

## 铝合金表面制备二氧化钛薄膜及其光催化活性研究

蔡倩<sup>1</sup>, 王金淑<sup>1</sup>, 李洪义<sup>1</sup>, 刘绍林<sup>2</sup>, 李玉梅<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124; 2. 首都航天机械公司, 北京 100076)

**摘要:** 分别以阳极氧化处理的 6061 铝合金和纯铝为载体, 用液相沉积的方法在载体上制备了二氧化钛薄膜。结果表明, 在 6061 铝合金上的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜呈现带有孔洞的竹节状结构, 而纯铝基片上的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜具有良好的二维贯通结构。这主要是在 AAO 模板制备过程中, 由于铝合金中的合金元素 Mg 被氧化, 其产生的氧化物体积比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积小所致。在铝合金表面的 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化性能优于纯铝表面的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。铝合金表面制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜因其特殊的带孔洞的竹节状结构, 使其比表面积比纯铝上的 TiO<sub>2</sub> 薄膜大, 因此其光降解甲基蓝效果更好。TiO<sub>2</sub> 对甲基蓝的光催化降解符合一级反应动力学公式, 在 0.1 mol/L 的氟钛酸铵溶液中沉积得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化性能最好, 表观反应速率为  $k=0.00444/\text{min}$ 。

**关键词:** 液相沉积; 光催化; 铝合金载体; TiO<sub>2</sub> 薄膜; 纯铝载体

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films on Al Alloys

CAI Qian<sup>1</sup>, WANG Jin-Shu<sup>1</sup>, LI Hong-Yi<sup>1</sup>, LIU Shao-Lin<sup>2</sup>, LI Yu-Mei<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of New Functional Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076, China)

**Abstract:** Using anodized 6061 aluminum alloy and pure aluminum as the templates, TiO<sub>2</sub> thin films were prepared through a liquid deposition method. The TiO<sub>2</sub> thin film fabricated on the 6061 aluminum alloy substrates appears as bamboo-like structures with holes, whereas that prepared on anodized pure aluminum substrate has one-dimensional tubular structures. The main reason is that magnesium in aluminum alloy is oxidized to form magnesium oxide which has a lower volume than that of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The photocatalytic ability of the TiO<sub>2</sub> films prepared on the aluminum alloy is superior to that of the films fabricated on the pure aluminum. TiO<sub>2</sub> prepared on aluminum alloy has higher specific surface area due to its bamboo-like structures with holes, leading to better performance in the degradation of methylene blue. The photocatalytic performance of the TiO<sub>2</sub> by the degradation of aqueous methylene blue is in accordance with the first kinetic equation. TiO<sub>2</sub> films deposited in 0.1 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> solution obtain the best photocatalytic performance at apparent reaction rate of 0.00444/min.

**Key words:** liquid phase deposition; photocatalysis; aluminum alloy substrate; aluminum substrate; TiO<sub>2</sub> film

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 首次报道 TiO<sub>2</sub> 电极上光催化分解水以来<sup>[1]</sup>, TiO<sub>2</sub> 就以其无毒、稳定

收稿日期: 2011-07-11; 收到修改稿日期: 2011-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(51002004); 北京市教委基金(KZ201010005001, KM201110005003)

National Natural Science Foundation of China (51002004); Research Fund of Beijing Education Commission (KZ201010005001, KM201110005003)

作者简介: 蔡倩(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: Chitty210@126.com

通讯作者: 王金淑, 教授. E-mail: wangjsh@bjut.edu.cn

性好、光催化活性高、氧化能力强、易制备、廉价等特点受到众多研究者的关注。TiO<sub>2</sub>可以有效利用太阳能降解有机污染物,在污水处理、空气净化等领域具有广泛的应用前景。在建筑材料表面制备,纳米TiO<sub>2</sub>膜可使建材表面具有净化空气、杀菌、除臭、防污等环保功能。

