

防雾膜的制备研究

摘要

二氧化钛俗称钛白,是钛系最重要的产品之一,也是一种重要的化工和环境材料。纳米二氧化钛由于其具有粒径小、比表面积大、磁性强、光催化、吸收性能好、吸收紫外线能力强、表面活性大、热导性好、分散性好、所制悬浮液稳定等优点而倍受关注,制备和开发纳米二氧化钛已成为国内外科技界研究的热点之一。

本文首先通过浸渍提拉法在玻璃基片上成功制备出不同的纳米二氧化钛薄膜。进而对样品质量进行显微镜观测分析,在此基础上,对质量良好的纳米二氧化钛薄膜进行 XRD 结构表征并对薄膜进行透光率测试。结果表明:制备成功的纳米二氧化钛薄膜的质量良好,在 550°C 热处理下薄膜为锐钛矿型。综合考虑,本实验确定每 15molC₂H₅OH 溶液最佳的 HCl 投入量为 0.3mol ;每 15molC₂H₅OH 溶液最佳的 Ti(OC₄H₉)₄ 投入量为 1mol。

关键词: 浸渍提拉法 TiO₂ 纳米防雾薄膜 锐钛矿结构

Synthesis and properties of TiO₂ Nano Anti-fogging Film

ABSTRACT

TiO₂ , which is also called Tai Bai, is one of the most important products in Ti's series as well as one of the significant chemical and environmental material. TiO₂ nano anti-fogging film is famous for its advantages such as short diameter , high specific surface area, strong magnetic property , photocatalytic, good absorption performance , absorb ultraviolet ability , surface activity , thermal conductivity property , good dispersion , and the system is suspension stability. synthesis and research of TiO₂ nano anti-fogging film has become one of the prime sites in the technological field all over the world.

This paper firstly synthesis the different TiO₂ nano anti-fogging films successfully on glass by the way of dipping coating process. Then we have the sample watched through microscope, the basis of good quality TiO₂ nano anti-fogging film were characterized by XRD structure and detailed study of the Unico Test of the samples. The results showed that: the successful preparation of TiO₂ nano anti-fogging film of good quality, and show an anatase pattern with heat treatment of 550°C. Taken together, per 15mol of C₂H₅OH the best amount of HCl into 1mol; per 15mol of C₂H₅OH the best amount of Ti(OC₄H₉)₄ into 1mol.

Key Word: dip coating process; TiO₂; nano anti-fogging film; anatase pattern

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	II
第一章 绪 论	1
1.1 TiO ₂ 简介	1
1.1.1 TiO ₂ 晶体的结构	1
1.1.2 TiO ₂ 晶体的特性	2
1.2 TiO ₂ 纳米薄膜的概述	4
1.2.1 典型纳米材料分类	4
1.2.2 纳米结构 TiO ₂ 的特性	7
1.2.3 TiO ₂ 纳米薄膜结构的制备	8
1.2.4 制备 TiO ₂ 纳米薄膜的溶胶-凝胶法简介	8
1.2.5 纳米 TiO ₂ 薄膜的应用	8
1.3 本论文选题依据和主要内容	10
1.3.1 选题依据	10
1.3.2 课题的主要内容	12
第二章 实验材料和实验方法	14
2.1 实验设备和材料	14
2.1.1 实验设备	14
2.1.2 实验材料	14
2.2 TiO ₂ 纳米薄膜的制备	14
2.2.1 TiO ₂ 光催化超亲水性薄膜的研究现状	14
2.2.2 TiO ₂ 薄膜的超亲水性原理	16
2.2.3 工艺流程	17
2.3 TiO ₂ 纳米薄膜性能测试和结构表征	17
2.3.1 接触角测试	17

2.3.2 XRD 测试	18
2.3.3 紫外可见光分光光度计测试	18
第三章 TiO₂ 纳米薄膜的性能研究及其结果讨论	19
3.1 实验过程	19
3.2 实验结果与讨论	19
3.2.1 接触角测试结果与讨论	19
3.2.2 XRD 测试结果与讨论	21
3.2.3 紫外可见光分光光度计测试结果与讨论	23
3.3 本章小结	24
第四章 工作总结与展望	25
4.1 论文总结	25
4.2 工作展望	25
参考文献	27
致 谢	29

第一章 绪论

1.1 TiO₂ 简介

1.1.1 TiO₂ 晶体的结构

TiO₂ 的晶型、表面状态、表面积、表面基团密度、表面修饰等都对其光催化活性及超亲水特性有影响。所以研究 TiO₂，尤其纳米 TiO₂ 的形态结构、表面特性与其光催化活性、亲水特性之间的关系，对于了解光催化反应机理及亲水性作用机理，并制备具有高的光催化活性和良好的亲水特性的薄膜有重要的意义。

在自然界中，TiO₂ 存在三种晶体结构，即金红石型、锐钛矿型和板钛矿型。这些结构的共同点是，其组成结构的基本单位均是 TiO₆⁸⁻ 八面体。而这些结构的区别取决于 TiO₆⁸⁻ 八面体的连接方式，锐钛矿结构是由 TiO₆⁸⁻ 八面体共边组成，金红石和板钛矿结构则是由 TiO₆⁸⁻ 八面体共顶点且共边组成。图 1-1 为 TiO₆⁸⁻ 八面体的两种连接方式。

锐钛矿型 TiO₂ 禁带宽度为 3.2eV^[1]，价带深，还原能力弱，氧化能力强，其中氧离子作立方最紧密堆积，钛离子位于八面体空隙中，其配位数为 6，每个 [TiO₆] 八面体与另外四个 [TiO₆] 八面体以共棱相连接。锐钛矿型因其表面对氧的吸附能力较强，所以具有很高的催化活性。性能主要表现在光致还原有机分子、光催化氧化无机物、光解水等。

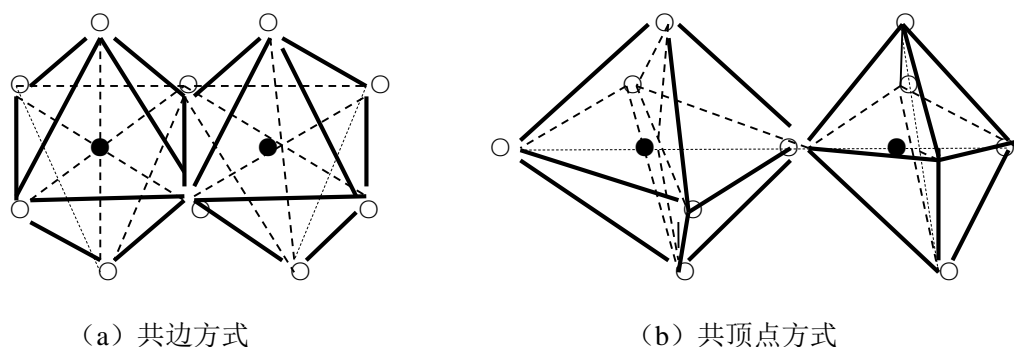


图 1-1 TiO₂ 结构单元的连接方式

金红石型 TiO₂^[1] 是 TiO₂ 的高温相，性质较稳定，氧离子作六方最紧密堆积，其中 Ti⁴⁺ 位于八面体空隙中，配位数为 6；Ti⁴⁺ 处于 O²⁻ 围成的近似八面体的中心，O²⁻ 处于 Ti⁴⁺ 围成的近似等边三角形的中心，配位数为 3。在 [001] 方向，每个 [TiO₆] 八面体有两条棱与其上下相邻的两个 [TiO₆] 八面体共用，从而形成沿 c 轴方向延伸的比较稳定的 [TiO₆] 八面体链，链间则以 [TiO₆] 八面体共用角顶相连接。

图 1-2 为金红石和锐钛矿两种 TiO_2 的晶体结构。可以看出，金红石相的八面体不规则，略显斜方晶，锐钛矿相的八面体呈明显的斜方晶畸变，其对称性低于前者。

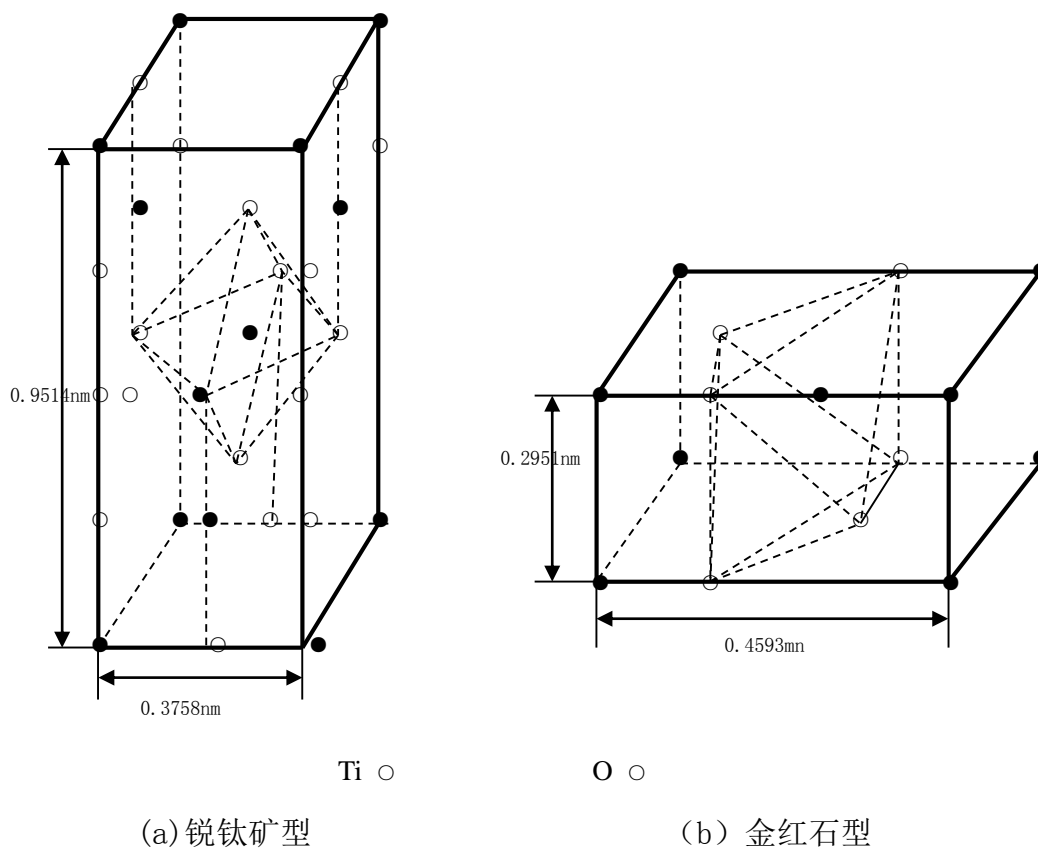


图 1-2 TiO_2 的两种晶型结构

在 TiO_2 的三种晶型结构中，金红石相最稳定，高温下不发生转化和分解，而锐钛矿相和板钛矿相在加热过程中发生放热反应，转变为金红石相。从晶体学角度看，相变是一个成核-长大的过程^[2]，金红石相首先在锐钛矿相表面成核，随后向体相扩展。由于两相结构差异较大，相变过程必然涉及键的断裂和原子重排。 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相的转变是不可逆相变，相变发生的温度与杂质、颗粒大小、表面积及制备条件密切相关，一般在 400-1000°C 间。

