

表面强化及功能化

Si 掺杂对溶液等离子喷涂 TiO₂ 涂层结构及
光催化性能的影响李大玉^a, 张徐^a, 李嘉伟^a, 张燕军^a, 张娅^b, 张超^a

(扬州大学 a.机械工程学院 b.环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要: **目的** 采用溶液前驱体等离子喷涂制备 TiO₂ 以及 Si 掺杂 TiO₂ 涂层, 并分别研究 H₂ 流量和 Si 掺杂对 TiO₂ 涂层光催化性能的影响。**方法** 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、拉曼光谱和傅里叶变换近红外光谱表征样品的晶相、表面形貌以及化学结构, 然后以甲基橙为目标物, 借此模拟有机污染物, 利用光化学反应仪测试 TiO₂ 以及 Si 掺杂 TiO₂ 涂层的光催化性能。**结果** 适量 Si 掺杂可以细化晶粒, 提升 TiO₂ 涂层中锐钛相含量 (从 7.4% 提高到 49%), 同时形成 Ti—O—Si 键, Si 掺 TiO₂ 涂层甲基橙的降解率达到 95% 左右, 高于纯 TiO₂ 涂层 80% 的降解率。随着 H₂ 流量增加, TiO₂ 涂层中的晶粒明显粗化, 主要以金红石相的形式存在, H₂ 流量为 8 L/min 的 TiO₂ 涂层甲基橙降解率达到 82%, 要远高于 H₂ 流量为 4、10 L/min 的 52% 和 33%。**结论** Si 掺杂 TiO₂ 涂层比纯 TiO₂ 涂层的光催化性能更优, 当 H₂ 流量为 8 L/min 时, 光催化性能最好。

关键词: Si 掺杂 TiO₂; 溶液前驱体等离子喷涂; 氢气流量; 光催化性能

中图分类号: TG174.44; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0220-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.034

Effects of Si Doping on Structure and Photocatalytic Performance of TiO₂
Coatings Deposited by Solution Plasma SprayingLI Da-yu^a, ZHANG Xu^a, LI Jia-wei^a, ZHANG Yan-jun^a, ZHANG Ya^b, ZHANG Chao^a(a.School of Mechanical Engineering, b.School of Environmental Science and Engineering,
Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare TiO₂ and Si-doped TiO₂ coatings by solution precursor plasma spraying and respectively investigate effects of H₂ flow and Si doping on photocatalytic performance of TiO₂ coatings. The crystal phase, surface morphology and chemical structure of the samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and Fourier transform near-infrared spectroscopy. The photocatalytic performance of TiO₂ and Si doped TiO₂ coatings was tested with photochemical reactor by using methyl orange as the target compound to simulate organic pollution. Appropriate amount of doped Si could refine the grains, increase the content of anatase phase in TiO₂ coating (from 7.4% to

收稿日期: 2017-10-27; 修订日期: 2017-11-30

Received: 2017-10-27; Revised: 2017-11-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51602279); 江苏省博士后科研资助计划项目 (1601048B); 扬州大学高端人才支持计划

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51602279), Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds (1601048B) and Program for High-end Talents in Yangzhou University

作者简介: 李大玉 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为光催化涂层。

Biography: LI Da-yu (1983—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: photocatalytic coatings.

通讯作者: 张超 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热喷涂功能与结构涂层。

Corresponding author: ZHANG Chao (1981—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: thermal sprayed functional and structured coatings.

49%) and form Ti—O—Si bonds. The degradation rate of Si doped TiO₂ coatings was up to 95% and higher than that of pure TiO₂ coating as 80%. With the increase of hydrogen flow rate, the crystal grains of TiO₂ coating obviously roughened and mainly existed in the form of rutile phase. The degradation rate of methyl orange in TiO₂ coating with hydrogen flow rate of 8 L/min reached 82% which was much higher than 52% and 33% for hydrogen flow rate of 4 and 10 L/min. The photocatalytic performance of Si-doped TiO₂ coating is better than that of pure TiO₂ coating. The photocatalytic performance is the best when the hydrogen flow rate is 8 L/min.