目前制备TiO<sub>2</sub>纳米阵列薄膜的方法有电化学阳极氧化法<sup>[2-5]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[6-7]</sup>、水热法<sup>[8]</sup>和液相沉积法等。Shinsuke等<sup>[9-10]</sup>以AAO模板为前驱物,采用液相沉积法在模板上原位制备了TiO<sub>2</sub>纳米薄膜。迄今为止,大多研究者<sup>[11-13]</sup>是以纯铝片为基底制备AAO模板,然后在模板上制备TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜。铝合金应用范围比纯铝更广阔且常被用作建筑材料,本工作采用阳极氧化法-液相沉积法在铝合金板材上制备TiO<sub>2</sub>纳米阵列薄膜,并对其进行了表征分析。

## 1 实验

### 1.1 用铝合金制备AAO模板

将建筑型材用6061铝合金板材切割成尺寸为30 mm×40 mm×3 mm的铝合金片,依次用丙酮、乙醇对其表面油渍和表面氧化物进行超声清洗,然后在20℃的0.2 mol/L的磷酸溶液中进行氧化,氧化电压为60 V,氧化时间为12 h,氧化结束后用去离子水清洗掉表面残留的磷酸溶液,然后风干。

### 1.2 液相沉积法制备TiO<sub>2</sub>薄膜

将上述处理后的铝合金片,浸入到0.1 mol/L的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液,在35℃下进行恒温沉积,待反应20 min后取出,用去离子水冲洗并风干,在不同温度下(400℃、450℃、500℃、550℃)下热处理2 h。

### 1.3 材料结构表征及性能检测

采用场发射扫描电子显微镜(日立S-4800)进行微观形貌观察,X射线衍射仪(岛津7000)对薄膜的物相组成进行分析,经过热处理后,将样品浸泡在300 mL浓度为100 mg/L的甲基蓝溶液中,待浸泡24 h后将样品取出用去离子水冲洗后风干,使用UV-Vis分光光度计(岛津UV2550)以漫反射方式对吸附了一定量甲基蓝的固体样品进行光催化性能表征和分析,光催化表征所用光源为金属卤灯(CMH-250,强度为10 mW/cm<sup>2</sup>),光源距离样品表面11 cm,被光照的样品面积为40 mm×30 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征

图1(a)和1(b)分别为纯铝与铝合金经过阳极氧化后得到的AAO模板的表面形貌图,由图可看出在铝合金与纯铝上制备的AAO模板其正面都为规整且孔径均匀的孔洞结构,但其侧面图有很大区别,如图1(c)与1(d)所示,纯铝上AAO模板侧面呈规整、相互平行纵向排列的柱状结构,而6061铝合金的AAO模板其侧面为不连贯的竹节状结构并有孔洞,这种形貌的差别可能与铝合金的成分有关。

铝合金中合金元素在阳极氧化过程中起着关键性作用,当合金元素形成氧化物的等价态吉布斯自由能 $\Delta G_o/n$ 比铝元素形成氧化物的等价态吉布斯自由能 $(\Delta G_o/n)_{Al}$ 小时,合金元素会在氧化过程中随着Al元素一起被氧化,并更容易形成氧化物;反之当 $\Delta G_o/n$ 比 $(\Delta G_o/n)_{Al}$ 大时,则在初始时候合金元素不能被氧化,而是Al元素先被氧化形成氧化膜<sup>[14]</sup>。本研究采用的是6061铝合金包含主要合金元素为Mg(0.8%~1.2%)、Si(0.4%~0.8%)。查得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为-1582.3 kJ/mol<sup>[15]</sup>,其 $(\Delta G_o/n)_{Al}$ 为-263.72 kJ/mol; MgO的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为-569.43 kJ/mol,其 $(\Delta G_o/n)_{Mg}$ 为-284.71 kJ/mol;同理可得Si元素的 $(\Delta G_o/n)_{Si}$ 为-212.67 kJ/mol。由以上数据可知 $(\Delta G_o/n)_{Mg} < (\Delta G_o/n)_{Al}$ ,  $(\Delta G_o/n)_{Si} > (\Delta G_o/n)_{Al}$ ,则合金中的Mg会与Al一起被氧化,形成氧化物成为氧化膜的一部分;而Si则不会被氧化,仍然以原来的形式夹杂在氧化膜中。每个金属离子所形成氧化物的体积与每个金属原子的体积之比值简称为PBR<sup>[14]</sup>,Mg的PBR比Al的小,即Mg的氧化物体积比Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的体积小,因

