出反应越易进行。

总之，充足的离子电流和电子电流是制备出有序 TiO_2 纳米管的必要条件。氧化膜的击穿和雪崩电子电流的产生与阴离子嵌入氧化膜内有关，氧气析出和气泡模具效应也与阴离子污染层的存在有关。

3.3.3　两电流模型解释 TiO_2 纳米管的生长过程

根据前面的分析，图 1 中致密型和多孔型氧化膜的生长过程分别阐述如下。以不含氟的磷酸电解液为例，图 1(a)中的电流-时间曲线只有两个阶段，阶段Ⅰ是离子电流随着氧化膜厚度的增加不断下降的过程；在阶段Ⅱ中离子电流降低到最小后氧化膜基本停止生长，只有极微小的电子电流不足以引起氧气气泡模具的形成，因此没有形成多孔型氧化膜。图 1(a)中没有出现电子电流上升的阶段，这是与图 1(b)最重要的区别。其原因就是在不含氟的磷酸电解液中，磷酸根 PO_4^{3-} 阴离子远远大于 F^- 离子，在靠近 E/O 界面不能形成足够厚的阴离子污染层，因此没有产生足够的电子电流和氧气析出，这是由于施加的电压没有达到氧化钛膜的击穿电压。当施加的电压达到或超过阳极氧化膜的击穿电压时，也会出现电子电流的上升阶段[36,106]。因此，在不含氟的电解液中只要在临界击穿的条件下也能得到氧化钛纳米管，正如文献[24,66~69,74]所报道的，只有在临界击穿的条件才可能析出氧气形成氧气气泡模具效应[36,106]，纳米管的出现与氟离子效应或 $[TiF_6]^{2-}$ 无关。

下面讨论含氟电解液中纳米管的形成过程(图 1(b)和图 6)。图 6 为两电流模型的 TiO_2 纳米管的生长过程示意图。从图 1(b)中可以看出，Ti 在含氟电解液中阳极氧化时，电流-时间曲线可以分为三个阶段。

第Ⅰ阶段(图 6(a))，在恒定电压作用下，氧化膜内初始电场 E 很高，离子电流 $J_{ion} = A\exp(BU/d)$ 很大，随着氧化钛膜厚度的增加，总电流成指数式下降，氧化钛膜生长的主要驱动力是离子传导，阴阳离子分别在电场作用下，新的氧化物在 E/O 和 O/M 两个界面同时生长，形成了图 6(a)所示的完整的致

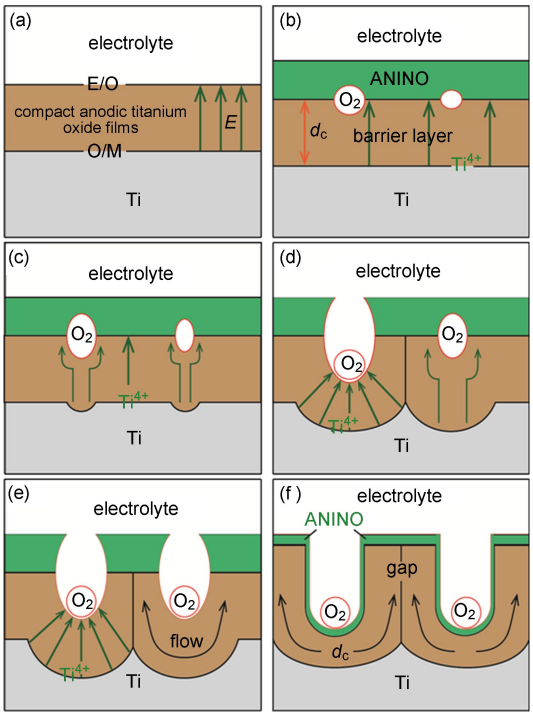


图 6 两电流模型的 TiO_2 纳米管的生长过程示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of TiO_2 nanotubes in growth model of two currents

