

多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的制备及其超亲水性机理

杨春晓, 黄洪, 黄涛, 司徒粤

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 以钛酸四丁酯和正硅酸乙酯为前驱体, 利用乙酰丙酮和二乙醇胺为络合剂, 制备多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜。通过扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射分析 (XRD)、接触角测试仪 (WCA) 等对薄膜的结构和性能进行了表征。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜表面相对孤立或连通的孔结构是由缩聚反应诱导的相分离以及溶胶-凝胶转化过程同步作用产生的。多孔复合薄膜具有优异的超亲水性能, 自然条件下与水接触角仅为 2.5° , 而普通致密 TiO_2 薄膜在相同条件下接触角为 19.3° 。复合薄膜的超亲水性是由多孔结构和 SiO_2 复合的共同作用产生, 受到表面微观形貌和表面化学组成 (羟基含量) 的共同影响。

关键词: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜; 多孔结构; 相分离; 超亲水性; 羟基含量

中图分类号: TQ 134.1 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2013)07-1174-06

Preparation and superhydrophilic mechanism of porous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite thin film

YANG Chun-xiao, HUANG Hong, HUANG Tao, SITU Yue

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A novel sol-gel method was developed to prepare porous superhydrophilic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite film using $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ as precursors as well as using acetylacetone (AcAc) and diethanolamine (DEA) as complexing agents. The properties of the composite film were characterized by SEM, AFM, FTIR, XRD and WCA, and the formation mechanism of superhydrophilicity was discussed. The results showed that the appearance of isolated or interconnected macrospores on the composite films was ascribed to the polymerization-induced phase separation together with the concurrent sol-gel transition. Porous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite film exhibited excellent superhydrophilicity (WCA = 2.5°) without UV irradiation, while the WCA of normal TiO_2 film was 19.3° under the same condition. The natural superhydrophilicity was attributed to the combined effect of the porous structure and the addition of SiO_2 , which resulted in the change of surface morphology and surface chemical composition (especially hydroxyl content) simultaneously.

Key words: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite thin film; porous structure; phase separation; superhydrophilicity; hydroxyl content

二氧化钛 (TiO_2) 是一种具有良好热稳定性和化学稳定性的金属氧化物材料^[1], 它作为一种优良的光催化剂, 引起了人们广泛的重视。近年来研究者发现在紫外光照射下, TiO_2 有着极其特殊的超亲水性能 (水接触角 $< 5^\circ$), 更是引起了人们极大的兴趣^[2-3]。超亲水 TiO_2 薄膜具有卓越的光学、化学和亲水性能, 在自清洁、防雾、抗菌、防腐蚀、医学领域、

太阳能电池和传热等领域具有广泛的应用前景。然而, 在无紫外光照射的条件下, TiO_2 薄膜很难表现出超亲水性, 较大的禁带宽度 (3.2 eV) 限制了薄膜的应用^[4-7]。为了使 TiO_2 薄膜能在自然条件下具有超亲水性, 许多研究者致力于薄膜表面微观结构的构建^[8-10] 以及表面化学组成的修饰^[11-14]。研究表明, 构建多孔薄膜, 可以极大地提高其表面粗糙度, 增加

收稿日期: 2013-04-17 修改稿日期: 2013-04-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51103045)

作者简介: 杨春晓 (1989 -), 女, 河南驻马店人, 华南理工大学在读硕士研究生, 师从黄洪教授, 从事功能材料、水性聚氨酯、微胶囊技术等方面的研究。电话: 13570253556, E-mail: yangchunxiao826@163.com

其比表面积,从而提高薄膜亲水性。与此同时,将 SiO₂ 加入到 TiO₂ 薄膜中提高了薄膜表面羟基含量,因而 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜具有较强的亲水性能,并且能在黑暗环境中依旧保持这种特性^[15-16]。因此,制备多孔 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜可以同时发挥多孔薄膜和 SiO₂ 复合的作用,是实现自然超亲水性的重要方法。

