

阴离子改性甘油溶液中 TiO_2 纳米管阵列的制备和表征

肖秀峰¹ 梁建鹤² 汤海贞¹ 杨小娟¹ 刘榕芳^{*,1}

(¹ 福建师范大学化学与化工学院, 福州 350007)

(² 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 本文采用电化学阳极氧化法以含氟的甘油和水混合溶液为电解液在纯钛表面制备了一层排列规整的 TiO_2 纳米管阵列, 研究了电解液中额外添加 3 种 2 价阴离子、不同的电解时间及不同的添加物浓度等因素对所获得的 TiO_2 纳米管阵列形貌的影响。结果表明, 在改性电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列的长度均超过了未改性的电解液中制备的, 并随着氧化时间的增长, 纳米管管口直径增大, 管壁变薄; 同时添加的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 浓度在 $0.025\sim 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内均可获得管长更长且形貌较好的 TiO_2 纳米管阵列。

关键词: TiO_2 纳米管阵列; 阳极氧化; 氟钛酸铵

中图分类号: O614.41; O646.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0544-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.004

Preparation and Characterization of TiO_2 Nanotubes Array by Anodic Oxidation in Anionic Modified Glycerol-Based Electrolyte

XIAO Xiu-Feng¹ LIANG Jian-He² TANG Hai-Zhen¹ YANG Xiao-Juan¹ LIU Rong-Fang^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: High-order TiO_2 nanotube arrays on titanium foils were prepared in glycerol-based electrolyte containing fluorine and water by electrochemical anodic oxidation in this work. The influence of different dianion additives, different oxidation duration and concentration of electrolyte additives on the effect of the morphology of TiO_2 nanotube arrays were investigated. Results showed that the length of TiO_2 nanotube arrays in the modified electrolyte were longer than the samples in the unmodified electrolyte. And with the growth of oxidation duration, the diameter of the nanotubes increased, the wall were thinner; moreover better and longer TiO_2 nanotube arrays can be prepared in the glycerol-based electrolyte with the range of the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

Key words: TiO_2 nanotube arrays; anodic oxidation; fluorine titanate amines

TiO_2 是一种典型的过渡金属氧化物, 具有化学稳定性高、无毒、较高的催化活性和光电转化效率, 因而在储氢、光催化、光电转化、光电催化、电致变色和传感器件等方面有着较为广泛的应用^[1]。 TiO_2 的纳米结构与其功能联系紧密, 因而具有特定形貌

的纳米 TiO_2 材料的制备成为最基础、最活跃的研究内容之一, 也是实施 TiO_2 纳米功能材料的性质研究与应用的前提。采用阳极氧化技术在含氟电解液中于钛金属表面自组装形成排列规则的 TiO_2 纳米管阵列, 可用于光催化、光电器件、生物材料和染料敏

收稿日期: 2012-04-23。收修改稿日期: 2012-07-31。

国家自然科学基金(No.30970887, 30600149), 卫生部科学研究基金(No.WKJ2008-02-037), 福建省杰青项目(No.2011J06019), 教育部重点项目(No.209061), 福建省纳米材料重点实验室科学基金(No.NM10-03)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rliu@vip.sina.com

化光电池(DSSC)等领域^[2-11]。阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列的方法具有工艺简单、结构高度有序、管壁垂直于钛基底、管径和管长可控等优势,还可在其管状结构中装入更小的无机、有机、金属和磁性粒子等物质组装成纳米复合材料,进一步提高光电、光催化以及其他方面的性能^[12-13]。

