

文章编号: 2095—0411 (2012) 04—0042—06

# 仿生表面形态 $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备及其亲水性评价<sup>\*</sup>

王彩霞, 董如林, 陈智栋, 金长春, 刘淑赟

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 利用硝酸铵与尿素诱导的低温燃烧反应及溶胶膜的分相现象, 在低温  $300^\circ\text{C}$  下制备了具有仿生表面形态的锐钛型  $\text{TiO}_2$  薄膜。SEM 观察表明, 溶胶中不外加水的情况下, 获得的薄膜表面分布有尺寸约  $1\mu\text{m}$  的圆台状或圆形片状粒子; 而在有外加水的情况下, 薄膜显示了由尺寸约  $200\text{nm}$  的不规则粒子修饰的表面形态, 薄膜表面粒子的尺寸、形状、分布密度等可通过改变硝酸铵、尿素及水的比例、涂膜次数等条件加以控制。所合成的  $\text{TiO}_2$  薄膜显示了超亲水性及优异的可见光透过性能。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  薄膜; 仿生表面形态; 相分离; 硝酸铵; 亲水性

**中图分类号:** O 484. 4

**文献标识码:** A

## Preparation and Hydrophilicity Evaluation of $\text{TiO}_2$ Thin Film with Biomimetic Morphology

WANG Cai-xia, DONG Ru-lin, CHEN Zhi-dong, JIN Chang-chun, LIU Shu-yun

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

**Abstract:** Anatase  $\text{TiO}_2$  thin films with biomimetic morphology have been prepared at  $300^\circ\text{C}$  through low-temperature combustion reaction and phase separation induced by ammonium nitrate and urea. SEM observations indicate that the  $\text{TiO}_2$  film shows round cake-like particles about  $1\mu\text{m}$  in diameter or irregular particles about  $200\text{nm}$  modified morphology when the film is prepared using sol without and with extraneous water, respectively. The size, shape and distribution density of the particles can be controlled by adjusting the amount of ammonium nitrate, urea and water or coating times. The films show superhydrophilicity and excellent visible light transmittance.

**Key words:** titanium dioxide film; biomimetic morphology; phase separation; ammonium nitrate; hydrophilicity

$\text{TiO}_2$  薄膜光诱导的光催化活性和超亲水性使得其可作为自清洁涂层材料应用于窗玻璃、汽车的后视镜及玻璃幕墙等<sup>[1-3]</sup>。但是  $\text{TiO}_2$  的光催化活性和光致亲水性仅对能量较高的紫外光有响应。在停止光照后, 水接触角会缓慢地增大, 这就限制了其在可见光场合的应用。因此,  $\text{TiO}_2$  薄膜在无紫外光照射条件下的亲水性维持能力对于拓展其实际

应用是一个重要指标。一些研究者报道了通过在表面形成气孔来改善材料的亲水性的方法。Murakami<sup>[4]</sup>等利用磁控溅射得到  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  膜, 再经炭化及化学蚀刻工艺制备了具有介孔尺寸贯通隧道微结构的  $\text{TiO}_2$  薄膜。另外, 溶胶-凝胶方法结合表面活性剂<sup>[5]</sup>或聚合物模板<sup>[6-13]</sup>也可制备多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜。Hsu<sup>[10]</sup>等利用聚苯乙烯微球作为模板剂合成

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2012—10—16

作者简介: 王彩霞 (1986—), 女, 江苏泰州人, 硕士生; 通讯联系人: 董如林。

了均匀规整排列的多孔  $\text{TiO}_2-\text{WO}_3$  薄膜。气孔的尺寸分布可以通过改变聚苯乙烯球的大小及用量加以调节。在这些制备方法中,薄膜均须经过  $500^\circ\text{C}$  以上的高温处理,凝胶中的有机成分才能完全氧化分解。低温燃烧反应<sup>[14]</sup>主要用于氧化物粉体的制备,本实验采用在  $\text{TiO}_2$  溶胶中加入硝酸铵及尿素,然后采用浸渍—提拉技术制备  $\text{TiO}_2$  薄膜。加入的硝酸铵及尿素有两个方面的功能。一方面,凝胶体系产生的低温燃烧反应,使凝胶膜中的有机成分于  $300^\circ\text{C}$  下即可完全分解,降低了  $\text{TiO}_2$  薄膜的烧结温度;另一方面,硝酸铵的存在提高了溶胶体系的界面张力,促使溶胶膜在干燥过程中发生分相作用<sup>[15]</sup>。从而得到不同表面形态的  $\text{TiO}_2$  薄膜。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

