

二氧化钛纳米管制备方法 及其应用研究进展

张文彬¹, 何明兴¹, 李新军²

(1. 攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花 617000; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 讨论了水热合成法和阳极氧化法 2 种二氧化钛纳米管制备方法, 并比较了该 2 种方法制备的纳米管的区别。针对纳米管特点, 对其在光催化、储能、氢敏材料、太阳能染料电池等领域的研究及潜在应用进行了综述, 最后对二氧化钛纳米管研究方向提出了建议。

关键词: 二氧化钛; 纳米管; 阳极氧化; 蚀刻; 光催化

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)04-0022-05

Progress in synthesis and application of titania nanotubes

ZHANG Wen-bin¹, HE Ming-xing¹, LI Xin-jun²

(1. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua 617000, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this paper, two main methods for titanium dioxide nanotube preparation, including the hydrothermal process and anodization in fluoride containing electrolytes are discussed. From its characteristic, the application of titanium dioxide nanotube in photocatalysis, energy storage, hydrogen sensing and dye-sensitized solar cells and so on, are previewed. Finally, some advice is given to titanium dioxide nanotubes experiment and application research.

Key words: titanium dioxide; nanotubes; anodization; etching; photocatalysis

TiO₂ 纳米晶化学稳定性好、活性高、价格低, 在多相催化和多相光催化反应中被广泛用作催化剂或载体。对催化剂而言, 如果单位表面活性中心的数目相同, 则表面积越大, 活性越高, 因此具有更大比表面积的 TiO₂ 纳米管活性材料在多相催化和多相光催化方面有着广阔的应用前景^[1-2]。而且, 这种管状材料通过嵌入纳米金属体或其他纳米半导体材料复合制备的纳米管或柱状材料表现出全新的光物理化学性质, 如光电转化性能、反应选择性等。中国科学院化学所利用一步溶液相界面组装技术与模板合成法, 成功制备出半导体复合 (TiO₂/Au、TiO₂/CdS) 纳米管阵列材料, 这些材料具有优异的光学性质, 在光电材料和光催化领域具有潜在用途。因此, 利用化学方法制备管径均一, 长度、层数可控的 TiO₂ 纳米管, 研究其理化性质及转变机理, 探索纳米管用作高效光催化剂等方面的特殊应用以及利用 TiO₂ 纳米管制备半导体-半导体、金属-半导体等特殊复合纳米管状材料, 将具有重大的科研及现实意义。目前, 发达国家如美国、德国、日本等对 TiO₂ 纳米管研究进行大力资助, 我国对 TiO₂ 纳米管研究资助力

度也显著增强, 其中有国家自然科学基金 (包括重大基础基金)、国家“863”计划、“973”计划等; 在纳米管制备方面国外倾向于阳极氧化蚀刻法, 而国内多倾向于水热合成法。不过, 到目前为止, TiO₂ 纳米管还仅限于基础研究, 离真正实际应用还有很长的路要走。本文中结合实验工作对 TiO₂ 纳米管制备及潜在应用做一综述。

1 制备方法

TiO₂ 纳米管制备方法主要有模板合成法、水热合成法和电化学阳极氧化蚀刻法等 3 种, 模板合成法是指把纳米结构基元组装到模板孔而制备纳米管或纳米线的一类方法, 但是该方法制备的 TiO₂ 纳米管薄膜在电子筛滤、光电转化等方面并没有表现出优越性能^[3], 这说明 TiO₂ 纳米管最佳性能的发挥还与其制备方法密切相关。从目前研究情况来看, 水热合成法和阳极氧化蚀刻法具有较好的应用前景, 所制备的 TiO₂ 纳米管表现出良好的性能, 因此在本文中主要介绍这 2 种制备方法。

1.1 水热合成法

水热合成法一般多采用如下操作,即在高压反应容器中将纳米 TiO_2 粉体与浓度约为 10 mol/L 的碱液(NaOH 溶液)进行反应,反应温度控制在 $110 \sim 120^\circ\text{C}$,反应结束后对所得产品进行酸洗、水洗、高温热处理等即得最终产品 TiO_2 纳米管^[4]。水热合成过程中, TiO_2 粉体与热碱溶液反应会生成层状硅酸盐如硅酸钠, Na^+ 主要沉积在共边的 TiO_6 八面体晶面间。随着水热反应的进行, H_2O 分子会逐渐取代 Na^+ ;由于 H_2O 分子的尺寸大于 Na^+ ,使得晶面间距离增大,晶面间的静电作用力减小,因此逐渐形成钛酸盐层纳米薄片,为降低表面张力能,纳米薄片进一步卷曲形成纳米管^[5]。据此,Wang 等^[6]提出 TiO_2 纳米管形成模型:氧化钛粉体原料(三维)与 NaOH 反应生成层状产物(二维),由于层状产物周边存在大量未成键原子,因而层状 TiO_2 极不稳定,卷曲并键合未成键原子,最终生成纳米管。不过,对于反应在哪个阶段开始出现纳米管还存在争议^[7]。

