

TiO₂-SiO₂ 复合薄膜光催化活性的研究进展

彭晓光¹, 汪洋^{1,2}

(1 浙江理工大学, 杭州 310018; 2 兰州交通大学光电子技术和智能控制
重点实验室, 兰州 730070)

摘要 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜相对纯 TiO₂ 薄膜更有利于提高光催化活性, 针对 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜在提高光催化活性方面表现的优异性能, 论述了其提高光催化活性的机理。根据近年来国内外 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜的研究现状, 对溶胶-凝胶法、离子自组装成膜技术、射频磁控共溅射法、液相沉积法、化学气相等制备方法的研究进展进行了综述, 并对其优缺点进行了比较和评述。展望了 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜进一步研究的方向和需要解决的问题。

关键词 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜 光催化活性 改性机理 制备

Research on the Photocatalytic Activities of TiO₂-SiO₂ Composite Thin Films

PENG Xiaoguang¹, WANG Yang^{1,2}

(1 Zhejiang University of Science, Hangzhou 310081; 2 Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

Abstract TiO₂-SiO₂ composite thin films can improve the photocatalytic activities easily compared with TiO₂ thin films. According to the good property on the photocatalytic activities of TiO₂-SiO₂ composite thin films, the mechanism of improving photocatalytic activities is described. Based on the current study state of TiO₂-SiO₂ composite thin films, the preparation methods of TiO₂-SiO₂ composite thin films including sol-gel, ionic self-assembly (ISA), RF magnetron co-sputtering, liquid phase deposition sputtering, chemical vapor deposition (CVD) were reviewed. The advantages and disadvantages of different methods were briefly described. And the future research direction and some question of TiO₂-SiO₂ composite thin films are prospected.

Key words TiO₂-SiO₂, composite thin films, photocatalytic activities, mechanism of modification, preparation

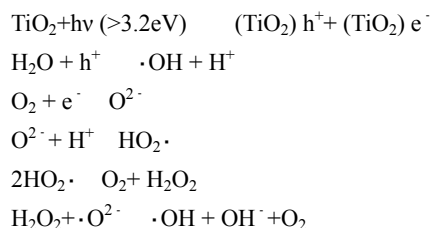
最近几年 TiO₂ 光催化剂引起了人们极大的兴趣, 已有许多关于将其固定于玻璃、陶瓷瓷砖、不锈钢和卫生洁具等物品表面从而赋予它们具有杀菌、消毒、自洁净、光催化降解污染物等功能的研究^[1-4], 但纯 TiO₂ 表面暴露的活性位有限, 在光催化降解过程中 TiO₂ 有效利用率受到限制^[5-7]。而采用 TiO₂-SiO₂ 复合光催化剂, 不仅可以降低成本, 并且可以在不损失有效光照的情况下提高 TiO₂ 的表面活性位^[8]。TiO₂-SiO₂ 复合薄膜能有效提高光催化活性、亲水性等性能, 已有大量研究^[9-11]表明 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜能提高光催化活性, 另外这种复合薄膜也能大大改善亲水性^[12-14]、抗腐蚀性^[15,16]等性能。因此, TiO₂-SiO₂ 复合薄膜为我们在提高材料性能方面提供了一种很重要的途径。

本文就 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜对提高光催化活性的影响机理进行研究, 综合概括了近年来各种 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜制备方法的研究进展, 并对其优缺点进行了比较和评述, 展望了 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜进一步研究的方向和需要解决的问题。

1 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜的改性机理

光催化剂是光催化过程的关键部分, 光催化剂的活性是光催化能否实现的一个决定性因素。TiO₂ 作为一种 n 型半导体, 能带隙能为 3.2eV, 当受到波长小于 387.5nm 的紫外光照射时, 价带上的电子跃迁到导带上, 从而产生光生电子 (e⁻)-空穴 (h⁺), 并将能量传递给周围介质, 诱发光化学反应, 使 TiO₂ 具有光催化能力。TiO₂ 受光照产生的空穴和电子与

吸附于其表面的 H₂O 和 O₂ 形成活性很强的自由基和超氧离子等活性氧, 其反应式如下:



由于生成·OH 等具有很强的氧化分解能力基团, 可破坏有机物中额度的 C-C 键、C-H 键、C-N 键、C-O 键、O-H 键、N-H 键^[17], 从而具有光催化分解表面有害气体和有机污染物的功能。所以作为光催化剂的 TiO₂ 表面的光生空穴或电子数量、表面自由基以及 TiO₂ 的晶型和晶粒尺寸大小等直接影响着光催化活性。