密型氧化膜[46,77]。

在第Ⅱ阶段(图 6(b)(c)(d)),随着氧化膜厚度的增加,J_{ion}呈指数式降低,但 $J_e = j_0\exp(\alpha d)$随着厚度的增加而呈指数式增加。当氧化膜厚度达到临界厚度 d_c时,离子电导变成次要的导电方式,因此氧化膜生长速率明显降低,这时电子电导变成主要的导电方式,两个电流之和的总电流开始增加,进入图 1(b)中的第Ⅱ阶段。这是由于在含氟电解液中,阴离子(F^-、O^{2-}和 OH^-等)嵌入氧化物,氧化膜不可避免地被阴离子污染,氧化膜在靠近电解液的界面形成污染层(图 6(b))。随着污染层厚度的增加,阴离子不断在污染层/阻挡层界面堆积,由于电场作用和较大的电子电流,阴离子 O^{2-}或 OH^-放电析出氧气的可能性大大提高,图 6(b)中污染层下氧气气泡开始产生并随之扩大。正是由于图 6(c)中污染层的存在,阻碍了氧气气泡马上溢出进入电解液中,这时氧气气泡才起到模具效应,形成了最初的孔洞胚胎(图 5(c))[46,77,100]。因此,在多孔阳极氧化膜的形成过程中,阴离子污染层的作用是至关重要的,正如 Diggle 等[45]指出,阴离子嵌入氧化膜的程度越大,越容易形成多孔膜;阴离子嵌入程度小,就只能形成致密型氧化膜。

由于足够的电子电流的存在导致了氧气的不断析出,氧气气泡膨胀并给下面的阻挡层施加压力。2014 年,Liu 等[95]已经证明了氧气气泡存在于氧化钛膜内。Garcia-Vergara 等[107]认为氧气分子以氧气泡形式存在,而且他们估算了氧化膜内气泡的压力高达上百 MPa。2015 年,Hebert 等[37]最新的研究表明,孔底部的阻挡层氧化物黏性流动是由于氧化物内的应力造成的。Zhang 等[77]认为氧化物的应力来源于氧气气泡的膨胀(图 6(c))。在第Ⅱ阶段,阻挡层厚度处在临界厚度 d_c附近,图 1(b)中总电流中仍有两部分组成,适当的电子电流维持氧气析出,同时适当的离子电流仍维持阻挡层氧化物的生长,这与图 1(a)中总电流趋向 0 完全不同。正是由于两个电流同时存在,图 6(c)的氧气气泡模具有两个作用。第一是给气泡底部的氧化物施加了一定压力,氧化物的塑性和黏性导致了氧化物/金属界面上的半球形形状。这是"场致溶解"理论难以解释的。第二是改变了 O^{2-}和 Ti^{4+}的迁移路径,足够的离子电流导致了新的氧化物围绕气泡模具生长,正如黏性流动模型中氧化物的流动模式一样[30,77]。也就是说,气泡模具的存在是氧化物向上生长的必要条件。如果没有气泡模具的存在,氧化物的生长模式仍然是致密膜的生长模式(图 6(a))。

随着氧化物的生长,氧气泡也继续向上扩展和膨胀,进而顶破上面覆盖的污染层,一些氧气气泡可能破裂进入电解液中,同时电解液也进入到开口的纳米管胚胎中(图 6(d)左),但也有部分氧气气泡仍在污染层底部,形成封闭的纳米管胚胎(图 6(d)右),这就类似图 5(c)中封闭的"气囊式"的纳米管胚胎[77]。当表面污染层都被顶破后,所有纳米管中都渗入了电解液,这时阳极氧化过程进入到图 1(b)中的第Ⅲ阶段。

在第Ⅲ阶段(图 6(e)和(f)),当电解液进入所有纳米管中后,纳米管底部阻挡层的厚度又下降到临界厚度 d_c,横穿每个孔底部的电场强度增加到 E_c($E_c = U/d_c$)。因此,按照上述离子电流和电子电流与厚度有关的公式,当阻挡层厚度 d_c保持不变的时候,两个电流也自然保持不变,所以总电流一直处在稳定的状态。这时在每一个孔底部的电场最强,且电场呈径向分布,因此,氧化物的生长就集中在纳米管底部,由于孔底部氧气气泡的阻碍和氧化物的黏性流动作用,在孔底部新生长的氧化物自然就围绕着"气泡模具"向上生长(图 6(e)(f))。这样孔底部的阻挡层围绕各自孔底部"气泡模具"以黏性流动模式"从下向上"生长(图 6(f)),相邻纳米管之

间的缝隙自然就形成了[77,108]。而且在阳极氧化过程中出现的污染层(图6(b))在纳米管的孔底部也始终存在,这样最终形成的纳米管在靠近电解液的部分也就出现污染层(图6(f)),这就是众所周知的纳米管的双层结构。纳米管内部的污染层和纳米管之间的缝隙,这是从上向下的"场致溶解"挖掘模式无法解释的[11,19,25,30,48,77,105,108]。