Seo 等^[8]对锐钛矿和金红石纳米 TiO_2 晶胞参数进行了比较,认为具有更长晶轴的锐钛矿 TiO_2 更易形成纳米管。不过锐钛矿型 TiO_2 的制备方法会影响纳米管长与管质,而且近年来还有研究表明,金红石相 TiO_2 更易生成高质纳米管^[9]。理论计算表明^[10],由于锐钛矿纳米 TiO_2 团聚体的表面能小于金红石型 TiO_2 ,因此 TiO_2 纳米管多为锐钛矿型结构,而且实验过程中也证实了这一点^[6]。

有关水热合成法制备 TiO_2 纳米管的研究还仅限于实验过程及形成机理探索,并没有对实验过程中的一系列参数与纳米管生长建立联系,而且基于该方法制备的纳米管应用性研究也很少涉及。水热合成法制备的 TiO_2 纳米管杂乱无序,长度、壁厚、管层数难控,构效关系难以建立,这也可能是国外将研究目光更多集中在可以制备高度有序纳米管的阳极氧化蚀刻法的缘故。

1.2 阳极氧化蚀刻法

电化学阳极氧化蚀刻法用于精确构建特定的纳米结构材料,该法操作简单,已成功用于制备自组装纳米多孔材料如 Al 、 Si 、 Ti 、 Zr 、 Sn 、 InP 等,近年来也开始用来制备 TiO_2 纳米管阵列。与水热合成法制备的纳米管杂乱无序不同,阳极氧化蚀刻法制备的 TiO_2 纳米管排列整齐,高度有序,可用于精密器件的制备^[11]。电化学阳极蚀刻是通过电解液中的金属板施加外电压而实现特定结构的有序生长, TiO_2

纳米管阵列生成就是对含有 F^- 电解液中的高纯金属钛板施加 $10 \sim 25 \text{ V}$ 电压而实现的,电解液的组成、 pH 、负载外电压、温度、蚀刻时间均影响 TiO_2 纳米管的形貌和性质^[12]。例如负载外电压对 TiO_2 纳米管的内径、壁厚影响很大,电压过低容易造成纳米管规则度降低,而电压过高则会导致纳米管出现断裂^[13],当负载外电压从 10 V 升高到 25 V 时, TiO_2 纳米管内径从 20 nm 增加到 110 nm 。Varghese 等^[14]采用阳极氧化蚀刻法制备 TiO_2 纳米管时发现,当负载电压为 20 V 时纳米管内径为 76 nm ,而当负载电压为 12 V 时纳米管内径只有 46 nm ,管壁厚也由 27 nm 下降到 17 nm 。同时,纳米管壁厚还受蚀刻温度的影响。阳极氧化时间影响纳米管长度,随着氧化时间的延长,纳米管相对长度增加,但其对孔径、纳米管壁厚影响较小。电解液组成、 pH 决定纳米管阵列的生成和溶解速率,而且,电解液组成对 TiO_2 纳米管阵列微结构也有重要影响,尽管其作用机理还不是很清楚。

高温热处理是优化 TiO_2 纳米管性能的重要步骤,适合的热处理可以降低晶界能、消除无定型组分,有效提高光量子效率。在纳米管阵列中,阻隔层为金红石晶相,随着热处理温度的升高,纳米管壁主要晶相组分锐钛矿型沿轴向方向增长挤占较小颗粒空间,因此纳米管壁为锐钛矿型^[15]。同时,与水热合成法制备的纳米管(为多层管壁、两端开口)不同,阳极氧化蚀刻法制备的 TiO_2 纳米管为单层壁管,一端开口,一端闭合。阳极氧化蚀刻法与水热合成法制备的纳米管参数的比较见表 1。