Schmuki 课题组^[13-17]报道了以含 0.5wt% NH₄F 的甘油为电解液可获得表面光滑的 TiO₂ 纳米管阵列,还系统研究了甘油-NH₄F 和甘油-水-NH₄F 的混合溶液为电解液中工艺参数对纳米管形貌的影响,以及水分含量的影响,分析了在上述体系中纳米管的形成过程。甘油溶液中所制备的 TiO₂ 纳米管阵列的管长较短。这可能是由于甘油溶液的粘度较大,离子的扩散速率慢,导致阳极氧化过程中离子在溶液中的运动速率较慢,降低了纳米管底部的电化学腐蚀速率,同时甘油溶液中的水分含量提高会造成纳米管顶部的化学腐蚀速率过快,也不利于获得较长的 TiO₂ 纳米管阵列。故添加一定量的其他离子加入电解液中,可起到提高溶液中的离子强度和电导率,可加快在阳极氧化过程中的离子传输速率,促进纳米管底部电化学腐蚀,从而增加纳米管的长度。同时,添加的其他离子还可能会吸附在已形成的纳米管上减缓 F⁻对纳米管的腐蚀^[18]。添加其他离子进行改性的研究已见阴育新等^[18-19]和

Shankar^[20]等的报道。阴育新等^[18-19]添加了少量的 Cl⁻、NO₃⁻和 Ac⁻等阴离子来改性甘油体系电解液;Shankar^[20]等则是选择了不同阳离子(如 Na⁺和有机季铵离子等)来改性乙二醇体系电解液,结果表明能促进长纳米管阵列的形成。本文通过在甘油溶液中额外添加几种铵盐,研究其对 TiO₂ 纳米管生长的影响,探讨了其影响机理。

1 实验部分

1.1 钛片的前处理

将纯钛片(西北有色金属研究所,牌号 TA1)裁剪成 20 mm×100 mm,工作面积 20 mm×20 mm,经 1-6# 金相砂纸打磨,丙酮、二次水超声清洗和质量分数为 4% HF-5 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液浸蚀 30 s 后干燥备用。

1.2 TiO₂ 纳米管阵列的制备

阳极氧化在敞开的常规二电极体系的电解池中进行,阳极为前处理的钛片,大面积的铂片为对电极,电极间距保持在 1 cm。整个实验过程在磁力搅拌和在控制水浴温度(30 ℃)下进行。阳极氧化电源由 DH1715A-5 型直流稳压电源提供,电解液组成见表 1,阳极氧化电压为 60 V,氧化时间为 2~24 h。阳极氧化后,立即取出试样用二次水超声清洗并晾干。

表 1 阳极氧化的电解液组成

Table 1 Compositions of electrolytes using for anodizing

Electrolyte	Glycerol / vol%	H ₂ O / vol%	NH ₄ F / wt%	(NH ₄) ₂ SO ₄ / (mol·L ⁻¹)	NH ₄ H ₂ PO ₄ / (mol·L ⁻¹)	(NH ₄) ₂ TiF ₆ / (mol·L ⁻¹)
Solution 1	90	10	0.5	—	—	—
Solution 2	90	10	0.5	0.05	—	—
Solution 3	90	10	0.5	—	0.05	—
Solution 4	90	10	0.5	—	—	0.025
Solution 5	90	10	0.5	—	—	0.05
Solution 6	90	10	0.5	—	—	0.10

1.3 表征与测量

用 Philips XL30 环境扫描电镜(ESEM)观察试样的表面形貌与结构;用数字万用表记录阳极氧化过程中每个时刻的电流值,以此绘制电流-时间(*j-t*)曲线。

2 结果与讨论

2.1 阴离子加入对纳米管形成速率的影响

纯钛在含 10vol% H₂O 和 0.5wt% NH₄F 的甘油

溶液中阳极氧化可在其表面形成一层结构规整的 TiO₂ 纳米管阵列膜,平均内外径分别为 178 nm、243 nm,但该膜较薄,厚度仅 2 μm 左右(见图 1d)。可能是由于甘油溶液的黏度较大,溶液中离子扩散速率慢,阳极氧化过程中离子传输慢,从而影响到纳米管底部的腐蚀速率。

图 1 为纯钛在添加 0.05 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂SO₄ 和(NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油溶液和未改性的甘油溶液中阳极氧化 2 h 制备的 TiO₂ 纳米管阵列

