doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161220002

飞秒激光刻蚀微结构对 NaOH 水热法制备 TiO₂ 光催化性能的影响

卢金龙,黄 婷,肖荣诗

(北京工业大学 激光工程研究院,北京 100124)

摘 要: Ti 基底三维微纳米结构 TiO₂(3D-TiO₂)具有比表面积大、光捕获能力强、电荷传输快、可循环利用的优点,在 光催化领域具有重要的研究意义和应用前景。采用飞秒激光刻蚀复合 NaOH 水热法制造 Ti 基底 3D-TiO₂,并研究飞秒 激光刻蚀的微阵列结构对 3D-TiO₂ 光催化性能的影响。采用激光共聚焦显微镜(LSCM)、SEM、TEM、XRD 对 3D-TiO₂ 进行表征分析,并对 3D-TiO₂ 在紫外光照下进行甲基橙降解性能测试。结果表明,复合方法制备的 3D-TiO₂ 由飞 秒激光刻蚀的微阵列和 NaOH 水热法制备的 TiO₂ 纳米线组成。与采用 NaOH 水热法直接在平整 Ti 表面制备的 TiO₂ 纳 米线相比, 3D-TiO₂ 的染料吸附能力提升 100%,光催化性能提升 37%。微阵列结构尺寸对 3D-TiO₂ 的性能具有明显影 响,随着微阵列宽度的减小或高度的增加, 3D-TiO₂ 的比表面积增大、入射光反射率降低、光催化性能提高。

关键词:飞秒激光;水热法;TiO₂;微纳米结构;光催化

中图分类号: TG174.44

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2017)04-0101-07

Influence of Femtosecond Laser Structuring on Photocatalytic Properties of TiO₂ Fabricated by NaOH Hydrothermal Treatment

LU Jin-long, HUANG Ting, XIAO Rong-shi

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: The fabrication of three dimensional micro-nanostructured TiO_2 (3D- TiO_2) on Ti substrate for photocatalysis has attracted continued interests from both scientific research and industrial applications, mainly due to the structure-induced properties including large specific surface area, superior light harvesting capacity and prominent carrier mobility. 3D- TiO_2 was fabricated through femtosecond laser ablation and NaOH hydrothermal treatment. The structure, morphology, and phase of 3D- TiO_2 were examined by laser confocal scanning microscopy (LCSM), SEM, TEM and XRD. Results show that as-fabricated 3D- TiO_2 is composed of microarrays and nanowires, fabricated by femtosecond laser ablation and NaOH hydrothermal treatment, respectively. The 3D- TiO_2 exhibites enhanced performances in absorption ability and photocatalytic efficiency than TiO_2 nanowires grown on flat Ti surface, which directly result in obvious improved photodegradation efficiency (100% and 37% increase for absorption ability and photocatalytic efficiency respectively). In addition, the width and depth of the femtosecond laser ablated microarrays significantly affect the photocatalytic performances of 3D- TiO_2 . The photocatalytic activity of 3D- TiO_2 is improved with the decrease of width or increase of depth due to higher incident light harvesting capacity and large specific surface.

Keywords: femtosecond laser; hydrothermal treatment; TiO₂; micro/nanostructure; photocatalyst

通讯作者: 黄婷(1981---), 女(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 激光先进制造; E-mail: huangting@bjut.edu.en

基金项目:北京市科技新星计划(Z141104001814109);国家自然科学基金(51675013)

收稿日期: 2016-12-20; 修回日期: 2017-06-12

网络出版日期: 2017-06-21 10:27; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170621.1027.012.html

Fund: Supported by Beijing Nova Program (Z141104001814109) and National Natural Science Foundation of China (51675013)

引文格式: 卢金龙,黄婷,肖荣诗.飞秒激光刻蚀微结构对 NaOH 水热法制备 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(4): 101-107.

LU J L, HUANG T, XIAO R S. Influence of femtosecond laser structuring on photocatalytic properties of TiO₂ fabricated by NaOH hydrothermal treatment[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(4): 101-107.