表 1 阳极氧化蚀刻法与水热合成法制备的 TiO_2 纳米管参数的比较

	阳极氧化蚀刻法	水热合成法
反应原料	含 F^- 电解液、高纯钛板	金红石 TiO_2 纳米颗粒
反应特点	酸式或中式反应,条件温和	碱式反应,高压
晶型	混晶型,管壁为锐钛矿型,阻隔层为金红石型	主要为锐钛矿型
纳米管特点	纳米管一端开口、排列有序、单层	杂乱无序、两端开口、多层
长度	约 500 nm 或几个微米	约 300 nm
壁厚	约 20 nm	$\leq 1 \text{ nm}$
管径	$10 \sim 150 \text{ nm}$	$8 \sim 50 \text{ nm}$

阳极氧化蚀刻法是将钛板在 HF 溶液中直接氧化生成,但 TiO_2 在 HF 溶液中具有很高的化学溶解率,因此一般来讲,在 $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ 电解质溶液中生成的纳米管长度不会超过 500 nm 。然而,在光电化学性

质和气敏性能等方面,长纳米管(微米级)由于具有更大的反应接触面积其性能表现更突出,因而制备长纳米管逐渐引起研究者的关注。研究者通过改变电解液组分,制备了长度可达 $6.4\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 纳米管阵列^[15]。需要强调的是,电解液组分可以改变,但都应含有 F^- , F^- 的存在对于 TiO_2 纳米管的生成是必需的。

J. M. Macák 等^[16]研究认为,用含有少量氯化物的中性硫酸盐溶液代替 HF 溶液,可以用来制备微米级 TiO_2 纳米管。在该研究基础上, J. M. Macák 等在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入质量分数为 0.5% 的 NH_4F 制得管长为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 纳米管,该纳米管管径在 100 nm 左右,纳米管间距 150 nm,分布均匀。对制得的 TiO_2 纳米管进行 450°C 热处理 3 h, 纳米管由无定型完全转化为锐钛矿型,主要为 (101) 晶相。该电解液在反应开始前呈中性,因此在反应开始就能获得较长的纳米管,30 min 获得长度为 $1\ \mu\text{m}$ 的纳米管,2 h 即可获得长度为 $2\ \mu\text{m}$ 的纳米管,此后纳米管的生长变得缓慢,不过此时纳米管结构并不规则,因此需要优化时间以确定最佳规格的纳米管。在反应过程中必须保持电解液 pH 或 HF 浓度一定,因为其影响纳米管的生长及有序度^[17]。在 J. M. Macák 研究中电解液呈中性就是控制 HF 反应初始浓度为零,这有利于纳米层的生成。随着反应的进行,水电离生成 H^+ 进而以 HF 形式对 TiO_2 进行蚀刻,这就是 2 h 后纳米管增长速度很慢的缘故,反应 6 h 后电解液 $\text{pH}=2$ 证实了这一点。作为比较,当加入质量分数为 0.15% 的 HF 时纳米管长度仅为 500 nm。

由此可知, TiO_2 纳米管长度与电解液 pH 密切相关。为探求这种关联, M. Paulose 等^[15] 配制 KF (0.1 mol/L)、 NaHSO_4 (1 mol/L)、柠檬酸三钠 (0.2 mol/L) 以及 NaOH 的混合溶液作为电解液对钛板进行氧化蚀刻, NaOH 用于调节 pH, 当混合溶液 pH 分别为 3.0、4.0、4.5、5.0 时, 纳米管长度分别为 1.8、2.8、4.4、6.0 μm (电压 25 V, 生长时间 17 h)。

除了直接控制电解液 pH 外, 还可以通过诸如化合物缓慢水解来控制电解液不同阶段的 pH, 从而制备高度有序的 TiO_2 长纳米管。C. Ruan 等^[18] 采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_3\text{BO}_3$ (0.5 mol/L H_3BO_3) 电解液阳极蚀刻钛板, 在负载电压为 20 V 时反应 4 h, 生成长度为 560 nm 的纳米管阵列。 H_3BO_3 能够与 HF 发生反应生成 HBF_3OH , HBF_3OH 水解生成 $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{HBF}(\text{OH})_3$ 等, 这些酸的水解速率决定氧化蚀刻速