当加入一定量的 SiO₂ 使在 TiO₂ 的内部形成高度分散的 SiO₂ 网络, 一定的热处理温度促使 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜表面发生化学变化, 使复合薄膜表面的羟基基团缩水形成一定数量的 Ti-O-Si 键, Ti-O-Si 键的存在增强了复合薄膜的表面酸度, 表面酸性的提高不仅可以在表面形成更好的吸附位, 而且可在表面形成较强的羟基基团, 这些羟基基团作为空穴的捕获位, 抑制了电子-空穴的再结合, 生成强氧化性的活性羟基, 增强了光催化反应^[18]。

在 TiO₂-SiO₂ 二元系统中, 不同配位态间的钛、硅原子的相互作用和替代还可稳定 Ti-O 结构。TiO₂ 颗粒间的相互

接触被颗粒表面的 SiO_2 添加剂或 Ti-O-Si 键阻碍, 这样, 锐钛矿相表面的钛离子重排运动受到限制, 抑制 TiO_2 锐钛矿相向金红石相的转变以及晶粒的长大, 提高其结晶度, 更容易形成锐钛矿相与金红石相的混晶型, 有关文献^[19,28]指出钛矿相与金红石相的混晶型有利于提高其光催化性。何建波等^[19]认为锐钛矿与金红石的质量比为 7:3 的混晶(热处理温度 670 °C)的光催化活性最强。晶粒的细化使之具有更强的量子尺寸效应和, 也会提高其光催化活性。

许多文献^[20,21]报道, 适当的 SiO_2 掺杂可以使复合粒子的表面酸度达到最大, 更有利于反应过程中氧气和反应中间产物的吸附和传递, 提高活性位附近的局部浓度。因此, 当掺入少量 SiO_2 时, 不但起不到作用, 还可能由于 TiO_2 活性位的减少, 而使复合粒子的活性下降。随着 SiO_2 量的增加, SiO_2 网络限制作用增强, 有效抑制了复合薄膜中 TiO_2 粒径的长大, 增大了表面积和空隙率, 同时形成的 Ti-O-Si 键数量增大, 表面酸度增强, 使得 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的光催化活性逐渐增大。由于 SiO_2 本身不具有光催化活性(其带隙能大于 5eV), 因此过多的 Si 掺杂会降低 TiO_2 的光催化活性。当 SiO_2 含量达到一定值后, 随着 SiO_2 含量的增大, 光催化活性中心减少, 光催化活性下降。

2 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的制备方法

目前绝大多数 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的制备主要采用溶胶-凝胶法, 此外, 离子自组装成膜技术、射频磁控共溅射法、液相沉积法、化学气相法等方法也用来制备 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜。

2.1 溶胶-凝胶法

目前 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜制备的主要方法是溶胶-凝胶法。此法通常是: 先采用钛金属醇盐水解制备所要求溶胶, 向溶胶中加入硅胶或硅金属醇盐水解制备的溶胶, 或者直接加入 SiO_2 纳米粉, 从而制得混合溶胶, 另外将制备 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的原料直接按一定比例配好也能直接制得所需的混合溶胶; 再将处理后的基片放在溶胶中浸渍, 以一定速度向上提拉出液面时形成液膜, 或者采用旋转涂覆的方法涂覆在基体上; 最后将基体放入烘箱内烘烤或在自然条件下干燥, 从而制备出各种所需的复合薄膜。

制备 TiO_2 - SiO_2 的溶胶过程中, 常用的钛醇盐有钛酸乙酯 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等, 其中钛酸丁酯是最常用的原料, 有时用无机钛盐代替钛醇盐, 如 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 等。加入去离子水和无水乙醇配制成反应液, 并加入酸、乙酰丙酮或乙二醇胺作催化剂, 在不断搅拌的条件下使其形成均匀透明的溶胶。而制备 SiO_2 溶胶常用正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 其配制过程与配制 TiO_2 溶胶的过程类似。溶胶-凝胶法所用溶剂一般为醇, 如异丙醇、丙醇、乙醇等, 常用的酸催化剂有 HNO_3 、 HCl 、 CH_3COOH , 常用碱催化剂主要为 NH_4OH 。

