

# 超亲水性 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒阵列结构的制备与性能研究

马海敏 洪亮 尹伊 许坚 叶辉†

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 300127)

(2010年12月14日收到; 2010年12月29日收到修改稿)

用分子自组装的方法在玻璃衬底上分别制备了  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层和  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合纳米颗粒阵列结构. 其中,  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒层用旋涂法制备, 得到密排阵列结构, 而  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层则用浸渍提拉法制备. 文章分析了  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层和  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合纳米颗粒阵列结构的理论粗糙度, 并通过扫描电子显微镜研究了它们的微观结构, 用接触角测试仪测定了其紫外光照前后的水接触角变化, 并结合分光光度计分析和研究了其光催化降解有机物的能力. 实验结果表明: 在紫外光照后,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层和  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  双层颗粒阵列结构均呈现出超亲水性, 其接触角接近  $0^\circ$ , 但避光保存一段时间后, 它们的接触角都有所增大, 直至到一个较稳定的接触角;  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合纳米颗粒阵列结构的亲水性优于纳米  $\text{TiO}_2$  单层;  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  双层颗粒的光催化降解有机物的能力也明显优于  $\text{TiO}_2$  颗粒单层.

**关键词:** 自清洁, 表面粗糙度, 光催化, 分子自组装

**PACS:** 81.07.-b, 81.16.Dn, 81.70.-q

## 1. 引言

纳米  $\text{TiO}_2$  光催化材料是近年来世界各国科学家的热门研究课题, 其中, 纳米  $\text{TiO}_2$  自清洁玻璃更是以其特有的超亲水性能和光催化性能引起了人们极大的兴趣. 锐钛矿纳米  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度是 3.2 eV, 在紫外光照射下有很强的光催化性能, 几乎能分解吸附在其表面所有有机物, 具有生物降解无可比拟的快速、无选择性、稳定、降解完全、无需消耗能源(可利用太阳光)、无毒、价廉、无二次污染、可长期使用等优点<sup>[1,2]</sup>. 另外, 锐钛矿纳米  $\text{TiO}_2$  还具有优良的超亲水性能<sup>[3,4]</sup>, 可做防雾玻璃、汽车后视镜、汽车挡风玻璃等. 通常情况下,  $\text{TiO}_2$  表面与水的接触角为  $72^\circ$ <sup>[5]</sup>, 经紫外光照射后, 其接触角降低至  $5^\circ$  以下, 甚至可达  $0^\circ$ <sup>[6]</sup>, 水滴可完全浸润表面, 即使空气中的水分或蒸汽凝结, 或淋上雨水, 在表面附着的水滴也会迅速扩散成均匀的水膜, 不会形成影响视线的水滴, 可维持高度的透明性; 停止光照后, 表面超亲水性可维持数小时到 1 周左右, 慢慢恢复到照射前的状态, 再用紫外光照射, 又可

表现为超亲水性<sup>[7]</sup>. 即采用间歇紫外光照射就可使表面始终保持超亲水状态.

对于同种材料, 其表面水接触角的大小与材料的粗糙度有关, 对于亲水性材料, 粗糙度越大接触角就越小, 材料表面就越亲水, 自清洁效果就越好<sup>[8,9]</sup>. 目前, 市面上自清洁玻璃表面上镀制的  $\text{TiO}_2$  层基本都未经过粗化处理, 因此为了得到尽可能小的接触角, 可以用  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒阵列取代  $\text{TiO}_2$  薄膜层, 进一步提高自清洁效果; 而在  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒阵列上制备  $\text{TiO}_2$  颗粒层可使器件表面进一步粗化, 得到近乎为零的表面接触角<sup>[10,11]</sup>, 例如 Allaine 等人用化学气相沉积的方法制备了多孔  $\text{SiO}_2$  上均匀分布的  $\text{TiO}_2$  的颗粒层<sup>[12]</sup>, Lee 等人利用静电自组装<sup>[13]</sup>的原理采用提拉法制备  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  双层颗粒阵列结构<sup>[14,15]</sup>, 其得到的  $\text{SiO}_2$  颗粒为单层非密排结构. 目前, 未见有关于用旋涂法制备  $\text{SiO}_2$  颗粒层并用静电自组装法制备  $\text{TiO}_2$  颗粒层这样的旋涂法与提拉法结合制备双层粗糙度的报道. 本文以单分散  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒水溶液为基础, 分别用旋涂法和提拉法制备  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层, 得到了  $\text{SiO}_2$ -

† 通讯联系人. E-mail: huiye@zju.edu.cn

TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的超亲水性自清洁薄膜,与用静电自组装方法得到 SiO<sub>2</sub> 颗粒层相比,本文用的旋涂法更易得到密排结构,从而利于 SiO<sub>2</sub> 颗粒层上的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层的制备.

