

# 自清洁纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的制备与性能

樊新民, 洪洋

(南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

**摘要:** 采用  $\text{TiCl}_4$  作为先驱体, 对  $\text{TiO}_2$  溶胶进行  $\text{SiO}_2$  复合改性, 制备出无需热处理就具有良好性能的  $\text{TiO}_2$  溶胶, 用浸渍提拉法在玻璃上镀膜, 获得  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  涂层。采用 XPS、XRD、SEM、AFM 等对溶胶和薄膜进行表征和分析。研究表明: 最优  $\text{SiO}_2$  复合量为 0.3 (与  $\text{TiO}_2$  的摩尔比)。溶胶中含有结晶良好的锐钛矿  $\text{TiO}_2$ , 改性后的  $\text{TiO}_2$  颗粒粒径减小。复合溶胶中 Si 元素主要以  $\text{SiO}_2$  和 Ti-O-Si 键两种形式存在。薄膜表面由  $\text{TiO}_2$  的二次粒子堆积而成, 呈不规则球形, 三维形貌为一些尖塔状突起, 复合薄膜表面颗粒更为细小, 成膜更为致密。复合溶胶和薄膜具有更优异的紫外和可见光的亚甲基蓝降解能力, 最终水接触角可达到  $0^\circ$ , 显示出更优越的亲水性能, 对油酸的分解能力明显提高, 具有更强的自清洁性能。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合薄膜; 光催化性; 亲水性; 自清洁性

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2013)09-4819-07

## Preparation and Properties of Self-cleaning Nano- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Films

FAN Xin-min, HONG Yang

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 18 April 2013, accepted 25 July 2013)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  nanocrystalline sols were produced with  $\text{TiCl}_4$  as precursor by colloidal chemical method, and then were modified by compositing with  $\text{SiO}_2$  to form sols with good performance without heat treatment. The  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  thin films were fabricated on the glass by using dip-coating method. The microstructures of the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sols and films were characterized by AFM, XRD, XPS and SEM. The results show that the optimum mole ratio of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{TiO}_2$  in the composite sol is about 0.3, and the  $\text{TiO}_2$  shows anatase structure and high crystallinity. The grain size of  $\text{TiO}_2$  is finer as compared with the unmodified one. The Si element in the composite sol exists mainly in two forms of  $\text{SiO}_2$  and Ti-O-Si. The film surface is composed with the irregular spherical secondary particles of  $\text{TiO}_2$ , and its three-dimensional topography shows some steeple-like protrusions. The particles located on the film surface are very fine, which leads to the densification of the film. The  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sols and films show better photocatalytic activity in methylene blue under both UV-light and visible light. The water contact angle of the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  film can decrease to  $0^\circ$ , which indicates that the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  film has excellent hydrophilicity and higher self-cleaning performance in its degradation of oleic.

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite film; photocatalytic; hydrophilicity; self-cleaning

## 1 引言

现代大型建筑广泛采用玻璃幕墙, 其保洁工作成为人们亟待解决的问题。纳米  $\text{TiO}_2$  自清洁玻璃在这种

收稿日期: 2013-04-18; 修订日期: 2013-07-25

作者简介: 樊新民(1958-) 男, 河南省人, 教授。E-mail: fan2100@njust.edu.cn

时代背景中应运而生,成为科学研究的新宠儿<sup>[1-2]</sup>。自清洁玻璃能够在紫外光或者阳光中的紫外线照射下,将光能转化为化学能,与粘附在表面的污物发生氧化还原反应,将其分解为残渣;由于薄膜的超级亲水性,在雨水的冲刷下,能够有效的带走玻璃表面的残渣,从而维持玻璃的清洁。但传统 TiO<sub>2</sub> 薄膜存在可见光利用率低,需要热处理等缺点,通过改性来提高 TiO<sub>2</sub> 薄膜的性能得到学者们的广泛关注<sup>[3-6]</sup>。在已经以 TiCl<sub>4</sub> 为前驱体制备出无需热处理就具有良好性能的溶胶和薄膜的基础上<sup>[7]</sup>,以提高光催化纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的自清洁性为目的,着眼于低温制备光催化纳米 TiO<sub>2</sub> 的改性,通过不同含量的 SiO<sub>2</sub> 复合进一步提高纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能和亲水性能,从而提高纳米薄膜的自清洁性能。对改性前后纳米 TiO<sub>2</sub> 的结构形貌及其光催化性、亲水性和自清洁性进行了测试和比较。