总之,图1(b)中电流-时间曲线的三个阶段用离子电流和电子电流模型可以得到较为合理的解释。最近,Chong 等[109]对 Ti 阳极氧化过程中的两个电流给出更详细的理论表达式,得到了四个不同电压、四个不同温度下,离子电流与电子电流与时间关系的定量表达式,按照所推导的理论公式得到的拟合曲线与实测的电流-时间曲线吻合得很好,这也充分证明了两电流模型的合理性。有趣的是,早在1963年,Hoar 等[110]提出了铝阳极氧化过程中存在两个假想的电流,一个是氧化物的生长电流,一个是孔洞的生长电流,将这两个假想的电流曲线合并就得到与图1(b)相似的曲线。其实,氧化物的生长电流就是本文的离子电流,孔洞的生长电流就是本文的电子电流。

4　结论

阳极 TiO_2 纳米管的制备、形成机理和应用研究一直受到广泛关注,但是对形成机理的认识还存在争议。本文对传统的"场致溶解"理论、黏性流动模型、氧气气泡模具效应和两电流模型进行了对比和综述。传统的"场致溶解"理论无法解释多孔形貌与电流-时间曲线的关系,也无法解释纳米管之间缝隙的形成原因;"黏性流动模型"能解释 TiO_2 纳米管之间缝隙的成因,但无法解释电流-时间曲线三阶段的变化规律。只有"黏性流动模型"与"氧气气泡模具效应"相结合才能解释圆柱形孔道和纳米管半球形底部的成因,而离子电流和电子电流的模型能解释电流-时间曲线三个阶段的变化规律。由于 TiO_2 纳米管的生长过程是一个动态的电化学反应过程,目前还无法用原位表征手段来证实圆柱形纳米孔道中的氧气气泡,因此,用先进手段和创新方法来寻找氧气气泡存在的直接证据是今后机理研究的难点;用电化学手段研究阴离子污染层、电解液中阴离子(O^{2-},OH^-,F^-等)和金属阳离子在孔底部阻挡层中的迁移过程和迁移速率,是揭示 TiO_2 纳米管形成机理的关键。这对于认识各种金属多孔阳极氧化物的形成机制有重大帮助,同时对提高 TiO_2 纳米管的功能特性也有重要的指导意义。

参 考 文 献

[1] Liu L, Chen X B. Chem. Rev., 2014, 114: 9890.
[2] Xia X H, Zeng Z Y, Li X L, Zhang Y Q, Tu J P, Fan N C, Zhang H, Fan H J. Nanoscale, 2013, 5: 6040.
[3] Bai J, Zhou B X. Chem. Rev., 2014, 114: 10131.
[4] Gao A, Huang R Q, Huang X B, Zhao L, Zhang X, Wang L, Tang B, Ma S, Chu P K. Biomater., 2014, 35: 4223.
[5] Xu C, Song Y, Lu L F, Cheng C W, Liu D F, Fang X H, Chen X Y, Zhu X F, Li D D. Nanoscale Res. Lett., 2013, 8: 391.
[6] Cheng C W, Ren W N, Zhang H F. Nano Energy, 2014, 5: 132.
[7] Gui Q F, Xu Z, Zhang H F, Cheng C W, Zhu X F, Yin M, Song Y, Lu L F, Chen X Y, Li D D. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6: 17053.
[8] Wu H, Li D D, Zhu X, Yang C Y, Liu D, Chen X Y, Song Y, Lu L F. Electrochim. Acta, 2014, 116: 129.
[9] Li Z, Ding Y T, Kang W J, Li C, Lin D, Wang X Y, Chen Z W, Wu M H, Pan D Y. Electrochim. Acta, 2015, 161: 40.
[10] Wu H, Xu C, Xu J, Lu L F, Fan Z Y, Chen X Y, Song Y, Li D D. Nanotechnology, 2013, 24: 455401.
[11] 郑青(Zheng Q), 周保学(Zhou B X), 白晶(Bai J), 蔡伟民(Cai W M), 廖俊生(Liao J S). 化学进展(Prog. Chem.), 2007, 19: 117.
[12] 杨旭一(Yang X Y), 黄其煜(Huang Q Y). 化学进展(Prog. Chem.), 2009, 21: 116.
[13] 王道爱(Wang D A), 刘盈(Liu Y), 王成伟(Wang C W), 周峰(Zhou F). 化学进展(Prog. Chem.), 2010, 22: 1035.
[14] Liu H, Tao L, Shen W Z. Electrochim. Acta, 2011, 56: 3905.
[15] Yu D L, Song Y, Zhu X F, Yang R Q, Han A J. Appl. Surf. Sci., 2013, 276: 711.
[16] Lee K, Mazare A, Schmuki P. Chem. Rev., 2014, 114: 9385.
[17] Sun M W, Yu D L, Lu L F, Ma W H, Song Y, Zhu X F. Appl. Surf. Sci., 2015, 346: 172.
[18] Xue Y J, Sun Y, Wang G X, Yan K P, Zhao J Y. Electrochim. Acta, 2015, 155: 312.
[19] Su Z X, Zhou W Z. J. Mater. Chem., 2011, 21: 8955.
[20] Su Z X, Bühl M, Zhou W Z. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 8697.
[21] Berger S, Kunze J, Schmuki P, LeClere D, Valota A T, Skeldon P, Thompson G E. Electrochim. Acta, 2009, 54: 5942.
[22] Cao C B, Li J L, Wang X, Song X P, Sun Z Q. J. Mater. Res., 2011, 26: 437.
[23] Guan D S, Hymel P J, Wang Y. Electrochim. Acta, 2012, 83: 420.
[24] Hu F, Lin X, Zhu S L, Yang X J, Cui Z D. Appl. Surf. Sci., 2012, 258: 3260.
[25] Wang K Y, Liu G H, Hoivik N, Johannessen E, Jakobsen H. Chem. Soc. Rev., 2014, 43: 1476.
[26] Jarosz M, Pawlik A, Kapusta-Kołodziej J, Jaskuła M, Sulka G D. Electrochim. Acta, 2014, 136: 412.