## 2. 实验原理和器件制备

TiO<sub>2</sub> 材料具有光催化特性的原理是由于 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 3.2 eV, 当其受到波长小于其激发光波长( $\lambda_{\text{TiO}_2} = 390 \text{ nm}$ ) 的紫外光照射后会产生强还原性的导带电子和强氧化性的价带空穴,电子与空气中的 O<sub>2</sub> 反应生成氧负离子(O<sub>2</sub><sup>-</sup>),空穴与表面吸附的 H<sub>2</sub>O 或 OH<sup>-</sup> 反应形成具有强氧化性的氢氧自由基( $\cdot\text{OH}$ ),氢氧自由基的反应能是 402.8 MJ/mol, 高于有机物中各类化学键能(如 H—O (111 MJ/mol), C—H (99 MJ/mol), N—H (93 MJ/mol), C—O (84 MJ/mol), C—C (83 MJ/mol), C—N (73 MJ/mol)), 因而能完全分解 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的各类有机物,最终生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[2]</sup>.

同时, TiO<sub>2</sub> 还具有光诱导亲水性的特性. TiO<sub>2</sub> 薄膜表面被紫外光照射会激发出电子空穴对,电子空穴对与表面 TiO<sub>2</sub> 晶体自身发生反应,电子与 Ti<sup>4+</sup> 反应生成 Ti<sup>3+</sup>,空穴与 O<sup>2-</sup> 反应生成 O<sub>2</sub> 和氧空穴. 一方面, Ti<sup>3+</sup> 极不稳定,迅速被空气中的 O<sub>2</sub> 氧化;另一方面,氧空穴和空气中的 H<sub>2</sub>O 结合,形成化学吸附水层( $\cdot\text{OH}$ ),这就是 TiO<sub>2</sub> 表面在紫外光的照射下产生亲水性的根源所在<sup>[16]</sup>.

另外,表面粗糙度也极大地影响接触角的大小. 粗糙度与水接触角之间的关系由 Wenzel 方程<sup>[17,18]</sup>给出

$$\cos\theta_a = r\cos\theta, \quad (1)$$

其中,  $\theta_a$  是表观接触角,  $r$  是薄膜表面的粗糙度(即实际表面面积与投影面积的比值),  $\theta$  是光滑无粗糙材料表面的本征接触角. 可见,当  $\theta < 90^\circ$  时,粗糙度  $r$  越大,接触角就越小. 而当  $r \geq 1/\cos\theta$ , 接触角  $\theta = 0^\circ$ , 可见,只要粗糙度足够大,  $\theta < 90^\circ$  时  $\theta_a$  可以接近零. 未经光照时,理想的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的水接触角为  $72^\circ$ , 因此,增大 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的粗糙度能减小 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的水接触角,增大亲水性.

图 1 为 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的结构示意图及其粗糙度关系图. 假设两种颗粒均为球形,如图 1(a), (b) 所示,若纳米球颗粒为密排结构,那么每个小球周围与其相邻的小球

的个数为 6, 其最大能达到的粗糙度  $r = \pi/\sqrt{3} \approx 1.81$ . 如图 1(c) 衬底上的大球代表 SiO<sub>2</sub> 颗粒,其上的小球为 TiO<sub>2</sub> 颗粒,在一个 SiO<sub>2</sub> 大球上紧密排列多个 TiO<sub>2</sub> 小球. 由相邻小球的球心连成的许多个小三角形围成了包络大球的多面体,每个小三角形对大球圆心所张的立体角为  $dS/R^2$  ( $dS$  为由相邻三个小球的球心围成的小三角形的面积,大球的半径为  $R_1$ ,小球的半径为  $R_2$ ,大球半径和小球半径的和为  $R$ ), 所以由小球的球心围成的小三角形共有  $4\pi R^2/dS$  个. 近似认为任一个小球与其周围相邻的小球在同一平面上,那么,每个小球有 6 个相邻的小球,因此,每个小球球心占 1/2 个小三角形,那么包络大球的小球的个数也即小球球心的个数为  $2\pi R^2/dS$ .

