

文章编号: 2095-0411 (2012) 02-0011-06

TiO₂ 薄膜的亲水性及光催化自清洁效果^{*}

方 敏, 董如林, 陈智栋, 金长春, 顾宏伟

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以溶胶—凝胶法为基础,在普通玻璃表面制备了具有纳米尺寸气孔、纳米及微米尺寸复合气孔结构的 TiO₂ 薄膜或 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜,并考察了它们的亲水性能及表面经空气中灰尘污染后,其超亲水性能在紫外光照射下的恢复能力。所有纯 TiO₂ 薄膜于制备后测试的表面水接触角均达到 0°。SiO₂ 的掺杂量较小(10 %)时, SiO₂ 的掺入增大了薄膜的水接触角,但随着 SiO₂ 掺杂量的增大,接触角减小,可达到超亲水效果。表面污染的薄膜经紫外光照射后,其超亲水性的光致恢复能力基本不受前驱体溶胶的陈化时间、SiO₂ 掺杂浓度、表面形态的影响,但与薄膜的光催化活性有关。4 层以上的薄膜或带有 SiO₂ 中间隔离层的薄膜由于可以抑制玻璃基底中 Na⁺ 扩散至薄膜表面,光催化降解灰尘污染物的能力较高,紫外光照射后均能恢复其超亲水性能。

关键词: TiO₂ 薄膜; 亲水性; 灰尘污染; 自清洁

中图分类号: O 484.4

文献标识码: A

Hydrophilicity and Photo—Catalytic Self—Cleaning Function of TiO₂ Films

FANG Min, DONG Ru—lin, CHEN Zhi—dong, JIN Chang—chun, GU Hong—wei

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Nanosize pore, nanosize combining macrosize pore modified TiO₂ films and TiO₂/SiO₂ composite film were prepared on glass substrate by sol—gel method. The hydrophilicities of the films and its recovery capabilities under irradiation of UV light were investigated for the as—prepared films and the films contaminated outdoors, respectively. All the as—prepared TiO₂ films show water contact angle of 0°. The contact angle for TiO₂/SiO₂ composite film is high as compared with the pure TiO₂ film when SiO₂ concentration is low (10 %) and decreases when SiO₂ doping amount is further increased. The recovery capability of superhydrophilicity under irradiation of UV light is not influenced by the aging time of the precursor sol, mole fraction of SiO₂ and the surface morphology of the film. It depends on the photocatalytic activity of the TiO₂ film. For the TiO₂ films prepared by repeating coating process over 4 times and the film fabricated with SiO₂ interlayer, the superhydrophilicity can be restored by UV light irradiation because these films can suppress the diffusion of Na⁺ from the glass substrate to the surface of the film and perform higher photocatalytic activity to the dust contamination.

Key words: TiO₂ film; hydrophilicity; dust contamination; self—cleaning

^{*} 收稿日期: 2011—12—02

作者简介: 方敏(1986—),女,江苏扬州人,硕士生;通讯联系人:董如林。

TiO_2 薄膜光诱导的超亲水性使得其在自清洁材料方面有着良好的应用前景^[1-3]。但是由于 TiO_2 能带间隙 (3.0 eV) 较宽, 其光致亲水性仅对于能量较高的紫外光有响应, 并且此光诱导的超亲水性能会因光照的停止而逐渐减弱。这就限制了其在可见光场合的应用。针对这一课题的研究主要集中在以下几个方面: 首先, 掺杂过渡金属元素使 TiO_2 响应光的波长发生红移, 从而可改善可见光的响应性^[4-6]。其次, 掺杂 SiO_2 或制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 双层薄膜能延长非光照射条件下薄膜表面超亲水性能的持续时间^[7-9]。再次, 依据 Wenzel 方程 (提高一个水润湿材料表面的粗糙度有利于增强其亲水性能), 设计特定的表面形态以提高薄膜的表面粗糙度系数^[3], 降低表面的水接触角。从实际应用角度看, 薄膜所处的环境是复杂多变的, 涉及到温度、空气的湿度、日照时间、空气中灰尘的浓度等因素。特别是空气中的灰尘, 一旦积聚在薄膜表面并形成化学结合, 必将大大减弱薄膜的亲水性能。 TiO_2 薄膜必须进行光催化降解而除去这些污染物, 才能达到自清洁的效果。许多文献^[10-11]报道了 TiO_2 作为光催化材料对一些具体有机物的光催化降解效果, 但对空气中灰尘污染物的光催化降解研究未见报道。本实验以溶胶-凝胶法为基础, 制备了 3 种具有不同化学成分组成或表面形态的 TiO_2 薄膜。对其表面积聚的空气中的灰尘用紫外光进行照射, 然后用薄膜表面水接触角的变化来考察薄膜中 SiO_2 含量、表面形态、厚度等因素对其光催化自清洁能力的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