本文使用乙酰丙酮和二乙醇胺双络合剂制备多孔 TiO₂ 薄膜,并使用 SiO₂ 进行改性,制备出多孔 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜。通过对复合薄膜表面形貌、表面化学组成、超亲水性等方面的研究,探讨了复合薄膜的超亲水性能的形成机理:相分离诱导的多孔结构和 SiO₂ 复合的共同作用是实现自然超亲水性的主要原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮(AcAc)、二乙醇胺(DEA)、无水乙醇、浓硝酸均为分析纯;钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)、正硅酸乙酯(Si(OC₂H₅)₄)均为化学纯。

LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜(FESEM);CSPM-3000 型原子力显微镜(AFM);D/MAX III A 型 X 射线衍射仪;Vector 33 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR);Dataphysics OCA40Micro 型接触角测试仪。

1.2 TiO₂/SiO₂ 复合溶胶的制备

1.2.1 TiO₂ 溶胶制备 将 10 mL Ti(OC₄H₉)₄ 加入 40 mL 无水乙醇中,充分混合。加入 2 mL AcAc 形成前驱液,常温下搅拌 30 min。滴加由 20 mL 无水乙醇、10 mL 去离子水以及 1 mL HNO₃ 组成的滴加液,搅拌 2 h,避光陈化 48 h,得到普通 TiO₂ 溶胶,计为 A1。

1.2.2 改性 TiO₂ 溶胶制备 与制备普通 TiO₂ 溶胶的方法类似,不同的是加入 2 mL AcAc 后,再加入 2 mL DEA,然后同制备溶胶一的方法处理,得到改性 TiO₂ 溶胶,计为 A2。

1.2.3 TiO₂/SiO₂ 复合溶胶制备 将 10 mL Si(OC₂H₅)₄ 加入 40 mL 无水乙醇中,常温下搅拌 30 min。然后再向溶液中滴加由 20 mL 无水乙醇、5 mL 去离子水以及 1 mL 浓 HNO₃ 组成的滴加液,室温下搅拌 2 h,然后避光陈化 72 h,形成稳定溶胶。将改性 TiO₂ 溶胶和 SiO₂ 溶胶以 4:1 的摩尔比例混合,搅拌 2 h,密封避光陈化 48 h,得到 TiO₂/SiO₂ 复合溶胶,计为 B1。

1.3 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的制备

利用旋涂法,将 TiO₂ 溶胶和 TiO₂/SiO₂ 复合溶胶成膜。将普通玻璃切割成 15 mm × 20 mm 的小方块,洗净烘干后,放入匀胶机的托盘上,调节一定的

转速,用滴管在玻璃中央滴入 2~3 滴溶胶,先用 800 r/min 的速度旋涂 20 s,紧接着用 3 000 r/min 的速度旋涂 30 s。重复 3~4 次,以得到厚度合适的薄膜。放在马弗炉中,以 3 °C/s 的升温速率升温至 110 °C,保温 0.5 h,再以 5 °C/s 的升温速率升温至 500 °C,保温 0.5 h。自然冷却至室温,得到普通 TiO₂ 薄膜和 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜。

1.4 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的表征

1.4.1 XRD 分析 操作条件:光源采用 Co 靶,管流 40 mA,管压 40 kV,步长 0.02°,积分时间 0.1 s,接收狭缝 0.3 mm。

1.4.2 接触角的测定 滴液经微注射器排出,滴量为 1 μL/滴,滴液平衡时间以接触角读数基本不变为准,每个试样测定点为 5 个,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜表面形貌

图 1 为 TiO₂ 薄膜(a-A1,c-A2)和改性 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜(b-B1)的 FESEM 图。

