

微乳-水热法制备具有自清洁功能的 TiO_2 薄膜

董如林* 刘淑赞 陈智栋 金长春 王彩霞

(常州大学石油化工学院 常州 213164)

摘 要 采用热陈化微乳液及浸渍-提拉技术,制备了具有自清洁功能的 TiO_2 薄膜。考察了微乳液中表面活性剂十二烷基苯磺酸(DBS)的用量对 TiO_2 薄膜的表面形态和微观结构的影响。进而对合成的 TiO_2 薄膜的光催化活性、光致亲水性能及实际环境中的自清洁效果进行了测试评价。随着表面活性剂 DBS 用量的增加,微乳液中的分散质点尺寸减小,但热陈化后所获得的 TiO_2 粒子表现出凝集现象。在 DBS 用量为 0 及 58 mg/L 时,所获得薄膜表面较为平整,由 15 ~ 20 nm 大小的 TiO_2 粒子组成。这些薄膜在无紫外光照射时,水接触角增大的速度较慢,并且在紫外光照射下能迅速恢复其超亲水性能。将薄膜置于室外 25 d 后其表面无灰尘粘结,水接触角由原来的 0° 增大至 $14^\circ \sim 18^\circ$ 。当 DBS 用量为 580 mg/L 以上时,薄膜表面起伏不平,粗糙度过大,对应 TiO_2 薄膜光致亲水性能较差,室外放置 25 d 后,水接触角由原来的 0° 增大至 $46^\circ \sim 48^\circ$ 。

关键词 微乳液, TiO_2 薄膜, 自清洁, 十二烷基苯磺酸

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)08-0938-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20460

日本科学家 Fujishima 等^[1]对 TiO_2 的光致双亲性及光催化性能的发现,使得材料表面实现自清洁功能成为可能。利用 TiO_2 薄膜的光催化性能可使积聚到玻璃表面的有机污染物质被光催化分解,同时利用其光致亲水性使与之接触的水在玻璃的表面形成铺展的水膜,由此使玻璃维持优异的透光率的同时具有自清洁功能。但是 TiO_2 薄膜的表面超亲水性能对紫外光的照射具有可逆性,即缺乏紫外光照射时,表面的亲水性能会逐渐下降。实际上,太阳光中紫外光部分的量较小,且太阳光的强度因地区、季节和昼夜的变化而变化。因此,要使 TiO_2 薄膜具有实际的应用价值,提高薄膜在无紫外光条件下,超亲水性的维持能力是解决问题的关键。材料的亲水性能一般用水在其表面的表观接触角来表征,除了与材料本身的化学组成有关外,还与材料表面的粗糙度有关,合适的粗糙度能够使亲水性表面的表观接触角进一步降低。总的来说,获得合适粗糙度途径是在表面进行气孔^[2-5]、粒子^[6-7]或二者兼而有之^[8]进行修饰。在液相合成法中,表面活性剂常被用来对液相介质中粒子的尺寸、形貌及分散状态进行控制。Song 等^[9]将 TiO_2 粒子用十二烷基苯磺酸钠修饰,然后采用溶胶-凝胶法制备了纳米粒子组成的多孔 TiO_2 薄膜。Lu 等^[10]以 OP-10 为界面稳定剂,利用反相胶束合成了纳米尺寸 TiO_2 粉体光催化剂。Wang 等^[11]在涂膜用溶胶前驱体中使用硫脲,采用溶胶-凝胶法合成了 N 及 S 掺杂的 TiO_2 薄膜,同时通过改变硫脲的使用量获得了不同尺寸粒子及气孔相间修饰的表面形态。Choi 等^[12]采用非离子表面活性剂,利用溶胶-凝胶法合成了高比表面积的 TiO_2 薄膜及粒子。本文利用乙酰丙酮络合稳定的钛酸四正丁酯(TBOT)及环己烷作为油相,水与乙醇形成的混合溶剂作为连续相,在无表面活性剂的条件下直接配制微乳液,使用表面活性剂十二烷基苯磺酸调节微乳液中分散相的尺寸及分散状态。同时考察了由不同微乳液前驱体合成的 TiO_2 薄膜的表面形貌、组成粒子尺寸等特性及薄膜的光催化活性和光致亲水性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钛酸四正丁酯(TBOT, $\geq 98.0\%$)、正硅酸乙酯(TEOS, $\geq 28.4\%$ (SiO_2))、无水乙醇($\geq 99.7\%$)、十