1.1.2 TiO_2 晶体的特性

对于 TiO_2 而言，所有的光物理与光化学过程都来源于其能带结构。 TiO_2 的能带结构为典型的半导体能带结构，由充满电子的价带和空的导带构成，在价带和导带之间存在禁带。图 1-3 为 TiO_2 的能带结构图，从图中可以看出， TiO_2 的能带结构沿布里渊区高度对称：3d 轨道分裂成为 e_g 和 t_{2g} 两个亚层，它们是全空

的轨道，电子占据 s 和 p 能带；费米能级处于 s、p 能带和 t_{2g} 能带之间；最低的两个价带相对应于 O_{2s} 能级，接下来 6 个价带相对应于 O_{2p} 能级。

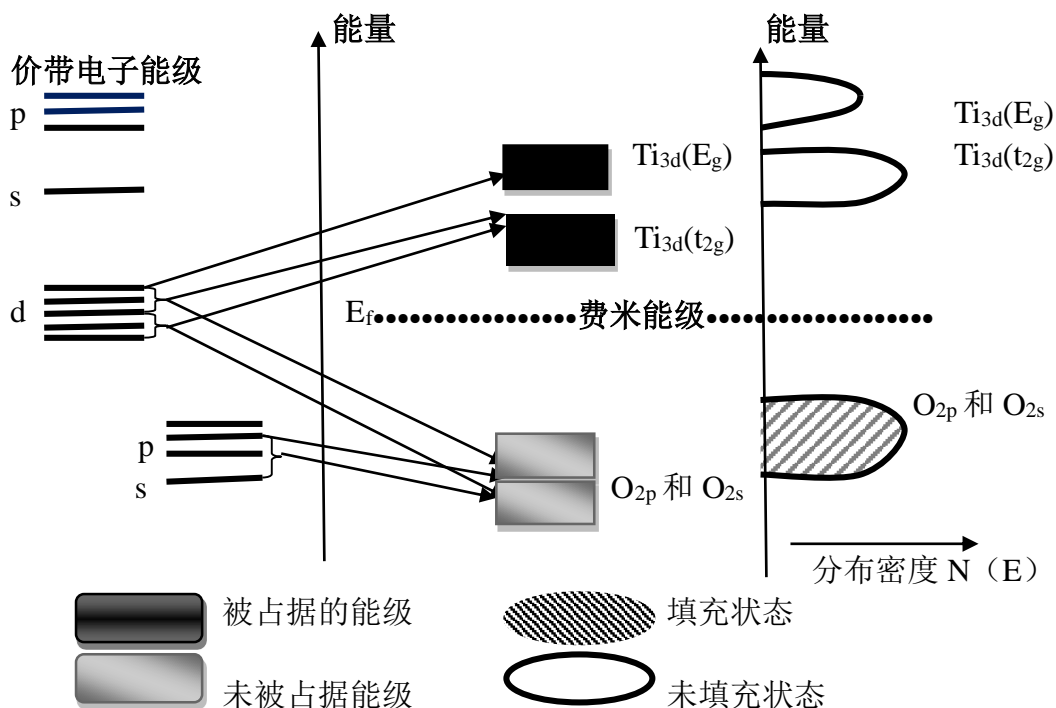
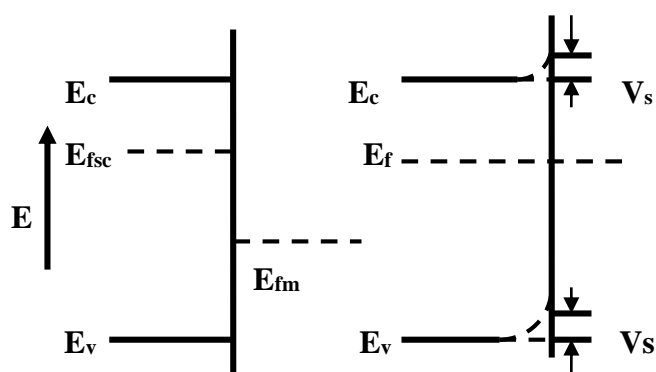


图 1-3 TiO_2 的能带结构

值得指出的是， TiO_2 体相和表面的能带位置并不总是处于同一势能面。当与空气、电解质溶液或金属材料接触时，会导致体相电荷密度不同于表面电荷密度，在其近表面区形成空间电荷层，导致 TiO_2 的能带发生弯曲。图 1-4 表示了 TiO_2 与金属材料相接触时的能带弯曲^[16]



E_c : 导带底; E_v : 价带顶; E_f : 费米能级; S_c : TiO_2 ; M : 金属; V_s : 表面能带弯曲

图 1-4 TiO_2 与金属接触时的表面能带弯曲示意图

当能量大于禁带宽度 (E_g) 的光照射 TiO_2 时，其价带上的电子 (e^-) 将被激发，跃迁至导带，同时在价带上产生相应的空穴 (h^+)，电子和空穴会在其自建电场作用下分离并迁移到表面。当 $pH=1$ 时，利用能带结构模型计算的 TiO_2 晶体的

禁带宽度为 3.0 eV（金红石相）和 3.2 eV（锐钛矿相）。TiO₂ 对光的吸收阈值 λ_g 与其禁带宽度 E_g 有关，其关系式为^[4]

$$\lambda_g(\text{nm})=1240/E_g(\text{eV})$$

对于锐钛矿相 TiO₂，其吸收阈值为 387 nm。从上式可以判断出：光吸收阈值 λ_g 越小，半导体的禁带宽度 E_g 越大，则对应产生的光生电子和空穴的氧化-还原电极电势越高。图 1-5 是锐钛矿相 TiO₂ 电子-空穴的电势与一些常用的氧化-还原电对的电极电势的比较。可以看出，空穴的电势大于 3.0 eV，比高锰酸根、氯、臭氧，甚至氟的电极电势还高，具有很强的氧化性。研究结果也表明，纳米 TiO₂ 能够氧化多种有机物，并且由于其氧化能力很强，可以将有机物最终氧化为二氧化碳和水等无机小分子。同时，它也能够光的作用下催化分解水制氢，还原-氧化氮和硫化氢得到氮气和单质硫。

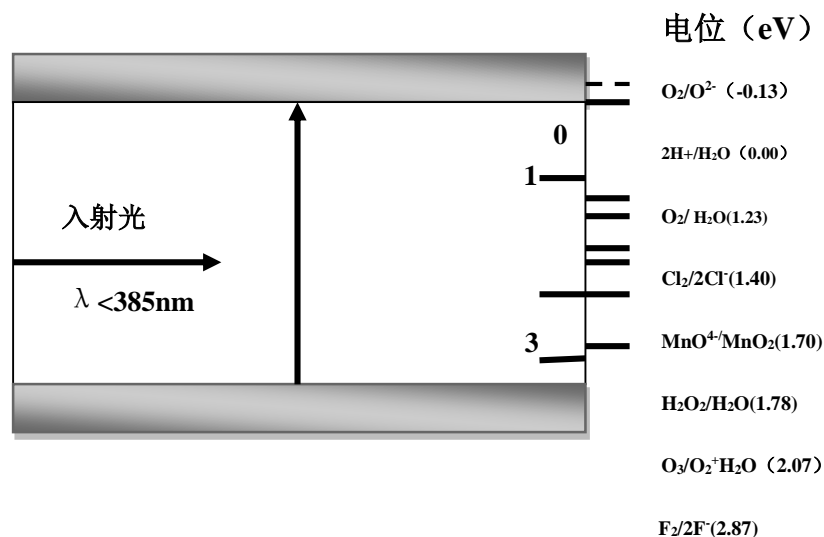


图 1-5 电子-空穴对与常见的氧化-还原电对电极电势的比较

1.2 TiO₂ 纳米薄膜的概述

1.2.1 典型纳米材料分类

按照材料的形态，可将其分四种：①纳米颗粒型材料；②纳米固体材料；③纳米膜材料；④纳米磁性液体材料^[5]

①纳米颗粒型材料：应用时直接使用纳米颗粒的形态称为纳米颗粒型材料。被称为第四代催化剂的超微颗粒催化剂，利用甚高的比表面积与活性可以显著提高催化效率，例如，以粒径小于 0.3 微米的镍和钢-锌合金的超微颗粒为主要

成分制成的催化剂可使有机物氯化的效率达到传统镍催化剂的 10 倍；超细的铁微粒作为催化剂可以在低温将二氧化碳分解为碳和水，超细铁粉可在苯气相热分解中起成核作用，从而生成碳纤维。

录音带、录像带和磁盘等都是采用磁性颗粒作为磁记录介质。随着社会的信息化，要求信息储存量大、信息处理速度快，推动着磁记录密度日益提高，促使磁记录用的磁性颗粒尺寸趋于超微化。目前用金属磁粉（20 纳米左右的超微磁性颗粒）制成的金属磁带、磁盘，国外已经商品化，其记录密度可达 4106~4107 位 / 厘米（107~108 位 / 英寸），即每厘米可记录 4 百万至 4 千万的信息单元，与普通磁带相比，它具有高密度、低噪音和高信噪比等优点。