溶胶-凝胶法制备薄膜的主要影响因素有: 醇盐种类、溶剂、加水量、酸催化剂、络合物、添加剂等^[22]。在 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的制备过程中, SiO_2 原料或溶胶加入的量、时间、加入的方式以及水的加入量等均有很大的影响, 而对于一些

水解活性高的钛醇盐, 往往需要控制加入速度(滴加), 否则极易生成沉淀^[23]。

李发亮等^[24]用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜, 进行甲醛的光催化降解实验, 结果表明, 150min 后甲醛降解率达 76%, 是单纯 TiO_2 薄膜的 1.3 倍。余家国等^[25]以化学纯的钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 、正硅酸乙酯(TEOS)等为原料, 浸涂、涂膜玻璃基片表面, 制备了均匀透明的 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜, 发现吸收边缘渡长发生了明显的“蓝移”。黄明珠等^[26]以钛酸丁酯和正硅酸乙酯为前驱物, 用溶胶-凝胶法在不锈钢金属基体表面制备品态或非晶态的 TiO_2 - SiO_2 薄膜, 研究结果表明, 在不锈钢金属基体上用溶胶-凝胶法选取适当条件可以得到附着力良好以及均匀完整的多种无机物薄膜。刘敬肖等^[27]采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 与 TiO_2 - SiO_2 薄膜, 对医用 NiTi 合金进行表面改性处理, 结果表明, 在一定范围内, 较高热处理温度有利于薄膜与基体间的结合强度和耐腐蚀性的提高, NiTi 合金表面镀 TiO_2 与 TiO_2 - SiO_2 薄膜后, 血液相容性明显提高。关凯书等^[28]采用溶胶-凝胶法在载玻片表面制备了均匀透明的 TiO_2 - SiO_2 薄膜。添加 SiO_2 后, 复合氧化物中表面形成 Lewis 酸, 薄膜表面吸附的羟基含量增多且稳定。在与有机物竞争吸附过程中, 水优先吸附, 可提高薄膜的超亲水性和光催化活性, 有利于提高其自清洁性能。将掺杂剂混入前驱体的溶液中, 可用同样的方法制备掺杂的溶胶, 控制比例可控制掺杂量, 进行浸渍或涂敷能获得掺杂 TiO_2 - SiO_2 的复合薄膜材料^[29,30]。G. Goncalves 等^[31]还制得了多重氧化物薄膜, 提高了薄膜的光催化性和亲水性。此外, 任成军等^[32]发现预涂 SiO_2 溶胶的方法也可以很好地提高光催化性。

用溶胶-凝胶法制膜最大的优势是便于多次镀膜, 这对控制膜的厚度进而改善薄膜的光催化活性是非常有利的。其优点^[23,33]主要有: (1)制品的纯度高, 而且溶剂初处理过程中易被除去; (2)制品的均匀度高, 其均匀度可达分子或原子尺度; (3)焙烧温度比传统方法低 400~500 °C; (4)反应过程易于控制, 大幅度减少副反应、分相, 并可避免结晶等; (5)制备工艺过程相对简单, 无需特殊贵重的仪器, 同时制得的膜孔径小且孔径分布范围窄等; (6)从一种原料出发, 改变工艺过程即可获得不同的制品, 如纤维、粉料或薄膜等。但其缺点^[34]在于所用原料一般为价格昂贵的钛醇盐, 且凝胶制备需要大量的有机溶剂, 所以制膜成本比较大, 膜基附着力差, 制得的薄膜需较高温度进行热处理, 透明性较差。

2.2 离子自组装成膜技术

自组装是依赖分子间非共价键力自发结合成稳定的聚集体的过程。LB 膜技术、软刻(lithography)技术、自组装(SA)技术、静电组装(ESA)技术、模板(TA)组装技术是构造薄膜的主要方法。

李小甫等^[35]采用离子自组装(Ionic Self-Assembly, ISA)成膜技术制备了 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜, 将 PSS 加入去离子水中, 搅拌混合均匀, 此时所配溶液带负电荷, 将钛酸丁酯、丙醇混合物缓慢加入到 SiO_2 胶体中, 用去离子水稀释得到混合胶体, 经检测胶体粒子均带正电荷。处理过的载玻片分别放入混合胶体和 PSS 胶体中各 5 min。每次取出后分别用去

离子水彻底冲洗,不断重复以上过程,从而制得 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜。

采用自组装方法制备 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜,可在低温下进行,且能控制薄膜的形态和膜界面粒子生长的大小。此外,利用模板法可制备出高活性的纳米阵列的复合薄膜。