由于本实验中所用的 SiO<sub>2</sub> 颗粒的平均粒径为 382 nm, TiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径为  $\leq 75 \text{ nm}$ , 则图 1(c) 中 SiO<sub>2</sub> 大球颗粒半径取  $R_1 = 191 \text{ nm}$ , TiO<sub>2</sub> 小球颗粒的半径取为  $R_2 = 25 \text{ nm}$ . 经计算得,图 1 中 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层的粗糙度  $r \leq 1.81$ , 一个  $R_1 = 191 \text{ nm}$  半球上近似可密排 135 个小球,其双层结构的粗糙度  $r = 4.2255$ , 而根据 Wenzel 方程,取理想的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的水接触角为  $72^\circ$ , 当  $r > 3.236$  时,表观接触角  $\theta_a = 0^\circ$ , 所以,本实验所设计的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构理论上能使接触角为  $0^\circ$ .

图 1(d) 为 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的粗糙度与 SiO<sub>2</sub> 大球颗粒上排列的 TiO<sub>2</sub> 小球颗粒个数的关系曲线. 作为对比,图 1(d) 中用虚线绘出了单层密排颗粒的粗糙度. 显然,理论上,双层粗糙结构比单层粗糙结构有获得更大粗糙度的潜力,只要平均每个 SiO<sub>2</sub> 球上 TiO<sub>2</sub> 个数大于 58 个,那么 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的粗糙度就大于密排 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层,从而使得 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的水接触角小于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层,即 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的亲水性优于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层.

以上是理想化的理论模型. 实际上,实验制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层并没有均匀地排布在 SiO<sub>2</sub> 纳米球表面;未经处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒本身是无定形态,不具备光催化性能,因此需要将制备的单层 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层纳米颗粒进行退火处理,使 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒由无定形态结晶为锐钛矿晶体,才具有优越的光催化性能<sup>[19,20]</sup>. 实际的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层是由多晶颗粒构成的粗糙多孔的薄膜层.

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的制备过程如图 2

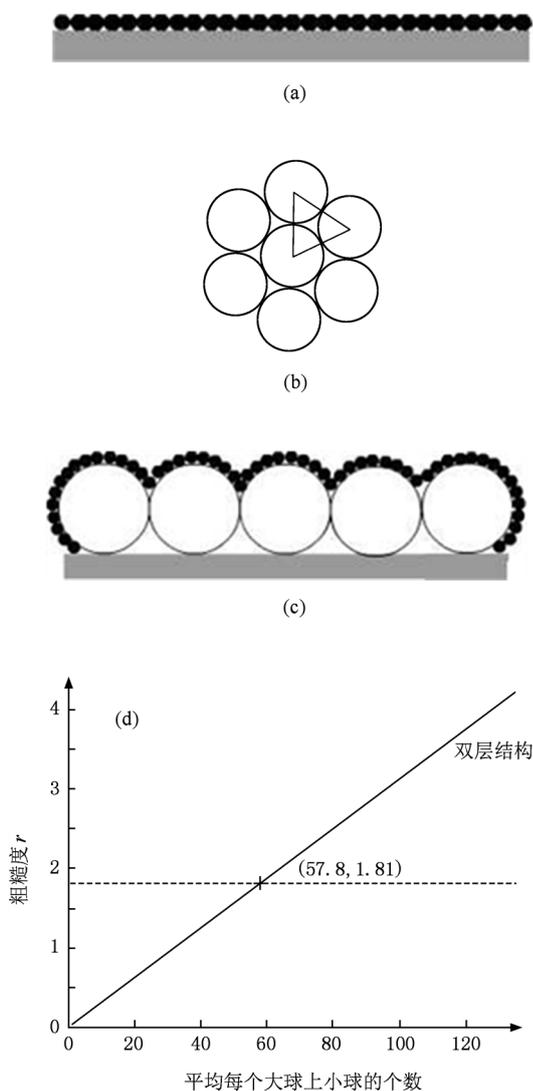


图1  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层和复合纳米颗粒阵列结构示意图 (a)  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层; (b)  $\text{TiO}_2$  单层密排颗粒俯视图; (c)  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  双层颗粒阵列结构; (d)  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  双层颗粒阵列结构的粗糙度与  $\text{SiO}_2$  上  $\text{TiO}_2$  小球个数的关系 (虚线为颗粒单层密排的粗糙度)

(a)所示. 实验开始前需要对基片进行清洗. 将基片(本实验选用普通载玻片)放入丙酮溶液中超声震荡 15 min 后用大量去离子水冲洗;再将玻璃衬底放入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (7:3V/V) 溶液中, 120 °C 下煮沸,直到水分完全蒸发完毕;最后用大量去离子水冲洗后用  $\text{N}_2$  吹干<sup>[10]</sup>.