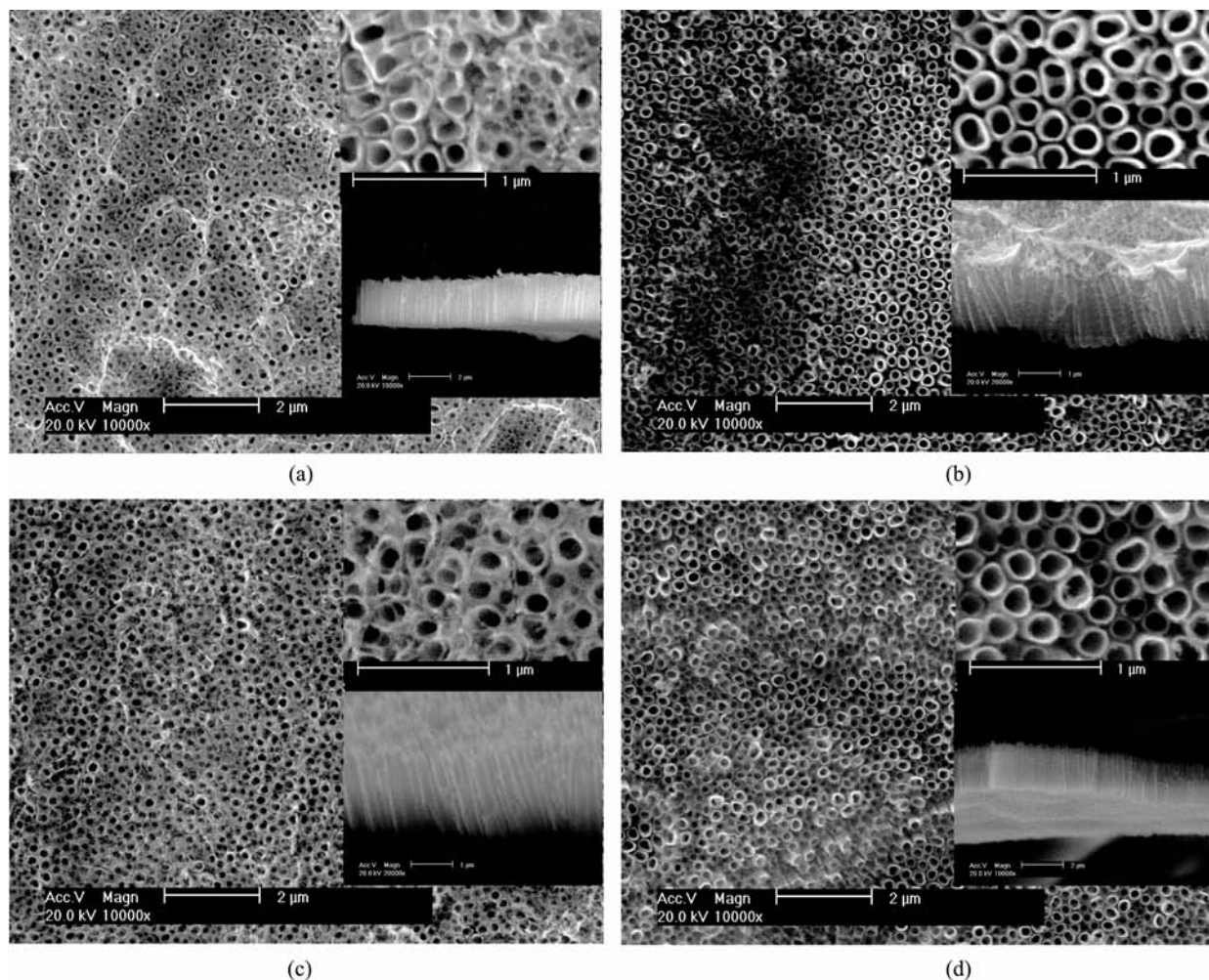


图 1 改性电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.1 SEM top view and cross sectional(inset) images of TiO_2 nanotube arrays fabricated at 60 V for 2 h in a 0.5wt% NH_4F and 10vol% H_2O glycerol electrolytes with (a) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, (b) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, and (d) unmodified sample

