

Study on Technique of Nanostructured Surface of Medical Titanium Prepared by Anodic Oxidation

Hongqin Zhu^{1,2}, Shi Qian², Weijie Lv¹

¹School of Materials Sciences and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai

²State Key Laboratory of High performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai
Email: hongqinzhu@mail.sic.ac.cn

Received: Apr. 15th, 2013; revised: Apr. 17th, 2013; accepted: May 3rd, 2013

Copyright © 2013 Hongqin Zhu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: An anodic oxidation approach for preparation of nanostructured titanium surface was developed by orthogonal design. The effects of the concentration of electrolyte, the working voltage and the duration for anodic oxidation on the hydrophobic property and the corrosion resistance of biomedical titanium surface have been systematically studied, and the biomedical titanium surface with the high quality has been achieved. In the study, the contact angle of pure water was utilized to demonstrate the hydrophobic property, the Tafel curve was used to characterize the corrosion resistance, and scan electronic microscope was performed to observe the surface morphology. It was found that the electrolyte composition of HF 1.0% solution, the anodic oxidation voltage set at 20 V and the anodic oxidation duration of 60 minutes were the optimal parameters for the anodic oxidation process. Using the optimal parameters, the obtained titanium surface possessed smaller contact angle and higher corrosion potential, indicating its good hydrophilic property and corrosion resistance. Scanning electron microscope results shown that ordered nanotube arrays were present on biomedical titanium material treated by the optimal anode oxidation process and the materials characterization revealed that the as-prepared surface was amorphous TiO₂ film with thickness about 380 nm.

Keywords: Anodic Oxidation; Orthogonal Design; Hydrophilicity; Corrosion Resistance; TiO₂ Nanotubes

阳极氧化法制备医用钛纳米结构表面的工艺研究

朱红芹^{1,2}, 钱仕², 吕维洁¹

¹上海交通大学材料科学与工程学院, 上海

²中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海
Email: hongqinzhu@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2013年4月15日; 修回日期: 2013年4月17日; 录用日期: 2013年5月3日

摘要: 采用正交试验法设计出一种阳极氧化技术制备纳米结构医用钛表面的工艺, 研究了不同电解液浓度, 阳极氧化电压和氧化时间对医用钛表面润湿性能和耐腐蚀性能的影响, 得到综合性能最佳的纳米结构医用钛表面。实验采用纯水接触角测试说明纳米结构表面的亲疏水性能, 通过测定塔菲尔曲线来表征纳米结构表面的耐腐蚀性能和利用扫描电子显微镜观察纳米结构表面的微观形貌。结果表明: 电解液组成为 1.0% 的 HF 溶液, 阳极氧化电压为 20 V 和工作时间为 60 分钟, 为最优的工艺参数。此条件下处理得到的医用钛表面具有较小的接触角和较大的腐蚀电位, 说明其良好的亲水性能和抗腐蚀性能。扫描电子显微镜结果表明医用钛材料经优化的阳极氧化工艺处理后其表面呈现为规则的纳米管阵列, 且材料表征显示处理的医用钛表面为非晶氧化钛薄膜, 厚度约为 380 nm。

关键词: 阳极氧化; 正交试验; 亲水性; 耐腐蚀性; 氧化钛纳米管

1. 引言

医用钛及钛合金具有良好的生物相容性,质地轻,弹性模量低和较优的力学相容性等优点,作为硬组织替换材料如人工骨、人工关节和齿根等广泛应用于骨科和整形外科手术^[1]。而且其表面自氧化形成的氧化钛被认为是良好生物相容性的关键^[2]。但是医用钛及钛合金是生物惰性材料,和骨组织结合较弱,诱导骨生成能力较差。研究表明,具有纳米结构的生物材料表面能够促进细胞在其表面的粘附,增殖和分化^[3]。通过制备具有纳米结构表面的医用钛材料,能保留金属基材的优良力学性能,同时提高材料的生物活性,增强其表面与骨组织的结合,提升其骨诱导和骨生成能力。