0 引 言

TiO₂ 以其安全无毒、光电转换效率高、稳定 性好等优点,在染料敏化太阳能电池^[1]、鋰离子电 池^[2]、光催化^[3-4]等领域得到广泛应用。三维微纳米 结构 TiO₂(3D-TiO₂)凭借比表面积与光学性能的优 势在相关领域应用时的性能表现更加优越,例如 作为染料敏化太阳能电池光阳极时更大的染料敏 化剂吸附量与更高的入射光利用可以提高电池的 光电转换效率^[5-7],在光催化反应中增加降解物的 吸附及激发光源的利用可以提高光降解速率^[8-10]。

直接在 Ti 基底表面制备 3D-TiO₂,不仅具有 比表面积大及光利用效率高等优势,而且所制备 的 3D-TiO₂ 与基底直接连接,作为电极时由于纳米 结构与基底间的接触电阻小,有利于电荷传输^[11]; 在光催化应用中则可有效解决使用分散纳米颗粒 造成的团聚与循环利用问题^[12-13]。研究发现,通过 改变 Ti 基底表面形貌,可以进一步提高 3D-TiO₂ 的性能。Bi 等人分别在平整 Ti 基底与多孔 Ti 基 底用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管,多孔 Ti 基底 与 TiO₂ 纳米管构成的三维结构作为锂离子电池电 极时的电池容量是平整 Ti 基底纳米管的近 3 倍^[14]。 Ting 等人对比了 Ti 表面具有不同粗糙度时氧化形 成的 TiO₂ 纳米多孔结构的相关性能,发现 Ti 表 面微结构的存在可以提高 TiO₂ 的光降解效率^[15]。

目前,酸腐蚀[3]、激光加工[4]、电子束熔融[14] 等方法都已应用于 Ti 基底前期形貌的改变。激光 加工显示出独特优势:激光加工灵活性高,容易 与精密机械、数控设备、计算机等其他系统相结 合实现高度自动化,不仅可以实现大范围的高效 加工,也可以实现小区域内的可控加工。以飞秒 激光为代表的超快激光作用于材料时产生的热影 响极小,可最大程度减小直接加工时对材料产生 的影响,且加工结构丰富,将其应用于 Ti 基底前 期形貌加工优势突出[16]。课题组前期通过飞秒激 光刻蚀结合 H₂O₂ 化学氧化实现了 Ti 基底表面纳 米多孔 TiO_2 的制备,显著提升了 TiO_2 的光催化 性能, 表现出优越的重复利用性与稳定的降解效 率[16]。与H₂O,氧化法在Ti表面制备TiO,相比, NaOH 水热法不仅可以直接在 Ti 表面实现多种 TiO2微纳米结构(如纳米花^[13]、纳米线^[17-18]、纳米 网^[19])的制备,且 TiO2在 Ti 表面的厚度可以达到 15 μm 以上^[17],远大于 H₂O₂ 氧化厚度^[20]。这些结构

优势使 NaOH 水热法制备的 TiO₂ 应用更加广泛^[17-19]。因此,能否将飞秒激光刻蚀与 NaOH 水热法结合在 Ti 基底表面制备结构更加丰富的 3D-TiO₂ 是一个值得探索的问题。

文中研究验证了飞秒激光刻蚀与 NaOH 水热 法复合制备 3D-TiO₂ 的可行性,探讨了飞秒激光 刻蚀的微结构尺寸特征对 3D-TiO₂ 光催化性能的 影响规律。

1 试 验

1.1 试样预处理

将 1 mm 厚 Ti 片(纯度 99.99%, 10 mm×10 mm× 1 mm)经 800~2 000 目(6.5~15 μm)砂纸逐级打磨至 表面平整,再将处理后的 Ti 片用酒精超声清洗 10 min,最后经去离子水冲洗与干燥待用。