超细的银粉、镍粉轻烧结体作为化学电池、燃料电池和光化学电池中的电极，可以增大与液体或气体之间的接触面积，增加电池效率，有利于电池的小型化。超微颗粒的轻烧结体可以生成微孔过滤器。例如，超微镍颗粒所制成的微孔过滤器平均孔径可达 10 纳米，从而可用于气体同位素、混合稀有气体、有机化合物的分离和浓缩，也可用于发酵、医药和生物技术中。磁性超细微粒作为药剂的载体，在外磁场的引导下集中于病患部位，利于提高药效，这方面的研究国内外均在积极地进行。采用超微金颗粒制成金溶胶，接上抗原或抗体就能进行免疫学的间接凝集试验，可用于快速诊断。如将金溶胶妊娠试剂加入孕妇尿中，未妊娠呈无色，妊娠则呈显著红色，仅用 0.5 克金即可制备 1 万毫升的金溶胶，可测 1 万人次，其判断结果清晰可靠。有一种超微颗粒乳剂载体，极易和游散于人体内的癌细胞溶合，若用它来包裹抗癌药物，可望制成抗癌导弹。

在化学纤维制造工序中掺入铜、镍等超微金属颗粒，可以合成导电性的纤维，从而制成防电磁辐射的纤维制品或电热纤维，亦可与橡胶、塑料合成导电复合体。

1991 年春的海湾战争，美国执行空袭任务的 F-117A 型隐身战斗机，其机身外表所包覆的红外与微波隐身材料中亦包含有多种超微颗粒，它们对不同波段的电磁波有强烈的吸收能力。在火箭发射的固体燃料推进剂中添加 1% 重量比的超微铝或镍颗粒，每克燃料的燃烧热可增加 1 倍。此外，超细、高纯陶瓷超微颗粒是精密陶瓷必需的原料。因此超微颗粒在国防、国民经济各领域均有广泛的应用。

② 纳米固体材料 纳米固体材料通常指由尺寸小于 15 纳米的超微颗粒在高压

力下压制成型，或再经一定热处理工序后所生成的致密型固体材料。

纳米固体材料的主要特征是具有巨大的颗粒间界面，如 5 纳米颗粒所构成的固体每立方厘米将含 10^{19} 个晶界，原子的扩散系数要比大块材料高 $10^{14} \sim 10^{16}$ 倍，从而使德纳米材料具有高韧性。通常陶瓷材料具有高硬度、耐磨、抗腐蚀等优点，但又具有脆性和难以加工等缺点，纳米陶瓷在一定的程度上却可增加韧性，改善脆性^[7]。

如将纳米陶瓷退火使晶粒长大到微米量级，又将恢复通常陶瓷的特性，因此可以利用纳米陶瓷的范性对陶瓷进行挤压与轧制加工，随后进行热处理，使其转变为通常陶瓷，或进行表面热处理，使材料内部保持韧性，但表面却显示出高硬度、高耐磨性与抗腐蚀性。电子陶瓷发展的趋势是超薄型（厚度仅为几微米），为了保证均质性，组成的粒子直径应为厚度的 1% 左右，因此需用超微颗粒为原材料。随着集成电路、微型组件与大功率半导体器件的迅速发展，对高热导率的陶瓷基片的需求量日益增长，高热导率的陶瓷材料有金刚石、碳化硅、氮化铝等，用超微氮化铝所制成的致密烧结体的导热系数为 $100 \sim 220$ 瓦 / (K · 米)，较通常产品高 2.5~5.5 倍。用超微颗粒制成的精细陶瓷有可能用于陶瓷绝热涡轮复合发动机，陶瓷涡轮机，耐高温、耐腐蚀轴承及滚球等。

复合纳米固体材料亦是一个重要的应用领域。例如含有 20% 超微钴颗粒的金属陶瓷是火箭喷气口的耐高温材料；金属铝中含进少量的陶瓷超微颗粒，可制成重量轻、强度高、韧性好、耐热性强的新型结构材料。超微颗粒亦有可能作为渐变（梯度）功能材料的原材料。例如，材料的耐高温表面为陶瓷，与冷却系统相接触的一面为导热性好的金属，其间为陶瓷与金属的复合体，使其间的成分缓慢连续地发生变化，这种材料可用于温差达 1000°C 的航天飞机隔热材料、核聚变反应堆的结构材料^[8]。渐变功能材料是近年来发展起来的新型材料，预期在医学生物上可制成具有生物活性的人造牙齿、人遗骨。人造器官，可制成复合的电磁功能材料、光学材料等。

③纳米膜材料:颗粒膜材料是指将颗粒嵌于薄膜中所生成的复合薄膜，通常选用两种在高温互不相溶的组元制成复合靶材，在基片上生成复合膜，当两组份的比例大致相当时。就生成迷阵状的复合膜，因此改变原始靶材中两种组份的比例可以很方便地改变颗粒膜中的颗粒大小与形态，从而控制膜的特性。对金属与

非金属复合膜，改变组成比例可使膜的导电性质从金属导电型转变为绝缘体。

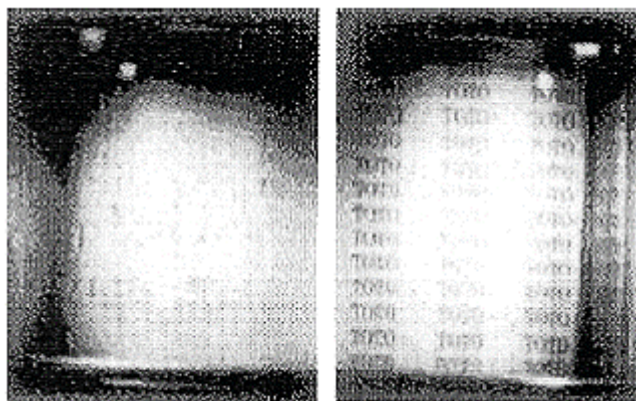
颗粒膜材料有诸多应用。例如作为光的传感器，金颗粒膜从可见光到红外光的范围内，光的吸收效率与波长的依赖性甚小，从而可作为红外线传感元件。铬一三氧化二铬颗粒膜对太阳光有强烈的吸收作用，可以有效地将太阳光转变为热能；硅、磷、硼颗粒膜可以有效地将太阳能转变为电能；氧化锡颗粒膜可制成气体一湿度多功能传感器，通过改变工作温度，可以用同一种膜有选择地检测多种气体。颗粒膜传感器的优点是高灵敏度、高响应速度、高精度、低能耗和小型化，通常用作传感器的重量仅为 0.5 微克，因此单位成本很低。超微颗粒虽有众多优点，但在工业上尚未形成较大的规模，其主要原因是价格较高，两颗粒膜的应用则不受价格因素的影响，这是超微颗粒实用化的很重要方向。

④纳米磁性液体材料磁性液体是由超细微粒包覆一层长键的有机表面活性剂，高度弥散于一定基液中，而构成稳定的具有磁性的液体。它可以在外磁场作用下整体地运动，因此具有其他液体所没有的磁控特性。常用的磁性液体采用铁氧体微颗粒制成，它的饱和磁化强度大致上低于 0.4 特。目前研制成功的由金属磁性微粒制成的磁性液体，其饱和磁化强度可比前者高 4 倍。国外磁性液体已商品化，美、日、英等国均有磁性液体公司，供应各种用途的磁性液体及其器件。磁性液体的用途十分广泛。

1.2.2 纳米结构 TiO_2 的特性

与块体材料相比，纳米结构材料具有大的比表面积，表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加，表现出表面效应、体积效应以及量子尺寸效应特点，从而导致纳米微粒的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于正常粒子，这就使得纳米结构材料具有独特的性质。

纳米 TiO_2 是研究较多的纳米材料之一，它具有独特的光学催化性能和电磁性能，在涂料、化妆品、半导体、传感器、介电材料、催化剂、光电池等众多领域具有广泛的应用前景。近年来的研究发现纳米 TiO_2 薄膜表面还具有超亲水特性即水在纳米 TiO_2 薄膜表面的接触角很小，如图- 所示图 1-6 这一新特性赋予了材料抗雾、自清洁、易洗和快干等功能。在玻璃幕墙、农业暖房、各种镜片、挡风玻璃和交通标志等方面具有广阔的应用前景。



Normal glass

Photocatalyst coated glass

图 1-6 带有水雾的普通玻璃和镀有 TiO_2 薄膜玻璃的不同

1.2.3 TiO_2 纳米薄膜结构的制备

纳米二氧化钛薄膜的制备方法有很多,主要分为液相制备方法,物理制备法,化学气相沉积法(CVD),电化学制备方法,自组装制备方法,喷雾热分解沉积技术(SPD)液相制备方法包括溶胶-凝胶法,液相沉积法和水解-沉淀法。其中溶胶-凝胶法是目前制备无机材料薄膜使用较广的方法。

1.2.4 制备 TiO_2 纳米薄膜的溶胶-凝胶法简介

溶胶-凝胶法是目前制备无机材料薄膜使用较广的方法。其原理是,以适宜的无机盐或有机盐为原料制备溶胶,把溶胶涂覆在基材表面,经水解和缩聚反应等在基材表面胶凝成膜,再经干燥,焙烧与烧结获得表面膜。制备 TiO_2 薄膜一般以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, TiCl_4 , TiOSO_4 为原料,乙醇等为溶剂, HNO_3 , HCl , CH_3COOH , NH_4OH 等为催化剂。实验中先用超声波清洗器清洗基材,然后可以用离心旋转法、浸渍提拉法、喷镀法在基材表面涂膜,目前,采用较多的是浸渍提拉法。

1.2.5 纳米 TiO_2 薄膜的应用

①自洁净薄膜

TiO_2 ,不仅具有很高的光催化活性,而且耐酸、耐碱,耐光化学腐蚀、成本低、无毒,并且与玻璃表面具有很好的附着性能,这就使 TiO_2 ,成为自洁净玻璃应用最多的光催化剂。目前, TiO_2 薄膜由于其优异的自清洁性能,已被广泛应用于医院门窗、器具的玻璃盖板、高档建筑物室内浴镜、卫生间整容镜、汽车玻璃、高层建筑物的幕墙玻璃等场所。2005年建成的 Chubu 国际机场中,采用了