## 2 实 验

### 2.1 溶胶及薄膜的制备

量取 TiCl<sub>4</sub> 溶液 6 mL 滴入 5 °C 以下的 560 mL 去离子水中,搅拌 30 min; 滴加 NaOH 溶液调节 pH 值至 7,使 TiCl<sub>4</sub> 溶液产生沉淀,将得到的白色沉淀用去离子水洗涤抽滤,以除去大部分的 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup>; 将洗涤后的沉淀用去离子水稀释,并加入具体含量如表 1 所示的硅酸四乙酯溶液,不断搅拌成为白色悬浊液; 滴加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 至上述浑浊液并不停搅拌,直至全部转变成清亮的桔黄色溶液; 将上述溶液在水浴锅中加热至 100 °C 并保温 5 h,得到淡黄色透明 TiO<sub>2</sub> 水溶胶。

表 1 SiO<sub>2</sub> 复合样品正硅酸四乙酯体积表

Sample	S0	Si1	Si2	Si3	Si4	Si5
Si: Ti mole ratio	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
V/mL	0	4	8	12	15	18

以制备的 TiO<sub>2</sub> 溶胶为镀膜原料,洁净的玻璃片作为基片,在洁净干燥的环境中(相对湿度小于 60%,室温: 15 ~ 30 °C) 采用浸渍提拉法镀膜。提拉速率为 3 mm/s,浸渍时间为 60 s,自然晾干或在 60 °C 以下烘干。

### 2.2 结构表征

使用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对溶胶干燥处理制备的粉体进行相结构和结晶度分析; 采用 PHI QuanteraII 光电子光谱确定引入的 Si 元素的化学态; 用 Quanta FEG250 型 FEI 扫描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌,并使用 CSPM4000 扫描探针显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面三维形态。

### 2.3 光催化实验

采用亚甲基蓝的降解表征纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶和薄膜的光催化性能。溶胶降解实验采用 125 W 的高压汞灯作为光源,取 10 mL 溶胶滴入 50 mL 浓度为 12 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,每隔 10 min 取一次样,测定并记录亚甲基蓝的吸光度。薄膜降解实验采用 500 W 氙灯作为光源,将涂覆了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的玻璃片浸没在 50 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,每隔 30 min 取一次样,测量并记录亚甲基蓝的吸光度。根据亚甲基蓝溶液最大吸收波长处的吸光度,用式(1)计算出溶胶或者薄膜样品对亚甲基蓝的降解率。

$$\eta = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $\eta$ —亚甲基蓝的降解率  $A_0$ —溶液的初始吸光度  $A_x$ —溶液经过  $x$  min 光照后的吸光度。

### 2.4 薄膜亲水性及自清洁性能测试

使用接触角测量仪测量薄膜表面与水的接触角,通过 TiO<sub>2</sub> 薄膜在紫外光照下接触角随时间的变化来表征薄膜的亲水性能<sup>[8]</sup>; 参照相关光催化国家标准<sup>[9]</sup> 检测薄膜的自清洁性能: 将油酸正庚烷溶液作为模拟污染物,并用提拉法涂覆在薄膜表面,60 °C 下干燥 20 min 后放在 9 W 的紫外灯(主波长 254 nm) 下照射,光照总时长为 60 min,每 10 min 测定一次接触角,在表面随机选取 5 个点进行测定,取其算术平均值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 溶胶和薄膜的光催化性能分析