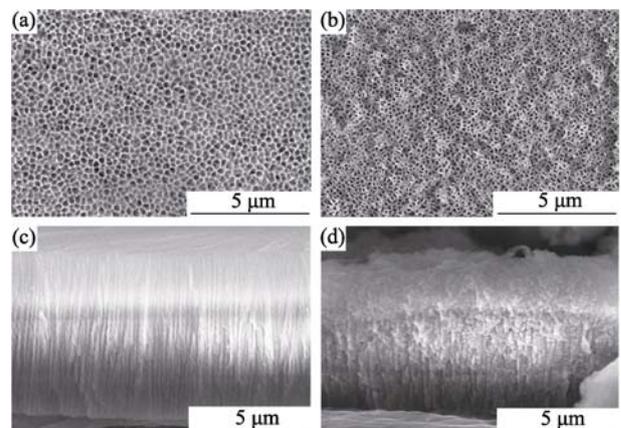


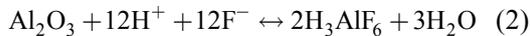
图1 AAO模板的SEM照片

Fig. 1 SEM morphologies of AAO template

Top view of AAO membrane on (a) Al surface and (b) Al alloy surface; side view of AAO membrane on (c) Al surface and (d) Al alloy surface

此氧化膜中会形成孔洞,从而导致氧化膜不规则的生长,形成图 1(d)所示的形貌.

将 AAO 模板浸入到 0.1 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  中,便发生一系列的水解反应<sup>[16-17]</sup>:



其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为  $\text{F}^-$  捕获剂,通过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不断与  $\text{F}^-$  反应消耗  $\text{F}^-$ ,从而促使反应(1)向右进行,生成有序的  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . 铝合金上生成的  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  经过热处理脱水之后便形成了  $\text{TiO}_2$  薄膜.

图 2 是  $\text{TiO}_2$  薄膜的 FE-SEM 照片. 图 2(a)为铝合金表面  $\text{TiO}_2$  薄膜的表面形貌图,可以看到其中间区域为均匀、规整的层叠管状结构,但在薄膜的裂缝处看不到规整的管状结构,此处可能为合金元素聚集区域,没有生成如中间区域较为规整的管状结构. 而图 2(b)所示的纯铝表面  $\text{TiO}_2$  薄膜的正面形貌为规整且贯通的管状结构. 通过液相沉积得到的  $\text{TiO}_2$  薄膜是在 AAO 模板上原位形成的,AAO 模板的形貌直接影响到所得  $\text{TiO}_2$  薄膜的形貌. 图 2(c)为铝合金表面  $\text{TiO}_2$  薄膜的侧面电镜照片,可以看到薄膜的侧面为带有孔洞的竹节状结构,与用铝合金制备的 AAO 模板相似,而图 2(d)所示的在纯铝通过此表面制备的氧化钛保持了很好的一维纳米管贯通状结构.