在医用钛表面构建纳米结构的方法中,常见的有:等离子体喷涂技术^[4],溶胶-凝胶法^[5],微弧氧化^[6],离子注入方式^[7]和阳极氧化技术^[8]等,其中阳极氧化技术因其低廉的设备和简单可控的工艺等特点,在金属材料的表面修饰及改性的研究和生产中得到广泛关注。研究表明,利用含氟电解液,对金属钛进行阳极氧化处理,可以在其表面原位氧化和腐蚀得到纳米孔和纳米管结构的氧化钛薄膜^[8-10]。制备的氧化钛纳米管薄膜具有较优的生物活性和细胞相容性,且特定的纳米尺度结构具备诱导干细胞骨向分化的能力^[10]。此外,医用钛材料表面的理化性能,如亲水性有利于细胞的粘附和铺展,强耐腐蚀性有效降低基材金属离子的溶出和提高植入体的作用时效等也是衡量医用钛材料综合性能的重要指标。

因此,本文采用正交试验法来研究阳极氧化法制备具有纳米结构的医用钛表面,探讨电解液浓度,阳极氧化电压和工作时间对医用钛表面亲疏水性以及耐腐蚀性能的影响,从而探索一种阳极氧化技术制备纳米结构医用钛表面的工艺并制备得到兼具良好亲水性和耐腐蚀性的纳米结构表面。

2. 实验

2.1. 样品制备

选用医用高纯钛板(CP Ti,纯度 $\geq 99.85\%$,中国宝鸡盛华有色金属材料公司),线切割为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的钛片。采用500至1000号人工金刚石砂纸逐级打磨钛片,单面经由人造金刚石W1.5和

W0.5研磨膏抛光。抛光钛片分别用酒精、丙酮和去离子水超声清洗30分钟,自然干燥备用。

阳极氧化处理前用稀释的氢氟酸(HF,国药集团,上海)和硝酸(HNO_3 ,国药集团,上海)的混合酸液超声清洗抛光钛片5分钟以除去其表面氧化层,然后采用去离子水清洗10 min以除去残留酸液,自然干燥。阳极氧化实验中,电解液用浓HF分别配制的质量分数为0.25%,0.5%,1.0%的HF酸溶液。以钛片为阳极,板状石墨电极为阴极,Chroma 62012P-600-8电源为工作电源,选用恒压模式,固定阳极氧化电压分别为10 V,20 V和30 V。阳极氧化时间分别为10 min,30 min和60 min。阳极氧化实验结束,立即用去离子水冲洗样品表面,自然干燥,待检测。

2.2. 亲疏水性能测试

通过动态/静态接触角仪(SL200B,上海梭伦信息科技有限公司),采用悬滴法测试表面纯水接触角来说明样品的表面亲疏水性能。将 $2\ \mu\text{l}$ 纯水垂直悬滴直样品表面,经成像系统拍摄照片并分析接触角大小。测试在不同样品表面的不同区域单独进行,每个样品测试两至三个点,接触角数据取6个测量数据的平均值。

2.3. 耐腐蚀性能测试

利用CHI760C电化学工作站,通过测试阳极氧化处理样品的塔菲尔(Tafel)曲线来测定其腐蚀电位,进而研究样品的耐腐蚀性能。测试体系采用三电极体系,其中样品为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,石墨电极为辅助电极,电解液为生理盐水(0.9% NaCl溶液,pH值为7.0)。测试前,样品表面裸露约 0.5 cm^2 与溶液接触并静置15 min。测试过程中保持电位扫描速度为 20 mV/min ,环境温度为室温(约 25°C)。

2.4. 材料表征

采用日立钨灯丝扫描电子显微镜(SEM, S-3400N, HITACHI, Japan)观察试样的表面及截面微观形貌。X射线光电子能谱(XPS, Physical Electronics PHI 5802, Minnesota, USA)用来测定试样表面的元素组成和价态。薄膜X射线衍射仪(TF-XRD, D/Max-2550, RIGAKU, Japan)用于检测试样表面氧化形成薄膜的相组成。测试时使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源,射线波长 λ 为 $1.5148\ \text{\AA}$,测试电压40 KV,电流100 mA,掠射角固