钛酸四正丁酯(TBOT,  $\geq 98.0\%$ )、尿素( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\geq 99.0\%$ )、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;硝酸铵( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\geq 99.0\%$ ),宜兴市第二化学试剂厂。

### 1.2 主要仪器及设备

美国 TA 公司 SDTQ-600 热分析仪;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;日本电子(JEOL)JSM-6360LA 扫描电子显微镜;日本岛津公司 UV-mini1240 紫外可见分光光度计。

### 1.3 $\text{TiO}_2$ 薄膜前驱体溶胶的制备

#### 1.3.1 陈化溶胶的制备

将 2mL 乙酰丙酮加入到 20mL 无水乙醇中,然后加入定量的 TBOT,磁力搅拌得 TBOT 溶液 A。将 1mL 去离子水加入到 20mL 无水乙醇中,用硝酸调节 pH 为 3-4,得溶液 B。在磁力搅拌下,将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中。继续搅拌 1h。将上述溶液转入聚四氟乙烯制内杯的反应釜中,于  $80^\circ\text{C}$  下陈化 24h,得到黄色透明溶胶。

#### 1.3.2 溶胶-a 的配制及相应薄膜的制备

将陈化后的溶胶用 3 倍体积的无水乙醇稀释,然后按  $n(\text{TBOT}) : n(\text{硝酸铵}) : n(\text{尿素}) =$

$2.25 : 6 : 1$  溶入计量好的硝酸铵和尿素。此溶胶标记为溶胶-a。在本实验设计的低温燃烧反应中,硝酸铵为氧化剂,尿素及溶胶前驱体中的有机成分为燃料。因此硝酸铵的加入量通过两部分计算获得。第 1 部分根据硝酸铵与尿素的低温燃烧反应,其计量关系为  $n_1(\text{硝酸铵}) : n(\text{尿素}) = 3 : 1$ 。第 2 部分选择  $n_2(\text{硝酸铵}) : n(\text{TBOT}) = 1.33 : 1$ 。

采用浸渍—提拉法在普通玻璃表面制备  $\text{TiO}_2$  薄膜。将经丙酮、无水乙醇和蒸馏水超声洗涤并干燥后的玻璃基片浸入溶胶-a 中稍微停留后,以  $6\text{cm/min}$  的速度垂直提拉上来,于  $100^\circ\text{C}$  下干燥 20min。将表面覆有干凝胶的玻璃直接置于  $300^\circ\text{C}$  的空气氛围中煅烧 30min,得到相应的薄膜。重复涂膜过程,得到不同厚度的薄膜,标记为  $F_a-n$ ,其中  $n$  表示涂膜次数。

#### 1.3.3 溶胶-b 的配制及相应薄膜的制备

向 1.3.1 中配置的溶胶-a 中加入 3.8% 去离子水,搅拌均匀。此溶胶标记为溶胶-b。同样采用浸渍提拉法制备  $\text{TiO}_2$  薄膜。将洗净并干燥后的玻璃基片浸入溶胶-b 中稍微停留后,以  $6\text{cm/min}$  的速度垂直向上提拉,于  $100^\circ\text{C}$  下干燥 30min。重复以上过程,可得到不同厚度的干凝胶薄膜。将表面覆有干凝胶的玻璃直接置于  $300^\circ\text{C}$  的空气氛围中煅烧 30min,得到相应的薄膜,标记为  $F_b-n$ ,其中  $n$  表示重复涂膜次数。

### 1.4 薄膜的特性表征及性能测试

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,升温速率  $10^\circ\text{C/min}$ ;相态分析利用 X 射线衍射仪进行,采用相应的溶胶经室温干燥,再于空气氛围中  $300^\circ\text{C}$  处理 30min 的样品;上述制备的各薄膜分别于扫描电子显微镜下进行观察;薄膜水接触角利用接触角测定仪于室温下进行测定;薄膜的透光率采用紫外可见分光光度计进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干凝胶的热分析