实验首先用甩胶机(美国 MYCRO 公司型号为 WS-400Bz-6NPP-LITE 的高精度匀胶旋涂仪)在清洗好的玻璃基片上旋涂法制备了密排  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒阵列层(单分散颗粒用 Stöber 法制备<sup>[21]</sup>), 工艺如下:用甩胶 (spin-coating) 法将单分散颗粒均匀地涂

在基片上,第一步转速为 250 r/min,时间为 30 s,目的是得到单层密排的  $\text{SiO}_2$  颗粒阵列;第二步转速为 1000 r/min,时间为 20 s,目的是除去  $\text{SiO}_2$  颗粒溶胶的溶剂. 然后将样品置于快速热处理装置 (RTP) 中,500 °C 加热 600 s,目的是除去单分散颗粒中的有机溶剂,以免影响器件最后的亲水性,同时也增强  $\text{SiO}_2$  颗粒与玻璃衬底的结合度.

第二步是采用静电自组装法在清洗好的另一片玻璃衬底上和第一步制备的  $\text{SiO}_2$  颗粒层上制备  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层. PDDA (poly diallyldimethylammonium chloride) 是聚阳离子溶液, PSS (poly styrene sulfonic acid sodium salt) 聚阴离子溶液. 本实验 PDDA (Aldrich, medium MW, 20wt%) 未经稀释直接使用,配制 4 mg/ml 的 PSS (MW70,000, Alfa Aesar) 和 10 mg/ml 的粒径 < 75 nm 的  $\text{TiO}_2$  溶胶 (Aldrich, 10wt% dispersion in water),并用稀 HCl 和氨水调节 PDDA, PSS 及  $\text{TiO}_2$  溶胶的 pH 分别调至 9, 1.5 和 1.5<sup>[7]</sup>. 根据静电自组装的原理,首先将玻璃衬底浸入聚阳离子溶液 PDDA 中,使玻璃表面带上正电荷,10 min 后以 160 mm/min 的速度提拉,并用大量去离子水冲洗;随后将其浸入聚阴离子溶液 PSS 中,使其表面带上负电荷,10 min 后以 160 mm/min 的速度提拉,并用大量去离子水冲洗;最后将其浸入  $\text{TiO}_2$  溶胶中,10 min 后以 160 mm/min 的速度提拉,并用大量去离子水冲洗. 第一步得到的含  $\text{SiO}_2$  颗粒层的样品也作同样处理,得到  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  双层颗粒阵列结构. 将两块样品放入 RTP 中,在 350 °C 热处理 600 s,目的是除去 PDDA 层和 PSS 层并使  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒由无定形态结晶为锐钛矿态.

### 3. 结果与讨论

实验所制备样品的扫描电镜照片如图 2 所示. 可以看出,  $\text{SiO}_2$  颗粒粒径均匀且在大面积范围内单层有序密排,  $\text{TiO}_2$  颗粒则构成非密排的多晶颗粒层,呈疏松多孔的结构.

样品在紫外光照前随避光保存时间变化的水接触角变化情况如图 3 所示,测试仪器为接触角测试仪 (DropMeter A-100P). 由图 3 (e) 可以看出,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  双层颗粒阵列结构的超亲水性能优于  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒单层的超亲水性能. 由图 3 (a), (b) 可以看出,新制备好的样品,尽管未经紫外光照,其