##### 3.1.1 紫外灯下溶胶样品的亚甲基蓝降解

由 SiO<sub>2</sub> 复合溶胶样品各时间段的吸光度值计算出相应的降解率如图 1 所示。从图中可以看出,随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,降解速率呈下降趋势。Si5 样品的降解率明显下降,最终降解率只有 77.5%,降解速率最快的是 Si1 样品,而且其最终降解率达到 96.2%,高于纯 TiO<sub>2</sub> 样品 S0。对纳米 TiO<sub>2</sub> 进行 SiO<sub>2</sub> 复合可以有效抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒的长大,从而使空穴-电子的有效分离,提高纳米 TiO<sub>2</sub> 的比表面积,增加纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。但是过多的 SiO<sub>2</sub> 含量会严重影响 TiO<sub>2</sub> 结晶,且造成团聚等,反而降低 TiO<sub>2</sub> 的活性。从溶胶对亚甲基蓝的降解可以看出,最好的掺杂样品为 Si1。

##### 3.1.2 氙灯下溶胶和薄膜的亚甲基蓝降解

对 S0 和 Si1 溶胶样品进行亚甲基蓝的氙灯降解,每隔 30 min 取样测定其吸光度并计算降解率,降解率曲线如图 2(a) 所示。从图中可以看出,在氙灯作为光源时, Si1 样品在亚甲基蓝的降解速率和降解程度两方面都明显高于纯 TiO<sub>2</sub> 溶胶 S0 样品,3 h 降解率达到 85% 以上,而 S0 样品的降解率不足 50%。S0 样品与 Si1 样品在紫外灯作为光源时对亚甲基蓝的降解率并没有如此明显的差异,这主要是因为纯 TiO<sub>2</sub> 的吸收光谱主要集中在紫外光波段,因此在紫外光照射时,影响不大。而氙灯是模拟的日光光源,其主要波段集中在可见光,由于改性引入杂质能级,使得 TiO<sub>2</sub> 的吸收光谱向可见光移动,从而导致改性后的样品在氙灯作为光源的情况下表现出优越的光催化性能。由上可以得出,对 TiO<sub>2</sub> 的改性达到了提高其可见光催化活性的预期。

采用浸渍提拉法镀膜将 S0、Si1 溶胶在洁净的玻璃上镀 3 层薄膜。以氙灯作为光源进行亚甲基蓝降解实验,降解率变化曲线如图 2(b) 所示。从图中可以看出, Si1 样品的最终降解率达到近 90%,说明薄膜有良好的可见光光催化性能。且 Si1 样品的光催化活性明显优于纯 TiO<sub>2</sub> 样品。由于薄膜中所含的有效粒子数量有限,因此 S0 和 Si1 样品的光催化差异较溶胶样品有所减小。

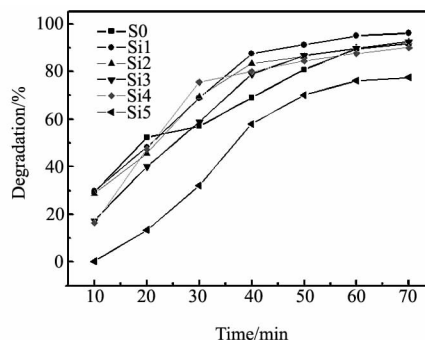


图 1 紫外灯光照下各溶胶样品亚甲基蓝降解率曲线  
Fig. 1 Sols photocatalytic degradation of MB under UV

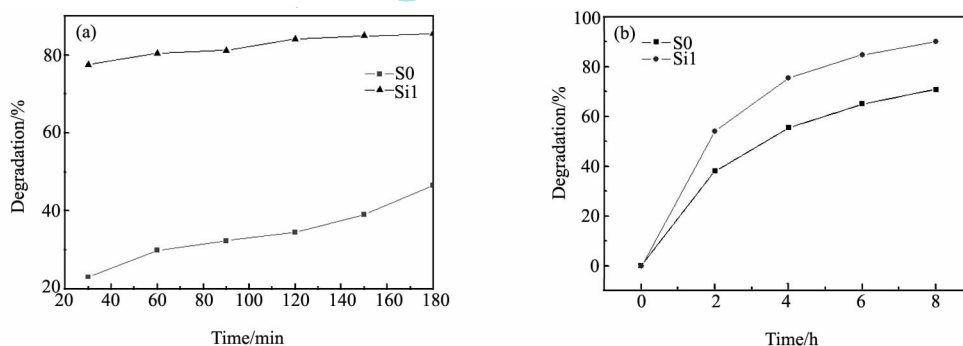


图 2 氙灯下溶胶(a)和薄膜(b)的亚甲基蓝降解率曲线

Fig. 2 Sols (a) and films (b) photocatalytic degradation of MB under visible light