1.2 3D-TiO₂的制备过程

3D-TiO₂的制备过程如下:首先采用飞秒激 光在 Ti 片上进行扫描刻蚀得到方形阵列微米结 构,通过改变振镜扫描间距和扫描次数来调节方 形阵列微米结构的特征尺寸,所选用的飞秒激光 器为 Trumpf TruMicro 5000(激光器参数:脉冲宽 度 800 fs,最大平均功率 40 W,中心波长 1 030 nm, 经振镜聚焦后光斑直径约 40 µm);然后将飞秒激 光刻蚀后具有不同尺寸前期微结构的 Ti 片放入有 NaOH 溶液(10 mL、1 mol/L)的聚四氟乙烯内衬反 应釜中进行水热反应,反应温度为 220 ℃,反应 时间 12 h;等反应釜自然冷却后,将样品从反应 釜中取出放入 HCl 溶液(10 mL、1 mol/L)中进行离 子交换,12 h 后将样品用去离子水冲洗干净后干 燥;最后将试样放入马弗炉中在 450 ℃下退火 2 h。

1.3 3D-TiO₂的表征

采用 SEM(HITACHI S-3400N)对飞秒激光刻 蚀、水热化学处理后的 Ti 表面形貌进行表征。采 用激光共聚焦显微镜(LSCM, OLS3100)对飞秒激 光刻蚀后的三维形貌进行测量,并得到飞秒激光 刻蚀后微米方形阵列的底部宽度与高度。采用 XRD(BRUKER D8 ADVANCE)对飞秒激光刻蚀及 经水热反应、离子交换与退火后的 Ti 片进行成分 分析。采用配备有积分球的紫外—可见分光光度 计(SHIMADUZ UV-3600)测量不同微纳米结构 TiO₂在 200~800 nm 波长范围内的反射率。

1.4 光催化性能测试

光催化性能测试选用的降解物为 8 mL 浓度 10 mg/L 甲基橙溶液,辐照光源采用主波长为 356 nm 的高压汞灯(PHILIPS A125),降解过程中汞灯位 于样品正上方约为 15 cm。每个样品在降解前均先 在黑暗条件下使微纳米结构 TiO₂ 在甲基橙溶液中 对染料吸附达到平衡,吸附过程中每隔一定时间 取出约 0.7 mL 溶液用紫外—可见分光光度计测量 吸光度变化,并由此对比不同微纳米结构 TiO₂ 的 染料吸附能力;光降解过程中每隔 60 min 取出 0.7 mL 溶液测量吸光度变化监测反应过程,吸附 与降解过程均—直在磁力搅拌下进行。

2 结果与分析

2.1 飞秒激光刻蚀与水热法复合制备的 3D-TiO₂

图 1(a)所示为激光平均功率 8 W、扫描速度 500 mm/s、扫描间距 60 µm、扫描次数 50 次得到 的方形阵列微米结构。XRD 结果(图 2(a))表明飞 秒激光刻蚀后 Ti 片未被氧化。飞秒激光脉冲宽度 极短、峰值功率极高,加工过程对材料的热作用 很小^[21-22],飞秒激光刻蚀后 Ti 表面基本没其它物 质生成。图 1(b)为水热反应、离子交换及退火后 的表面形貌,可见飞秒激光刻蚀前期微米结构尺 寸特征在后续化学处理时仍得到很好地保持,同 时在方形阵列微米结构表面生成由纳米线相互交 织形成的纳米网状结构。TEM 结果(图 1(b)插 图)显示生成的纳米线宽度约 200 nm。退火后 XRD (图 2(d))显示表面纳米结构为锐钛矿型 TiO₂,该 晶型在 TiO₂ 三种常见晶型中应用最为广泛^[1-3]。