的 SEM 照片。在添加 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 162 nm、208 nm 和 $2.0 \mu\text{m}$ ，同时表面有少许物质覆盖，纳米管边界清晰较差，但通过超声清洗取出表面的覆盖物，即可见清晰的纳米管（见图 1a）。而添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 176 nm、225 nm 和 $1.51 \mu\text{m}$ ，纳米管边界清晰可见（见图 1b）。添加 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 151 nm、235 nm 和 $2.0 \mu\text{m}$ ，纳米管边界较清晰（见图 1c）。金属钛在以上电解液中阳极氧化 2 h 纳米管的平均生长速率分别为 $1.0 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $0.755 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $1.0 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $0.925 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。显然在添加 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的电解液中纳米管的生长速率与未改性的相差无几，说明额外加

入的这两物质对纳米管的生长影响较小，但添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 改性的甘油电解液中纳米管的生长速率略慢。添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 改性的甘油溶液中制备的样品的管径与未改性的样品相差较小，添加 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 改性的样品的管径明显变小，添加 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的样品的外径相差不大，但内径变小，管壁变厚。

2.2 氧化时间对纳米管形成速率的影响

图 2 为纯钛在添加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的甘油溶液和未改性的甘油溶液中阳极氧化 24 h 制备的 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片。在添加 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 240 nm、297 nm 和 $7.0 \mu\text{m}$ ，与氧化 2 h 不同之处为表面无覆盖物，管状形貌清晰可见，平均内外径和管长均增大了。在添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 改性的甘油溶液中制备