2.3 磁控溅射

与液相法过程相比,溅射法尤其是磁控溅射法在沉积条件的选择上更为灵活。因为等离子体中的高能电子能够打破化学键,从而可以降低基片温度,利用溅射法很容易调整制备条件,因而易于控制薄膜的结构和性质,尤其是反应磁控溅射金属 Ti 靶的方法,能制备出具有较高折射率的高质量 TiO₂ 薄膜,该法工艺稳定,易于控制,不但可以得到大面积均匀沉积的高质量 TiO₂ 薄膜,而且最容易推广和工业化生产,已在建筑玻璃等大规模中得到应用。但该法在制备过程中需要真空系统,设备昂贵,成本较高。

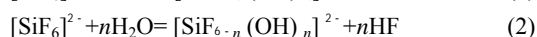
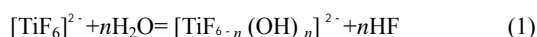
采用磁控溅射法制备 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜的一种方法是采用 Ti/Si 混合靶(反应溅射)或 TiO₂-SiO₂ 混合靶(射频溅射);另一种方法是采用双靶共溅射,在镀膜室中同时安装 1 个 TiO₂ 靶和 1 个 SiO₂ 靶。前一种方法的优点是只需要 1 个溅射靶和 1 套放电电源,缺点是不能方便地改变 TiO₂ 与 SiO₂ 的比例。而后一种方法有 2 套放电电源分别独立控制溅射参数(放电电压、电流等),这样可以方便地通过控制镀膜时间来调节复合薄膜中 TiO₂ 与 SiO₂ 的比例。

沈杰等^[36]采用射频磁控共溅射法制备了 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜,通过双靶放电溅射,控制 SiO₂ 靶与 TiO₂ 靶的溅射时间可调节 SiO₂ 与 TiO₂ 的比例,结果表明,所制备的 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜为锐钛矿结构。

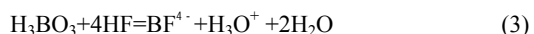
2.4 液相沉积法

近年来在湿法化学中发展起来的液相沉积法(Liquid Phase Deposition, LPD)是 Nagayama 首次报道^[37]的,由于此法操作简单,制备过程中不需热处理,可以在形状复杂的基片上制膜,不需昂贵设备等诸多优点,因而在制备功能性薄膜中得到了广泛的应用。已有文献^[38,39]通过液相沉积法制得了 TiO₂ 薄膜。张长远等^[40]在原有液相沉积法制备 TiO₂ 薄膜的基础上,以氟钛酸铵((NH₄)₂TiF₆)与氟硅酸铵((NH₄)₂SiF₆)为主要原料,在较低的温度下通过液相沉积法在载玻片上制备了 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜。

实验的反应存在以下水解平衡:



加入的硼酸与 F⁻ 反应形成络离子,使上述平衡反应向右移动并加速了配体的交换反应:



通过薄膜对罗丹明 B 水溶液的光催化降解实验,结果表明,在室温下制备的液相沉积膜具有较好的光催化活性,并研究了其表面结构及光催化性能。

2.5 化学气相沉积法

化学气相沉积(Cheical vapor deposition, CVD)是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物、单质气体即反应物气化,送入反应室内进行反应,借助气相作用和基片表面上

的化学反应生成固体薄膜。该法优点是可沉积金属、碳化物、氮化物、氧化物、硼化物等,能在几何形状复杂的物件表面涂覆,膜基附着力好,制备的薄膜性能优异,可以在任何耐高温基底上镀膜,但镀膜设备复杂,并需要严格控制基底的温度,因为薄膜的形态随基底温度的变化而变化。缺点是所需设备要求比较高,成本也较高,且制得的膜微观表面起伏不平,颗粒度大小(50~150nm)不一,膜表面粗糙度比较大。等离子增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)法与光激活 CVD 法可在一定程度上降低温度,但基板温度仍较高。

C. Martinet 等^[41]采用 PECVD 法沉积了 TiO₂/SiO₂ 薄膜,用 O₂ 分别和四乙氧基硅烷((TEOS, (Si-(OC₂H₅)₄))、四异丙醇钛(TIPT, Ti-(O₃H₇)₄)在反应室发生反应沉积在硅片上。结果表明,低温条件下 PECVD 是一种在制备 TiO₂/SiO₂ 太阳能电池抗反射膜上很有前景的方法。TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜的设备见图 1。