为了考察硝酸铵对干凝胶热分解行为的影响及确定薄膜制备合理的热处理温度,对由原陈化溶胶及溶胶-a 经室温干燥得到的干凝胶的热行为进行

了比较。图 1 为不含硝酸铵的干凝胶的热重和微商热重曲线。样品的 TG 曲线在 0—100℃，200—400℃及 450—600℃的温度区域分别有 3 次明显的失重过程。DTG 在相应的温度区域表现为 3 个较为明显的质量损失峰。100℃ 以下的质量损失可解释为凝胶中吸附的水分及残留溶剂的挥发所致。200—400℃ 处的质量损失对应于凝胶中有机成分的热氧化分解。而 450—600℃ 处的质量损失则对应于低温区域有机质没有完全氧化而残留的碳化物的进一步氧化<sup>[15]</sup>。

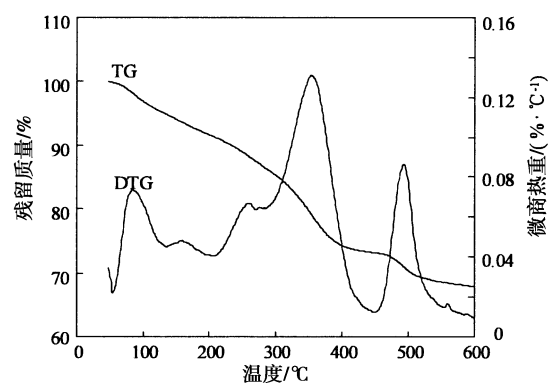


图 1 不含硝酸铵及尿素干凝胶的热分解行为  
Fig. 1 Thermal decomposition of the gel without NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO

图 2 为含硝酸铵及尿素干凝胶的热行为分析结果。从图 2 可以发现，当温度达到 180℃ 时，样品质量有明显的损失，并且在 240℃ 处，表现了最大的质量损失速率。温度在 280℃ 以后，质量趋于稳定。比较图 1 与图 2，前者样品的质量随温度的升高而持续缓慢的下降，干凝胶有机质有 2 个明显的热分解失重过程，并且到 600℃ 附近才基本稳定。而后者样品则在 180—280℃ 区域表现了快速的质量损失过程，因此在 DTG 曲线上仅出现对应此温度区域的 1 个失重峰。干凝胶完全热分解的温度降低了约 300℃。由此可以认为，硝酸铵、尿素在 180℃ 附近引发了低温燃烧反应，并且干凝胶中的有机质能够在较低的温度下达到完全分解。同时也可以确定，对于含硝酸铵及尿素的干凝胶，在 300℃ 下热处理，就可以保证干凝胶的完全矿化。

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 粉体的 XRD 分析

将原陈化溶胶及溶胶—a 经室温干燥，再于气氛中分别在 500℃ 及 300℃ 条件下处理 30min，分别得到高温 (a) 及低温 (b) 处理的 TiO<sub>2</sub> 粉体。图 3 表示了两样品的 X 射线衍射图谱。经与标准图谱比对，两图谱显示的所有衍射峰皆与标准

锐钛矿的特征衍射峰相一致。表明两种情况下获得的样品皆为纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub>。比较 (a)、(b) 两样品的衍射图谱，可以看到，前者衍射强度大，表现为狭窄而尖锐的衍射峰；相对地，后者则表现衍射强度小，出现衍射峰的展宽现象。这表明在较低温度 300℃ 条件下获得的 TiO<sub>2</sub> 粉体其晶粒尺寸较小。对于 (a)、(b) 两样品，由以下 Scherrer 公式  $D_{hkl} = K\lambda / (\beta_{hkl} \cos\theta)$  计算的 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸分别为 11 nm 及 5 nm。式中  $K$  为常数，取值为 0.89； $D_{hkl}$  为估算的晶粒尺寸； $\beta_{hkl}$  为 (hkl) 晶面衍射峰的半高宽； $\theta$  为 (hkl) 晶面衍射峰相应的布拉格角； $\lambda$  为入射 X 射线的波长。