20000m² 新型的自洁净建材。日本开发的汽车后视镜用自清洁 PET 薄膜和汽车车身专用超亲水材料，均已被日产汽车公司采用。据测算，用自清洁材料涂装的汽车可以减少洗车用水 90%。在我国，北京首都体育馆、北京工人体育场、北京奥体中心也都用光催化自清洁材料进行了装饰。

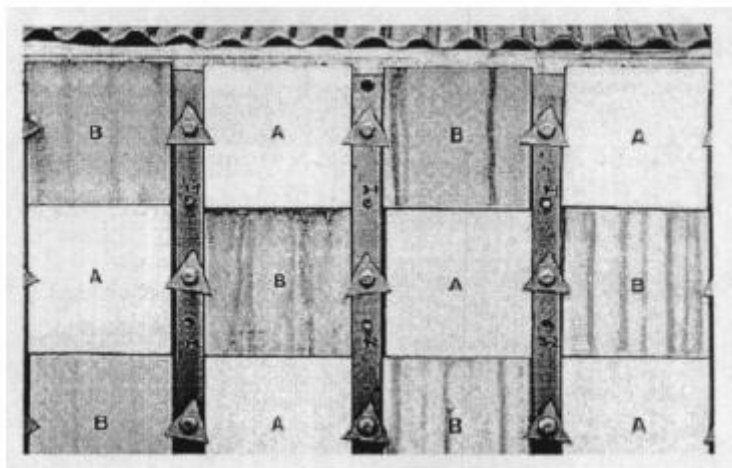


图 1-7 水从屋顶上流下分别经过自清洁(A)和普通(B)外墙砖表面的对比图

②防雾涂层

玻璃防雾是一个与生产和生活密切相关的课题。所谓“玻璃结雾”就是湿气或蒸气在玻璃表面形成大量细小的水滴，使照射在玻璃上的光线被漫射而变得不透明。以前一般是将含表面活性剂的所谓防雾剂或是有机亲水涂层喷涂于玻璃表面。防雾剂配制简单，使用方便，但防雾持久性差，而有机涂层同样存在硬度、耐水性等问题。而玻璃表面镀一层 TiO_2 薄膜后在紫外光照射下，表面具有高度的亲水特性，从而具有防雾和自清洁的功能。当水在 TiO_2 薄膜表面的接触角小于 15° 具有高的流动性，当接触角小于 10° 时有自清洁效果(薄的水膜存在隔断污物与玻璃的结合，雨淋可以产生自动清洗的效果)，小于 7° 时有防雾的效果，且接触角越小防雾效果越好。该方法防雾效果好、耐磨、耐溶剂，为玻璃防雾开辟了新领域。

③杀菌消毒薄膜

TiO_2 光催化剂也可以用来杀菌，KikuchiY 等用制备的 TiO_2 杀灭大肠杆菌，效果良好。为了杀灭和抑制细菌的生长，人们开发出 TiO_2 抗菌涂料和瓷砖。Sakai H 等把强氧化性 TiO_2 溶液注入到老鼠肿瘤上，然后进行光照，可以杀死肿瘤细胞。 TiO_2 可以杀死癌细胞的机理在于， TiO_2 受光激发生成的 $\text{HO}\cdot$ 和 O^{2-} 能够氧

化癌细胞并引起癌细胞的死亡。同时，细菌被杀死后，可释放出致热和有毒的组分，如内毒素。内毒素是致病物质，还可引起伤寒、霍乱等疾病。而 TiO_2 光催化剂不仅能杀死细菌，还能同时降解由细菌释放出的有毒物质，即彻底杀灭细菌。掺杂在 TiO_2 光催化膜表面的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在光照 20 分钟内灭菌率达到 90%，80 分钟内可全部被杀灭。

④光电转换

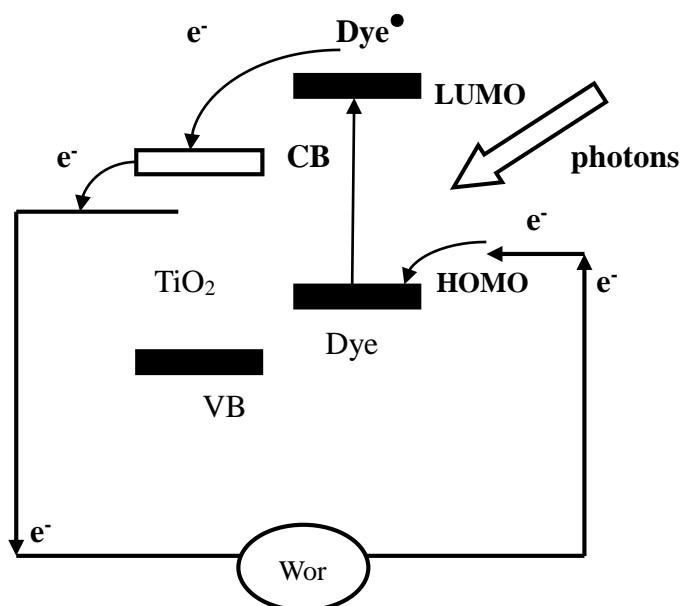


图 1-8 染料敏化太阳能电池示意图

TiO_2 中产生的光生电子可形成相应的光电流，利用 TiO_2 的这种性质可用于制造太阳能电池，其中最受人们关注的是染料敏化太阳能电池（DSSC）。染料敏化的 TiO_2 纳米晶，作为太阳能电池的工作原理是：染料分子吸收太阳光能使电子从基态跃迁到激发态，电子在激发态不稳定，快速注入到近邻的 TiO_2 导带，最终进入导电膜，然后通过外回路产生光电流；同时，染料分子中失去的电子则很快从电解质中得到补偿。图 1-8 为染料敏化 TiO_2 太阳能电池的示意图。在目前广泛研究的各种太阳能电池中，硅系太阳能电池无疑是发展最成熟的，但由于其成本居高不下，远不能满足大规模推广应用的要求。相比于硅系太阳能电池，纳米晶 TiO_2 太阳能电池的优点在于它廉价的成本、简单的工艺和稳定的性能。

1.3 本论文选题依据和主要内容

1.3.1 选题依据

下雨或潮湿天气，尤其是在冬季，湿气容易凝结在建筑物玻璃窗、汽车挡风窗、汽车观后镜、眼镜片等各式各样的玻璃制品上。在浴室和厨房等蒸汽聚集的地方，也可以出现类似的情形。湿气或蒸汽冷凝在玻璃制品表面形成微小水滴，称为玻璃的雾化。图 1-9 所示，在玻璃基板上的水滴呈小半球状，易产生如棱镜般的折射效应，从而影响镜面成像的能见度或玻璃的透光率。玻璃的雾化，轻则给人们的生活带来不便。如在寒冷的冬季，从户外进入室内眼镜片会被雾化，影响人的视觉；重则危及人的生命安全。如汽车观后镜若受雾化而影响成像，交通安全也就难以保证。此外玻璃表面沾附着的灰尘、油污等微粒也会影响镜面成像的能见度或玻璃的透光率。为此，研究开发自清洁防雾玻璃成为国内外学者关注的问题^[8-13]为了避免玻璃制品上形成微小水滴导致雾化，通常采用以下措施：(1)在玻璃表面喷上一层表面活性剂，以除去沉积在其上的水滴和尘埃；(2)在玻璃表面涂覆一层有机吸水防雾薄膜；(3)安装加热装置，通过加热蒸发玻璃表面水滴；(4)安装超声波分散和加热装置，对玻璃表面水滴同时进行分散和加热，达到快速蒸发的目的。然而这些方法都有各自的局限性：(1)方法需定期反复喷刷表面活性剂而显得不便利；(2)方法由于使用有机物质导致玻璃制品耐磨性和耐热性不好；(3)方法中由于加热蒸发水滴通常需 7~10 min，因而不实用；(4)方法的装置较复杂，元件多，成本高。因此研究开发便利的、耐磨性和耐侯性好的且成本低的新型自清洁防雾玻璃是十分必要的。

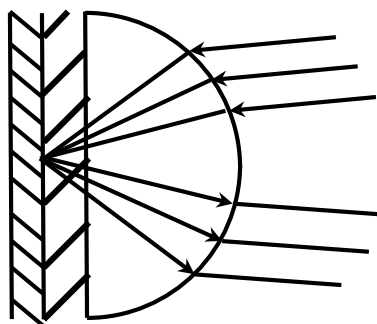
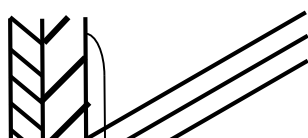


图 1-9 一般玻璃制品表面的水滴

一种较为有效的方法是在玻璃制品表面添加一层无机薄膜。若该薄膜为疏水性物质，它能使微小水滴聚集成大水珠。当水珠达到一定粒度时，会借助自身重力引起下滑，或通过外力如风吹、雨刷等方式除去水滴。但是小水滴的聚集或吹干、蒸发都需要一段时间，水滴会留在玻璃制品上，如棱镜般的影响成像。若该薄膜为亲水性物质(图 1-10)，水滴将扩展平铺，不会影响镜面成像，同时水层薄



对透光率的影响也大为减小。目前新型白清洁防雾玻璃都采用亲水性无机薄膜制备。

图1-10 亲水性玻璃制品表面

纳米 TiO_2 薄膜用途十分广泛，为此也开展了不少研究工作，包括制备方法的研究，纳米 TiO_2 薄膜形成机理的研究，纳米 TiO_2 薄膜特性和应用的研究等。但对纳米 TiO_2 薄膜的研究还存在着很多需要有待解决的问题，借助于本研究可以使纳米 TiO_2 薄膜的制备、形成机理及性质的研究达到一个新的高度和水平，同时，也可以为其它纳米材料的研究所借鉴，促进纳米材料的基础研究工作向更高层次发展。