钛酸四正丁酯 (TBOT, $\geq 98.0\%$)、正硅酸乙酯 (TEOS, $\geq 98.6\%$)、无水乙醇 ($\geq 99.7\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 乙酰丙酮, 分析纯, 江苏强盛化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

程序控温 SX2-4-10 型箱式电阻炉, 常州市奥联科技有限公司; 北京哈科仪器有限公司 HARKE-CA 接触角测定仪; 日本理学 D/Max2500 型 X 射线衍射仪; 荷兰 Philips 公司 Tecnai-2 型透射电子显微镜; 日本电子 (JEOL) JSM-6360LA 扫描电子显微镜; 无锡市长江医疗

机械有限公司 30W 紫外石英灯; PHS-3C 型精密 pH 计, 上海雷磁仪器厂; 超声波清洗器, KQ-100B 型, 昆山市超声仪器有限公司; 电热恒温干燥箱, DHG-9036A, 上海圣欣科学仪器有限公司。

1.3 TiO_2 薄膜前驱体溶胶的制备

制备方法同文献^[12]。磁力搅拌条件下, 在 20 mL 无水乙醇中加入 2 mL 乙酰丙酮及 5 mL 钛酸正丁酯。然后加入 1 mL 去离子水与 20 mL 无水乙醇的混合物 (酸度用硝酸调节为 $\text{pH} = 3-4$)。继续搅拌 1 h, 得到的黄色透明液体标记为溶胶 S。

1.3.1 纳米气孔修饰 TiO_2 薄膜用溶胶

取 2 份上述溶胶 S 分别转入聚四氟乙烯制内杯的反应釜中, 于 80°C 下分别陈化 8 及 24 h。将未陈化、陈化 8 及 24 h 的 3 种溶胶分别用 3 倍体积的无水乙醇稀释, 分别标记为溶胶 SA-0, SA-8 及 SA-24, 然后用于制备纳米气孔修饰的 TiO_2 薄膜。

1.3.2 大孔及介孔修饰的 TiO_2 薄膜用溶胶

取一定量的溶胶 SA-24, 按物质的量比 n (NH_4NO_3): n (TBOT) = 1.3 溶入硝酸铵。此溶胶标记为 SB, 用于制备大孔及介孔修饰的 TiO_2 薄膜。

1.3.3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜用溶胶

将 5 mL 正硅酸乙酯加入到 75 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌均匀。将 0.25 mL 浓硝酸用 3 mL 去离子水稀释, 然后在磁力搅拌下, 将此硝酸溶液滴加到上述正硅酸乙酯溶液中, 得到均匀透明的溶液。再将此正硅酸乙酯溶液与由钛酸正丁酯配制的溶胶 S 分别按物质的量比 n (Si): n (Ti) = 1: 9、1: 4、2: 3 进行混合, 然后分别转入聚四氟乙烯制内杯的反应釜中, 于 80°C 下陈化 24 h。此溶胶标记为 SC, 用于制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜。