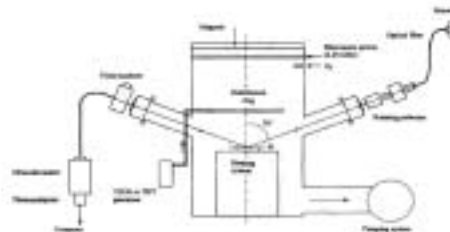


图 1 实验设备

Fig. 1 Experimental set up

3 展望

TiO₂-SiO₂ 复合薄膜能很好地提高光催化活性,在杀菌、消毒、自洁净、光催化降解污染物等方面越来越受到人们的重视,发展也很快。虽然作为新兴技术,目前还不成熟,但前景还是很广阔的。目前制备 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜主要是采用溶胶-凝胶法,其他的一些方法也制得了 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜,不同的薄膜制备方法,各有利弊,可根据不同的用途,选用不同的方法。不难预见,可控制备 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜的方法仍在不断发展中。但是这些制备技术中大多只处于实验室阶段,目前不能用来进行大规模生产,因此尽快研究应用于实际生产的方法意义重大。

同时,进一步提高 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜的性能也是今后研究的重点之一,对其进行杂改性无疑将是今后研究的重点之一,在今后的研究工作中应探讨掺杂的方式、方法和规律,优化配比以及实现几种离子的复合掺杂,以得到性能优异的 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜材料。此外,制备多重组元无机复合薄膜、将有机材料与无机材料结合起来制备特种复合薄膜均是很好的探讨方向之一。

加强对 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜光催化活性影响因素的综合考虑也至关重要,一种性能的改进一般都受几种因素的相互制约,对影响因素的综合研究、探究最佳的工艺条件及反应条件是科研工作者要迫切解决的一个问题。而 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜对光催化活性的提高只是这种复合提高材料性能的一个方面,一些研究表明它同样可以很好地提高亲水性、抗腐蚀性、耐磨性,而目前的大多数研究只是为了提高某一方

面的性能,因此有必要把提高光催化活性与其他性能结合起来综合研究。

对材料性能的提高是为了更好地为人类服务,而大多数的研究仅仅处在实验室这种理想环境中,很难应用于生产、生活中,或者说在实际生产、生活中的效果很不理想。例如,目前制得的 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜与 TiO₂ 薄膜一样只有在紫外线($k < 380\text{nm}$)照射时才具有光催化效应,而实际生活中多是可见光或太阳光,日光中只含有少于 5% 的紫外光,如何扩大光源范围是迫在眉睫需要解决的一个问题。