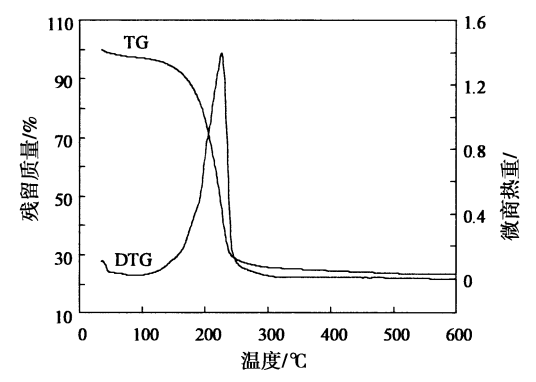


图 2 含硝酸铵及尿素干凝胶的热分解行为  
Fig. 2 Thermal decomposition of the gel with NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO

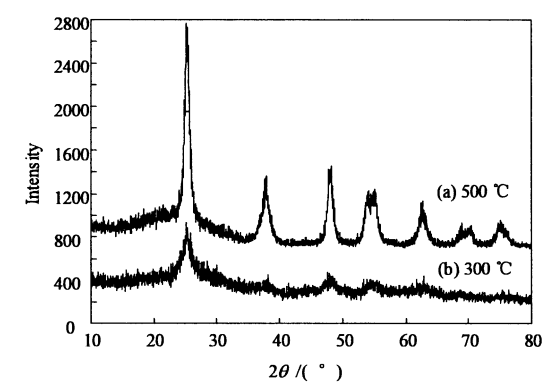


图 3 300℃ 及 500℃ 分别处理含及不含 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的干凝胶所得到的 TiO<sub>2</sub> 粉体 X 射线衍射图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> powders derived from heating the gels with and without NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> at 300℃ and 500℃, respectively

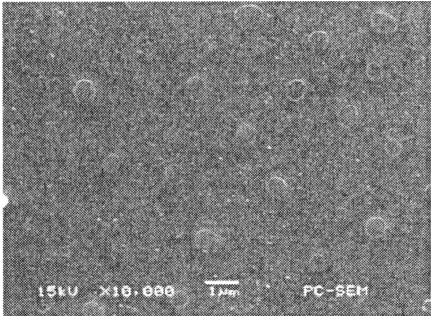
## 2.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的扫描电镜观察

图 4 为 Fa-3 薄膜的扫描电子显微镜照片。从照片图 4 (a) 及 (b) 可以看到，在薄膜的表面形成了均匀分布的、尺寸约 1μm 的乳凸，乳凸呈圆台状。在各乳凸之间密集分布有大量的 10—50nm 的 TiO<sub>2</sub> 粒子。另外，在薄膜的局部区域也发现了

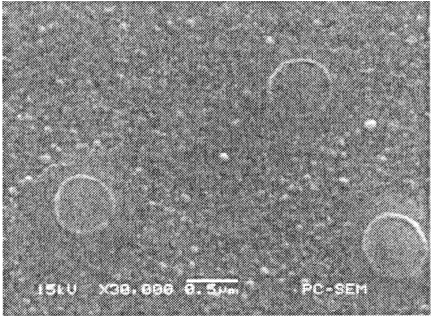


图 4 (c) 及 (d) 所示的圆形片状颗粒, 其尺寸约  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。该粒子除形状与图 4 (a) 及 (b) 中粒子不同外, 大小及分布密度皆相近。圆形片状粒子之间同样也密集分布有纳米尺寸的  $\text{TiO}_2$  粒子。由此, 薄膜表面在微观上实际上是一种由微米及纳米尺寸粒子组合的复合结构。这样的微结构非常类似于自然界荷叶的表面结构, 能有效提高材料表面的粗糙度效应, 从而改善水润湿材料表面的亲水性能。上述薄膜表面形态的形成与溶胶中的硝酸铵和尿素有着密切的关系。在玻璃基片从  $\text{TiO}_2$  溶液中被向上提拉出来的过程中, 基片表面形成溶胶液膜。液膜中乙醇的快速挥发使周围空气的温度迅速下降, 由此空气中水分向溶胶液膜凝结, 形成水—乙醇的混合溶剂。硝酸铵的存在提高了溶剂及胶粒间的界面