#### 3.2 Si1 样品的 XPS 分析

XPS 是研究物质组成元素和化学态的重要方法,为证实 Si 元素的存在并分析其化学结合态,测定了 Si1 粉末样品的 XPS 图谱,如图 3 所示。XPS 的测试结果说明: Si1 样品粉末主要由 Ti、O、Si 以及杂质 C 和 Na 组成。C 可能来源于测试仪器本身的油污污染,Na 元素可能是制备过程中用 NaOH 溶液调节 pH 时引入的。

根据测试原理并查找相应手册得出 459 eV 处的峰对应着  $Ti2p$ , 102 eV 处的峰对应着  $Si2p$ , 530 ~ 535 eV 的峰与  $O1s$  对应。

观察  $O1s$  的分谱, 可以明显看出谱线的峰宽较大, 出现两个分峰, 意味着  $O1s$  的化学态不止一种, 在 529 eV 附近的为  $TiO_2$  中的晶格氧, 在 533 eV 附近的为  $SiO_2$  中的晶格氧。从  $Ti2p$  图谱可以看出,  $Ti2p_{3/2}$  和  $Ti2p_{1/2}$  的结合能分别为 489 eV、464 eV, 与纯  $TiO_2$  中  $Ti2p_{3/2}$  和  $Ti2p_{1/2}$  的结合能相对应。

$Si1$  样品中的  $Ti2p$  和  $O1s$  的结合能比纯  $TiO_2$  增加, 而  $Si1$  样品中的  $Si2p$  和  $O1s$  的结合能比纯  $SiO_2$  降低。这是由于新生成的化学键导致元素结合能的变化。 $Si$  的电负性大于  $Ti$ , 它的引入降低了  $Ti$  周围的电子云密度, 导致结合能增加, 而且与  $Ti$  结合的氧原子的电子密度也降低, 从而使得电子结合能升高。与之相反,  $Si$  周围以及与  $Si$  键合的氧周围的电子密度增大, 电子结合能减小。由此推断, 部分  $Si$  以  $Ti-O-Si$  键的形式掺入晶格。所以, 掺入的  $Si$  一部分以  $SiO_2$  的形式存在, 一部分进入  $TiO_2$  晶格与  $TiO_2$  形成固溶体。