KEY WORDS: silicon-doped titania; solution precursor plasma spray; hydrogen flow rate; photocatalytic performance

TiO₂ 因催化活性优异、化学性能稳定、安全无毒无害、价格便宜等而被广泛使用^[1]。将 TiO₂ 以涂层形式固定在基体表面,可以有效解决其以悬浮相作光催化剂时在水中易聚集、回收困难等问题,并能实现重复有效利用^[2]。因此,TiO₂ 涂层受到广泛关注与研究。

利用等离子喷涂工艺制备 TiO₂ 涂层的研究已有很多文献报道。喷涂过程中喷涂参数对 TiO₂ 涂层的微观结构及光催化性能有显著的影响,主要调控的参数有喷涂距离^[3]、喷涂功率^[4]、氢气流量^[5]等。等离子喷涂工艺中,调节氢气流量最主要的目的是改变喷涂过程中等离子体的热焓值、热导率和粒子速度。本实验将主要研究喷涂工艺中不同氢气流量对于 TiO₂ 涂层微观结构以及光催化性能的影响。

此外,纯 TiO₂ 涂层的光催化活性较低,在实际应用中存在一定局限性,因此如今研究的重点在于如何提高 TiO₂ 涂层的光催化活性,Si 掺杂改性是提高 TiO₂ 涂层光催化性能的有效手段之一。Seung-Min Oh 等^[6]通过溶液等离子喷涂制备出 Si 元素掺杂的 TiO₂ 粉末,实验发现,少量的 Si 掺杂可以提高 TiO₂ 粉末的光催化活性,但过度的 Si 掺杂反而使 TiO₂ 粉末的光催化活性降低。王韵芳等^[7]采用溶胶-凝胶法制备了 Si 掺杂 TiO₂ 粉末,研究发现,Si 掺杂 TiO₂ 粉末在水中降解有机物时比纯 TiO₂ 粉末具有更高的光催化活性,少量 Si 的引入不仅会抑制 TiO₂ 粒径的长大及晶相的转变,而且可以明显提升 TiO₂ 粉末的光催化活性。前述研究是对 TiO₂ 颗粒状粉末进行 Si 掺杂,因此,研究 Si 掺杂对 TiO₂ 涂层的光催化性能的影响非常必要。

本文采用溶液前驱体等离子喷涂制备 TiO₂ 及 Si 掺杂 TiO₂ 涂层,并以甲基橙为模拟污染物,着重研究 Si 掺杂和氢气流量对 TiO₂ 涂层微观结构以及光催化性能的影响。

1 实验

1.1 前驱体溶液的配制

实验所用原料为:国药集团化学试剂有限公司上海试剂厂产化学纯钛酸四丁酯(tetrabutyl titanate, TBOT)、分析纯正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate,

TEOS)和分析纯无水乙醇溶液。

分别取 TBOT 和 TEOS 作为 TiO₂ 和 SiO₂ 的前驱体,考虑到这两种物质难以水解以及喷涂过程中需要通过塑料软管送料,故采用无水乙醇对其进行稀释。配制 3 种前驱体溶液:体积比为 1:1 的 TBOT 和无水乙醇混合(1[#]溶液),摩尔比为 1:0.2 的 TBOT 和 TEOS 在无水乙醇中混合(2[#]溶液),摩尔比为 1:0.33 的 TBOT 和 TEOS 在无水乙醇中混合(3[#]溶液)。配制出的 3 种前驱体溶液均在室温下搅拌 1 h。

1.2 TiO₂ 涂层及 Si 掺杂 TiO₂ 涂层的制备

喷涂设备为扬州大学表面工程研究所的等离子喷涂系统,等离子喷枪型号为 F4MB-XL(Oerlikon Metco, Switzerland),喷枪通过六轴联动 ABB 机器臂(ABB, Sweden)控制。涂层沉积在不锈钢基材上,不锈钢基材尺寸为 70 mm×50 mm×3 mm,基材表面预先做喷砂处理,喷砂材料选用 30 目棕刚玉。

送料装置为自制,前驱体经过蠕动泵注入到直径为 0.26 mm 的针嘴中,通过针嘴将液料注入等离子流的中心,Ar 和 H₂ 作为喷涂气体。前 3 个涂层样品编号为 C₁、C₂ 和 C₃,选用 1[#]前驱体溶液,只改变 H₂ 流量,依次为 4、8 和 10 L/min。后 2 个涂层样品编号为 C₄ 和 C₅,分别选用 2[#]和 3[#]前驱体溶液作为喷涂溶液,具体参数见表 1。