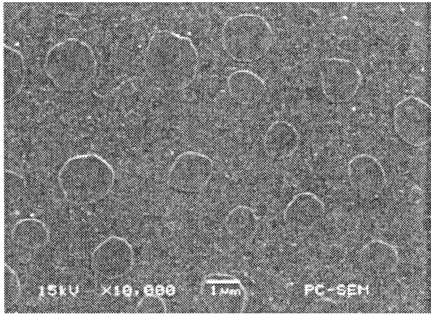
张力, 导致液膜就产生分相现象。部分前驱体以圆片状凝胶的形式析出并分散在液膜表面。随着溶剂的进一步挥发, 体相中的前驱体不断在圆片凝胶的周边及下方凝集生长, 形成圆台状突起。另一方面, 体相中的胶粒由于溶剂中水分含量的增大, 其分散尺寸也相应增大, 形成了薄膜表面密集分布的纳米尺寸小粒子。图 4 (c) 及 (d) 观察到的圆片状颗粒形成的原因可能是局部区域溶剂的挥发的速率差别所致。在溶剂挥发速度较小的区域, 液膜的凝胶化时间相对延长, 有利于形成较大尺寸的圆片状粒子。同时由于液膜中进入的水分量相对较大, 在分相的过程中同时形成了由分散水滴形成的气孔<sup>[15]</sup>。



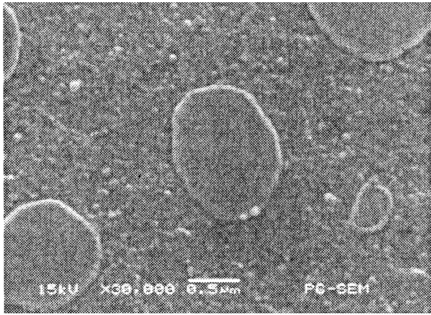
(a) 圆台状 $\text{TiO}_2$ 粒子 (小倍率)



(b) 圆台状 $\text{TiO}_2$ 粒子 (大倍率)



(c) 圆片状 $\text{TiO}_2$ 粒子 (小倍率)



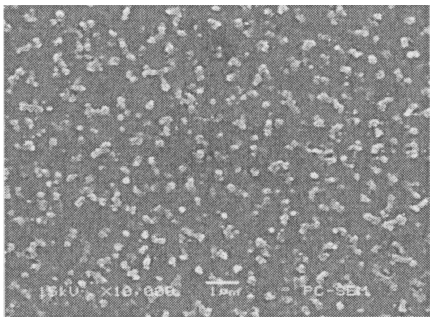
(d) 圆片状 $\text{TiO}_2$ 粒子 (大倍率)

图 4  $F_{a-3}$  薄膜的 SEM 照片

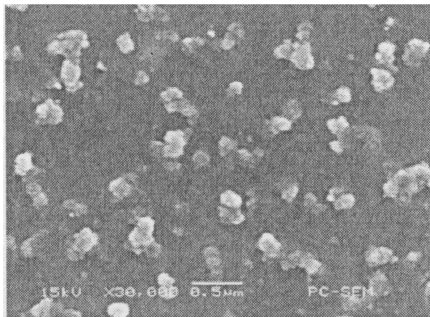
Fig. 4 SEM images of  $F_{a-3}$  film

图 5 为  $F_b-3$  薄膜的扫描电镜照片。从照片图 5 可以看到, 薄膜的表面形成了均匀分布的、由数十纳米粒子凝集的尺寸约  $200\text{nm}$  的颗粒, 这些颗粒之间是相对较为平整的基体膜。另外也可以观察到颗粒的周边处形成了一些不规则形状的气孔。这些颗粒及气孔共同修饰提供了前述薄膜结构设计所需的表面粗糙度。在制备  $F_b$  薄膜时, 采用的溶胶除加入了硝酸铵及尿素外, 还加入了水。当玻璃基体从溶胶中提拉上来后, 形成的液膜中本身就含有较多的水分。随着乙醇的挥发, 体系中的水醇比例