NaOH 水热法作为制备纳米 TiO₂ 的传统方 法,对于反应过程已有大量研究,反应过程中的 物质变化如反应方程式(1)~(3)所示^[13, 17-18]。首先, 飞秒激光刻蚀后的 Ti 片在 NaOH 溶液中水热反应 时发生溶解生成 Na₂Ti₂O₅,溶解生成的 Na₂Ti₂O₅ 同时在表面重新结晶生长并形成纳米结构(图 2(b)); 然后,HCl 溶液中离子交换可将 Na₂Ti₂O₅ 中 钠离子脱出并得到 H₂Ti₂O₅(图 2(c));最后 H₂Ti₂O₅ 中 钠离子脱出并得到 H₂Ti₂O₅(图 2(c));最后 H₂Ti₂O₅ 受热分解并结晶生成锐钛矿型 TiO₂(图 2(d))。 SEM 结果(图 1(b))还可发现纳米线之间有相互连 接与交错,这种连接是因为水热反应过程中纳米 线生成时钛酸盐晶体一直处于再溶解和二次结晶 过程,从而使生成的纳米线相互交织。



(a) Titanium after femotosecond laser ablation



(b) Titanium after NaOH and following treatment (inset is TEM result)

图 1 飞秒激光刻蚀后、NaOH 水热及后续处理后的形貌 Fig.1 Morphologies of titanium after femotosecond laser ablation and after NaOH hydrothermal process and following treatment







 $2\text{Ti}+2\text{NaOH}+4\text{H}_{2}O \xrightarrow{\text{hydrothermal}} \text{Na}_{2}\text{Ti}_{2}O_{5}\cdot\text{H}_{2}O+4\text{H}_{2}(1)$ $\text{Na}_{2}\text{Ti}_{2}O_{5}\cdot\text{H}_{2}O+2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_{2}\text{Ti}_{2}O_{5}\cdot\text{H}_{2}O+2\text{NaCl} (2)$ $\text{H}_{2}\text{Ti}_{2}O_{5}\cdot\text{H}_{2}O \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ti}O_{2}+2\text{H}_{2}O \qquad (3)$

2.2 微结构尺寸对 3D-TiO2 光催化性能的影响

化学处理基本不改变飞秒激光刻蚀的微结构 尺寸,但这种前期微结构对后续制备的 3D-TiO₂ 的性能影响值得进一步探索。试验过程中通过不 同飞秒激光扫描间距调节前期微结构阵列的宽 度,通过不同的扫描次数调节前期微结构阵列的 高度。将具有不同尺寸特征的微结构进行相同的 水热反应、离子交换及退火处理,研究飞秒激光 刻蚀微结构对后续制备 3D-TiO,性能的影响。

图 3(a)~(f)分别对应表 1 所示的 1#~6#样品的 微米阵列形貌。结合表1中的尺寸特征,1#与 2#(图 3(a)(b))、3#与 4#(图 3(c)(d))、5#与 6# (图 3(e)(f))分别具有相近的阵列宽度,且各组内的 两个样品分别具有不一样的高度,可用于对比不 同阵列高度对性能的影响;样品 1#与 3#(图 3(a)(c))、 4#与 6#(图 3(d)(f))分别具有相近的阵列高度,且 各组内的两个样品分别具有不一样的宽度,可用 于对比不同阵列宽度对性能的影响。

不同样品前期微结构的尺寸特征及其降解效 率如表1所示。

将表1中各样品与未经飞秒激光加工的平整 Ti 表面经相同水热反应、离子交换、退火步骤制 备的 TiO, 纳米线结构进行光催化降解甲基橙性能 测试,对比不同微纳米结构 TiO,的光催化性能。 每次降解前均先在黑暗条件将样品放入甲基橙溶 液中吸附 120 min, 使其对染料的吸附达到平衡, 然后进行光照降解。光照降解过程中每隔 60 min 取出 0.7 mL 溶液测量所取溶液的吸光度监测反应 过程中甲基橙的浓度变化:所有样品在光降解过 程中均可得到如图 4(a)所示(2#)的溶液吸光度随时 间变化关系。由于溶液浓度与吸光度成正比,从 图中吸附 120 min 后光照过程中溶液吸光度的变 化可知降解过程溶液浓度一直在下降,表明 TiO, 在紫外光照条件下对甲基橙的有效降解。根据不 同微纳米结构 TiO2 在紫外光照明下甲基橙溶液的 吸光度变化,取不同时刻的最大吸光度值表征降