1.3 涂层表征

采用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)以及英国雷尼绍公司生产的 In Via 型激光共焦拉曼光谱仪(Raman spectroscopy)对涂层样品的晶相进行分析。采用日本日立集团 S-4800 II 型场发射扫描电镜观察涂层的表面形态。采用美国瓦里安公司生产的 670 型显微红外光谱仪鉴定涂层化学结构。

1.4 光催化实验

采用南京胥江机电厂 XPA 系列光化学反应仪对 TiO₂ 涂层样品进行光催化性能测试,光源为 300 W 的高压汞灯(λ=365 nm)。反应溶液为 50 mL 初始浓度

表 1 溶液前驱体等离子喷涂参数
Tab.1 Solution precursor plasma spraying parameters

编号	喷涂距离/cm	氩气流量/ (L·min ⁻¹)	氢气流量/ (L·min ⁻¹)	电流/A	电压/V	液料进给流量/ (mL·min ⁻¹)	喷涂遍数	喷枪速度/ (mm·s ⁻¹)
C ₁	10	50	4	500	55.6	30	6	200
C ₂	10	50	8	500	63.8	30	6	200
C ₃	10	50	10	500	68	30	6	200
C ₄	10	50	8	500	63.8	30	6	200
C ₅	10	50	8	500	63.8	30	6	200

为 10 mg/L 的甲基橙溶液，每隔 20 min 取一次样，然后采用北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测定甲基橙浓度以衡量其剩余率，并在相同条件下进行空白对照实验。根据式(1)计算甲基橙的剩余率 A_m 。

$$A_m = \frac{C_m}{C_{m0}} \times 100\% \quad (1)$$

其中： C_m 和 C_{m0} 分别表示每次取样时甲基橙的浓度和甲基橙的初始浓度。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌分析

2.1.1 H₂ 流量对涂层形貌的影响

图 1 为不同 H₂ 流量下制备的 TiO₂ 涂层表面的

SEM 照片，可以看到涂层中存在一定的多孔结构，且随着 H₂ 流量从 4 L/min 增加到 8 L/min，涂层中部分区域 TiO₂ 晶粒开始长大，当 H₂ 流量提高到 10 L/min 时，表面晶粒粗化非常明显。这表明，随着 H₂ 流量的不断提升，涂层中 TiO₂ 晶体获得的热量不断增加，TiO₂ 晶粒呈现出生长趋势。

2.1.2 掺 Si 量对涂层形貌的影响

图 2 为不同 Si 掺杂量下制备的 TiO₂ 涂层表面的 SEM 照片，从图中可以看出，掺杂一定量的 Si 元素后，TiO₂ 晶粒呈现出细化趋势，但随着掺杂量的进一步提升，涂层表面的晶粒尺寸不再明显地变化。这说明，少量的 Si 掺杂可以抑制 TiO₂ 晶粒的长大，且掺杂 Si 使得涂层的致密度增加。

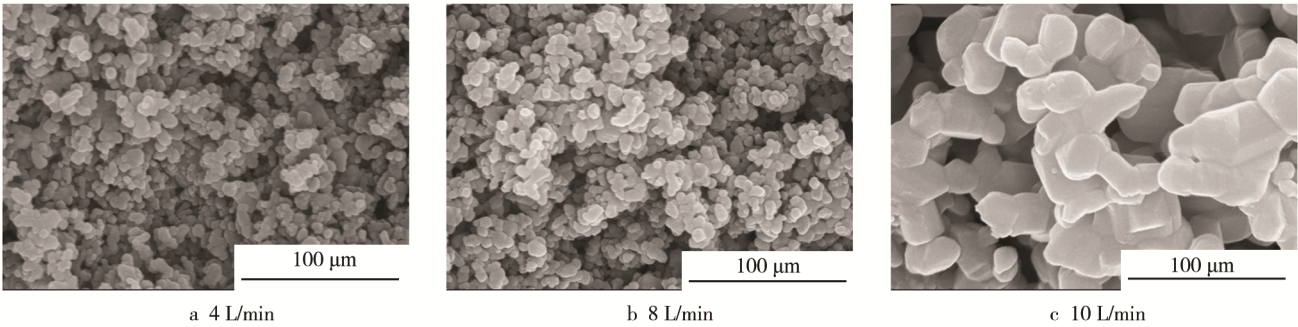


图 1 不同 H₂ 流量下制备的 TiO₂ 涂层的表面 SEM 照片
Fig.1 SEM photos for surface of TiO₂ coating deposited at different H₂ flow rates