二烷基苯磺酸 (DBS, 分析纯)、环己烷 (≥99.5%) 和亚甲基蓝 (C₁₆H₁₈C₄N₃S·3H₂O, 以干品计 ≥82.0%) 均为国药集团化学试剂有限公司产品;乙酰丙酮 (≥99.0%), 江苏强盛化工有限公司产品。

日本理学 DMax2500 型 X 射线衍射仪;英国马尔文 ZEN3600 型纳米激光粒度及 zeta 电位分析仪;日本电子株式会社 JEM-2100 型高分辨率透射电子显微镜;上海精密科学仪器有限公司 721 型分光光度计;北京哈科仪器有限公司 Harke-spa 接触角测定仪;日本电子 (JEOL) JSM-6360LA 型扫描电子显微镜;紫外石英灯管 (30 W), 无锡市长江医疗器械有限公司。

1.2 SiO₂ 溶胶的配制

将 5 mL TEOS 用 75 mL 乙醇稀释。另取 3 mL 二次蒸馏水,加入 0.25 mL 浓硝酸。将硝酸溶液缓慢分散到 TEOS 的乙醇溶液中,得到均匀透明的 SiO₂ 溶胶。

1.3 微乳液的配制及水热陈化处理

在 5 mL TBOT 中加入 2 mL 乙酰丙酮,搅拌 30 min 后加入 2 mL 环己烷及 40 mL 乙醇,得到 TBOT 溶液。向 40 mL 二次蒸馏水中加入一定量的 DBS 配制 DBS 溶液,通过改变 DBS 的用量以获得不同的分散状态的微乳液。实验配制的微乳液中 DBS 浓度为 0、0.058、0.58 或 5.8 g/L。在搅拌情况下,将 DBS 溶液加入到配制好的 TBOT 溶液中,即获得透明、均一的微乳液体系。将上述微乳液转入聚四氟乙烯制内杯的反应釜中,于 150 °C 下陈化 24 h,得到乳白色的 TiO₂ 粒子悬浊液。DBS 含量为 0、0.058、0.58 或 5.8 g/L 微乳液经热陈化后得到的悬浊液分别标记为 S₀、S₁、S₂ 及 S₃。热陈化前的微乳液及热陈化后的悬浊液中的分散相粒子尺寸分布的测定直接采用原微乳液或悬浊液在纳米激光粒度及 zeta 电位分析仪上进行。

1.4 TiO₂ 薄膜的制备

首先采用浸渍-提拉法在 7.5 cm × 1.2 cm × 2.5 mm 的普通玻璃表面制备 SiO₂ 薄膜,然后在此基础上覆以 TiO₂ 薄膜。制备 SiO₂ 中间层的作用是阻止玻璃基体中 Na⁺ 在薄膜的热处理过程中向 TiO₂ 薄膜的扩散,以有效发挥 TiO₂ 薄膜的光催化活性^[13]。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 SiO₂ 溶胶中停留片刻,以 6 cm/min 的速度垂直提拉上来,于 100 °C 下干燥 30 min。然后将表面覆有干凝胶的玻璃直接置于 550 °C 的空气氛围中煅烧 30 min,得到 SiO₂ 薄膜涂膜的玻璃基片。在覆有 SiO₂ 薄膜的玻璃基片上,以上述热陈化后得到的 TiO₂ 悬浊液为前驱体,采用形成 SiO₂ 薄膜同样的方法及过程制备 TiO₂ 薄膜。由 S₀、S₁、S₂ 及 S₃ 悬浊液制备的 TiO₂ 薄膜相应分别标记为 F₀、F₁、F₂ 及 F₃。重复浸渍-提拉过程,可得到不同厚度的 TiO₂ 薄膜。薄膜的表面形貌采用扫描及透射电子显微镜进行观察分析。薄膜的组成相分析由相应的 TiO₂ 悬浊液经与薄膜制备同样的过程得到的 TiO₂ 粉末在 X 射线衍射仪上进行。

1.5 TiO₂ 薄膜的紫外光催化活性评价

将制备的 TiO₂ 薄膜置于 50 mL 烧杯中,向烧杯中加入 10 mL 5 mg/L 亚甲基蓝溶液,静止 30 min 待亚甲基蓝在薄膜上的吸附达到平衡后,将盛有样品的烧杯置于 30 W 紫外石英灯下,打开紫外灯照射样品,灯管至液面距离为 10.5 cm。实验过程中,采用分光光度计于波长 665 nm 处定时测量亚甲基蓝溶液的吸光度以表征溶液浓度的变化。