率, 这样便在钛板上自组装生长的 TiO_2 纳米管的溶解速率得以降低, 因此能够生成更长的纳米管。

由于电解液溶解能力的降低使得在纳米管与钛基板之间的 TiO_2 阻隔层变得相对较厚, 当对其进行热处理时便生成金红石型纳米管-锐钛矿型阻隔层结构。不过, 该结果与 O. K. Varghese 等的研究恰好相反^[14], O. K. Varghese 等对纳米管进行掠射角 X 射线衍射 (GAXRD) 和高分辨率透射电镜 (HRSEM) 观察, 认为纳米管为锐钛矿型而阻隔层为金红石晶相结构。同时, 蚀刻溶解能力的变化使得在 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_3\text{BO}_3$ 电解液中生成的纳米管管径在 10 ~ 120 nm, 该结构将有助于提高纳米管的光电化学性质。

通过改变电解液组成, 可以实现 TiO_2 纳米管在气敏、光催化、光电转化以及电解水制备氢气性能的优化; 还有学者设想通过改变电解液组成实现纳米管阵列的自动涂覆排列, 降低能隙, 以实现可见光的响应能力。

从以上研究可以看出, 针对不同目的可以制备不同长度、管径及其分布的 TiO_2 纳米管, 为纳米管的实际应用奠定了基础。由于电化学阳极氧化蚀刻法能够很容易制备高度有序排列结构的材料, 因此通过对反应参数的控制从而获得特定要求的材料, 无疑为高、精、细材料的发展提供了一条希望之路。

2 应用

半导体光电化学性质和其纳米表面结构以及电极与电解质溶液接触界面状态密切相关, 例如多孔纳米 GaP、SiC 光电极的光电流量子产率明显高于平板状结构的光电极。G. K. Mor 等^[2] 研究认为, 高度有序排列的 TiO_2 纳米管具有良好的光电性质, 在储能、光催化、太阳能电池、气敏等领域表现突出, 是一类极具开发前景的纳米结构材料。

2.1 储氢材料

目前影响氢气实际应用的主要问题是缺乏高效储氢材料和储氢材料的放氢能力差。 TiO_2 纳米管具有很大的孔容积, 在室温和 6 MPa 条件下可以存储体积分数高达 2% 的氢气, 而且, 当压力降低到大气压时有 75% 的氢气被快速释放出来, 另外还有体积分数约为 13% 的氢气在温度上升到 70°C 时以 H_2 形式释放出来, 放氢能力强^[19], 这些都说明 TiO_2 纳米管可以用作储氢材料。

2.2 氢敏材料

氢敏传感器广泛应用于工业过程控制、燃烧控制以及医学上细菌感染类型的确定等, 因此对该还

原性气体传感器的研究备受关注。室温金属氧化物氢敏传感器如 Pd/TiO₂、Pt/TiO₂ 均符合 Schottky 阻隔层模型,而高温氢敏传感器则是通过检测随氢气浓度变化的电阻来确定氢气浓度的。

由于 TiO₂ 纳米管可以化学吸附 H₂,作为电子供体的 H₂ 将电子传输到 TiO₂ 导带上并在其附近形成电子聚集层,因而 H₂ 吸附能够降低纳米管电阻,当 H₂ 脱附时电子重新传输回 H 原子而使得纳米管电阻升高,因此 TiO₂ 纳米管可以用作氢敏材料。TiO₂ 纳米管属于高温敏感传感器材料,其在 23℃ 时对体积分数为 0.1% 的 H₂ 电阻变化 10⁷ 倍,氢敏性能高出目前所知其他氢敏材料的几个数量级^[20]。该纳米管对检测环境温度感应灵敏,当温度从 453 K 升高到 673 K 时氢敏性能提高 3 个数量级,而响应时间降至 3 min 以内。该氢敏传感器检测氢气浓度为 0.01% ~ 4.00% (H₂ 与 O₂ 体积比),而且对不同氢气浓度进行循环测定不会出现磁滞现象。TiO₂ 纳米管具有良好的选择性,对 CO₂、CO、NH₃ 等响应性能都不明显^[14]。

针对温度过高可能会导致纳米管短路以及避免由于力学震动而导致传感器器件失效等问题,G. K. Mor 等^[21]对在玻璃板表面蒸发-沉积的 Ti 薄膜进行氧化蚀刻并高温热处理,得到长度为 200 ~ 220 nm 的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜。对该纳米管阵列薄膜进行氢敏试验,当试验气体从纯 N₂ 转变为含体积分数为 0.1% 的 N₂ 时,该纳米管电阻从 10⁹ Ω 下降到 10⁵ Ω,即具有 1 000 000% 氢敏性能;当纳米管长度增加到 0.6 μm 时,其氢敏性能提高 100 ~ 1 000 倍。该纳米管阵列薄膜透明性良好,柔韧性突出,对力学震动不敏感,可以在 298 ~ 523 K 下使用而灵敏度不会降低。该纳米管选择性好,对 CO、CH₄、NH₃ 等还原性气体不敏感,能够在操作过程以及变压器油、气体等媒质中进行实时检测,而且具备自清洁功能,能够在紫外光照射下降解传感器表面可能引起灵敏漂移的杂质,因而使用寿命更长。