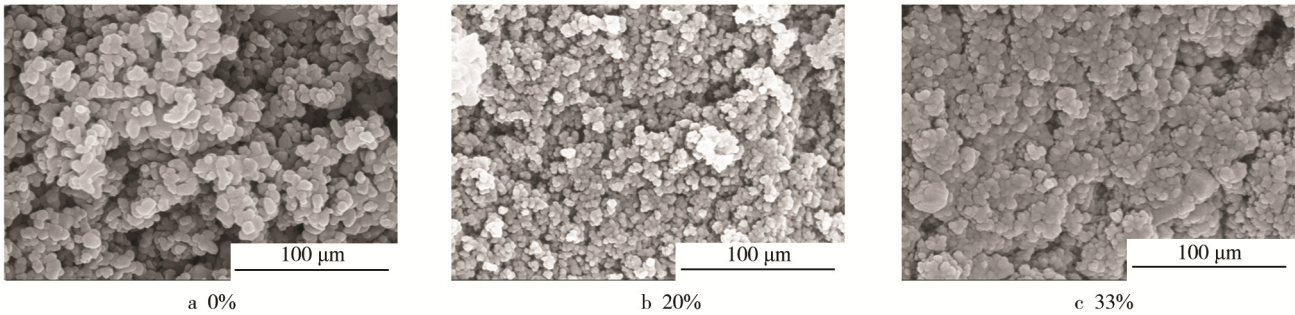


图 2 不同 Si 掺杂量下制备的 TiO₂ 涂层的表面 SEM 照片
Fig.2 SEM photos for surface of TiO₂ coating deposited with different Si doping contents

2.2 涂层晶体结构分析

2.2.1 H₂ 流量对涂层晶体结构的影响

图 3 为不同 H₂ 流量下制备的 TiO₂ 涂层的 XRD 图谱。经与标准 TiO₂ 卡 (JSPDS 21-1272、21-1276) 比对后发现, 涂层的主要物质为 TiO₂。从图 3 中还可以看出, 不同 H₂ 流量下的样品图谱中均存在锐钛矿相和金红石相相关的特征峰, 且金红石相主峰 (110) 晶面的特征峰晶型尖锐, 这表明涂层中的 TiO₂ 晶化完整。

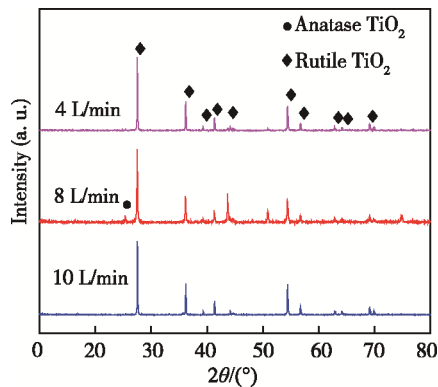


图 3 不同 H₂ 流量下制备的 TiO₂ 涂层的表面 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns for surface of TiO₂ coatings deposited at different H₂ flow rates

涂层中的锐钛矿相含量的计算根据 Spurr 等^[8]提出的基于相对高度的计算方法进行相关改进, 以锐钛矿相和金红石相的最强衍射峰面积, 按式 (2) 进行计算。

$$C_A = \frac{A_A}{A_A + 1.265A_R} \times 100\% \quad (2)$$

其中, C_A 为涂层中锐钛矿相 TiO₂ 的含量, A_A 为锐钛矿相 TiO₂ 的 (101) 衍射峰面积, A_R 为金红石相 TiO₂ 的 (110) 衍射峰面积。经式 (2) 计算, H₂ 流量为 4、8、10 L/min 下制备的 TiO₂ 涂层中锐钛矿相含量分别为 1%、7.4% 和 0.04%。