1.6 TiO₂ 薄膜的光致亲水性能及自清洁效果评价

将 F₀、F₁、F₂ 及 F₃ 薄膜置于暗盒中保存,间隔一定时间利用接触角测定仪测量薄膜表面的水接触角,以表示薄膜在无光照条件下亲水性能的变化。取保存 15 d 后的薄膜置于紫外灯下照射,灯管与薄膜的距离为 5 cm。测定水接触角随光照时间的变化,以此表示薄膜超亲水性的恢复能力。每个样品测试 5 个数据,以其平均值表示该薄膜的亲水性能。

将表面覆有 TiO₂ 涂层的玻璃样品分别置于室内及室外 (竖直放置) 25 d,用二次蒸馏水润洗薄膜表面。待薄膜在 100 °C 下干燥 20 min 后,用接触角测定仪测定薄膜表面的水接触角。每个样品测试 5 个数据,以其平均值表示该薄膜的自清洁性能。

2 结果与讨论

2.1 分散体系中 TiO_2 粒子的尺寸

TBOT、水及乙醇形成的溶胶经水热陈化后易形成块状的凝胶。实验中加入少量的环己烷及表面活性剂目的是使体系经水热陈化后形成良好分散的 TiO_2 纳米粒子。其中非极性的环己烷进入溶胶体系后与 TBOT 溶合形成分散的油相。乙醇与水形成的混合溶剂降低了体系的界面张力,促使 TBOT 分散成更小尺寸的粒子。酸性条件下,部分水解的 TBOT 胶粒表面带有正电荷(Ti-OH_2^+),静电的排斥作用提高了小尺寸胶粒的稳定性。因此,整个溶胶实际上更接近于一种微乳体系,因分散的粒子尺寸很小,整个分散体系呈现透明、均一的特征。为了探讨表面活性剂 DBS 对溶胶体系中分散粒子及水热陈化后形成的 TiO_2 粒子尺寸的影响,应用激光粒度测试仪对水热陈化前后体系中的粒子尺寸进行了测定。图1为水热陈化前微乳液体系中分散粒子的尺寸分布。 S_0 、 S_1 、 S_2 及 S_3 溶胶中的粒子平均粒径分别为6.7、7.0、5.9及4.4 nm。当体系中加入少量的 DBS(0.058 g/L)时,DBS 分子在 TBOT 胶粒表面的吸附中和了胶粒表面的正电荷,致使胶粒的稳定性下降。所以,与 S_0 体系中胶粒相比, S_1 中胶粒尺寸稍有增大。但是另一方面,DBS 分子在胶粒表面的吸附同时降低了体系的界面张力,使得分散胶粒的尺寸减小。并且当 DBS 吸附量达到一定程度后,可能使胶粒表面转而带负电,同样又可以获得由静电排斥引起的稳定效果。所以随着 DBS 用量的逐步增加,胶粒尺寸进一步减小。用同样的方法对热陈化后体系中生成的粒子进行的检测。图2表示了 S_0 与 S_1 溶胶经水热陈化后,体系中形成的 TiO_2 粒子尺寸分布。 S_2 及 S_3 体系中的粒子因尺寸太大,超出了仪器的检测范围而未能获得测试结果。由测得的水热陈化后 S_0 及 S_1 中粒子的平均尺寸分别为430和390 nm。水热陈化后,各透明微乳体系均转变为乳白色。这同样也表明体系中分散的粒子尺寸经水热处理后有了很大程度的增大。但扫描电子显微镜分析表明,这种大尺寸的粒子是 TiO_2 粒子形成的一种凝集体。

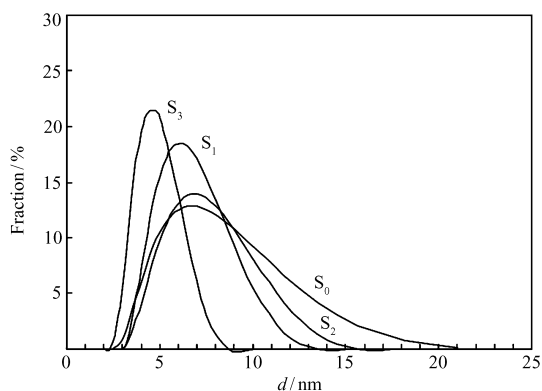


图1 水热陈化前微乳液体系中分散粒子的尺寸分布

Fig. 1 Size distributions of the dispersed particles in the microemulsions before hydrothermal treatment