## 2.2 XRD 分析

对铝合金片上制备的薄膜进行 XRD 分析,以确定样品的物相组成. 图 3 为样品的 XRD 图谱. 由图 3a 可以看出,样品热处理前 XRD 只能探测到 Al 基底的衍射峰,没有  $\text{TiO}_2$  的衍射峰,说明在未经过热处理前的  $\text{TiO}_2$  是以非晶态形式存在的. 当样品经  $400^\circ\text{C}$  下退火 2 h,如谱线 b 中所示,薄膜中出现了锐钛矿,说明  $\text{TiO}_2$  开始由非晶态转变成了锐钛矿晶

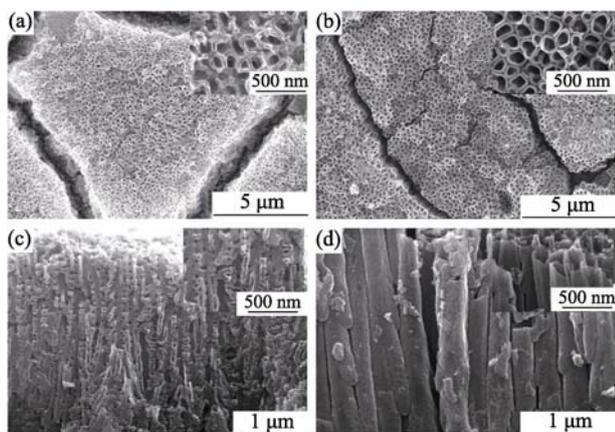


图 2  $\text{TiO}_2$  薄膜的 FE-SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of  $\text{TiO}_2$  film

Top view of  $\text{TiO}_2$  film on (a) Al alloy surface and (b) Al surface; Cross-section view of  $\text{TiO}_2$  film on (c) Al alloy surface and (d) Al surface

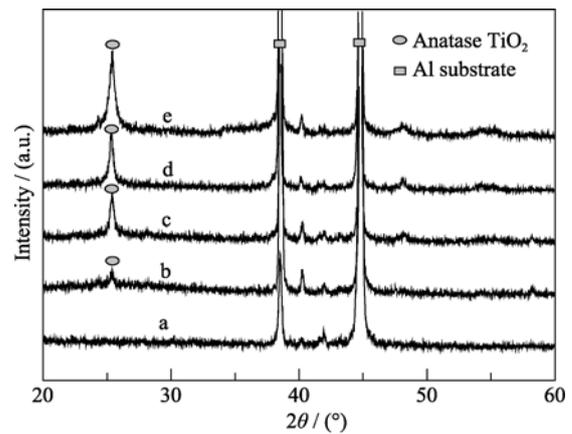


图 3 不同温度热处理的铝合金表面  $\text{TiO}_2$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  films prepared on Al alloy surface and annealed at different temperatures for 2 h  
(a) As-prepared; (b)  $400^\circ\text{C}$ ; (c)  $450^\circ\text{C}$ ; (d)  $500^\circ\text{C}$ ; (e)  $550^\circ\text{C}$

相. 再由谱线 c、d、e 中可以看出,  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相的衍射峰逐渐增强,说明随着热处理温度的升高,有更多的  $\text{TiO}_2$  转变成锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ . 但由于  $\text{TiO}_2$  薄膜在整个样品中的含量很少,只有表面较薄的一层,底层则是 AAO 模板和铝合金基底,所以除主峰(101)较明显外,其余的  $\text{TiO}_2$  衍射峰并不明显. 根据 XRD 数据用 Jade 软件对经  $400^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$  退火后的  $\text{TiO}_2$  薄膜的晶粒大小进行估算,得到晶粒大小分别为 34.7、26.2、25.6、16.2 nm,而随着退火温度升高晶粒变小.