2.2.2 掺 Si 量对涂层晶体结构的影响

不同 Si 掺杂量时 TiO₂ 涂层的 XRD 图谱如图 4 所示。从图中可以看出, 不同 Si 掺杂量的样品图谱中均存在锐钛相和金红石相等相关特征峰, 说明同时生成了锐钛相和金红石相这两种晶相的 TiO₂。随着 Si 掺杂量的增加, 锐钛相主峰 (101) 峰强趋于增强, 这表明, Si 的掺杂使得 TiO₂ 的晶体结构发生了变化。

经式 (2) 计算, 掺 Si 量为 0%、20% 和 33% 下制备的 TiO₂ 涂层中锐钛矿相含量分别为 7.4%、30% 和 49%。随着 Si 掺杂量的增加, 涂层中的锐钛矿相含量有了显著的提升, 这说明 Si 可以抑制锐钛矿相向金红石相转变。

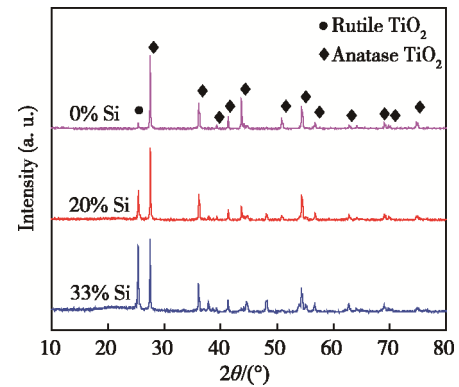


图 4 不同 Si 掺杂量下制备的 TiO₂ 涂层的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of the TiO₂ coatings deposited with different Si doping contents

2.3 涂层晶相分析

2.3.1 H₂ 流量对涂层晶相的影响

通过 Raman 光谱可以进一步对上述涂层中的 TiO₂ 晶相进行验证, 涂层中的确存在锐钛相和金红石相这两种晶相。图 5 为不同 H₂ 流量下制备的 TiO₂ 涂层的 Raman 图谱。235、447 和 612 cm⁻¹ 对应于 TiO₂ 的金红石相, 145 cm⁻¹ 处对应于锐钛相的外部振动峰^[9], 但相对较弱, 这说明锐钛相结构并不稳定。当 H₂ 流量达到 10 L/min 时, 锐钛峰基本趋于消失, 可能是由于热量输入较大, 锐钛相发生相转变所导致。

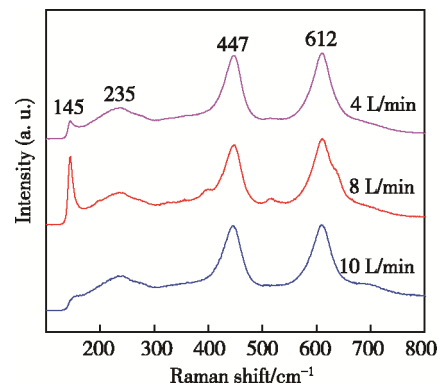


图 5 不同 H₂ 流量下制备的 TiO₂ 涂层的 Raman 图谱
Fig.5 Raman spectra of the TiO₂ coatings deposited at different H₂ flow rates

2.3.2 掺 Si 量对涂层晶相的影响

图 6 为不同 Si 掺杂量下制备的 TiO₂ 涂层的 Raman 图谱。掺杂 Si 后, 394 和 640 cm⁻¹ 处出现锐钛相峰, 145 cm⁻¹ 处锐钛相外部振动峰显著增强, 且在 195 cm⁻¹ 处出现弱峰, 这归因于锐钛相 TiO₂ 的固有振动。原来 235 cm⁻¹ 处的金红石相峰趋于消失, 447 和 612 cm⁻¹ 处的金红石相峰也相对减弱, 520 cm⁻¹ 处的振动峰是涂层中出现了 SiO₂ 相^[10]。

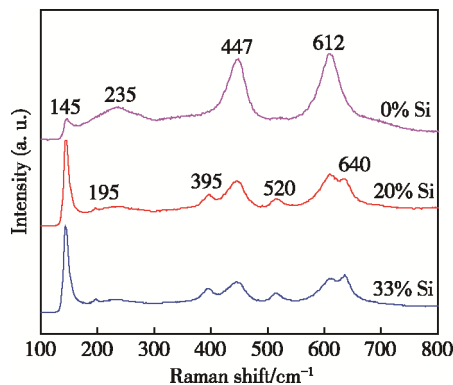


图6 不同Si掺杂量下制备的TiO₂涂层的Raman图谱
Fig.6 Raman spectra of the TiO₂ coatings deposited with different Si doping contents