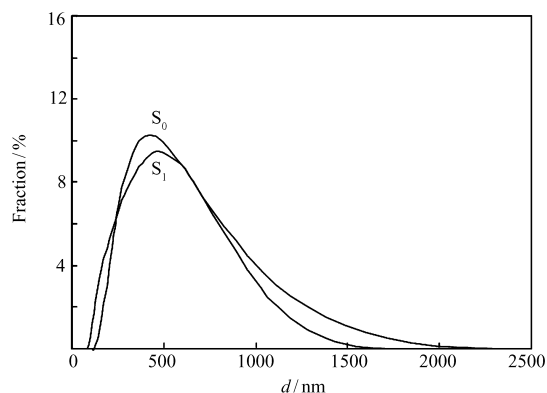


图2 S_0 与 S_1 微乳液经水热陈化后体系中形成的 TiO_2 粒子尺寸分布

Fig. 2 Size distributions of the TiO_2 particles formed in the S_0 and S_1 systems after hydrothermal treatment

2.2 TiO_2 薄膜的相态分析

图3为 $F_0 \sim F_3$ 样品的 X 射线衍射图谱。这些图谱的衍射峰经与标准图谱比对,皆鉴定为锐钛型 TiO_2 的衍射峰,由 Scherrer 公式计算的 F_0 、 F_1 、 F_2 及 F_3 样品的晶粒尺寸分别为14、15、13和12 nm。这表明,在微乳体系中使用 DBS 表面活性剂并不影响形成的 TiO_2 的晶型,而组成的晶粒尺寸有所减小,这一变化趋势与陈化前溶胶的粒度分布测试结果相一致。结合下面的电子显微镜分析可以发现,这是由于在 DBS 用量较大的情况下,微乳体系中的分散质点尺寸减小,因此能够在一定程度上影响生成的 TiO_2 的晶粒尺寸。

2.3 TiO_2 薄膜的扫描及透射电子显微镜分析

由于 S_3 微乳体系经水热处理后,体系中 TiO_2 胶粒相互凝集形成了严重的絮凝状态,致使不能顺利

形成较为完整均匀的薄膜。因此,实验没有对 F₃ 薄膜进行扫描电子显微镜的观察。图 4 为 F₀ ~ F₂ 薄膜的扫描电子显微镜照片及 S₀ ~ S₂ 水热处理后体系中 TiO₂ 粒子的透射电子显微镜照片。各薄膜样品表面连续、均匀。没有观察到裂纹和其它明显的缺陷。F₀(图 4A)与 F₁(图 4B)薄膜其组成基本粒子尺寸相近,为 15 ~ 20 nm,但也可以看到一些较大尺寸(约 50 nm)的团聚体颗粒;由于 F₂(图 4C)薄膜的组成粒子较小,在仪器的观察范围内较难确定。这表明水热陈化形成的 TiO₂ 粒子的尺寸随表面活性剂用量的增加而减小。这与图 1 陈化前溶胶的粒度分布测试结果及 XRD 分析结果相一致。如前所述, DBS 的加入降低了体系的界面张力,使 TBOT 能以更小尺寸的粒子分散。但是水热反应过程中,粒子尺寸不同程度地有所增大。另外,与 F₀与 F₁的薄膜表面较为平整相比较,F₂薄膜则呈现了高低起伏的一种蓬松状态结构。从 S₀ ~ S₂ 相应悬浊液中 TiO₂ 粒子的 TEM 照片看,水热处理后形成的 TiO₂ 粒子呈四方形或菱形,其平均尺寸依次约为 10、9 和 8 nm。这一尺寸与上述 XRD 及 SEM 的分析结果相比较小,但大小顺序相似,这表明,水热陈化后所得到的 TiO₂ 为单晶粒子,该单晶粒子在形成薄膜的过程(550 ℃ 热处理)中,其平均尺寸稍有增大。

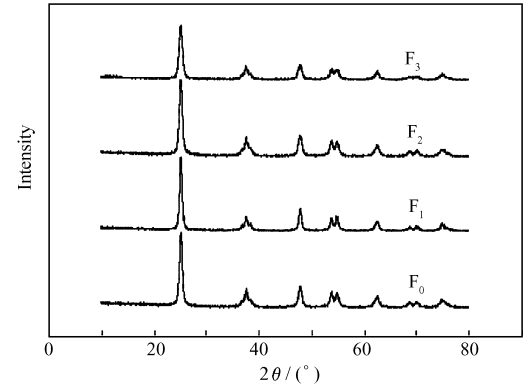


图 3 F₀ ~ F₃ 薄膜相应 TiO₂ 粉末的 X 射线衍射谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the TiO₂ powders corresponding to F₀ ~ F₃ films