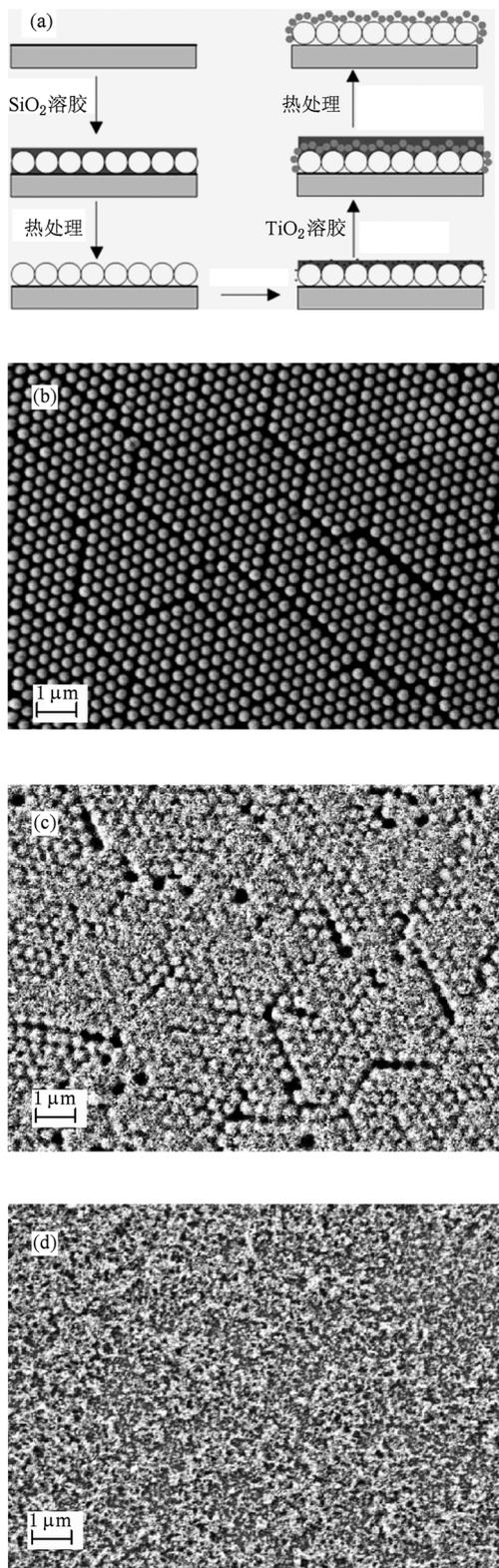


图2 样品的制备过程及其扫描电镜照片 (a)样品的制备过程;(b)SiO<sub>2</sub> 单层密排颗粒;(c)SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合纳米颗粒阵列结构;(d)TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层

接触角均接近为 0°,这可能是由制备样品过程中不

可避免地受光照影响造成的. 将样品避光保存一段时间后, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的接触角相对于样品新制备时有所增大, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层的接触角在 10°左右, 而 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的接触角在 3.3°; 将样品避光保存 56 天后, 接触角为 43°, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的接触角为 39°; 继续将样品避光保存至 67 天后, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层接触角为 61°, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的接触角与避光保存 56 天时相同; 继续将样品避光保存至 70 天后, 其接触角与避光保存 63 天时相同, 已不发生变化. 因此, 认为仅由粗糙度因素而非光照因素造成的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的接触角为分别为 61°和 39°.

若理想的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的水接触角为 72°, 那么, 根据 Wenzel 方程, TiO<sub>2</sub> 单层颗粒阵列的粗糙度  $r = 1.57$ , SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的粗糙度  $r = 2.52$ , 双层颗粒结构的粗糙度约为单层结构粗糙度的 1.6 倍. 图 4 为根据实验结果计算得到的 TiO<sub>2</sub> 颗粒层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的粗糙度. 如图 4 所示, TiO<sub>2</sub> 单层颗粒阵列的粗糙度  $r = 1.57$ , 小于最大能达到的粗糙度  $r_{\max} = 1.81$ , 这是因为 TiO<sub>2</sub> 颗粒层为非密排结构, 而且 TiO<sub>2</sub> 颗粒并非理想的均匀排列, 有颗粒团聚等现象; SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的粗糙度  $r = 2.52$ , (那么 SiO<sub>2</sub> 大球上 TiO<sub>2</sub> 小球的个数为 80.5, 在图 4 中已用黑点标出), 小于最大能达到的粗糙度, 也是因为 TiO<sub>2</sub> 颗粒在 SiO<sub>2</sub> 颗粒层上并非是理想的均匀密排且有颗粒团聚的现象. 避光保存 70 天后, 采用波长为 365 nm、功率为 125 W 的紫外光照射样品 10 min 后, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的水接触角又恢复至 0°, 已无法测量. 这也验证了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的超亲水性是光诱导超亲水性, 已经不能用 Wenzel 方程解释. 另外, 由于测接触角过程中, 样品暴露在空气中对样品造成的污染也有可能影响接触角的大小.

最后, 本实验用甲基红的酒精饱和溶液来验证其光催化性. 首先将甲基红的酒精饱和溶液涂覆在所制备的样品上. 实验中所用的紫外光波长为 365 nm, 功率为 125 W. 另外, 作为对比, 我们还测量了直接涂覆在玻璃基片上的甲基红在紫外光下的分解特性. 图 5(a), (b), (c) 分别为涂有甲基红的玻璃基片、TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵

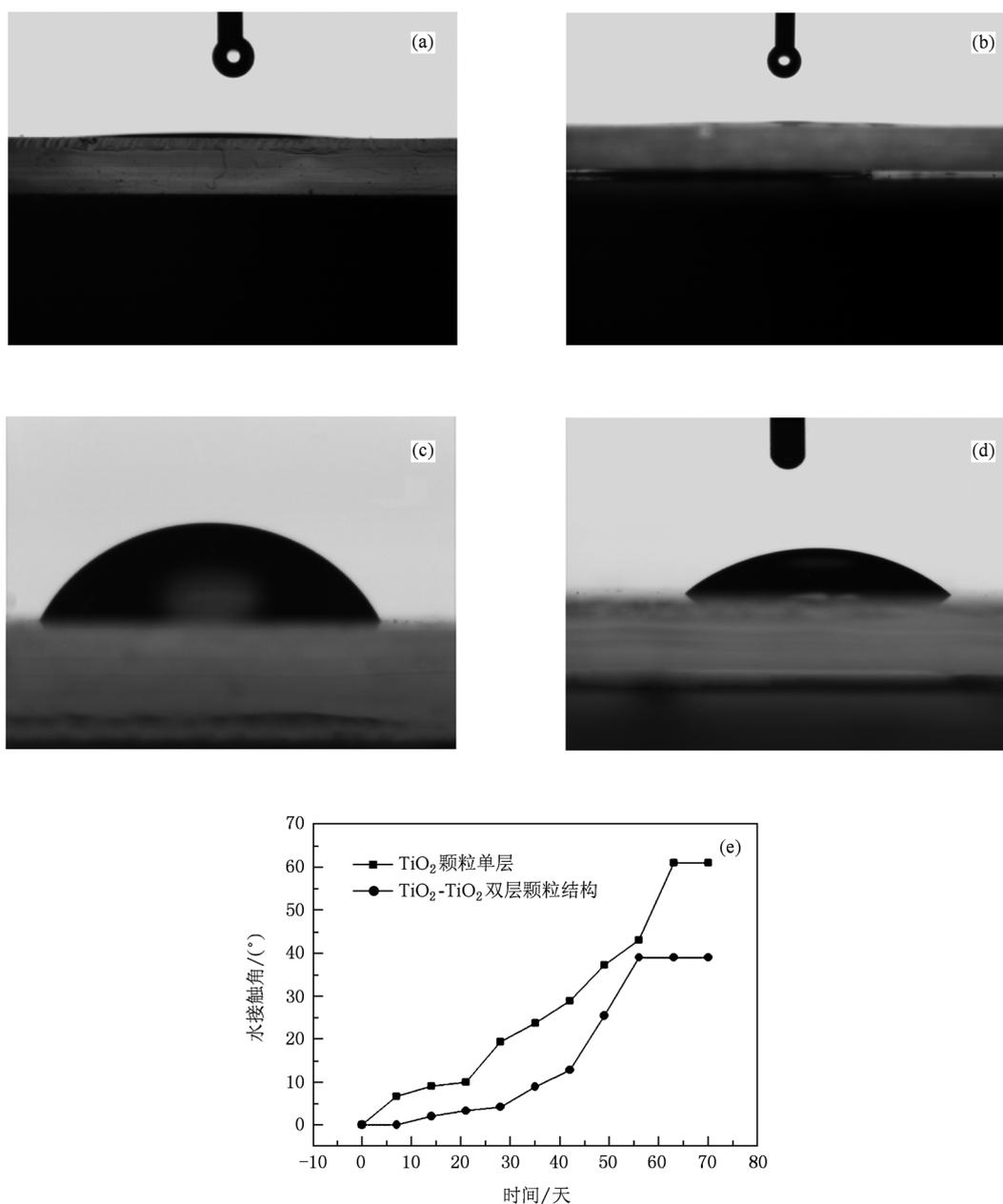


图3 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构在紫外光照前水接触角测试图 (a) 新制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层; (b) 新制备的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构; (c) TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层保存 70 天后; (d) SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构避光保存 70 天后; (e) 紫外光照前, 样品随避光保存时间变化的水接触角变化情况

列结构的吸收谱随紫外光照时间的变化. 由图可见, 其吸收峰在 450—500 nm 之间. 随着紫外光照时间的增加, 玻璃基片、TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层及 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构对可见光的吸收逐渐减弱, 其中玻璃基片上吸收峰的减弱速率要明显慢于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构. 在 9 h 后, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层

颗粒阵列结构的吸收峰基本消失, 可以认为甲基红基本分解完毕. 图 3(d) 为 500 nm 处样品吸收率随时间变化的归一化曲线, 可以看出 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构对有机物的降解特性明显优于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层, 这是由于 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的粗糙度较高, 与甲基红的有效接触面积较大造成的, 这从实验上也验证了我们先前的理论推测.