## 2.3 $\text{TiO}_2$ 薄膜光催化活性分析

### 2.3.1 纯铝与 6061 铝合金表面 $\text{TiO}_2$ 薄膜的光催化效果对比

通过相同的工艺在纯铝及 6061 铝合金表面制备  $\text{TiO}_2$  薄膜,经  $550^\circ\text{C}$  热处理后,将其浸泡在甲基蓝溶液一定时间,待样品表面吸附一定量的甲基蓝后用金属卤光灯对其进行光照. 每隔 30 min 用紫外分光光度计测一次样品的反射率,取光波长在 580 nm 处的不同时刻所得到的数据. 图 4 为纯铝与 6061 铝合金表面制备得到  $\text{TiO}_2$  薄膜在 3 h 内对甲基蓝的光催化降解效率. 由图 4 可以看出,3 h 内 6061 铝合金表面上  $\text{TiO}_2$  薄膜的降解率大于纯铝表面的,经过 3 h 的光照,铝合金表面的  $\text{TiO}_2$  薄膜对甲基蓝的降解率达到了 76.7%,纯铝表面的为 47.4%. 这主要是因为铝合金表面  $\text{TiO}_2$  薄膜的竹节状结构增加其比表面积,使二氧化钛与甲基蓝接触更加充分. 另一方面,铝合金中的合金元素也可能对光催化性能有影响. 研究显示, Si 掺杂的氧化钛,由于形成了 Ti-O-Si 化学键, Ti-O-Si 键作为一个桥梁,将光生电子迅速转移到表面,减少了光生电子与空穴的复合,从而提高光催化效率<sup>[18]</sup>. 本课题组的研究结果亦表明,

Si 掺杂使  $\text{TiO}_2$  纳米管表面羟基( $\text{OH}^-$ )含量增加, 在多相光催化中, 光照射在半导体上产生了电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ ), 空穴和表面羟基结合产生了自由羟基( $h^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$ ). 自由羟基作为一种很强的氧化粒子, 极大地影响光催化反应. 同时, Si 使锐钛矿有更宽的导带, 而这种更宽的导带可以为吸收能量跃迁到导带的电子提供更多的存在能态, 降低了电子辐射能量返回价带与价带中的空穴复合的几率<sup>[19]</sup>. 图 5 为 6061 铝合金及纯铝负载  $\text{TiO}_2$  薄膜后的 FTIR 谱图.  $808.66 \text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $\text{Ti-O-Ti}$  键的特征吸收峰, 6061 铝合金和纯铝有此峰说明表面都存在  $\text{TiO}_2$ .  $1081.45 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征吸收峰<sup>[20]</sup>. 纯的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  在  $900\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  处没有吸收峰<sup>[21]</sup>, 因此  $916.22 \text{ cm}^{-1}$  峰可能源于  $\text{Ti-O-Si}$  的特征吸收峰, 铝合金中 Si 含量很少, 谱图中  $\text{Ti-O-Si}$  特征吸收峰较小.  $1636.27 \text{ cm}^{-1}$  为水的吸收峰,  $1457.99$  为  $\text{Ti-OH}$  的弯曲振动峰,  $2957.65 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征吸收峰. 6061 铝合金中含有 Si 元素, 在制备  $\text{TiO}_2$  薄膜过程中生成了  $\text{Ti-O-Si}$  键, 从而有利于提高光催化降解甲基蓝的活性<sup>[18]</sup>.

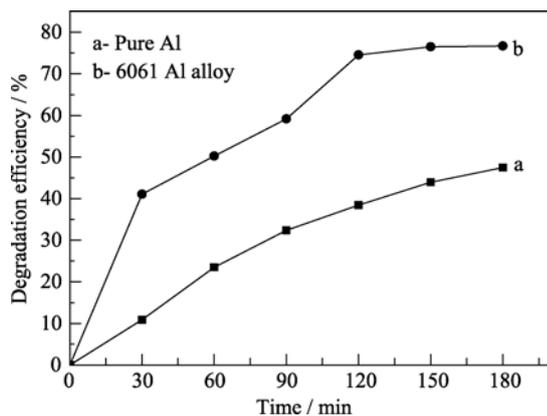


图 4 纯铝与 6061 型号铝合金表面  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化效果  
Fig. 4 Photocatalytic effect of  $\text{TiO}_2$  films on pure aluminum and 6061 aluminum alloy surfaces