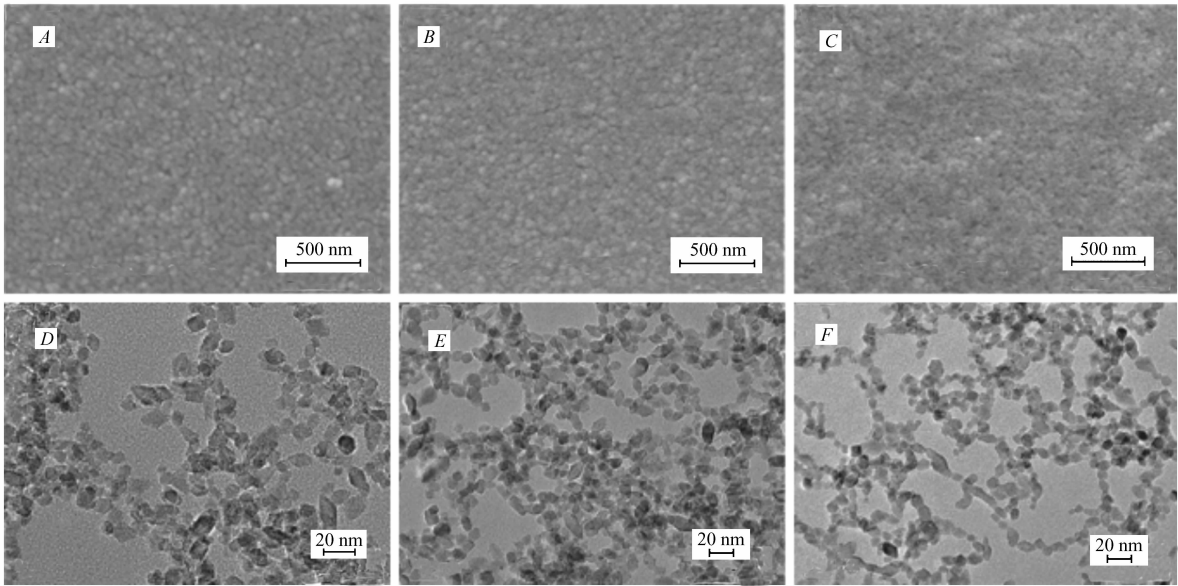


图 4 F₀(A)、F₁(B)及 F₂(C)的扫描电子显微镜照片和水热处理后 S₀(D)、S₁(E)及 S₂(F)体系中生成的 TiO₂粒子的透射电子显微镜照片

Fig. 4 SEM images of F₀(A), F₁(B), F₂(C) and TEM images of TiO₂ particles formed in S₀(D), S₁(E), S₂(F) systems after hydrothermal treatment

图 2 中,水热陈化后 S₀及 S₁微乳体系中粒子平均尺寸的测试结果分别为 430 和 390 nm,并且粒子呈现较宽的尺寸分布。然而在图 4 的各样品 SEM 照片上均没有发现几百纳米尺寸粒子的存在,而且粒子的尺寸均匀。同样 TEM 观察也表明水热陈化后 S₀中粒子尺寸较为均匀。这一测试结果的差异表明,在水热陈化后的悬浊液体系中,粒子发生了一定程度的凝集现象。但是这种凝集是粒子间一种物理吸附的结果,否则这种凝集成的大粒子将会以其原来的形状大小分布于薄膜表面。这种松散的凝集体在浸渍-提拉过程中,由于液体的流平作用及表面张力的影响而趋于分散,形成平整、均一表面的薄膜。这

一分析推理通过 S_2 陈化微乳的粒度分布测试结果与相应的 F_2 薄膜的电子显微镜观测结果比较可得到进一步证实。另外,由水热陈化后体系的粒度分布测试结果(图2)也表明, TiO_2 粒子的凝集作用随着表面活性剂用量的增加而增强,以致 S_2 与 S_3 因粒子的凝集作用太强而未能获得测试结果。从 F_2 薄膜的电子显微镜照片可以发现,悬浊液中由于粒子较强的凝集作用而留下的痕迹。即虽然相应的悬浊液中分布的 TiO_2 粒子尺寸较小,但由于凝集作用较强,使形成薄膜的表面呈现出高低起伏的外观特征。