定为 1°。

3. 结果与讨论

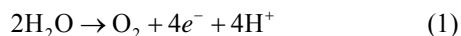
3.1. 实验方案

在生产实践, 科研实验中都需要做各种试验, 寻求好的生产条件, 改进新的工艺条件。然而影响试验的因素很多, 每个因素又有很多水平, 如果对每个因素的每个水平都相互搭配进行全面试验, 需要进行的试验次数就会非常的多。因此进行必要的试验设计, 科学的安排多因素多个水平进行合理系统的试验, 使试验次数尽可能的少, 并能根据这些试验结果进行统计推论以便得到较好或最优的方案就变得非常必要。正交试验设计就是最常用的一种试验设计方案。通过预设的正交表, 巧妙的安排试验, 并利用试验结果进行数理统计学的分析, 最终得到最好或最优的水平组合或试验方案^[11]。

3.1.1. 实验机理

对于本实验而言, 利用阳极氧化法制备具有纳米结构表面的医用钛材料, 以期获得亲水性能和耐腐蚀性能俱佳的医用钛材料表面。实验中采用 HF 酸溶液为电解液进行阳极氧化, 是因为氟离子在电场作用下, 可定向腐蚀钛表面的氧化钛钝化层而形成一定的纳米结构^[8]。其作用过程可分为以下两个阶段^[8]。

1) 在电场的作用下, 医用钛阳极表面氧化形成致密的氧化钛阻挡层, 发生如下的反应:



2) 医用钛表面形成的 TiO_2 阻挡层在电场作用下, 与电解液中 F 离子发生反应, 形成可溶性的 $[\text{TiF}_6]^{2-}$, 即发生腐蚀溶解:



含氟电解液中医用钛基材受电致氧化和腐蚀的共同作用, 可在其表面形成特定的纳米结构。

3.1.2. 影响因素

影响阳极氧化的因素有很多, 如电解液组成成分, 电解液温度、粘度和导电性, 氧化电压, 氧化时间等。根据以往研究经验, 确定 HF 浓度, 氧化电压和氧化

时间为三个主要的试验因素, 并把三个因素分别记为 A, B, C。各因素采用 3 种水平, 进行 3 因素 3 水平实验。采用正交设计法设计阳极氧化制备医用钛纳米表面的各个因素和水平具体见表 1。

本实验不考虑各个因素直接的交互效应, 选用 3 因素 3 水平的 $L_9(3^4)$ 的正交表。因素列于表中, 一个因素占一列, 把因子 A, B, C 分别放于前三列, 没有安放因素的第四列称为空列, 表头设计见表 2。

3.1.3. 实验结果

采用 3 因素 3 水平的 $L_9(3^4)$ 的正交实验表, 进行 9 组实验, 不考虑各个因素之间的相互作用, 分别重复两次以减少人为带来的误差, 实验结果记录如表 3 所示。

Table 1. Factors & values in anodic oxidation
表 1. 阳极氧化工艺的因素水平表

水平	因素		
	A (氧化电压)	B (HF 浓度)	C (氧化时间)
1	10 V	0.25 wt%	10 min
2	20 V	0.5 wt%	30 min
3	30 V	1.0 wt%	60 min

Table 2. Header of table
表 2. 表头设计

因素	A	B	C	空列
列号	1	2	3	4

Table 3. The design and the result
表 3. 试验方案表及结果

方案号	A	B	C	实验结果	
	电压	浓度	时间	接触角(°)	腐蚀电位(V)
1	1 (10 V)	1 (0.25 wt%)	1 (10 min)	47.03	-1.5334
2	1	2 (0.5 wt%)	2 (30 min)	12.40	-1.5636
3	1	3 (1.0 wt%)	3 (60 min)	14.06	-1.5496
4	2 (20 V)	1	2	33.69	-1.5224
5	2	2	3	12.49	-1.5566
6	2	3	1	13.97	-1.4399
7	3 (30 V)	1	3	26.67	-1.6299
8	3	2	1	22.91	-1.5691
9	3	3	2	18.21	-1.5200

从医用钛材料的实际应用考虑,进行正交实验设计,以获得良好的亲水性和耐腐蚀性的医用钛表面,即具有小的水接触角和高的腐蚀电位。分别计算各因素各个水平下接触角和腐蚀电位的数据以及平均值,并计算极差 R_a 和 R_c , 分别汇成表 4 和表 5。

3.2. 结果与讨论

3.2.1. 接触角

对于正交试验的结果通常有两种分析方法,一种是极差分析也叫直观分析法,另一种是方差分析法^[11]。本文主要采用直观分析法,通过各因素水平变化引起试验指标变化的极差,直接分析试验结果,确定出最优或满意的试验方案。