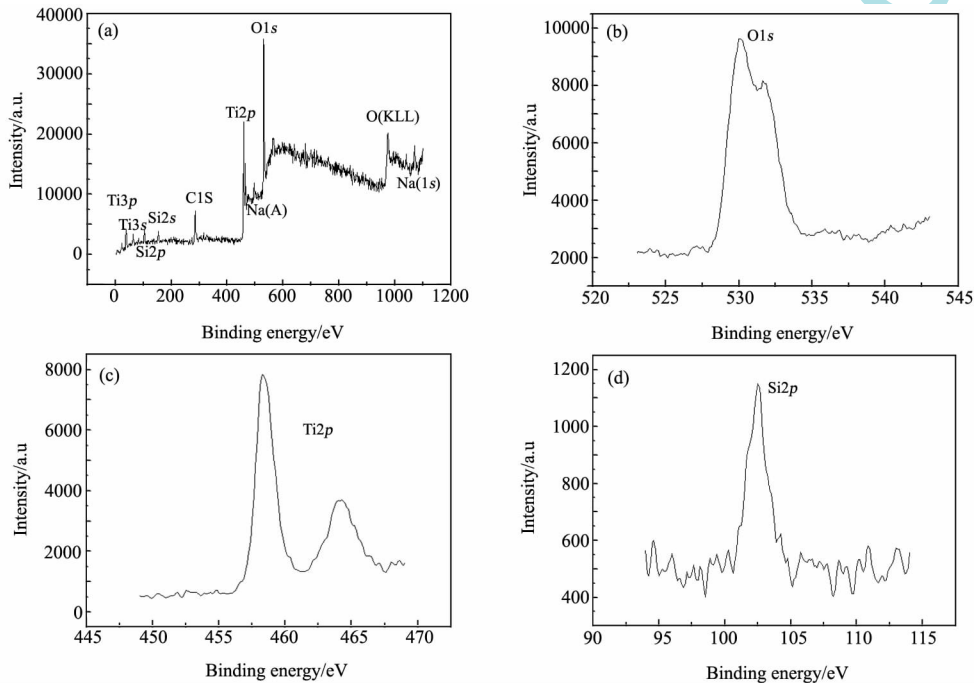


图3  $Si1$  样品的 XPS 全谱图 (a) 和  $O1s$  (b),  $Ti2p$  (c),  $Si2p$  (d) 分谱图

Fig. 3 (a) XPS spectra of  $TiO_2$  powder of  $Si1$  (b)  $O1s$  (c)  $Ti2p$  (d)  $Si2p$

### 3.3 溶胶粉末的 XRD 分析

图4为  $S0$ 、 $Si1$  两种溶胶样品经过简单的干燥研磨后粉末的 XRD 图谱。 $S0$  样品在  $25.3^\circ$ 、 $37.9^\circ$ 、 $48.0^\circ$ 、 $54.6^\circ$  分别出现了明显的特征衍射峰, 参照 PDF 卡片, 它们分别对应着锐钛矿结构中 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 晶面的衍射, 是锐钛矿相的特征峰, 说明制得的  $TiO_2$  溶胶主要晶型为锐钛矿型。锐钛矿  $TiO_2$  有良好的光催化活性。 $Si1$  样品与  $S0$  样品相比较, 衍射峰强度很弱, 在一些对应峰的位置出现一些隆起的鼓包, 且衍射峰更为宽化。这表明在  $SiO_2$  复合改性中,  $SiO_2$  的加入抑制了  $TiO_2$  的结晶, 并且由于  $Si$  进入  $TiO_2$  晶格, 导致  $TiO_2$  晶格畸变, 阻止晶界的移

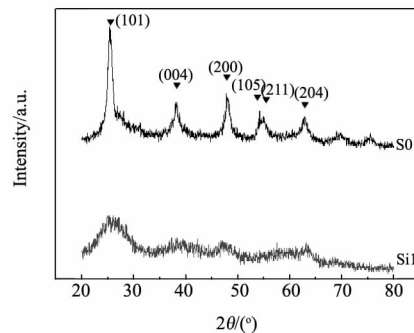


图4  $TiO_2$  粉末的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of  $TiO_2$  powder



动,抑制了 TiO<sub>2</sub> 晶粒长大,导致峰宽化。图中并未出现 Si 的氧化物的特征衍射峰,可能是 Si1 样品的 SiO<sub>2</sub> 的量较少, Si 在 TiO<sub>2</sub> 晶格中高度弥散,其次由于粉末未经烧结, SiO<sub>2</sub> 是无定形态,导致未出现其特征衍射峰。需要指出的是,在用溶胶-凝胶法制备、需要煅烧的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜已经发现,添加少量的 SiO<sub>2</sub>,将使 TiO<sub>2</sub> 的晶粒生长受到明显抑制,晶粒尺寸变小<sup>[10]</sup>。

### 3.4 薄膜的形貌分析

将 S0、Si1 溶胶按照上述的镀膜参数在洁净的玻璃上镀 3 层薄膜,经过 60 °C 干燥后观察表面形貌,如图 5 所示。(a)、(b) 分别为 S0、Si1 薄膜的表面形貌图。从图中可以看出, S0 薄膜表面的 TiO<sub>2</sub> 颗粒呈不规则球形,表面轮廓鲜明,颗粒堆积形成薄膜,平均颗粒粒径为 30 ~ 50 nm 之间,薄膜表面没有突起和裂纹,平整而致密。Si1 薄膜比 S0 薄膜的表面颗粒细小,这与前面 XRD 测试结果相符。说明改性可以使溶胶中的 TiO<sub>2</sub> 晶粒细化。Si1 样品的表面平整致密,其薄膜颗粒之间有一些间隙不等的缝隙使得薄膜的表面粗糙度增加,这将有效提高薄膜的超亲水性能。