2.4 TiO_2 薄膜的光催化降解作用

图5为 $F_0 \sim F_3$ 薄膜(6层)对亚甲基蓝的紫外光催化降解效果。亚甲基蓝的降解率随紫外光照射的时间的延长而增大。对 $F_0 \sim F_3$ 薄膜,在紫外光照射 6.5 h 后,亚甲基蓝的降解率分别达到 97%、96%、98% 和 79%。 TiO_2 薄膜的光催化活性有很多的影响因素,如 TiO_2 的晶型、晶粒尺寸和比表面积等。另外薄膜的厚度也会在一定的范围内影响其光催化效果。对于本实验中的 TiO_2 薄膜均由相同的实验方法,在同样的温度和压力下合成,所以晶型相同,均为锐钛矿型 TiO_2 。所不同的是利用表面活性剂 DBS 的界面吸附作用,改变了微乳体系中分散相的分散状态,进而改变了所合成的 TiO_2 粒子的尺寸以及由粒子形成的 TiO_2 薄膜的微结构及表面形态。 F_0 及 F_1 薄膜组成的粒子尺寸相近且薄膜的表面形态相似,因而表现了相近的光催化活性。 F_2 薄膜因组成的 TiO_2 粒子尺寸较小,其光催化活性较高。 F_3 薄膜对亚甲基蓝的光催化降解率相对较低的原因可能是由于所用 TiO_2 悬浊液产生了严重的絮凝,致使不能在基底表面形成完整的薄膜,因而其光催化效果相对较差。

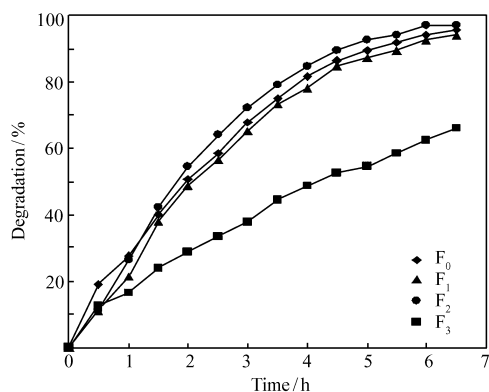


图5 $F_0 \sim F_3$ 薄膜对亚甲基蓝的紫外光催化降解活性

Fig. 5 Photocatalytic activities of $F_0 \sim F_3$ films for decomposing MB under UV light irradiation

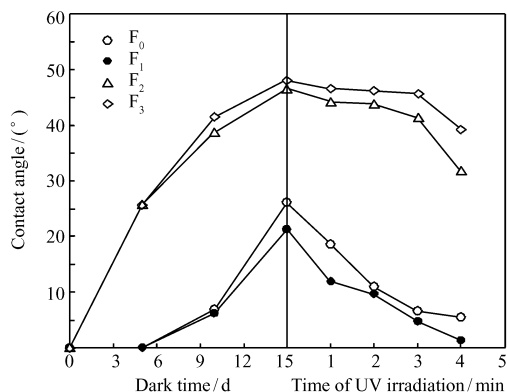


图6 $F_0 \sim F_3$ 薄膜在无光照及紫外光照条件下水接触角的变化曲线

Fig. 6 Variations in the contact angles for the $F_0 \sim F_3$ films with and without UV light irradiation

2.5 TiO_2 薄膜的光致亲水性能及自清洁功能

接触角是衡量 TiO_2 薄膜亲水性的一个常用性能指标,图6为 $F_0 \sim F_3$ 薄膜在无光照及紫外光照条件下水接触角的变化曲线。在暗盒中保存时,薄膜表面的水接触角逐渐增大,经紫外光照后,表面的亲水性能逐渐得到恢复。这一光致亲水性质已为很多文献报道^[14-16]。从图中不难发现,暗盒中保存 15 d 后, F_0 与 F_1 和 F_2 与 F_3 有相近的水接触角,分别为 26° 与 21° , 46° 与 48° 。图4扫描电子显微镜照片分析表明, F_0 与 F_1 微结构相似,薄膜由 15 ~ 20 nm 的 TiO_2 微粒构成,整个薄膜的表面相对较为平整。而 F_2 与 F_3 薄膜由于采用的涂膜前驱体因 DBS 用量多, TiO_2 粒子小而形成了凝聚现象,因此形成的薄膜表面起伏不平,粗糙度过大。 F_2 及 F_3 表现为较大的水接触角主要是由于表面微结构过于起伏不平,水滴在薄膜表面扩展时的阻力较大所致。与此相对, F_0 及 F_1 薄膜表面由合适尺寸的纳米粒子构成,整体表现为均匀、平整,因而水滴扩展时的阻力较小,因此,薄膜能显示较小的水接触角。同样由于表面微结构差别的原因, F_0 、 F_1 的光致亲水性能优于 F_2 、 F_3 。相对后者,前者的水接触角在短时间内即能降至 0° ,表现了薄膜亲水性的良好恢复能力。从实际使用的角度看,尽管 F_0 及 F_1 在无光照的条件下,接触角有所增大,但增大的幅度较慢,且在紫外光照后能快速恢复到较小的数值。由此, F_0 及 F_1 薄膜能够更好地适合实际自清洁表面的应用。