1) 确定最好的试验方案

接触角数据分析计算表如表 4 所示。通过比较 \bar{K}_{11} , \bar{K}_{21} , \bar{K}_{31} 这三个平均值的大小可以衡量因素 A 各个水平的优劣。表 4 中, $\bar{K}_{11} > \bar{K}_{31} > \bar{K}_{21}$, 所以因素 A 的水平 2 最优。因素 B 和 C 的讨论类似,得到因素 B 的水平 3 最优和因素 C 的水平 3 最优,相对

Table 4. The contact angle
表 4. 接触角数据分析计算表

试验号	A 电压	B 浓度	C 时间	空列	接触角(°)
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	47.03
2	1	2	2	2	12.40
3	1	3	3	3	14.06
4	2	1	2	3	33.69
5	2	2	3	1	12.49
6	2	3	1	2	13.97
7	3	1	3	2	26.67
8	3	2	1	3	22.91
9	3	3	2	1	18.21
\bar{K}_{1j}	24.50	35.80	27.97	25.91	
\bar{K}_{2j}	20.05	15.93	21.43	17.68	
\bar{K}_{3j}	22.60	15.41	17.74	23.55	
R_j	4.45	20.38	10.23	8.23	
主次顺序			B > C > A		
优水平	A ₂	B ₃	C ₃		
优组合		A ₂ B ₃ C ₃			

应的因素指标关系图如图 1 所示。因此,获得具有接触角最小的钛表面的最佳实验方案为 A₂B₃C₃, 即氧化电压为 20 V, HF 浓度为 1.0 wt%, 氧化时间为 60 min。

2) 分析因素对试验指标的影响的大小顺序

接触角的极差计算结果 R_a 见表 4。从表可知, $R_{aB} > R_{aC} > R_{aA}$ 。即因素 B (HF 浓度)是最主要的因素,其次是因素 C (氧化时间), 而因素 A (氧化电压)对接触角的影响最小。

Table 5. The corrosion potential
表 5. 腐蚀电位数据分析计算表

实验序号	A 电压	B 浓度	C 时间	空列	腐蚀电位 (V)
	1	2	2	4	
1	1	1	1	1	-1.5334
2	1	2	2	2	-1.5636
3	1	3	3	3	-1.5496
4	2	1	2	3	-1.5224
5	2	2	3	1	-1.5566
6	2	3	1	2	-1.4399
7	3	1	3	2	-1.6299
8	3	2	1	3	-1.5691
9	3	3	2	1	-1.5200
\bar{K}_{1j}	-1.5489	-1.5619	-1.5141	-1.5367	
\bar{K}_{2j}	-1.5063	-1.5631	-1.5353	-1.5445	
\bar{K}_{3j}	-1.573	-1.5032	-1.5785	-1.5470	
R_j	0.0667	0.0599	0.0644	0.0103	
主次顺序			A > C > B		
优水平	A ₂	B ₃	C ₁		
优组合		A ₂ B ₃ C ₁			

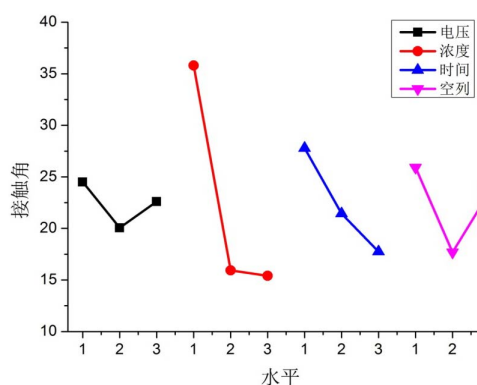


Figure 1. Factor-index relationship of the contact angle
图 1. 接触角的因素 - 指标关系图

3.2.2. 腐蚀电位

1) 确定最好的试验方案

腐蚀电位数据分析表见表 5。由表可知, 因素 A 的水平 3 最优, 因素 B 的水平 2 最优以及因素 C 的水平 3 最优, 相对应的因素指标关系图如图 2 所示。因此, 获得具有腐蚀电位最高的钛表面的最佳实验方案为 $A_2B_3C_1$, 即氧化电压为 20 V, HF 浓度为 1.0 wt%, 氧化时间为 10 min。