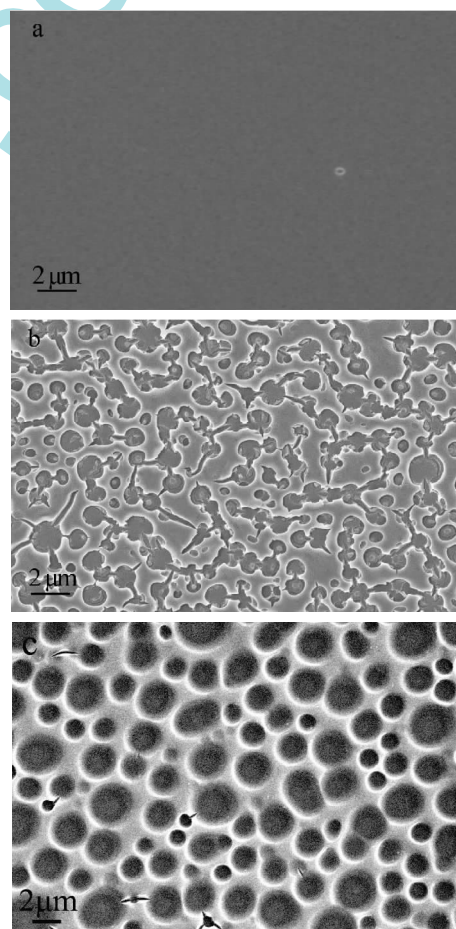


图 1 TiO₂ 薄膜(a-A1,c-A2)和 TiO₂/SiO₂(b-B1)复合薄膜的 FESEM 图

Fig. 1 FESEM micrographs of TiO₂ thin films (a-A1, c-A2) and TiO₂/SiO₂ composite films (b-B1)

由图 1 可知,只加入单络合剂 AcAc 的薄膜 A1 表面光滑,排列致密,具有严整的组织结构,但当同

时使用 AcAc 和 DEA 作为络合剂时, 煅烧之后, 薄膜表面(c-A2) 出现了多孔结构。加入 SiO_2 改性后的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的表面(b-B1) 粗糙不平, 出现许多孤立或者相互连接的大孔结构, 平均孔径为 $1.2 \mu\text{m}$ 左右。

图 2 为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的 AFM 图。

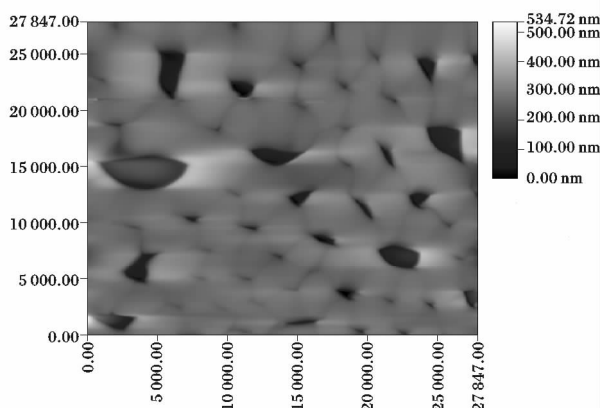


图 2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的平面及三维 AFM 图

Fig. 2 Flat and three-dimensional AFM images of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite films

由图 2 可知, 除去部分不规则的大孔, 其他孔的大小在 $1 \mu\text{m}$ 左右, 而且分布比较均匀, 这与 SEM 的结果基本一致。复合薄膜孔状结构的形成是溶胶体系中产生的相分离所致, 即 DEA 改性后, 以钛酸四酸丁酯水解-缩聚产物为主体的低聚物相与以溶剂为主体的相发生了分离, 其具体分析如下:

当 AcAc 和 DEA 作为络合剂共同使用时, AcAc 对金属醇盐有更强的络合作用, 因此减缓了金属醇盐的水解和沉淀速率。而 DEA 作为带氢键的高极性溶剂, 当硝酸存在时, 能水解产生 NH_4^+ 。正是由于 DEA 的水解作用, 溶液的 pH 值在加入强酸后改变, 加快了 TiO_2 低聚物的缩聚反应。随着缩聚反应的进行, 体系中逐渐形成以缩聚产物为主体的低聚物相。由于缩聚反应使水解产物的羟基大量消耗,