[27] Apolinário A, Quitério P, Sousa C T, Ventura J, Sousa J B, Andrade L, Mendes A M, Araújo J P. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6: 845.
[28] Apolinário A, Sousa C T, Ventura J, Costa J D, Leitão D C, Moreira J M, Sousa J B, Andrade L, Mendes A M, Araújo J P. J. Mater. Chem. A, 2014, 2: 9067.
[29] Chen C Y, Ozasa K, Kitamura F, Katsumata K, Maeda M, Okada K, Matsushita N. Electrochim. Acta, 2015, 153: 409.
[30] 朱绪飞(Zhu X F), 韩华(Han H), 宋晔(Song Y), 段文强(Duan W Q). 物理化学学报(Acta Phys. -Chim. Sin.), 2012, 28: 1291.
[31] 朱绪飞(Zhu X F), 韩华(Han H), 戚卫星(Qi W X), 路超(Lu C), 蒋龙飞(Jiang L F), 段文强(Duan W Q). 化学进展(Prog. Chem.), 2012, 24: 2073.
[32] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. J. Electrochem. Soc., 1953, 100: 411.
[33] Masuda H, Fukuda K. Science, 1995, 268: 1466.
[34] Nielsch K, Choi J, Schwirn K, Wehrspohn R B, Gösele U. Nano Lett., 2002, 2: 677.
[35] Schwirn K, Lee W, Hillebrand R, Steinhart M, Nielsch K, Gösele U. ACS Nano, 2008, 2: 302.
[36] 朱绪飞(Zhu X F), 韩华(Han H), 宋晔(Song Y), 马宏图(Ma H T), 戚卫星(Qi W X), 路超(Lu C), 徐辰(Xu C). 物理学报(Acta Physica Sinica), 2012, 61: 228202.
[37] Çapraz Ö Ö, Shrotriya P, Skeldon P, Thompson G E, Hebert K R. Electrochim. Acta, 2015, 167: 404.
[38] Tsuchiya H, Schmuki P. Electrochem. Commun., 2004, 6: 1131.
[39] Tsuchiya H, Macak J M, Sieber I, Taveira L, Ghicov A, Sirotna K, Schmuki P. Electrochem. Commun., 2005, 7: 295.
[40] Sieber I, Hildebrand H, Friedrich A, Schmuki P. Electrochem. Commun., 2005, 7: 97.
[41] El-Sayed H, Singh S, Greiner M T, Kruse P. Nano Lett., 2006, 6: 2995.
[42] Pauric A D, Baig S A, Pantaleo A N, Wang Y, Kruse P J. Electrochem. Soc., 2013, 160: C12.
[43] Tsuchiya H, Schmuki P. Electrochem. Commun., 2005, 7: 49.
[44] Yang Y, Albu S P, Kim D, Schmuki P. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2011, 50: 9071.
[45] Diggle J W, Downie T C, Goulding C W. Chem. Rev., 1969, 69: 365.
[46] Zhong X M, Yu D L, Zhang S Y, Chen X, Song Y, Li D D, Zhu X F. J. Electrochem. Soc., 2013, 160: E125.
[47] van Overmeere Q, Proost J. Electrochim. Acta, 2011, 56: 10507.
[48] Zhu X F, Song Y, Yu D L, Zhang C S, Yao W. Electrochem. Commun., 2013, 29: 71.
[49] Houser J E, Hebert K R. Nat. Mater., 2009, 8: 415.
[50] Lohrengel M M. Mater. Sci. Eng. R., 1993, 11: 243.
[51] Guan D, Wang Y. Nanoscale, 2012, 4: 2968.
[52] Deen K M, Farooq A, Raza M A, Haider W. Electrochim. Acta, 2014, 117: 329.