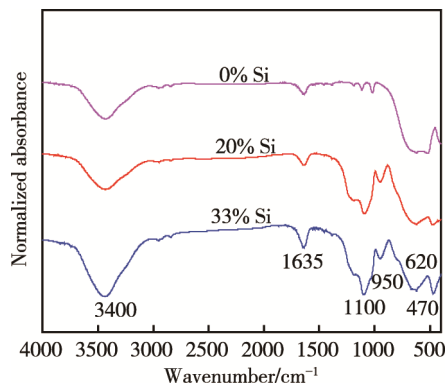


图8 不同Si掺杂量下制备的TiO₂涂层的FTIR图谱
Fig.8 FTIR spectra of the sample coatings deposited with different Si doping contents

2.4 涂层化学结构分析

2.4.1 H₂流量对涂层化学结构的影响

图7为不同H₂流量下制备的TiO₂涂层的FTIR图谱。500和620 cm⁻¹对应于典型的Ti—O—Ti键的伸缩振动, 620 cm⁻¹对应于Ti—O键的振动, 1000~1400 cm⁻¹之间对应含氧官能团的伸缩振动^[11], 1635和3400 cm⁻¹处分别对应氢氧基团的弯曲振动以及表面吸附水氢氧键的伸缩振动。

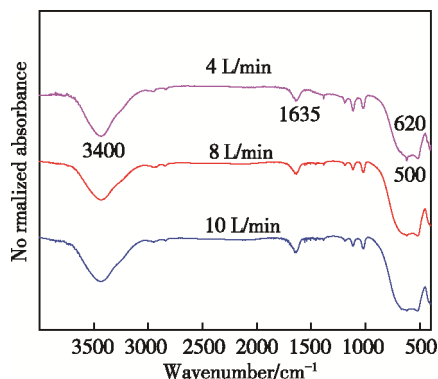


图7 不同H₂流量下制备的TiO₂涂层的FTIR图谱
Fig.7 FTIR spectra of the sample coatings deposited at different H₂ flow rates

2.4.2 掺Si量对涂层化学结构的影响

图8为不同Si掺杂量下TiO₂涂层的FT-IR图谱。470 cm⁻¹处对应于典型的Ti—O—Ti键的伸缩振动, 620 cm⁻¹对应于Ti—O键的振动, 并且在掺杂Si之后, 出现了两处强峰。1100和950 cm⁻¹分别对应于Si—O—Si键和Ti—O—Si键的伸缩振动^[12], 1000~1400 cm⁻¹之间其余的峰位则对应含氧官能团的伸缩振动, 1635和3400 cm⁻¹处分别对应氢氧基团的弯曲振动以及表面吸附水氢氧键的伸缩振动。Ti—O—Si键的形成说明了Si可能替代了Ti位, 且部分已经掺杂进入TiO₂晶格中。

2.5 UV-Vis 分析

从图9中可以看出, 几组样品光响应范围仅限于紫外光区, 在紫外光区域, H₂流量为8 L/min的涂层比H₂流量为6、10 L/min的涂层吸收强度高, Si-TiO₂涂层的吸收强度也要高于纯的TiO₂涂层。这几组样品在可见光区域的吸收强度趋于0, 说明所制备涂层的光催化测试环境仅限于紫外光区域。