研究与合理选择合宜的制备方法可以从理论上保证产品质量和性能，对工业化大规模生产具有重要的指导意义和现实意义。

综上所述，本课题的选择和方向十分有意义。

1.3.2 课题的主要内容

实验中采用浸渍提拉法在玻璃基片上成功制备出不同试剂比例下以及不同的浸渍提拉方式下制备的不同的纳米二氧化钛薄膜。首先以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为原料,无水乙醇为溶剂,盐酸作水解抑制剂,按摩尔比 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{HCl} = 1 : 3 : 15 : 0.2$ (体积分别为 17mL,0.15mL,44mL,0.3mL),得到不同的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶液。(另一组实验:其它条件不变,以 HNO_3 代替 HCl) 具体为将酸(用作抑制水解)缓慢加入水和醇的溶液中,得到溶液 B。将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和醇的混合溶液 A,缓慢加入 B 中,边加边搅拌约一个小时,得淡黄色、半透明溶胶。用温度计和水浴控温 33°C 下用磁力搅拌器搅拌约半小时,然后静置陈化 12 小时。将玻璃基片用丙酮清洗干净,然后烘干,把玻璃基片浸入溶液分别半分、一分钟和两次提拉,再以约 10 cm/min 的速度慢慢提拉,然后放进干燥箱 150°C 烘 10 min,最后在快速升温箱式电炉 550°C 处理 1 h。热处理的目的是提高薄膜的结合力,同时得到锐钛矿型 TiO_2 薄膜。

进而对样品质量进行显微镜观测分析，在此基础上，对质量良好的纳米二氧化钛薄膜进行 XRD 结构表征并对薄膜进行透光率测试。结果表明：制备成功的纳米二氧化钛薄膜的质量良好，在 550⁰C 热处理下薄膜为锐钛矿型。

整个课题的主要内容如下：

- (1) 反应溶液的配制；
- (2) TiO₂ 纳米薄膜的制备；
- (3) 不同方法、时间和浸渍条件下的 TiO₂ 薄膜的 XRD 结构、透光率性能的表现，总结出在什么条件下能够制备出较好的 TiO₂ 薄膜，以及 TiO₂ 薄膜在什么条件下能够发挥最佳的亲水效果。

第二章 实验材料和实验方法

2.1 实验设备和材料

2.1.1 实验设备

一、主要的实验设备及反应装置包括：

- (1) 快速退火炉 (RTP-600 北京七星技术发展公司)；
- (2) 精密电子天平(AB204-N Mettler-Toledo Group)
- (3) 电热恒温鼓风干燥箱 (GZX-9146 MBE 上海博迅实业有限公司)；
- (4) 超声波清洗器(DL-1803 上海之信仪器有限公司)
- (5) 控温磁力搅拌器 (85-2 型 金饰医疗仪器厂)；
- (6) 紫外可见分光光度计 (UV-200 型 日本日立公司)
- (7) D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪

2.1.2 实验材料

本课题中选用的实验原材料如下表 2.1 所示。

表 2.1 实验中所用原材料

药品名称	分子式	分子量	备注
钛酸四丁酯	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	340.36	含量 \geq 0.98
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.07	含量 \geq 0.99
盐酸	HCl	36.46	含量 \geq 0.99
硝酸	HNO_3	63.02	含量 \geq 0.99

2.2 TiO₂ 纳米薄膜的制备

2.2.1 TiO₂ 光催化超亲水性薄膜的研究现状

1972 年，日本科学家 A.Fujishima 和 K.Honda 在研究 n 型半导体 TiO₂ 电极上的时候，发现了 TiO₂ 电极对水有光电催化分解作用^[17]，同时开始了多相光催化材料研究的新的时代。七十年代，随着人类对能源的需求持续增大而引发的能源危机，科研人员在以太阳能转化以及利用光催化制氢的新能源项目中，还发现 TiO₂ 光催化材料能够有效的分解有害的有机物质，这不仅表明了 TiO₂ 材料新能

源的开发、改变能源结构及环保方面都具有良好的现实意义，并且作为光催化领域^[15]的材料进行重点和深入的研究的重要性。九十年代后，全人类都关注人与自然的可持续发展，由于经济发展而引发的环境问题日益严重而引发了人类发展的危机，迫使人们对环境问题给予足够的关注，研究和探索一系列用于环境治理和节能环保材料并研究的新技术和新方法^[16]，而光催化技术因其在污染治理上有良好的效果以及成本低廉而成为重点的研究项目，TiO₂光催化作为光催化的一种新技术进行全面的。1997年，两位科学家还在自然杂志上发表了TiO₂还具有光诱导超亲水性现象的文章^[17]，更加吸引了人们对TiO₂光催化材料的关注。在光催化过程中光催化剂是最重要的材料的关键材料，催化剂的催化效率和固定化是催化技术实用性的重点参考指标。因粉末状的TiO₂催化剂在使用过程中存在搅拌与回收困难的问题，而使得TiO₂超细粉体等为基础的光催化方法难以实现商业化，因此研究制备具有高活性的TiO₂光催化薄膜，并具有良好的超亲水特性的材料已成为研究的重点发展方向^[18]。

目前，具有防雾、自清洁功能的光催化超亲水性薄膜的实验研究主要有以下几个方面^[19-20]：通过掺杂金属或非金属离子、表面修复以及改性研究，寻求制备既具有较高的TiO₂光催化又具有良好的超亲水特性的薄膜的方法；详细研究各种制备TiO₂薄膜的工艺，通过改善试剂的配比、热处理温度、PH值、镀膜层数等制备条件、改变各种添加剂的成份及含量等工艺参数进一步研究对TiO₂薄膜的光催化及超亲水性能的影响；光催化超亲水性薄膜对可见光响应的研究，通过对复合材料的改性、敏化、二元复合等方法，使TiO₂薄膜的敏感波长向可见光波段红移，提高和改善TiO₂薄膜对可见光的利用率。

1995年日本TOTO实验室偶然发现，二氧化钛薄膜具有光诱导超亲水特性^[21]。他们发现如果制备二氧化钛薄膜过程中掺入适量的SiO₂溶胶，经紫外光照射后，明显提高了薄膜的超亲水特性。对二氧化钛薄膜这一新的发现在制备具有防雾、自清洁功能的TiO₂薄膜领域有着广泛的应用前景。

自清洁玻璃^[22]是一种本身具有自动清洁功能的玻璃。自清洁是一种玻璃本身能够自动延长新鲜和持久的光透过率等特性，进而使玻璃保持清洁如新的状态。所以，自清洁玻璃应该具备以下两种功能：首先，玻璃表面在阳光、雨水和空气等自然条件下，能够具有超亲水性，从而在雨水或自来水的冲刷下，使玻璃表面

的灰尘被水带走；其次，玻璃表面在阳光、雨水和空气等自然条件下，玻璃本身依然具有光催化能力吸附有机物，进而可以将玻璃表面上吸附的有机物分解为二氧化碳和水，这样可以便于被雨水或自来水带走。

1972年 A.Fujishima 和 K.Honda 在杂志上发表了关于在 TiO_2 电极上光分解水的论文，这标志着光催化自清洁的时代从此开始了，随后，不同领域的专家和学者以光化学的转化和合成为依据，进行了多项光催化的研究和开发，在如何提高光催化效率这一问题上，做了大量的工作，也为光催化自清洁这一研究做出了巨大的贡献。同时光催化消除和降解有机污染物质的研究也成为了其中最活跃的研究领域。后来专家学者们在玻璃上制备了以薄膜形式的 TiO_2 ，希望通过这种光触媒方法使玻璃具有自清洁的功能，但随后发现玻璃自清洁的要求仅仅是光催化作用，还需要其他因素。

2.2.2 TiO_2 薄膜的超亲水性原理

(1) 基本原理

通常情况下 TiO_2 薄膜表面与水之间有较大的接触角（即水滴的切线与薄膜表面的夹角），但经过紫外光照射后，水的接触角减少到 10 度以下，表现出良好的亲水性能。停止紫外光照后， TiO_2 薄膜表面超亲水性可维持数小时到几天左右。但是不久又恢复到照射前的较大的接触角。如果再经过紫外光照射，仍然可以显示出光诱导超亲水性。其原理是 TiO_2 薄膜在紫外光照射的条件下，二氧化钛表面带电子被激发到导带电子和空穴向二氧化钛表面迁移，电子与正四价的钛离子发生反应，空穴则与表面桥氧离子反应，分别形成正三价的钛离子和氧空位。与此同时，空气中的水解离子吸附在氧空位中转化为化学吸附水，化学吸附水可进一步吸附空气中的水分，形成物理吸附水层。

(2) 影响亲水性能的因素

国内外已经很多学者都详细的研究 TiO_2 薄膜亲水性的影响因素。L.sirghi 等人^[23]发现薄膜厚度是影响二氧化钛薄膜亲水性能的重要因素。他们通过射频磁控溅射方法制备了不同厚度的 TiO_2 亲水性薄膜，实验证明 TiO_2 薄膜厚度与薄膜亲水性的关系是具有一个理想值的，当 TiO_2 薄膜厚度大于这个厚度值时，亲水性能随厚度的变化很小。但是余家国^[24]等人认为 TiO_2 薄膜的厚度对其亲水性能的影响并不是很大。他们采用溶胶-凝胶法成功制备了 1~5 层的 TiO_2 亲水性薄膜

并测试薄膜表面与水滴之间的接触角，实验发现，随着 TiO_2 薄膜镀膜层数的增加，水滴的接触角均为 10° 左右，薄膜厚度对亲水性影响不是很大，这主要是由于不同层数的薄膜表面其性质相似的缘故。