1.4 薄膜的制备

采用浸渍提拉法, 利用上述溶胶分别在普通玻璃表面制备 TiO_2 薄膜或 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜。具体过程为: 将经洗涤并干燥后洁净的玻璃基片浸入上述各前驱体溶胶中稍微停留后, 以 6 cm/min 的速度垂直提拉上来, 于 100°C 下干燥 30 min。将表面覆有干凝胶的玻璃直接置于 500°C 的空气氛围中煅烧 30 min, 得到相应的薄膜。由 1.3.1, 1.3.2, 1.3.3 方法制备的溶胶 SA, SB 及 SC 获得的相应

薄膜分别标记为: FA- t , FB- n , FC- x 。其中 t 、 n 、 x 分别代表溶胶陈化时间、涂膜次数及 SiO_2 含量。FA 及 FC 样品采用单次涂膜, FB 样品, 则采用重复涂膜过程, 以得到不同厚度的薄膜。

另外, 为了考察玻璃基底中 Na^+ 离子对薄膜光催化自清洁性能的影响, 利用上述方法配置的纯 SiO_2 溶胶采用同样的过程在玻璃表面预先涂覆 SiO_2 薄膜层, 然后再涂以 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜。此薄膜标记为: FCC- x 。

1.5 污染样品的准备及光催化降解实验

将上述制备的薄膜 TiO_2 水平放置于室外 3 周时间, 让空气中的灰尘污染物积聚于薄膜表面。接着将其置于装有蒸馏水的烧杯中, 液面稍高于薄膜表面。用紫外灯照射 20h, 灯管与薄膜表面的垂直距离为 6cm。然后测试薄膜的水接触角, 以此评价薄膜对表面积聚灰尘的光催化降解能力及超亲水性的恢复能力。

1.6 薄膜的表征

相态分析利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max 2500, 日本 Rigaku 公司) 进行, 采用相应的溶胶经室温干燥, 再于空气氛围中 500°C 处理 30min 的样品; 采用热重分析仪 (TG-DSC SDTQ600, 美国 TA 公司) 于空气氛围中分析由相应溶胶经室温干燥后干凝胶膜的热行为。上述制备的两种不同气孔结构的薄膜分别于透射电子显微镜 (TEM, Tecnai-2 型, 荷兰 Philips) 及扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6360LA, 日本电子 JEOL) 下进行观察。薄膜水接触角利用接触角测定仪 (HARKE-CA, 北京哈科仪器有限公司) 于室温 (20°C) 下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合物的 X 射线衍射分析

图 1 表示纯 TiO_2 粉体及含 10% SiO_2 、40% SiO_2 复合物的 X 射线衍射图谱。由溶胶凝胶法制备的无 SiO_2 掺杂的 TiO_2 样品 (图 1 (a)) 有清晰尖锐的衍射峰。这些衍射峰经与标准图谱比对, 皆鉴定为锐钛矿型 TiO_2 衍射峰, 自左至右依次为晶面指数 (101), (004), (200), (105), (211) 及 (204) 等晶面的衍射峰。随 SiO_2 掺入量的增

加, 各衍射峰出现强度相对变弱、展宽的现象 (图 1 (b) 及图 1 (c))。这表明样品中的 TiO_2 晶粒尺寸逐渐减小, 即 SiO_2 的掺杂抑制了 TiO_2 晶粒的生长。这一实验结果与文献 [13] 报道的关于元素掺杂对 TiO_2 晶粒尺寸的影响实验结果相一致。

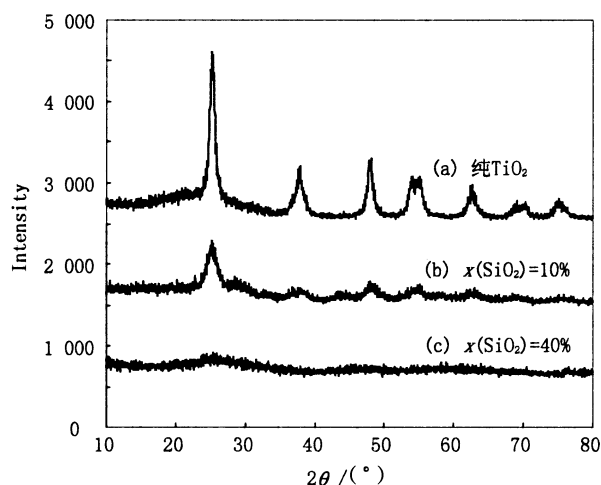


图 1 纯 TiO_2 及 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合物的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of pure TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite

随着 SiO_2 掺入比例值增大, 40% SiO_2 复合物的 X 射线衍射图谱 (图 1 (c)) 仅在 $2\theta = 25^\circ$ 附近表现出一个宽的鼓起。这表明样品基本为无定形。因此可以认为, 随 SiO_2 掺入比例的提高, 由于 SiO_2 的掺入抑制了凝胶膜矿化过程中晶粒的生长, 因此样品中的 TiO_2 晶粒尺寸逐渐减小, 并在 SiO_2 掺入量较高时形成无定形薄膜。

2.2 两种表面形态薄膜的电镜观察

图 2 表示了 FA-24 薄膜在透射电子显微镜下的表面微观结构。所制备的 FA-0、FA-8 及 FA-24 薄膜在扫描电子显微镜均显示连续、光滑平整的表面形态, 但在放大倍数更大的透射电子显微镜下可以观察到薄膜中存在大量的分布均匀的纳米尺寸的气孔。薄膜前驱体干凝胶的热分析表明, 干凝胶中含有较多的未水解的有机成分。这是由于一方面溶胶配制中水的比例较小, 另一方面乙酰丙酮抑制了醇盐水解。干凝胶中大量的有机成分在薄膜的热处理过程中发生热氧化分解反应, 生成二氧化碳和水, 同时在 TiO_2 薄膜中产生了大量纳米尺寸的气孔结构。气孔尺寸随前驱体溶胶陈化时间的增加而减小。FA-0、FA-8 及 FA-24 薄膜中的气孔尺寸分别约 25, 15 及 10nm^[12]。这些大量分布的纳米尺寸气孔提高了薄膜表面的粗糙度系数, 有

利于水滴在薄膜表面的展开,使薄膜有良好的亲水性能。

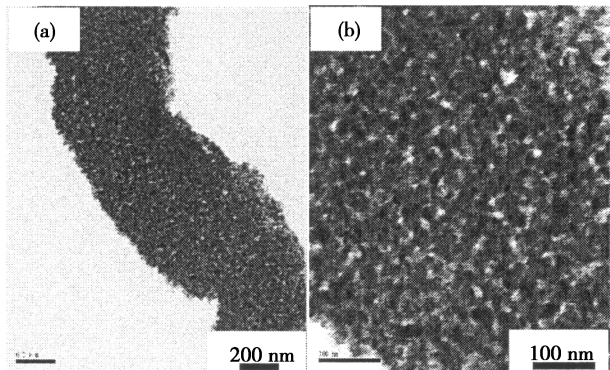


图 2 FA-24 薄膜微结构的透射电子显微镜照片

Fig. 2 TEM image of microstructure of FA-24 film

图 3 为 FB-4 薄膜的扫描电子显微镜照片。该薄膜的特征为:除了图 2 显示的大量的纳米尺寸气孔外,还在表面修饰有 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 大小的大孔,并且这些较大尺寸的气孔位于不同的平面上,形成了多层次网络气孔结构,较大尺寸的气孔中会包含多个较小尺寸的气孔。这种多层次气孔结构通过重复薄膜的制备过程而获得。

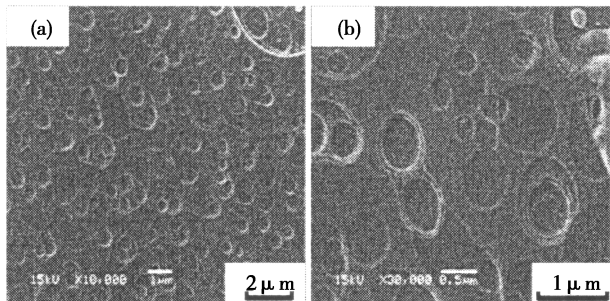


图 3 FB-4 薄膜表面的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 SEM image of surface of FB-4 film