2) 分析因素对试验指标的影响的大小顺序

腐蚀电位的极差计算 R_c 见表 5。从表可得 $R_{cA} > R_{cC} > R_{cB}$ 。因此因素 A, 即阳极氧化电压为最主要的因素, 因素 B (氧化时间) 次之, 因素 C (HF 浓度) 对腐蚀电位的结果影响最小。

3.2.3. 最终优化

由于以上两个指标单独分析的结果并不一致, 因此必须根据其因素的影响主次, 综合考虑确定其最佳的反应条件。

对于因素 A (氧化电压), 其对试样的接触角影响最小, 但对试样的腐蚀电位影响最大。从表 4 可知, 实验结果为接触角时, 由于接触角越小越好, 因而因素 A 对医用钛表面的接触角来讲, 优劣顺序为 $A_2 > A_3 > A_1$ 。而当实验结果为腐蚀电位时, 因为腐蚀电位越高越好, 所以因素 A 对于医用钛的腐蚀电位来讲, 优劣顺序是 $A_2 > A_1 > A_3$ (表 5)。综合来看, A_2 条件下处理的医用钛, 其表面接触角小, 同时腐蚀电位高。

同理, 对于因素 B (HF 浓度), 其对试样的接触角影响最大, 但对试样的腐蚀电位影响最小。从表 4 和表 5 可得到, 实验结果为接触角时, 优劣顺序为 $B_3 >$

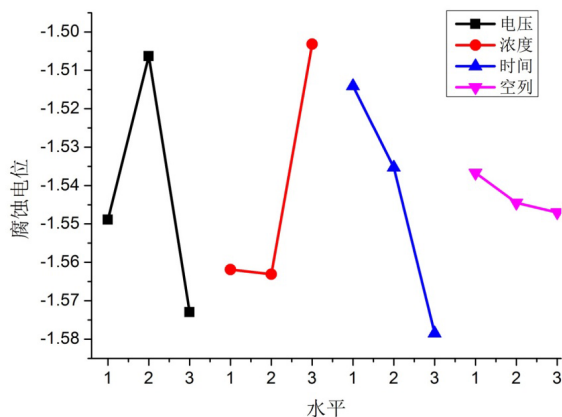


Figure 2. Factor-index relationship of the corrosion potential
图 2. 腐蚀电位因素-指标关系图

$B_2 > B_1$; 腐蚀电位时, 优劣顺序是 $B_3 > B_1 > B_2$ 。因此, 综合来讲 B_3 最佳。

对于因素 C (氧化时间), 其对试样的接触角影响和腐蚀电位影响均为第二位。从表 4 和表 5 可知, 当实验结果为接触角时, 优劣顺序为 $C_3 > C_2 > C_1$; 腐蚀电位时的优劣顺序为 $C_1 > C_2 > C_3$ 。综合来看, C_1 和 C_3 均符合较小的接触角或较大腐蚀电位的要求。但从表 4 可得, $C(\bar{K}_1) = 27.97$, $C(\bar{K}_3) = 17.74$ 。 $[C(\bar{K}_1) - C(\bar{K}_3)]/C(\bar{K}_1) = 36.57\%$ 。同理, 从表 5 可得到 $[C(\bar{K}_1) - C(\bar{K}_3)]/C(\bar{K}_1) = -4.25\%$ 。因此, 应选择 C_3 。在这种条件下, 医用钛试样表面的接触角降低更多, 同时作为代价其腐蚀电位略有降低, 影响较小。

综上所述, 最终得出的最优组合应该是 $A_2B_3C_3$, 即氧化电压为 20 V, HF 浓度为 1.0 wt%, 氧化时间为 60 min。

3.3. 结果验证与表征

3.3.1. SEM

图 3 是最优实验条件下的医用钛试样扫描电镜形貌图。从图 3(a) 可观察到, 即在氧化电压为 20 V, HF 浓度为 1.0 wt%, 氧化时间为 60 min 时, 医用钛表面形成了规则平整的纳米管状形貌。图 3(b) 是较高倍率的电镜图, 可知形成的纳米管管径约为 80 nm。图 3(c) 是医用钛表面形成薄膜的截面图, 薄膜厚度约为 380 nm。