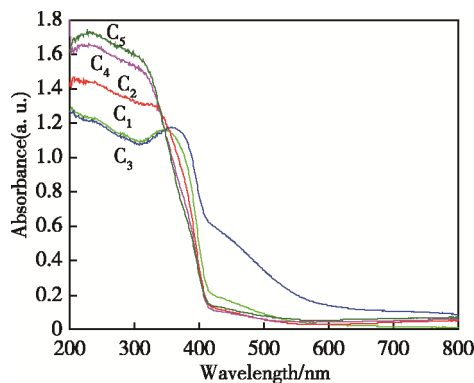


图9 样品涂层的UV-Vis图谱
Fig.9 UV-Vis spectra of sample coatings

2.6 光催化性能

2.6.1 H₂流量对涂层光催化性能的影响

图10为不同氢气流量下制备的TiO₂涂层催化实验及空白实验中甲基橙剩余率 A_m 与时间 t 的关系曲线。结果表明, 不添加催化剂时, 紫外光照射120 min后, 甲基橙的剩余率为92%。添加催化剂时, 光催化过程的反应速率明显高于不添加催化剂时, 紫外光照射120 min后, H₂流量为4、8、10 L/min的喷涂参数下得到的TiO₂涂层降解甲基橙的剩余率分别降到了48%、17.8%和67%, 这说明催化剂是降解甲基橙的主要因素。H₂流量为8 L/min下制备的TiO₂涂层, 其光催化性能明显高于H₂流量为4、10 L/min下得到的TiO₂涂层。

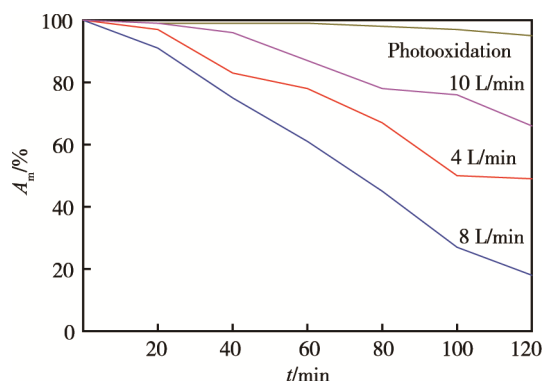


图 10 不同氢气流量下制备的 TiO₂ 涂层降解甲基橙的剩余率曲线图

Fig.10 Curve on residual ratio of methyl orange degradation by TiO₂ coating deposited at different H₂ flow rates

晶粒尺寸及晶相组成都是影响 TiO₂ 涂层光催化性能的主要因素,其中晶相组成对涂层的光催化性能影响最大。增加 H₂ 流量,可以增加等离子焰和热导率,从而使前驱体液料更好地蒸发,并使粉末颗粒温度升高,更加充分熔化,其中涂层中锐钛矿的含量也相应地发生了改变,先增高后降低。锐钛相的禁带宽度比金红石相大 0.2 eV 左右,其具有高密度的局域态和表面吸附的羟基自由基以及较慢的载流子复合速度,因此,锐钛相 TiO₂ 的光催化性能要优于金红石相^[13]。H₂ 流量为 8 L/min 时制备的 TiO₂ 涂层,其涂层表面的平均晶粒尺寸相对较小,锐钛相含量为 7.4%,也远高于其他两种不同 H₂ 流量参数下制备的 TiO₂ 涂层,所以其光催化性能也要优于其他两种涂层。

2.6.2 掺 Si 量对涂层光催化性能的影响

图 11 为不同 Si 掺杂量下制备的 TiO₂ 涂层中甲基橙剩余率 A_m 与时间 t 的关系曲线。由图可见,紫外光照射 120 min 后,纯 TiO₂ 涂层甲基橙剩余率 A_m 降到 18%,而相同情况下, Si 掺杂 TiO₂ 涂层中的甲基橙剩余率分别降到 6% 和 4%。可见掺 Si 后的 TiO₂ 涂层光催化性能要优于纯 TiO₂ 涂层。

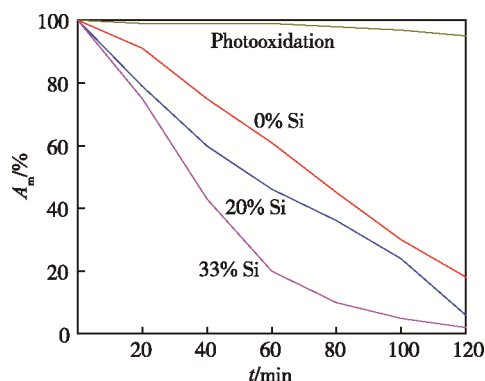


图 11 不同 Si 掺杂量下制备的 TiO₂ 涂层降解甲基橙的剩余率曲线图

Fig.11 Curve on residual ratio of methyl orange degradation by TiO₂ coating deposited with Si doping contents