[53] Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S, Schmuki P. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2007, 11: 3.
[54] Regonini D, Bowen C R, Jaroenworaluck A, Stevens R. J. Mater. Res., 2008, 23: 2116.
[55] Mazzarolo A, Curioni M, Vicenzo A, Skeldon P, Thompson G E. Electrochim. Acta, 2012, 75: 288.
[56] Gong D, Grimes C G, Varghese O K, Hu W, Singh R S, Chen Z, Dickey E C. J. Mater. Res. 2001, 16: 3331.
[57] Jaroenworaluck A, Regonini D, Bowen C R, Stevens R, Allsopp D. J. Mater. Sci., 2007, 42: 6729.
[58] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. Electrochim. Acta, 2005, 50: 3679.
[59] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, Mor G K, Grimes C A. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 15754.
[60] Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergerova S, Schmuki P. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 7463.
[61] Prakasam H E, Shankar K, Paulose M, Varghese O K, Grimes C A. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 7235.
[62] Macak J M, Albu S P, Schmuki P. Phys. Status Solidi-R, 2007, 1: 181.
[63] Shin Y, Lee S. Nano lett., 2008, 8: 3171.
[64] Yasuda K, Macak J M, Berger S, Ghicov A, Schmuki P. J. Electrochem. Soc., 2007, 154: C472.
[65] Jha H, Hahn R, Schmuki P. Electrochim. Acta, 2010, 55: 8883.
[66] Fahim N F, Sekino T. Chem. Mater., 2009, 21: 1967.
[67] Ishibashi K I, Yamaguchi R T, Kimura Y, Niwano M. J. Electrochem. Soc. 2008, 155: K10.
[68] LeClere D J, Velota A, Skeldon P, Thompson G E, Berger S, Kunze J, Schmuki P, Habazaki H, Nagata S. J. Electrochem. Soc. 2008, 155: C487.
[69] Nguyen Q A, Bhargava Y V, Devine T M. Electrochem. Commun., 2008, 10: 471.
[70] Richter C, Wu Z, Panaitescu E, Willey R J, Menon L. Adv. Mater., 2007, 19: 946.
[71] Richter C, Panaitescu E, Willey R, Menon L. J. Mater. Res., 2007, 22: 1624.
[72] Panaitescu E, Richter C, Menon L. J. Electrochem. Soc., 2008, 155: E7.
[73] Hahn R, Lee H, Kim D, Narayanan S, Berger S, Schmuki P. ECS Trans., 2008, 16: 369.
[74] Fahim N F, Sekino T, Morks M F, Kusunose T. J. Nanosci. Nanotechnol., 2009, 9: 1803.
[75] Skeldon P, Thompson G E, Garcia-Vergara S J, Iglesias-Rubianes L, Blanco-Pinzon C E. Electrochem. Solid. St., 2006, 9(1): B47.
[76] Garcia-Vergara S J, Skeldon P, Thompson G, Habazaki H. Electrochim. Acta, 2006, 52: 681.
[77] Zhang S Y, Yu D L, Li D, Song Y, Che J, You S, Zhu X F. Electrochem. Soc., 2014, 161: E135.