使得缩聚产物的极性大为降低。同时以溶剂为主体的相由于存在大量的羟基, 致使以缩聚产物为主体的低聚物相和以溶剂为主体的相在极性上有较大的差别, 相容性降低, 引起了相分离的发生。当少量 SiO_2 溶胶加入时, 由于相分离的领域会被未发生相分离的 SiO_2 溶胶稀释, 导致整个体系里的相分离领域的减小, 从而 TiO_2 溶胶中的相分离逐渐被抑制, 但是此时相分离领域在整个溶胶体系中所占的比例仍然很大^[17-20]。通过旋涂, 复合溶胶发生溶胶-凝胶转化, 此时发生相分离的溶胶被迅速蒸发固化, 在玻璃基底上产生二维的相分离结构。聚合物凝胶相在基底表面润湿和扩散成为孔的骨架, 与此同时溶液相会被挤开并蒸发, 形成空位。因此, 薄膜表面上形成了相对孤立或部分连通的大孔结构。

2.2 XRD 分析

图 3 为 TiO_2 粉末和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉末的 X 射线衍射图, 图中给出了 2θ 衍射角从 $20 \sim 80^\circ$ 衍射峰。

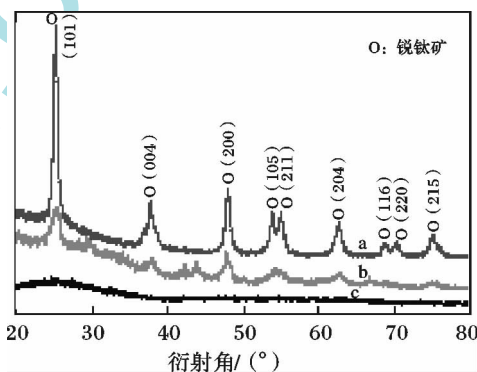


图 3 TiO_2 薄膜(a-A2 b-A1) 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜(c-B1) 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 thin film (a-A2 b-A1) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite film (c-B1)

由图 3 可知, a (A2) 和 b (A1) 中 2θ 角为 25.28° 的衍射峰比较明显, 应归属于锐钛矿 TiO_2 的 (101) 衍射面, 所以此 TiO_2 薄膜是以锐钛矿为主。c 为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉末的 XRD 图谱, 由于 SiO_2 的加入, 峰形变宽, 强度减弱, 锐钛矿转化为向无定形态。这是因为在煅烧过程中, SiO_2 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键阻止了 TiO_2 粒子的接触, 从而抑制了晶体的形成, 使得衍射峰不明显。

2.3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜 FTIR 分析

图 4 为 TiO_2 薄膜(a-A1) 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜(b-B1) 的红外光谱图。

由图 4 可知, 在 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰属于 $-\text{OH}$ 键的伸缩振动, 这主要是薄膜表面物理水

吸附的贡献; 1 600 cm⁻¹ 附近的吸收峰归属于 H—O—H 键的弯曲振动, 主要是表面化学水吸附的贡献。TiO₂ 薄膜在这两个吸收峰区域基本没有吸收, 由于 SiO₂ 的加入, 在 3 419, 1 602 cm⁻¹ 处出现了明显的吸收峰。这表明 SiO₂ 的引入, 使得薄膜表面物理吸附水和化学吸附水含量均得到明显提高, 增强了薄膜吸附水的能力。在 440 cm⁻¹ 附近, Ti—O 和 Ti—O—Ti 伸缩振动的吸收强度随着 SiO₂ 的加入而降低, 表面 SiO₂ 的引入, 抑制 Ti—O—Ti 结构的形成。此外, 从图中 b 曲线可以看出, 在 1 040, 925 cm⁻¹ 处出现了 2 个新的吸收峰, 分别是 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动峰和 Ti—O—Si 键的不对称伸缩振动峰。这说明了在 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜内 TiO₂ 和 SiO₂ 既独立成相, 又存在复合氧化物。