掺 Si 后,锐钛相含量较之前有了显著的提升,晶粒尺寸也得到一定程度的限制,并且 Si 元素进入 TiO₂ 晶格中,形成 Ti—O—Si 键,提高光生电子转移效率,同时抑制光生电子和空穴对的复合^[14],从而提高 TiO₂ 涂层的光催化效率。

3 结论

1) H₂ 流量的增加会促使 TiO₂ 晶粒长大及晶相的转变, Si 的引入可抑制 TiO₂ 晶粒长大及晶相的转变。

2) Si 掺杂可使 TiO₂ 涂层中出现 Ti—O—Si 键,有部分 Si 可能替代了 Ti 位掺杂进入 TiO₂ 晶格中,提高光生电子从 TiO₂ 内部转移至其表面的效率,同时抑制光生电子和空穴对的复合,进而提高光催化性能。

3) 当 H₂ 流量为 8 L/min 时,涂层的光催化性能要优于 H₂ 流量为 4、10 L/min 的涂层。其他参数不变的情况下,掺杂 Si 的 TiO₂ 涂层则要比纯 TiO₂ 涂层的光催化性能更好。

参考文献:

- [1] 崔玉明. 采用 TiO₂ 光催化剂对河水中污染物进行光催化降解[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2003, 24(1): 94.
CUI Yu-ming. Photocatalytic Degradation of Pollutant From River by TiO₂ as Photocatalysts[J]. Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science), 2003, 24(1): 94.
- [2] 李嘉伟, 李大玉, 顾熠鑫, 等. 热喷涂制备二氧化钛涂层中锐钛相调控的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(2): 26-31.
LI Jia-wei, LI Da-yu, GU Yi-xin, et al. Research Progress of Regulating Anatase Phase of TiO₂ Coatings Deposited by Thermal Spray[J]. Materials Review, 2017, 31(2): 26-31.
- [3] DONG R L, WANG F, LI Z Y, et al. Honeycombed TiO₂ Films Prepared by Combining Breath Figure and Sol Gel Methods[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 276: 391-398.
- [4] DU L Z, COYLE T W, CHIEN K, et al. Titanium Dioxide Coating Prepared by Use of a Suspension-solution Plasma-spray Process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(6): 915-924.
- [5] CHEN D Y, JORDAN E H, GELL M. Porous TiO₂ Coating Using the Solution Precursor Plasma Spray Process[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(24): 6113-6119.
- [6] OH S M, KIM S S, LEE J E, et al. Effect of Additives on Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Powd-

- ers Synthesized by Thermal Plasma[J]. Thin Solid Films, 2003, 435(1-2): 252-258.
- [7] 王韵芳, 孙彦平. Si 掺杂 TiO_2 光催化材料的制备、活性及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 204-209.
WANG Yun-fang, SUN Yan-ping. Preparation, Photocatalytic Activity and Mechanism of Si-doped Titania Material[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(2): 204-209.
- [8] SPURR R A, MYERS H. Quantitative Analysis of Anatase-rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer [J]. Anal Chem, 1957, 29(5): 760-762.
- [9] CADORET L, ROSSIGNOL C, DEXPERT-GHYS J, et al. Chemical Vapor Deposition of Silicon Nanodots on TiO_2 Submicronic Powders in Vibrated Fluidized Bed [J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 170: 41-50.
- [10] ASIAH M N, MAMAT M H, KHUSAIMI Z, et al. Structural and Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Mesoporous Si/ TiO_2 Nanowire Composites[J]. Microelectronic Engineering, 2015, 136: 31-35.
- [11] YADAV H M, KIM J S, et al. Solvothermal Synthesis of Anatase TiO_2 -graphene Oxide Nanocomposites and Their Photocatalytic Performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 123-129.
- [12] DONG R L, NA C, ZHANG H P, et al. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Mesoporous Microspheres with Intelligently Controlled Texture[J]. Materials and Design, 2016, 89: 830-838.
- [13] ZENG Y, LIU J T, WU W, et al. Photocatalytic Performance of Plasma Sprayed TiO_2 - ZnFe_2O_4 Coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(7): 2398-2402.
- [14] BUI D N, KANG S Z, LI X Q, et al. Effect of Si Doping on the Photocatalytic Activity and Photoelectrochemical Property of TiO_2 Nanoparticles [J]. Catalysis Communications, 2011, 13: 14-17.