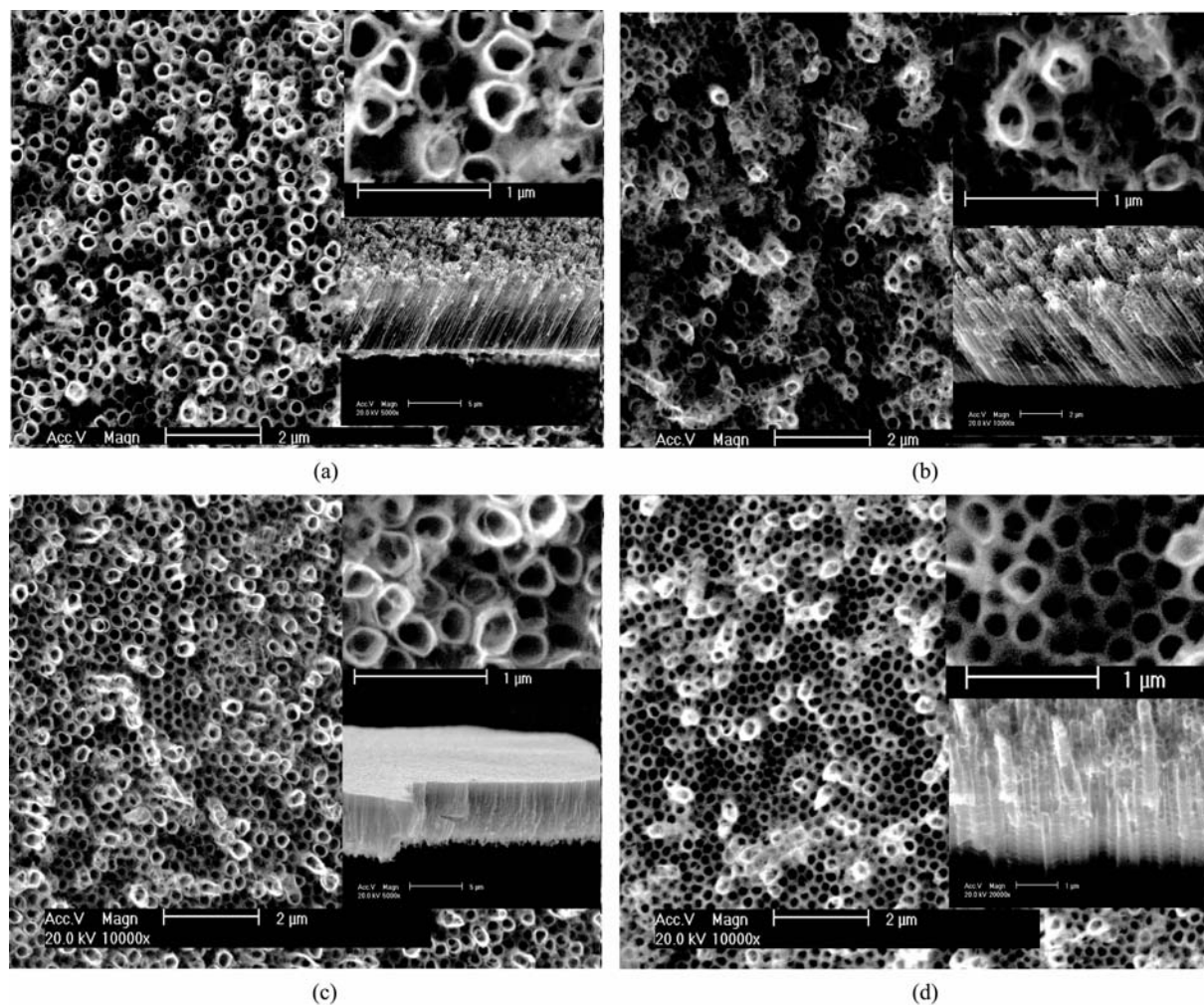


图2 改性甘油溶液中于 60 V 阳极氧化 24 h 制备的 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.2 SEM top view and cross sectional(inset) images of TiO_2 nanotube arrays fabricated at 60 V for 24 h in a 0.5wt% NH_4F and 10vol% H_2O glycerol electrolytes with (a) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, (b) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, and (d) unmodified sample

得的纳米管的平均内外径和管长分别为 220 nm、250 nm 和 $4.4 \mu\text{m}$ 。在添加 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 210 nm、258 nm 和 $4.95 \mu\text{m}$ 。在添加未改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 182 nm、264 nm 和 $2.3 \mu\text{m}$ 。可见,在改性电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列的管长均超过了未改性的电解液中制备的,分别提高了 3.04 倍、1.91 倍和 2.15 倍。与阳极氧化 2 h 获得的 TiO_2 纳米管阵列相比,氧化时间的增长所获得的样品的 TiO_2 纳米管阵列的管口内径增大,管壁变薄。

纳米管长度的增加有以下两种可能原因^[18]:一是纳米管顶部的化学腐蚀速率减慢,可从实测的纳米管生长速率与底部腐蚀速率之差反映,譬如长度

增加,而纳米管底部腐蚀速率减慢,则说明纳米管顶部腐蚀速率变得更慢;二是管底部的电化学腐蚀速率增加,这点可从测量阳极氧化过程中的电流密度来衡量,阳极氧化电流密度越大,纳米管底部的电化学腐蚀速率越快。此外,还有可能是额外添加的电解质可能影响电解液在阳极氧化过程中的 pH 值变化也是一个重要的原因。这点可以从纳米管表面的覆盖物数量的多寡来推测。一般情况下,表面覆盖物的多寡和电解液中的 pH 值有关。pH 值越高,阳极氧化产物 TiF_6^{2-} 水解程度越大,并且 F^- 离子对已形成的纳米管的腐蚀能力越低。 TiF_6^{2-} 水解程度越大,表面无定形的沉积物则越多, F^- 离子对已形成的纳米管的腐蚀能力越低,则早期形成的蠕虫状的多孔结构仍可能存在,这些因素都可能导致表面覆

盖物多寡。如果纳米管表面纳米管过腐蚀倒塌状的覆盖物较多,则说明电解液中的 pH 值较低。但是 pH 值对纳米管长度的影响,显然不是线性的,故 pH 值对纳米管长度的影响需要结合实际情况来确定。