2.3 光电转换材料

当 TiO₂ 纳米管用作染料敏化太阳能光电极时,其响应波长明显红移至 530 ~ 540 nm,当染料 N3 浓度较高时(300 μmol/L),纳米管光电转化效率(IPCE)即可达到 3.3%,而且,纳米管光电转化效率受染料浓度影响较小,当染料浓度降低到 30 μmol/L 时,光电转化效率仍为 3.0%^[16]。不过,光电转换效率和纳米管长度密切相关,长纳米管表现得更突出,

这可能是因为长纳米管表面可以吸附更多染料的缘故。C. Ruan 等制备的 TiO₂ 纳米管阵列(管长 560 nm)在波长为 320 ~ 400 nm 的紫外光激发下光电转化效率为 7.9%,比 TiO₂ 纳米薄膜的光电转化效率高 1 个数量级^[18],这和纳米管阵列具有更大的纳米管/电解液接触界面有关,而且长纳米管也有利于光吸收。

2.4 光催化材料

目前纳米 TiO₂ 光催化研究领域的 2 个挑战一个是可见光响应,另一个是光量子效率的提高。纳米管管状结构使光生电子空穴在皮秒时间内逃逸到纳米管表面,参与氧化还原反应,降低了电子-空穴复合几率,因而可以提高光量子效率。J. C. Xu 等^[22]通过将乙酰丙酮锌盐与 TiO₂ 纳米管进行配体交换制备了 Zn²⁺ 掺杂(Zn/Ti 原子比 = 0.12)TiO₂ 纳米管,与金属离子掺杂纳米粉体时出现的晶格膨胀不同,Zn²⁺ 主要吸附在纳米管表面,能够有效抑制电子-空穴对的复合,其与纳米管较大的比表面积协同作用显示出更好的光催化效果。

2.5 光电解水制备氢气

阳极氧化蚀刻法制备的 TiO₂ 纳米管具有良好的光电解水性能,长度为 225 nm 的 TiO₂ 纳米管在波长为 320 ~ 400 nm 紫外光(光强 95 mW/cm²)激发下光电解水制备氢气转化效率为 6.8%^[2]。M. Paulose 等^[15]研究认为,纳米管分布应均匀规则,这样电解液可以扩展到纳米管的内外表面,由于纳米管壁厚为 20 nm,光生空穴电子对的扩散距离小于 10 nm,光生空穴在皮秒级时间内就可以到达纳米管-电解液界面发生反应,因而避免了体相电子-空穴的复合,大大提高了量子效率。以该纳米管作为电解水的光电极,氢气生成速率为 175 μL/h(1 cm² 反应面积,100 mW/cm² 光强)。

另外,基于 TiO₂ 纳米管特定性质对其进行改性,也可以实现对 TiO₂ 纳米管的应用突破。E. Balaur 等^[23]对 TiO₂ 纳米管表面分别进行自组装接枝 C₁₈H₃₇SiH₃ 与 C₁₈H₃₇PO(OH)₂,可以实现对纳米管从憎水性能到亲水性能的变化(接触角 0 ~ 170°),而且其性能稳定,不会随时间变化,具有较好的生物相容性,在生物医用材料如抗凝血材料方面具有良好的应用前景。

3 结语

自 1991 年 Iijima 发现纳米碳管材,纳米管材特

有的性质便受到广泛关注。TiO₂ 纳米管作为纳米管材的一种, 由于其在光催化、太阳能染料电池、气敏传感器等领域的潜在应用, 一经提出便引起科技研究者的浓厚兴趣, 同时也成为国家科技竞争实力的象征。特别是在我国, TiO₂ 纳米管研究受到国家重点资助, 其支持力度甚至超过美国、德国。但是, 由于基础研究的复杂性, 到目前为止尚未形成成熟的实验方法体系, 对以纳米管为基础的实际应用还缺乏系统性研究, 今后应注重这方面的研究。不过, 随着研究手段的进步以及各国科技人员的共同努力, 相信一定会实现 TiO₂ 纳米管的研究突破。