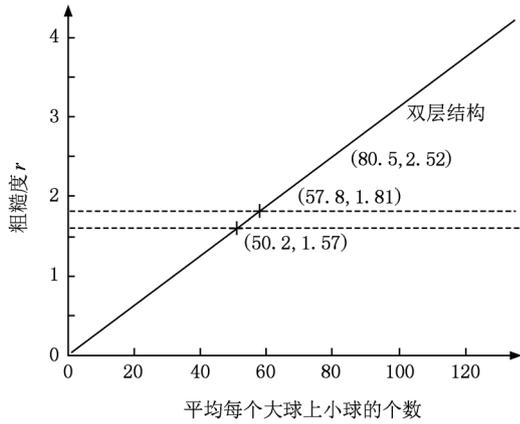


图4 根据实验结果计算得到的粗糙度

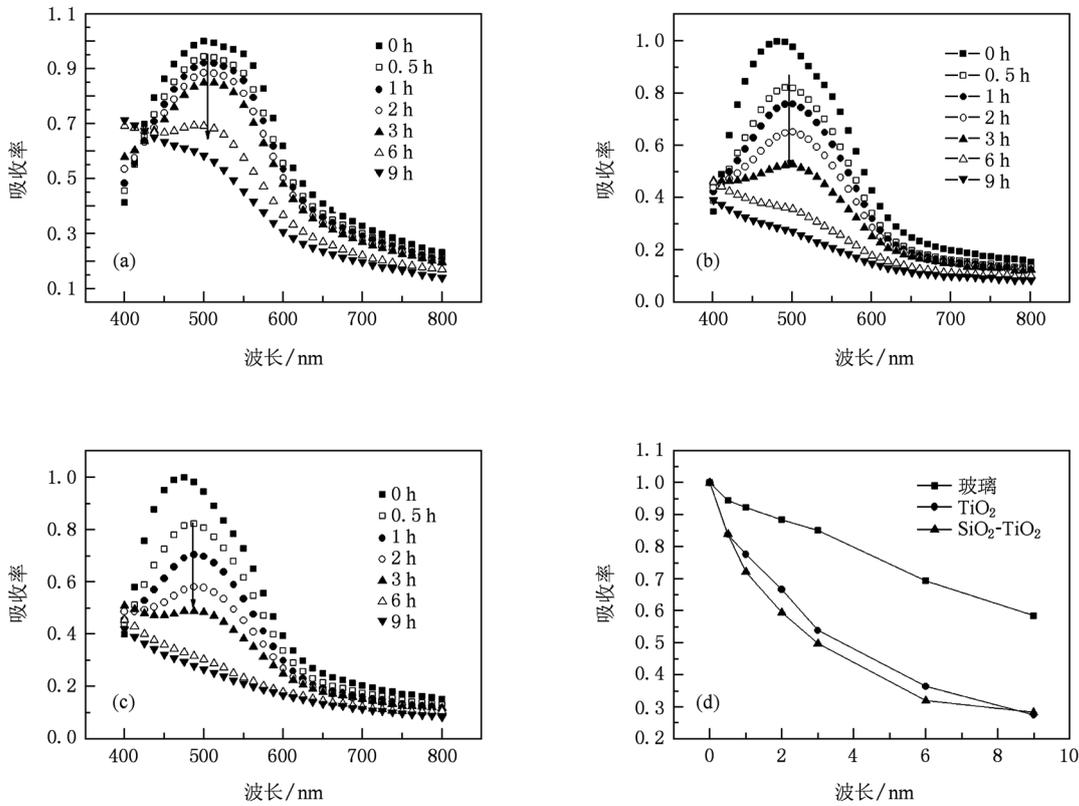


图5 吸收率随光照的变化图 (a)涂有甲基红的玻璃的吸收率;(b)涂有甲基红的TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层的吸收率;(c)涂有甲基红的SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的吸收率;(d)500 nm处吸收率随光照时间变化的归一化曲线TiO<sub>2</sub>

超亲水表面,其接触角都接近 0°,说明的 TiO<sub>2</sub> 超亲水性是光催化诱导产生的;避光保存一段时间后,样品的接触角不再发生变化,认为此时的接触角可以排除外界因素的干扰而只与粗糙度有关,根据此时的接触角计算了样品的粗糙度, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层的粗糙度为 1.57, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵

#### 4. 结 论

采用旋涂法和静电自组装法在玻璃衬底上制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构. 通过扫描电子显微镜分析了样品的表面结构,发现 SiO<sub>2</sub> 颗粒层为单层密排的阵列结构, TiO<sub>2</sub> 颗粒层为疏松多孔的多晶颗粒结构. 通过视频光学接触角仪测量分析了在紫外光照前后, TiO<sub>2</sub> 颗粒单层的接触角始终大于或等于 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的接触角,说明双层结构的亲水性能优于单层结构亲水性能;经紫外光照半个小时后,两者都变为

列结构的粗糙度为 2.52. 最后利用分光光度计测试了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒单层和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构的光催化降解能力, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 双层颗粒阵列结构对有机物的降解特性明显优于单层 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,这是由于 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合双层较高的粗糙度造成的.