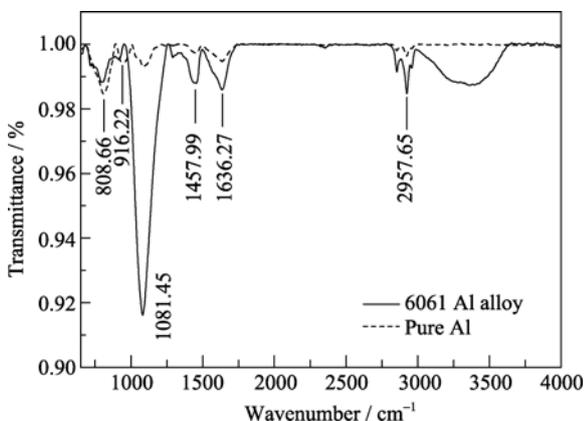


图 5 6061 铝合金及纯铝表面负载  $\text{TiO}_2$  薄膜后 FTIR 图谱  
Fig. 5 FTIR spectrum of  $\text{TiO}_2$  films on 6061 Al alloy and pure Al surfaces

### 2.3.2 沉积液浓度对 $\text{TiO}_2$ 薄膜光催化效果的影响

将相同的 AAO 模板分别沉积在浓度为 0.05、0.1、0.2、0.3 mol/L 的氟钛酸铵溶液中, 待反应一定时间后, 在  $500^\circ\text{C}$  热处理, 对所测得的反甲基蓝降解的反射率数据进行曲线拟合, 发现甲基蓝的光催化降解符合一级反应动力学公式:  $\ln(C_0/C_t) = kt$ ,  $k$  即可反映甲基蓝的降解速率<sup>[22]</sup>. 图 6 是不同浓度沉积液下制备的样品对甲基蓝的光催化效率用一级反应动力学公式对其进行曲线拟合的结果. 从图 6 中可以看出, 在 0.1 mol/L 浓度的沉积液下制备的二氧化钛薄膜光催化活性最好, 表观反应速率  $k=0.00444/\text{min}$ . 在 0.3 mol/L 浓度的沉积液下制备的二氧化钛薄膜光催化活性较差,  $k=0.00135/\text{min}$ . 原因在于, 氟钛酸铵溶液浓度太高, 溶液中的  $\text{F}^-$  离子会与 AAO 模板过快反应如公式(2)所示, 致使在模板上来不及形成  $\text{TiO}_2$  薄膜, 因此  $\text{TiO}_2$  薄膜的生成受影响; 而浓度偏低的氟钛酸铵溶液, 其反应则不够完全, 生成的  $\text{TiO}_2$  量偏少.

## 3 结论

- 1) 以铝合金为基底制备的 AAO 模板的侧面为带有孔洞的竹节状结构, 而以纯铝为基底制备的 AAO 模板侧面为规整的柱状结构, 铝合金中含有的合金元素是影响 AAO 模板形貌的重要因素.
- 2) 用液相沉积法在铝合金上制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜侧面与其 AAO 模板相似, 为带有孔洞的竹节状结构, 而在纯铝上制备得到的  $\text{TiO}_2$  薄膜为规整的纳米管状结构.
- 3) 铝合金基片上制备的  $\text{TiO}_2$ , 其光催化性能优于纯铝基片上制备的  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  对甲基蓝的降解符

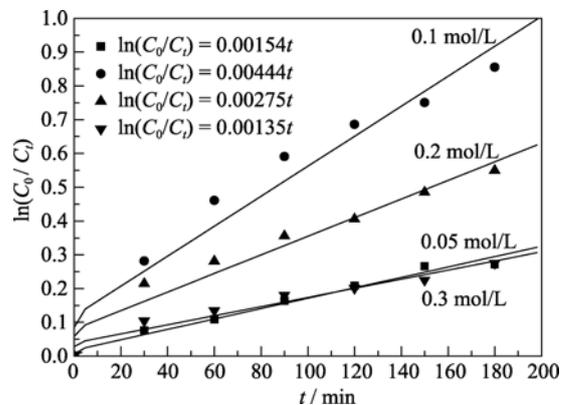


图 6 不同  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  浓度溶液中获得  $\text{TiO}_2$  薄膜对甲基蓝的光催化效果

Fig. 6 Photocatalytic effect of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited in  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  solution with different concentrations for degradation of Methylene blue

合一级反应, 在 0.1 mol/L 浓度的氟钛酸铵沉积液中制备得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表现反应速率为  $k=0.00444/\text{min}$ .