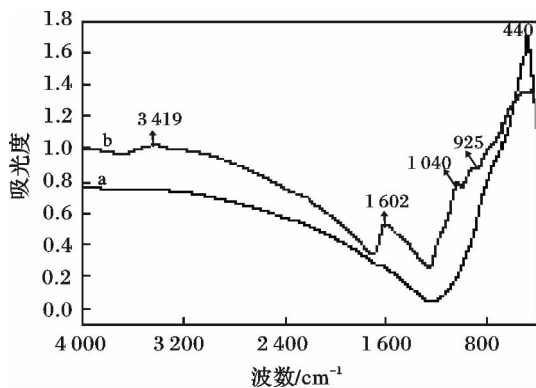


图 4 TiO₂ 薄膜 (a-A1) 和 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜 (b-B1) 的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of TiO₂ thin film (a-A1) and TiO₂/SiO₂ composite film (b-B1)

2.4 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的超亲水性能

图 5 和图 6 分别显示了无紫外光照射的情况下, 在薄膜上滴加 1 μL 水后的瞬间水接触角 (t = 7 s) 和薄膜的水接触角随时间的变化趋势图 (0 ~ 7.5 s)。图 6 中曲线 a 为平坦致密薄膜 A1 的水接触角随时间变化的关系, 其水接触角变化缓慢, 2 s 时只是接近到 25.0°, 并且放置一段时间后, 接触角没明显变化, 7 s 时接触角为 19.3°; b 线较 a 线接触角明显变小, 7 s 左右接触角达到 8.25°, 但还达不到超亲水的范围。

从图 6 中曲线 c 看出, 多孔 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜在 t = 1 s 时, 水滴在薄膜表面基本铺展开, 在 2 s 左右薄膜表面已经完全浸润, 接触角约 2.5°, 处于超亲水状态。结果显示, 平坦的 TiO₂ 薄膜亲水能力不佳, 使用双络合剂改性后的多孔 TiO₂ 薄膜接触角减小, 未达到超亲水状态, 使用 SiO₂ 改性后的多孔 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 却有优异的超亲水性能。

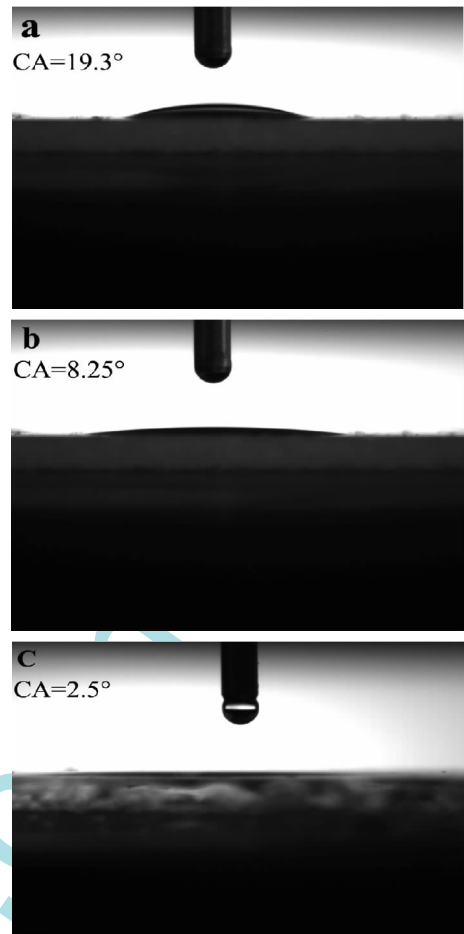


图 5 TiO₂ 薄膜 (a-A1, b-A2) 和 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜 (c-B1) 的瞬间水接触角 (t = 7 s)

Fig. 5 Water contact angle (t = 7 s) of TiO₂ thin films (a-A1, b-A2) and TiO₂/SiO₂ composite films (c-B1)