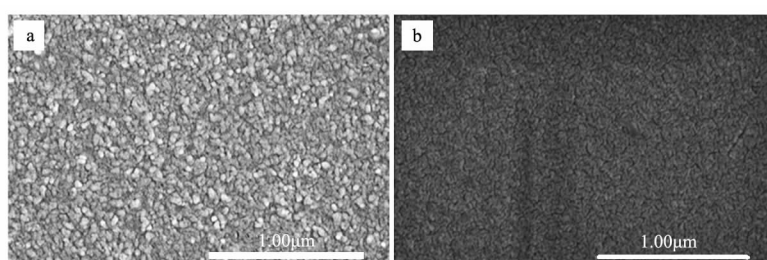


图5 薄膜形貌的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of TiO<sub>2</sub> thin film (a) S0; (b) Si1

为进一步了解薄膜的三维形貌、颗粒粒径分布以及表面粗糙度,对 S0、Si1 薄膜进行 AFM 分析,如图 6 所示。从图中可以看出,两种样品薄膜的表面形貌图有相似的结构—尖塔状突起,这些突起是由 TiO<sub>2</sub> 颗粒堆积成的二次粒子,但各薄膜之间形态存在较大的差异。S0 薄膜表面具有较少尖塔状突起,不足扫描表面的 10%,突起的排列杂乱无序,且薄膜的起伏较大,最高点和最低点间相差 150 nm。Si1 样品薄膜表面细密的排布着尖塔状突起,起伏最小,只有 22.6 nm,表面晶粒较小,薄膜均匀平整而且致密。薄膜表面的尖塔状突起是 TiO<sub>2</sub> 晶粒沿着纵向生长形成的,突起的增加使得薄膜的表面能提高,比表面积增加,对提高薄膜的光催化性能和亲水性能是有益的。

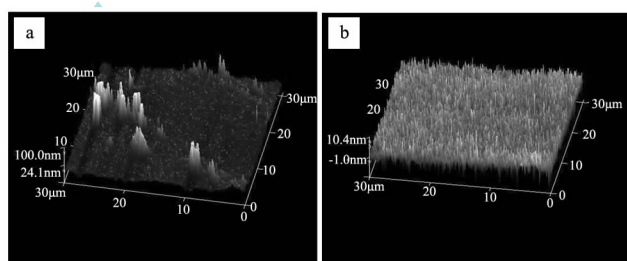


图6 S0(a)和Si1(b)薄膜的 AFM 图

Fig. 6 AFM images of TiO<sub>2</sub> thin film (a) S0; (b) Si1

### 3.5 薄膜的亲水性和自清洁性能测试

对比了 S0、Si1 薄膜样品的接触角随紫外光照时间的变化,如图 7 所示。从图中可以看出,在相同的情况下,玻璃的接触角几乎没有什么变化,而 S0、Si1 薄膜的接触角都明显降低。S0 薄膜样品的最终接触角为 7.7°,大于 5°,未达到超亲水性状态。Si1 薄膜的接触角降低的幅度和速率明显高于 S0 样品,且最终接触角达到 0°,说明改性后样品的亲水性能得到明显的提高。据 Wang 等<sup>[11]</sup>的研究,薄膜表面氧缺陷是决定薄膜亲水性的关键因素,由于改性后的薄膜光催化性能的提高,可以产生更多有效的空穴,从而产生更多氧缺陷,吸附更多羟基

所致。而且经过前面的分析可知 Si1 薄膜表面粗糙度大于 S0 样品薄膜,这也将有利于薄膜的亲水性能。且在 SiO<sub>2</sub> 复合改性的样品中,由于 SiO<sub>2</sub> 能够吸附水,形成于硅原子相对称的表面羟基基团,可以形成稳定的物理吸附水层,使薄膜的亲水性增强。从图 8 的照片可以更直观的感受接触到角的变化。