### 参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238(5358)**: 37–38.
- [2] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 2001, **16(12)**: 3331–3334.
- [3] LI He, YAO Su-Wei, ZHANG Wei-Guo, *et al.* TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays electrode prepared by anodic oxidation and its photoelectrochemical properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(2)**: 349–352.
- [4] 李洪义, 白新德, 凌云汉, 等(LI Hong-Yi, *et al.*). 外加电压对阳极氧化钛纳米阵列结构的影响. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36(7)**: 1257–1259.
- [5] 李洪义, 王金淑, 陈欣, 等(LI Hong-Yi, *et al.*). TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜制备及生长机理的研究. 无机化学学报(Chinese J. Inorg. Chem.), 2010, **26(2)**: 217–222.
- [6] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 1998, **14(12)**: 3160–3163.
- [7] WANG Fang, LUO Zhong-Kuan, QING Shuang-Gui, *et al.* Sol-Gel preparation of titania/organic silicone hybrid thin films. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(1)**: 37–40.
- [8] 李纲, 刘中清, 张昭, 等(LI Gang, *et al.*). 水热法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列. 催化学报(Chinese J. Catal.), 2009, **30(1)**: 37–42.
- [9] Shinsuke Y, Tsuyoshi H, Hiroaki M, *et al.* Fabrication of oxide nanohole arrays by a liquid phase deposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **373(1/2)**: 312–315.
- [10] Imai H, Takei Y, Shimizu K, *et al.* Direct preparation of anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes in porous alumina membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9(1/2)**: 2971–2972.
- [11] 蒋武峰, 凌云汉, 白新德, 等(JIANG Wu-Feng, *et al.*). 原位模板法在铝基底上制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜, 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36(7)**: 1178–1180.
- [12] 崔云涛, 王金淑, 李洪义, 等(CUI Yun-Tao, *et al.*). AAO 模板对液相沉积 TiO<sub>2</sub> 纳米阵列结构的影响. 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2009, **25(7)**: 1274–1278.
- [13] 蒋武峰, 苍大强, 郝素菊, 等. 液相沉积法在铝板上制备 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列薄膜. 材料科学与工程学报, 2006, **24(6)**: 805–807.
- [14] Thompson G E, Habazaki H, Shimizu K, *et al.* Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 1999, **71(3)**: 228–238.
- [15] 王正烈, 周亚平. 物理化学, 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 311–313.
- [16] Masuda Y, Saito N, Hoffmann R, *et al.* Nano/micro-patterning of anatase TiO<sub>2</sub> thin film from an aqueous solution by site-selective elimination method. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, **4(5)**: 461–467.
- [17] Zhang J D, Yang C Z, Chang G, *et al.* Voltammetric behavior of TiO<sub>2</sub> films on graphite electrodes prepared by liquid phase deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **88(2/3)**: 398–403.
- [18] Fujishima M, Takatori H, Tada H. Interfacial chemical bonding effect on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocoupling systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361(2)**: 628–631.
- [19] Wang Zhen-Zhen, Wang Jin-Shu, Li Hong-Yi, *et al.* Fabrication and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nanotubes. *Research on Chemical Intermediates*, 2011, **37(2)**: 541–549.
- [20] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪. 北京: 化学工业出版社, 2005: 286–287.
- [21] 刘波, 王樱花, 魏丽乔. 纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的制备与表征及其光催化活性的研究. 材料工程, 2009(Suppl.2): 196–199.
- [22] 郭新宇, 秦松, 裴娟, 等. 纳米二氧化钛管阵列的制备及其光催化氧化降解甲基橙性能的研究. 四川化工, 2009, **4(12)**: 1–4.