(a) Sample 1#



(b) Sample 2#

(c) Sample 3#



(d) Sample 4#

(e) Sample 5#

(f) Sample 6#

图 3 飞秒激光刻蚀的不同尺寸特征微米阵列结构(SEM)

Fig.3 Microstructure arrays with different size after femtosecond laser ablation (SEM)

表1 激光刻蚀前期微结构尺寸及其对 3D-TiO,降解效率的影响

Table 1 Primary microarray dimensions and their effect on degradation efficiency of 3D-TiO₂

Sample number	1#	2#	3#	4#	5#	6#	Flat surface
Width/µm	31.6	31.4	42.4	42.3	51.9	53.0	
Height/µm	50.3	57.8	51.6	67.9	48.9	65.5	
Efficiency/%	45.5	52.7	44	46.3	40.5	42.2	38

105

解过程中甲基橙的浓度变化,并计算不同时间反 应后样品对甲基橙溶液的降解效率(效率计算公式 1-A_t/A₀:其中 A₀为原始溶液、A_t为光照 *t* min 后 溶液的最大吸光度值),可按时间变化作出如 图 4(b)所示的降解效率变化曲线。360 min(120 min 吸附、240 mim 光照降解)后不同样品的降解效率 总结见表 1。

将图 4(b)的降解效率曲线与飞秒激光刻蚀的 微结构尺寸特征相对应,未经飞秒激光加工的平 整表面纳米线结构在 360 min 后的降解率为 38%, 在所有结构中降解效率最低,2#降解效率最高为 52.7%(比未经飞秒激光加工的平整表面纳米线结 构降解率高 37%),且所有刻蚀后样品的降解效率 均比平整表面高,说明飞秒激光刻蚀微结构可以 有效提高 TiO₂降解效率。由表 1 可知,微结构阵 列宽度相近时,光催化性能随微结构阵列高度的 增大而提升(1#与 2#、3#与 4#、5#与 6#降解效率



图 4 2#样品在光催化过程中甲基橙溶液吸光度变化与不同样 品的光催化性能对比

Fig.4 Absorbance spectra of methyl orange with different irradiation time in photocatalytic degradation for sample 2# and degradation efficiency of different samples

对比);微结构阵列高度相近时,3D-TiO₂光催化 性能随微结构阵列宽度的增大而降低(1#与3#、 4#与6#降解效率对比)。由此可知,3D-TiO₂的光 催化性能与飞秒激光刻蚀微米结构在所制备的尺 寸范围内有如下关系:在纳米线尺寸特征基本相 同的情况下,随着方形阵列微结构宽度的减小或 高度的增加,光催化性能提高。

2.3 3D-TiO2 光催化性能提升原因分析

鉴于光催化过程主要是半导体催化剂在光照 下被激发而对吸附于表层的污染物进行分解, 文 中光催化性能提升原因主要对材料的比表面积与 光学性能进行分析。选择光催化性能表现各不相 同的 2#、5#与未经飞秒激光加工的平整表面纳米 线结构,分析 3D-TiO,降解效率变化的原因。图 5 分别为平整表面、5#与2#的表面形貌,相同时间 水热反应后都生成了一维的 TiO, 纳米线。同平整 表面纳米线相比,由于飞秒激光刻蚀后方形阵列 的存在,5#与2#样品的纳米线均沿方形阵列表面 发散生长;但在底部面积相同的条件下,2#比 5#方形阵列数更多、且方形阵列高度差更大,即 刻蚀后微结构可不同程度增加后续制备 3D-TiO, 的比表面积。比表面积的增加可在一定范围内提 升其光催化性能。因此,微结构尺寸的差异可通 过比表面积影响 3D-TiO, 的光催化性能, 且比表 面积更大时光催化性能更高。