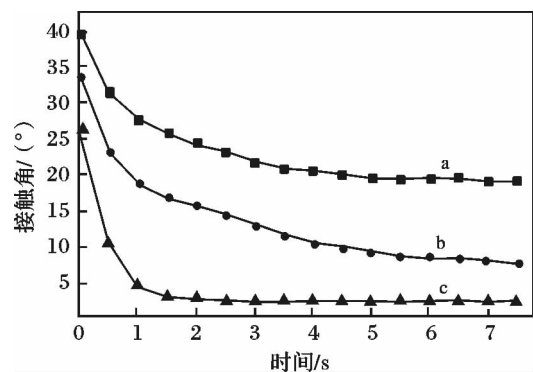


图 6 自然条件下薄膜的水接触角与时间的关系图

Fig. 6 Relationship diagrams of water contact angle and time in natural conditions

a. TiO₂ 薄膜 A1; b. 多孔 TiO₂ 薄膜 A2; c. 多孔 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜 B1

2.5 自然超亲水性机理分析

薄膜表面润湿性是由表面化学组成和表面微观形貌决定的。在无紫外光照射条件下, 由于 TiO₂ 具有较大的禁带宽度 (3.2 eV), 普通 TiO₂ 薄膜价带电子不能被激发到导带, 无法形成超亲水性所需的 Ti³⁺ 和氧空位, 因而薄膜表面也很难形成化学吸附

水或者物理吸附水层,薄膜亲水性能不佳。但是改性后的多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜超亲水性十分明显,从实验结果可以推断出相分离诱导产生的多孔结构以及 SiO_2 复合是超亲水性产生的主要因素。

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜表面具有比较均匀分布的孔状结构,它的水接触角可由复合接触面的 Cassie-Baxter 方程 ($\cos\theta^* = \varphi_s \cos\theta + 1 - \varphi_s$) 很好地解释与计算^[21]。如图 7a 所示,水滴铺展的“真实”表面不是单一的固体表面,而是由固体表面与水形成的复合表面。也就是说,水滴会首先被吸附到薄膜表面的凹缝里,并跟薄膜表面形成固液复合表面,剩余的水滴才铺展在固液复合表面上^[22]。因此,水在多孔的表面上铺展速度会比平坦的表面快得多,接触角也更小。方程中 θ^* 和 θ 分别为 Cassie 接触角和杨氏接触角, φ_s 为复合表面上的固体表面所占的百分率。此外,由 FTIR 测试结果可知,由于 SiO_2 的复合,薄膜表面的羟基含量增多,水的吸附能力增强。这是因为在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的模型中, TiO_2 为八面配位体,1 个钛原子与 6 个氧原子相连,而 SiO_2 为四面体配位,1 个硅与 4 个氧原子相连。对于六配位的 Ti^{4+} ,每一个键的电荷数为 $4/6$; 而对于四配位的 Si^{4+} ,每个键的电荷为 1。如图 7b 所示,当硅原子进入 TiO_2 晶格时,与 Si^{4+} 所成的键中,来自氧离子的负电荷每个键只有 $4/6$,但 Si^{4+} 本身每个键的正电荷为 1,因此产生了 $(1 - 4/6) \times 4 = +4/3$ 的电荷差。为了克服电荷不平衡,羟基吸附在复合薄膜表面。随着薄膜表面吸附羟基含量的增加,范德华力和水分子和羟基之间氢键的相互作用会增加,从而导致了表面亲水性的增强^[23]。

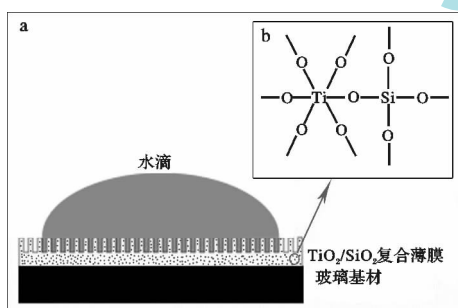


图 7 多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜超亲水机理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of porous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite film superhydrophilicity