2.2.3 工艺流程

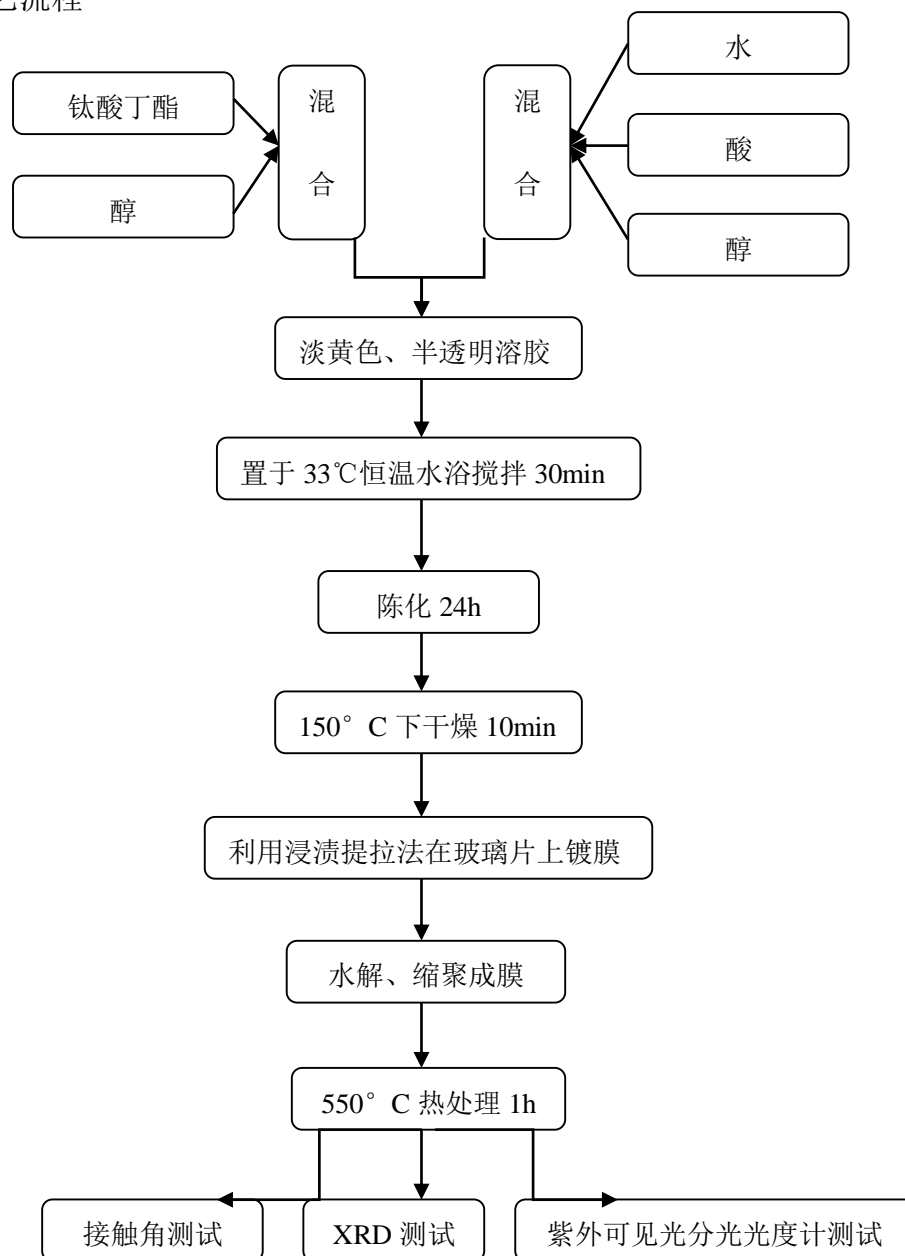


图 2.1 TiO_2 纳米制备流程

2.3 TiO_2 纳米薄膜性能测试和结构表征

2.3.1 接触角测试

接触角通过水滴直径计算得到。即利用一定量的针筒($1\ \mu\text{L}$)在玻璃表面上滴

落一定体积的水滴(实际测量得体积 1.0 μL), 用比例换算法计算测量水滴的直径, 然后通过立体几何中球冠的体积公式可以计算出水滴的接触角^[25]。

2.3.2 XRD 测试

X 射线晶体结构分析是 X 射线测试技术应用最广泛的一个方面, 即利用 X 射线衍射现象研究晶体结构, 以及研究影响晶体结构的各种因素。它主要研究晶体中原子的排列方式和原子面之间的距离。实验中制备的薄膜样品我们采用日本理学 D max/RB 型 X-Ray 衍射仪来进行结构表征。测试条件是: 2.2KW 铜靶, 扫描电压为 35KV, 工作电流为 25mA, 扫描速度为 5 %/min, 步宽为 0.02°; 2θ 范围为 10°~60°^[24-27]。

2.3.3 紫外可见光分光光度计测试

紫外可见分光光度法是根据物质分子对紫外及可见光谱区光辐射的吸收特征和吸收程度进行定性、定量的分析方法。实验中我们采用采用 UV-2102PCS 型 (尤尼柯仪器有限公司) 紫外-可见光分光光度计来测试透光率。

第三章 TiO₂ 纳米薄膜的性能研究及其结果讨论

3.1 实验过程

实验中采用浸渍提拉法在玻璃基片上成功制备出不同试剂比例下以及不同的浸渍提拉方式下制备的不同的纳米二氧化钛薄膜。首先以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为原料,无水乙醇为溶剂,盐酸作水解抑制剂,按一定摩尔比(另一组实验:以硝酸作催化剂)得到不同的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶液。将玻璃基片用丙酮清洗干净(基片的洁净程度是影响薄膜质量的重要因素之一,步骤如下:①依次采用蒸馏水,无水乙醇,丙酮超声清洗 20 min; ②用去离子水冲洗; ③烘干备用)然后烘干,把玻璃基片浸入溶液分别半分、一分钟和两次提拉,再以约 10 cm/min 的速度慢慢提拉,然后放进干燥箱 150℃烘 10 min,最后在快速升温箱式电炉 550℃处理 1 h,得到样品。

表 3.1 实验方案

参数 样品	催化剂	浸渍方式
1	HCl	1min
2	HCl	2min
3	HCl	2次提拉
4	HNO ₃	1min
5	HNO ₃	2min
6	HNO ₃	2次提拉

注: 设置 7 为普通玻璃样品, 作为参照。

TiO₂ 纳米薄膜的接触角通过用测量一定体积的水滴直径进行分析,在此基础上,对分布均匀取向良好的 TiO₂ 纳米薄膜利用 X 射线衍射仪(XRD)来表征其结构。因为 XRD 可以研究晶体中原子的排列方式和原子面之间的距离,进而确定晶体结构。最后进行 TiO₂ 纳米薄膜样品的紫外可见光分光光度计测试。

3.2 实验结果与讨论

3.2.1 接触角测试结果与讨论

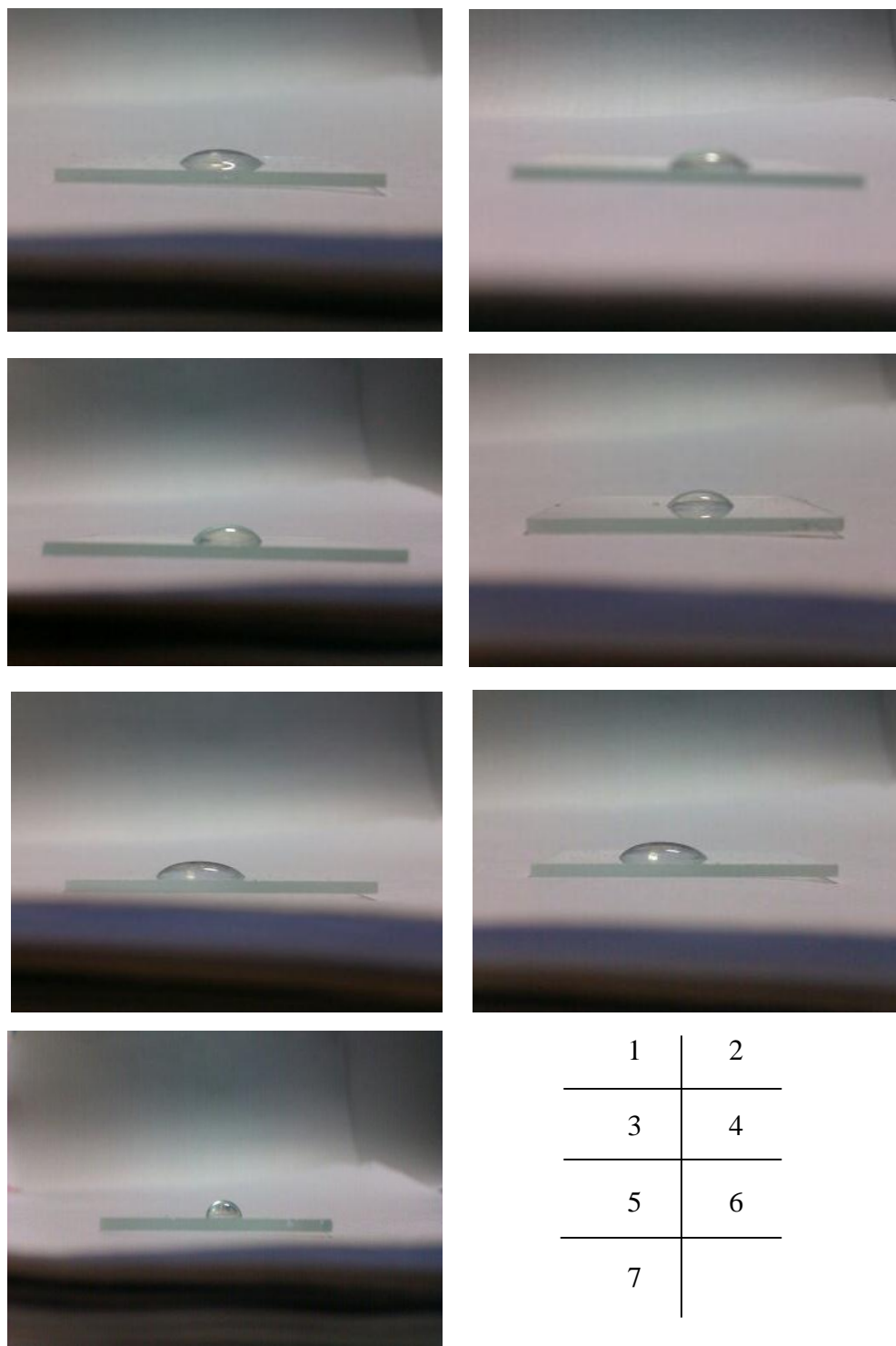


图 3.1 TiO₂ 纳米薄膜样品（以及普通玻璃基片样品）

由图可知，样品 1-3 之间和样品 4-6 之间差别不是很明显，所以在整体对样品分析时，重点对样品 3、4 继续做下面的实验。

由球冠体积公式：

$$V = \pi h(3r^3 + h^2)/6 \text{ 得}$$

$$h^3 + 3r^2 - \frac{6V}{\pi} = 0$$

解关于 h 的一元三次方程得

$$H = \frac{2\sqrt{\frac{a}{3}}}{\operatorname{tg}\left\{2\operatorname{arctg}\left[(\operatorname{tg}k)^{\frac{1}{3}}\right]\right\}}$$