2.3 薄膜的亲水性及光催化自清洁性能

2.3.1 纳米尺寸气孔修饰的 TiO_2 薄膜

图 4 表示了 FA- t 薄膜 (单层) 表面水接触角随观察时间的变化。其中,图 4 (a) 为薄膜制备后 24h 测试的接触角。可以看到,溶胶陈化时间对 TiO_2 薄膜表面亲水性能的影响较小。对于刚制备后的薄膜,水滴的铺展在 1min 内达到平衡,平衡水接触角均为 0° ,薄膜表现出超亲水性能。其原因:一方面,薄膜在 500°C 热处理过程中,表面形成了大量的氧缺陷,空气中的水分子解理后吸附在这些氧缺陷处即成为表面羟基,使得 TiO_2 薄膜表面表现为超亲水性^[4]。另一方面,如前所述,薄膜中形成有大量的纳米尺寸气孔,较高的粗糙度参数降低了薄膜的表现接触角。另外,由于薄膜表

面毛细管效应,使得水分子在气孔中凝聚,形成物理吸附水,提高了薄膜的亲水性能。

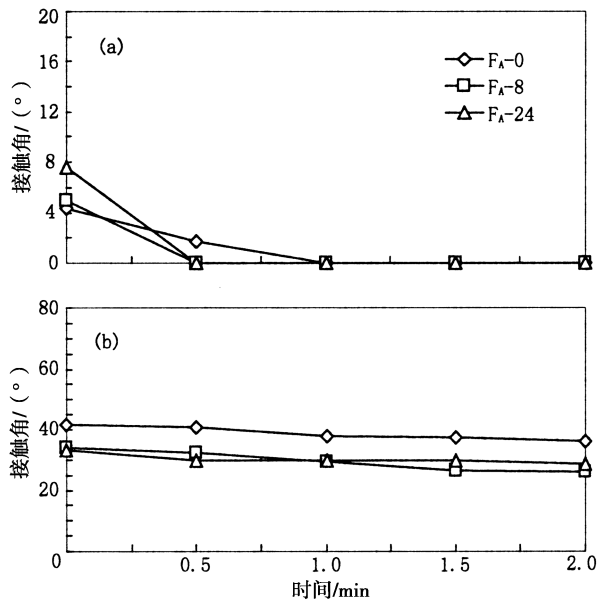


图 4 FA- t 薄膜的水接触角

Fig. 4 Water contact angles of FA- t films

TiO_2 薄膜被自然环境中灰尘污染后,可以观察到表面附着了许多颗粒状灰尘。这些污染物用蒸馏水冲洗后,仍有一部分残留在薄膜的表面。表明这些污染物粒子与薄膜表面已形成了较为牢固的结合。首先,薄膜在室外放置时采用了水平放置的方式,表面快速积累了大量的污染灰尘,致使污染物的太阳光催化降解速率小于其吸附速率,表面吸附的污染物同时也抑制了薄膜的光吸收作用,使得薄膜的自清洁效果降低。其次,在没有太阳光的时候,薄膜表面的亲水性能逐渐降低,灰尘与薄膜间更容易发生连续牢固的化学结合。由于表面灰尘的影响,薄膜均表现出较大的接触角约 40° 。经紫外线照射 20h 后,测试的水接触角结果列于图 4 (b)。从图 4 (b) 可以发现,经紫外线照射后,薄膜表面的水接触角仍维持着较大的数值 ($30^\circ\sim 40^\circ$)。这说明薄膜的催化降解效果并不理想。即薄膜经紫外光照射后仍没有能完全分解这些污染物。从下面的 2.3.2 及 2.3.3 实验结果分析可知,其原因在于玻璃基底中的 Na^+ 在热处理过程中向 TiO_2 薄膜扩散,从而抑制了薄膜的光催化活性。提高 TiO_2 薄膜的厚度或者在薄膜与玻璃基底间设置 SiO_2 隔离层能有效解决这一问题。