参考文献

- [1] Wang Y Q, Chen S G, Tang X H, *et al.* Mesoporous titanium dioxide: Sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2001, 11(2): 521 - 526.
- [2] Mor G K, Shankar K, Paulose M, *et al.* Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(1): 191 - 195.
- [3] Butterfield I M. Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water[J]. *Journal of Application Electrochemistry*, 1997, 27: 385 - 395.
- [4] 王芹, 陶杰, 翁履谦, 等. 氧化钛纳米管的合成机理与标准[J]. *材料开发与应用*, 2004, 19(5): 9 - 13.
- [5] Lim S M, Luo J Z, Zhong Z Y, *et al.* Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ uptake[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44: 4124 - 4126.
- [6] Wang Y Q, Hu G O, Duan X F, *et al.* Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 365: 427 - 431.
- [7] 沈钟, 王果庭. 胶体化学与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 243.
- [8] Seo D S, Lee J K, Kim H. Synthesis of TiO₂ nanocrystalline powder by aging at low temperature[J]. *Journa of Crystal Growth*, 2001, 22: 298 - 302.
- [9] 张青红, 高濂, 郑珊, 等. 制备均一形貌的长二氧化钛纳米管[J]. *化学学报*, 2002, 60(8): 1439 - 1444.
- [10] Lazzari M, Vittadini A, Selloni A. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces[J]. *Physical Review B*, 2001, 63: 155409.
- [11] 赖跃坤, 孙岚, 左娟, 等. 氧化钛纳米管阵列制备及形成机理[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(9): 1063 - 1066.
- [12] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, *et al.* Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes[J]. *Electrochemistry Communication*, 2005(7): 505 - 509.
- [13] Cai Q Y, Paulose M, Varghese O K, *et al.* The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation[J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(1): 230 - 236.
- [14] Varghese O K, Gong D W, Paulose M, *et al.* Hydrogen sensing using titania nanotubes[J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, 93: 338 - 344.
- [15] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, *et al.* Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 178(1): 8 - 15.
- [16] Macák J M, Tsuchiya H, Ghicov A, *et al.* Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005(7): 1138 - 1142.
- [17] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 3679 - 3684.
- [18] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, *et al.* Enhanced photoelectrochemical-response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(9): 1283 - 1295.
- [19] Lim S H, Luo J Z, Zhong Z Y, *et al.* Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ nanotubes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44: 4124 - 4126.
- [20] Varghese O K, Mor G K, Grimes C A, *et al.* A titania nanotube-array room-temperature sensor for selective detection of hydrogen at low concentrations[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, 4: 733 - 737.
- [21] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, *et al.* Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(1): 42 - 48.
- [22] Xu J C, Lu M, Guo X Y, *et al.* Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 226: 123 - 127.
- [23] Balaur E, Macak J M, Taveira L, *et al.* Tailoring the wettability of TiO₂ nanotube layer[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005(7): 1066 - 1070. ■

拜耳作物科学在中国植保业务显著增长

拜耳作物科学近年来在中国植保业务发展势头良好, 销售额从 2005 年的 4 400 万欧元攀升到历史最好水平, 2006 年的销售额达 6 500 万欧元, 比 2005 年增长 46%。2006 年拜耳作物科学的杀虫剂业务增长尤为强劲, 可有效控制水稻褐飞虱的农药锐劲特[®], 已经成为中国水稻杀虫剂的第一品牌产品; 新型杀螨剂——螨危[®](螺螨脂) 能够有效防治红蜘蛛等螨害, 在投入中国市场的第二年即表现不俗; 骠马[®](精 ■ 唑禾草灵) 成为控制小麦杂草的权威产品, 增长率约为 70%; 杀菌剂银法利[®]是新有效成分氟吡菌

胺和霜霉威盐酸盐的组合, 能够有效防治马铃薯和蔬菜晚疫病, 在中国一上市即表现出良好态势。

作为 2007 年到 2008 年投资计划的一部分, 拜耳作物科学将对其在杭州的基地投资 2 500 万欧元。该基地现有员工 380 人, 为杀虫剂锐劲特[®]合成、加工和包装基地。对于拜耳作物科学来说, 在杭州的生产基地具有战略意义, 该基地不只针对中国市场, 还同时向亚太区其他国家和美国供应产品。新投资主要用于扩大锐劲特[®]的产能, 预计 2007 年底该基地锐劲特[®]的产能将增加一倍。(张)