图 6(a)为 2#、5#与未经飞秒激光加工的平整 表面纳米线结构吸附过程中溶液的吸光度变化情 况对比。3 个样品在黑暗条件下吸附 120 min 后甲 基橙溶液浓度都基本不再变化,可认为此时染料 分子已在 TiO₂ 表面达到吸附-脱附平衡。吸附-脱 附平衡后 2#溶液吸光度下降约 0.07,5#溶液吸光 度下降约 0.05,平整表面纳米线中溶液吸光度下 降约 0.04(即 3D-TiO₂ 染料吸附能力比平整表面纳 米线结构提升近 100%)。该吸附过程溶液吸光度 的变化差异同样说明不同微纳米结构 TiO₂ 比表面 积的差异使其表现出不同的染料吸附能力,也可 进一步说明飞秒激光刻蚀后前期微结构的尺寸特 征能不同程度提高 TiO₂ 的比表面积并不同程度加 快催化反应^[9-10]。

图 6(b)所示为 2#、5#与平整表面纳米线结构 表面反射率的对比。两个样品均在 400 nm 波长附 近存在明显的吸收边沿带,正好对应锐钛矿型 TiO₂

2017年







(f) Sample 2# (high magnification)



(e) Sample 2# (low magnification)

图 5 平面、样品 5#、2#经 NaOH 水热处理后生成的 TiO₂ 纳米结构(SEM) Fig.5 Nanostructure TiO₂ after NaOH hydrothermal process on flat surface, sample 5# and sample 2# (SEM)





的禁带宽度;但对比两种结构在 200~800 nm 范围 内的反射率可以发现 2#具有更低的反射率。表面 微结构的存在对表面反射率影响的研究较多,微 结构可以通过对入射光的多次反射达到陷光而提 高光利用效率,且微结构尺寸的特征的改变可以 引起表面反射率的变化^[16,21]。同 5#与平整表面纳 米线结构相比,2#的光利用效率更高,可以被激 发产生更多的电子空穴对参与到催化反应并提高 降解速率。因此,通过调控 3D-TiO₂ 的结构,可 以优化其光学性能从而提高光降解效率。

综上所述,飞秒激光与 NaOH 水热法复合制 备的 3D-TiO₂ 可以有效提高其光催化性能,且 3D-TiO₂ 光催化性能的改变受飞秒激光刻蚀后微结构 的尺寸特征的影响,当制备的 3D-TiO₂ 比表面积更 大、光利用效率更高,3D-TiO₂ 的光催化性能越好。

3 结 论

(1) 飞秒激光刻蚀与 NaOH 水热化学处理相结 合可在纯 Ti 片表面制备 3D-TiO₂,飞秒激光刻蚀 的前期微结构尺寸对 3D-TiO₂ 性能有明显影响。