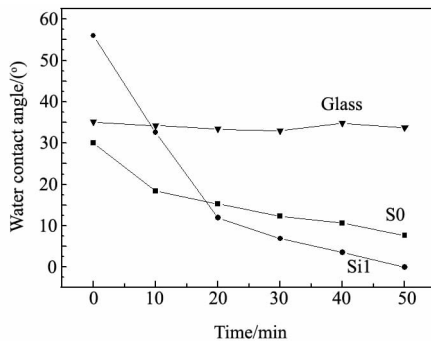


图 7 薄膜接触角变化曲线

Fig. 7 Time dependence of the water contact angle on films upon UV illumination

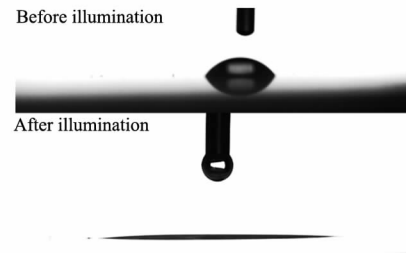


图 8 Si1 薄膜光照前后接触角变化照片

Fig. 8 Change of the water contact angle

### 3.6 薄膜的自清洁性能测试

参照国家标准 GB/T23764-2009《光催化自清洁材料性能测试方法》,以油酸为模拟污染物,对 S0、Si1 两种薄膜的自清洁性能进行测试与对比。各薄膜接触角随紫外光照时间的变化如图 9 所示。从图中可以看到,由于薄膜表面都涂覆了一层油酸,因此初始接触角都较大,达到 80°以上。随着紫外光的不断照射,玻璃表面的接触角几乎没有什么变化,因此玻璃表面不具有自清洁性。S0 和 Si1 薄膜样品的接触角都明显降低,说明两种薄膜都具有良好的自清洁性能。其中 S0 样品薄膜的最终接触角 > 10°,未达到超亲水性。而 Si1 的最终接触角是 0°,达到超亲水性,因此 Si1 样品的自清洁性能优于 S0 样品。结合前面的分析可知, Si1 样品比 S0 样品具有更好的光催化性能和亲水性能,因此在相同的实验条件下,改性后的薄膜具有更为优异的自清洁性能也就不足为奇了。

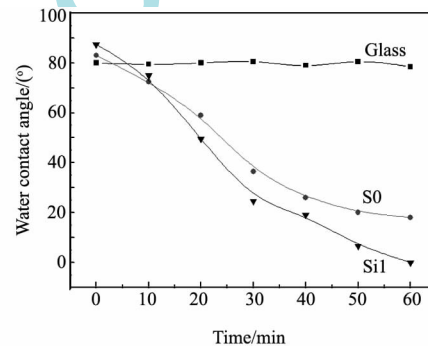


图 9 涂覆油酸后薄膜的接触角随紫外光照时间的变化

Fig. 9 Time dependence of the water contact angle on the film coated with oleic acid upon UV illumination

## 4 结 论

以 TiCl<sub>4</sub> 作为前驱体,对 TiO<sub>2</sub> 溶胶进行 SiO<sub>2</sub> 复合改性,在 Si 与 Ti 的摩尔比为 0.3 时,制备出的 TiO<sub>2</sub> 溶胶无需热处理就含有结晶良好的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>,复合后的 TiO<sub>2</sub> 颗粒粒径减小,结晶度下降, Si 元素主要以 SiO<sub>2</sub> 和 Ti-O-Si 键两种形式存在。通过浸渍提拉法镀膜获得 TiO<sub>2</sub> 涂层,薄膜表面由 TiO<sub>2</sub> 的二次粒子堆积而成,呈不规则球形,三维形貌为一些尖塔状突起,其中复合薄膜表面颗粒更为细小,成膜更为致密。TiO<sub>2</sub> 经 SiO<sub>2</sub> 复合比未复合样品具有更优的紫外和可见光光催化能力,更优的亲水性和自清洁性能。

## 参 考 文 献

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light Induced Amphiphilic Surface [J]. *Nature*, 1997, **338**: 431-432.
- [2] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, et al. Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**: 260-263.