2.3.2 大孔及介孔组合修饰的 TiO_2 薄膜

图 5 表示由 NH_4NO_3 作为诱导剂制备的 FB- n 薄膜的水接触角。其中图 5 (a) 为薄膜制备后

24h 测试的接触角。如 2.2 所述, 这些薄膜由于纳米及微米级尺寸的气孔的复合修饰效果, 表面粗糙度系数较高, 因此均表现了优异的亲水性能, 接触角在半分钟内由 5—6° 迅速降低到 0°。图 5 (b) 表示这些薄膜经室外放置及紫外线照射后水接触角的测试结果, 实验条件同上述 TiO₂ 薄膜。这些薄膜中, 涂膜 1—3 层的样品显示较大的水接触角 (30°—40°), 并且接触角基本不随观测时间的延长而变化。而涂膜 4 层的薄膜则表现出较小的水接触角 (<10°)。造成样品间水接触角差异的原因有两个方面: 第 1, 厚度的影响。基体中 Na⁺ 在热处理过程中向 TiO₂ 薄膜表面扩散而影响薄膜的光催化活性。1—3 层的薄膜由于厚度较小, 不足以阻止 Na⁺ 扩散到薄膜表面, 而 4 层的薄膜则由于厚度增加而足以阻止 Na⁺ 扩散至薄膜表面, 所以前者的光催化效果较差, 后者光催化效果较好。因此 4 层以上的薄膜光照后能有效降解表面吸附的灰尘污染物并使其脱离薄膜表面, 从而达到紫外光催化自清洁的效果。第 2, 薄膜表面形态的影响。随着薄膜层数的增加, 表面形成层次更多, 更加错综复杂的多孔微结构表面形态, 因而表面的粗糙度系数更大, 有利于水滴在薄膜表面扩展并显示更小的表观接触角。这两个因素中厚度应是主要的影响因素, 表面形态是次要的因素。因为如果表面吸附的灰尘不能有效地去除, 则相当于薄膜表面的化学组成发生了改变, 所以表面形态引起的亲水性能的改善就缺少了前提条件。

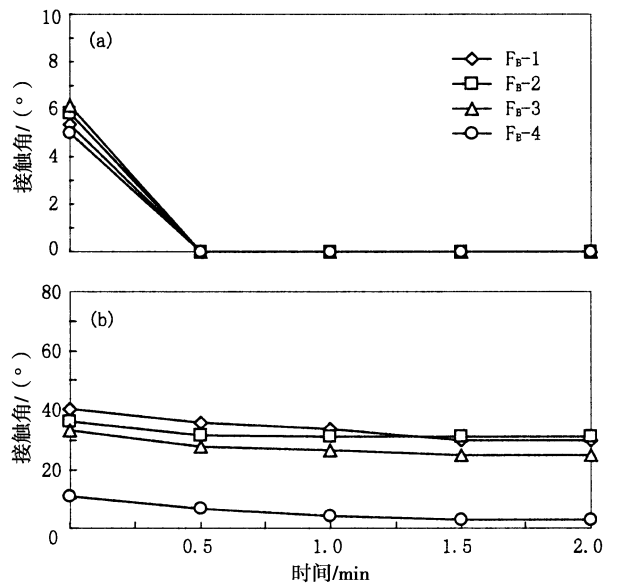


图 5 FB-*n* 薄膜的水接触角

Fig. 5 Water contact angles of FB-*n* films

2.3.3 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜

图 6 为 FC-*x* 薄膜 (单层) 表面水接触角的测定结果。同样, 图 6 (a) 为薄膜制备后 24h 测试的接触角。可以看到, 在本实验的 SiO₂ 掺杂量范围内, 随着 SiO₂ 掺杂比例的增大, 水接触角表现为先增大而后减小的变化趋势。当 SiO₂ 掺杂量较小 (10 %) 时, 相应 FC-10 薄膜与纯 TiO₂ 薄膜相比, 接触角反而出现较大幅度的增大。但当 SiO₂ 掺杂量较大 (20 % 及 40 %) 时, FC-20 及 FC-40 接触角出现了明显的下降, 后两个样品均表现出了超亲水性能。当 SiO₂ 少量掺杂时, 水接触角增大的原因可能是由于薄膜中无定形 SiO₂ 的形成降低了 TiO₂ 薄膜的气孔率。尽管 SiO₂ 自身带有一 OH, 但因掺杂量小, 不能使 TiO₂ 薄膜表面吸附足够的物理吸收水。由此薄膜表面的水接触角出现增大的现象。然而当 SiO₂ 掺杂量较高 (40 %) 时, 薄膜表面因存在大量的一 OH, 形成了足以降低水接触角的物理吸附水, 此时即使气孔率大幅下降, 薄膜仍然表现了较好的水润湿性能。