(2) 在激光加工的微结构尺寸特征范围内,随着飞秒激光刻蚀方形阵列微结构宽度的减小或高度的增加, 3D-TiO₂ 的光催化性能提高。

(3) 同未经飞秒激光加工的平整 Ti 表面 TiO2

纳米线相比,该复合方法制备的 3D-TiO₂ 染料吸 附能力可提升 100%、光催化性能提升 37%。

参考文献

- [1] QUE L, ZHANG L, WU W, et al. High-efficiency dye-sensitized solar cells based on ultra-long single crystalline titanium dioxide nanowires[J]. Journal of Power Sources, 2014, 266(1): 440-447.
- [2] WEN W, WU J M, JIANG Y Z, et al. Anatase TiO₂ ultrathin nanobelts derived from room-temperature synthesized titanates for fast and safe lithium storage[J]. Scientific Reports, 2015, 5.
- [3] ZHOU J, YIN L, ZHA K, et al. Hierarchical fabrication of heterojunctioned SrTiO₃/TiO₂, nanotubes on 3D microporous Ti substrate with enhanced photocatalytic activity and adhesive strength[J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 118-125.
- [4] WANG D, HU T, HU L, et al. Microstructured arrays of TiO₂ nanotubes for improved photo-electrocatalysis and mechanical stability[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(12): 1930-1938.
- [5] KIM H, KHAMWANNAH J, CHOI C, et al. Formation of 8 nm TiO₂, nanotubes on a three dimensional electrode for enhanced photoelectrochemical reaction[J]. Nano Energy, 2013, 2(6): 1347-1353.
- [6] LIAO J Y. Oriented hierarchical single crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays on Ti-foil substrate for efficient flexible dye-sensitized solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(2): 5750-5757.
- [7] CHENG P, LIU Y, SUN P, et al. Hydrothermally growth of novel hierarchical structures titanium dioxide for high efficiency dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Power Sources, 2014: 19-24.
- [8] ZHAO T, ZHAO Y, JIANG L. Nano-microstructure improved photocatalytic activities of semiconductors[J]. Philosophical Transactions, 2013, 371(2000): 20120303.
- [9] ZHANG Q, MA L, ZHAO Q, et al. Mophology-modulations of TiO₂, nanostructures for enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 224-228.
- [10] LI H, ZHANG J, CHEN X, et al. Ionic-liquid-assisted growth of flower-like TiO₂ film on Ti substrate with high photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2013, 373(3): 12-17.
- [11] FAN K, PENG T, CHAI B, et al. Fabrication and photoelectrochemical properties of TiO₂, films on Ti substrate for flex-

ible dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(18): 5239-5244.

- [12] HU A, LIANG R, ZHANG X, et al. Enhanced photocatalytic degradation of dyes by TiO₂ nanobelts with hierarchical structures[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2013, 256(4): 7-15.
- [13] XU Y, ZHANG M, ZHANG M, et al. Controllable hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures[J]. Applied Surface Science, 2014, 315(1): 299-306.
- [14] BI Z, PARANTHAMAN M P, MENCHHOFER P A, et al. Self-organized amorphous TiO₂, nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 222(2): 461-466.
- [15] TING H F, CHEN C M, LU F H, et al. Adsorption and photodegradation of methylene blue using a bulk Ti material with porous titania layer prepared by chemical oxidation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2): 617-624.
- [16] 卢金龙,黄婷,肖荣诗.微纳米结构TiO₂的飞秒激光结合 化学氧化复合制备及其光催化性能[J].中国激光,2016, 43(7):0713001.
 LU J L, HUANG T, XIAO R S. Micro/Nanostructure TiO₂

fabricated by femtosecond laser combined with chemical oxidation and its photocatalytic performance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(7): 0713001 (in Chinese).

- [17] LIU B, DENG D, LEE J Y, et al. Oriented single-crystalline TiO₂ nanowires on titanium foil for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(08): 1588-1594.
- [18] LIU W, LU H, ZHANG M, et al. Controllable preparation of TiO₂, nanowire arrays on titanium mesh for flexible dyesensitized solar cells[J]. Applied Surface Science, 2015, 347(10): 214-223.
- [19] YAHUI W, MINGCE L, WEUMIN C, et al. Preparation of photocatalytic anatase nanowire films by in situ oxidation of titanium plate[J]. Nanotechnology, 2009, 20(18): 7978-7984.
- [20] WU J M, ZHANG T W, ZENG Y W, et al. Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity[J]. Langmuir, 2005, 21(15): 6995-7002.
- [21] FAN P, BAI B, LONG J, et al. Broadband high performance infrared antireflection nanowires facilely grown on ultrafast laser structured Cu surface[J]. Nano Letters, 2015, 39(8): 9465-9470.
- [22] VOROBYEV A Y, GUO C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications[J]. Laser & Photonics Review, 2013, 7(3): 385-407.