从以上分析可知,单独制备多孔薄膜,或者使用 SiO_2 改性,都能够提高薄膜的亲水性能,但是文献报道^[18-23],在不使用紫外光照射的条件下,这两种改性方法均很难使水滴在短时间内完全铺展在薄膜表面,水接触角也达不到超亲水范围。在本实验的结果中,多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜水铺展速率快,超

亲水性能优异,这充分说明了复合薄膜的自然超亲水性是由相分离诱导的多孔结构和 SiO_2 引入的共同作用产生,达到了从表面微观结构与表面化学组成共同改性的效果。

3 结论

采用溶胶-凝胶法,以钛酸四丁酯为前驱体,使用 AcAc 和 DEA 双络合剂制备 TiO_2 薄膜,并加入 SiO_2 改性,制备了多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜,加入单络合剂 AcAc 的薄膜 A1 表面光滑,排列致密,具有严整的组织结构;同时使用 AcAc 和 DEA 作为络合剂时,煅烧之后,薄膜表面(c-A2)出现了多孔结构。加入 SiO_2 改性后的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的表面(B1)粗糙不平,出现许多孤立或者相互连接的大孔结构,平均孔径为 $1.2 \mu\text{m}$ 左右。普通 TiO_2 薄膜表面羟基含量较少,但是改性后的多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜表面的羟基含量增多,薄膜表面对水的物理吸附和化学能力均得到增强。无紫外光条件下,单独使用双络合剂改性时,水滴在短时间内很难完全铺展在薄膜表面,水接触角也达不到超亲水的范围,而多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜具有很快的水铺展速率和优异的超亲水性能,自然条件下与水接触角仅为 2.5° 。这是相分离诱导的多孔结构和 SiO_2 复合共同作用的结果。

参考文献:

- [1] 魏明杰,邵庆,吕玲红,等. 二氧化钛材料微观结构与应用性能的联系[J]. 化工学报, 2008, 59(8): 1907-1913.
- [2] Huang W X, Huang H, Li H, et al. Superhydrophilic nano- TiO_2 film with porous surface structure[J]. Materials Research Innovations 2009, 13(4): 1-5.
- [3] 张新磊,翠霞,樊丁,等. TiO_2 薄膜超亲水性研究进展[J]. 应用化工, 2006, 35(12): 962-966.
- [4] Tahk D, Kim TI, Yoon H, et al. Fabrication of antireflection and antifogging polymer sheet by partial photopolymerization and dry etching[J]. Langmuir, 2010, 26(4): 2240-2243.
- [5] Ömer Kesmez, H Erdem Çamurlu, Esin Burunkaya, et al. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ double-layer nanometric films[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(10): 1833-1839.
- [6] Chen Y, Mo D C, Zhao H B, et al. Pool boiling on the superhydrophilic surface with TiO_2 nanotube arrays[J]. Science in China Series E-Technological Sciences 2009, 52:

- 1596-1600.
- [7] Wei D Q ,Zhou Y ,Yang C H. The composite films of gradient TiO₂-based/nano-scale hydrophilic sodium titanate: Biomimetic apatite induction and cell response [J]. Surface & Coatings Technology 2009 204: 372-379.
- [8] Wang J J ,Wang D S ,Wang J ,et al. High transmittance and superhydrophilicity of porous TiO₂/SiO₂ bi-layer films without UV irradiation [J]. Surface & Coatings Technology 2011 205(12) : 3596-3599.
- [9] 黄伟欣,黄洪,雷鸣,等. 超亲水多孔 TiO₂ 薄膜的制备及其超亲水机理研究 [J]. 化工新型材料,2009,38(5) : 63-65.
- [10] Uchida H ,Patel M N ,May R A ,et al. Highly-ordered mesoporous titania thin films prepared via surfactant assembly on conductive indium-tin-oxide/glass substrate and its optical properties [J]. Thin Solid Films 2010 518(12) : 3169-3176.
- [11] Kontos A G ,Pelaez M ,Likodimos V ,et al. Visible light induced wetting of nanostructured N-F co-doped titania films [J]. Photochemical & Photobiological Sciences , 2011 ,10: 350-354.
- [12] Miyauchi M ,Nakajima A K ,Watanabe T ,et al. Photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂/WO₃ layered thin films [J]. Chemistry of Materials ,2002 ,14(11) : 4714-4720.
- [13] Liu Y Y ,Qian L Q ,Guo C ,et al. Natural superhydrophilic TiO₂/SiO₂ composite thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds 2009 479(1/2) : 532-535.
- [14] Tricoli A ,Righettoni M ,Pratsinis S E. Anti-fogging nanofibrous SiO₂ and nanostructured SiO₂-TiO₂ films made by rapid flame deposition and in situ annealing [J]. Langmuir 2009 25(21) : 12578-12584.
- [15] Houmar M ,Riassetto D ,Roussel F ,et al. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films [J]. Applied Surface Science 2007 , 254(5) : 1405-1414.
- [16] Huang T ,Huang W X ,Zhou C ,et al. Superhydrophilicity of TiO₂/SiO₂ thin films: synergistic effect of SiO₂ and phase-separation-induced porous structure [J]. Surface & Coatings Technology 2012 213: 126-132.
- [17] Bu S J ,Jin Z G ,Liu X X ,et al. Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process [J]. Journal of the European Ceramic Society 2005 25(5) : 673-679.
- [18] Huang W X ,Deng W ,Lei M ,et al. Superhydrophilic porous TiO₂ film prepared by phase separation through two stabilizers [J]. Applied Surface Science ,2011 ,2579(11) : 4774-4780.
- [19] Konishi J ,Fujita K ,Nakanishi K ,et al. Monolithic TiO₂ with controlled multiscale porosity via a template-free sol-gel process accompanied by phase separation [J]. Chemistry of Materials 2006 18(25) : 6069-6074.
- [20] Nakanishi K ,Tanaka N. Sol-gel with phase separation hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations [J]. Accounts of Chemical Research 2007 40(9) : 863-873.
- [21] Cassie A B D ,Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society ,1944 40: 546-551.
- [22] Huang W X ,Lei M ,Huang H ,et al. Effect of polyethylene glycol on hydrophilic TiO₂ films: Porosity-driven superhydrophilicity [J]. Surface & Coatings Technology ,2010 , 204: 3954-3961.
- [23] Guan K S ,Lu B J ,Yin Y S. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films [J]. Surface & Coatings Technology 2003 173(2/3) : 219-223.
- (上接第 1173 页)
- [8] 朱书全,张正红. 氯酸钠氧化法从废氧化铝-铂催化剂中提取铂 [J]. 贵金属,2006 27(1) : 6-9.
- [9] Babu M N ,Sahu K K ,Pandey B D. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium ,sodium and potassium persulphates [J]. Hydrometallurgy 2002 64(2) : 119-129.
- [10] 许国镇,戈迺鐸. 电位滴定测定石煤焙烧物及其浸出液中的三价、四价和五价钒 [J]. 岩石矿物及测试,1983 2(2) : 130-133.
- [11] 吴辛友. 二氧化锰中 Mn²⁺ ,Mn³⁺ ,Mn⁴⁺ 测定方法研究及应用 [J]. 理化检验-化学分册,1997 33(5) : 204-205.
- [12] 马清文,王俊秀,李艳丽,等. 草酸钠-高锰酸钾返滴定法快速测定锰矿石中 MnO₂ [J]. 山东冶金,2009 31(5) : 150-151.
- [13] 马子川,谢亚勃,张学荣. 二氧化锰分析方法的改进 [J]. 河北师范大学学报 2001 25(1) : 83-86.
- [14] 向小艳,王明玉,肖连生,等. 石煤酸浸提钒工艺研究 [J]. 稀有金属与硬质合金 2007 35(3) : 10-13.