2.3 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 浓度对纳米管生长的影响

图 3 为在不同浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 混和溶液中阳极氧化 24 h 制备的 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片。添加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的甘油溶液中制备

得的纳米管的平均内外径和管长分别为 187 nm、237 nm 和 $6.6 \mu\text{m}$;添加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 210 nm、258 nm 和 $4.95 \mu\text{m}$;添加 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 改性的甘油溶液中制备得的纳米管的平均内外径和管长分别为 195 nm、249 nm 和 $8.4 \mu\text{m}$ 。可见,在添加的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 浓度在 $0.025 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内都可以制备得管长更长且形貌较好的 TiO_2 纳米管阵列。

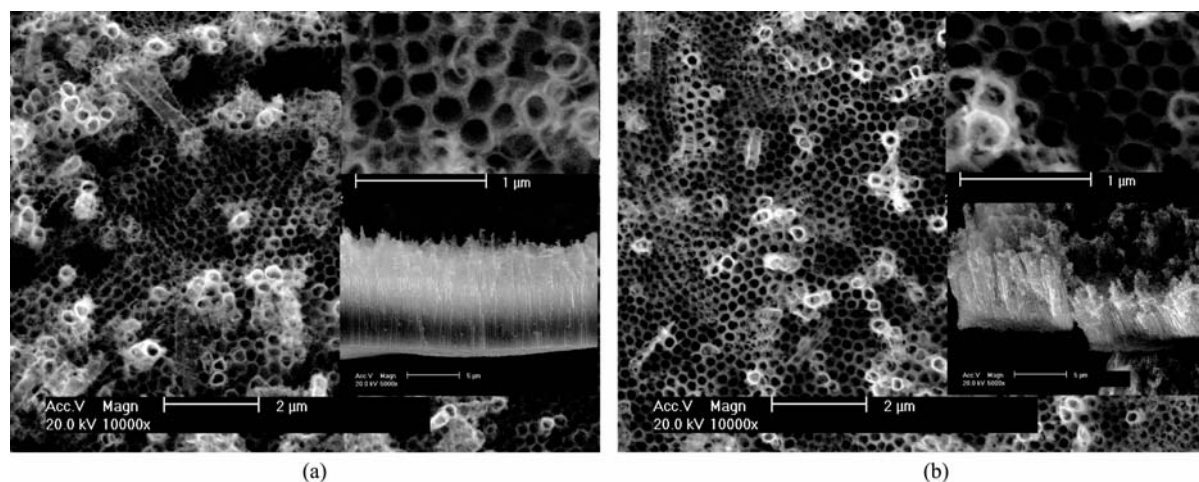


图 3 不同浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 混和溶液中阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.3 SEM top view and cross sectional(inset) images of TiO_2 nanotube arrays fabricated at 60 V for 24 h in a 0.5wt% NH_4F and 10vol% H_2O glycerol electrolytes with (a) $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, and (b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

2.4 阴离子影响纳米管生长速率和最终长度的机理初探

阳极氧化过程的阳极电流值可以间接的反映出在纳米管底部钛金属被氧化的速率。故可以说,阳极电流值越大,说明钛金属被氧化的速率也越快。图 4 是钛金属在改性甘油溶液中 60 V 氧化电压下阳极氧化过程的电流-时间曲线。在添加 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 改性的甘油电解液的阳极氧化的电流-时间曲线与未改性的甘油电解液中的相似,但是电流的最大值变小了。阳极氧化电流的最大值反映了初期氧化形成的阻挡层在 F^- 离子和电场腐蚀下减薄的过程,即可推出未改性的甘油电解液比 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 改性的甘油电解液在腐蚀作用下阻挡层减薄的更多。可能由于阳极氧化过程中形成的 H^+ 改变了溶液的 pH 值,而 H_2PO_4^- 能够结合部分的 H^+ ,起到缓冲的作用,而 F^- 离子对 TiO_2 的腐蚀能力与 pH 值相关,且 pH 值越低,腐蚀作用越强烈,因而能更多的减薄氧化层。这点也可以从阳极氧化 2 h 后获得的形貌照片上得到佐证(见图 1)。未改性甘油