3.3.2. XRD 和 XPS 图谱

图 4 是经最优实验条件下处理得到医用钛的 XRD 和 XPS 图谱。从图 4(a) 的 XRD 图谱中可知, 经过阳极氧化处理的医用钛表面钛基体的峰明显, 但未见氧化钛的特征峰。图 4(b) 的 XPS 全谱中得到, 经处

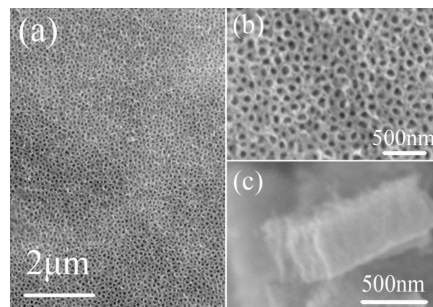


Figure 3. SEM images of anodized medical titanium in the optimal condition
图 3. 最优实验条件下阳极氧化处理的医用钛 SEM 图片

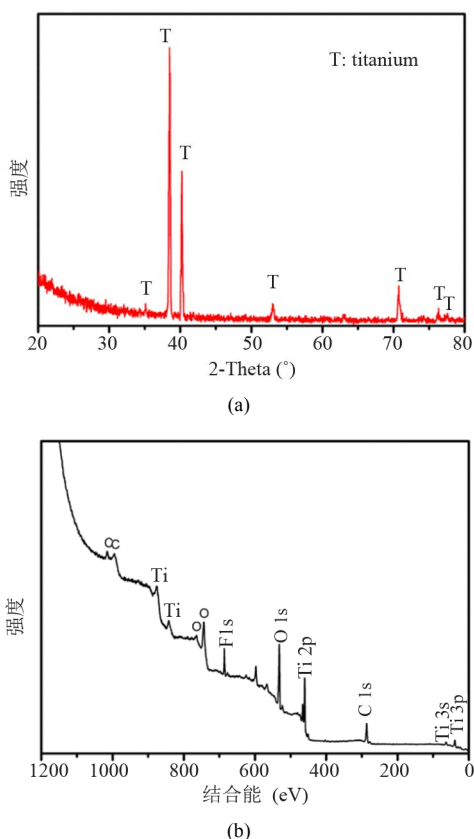


Figure 4. (a) XRD and (b) XPS patterns of anodized medical titanium in the optimal condition
图4. 最优实验条件下阳极氧化处理的医用钛的(a) XRD 和(b) XPS 图谱

理得到的薄膜的元素组成主要是 Ti 和 O，其 Ti:O 比约为 1:2，说明经过阳极氧化处理医用钛表面形成了氧化钛薄膜，结合 XRD 分析基本可以确定形成的氧化钛为非晶相，这与经过阳极氧化制备得到非晶态氧化钛纳米管的报道一致^[9]。此外，薄膜中含有少量的 F，F/Ti 约为 1.15%，可能是在含氟电解液在薄膜中残留，这可以通过后续热处理的方式去除^[9]。

3.3.3. 接触角和腐蚀电位

图 5 是最优条件下阳极氧化处理医用钛的表面水接触角和塔菲尔曲线。从图中可以得到，处理后钛表面具有较好的亲水性，其接触角为 14.61° (图 5(a))和腐蚀电位为-1.534 V (图 5(b))。通过验证可以得到，该条件下处理的医用钛表面的水接触角和腐蚀电位都不是最优，但该材料的综合性能很好。这与正交实验所得到的结论一致。