图 6 (b) 表示 FC-*x* 薄膜经室外放置及紫外线照射后水接触角的测试结果, 实验条件同上述 TiO₂ 薄膜。可以看到复合薄膜与 TiO₂ 薄膜类似, 也表现出较大的水接触角 (25°—40°), 这表明虽然复合膜表面有物理吸附水层, 但在有大量灰尘的情况下, 并不能阻挡其在表面的吸附进而与表面形成化学结合, 同样这些牢固结合的污染物在实验采用的紫外照射时间内, 并没有完全清除。其原因同上述 FB-1、FB-2 及 FB-3 薄膜的情况。为了证明 Na⁺ 扩散的影响, 我们同样制备了带有 SiO₂ 夹层的复合薄膜 (FCC-40), 即在玻璃基底表面先形成 SiO₂ 层, 然后再涂膜形成 TiO₂/SiO₂ 双层薄膜。其在同样实验条件下测得的水接触角也列于图 6 (b)。与没有中间层的样品相比, 其水接触角很小 (<10°), 表现出超亲水性。这一实验结果表明, 基体中的 Na⁺ 确实扩散到 TiO₂ 薄膜中并降低了 TiO₂ 的光催化降解灰尘的效果, 而在 TiO₂ 与玻璃基底间形成 SiO₂ 中间隔离层能有效阻止 Na⁺ 向 TiO₂ 薄膜的扩散。同时也表明, 实验制备的单层 TiO₂ 薄膜的厚度太薄, Na⁺ 在薄膜的热处理过程中已经扩散到 TiO₂ 薄膜的表面。比较图 6 (a) 及 (b) 的实验结果, 可以认为 Na⁺ 向 TiO₂ 薄膜的扩散不影响表面的亲水性能, 但却大大抑制了薄膜的光催化活性。

综合图 4、图 5 及图 6 的实验结果, 得出结

论: 表面化学组成是影响薄膜亲水性能的内因, 而微观的表面形态则是影响薄膜亲水性能的外因。考虑到实际应用, 薄膜对空气中的灰尘污染物优良的光催化降解性能是其充分发挥自清洁能力的前提。

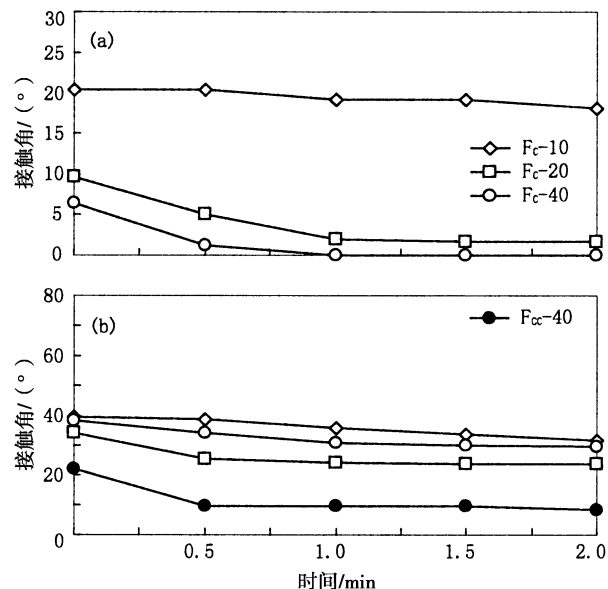


图 6 FC-x 薄膜的水接触角

Fig. 6 Water contact angles of FC-x films

3 结 论

实验利用溶胶-凝胶法及浸渍提拉技术制备了具有纳米气孔结构的 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜以及多层次气孔结构 TiO_2 薄膜。通过对 3 种薄膜表面水接触角的测试实验, 考察了前驱体溶胶的陈化时间、 SiO_2 的掺杂量、薄膜的表面形态以及薄膜的厚度等因素对薄膜亲水性及薄膜被空气中灰尘污染后的紫外光催化自清洁能力的影响。