电解液制备的样品表面无覆盖物,纳米管结构清晰,而 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 改性的甘油电解液制备的样品表面有些许覆盖物,纳米管结构较清晰,说明了

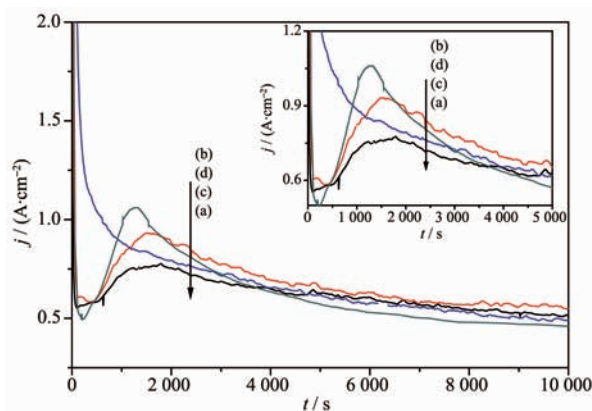


图 4 改性甘油体系中阳极氧化的电流-时间曲线

Fig.4 $j-t$ curves during anodic oxidation in modified glycerol-based electrolytes containing $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (curve a), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (curve b), $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (curve c), Curve d represented the curve of the unmodified sample

NH₄H₂PO₄ 改性的甘油电解液中的 F⁻ 离子的腐蚀能力较弱。(NH₄)₂SO₄ 改性的甘油电解液中该作用影响较弱,故电流增大与未改性相差不多。

在阳极氧化电流经历最大值后,未改性的甘油电解液中电流值逐渐降低,最后低于改性的甘油电解液中的,说明了未改性的甘油电解液中的阳极氧化电流趋于稳定而缓慢的腐蚀过程。NH₄H₂PO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 改性的甘油电解液中的阳极氧化电流减小的慢,最后保持大于未改性的甘油电解液中的阳极氧化电流,表明了额外添加的电解质能够起到活化的作用,缓解了阳极氧化电流的降低趋势。这显然对最终改性的电解液中获得更长的 TiO₂ 纳米管阵列是有贡献的。另外一个作用则是额外添加的电解质可能会吸附在已形成的 TiO₂ 纳米管阵列表面,形成一层吸附保护层,起到减少 F⁻ 对已形成的 TiO₂ 纳米管进行腐蚀的作用。添加能结合 H⁺ 的离子能起到提高电解液 pH 值的作用,从而降低 F⁻ 对 TiO₂ 的腐蚀速率,也起到延长最终纳米管长度的作用。

添加(NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中的阳极氧化电流-时间曲线与未改性的甘油电解液中的不同,不呈现一个由于氧化层减薄而形成的电流增大峰。这表明,添加(NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中阳极氧化不经历氧化层减薄的过程,而是直接进入了纳米管生长的第三阶段。因为额外添加(NH₄)₂TiF₆ 是阳极氧化过程的腐蚀产物,在溶液中已有较多腐蚀产物的情况下,F⁻ 的腐蚀过程受到一定程度的抑制,

转而表现为稳定而缓慢的电场腐蚀为主。

图 5 为钛金属在不同浓度 (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中阳极氧化过程的电流-时间曲线。钛金属在不同浓度 (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中阳极氧化的电流-时间曲线相似,均不呈现一个电流增大的峰。钛金属在添加 0.025 mol·L⁻¹ (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中阳极氧化电流大于 0.05 mol·L⁻¹ 和 0.1 mol·L⁻¹ (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中阳极氧化电流,故在添加 0.025 mol·L⁻¹ (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中制备的纳米管最长。而 0.05 mol·L⁻¹ 和 0.1 mol·L⁻¹ (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中阳极氧化电流-时间曲线存在交叉,最终以 0.1 mol·L⁻¹ (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中的阳极氧化电流较大,所以 0.1 mol·L⁻¹ (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油电解液中制备的纳米管也较长。