- [1] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、朱忠其、张 瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [2] Xu H, Wang S L, Liu A P, Chen B Y, Tang W H 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 3601 (in Chinese) [徐 慧、王顺利、刘爱萍、陈本永、唐为华 2010 物理学报 **59** 3601]
- [3] Zhang X T, Fujishima. A, M Jin, Emiline M V, Murakami T 2006 *J. Phys. Chem.* **110** 25142
- [4] Cai R, Van G M, Aw P K, Itoh K 2006 *C. R. Chimie* **9** 829
- [5] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A 2000 *J. Photochem. Photobiol. C* **1**
- [6] Guan K 2005 *Surf. Coat. Technol* **191** 155
- [7] Zhang X T, Fujishima A, Jin M, Emiline M V, Murakami T 2006 *J. Phys. Chem.* **110** 25142
- [8] Patankar N A 2003 *Langmuir.* **19** 1249
- [9] Guan K 2005 *Surf. Coat. Technol.* **191** 155
- [10] Zhang X T, Sato O, Taguchi M, Einaga Y, Murakami T, Fujishima A 2005 *Chem. Mater* **17**
- [11] Lee D, Rubner M F, Cohen R E 2006 *Nano Lett.* **6** 2305696
- [12] Allain E, Besson Sophie, Durand C, Moreau M, Gacoin T, Boilot J P 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 549
- [13] Wang X D, Dong P, Chen S L, Yi G Y 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 1831 (in Chinese) [王晓东、董 鹏、陈胜利、仪桂云 2007 物理学报 **56** 1831]
- [14] Lee D, Omolade D, Cohen R E, Rubner M F 2007 *Chem. Mater* **19** 1427
- [15] Parkin I P, Palgrave R G 2004 *J. Mater. Chem.* **15** 1689
- [16] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M, Watanabe T 1998 *Adv. Mater.* **10** 135
- [17] Wenzel R N 1949 *J. Phys. Chem.* **53** 1466
- [18] Patankar N A 2004 *Langmuir* **20** 8209
- [19] Hu L H, Dai J, Liu W Q, Wang K J, Dai S Y 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 1115 (in Chinese) [胡林华、戴 俊、刘伟庆、王孔嘉、戴松元 2009 物理学报 **58** 1115]
- [20] Carneiro J O, Teixeira V, Portinha A, Magalh A, Coutinho P, Tavares C J, Newton R 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **138** 144
- [21] Stöber W, Fink A, Bohn E 1968 *J. Colloid Interface Sci.* **26** 62

## Preparation and property of super-hydrophilic SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano-particle layer

Ma Hai-Min Hong Liang Yin Yi Xu Jian Ye Hui<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 300127, China)

(Received 14 December 2010; revised manuscript received 29 December 2010)

### Abstract

TiO<sub>2</sub> particle single layer and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particle double layers on glass substrate are obtained by self-assembly technique. For SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particle double layers, SiO<sub>2</sub> Particle layer is made by spin-coating with SiO<sub>2</sub> particles closely packed, while TiO<sub>2</sub> Particle layer is obtained through layer-by-layer method in both cases of TiO<sub>2</sub> particle single layer and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particle double layers, with TiO<sub>2</sub> particles non- closely packed. The theoretical roughness of TiO<sub>2</sub> particle single layer and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particle double layers are analyzed. Microstructures of these two coatings are studied with scanning electron microscope. Water contact angles before and after exposure to UV light are measured by drop meter separately. Light catalytic ability of organics degradation is determined by spectrophotometer. The experimental results show that the water contact angles of the as-prepared particle films increase if these coatings are stored in dark for days till the contacts become stable, while if exposed to UV light, they become super-hydrophilic with contact angles approaching 0°, that the roughness greatly affects water contact angle, and that the catalytic ability of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particle double layers is superior to TiO<sub>2</sub> particle single layer.

**Keywords:** self-cleaning, surface roughness, photo-catalytic, self-assembling

**PACS:** 81.07.-b, 81.16.Dn, 81.70.-q

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: huiye@zju.edu.cn