(1) 由于所制备的薄膜均具有足够大的气孔率, 粗糙度系数较大, 所有薄膜均表现出超亲水性。因此薄膜前驱体溶胶的陈化时间对薄膜的水接触角的影响较小。

(2) 随着 SiO_2 掺杂比例的增大, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的晶粒尺寸减小, SiO_2 掺杂量 40 % 时, 薄膜为无定形相态。当 SiO_2 掺杂量较小 (10 %) 时, 与纯 TiO_2 薄膜相比, 水接触角增大。但随着 SiO_2 掺杂量的继续增加, 接触角减小。

(3) 薄膜的厚度影响 TiO_2 对积聚于表面的灰尘污染物的光催化降解效果。3 层以下的薄膜由于玻璃基底中 Na^+ 易扩散到 TiO_2 薄膜表面, 抑制了其光催化降解效果; 4 层以上的薄膜或在 TiO_2 与玻璃基底间设置 SiO_2 中间层能有效阻止 Na^+ 扩散

至薄膜表面, 从而使薄膜具有光催化自清洁功能。

参考文献:

- [1] Karuppuchamy S, Jeong J M, Amalnerkar D P, et al. Photo-induced hydrophilicity of titanium dioxide thin films prepared by cathodic electrodeposition [J]. Vacuum, 2006, 80: 494-498.
- [2] Song S, Jing L Q, Li S D, et al. Superhydrophilicity anatase TiO_2 film with the micro- and nanometer- scale hierarchical surface structure [J]. Materials Letters, 2008, 62: 3503-3505.
- [3] Wang J J, Wang D S, Wang J, et al. High transmittance and superhydrophilicity of porous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bi-layer films without UV irradiation [J]. Surface & Coating Technology, 2011, 205: 3596-3599.
- [4] Du Y K, Gan Y Q, Yang P, et al. Improvement in the heat-induced hydrophilicity of TiO_2 thin films by doping Mo (VI) ions [J]. Thin Solid Films, 2005, 491: 133-136.
- [5] Yu J G, Zhou M H, Yu H G, et al. Enhanced photoinduced super-hydrophilicity of the sol-gel-derived TiO_2 thin films by Fe-doping [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95: 193-196.
- [6] Jiang X, Chen X M. Crystallization behavior and hydrophilic performances of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ films prepared by sol-gel dip-coating [J]. Journal of Crystal Growth 2004, 270: 547-552.
- [7] Houmard M, Riassetto D, Roussel F, et al. Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ composite thin films deposited via a sol-gel route [J]. Surface Science, 2008, 602: 3364-3374.
- [8] Houmard M, Riassetto D, Roussel F, et al. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ composite thin films [J]. Applied Surface Science, 2007, 254: 1405-1414.
- [9] Liu Z Y, Zhang X T, Murakami T, et al. Sol-gel $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ bilayer films with self-cleaning and antireflection properties [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92: 1434-1438.
- [10] Chen Y M, Chen F, Zhang J L. Effect of surface fluorination on the photocatalytic and photo-induced hydrophilic properties of porous TiO_2 films [J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 6290-6296.
- [11] Xu J J, Ao Y H, Chen M D, et al. Photocatalytic activity of vanadium-doped titania-activated carbon composite film under visible light [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 4170-4174.
- [12] 董如林, 许寅颖, 陈智栋. 多孔 TiO_2 薄膜的制备及其透光性能 [J]. 化工进展, 2010, 29 (3): 505-510.
- [13] Kwon C H, Kim J H, Jung I S, et al. Preparation and characterization of $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ nano-composite thin films [J].

Ceramics International, 2003, 29: 851—856.