最优条件下处理的医用钛，其表面有氧化钛纳米管形成。纳米管状形貌显然有利于表面接触角的减

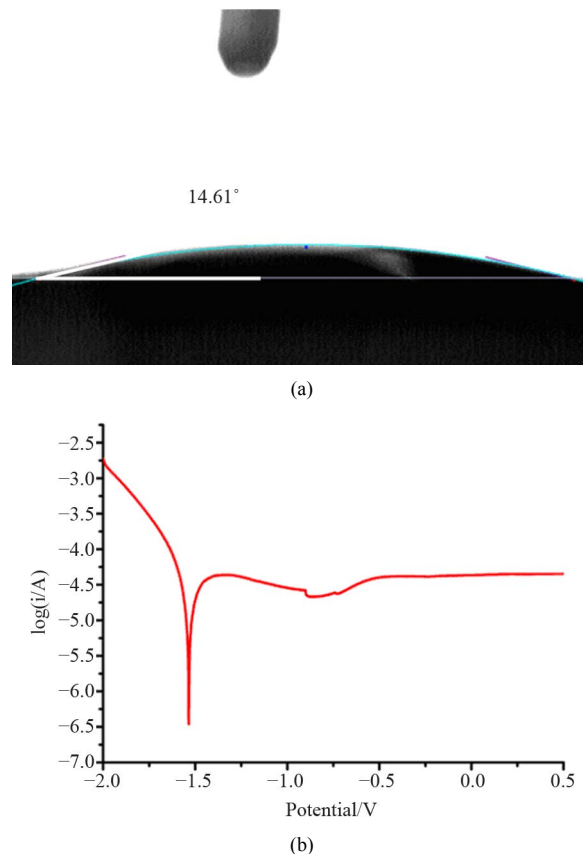


Figure 5. (a) The water contact angle and (b) Tafel curve of anodized medical titanium in the optimal condition
图5. 最优实验条件下阳极氧化处理的医用钛的(a)表面水接触角和(b)塔菲尔曲线

少。文献中报道，氧化钛纳米管具有优异的亲水性能，有助于组织细胞和蛋白在其表面的粘附和铺展^[12]。此外，表面形成的氧化钛钝化层是钛基材耐腐蚀性能的关键，通过长时间处理(60 min)得到阳极氧化处理形成较长的纳米管，能获得较优耐腐蚀性能的医用钛材料。

4. 结论

1) 阳极氧化处理医用钛材料，对材料表面接触角影响最大的是 HF 浓度，氧化时间次之，氧化电压影响最小，得到的优化工艺为氧化电压为 20 V，HF 浓度为 1.0%，氧化时间为 60 min；对材料腐蚀电位影响最大的是氧化电压，其次是 HF 浓度，再次为氧化时间，得到的优化工艺为氧化电压为 20 V，HF 浓度为 1.0%，氧化时间为 10 min。

2) 综合考虑医用钛表面的亲水性和耐腐蚀性，并最终验证后得出：最优的工艺条件是阳极氧化电压为

20 V, HF 酸浓度为 1.0%, 阳极氧化时间为 60 min。

3) 最优条件下处理的医用钛表面为规则的非晶氧化钛纳米管薄膜。管径约为 80 nm, 薄膜厚度约为 380 nm。检测的水接触角为 14.61° 和腐蚀电位为 -1.534 V, 体现较优的综合性能。

参考文献 (References)

- [1] 刘宣勇编著. 生物医用钛材料及其表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] Z. P. Yang, S. H. Si, X. M. Zeng, et al. Mechanism and kinetics of apatite formation on nanocrystalline TiO₂ coatings: A quartz crystal microbalance study. *Acta Biomaterialia*, 2008, 4(3): 560-568.
- [3] G. Mendonca, D. B. S. Mendonca, F. J. L. Aragao, et al. Advancing dental implant surface technology from micron- to nano-topography. *Biomaterials*, 2008, 29(28): 3822-3835.
- [4] X. B. Zhao, X. Y. Liu, C. X. Ding and P. K. Chu. Effect of plasma treatment on bioactivity of TiO₂ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(15): 6878-6881.
- [5] H. W. Kim, Y. H. Koh, L. H. Li, et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method. *Biomaterials*, 2004, 25(13): 2533-2538.
- [6] Y. Han, S. H. Hong and K. W. Xu. Structure and *in vitro* bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 168: 249-258.
- [7] S. N. Nayab, F. H. Jones and I. Olsen. Effects of calcium ion-implantation of titanium on bone cell function *in vitro*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 83A: 296-302.
- [8] P. Schmuki, P. Roy and S. Berger. TiO₂ nanotube arrays: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(13): 2904-2939.
- [9] O. K. Varghese, D. W. Gong, M. Paulose, et al. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(1): 156-165.
- [10] S. Oh, K. S. Brammer, Y. S. J. Li, et al. Stem cell fate dictated solely by altered nanotube dimension. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(7): 2130-2135.
- [11] 杨虎, 钟波, 刘琼荪编著. 应用数理统计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [12] E. Balaur, J. M. Macak, L. Taveira and P. Schmuki. Tailoring the wettability of TiO₂ nanotube layers. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(10): 1066-1070.