参考文献

- 1 Fujishima A, et al. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972,238 (1):37
- 2 余家国,赵修建. 多薄膜自洁净玻璃的亲水性和光催化活性[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9):1437
- 3 Carp O, et al. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J]. Prog Solid State Chem, 2004, 32(1-2):33
- 4 Watambe T. Super-hydrophilic TiO₂ photocatalysts and its applications [J]. Bull Ceram Soc Jpn, 1996, 31 (10):837
- 5 Eremenko A, Smimova N, et al. Photophysical properties of organic fluorescent probes on nanosized TiO₂-SiO₂ system prepared by the sol-gel method [J]. J Molecular Structure, 2000, 553:1
- 6 张敬畅,高玲玲,等. 纳米 TiO₂-SiO₂ 复合光催化剂的超临界流体干燥法制备及其光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19:934
- 7 Li J H, et al. Preparation of metallic ion—doped TiO₂ thin films and their photocatalytic performance for toluene degradation [J]. Chinese J Catalysis, 2005, 26(6):503
- 8 Chen W M, Yang J X, et al. Study on photocatalytic and super—hydrophilic thin films of TiO₂-SiO₂ [J]. J Chinese Ceram Soc, 2001, 29(1):39
- 9 何静,江伟辉,等. TiO₂-SiO₂ 双组分膜结构与光催化性能的研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(3):713
- 10 Garbassi F, et al. Preparation and characterization of spherical TiO₂-SiO₂ particles[J]. Microp Mesop Mater, 2001, 47(1):51
- 11 Bosc F, et al. Mixed TiO₂-SiO₂ mesostructured thin films[J]. Thin Solid Films, 2006, 495(1-2):252
- 12 陈喜明,蒋新,等. TiO₂ / SiO₂ 复合薄膜的形成历程与超亲水性关系[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(4):352
- 13 余家国,赵修建. 超亲水 TiO₂ / SiO₂ 复合薄膜的制备与表征[J]. 无机材料学报, 2001, 16(3):529
- 14 Chen W M, Zhao X J. The effect of SiO₂ additive on super-hydrophilic property of TiO₂-SiO₂ thin film by Sol-gel method[J]. J Wuhan University of Technology Materials Science Edition, 2001, 16 (3):30
- 15 刘敬肖,杨大智,等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 与 SiO₂-TiO₂ 薄膜对医用 NiTi 合金的表面改性[J]. 材料研究学报, 2002, 16(5):523
- 16 翟继卫,张良莹,等. 溶胶-凝胶法制备 SiO₂-TiO₂ 复合薄膜的抗蚀能力研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1):133
- 17 Taodah. Ceram Jap, 1996, 31(7):587
- 18 于向阳,程继健. TiO₂-SiO₂ 薄膜的光催化活性和超亲水性能[J]. 玻璃与搪瓷, 2001, 29(3):38
- 19 何建波,张鑫,等. TiO₂ 薄膜晶相组成对苯胺光催化降解的影响[J]. 应用化学, 1999, 16(5):57
- 20 Anderson C, Bard A J. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂ / SiO₂ and TiO₂ / Al₂O₃ materials [J]. J Phys Chem B, 1997, 101:2611
- 21 Doolin P K, Alerasool S, et al. Acidity studies of titania silica mixed oxides[J]. Catal Lett, 1994, 25:209
- 22 温敏,齐公台,等. TiO₂ 溶胶的制备及其胶凝过程影响因素分析[J]. 表面技术, 2004, 33(1):30
- 23 杨南如,桂桂郁. 溶胶凝胶法名词解释和测试方法[J]. 硅酸盐通报, 1992, 12(3):62
- 24 李发亮,张定国,等. SiO₂-TiO₂ 薄膜制备及其光催化性能研究[J]. 东华理工学院学报, 2005, 28(4):376
- 25 余家国,赵修建,等. TiO₂ / SiO₂ 复合薄膜的晶型和晶粒尺寸研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(3):286
- 26 黄明珠,等. 溶胶-凝胶法在金属表面制备 TiO₂-SiO₂ 系薄膜的研究[J]. 功能材料, 1994, 25(1):82
- 27 刘敬肖,杨大智,等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 与 SiO₂-TiO₂ 薄膜对医用 NiTi 合金的表面改性[J]. 材料研究学报, 2002, 16(5) :523
- 28 关凯书,尹衍升,等. TiO₂-SiO₂ 复合薄膜光催化活性与亲水性关系的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(3) :219
- 29 付宏刚,等. Fe³⁺-TiO₂ / SiO₂ 薄膜催化剂的结构对其光催化性能影响[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24:1671
- 30 张定国,孙荣,等. Mn²⁺-SiO₂-TiO₂ 纳米薄膜光催化性能的研究[J]. 工业催化, 2005, 13(11):50
- 31 Goncalves G, et al. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method[J]. J Non-Crystalline Solids, 2006, 352(32-35):3697
- 32 任成军,钟本和. 预涂 SiO₂ 的二氧化钛薄膜光催化活性与结构关系[J]. 功能材料, 2005, 36(6) :927
- 33 赵文轸. 溶胶-凝胶科学技术的发展与现状[J]. 材料导报, 1996, (6) :12
- 34 成晓玲,胡社军,等. 纳米二氧化钛薄膜制备研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(4) :1
- 35 李小甫,余海湖,等. 离子自组装成膜技术制备 TiO₂ / SiO₂ 薄膜光波导[J]. 光电子·激光, 2003, 14(5):478
- 36 Nagayama H, Honda H, et al. A new process for silica coating [J]. Electro Chem Soc, 1988, 135(8):2013
- 37 沈杰,沃松涛,等. 射频磁控共溅射制备超亲水 TiO₂ / SiO₂ 复合薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(6):415
- 38 Deki S, et al. Titanium (IV) oxide thin films prepared from aqueous solution[J]. Chem Lett, 1996: 433
- 39 赵文宽,方佑龄. 光催化活性 TiO₂ 薄膜的低温制备[J]. 物理化学学报, 2002, 18(4):368
- 40 张长远,张金龙. 液相沉积法制备光催化 TiO₂ / SiO₂ 复合薄膜及其表征[J]. 感光科学与光化学, 2004, 22(2):108
- 41 Martinet C, et al. Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating [J]. J Non-Crystalline Solids, 1997, 216:77