刚合成的 $F_0 \sim F_3$ 薄膜有良好的亲水性能, 室温下水接触角均达到 0° , 表现出超亲水性。作为自清洁表面使用, 周围环境的影响非常复杂, 如温度、湿度、太阳光的强弱、特别是空气中漂浮的灰尘, 如果与薄膜表面形成化学键结合, 便很难依靠雨水的冲洗作用而脱除, 并且将很大程度地增大薄膜表面的水接触角。图 7 为 $F_0 \sim F_3$ 薄膜分别被置于室内及室外 25 d 后, 表面经二次蒸馏水漂洗并干燥后测试的水接触角。实验所进行 25 d 的平均气温为 22.6°C , 其中晴天、阴天及雨天的比例为 9:11:5。对于同一种样品, 其室外及室内放置后测试的水接触角相近, 表明室外环境中风、雨等恶劣条件并没有对薄膜表面的亲水性能产生明显不利的影响。4 种薄膜样品中, F_0 与 F_1 和 F_2 与 F_3 有相近的水接触角, 室外放置后分别为 14° 与 18° 和 44° 与 48° 。从实际使用的角度看, 尽管 F_0 及 F_1 薄膜在实际环境中应用后的接触角有所增加, 但是增加的数值均较小, 可以推测, 其在太阳光照射较为充足的条件下将能够表现出更小的水接触角。与此相比, F_2 及 F_3 室内或室外放置后则表现出较大的水接触角。

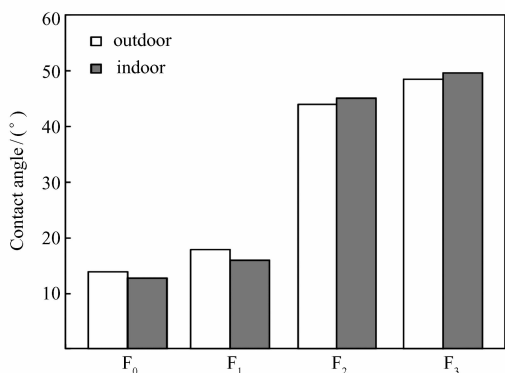


图 7 $F_0 \sim F_3$ 薄膜被置于室内或室外 25 d 后测定的水接触角

Fig. 7 Contact angles measured for the $F_0 \sim F_3$ films after being kept in darks or exposed to outdoor atmosphere for 25 days

3 结 论

利用热陈化法及浸渍提拉技术制备 TiO_2 薄膜。考察了涂膜前驱体中 DBS 用量对薄膜微结构的影响, 进而评价了相应薄膜的光催化活性, 光致亲水性能及实际环境中的自清洁效果。激光粒度分布, 电子显微镜的分析表明, 随着表面活性剂 DBS 用量的增加, 体系的界面张力减小, 微乳液中的分散质点尺寸减小, 但热陈化后所获得的 TiO_2 粒子表现出凝集现象。在 DBS 浓度为 0 和 0.058 g/L 时, 薄膜表面较为平整, 由 $15 \sim 20\text{ nm}$ 大小的 TiO_2 晶粒组成。这些薄膜表现了良好的光催化活性、光致亲水性能及自清洁效果。当 DBS 浓度在 0.58 g/L 以上时, 由于获得的 TiO_2 粒子凝集现象较为严重, 薄膜表面粗糙度过大, 其相应的亲水性能及自清洁能力相对较差。