增大, 粒子的尺寸因而增大。待溶剂完全挥发后, 分散的粒子即堆积形成薄膜。当浸渍—提拉过程重复时, 后续堆积的胶粒可能在既已形成于薄膜表面的较大的粒子上产生粘接现象, 使得粒子的尺寸进一步增大。因此所观察到的图 5 中的粒子实际上是经过 3 次涂膜生长后的颗粒。换句话说, 薄膜表面颗粒的尺寸可以通过改变涂膜次数而加以控制。由于多次涂膜后表面粗糙度的增大, 致使后续涂膜时, 容易在原先粒子的周围裹入空气, 从而使薄膜表面形成气孔。



(a) 凝集的TiO<sub>2</sub>粒子 (小倍率)



(b) 凝集的TiO<sub>2</sub>粒子 (大倍率)

图 5 F<sub>b</sub>-3 薄膜的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of F<sub>b</sub>-3 film

2.4 TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲水性

图 6 为 F<sub>a</sub>-*n* 薄膜于室内保存 40d 后的水接触角测试结果。其中 1—3 层的薄膜显示接触角 10°—20°，4 层的薄膜则表现较大的接触角 33°。对于所有的样品，接触角几乎不随观测时间的延长而发生改变。除了紫外光照射外，热处理同样能够使 TiO<sub>2</sub> 产生氧缺陷<sup>[16]</sup>，TiO<sub>2</sub> 薄膜在室内、无紫外线照射的条件下长时间保存，容易逐渐失去其表面原先存在的羟基，因而亲水性能相应逐渐下降。

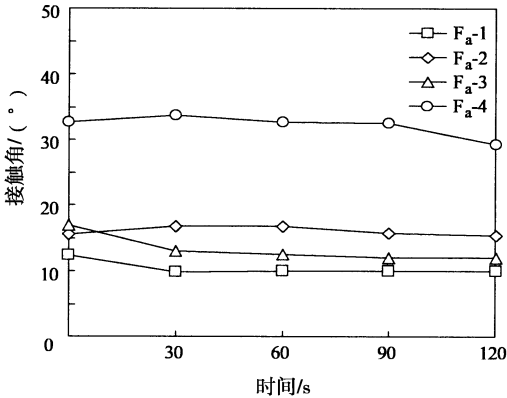


图 6 F<sub>a</sub>-*n* 薄膜的接触角测试结果

Fig. 6 Contact angle of water measured for F<sub>a</sub>-*n*

薄膜粗糙度系数增大一方面有利于水滴在亲水性材料表面的铺展，使其表现出较小的接触角。但是另一方面，水滴在薄膜表面的展开就需要克服一

系列由于起伏不平而造成的势垒。当水滴的振动能小于这种势垒时，水滴不能达到 Wenzel 方程所表达的平衡状态而可能处于某种亚稳平衡状态<sup>[17-19]</sup>。因此，薄膜本身表面化学组成是影响其亲水性能的内因，在物质表面是否显示亲水性方面起着决定性的作用。而薄膜的表面形态是影响其亲水性能的外因，对物质表面的亲水起促进作用。

图 7 表示了 F<sub>b</sub>-*n* 薄膜于室内保存 6d 后的水接触角测试结果。不同涂膜层数的薄膜表面均显示了超亲水性能。接触角由起始的 4°—9°在 0.5min 时间内就迅速下降至 0°。薄膜均显示超亲水性能的原因归结为：①薄膜在 300℃ 热处理过程中，表面形成了大量的氧缺陷，空气中的水分子解离后吸附在这些氧缺陷处即成为表面羟基，使得 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面表现为超亲水性；②上述扫描电镜观察结果表明，薄膜表面修饰的 200、20nm 的粒子及气孔，提高了薄膜表面的粗糙度系数，从而更有利于亲水性的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表现出超亲水性能。