其中

$$k = \frac{\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{4a^3}{27b^3}}}{2} \quad a = 3r^2; \quad b = -\frac{6V}{\pi}$$

(r 为水滴的直径, $r = d/2$)

所以

$$\theta = 2\operatorname{arctg}\left(\frac{2h}{d}\right)$$

当接触角很小时(即水滴直径较大, $h \ll d$), 可作如下近似,

$$V = \pi h(3r^2 + h^2) / 6 \approx \pi h r^2 / 2,$$

$$h = 2V / \pi r^2。$$

$$\operatorname{tg}(\theta / 2) = h / r \approx \theta / 2 \text{ 得}$$

$$\theta = 2h / r = 4V / (\pi r^3) = 32V / (\pi d^3)^{[28]}$$

由以上公式理论计算所得的接触角与实验(如图 3.1 和图 3.2)基本一致, 当 $d=3.0 \text{ mm}$ 时, 绝对误差为 0.9° ; 相对误差为 5% , 当 $d=4.0 \text{ mm}$ 时, 绝对误差为 0.7° 。相对误差为 3% , 而实际测得的水滴的最小直径为 3.7 mm , 绝大部分都大于 4 mm , 因此可以用公式简单地计算由直接计算出接触角, 在试验中, 采用该方法来测量接触角。

3.2.2 XRD 测试结果与讨论

图 3.2 为所有 TiO_2 纳米薄膜的 XRD 图。而图 3.3 显示了加入不同的酸而生成的 TiO_2 纳米薄膜的 XRD 图谱。利用 X-射线衍射 (XRD) 方法, 通过对样品衍射峰的位置和强度进行归一化后与标准粉末衍射 PDF 卡片 JCPDS 比较可获得样品的晶相, 从而实现样品的定性分析。

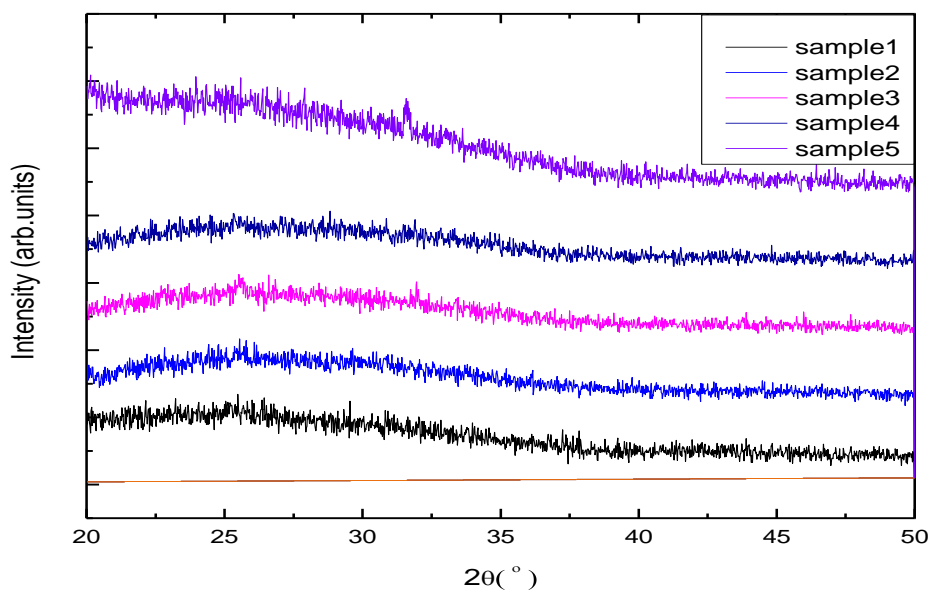


图 3.2 TiO₂ 纳米薄膜的 XRD 图(全部)

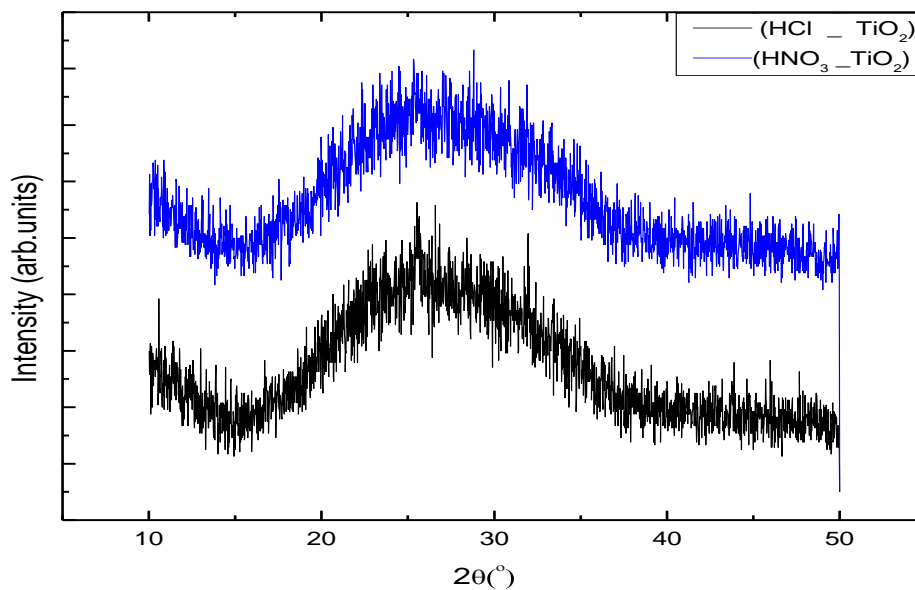


图 3.3 TiO₂ 纳米薄膜的 XRD 图(部分)

从图中可以看出，将所有样品的衍射图样与标准衍射图谱数据对比后，我们发现薄膜都是具有(101)方向 2θ 约为 25.3° 的衍射峰，为锐钛矿相 TiO₂，结晶较好。

由上可知，在 pH 值相等时，加入不同的酸对生成的 TiO₂ 纳米薄膜影响不大

3.2.3 紫外可见分光光度计测试结果与讨论

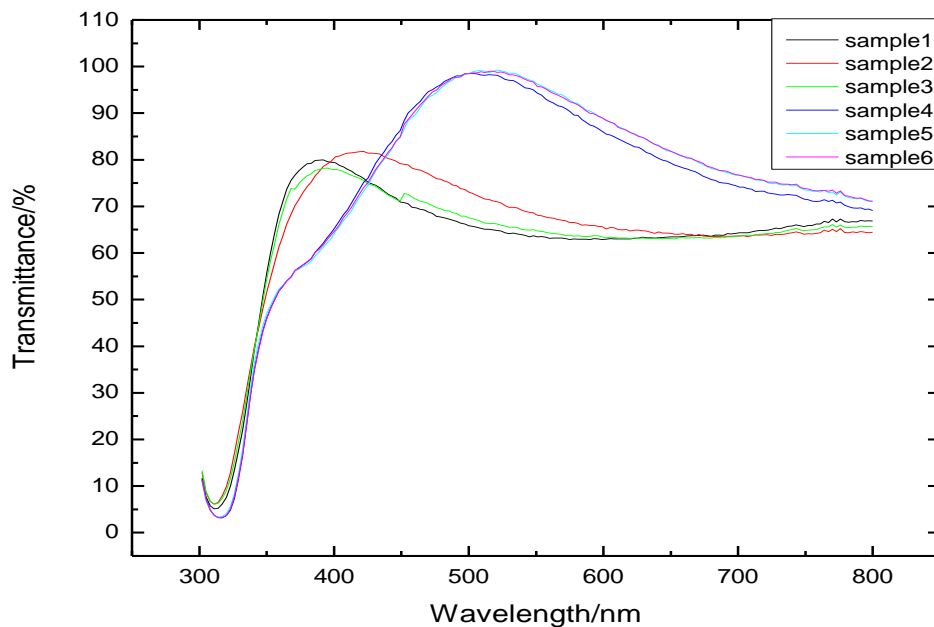


图 3.4 TiO₂ 纳米薄膜的透光率测试图（全部）

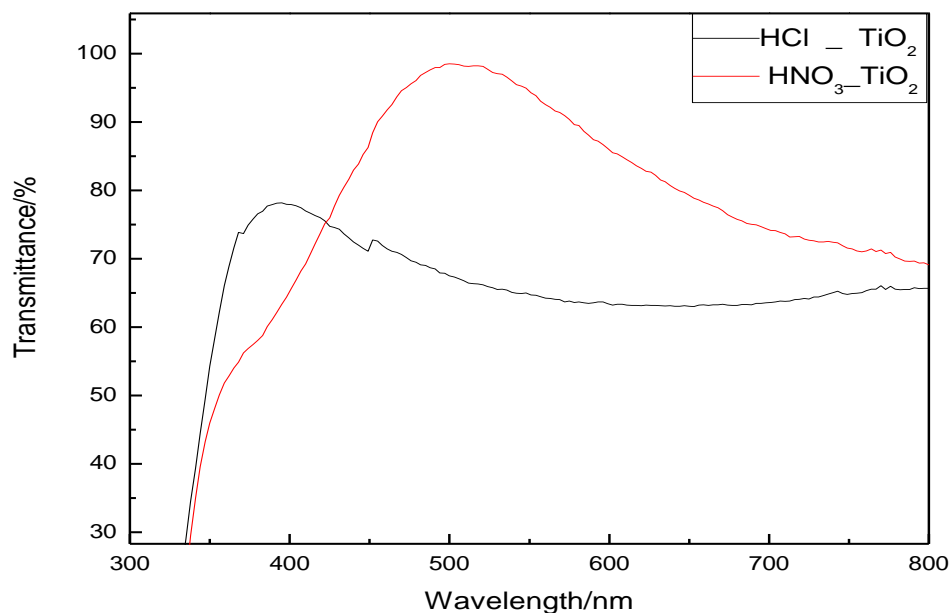


图 3.5 TiO₂ 纳米薄膜的透光率测试图（部分）

图3.4为所有TiO₂纳米薄膜的透光率测试图。而图3.5为加入不同的酸而生成

的TiO₂纳米薄膜的透射光谱。由图3.4可得, 样品在可见光区的400~800nm平均透射率均约在70%和80%以上, 其中加HNO₃生成的最高。在可见光波段和近红外区域, 影响TiO₂纳米薄膜透过率的因素包括自由载流子吸收、由于材料表面粗糙度造成的发射损失、材料中不均匀性和易热分解物造成的吸收、薄膜与衬底材料的界面状况和薄膜材料的厚度等。本实验中影响TiO₂纳米薄膜透射率的主要因素为自由载流子的浓度。pH值不同导致薄膜中自由电子增多, 使自由载流子浓度增大, 进而影响薄膜的透过率。