3 结 论

(1) 纯钛在以添加少量 NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂SO₄ 和 (NH₄)₂TiF₆ 改性的甘油溶液为电解液阳极氧化后可获得比未改性的甘油溶液中制备的管长更长的 TiO₂ 纳米管阵列。(2) 添加的 NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂SO₄、(NH₄)₂TiF₆ 通过减缓阳极氧化电流减低和减低 F⁻ 对已形成的 TiO₂ 纳米管的腐蚀从而获得管长更长的 TiO₂ 纳米管阵列。

参考文献:

- [1] Chen X, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2891-2959
- [2] Grimes C A, Mor G K, Varghese O K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol., Cells.*, **2006**,**90**(14):2011-2075
- [3] Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2007**,**11**(1-2):3-18
- [4] SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), ZHUANG Hui-Fang(庄惠芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1841-1850
- [5] Grimes C A. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(15):1451-1457
- [6] Park M W, Chun K Y. *Mater. Lett.*, **2009**,**5**(1):7-11
- [7] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**(6):065707
- [8] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**,**178**(1):8-15
- [9] Raja K S, Misra M, Paramguru K. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**(17): 2137-2141
- [10] LIU You-Song(刘有松), ZHANG Bin(张斌), ZHU Lei(朱蕾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,

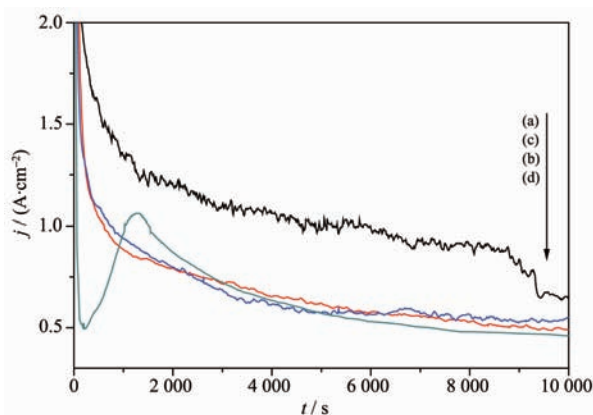


图 5 不同浓度(NH₄)₂TiF₆ 改性甘油体系中阳极氧化的电流-时间曲线

Fig.5 *j-t* curves during anodic oxidation in modified glycerol-based electrolytes containing 0.025 (curve a), 0.05 (curve b), 0.1 (curve c) mol·L⁻¹ (NH₄)₂TiF₆. Curve d represented the curve of the unmodified sample

- 27(8):1555-1563
- [11]LI Dan-Dan(李丹丹), LIU Zhong-Qing(刘中清), YAN Xin(颜欣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(7):1358-1362
- [12]WU Qi(吴奇), SU Yu-Feng(苏钰丰), SUN Lan(孙岚), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(3): 635-640
- [13]Macak J M, Aldabbergerova S, Ghicov A, et al. *Phys. Status Solid (a)*, **2006**,**203**(10):R67-R69
- [14]Macak J M, Hildebrand H, Marten-Jahns U, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2008**,**621**(2):254-266
- [15]Berger S, Macak J M, Kunze J, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2008**,**11**(7):C37-C40
- [16]Macak J M, Albu S, Kim D H, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**,**10**(7):28-31
- [17]Macak J M, Schmuki P. *Electrochim. Acta*, **2006**,**52**(3):1258-1264
- [18]YING Yu-Xin(阴育新), JIN Zheng-Guo(靳正国), TANG Xin(谭欣), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):2133-2138
- [19]Yin Y X, Jin Z G, Hou F, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**(8):2384-2389
- [20]Shankar K, Mor G K, Fitzgerald A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(1):21-26