参 考 文 献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor[J]. *Nature*, 1972, **238**:37-38.
- [2] Huang W X, Deng W, Lei M, et al. Superhydrophilicity Porous TiO_2 Film Prepared by Phase Separation Through Two Stabilizers[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**:4774-4780.
- [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]. *Surf Coat Technol*, 2011, **205**:3596-3599.
- [4] Huang W X, Lei M, Huang H, et al. Effect of Polyethylene Glycol on Hydrophilic TiO_2 Films: Porosity-Driven Superhydrophilicity[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, **204**:3954-3961.
- [5] DONG Rulin, FANG Min, CHEN Zhidong, et al. Preparation of Porous TiO_2 Thin Film Based on a Pore-Directing Agent of Ammonium Nitrate[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2012, **31**(6):987-991 (in Chinese).
董如林, 方敏, 陈智栋, 等. 基于硝酸铵气孔诱导剂的多孔 TiO_2 薄膜的制备[J]. *化工进展*, 2012, **31**(6):987-991.
- [6] You J H, Hsu K Y. Preparation of Submicron-Sized Porous Titanium Oxide Particles by the Swelling Process[J]. *Chem Eng Res Des*, 2010, **88**:1049-1056.
- [7] Boroujeny B S, Afshar A, Dolati A. Photoactive and Self-Cleaning $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Thin Films on 316 L Stainless Steel[J]. *Thin Solid Films*, 2012, **520**:6355-6360.
- [8] Nakata K, Sakai M, Ochiai T, et al. Fabrication and Characterization of Self-Organized Porous TiO_2 Particle Layers[J]. *Mater Lett*, 2012, **70**:160-162.
- [9] Song S, Jing L Q, Li S D, et al. Superhydrophilic Anatase TiO_2 Film with the Micro- and Nanometer-Scale Hierarchical Surface Structure[J]. *Mater Lett*, 2008, **62**:3503-3505.

- [10] Lu C H, Wu W H, Kale R B. Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis of Photocatalytic TiO_2 Powders[J]. *Hazard Mater*, 2008, **154**:649-654.
- [11] 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 Sci*, 2010, **12**:490-497.
- [12] Choi H, Stathatos E, Dionysiou D D. Synthesis of Nanocrystalline Photocatalytic TiO_2 Thin Film and Particles Using Sol-Gel Method Modified with Nonionic Surfactants[J]. *Thin Solid Film*, 2006, **510**:107-114.
- [13] Yaghoubi H, Taghavinia N, Alamdari E K, *et al.* Nanomechanical Properties of TiO_2 Granular Thin Films[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2010, **9**:2629-2636.
- [14] Eshaghi A, Dashti A, Eshaghi A, *et al.* Photo-Induced Superhydrophilicity of Nanocomposite TiO_2 - SiO_2 Thin Film[J]. *Mater Sci Poland*, 2011, **29**:22-28.
- [15] Taguchi Y, Tsuji E, Aoki Y, *et al.* Photo-Induced Properties of Non-Annealed Anatase TiO_2 Mesoporous Film Prepared by Anodizing in the Hot Phosphate/Glycerol Electrolyte[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**:9810-9815.
- [16] Meng F M, Lu F. Pure and Silver (2.5 ~ 40vol%) Modified TiO_2 Thin Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering at Room Temperature: Surface Topography, Energy Gap and Photo-Induced Hydrophilicity[J]. *J Alloys Compd*, 2010, **501**:154-158.

Self-cleaning TiO_2 Film Prepared by Microemulsion-mediated Hydrothermal Method

DONG Rulin*, LIU Shuyun, CHEN Zhidong, JIN Changchun, WANG Caixia

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

Abstract Self-cleaning TiO_2 films were prepared by hydrothermally treating a microemulsion followed by dip-coating. Effect of the amount of surfactant dodecylbenzenesulfonic acid (DBS) in the microemulsion on the surface morphology and microstructure of TiO_2 film was investigated. Photocatalytic activity, photo-induced hydrophilicity and self-cleaning efficiency of the synthesized TiO_2 films were evaluated. With the amount of DBS increases, the size of the dispersed TiO_2 particle decreases, but the particles tend to agglomerate after hydrothermal treatment. When the amount of DBS is in the range of 0 and 58 mg/L, the resultant TiO_2 films consisted of particles with 15 ~ 20 nm in diameter are quite smooth. The water contact angles of those films kept in dark increase slowly and their superhydrophilicity can be quickly recovered after irradiation by UV light. The surfaces maintain clean when the films are exposed to outdoor atmosphere for 25 days with their contact angles increasing from 0° to $14^\circ \sim 18^\circ$. When the amount of DBS is increased to beyond 580 mg/L, the surfaces of the films become rough and show poor hydrophilicity. The contact angles of the surfaces exposed to outdoor atmosphere for 25 days increase from 0 to $46^\circ \sim 48^\circ$.

Keywords microemulsion, TiO_2 film, self-cleaning, dodecylbenzenesulfonic acid