由图知, 加入HCl的透光率在约400nm波长时最高, 加入HNO₃的透光率在约520nm波长时最高。

3.3 本章小结

本文首先通过浸渍提拉法在玻璃基片上成功制备出不同的纳米二氧化钛薄膜。进而对样品质量进行接触角观测分析, 用比例换算法计算测量水滴的直径, 进一步算出其接触角。在此基础上, 对质量良好的纳米二氧化钛薄膜进行 XRD 结构表征并对薄膜进行紫外可见光分光光度计测试。结果表明: 制备成功的纳米二氧化钛薄膜的质量良好, 在 550°C 热处理下薄膜为锐钛矿型。综合考虑, 本实验确定每 15molC₂H₅OH 溶液最佳的 HCl 投入量为 0.3mol ; 每 15molC₂H₅OH 溶液最佳的 Ti(OC₄H₉)₄ 投入量为 1mol。

第四章 工作总结与展望

4.1 论文总结

本文采用浸渍提拉法成功制备了纳米二氧化钛薄膜样品。首先对样品进行接触角分析测试；之后对测试成功的纳米管样品的 XRD 分析、透光率特性表征分析，分析各个影响因素。主要的结论如下：

(1) 制备成功的纳米二氧化钛薄膜的质量良好，在 550°C 热处理下薄膜为锐钛矿型。本实验确定每 15molC₂H₅OH 溶液最佳的 HCl 投入量为 0.3mol；每 15molC₂H₅OH 溶液最佳的 Ti(OC₄H₉)₄ 投入量为 1mol。

(2) 接触角的测试结果表明，在实际测得的水滴的最小直径为 3.7 mm，绝大部分都大于 4 mm，相对误差小于 3%因此可以用公式简单地计算由直接计算出接触角在 15° 左右。亲水效果，主要与 pH 值、表面粗糙度、和热处理等因素关联较大。

(3) XRD 测试结果表明，将所有样品的衍射图样与标准衍射图谱数据对比后，通过对样品的定性分析，我们发现薄膜都是具有(101)方向 2θ 大约为 25.3° 的衍射峰，为锐钛矿相 TiO₂，结晶较好。

(4) 紫外可见分光光度计测试结果表明：影响TiO₂纳米薄膜透射率的主要因素为自由载流子的浓度。pH值不同导致薄膜中自由电子增多,使自由载流子浓度增大,进而影响薄膜的透过率。

4.2 工作展望

纳米 TiO₂ 薄膜的开发、应用已经引起了全世界的高度重视.应该说目前纳米 TiO₂ 的制备方法是百花齐放，技术日趋成熟。目前国内外的研究人员已经发展了多种方法制备出各种形态的纳米 TiO₂ 薄膜产品。就我国研究现状而言，虽已取得了很大的发展，与国外相比还有一定的差距，还需要我们进一步地研究和探索。

目前，纳米 TiO₂ 薄膜的应用研究不如制备技术研究广泛和深入，这也说明今后纳米 TiO₂ 薄膜的应用研究领域还有待进一步开拓；如何充分发挥纳米 TiO₂ 薄膜的市场开发价值，还有待深入探究，这其中的关键是寻找纳米 TiO₂ 薄膜与传统领域相容的开发和利用；加强纳米 TiO₂ 薄膜与其他纳米材料的复合添加及

相关技术的研究。

就目前而言,纳米 TiO_2 薄膜的开发、应用还存在以下问题:

①薄膜超亲水性的光敏化机理方面的研究需要加强;

②对纳米 TiO_2 的工艺制备的研究还不够,已取得的成果大都停留在实验室和小规模生产阶段,对生产规模扩大时将会涉及的问题目前研究很少。实际应用研究,即根据实际需要开发出能够在不同底物上制备出具有良好的粘附强度、优异性能和在可见光激发下也能诱导亲水的功能薄膜技术有待突破;

③薄膜制备过程的影响和后期处理的影响,目前研究表明:光照时间和强度、光源种类、晶面和晶体形态、环境气氛、表面粗糙度、pH 值和热处理等都会影响到 TiO_2 薄膜的微结构,从而影响其亲水性。

综述可见,随着研究的深入,纳米 TiO_2 薄膜的制备技术将会得到新的突破,从而展示出更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] R. Fretwell, P. Douglas, J. Photochem et al. Chemi[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 7(143):229-240.
- [2] M.A. Franco, J.M. Thomas, R.D. Shannon. Crystallographic shear structures derived from CrO_2 : An electron microscopic study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1974, 9(3):261-266.
- [3] L.Q. Jing, X.J. Sun, Review of surface photovoltage spectra of nanosized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 9(79):133-151.
- [4] Antonio Tricoli, Marco Righettoni, and Sotiris E. Pratsinis. Anti-Fogging Nanofibrous SiO_2 and Nanostructured SiO_2 - TiO_2 Films Made by Rapid Flame Deposition and In Situ Annealing. [J] Langmuir Article, 2009, 25(21), 12578–12584.
- [5] 朱迪, 郑毅, 张霞等. 水热法在不同衬底下制备纳米 ZnO 材料[J]. 武汉大学学报(理学版), 2009, 5(02):138-151.
- [6] 马正先, 张宁, 闫平科. 溶液一步法制备氧化锌纳米棒[J]. 矿产综合应用, 2010, 7(01):112-132.
- [7] M. S. El-Shall, W. Slack, W. Vann, et al. Synthesis of Nanoscale Metal Oxide Particles Using Laser vaporization/Condensation in a Diffusion Cloud Chamber[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98 (12) :3067-3070 .
- [8] Trou Komatsu. Anti-fog Element[P]. United States Patent 5854708, dec. 29, 1998.
- [9] Mako to Hayakawa. Method for Photocatabritically Rende A Surface of A Substrate Super - hydrophilic, A Substrate with Superhydrophilic Photocatalytic Surface, And Method of Making[P]. United States Patent 6013372, Jan. 11, 2000
- [10] William L. Tonar. Electrochromic Device Having A Self-cleaning Hydrophilic Coating [P]. United States Patent Application Publication US2001 / 00210066 A1, sep. 3, 2001.
- [11] 于向阳. TiO_2 薄膜的光催化活性和超亲水性能[J]. 玻璃与搪瓷, 2001, 29(3): 39~42.
- [12] Toru Komatsu . Vehicle Mirror[P]. United States Patent 5594585, Jan. 14, 1997.
- [13] Koichi Takahama. Method of Forming Hydrophilic Inorganic Coating Film And inorganic Coating Composition[P]. United States Patent Application Publication US2001 / 008696 A1, Jul. 13, 2001.
- [14] Fujishima A, Honda. Electrochemical Hypothese of water at a semiconductor electrode [J].

- Nature,1972,9(238):37-38.
- [15]K Devriendt,H,Poelman.,The V₂O₅/TiO₂ model catalyst structure:XPD study and single scattering cluster simulations[J].Surface and Interface Analysis ,2000,29(2):139-144.
- [16]Habib M,Ahsam,Glueck David.The electrochromic properties of chemically deposited tungsten Oxide films[J].Solar Energy Materials,1989,9(18):127-141.
- [17]Wang.R,Hashimoto.K,Fujishima,A, et al.,KitamuraA. Light-induced amphoteric surfaces[J].Nature 1997,5(388):431-432.
- [18]沈毅,张青龙.纳米 TiO₂ 光催化材料研究新进展[J].矿业研究与开发,2006,26(4):39-43.
- [19]MaraD,Hernandez-Alonso,IsabelTejedor-Tejedor et al..Anderson.Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings:Influence of phase composition on photocatalytic activity[J].Thin Solid Films 2006,21(502):125-131.
- [20]张长远,何斌,张金龙.二氧化钛功能薄膜研究发展与应用[J].感光科学与光化学, 2004, 22(1):66-77.
- [21]李玲,周永文.自清洁玻璃制备工艺研究[J].全国性建材科技期刊,2005,8(1):4-7.
- [22]Rong Wang,Kazuhito Hashimoto.Photogeneration of Highly Amphoteric TiO₂ Surfaces [J]. Advanced Materials,1998,9(10):135-138.
- [23]L.Sirghi,Y.Hatanaka.Hydrophilicity of Amorphous TiO₂ Ultra-thin Films[J]. Surface. Science ,2003,13(530):323-327.
- [24]余家国,赵修建.多孔 TiO₂ 薄膜光催化剂的研制及其催化性能[J].催化学报, 2007,9(324):553-557.
- [25]Huang Yun, Frank N Jones. Progress in Coatings[J]. Advanced Materials, 1996,8(28): 131.
- [26]M.Addamo,V.Augugliaro,A.D.Paola et al.,M.Schiavello.Preparation,characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO₂ catalysts[J]. J.Phys.Chem.B, 2004, 108(10):3303-3310.
- [27]楼白杨, 罗康淳, 徐斌等.亲水性丙烯酸玻璃防雾膜的制备及其性[J].2008,37(2):252-25