[78] Thompson G E. Thin Solid Films, 1997, 297: 192.
[79] Xing J H, Li H, Xia Z B, Chen J Q, Zhang Y H, Zhong L. Electrochim. Acta, 2014, 134: 242.
[80] Ghicov A, Schmuki P. Chem. Commun., 2009, 20: 2791.
[81] Krengvirat W, Sreekantan S, Noor A. Electrochim. Acta, 2013, 89: 585.
[82] Regonini D. Doctoral Dissertation of University of Bath, 2008.
[83] Oh J, Thompson C V. Electrochim. Acta, 2011, 56: 4044.
[84] Chen B, Hou J, Lu K. Langmuir, 2013, 29: 5911.
[85] Crossland A C, Habazaki H, Shimizu K, Skeldon P, Thompson G E, Wood G C, Zhou X, Smith C J E. Corros. Sci., 1999, 41: 1945.
[86] Zhou X S, Thompson G E, Habazaki H, Páez M, Shimizu K, Skeldon P. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 1747.
[87] Regonini D, Bowen C R, Jaroenworaluck A, Stevens R. Mater. Sci. Eng. R, 2013, 74: 377.
[88] Hebert K R, Albu S P, Paramasivam I, Schmuki P. Nat. Mater., 2012, 11: 162.
[89] Yang J, Huang H T, Lin Q F, Lu L F, Chen X Y, Yang L Y, Zhu X F, Fan Z Y, Song Y, Li D D. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(4): 2285.
[90] Albella J M, Montero I, Martinez-Duart J M. Electrochim. Acta, 1987, 32: 255.
[91] Zhang Y L, Yu D L, Gao M, Li D, Song Y, Jin R, Ma W H, Zhu X F. Electrochim. Acta, 2015, 160: 33.
[92] Zhu X F, Liu L, Song Y, Jia H B, Yu H D, Xiao X M, Yang X L. Monatsh. Chem., 2008, 139: 999.
[93] Yang X L, Zhu X F, Jia H B, Han T. Monatsh. Chem., 2009, 140: 595.
[94] Zhu X F, Song Y, Liu L, Wang C Y, Zheng J, Jia H B, Wang X L. Nanotechnology, 2009, 20: 475303.
[95] Liu Z, Liu H, Hashimoto T, Thompson G E, Skeldon P. Mater. Charact., 2014, 98: 102.
[96] Overmeere Q V, Proost J. Electrochim. Acta, 2010, 55: 4653.
[97] Regonini D, Satka A, Jaroenworaluck A, Allsopp D W, Bowen C R, Stevens R. Electrochim. Acta, 2012, 74: 244.
[98] Li D D, Zhao L A, Jiang C H, Lu J G. Nano Lett., 2010, 10: 2766.
[99] Ispas A, Bund A, Vrublevsky I. J. Solid State Electrochem., 2010, 14: 2121.
[100] Yang R Q, Jiang L F, Zhu X F, Song Y, Yu D L, Han A J. RSC Adv., 2012, 2: 12474.
[101] Matykina E, Arrabal R, Skeldon P, Thompson G E, Habazaki H. Thin Solid Films, 2008, 516: 2296.
[102] Habazaki H, Uozumi M, Konno H, Shimizu K, Skeldon P, Thompson G E. Corros. Sci., 2003, 45: 2063.
[103] Bustelo M, Fernández B, Pisonero J, Pereiro R, Bordel N, Vega V, Prida V M, Sanz-Medel A. Anal. Chem., 2011, 83: 329.
[104] Yu D L, Zhu X F, Xu Z, Zhong X M, Gui Q F, Song Y, Zhang S Y, Chen X Y, Li D D. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6: 8001.
[105] Garcia-Vergara S J, Habazaki H, Skeldon P, Thompson G E. Electrochim. Acta, 2010, 55: 3175.
[106] Li Y, Shimada H, Sakairi M, Shigyo K, Takahashi H, Seo M. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 866.
[107] Garcia-Vergara S J, El Khazmi K, Skeldon P, Thompson G E. Corros. Sci., 2006, 48: 2937.
[108] Chong B, Yu D L, Gao M Q, Fan H W, Yang C Y, Ma W H, Zhang S Y, Zhu X F. J. Electrochem. Soc., 2015, 162: H244.
[109] Chong B, Yu D L, Jin R, Wang Y, Li D D, Song Y, Gao M Q, Zhu X F. Nanotechnology, 2015, 26: 145603.
[110] Hoar T P, Yahalom J. J. Electrochem. Soc., 1963, 110: 614.