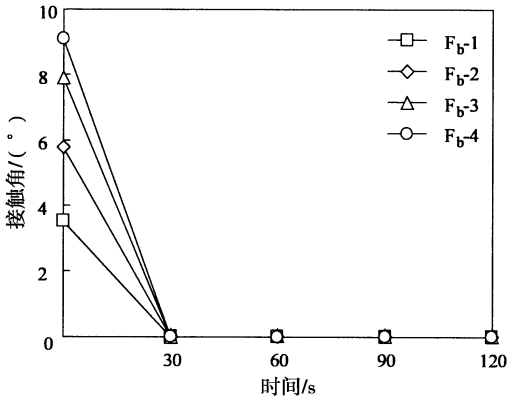


图 7 F<sub>b</sub>-*n* 薄膜的接触角测试结果

Fig. 7 Contact angle of water measured for F<sub>b</sub>-*n* film

3 结 论

实验通过在 TiO<sub>2</sub> 溶胶中加入硝酸铵与尿素，采用浸渍—提拉技术制备了 TiO<sub>2</sub> 薄膜。一方面，利用其诱导的低温燃烧反应，可使 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备温度由 500℃ 下降至 300℃。另一方面，利用其诱导的分相现象，获得了具有仿生表面形态的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。并且通过调整溶胶体系中的水含量及涂膜次数可以变化薄膜的表面形态。所合成的 TiO<sub>2</sub> 薄膜显示超亲水性及优异的可见光透过率。

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  $\text{TiO}_2$  film with the micro— and nanometer— scale hierarchical surface structure [J]. Materials Letters, 2008, 62: 3503—3505.
- [3] 刘淑赞, 董如林, 陈智栋, 等. 纳米粒子修饰  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备及其光致亲水性能 [J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2012, 24 (3): 14—20.
- [4] Murakami A, Yamaguchi T, Hirano S, et al. Synthesis of porous titania thin films using carbonatation reaction and its hydrophilic property [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 3888—3892.
- [5] Jiang J, Zhang J, Gu F, et al. Improving photoelectrochemical activity of dye sensitized solar cell by a bilayered electrode with an overlayer of mesoporous anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. Particuology, 2011 (9): 222—227.
- [6] Wark M, Tschirch J, Bartels O, et al. Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of  $\text{TiO}_2$  [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 84: 247—253.
- [7] Fu Y N, Jin Z G, Liu Z F, et al. Preparation of ordered porous  $\text{SnO}_2$  films by dip—drawing method with PS colloid crystal templates [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2223—2228.
- [8] Ortel E, Sokolov S, Kraehnert R. Influence of steel substrate roughness on morphology and mesostructure of  $\text{TiO}_2$  porous layers produced by template—assisted dip coating [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 127: 17—24.
- [9] Wang J S, Li H, Li H Y, et al. Mesoporous  $\text{TiO}_{2-x}\text{A}_y$  ( $\text{A}=\text{N}, \text{S}$ ) as a visible—light—response photocatalyst [J]. Solid State Sciences, 2010 (12): 490—497.
- [10] Hsu C S, Lin C K, Chan C C, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline porous  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  composite thin films [J]. Thin Solid Films, 2006, 494: 228—233.
- [11] 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.
- [12] Vishwas M, Sharma S K, Rao K N, et al. Influence of surfactant and annealing temperature on optical properties of sol—gel derived nano—crystalline  $\text{TiO}_2$  thin films [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2010, 75: 1073—1077.
- [13] Nam S H, Cho S J, Jung C K, et al. Comparison of hydrophilic properties of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by sol—gel method and reactive magnetron sputtering system [J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 6944—6950.
- [14] 卢利平, 张希艳, 柏朝晖, 等. 低温燃烧合成法研究进展 [J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2008, 31 (3): 82—84.
- [15] 董如林, 方敏, 陈智栋, 等. 基于硝酸铵气孔诱导剂的多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备 [J]. 化工进展, 2012, 31 (6): 987—991.
- [16] Du Y K, Gan Y Q, Yang P, et al. Improvement in the heat—induced hydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  thin films by doping Mo (VI) ions [J]. Thin Solid Films, 2005, 491: 133—136.
- [17] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [18] Thomas B, Lutz P, Stefanie K, et al. Super—hydrophilic surfaces by photo—induced micro—folding [J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 847—852.
- [19] Antonia T, Rafael á, Ana B, et al. Roughness assessment and wetting behavior of fluorocarbon surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 376: 274—282.