- [3] 宁青菊,张团红,胡晓玲.溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系亲水性薄膜的研究[J].材料热处理学报,2007,28(4):42-45.  
Ning Q J, Zhang T H, Hu X L. Preparation of Hydrophilic TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Thin Films by Sol-gel Method[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment* 2007, 28(4):42-45 (in Chinese).
- [4] 曲晓光,宋云婷,刘青等. Cr 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及其可见红光催化性能[J].材料研究学报,2010,24(2):144-148.  
Qu X G, Song Y T, Liu Q, et al. Preparation of Nanocrystalline Cr-doped TiO<sub>2</sub> Powders and Their Photocatalytic Properties under Visible Irradiation[J]. *Chinese Journal of Materials Research* 2010, 24(2):144-148 (in Chinese).
- [5] 孙涛,樊君,胡晓云等. N、Fe 共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备和性能[J].材料研究学报,2012,26(2):155-161.  
Sun T, Fan J, Hu X Y, et al. Preparation and Properties of N and Fe Codoped Nano TiO<sub>2</sub> [J]. *Chin. J. Mater. Res.* 2012, 26(2):155-161 (in Chinese).
- [6] 刘曙光,魏伟. Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 协同掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 抗菌自洁粉体的制备、表征及应用[J].硅酸盐通报,2007,26(6):1136-1140.  
Liu S G, Wei W. Preparation and Characterization of Antibacterial and Self-cleaning Powder of Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Synergized Doped-TiO<sub>2</sub> [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* 2007, 26(6):1136-1140 (in Chinese).
- [7] 樊新民,洪洋,汪洋.胶溶法制备具有自清洁与抗菌性能的 TiO<sub>2</sub> 薄膜[J].人工晶体学报,2013,42(2):310-315.  
Fan X M, Hong Y, Wang Y. Preparation of TiO<sub>2</sub> Thin Films with Self-cleaning Andantibacterial Properties by Colloidal Chemical Method [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2013, 42(2):310-315 (in Chinese).
- [8] Sakai N, Fujishima A, Watanabe T, et al. Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle [J]. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107:1028-1035.
- [9] GB/T23764-2009 光催化自清洁材料性能测试方法[S].
- [10] 余家国,赵修建,韩建军等. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的晶型和晶粒尺寸研究[J].硅酸盐学报,2001,29(3):286-290.  
Yu J G, Zhang X J, Han J J et al. Phase Structure and Average Crystalline Size of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite Thin Films [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2001, 29(3):286-290 (in Chinese).
- [11] Wang R, Sakai N, Fujishima A, et al. Studies of Surface Wettability Conversion on TiO<sub>2</sub> Single-Crystal Surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103:2188-2194.

(上接第 1818 页)

- [14] Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. A Ductile Ceramic Eutectic Composite with High Strength at 1873 K [J]. *Nature*, 1997, 389:49.
- [15] Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and Rod Eutectic Growth [J]. *Transition of Metall Society AIME*, 1966, 236:1129-1142.
- [16] 苏海军,张军,刘林等.激光快速熔凝 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 共晶陶瓷的制备与组织[J].北京航空航天大学学报,2007,33(7):846-850.  
Su H J, Zhang J, Liu L, et al. Processing and Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG Eutectic Ceramic by Laser Rapid Remelting [J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics* 2007, 33(7):846-850.
- [17] 胡汉起.金属凝固原理[M].北京:机械工业出版社,2007:168.
- [18] 王珮,孙海滨. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 共晶陶瓷定向凝固过程固液界面形貌的研究[J].人工晶体学报,2011,40(5):1252-1257.  
Wang P, Sun H B, Bai J H. Investigation on Solid-liquid Interface Morphology During the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Eutectic Ceramics Solidification [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2011, 40(5):1252-1257.
- [19] Deng Y F, Zhang J, Su H J, et al. Microstructure and Fracture Toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Eutectic Ceramics by Laser Zone Remelting [J]. *Journal of Inorganic Materials* 2011, 26(8):841-846.
- [20] 王俊涛,陈松林. ZrO<sub>2</sub> 对刚玉-尖晶石浇注料抗热震性能影响[J].硅酸盐学报,2011,39(8):1317-1322.  
Wang J T, Chen S L. Effect of Zirconia on Thermal Shock Resistance of Corundum-Spinel Castables [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(8):1317-1322.