

# 具有超亲水光催化性能的 $\lambda/4$ - $\lambda/2$ 型两层宽频增透膜的制备和性能研究

李远洋, 江波

(四川大学 化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

**摘要:** 以多孔  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合膜为膜层材料, 采用溶胶-凝胶法制备得到  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  型无峰两层宽频增透膜, 此工艺制备过程简单且对膜层折射率要求较低, 镀制两层膜的 K9 基片在 500~700 nm 波段维持较高的透过率, 在此区间透过率平均值为 99.4%, 在可见光区 400~800 nm 的平均透过率为 99.0%。两层膜表现出优异的超亲水性能, 在无需紫外光照的条件下, 其在 0.5 s 的水接触角仅为 2.2°, 且超亲水性能能够维持超过 20 d。同时, 两层膜表现出一定的光催化降解有机污染物的能力。

**关键词:** 宽频增透膜; 超亲水; 光催化; 二氧化硅; 二氧化钛

中图分类号: O69 文献标识码: A

## $\lambda/4$ - $\lambda/2$ Double-layer Broadband Antireflective Coatings with Superhydrophilicity and Photocatalysis

LI Yuan-Yang, JIANG Bo

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Antireflective (AR) coatings, which can suppress the undesired interfacial Fresnel reflections, are widely used in optical devices and energy-related instruments. Conventional single-layer quarter-wave AR coatings, which only work at a single wavelength, have been seriously limited in some practical applications because of this inherent property. In this work, broadband AR coatings were designed and prepared based on the concept of  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  double-layer interference film by Sol-Gel dip-coating method. Substrates (K9 glasses) coated with the double-layer films attained consistent high transmittances at 500–700 nm with an average transmittance of 99.4%, and the average transmittance at visible region was 99.0%. The  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  broadband antireflective coatings were achieved without low-refractive-index materials. So high-refractive-index  $\text{TiO}_2$  could be introduced into the double-layer films to endow the films with self-cleaning property. The double-layer films exhibited outstanding superhydrophilicity with water contact angle of 2.2° in 0.5 s, and the superhydrophilicity lasted for 20 d in the absence of UV illumination. The double-layer coatings also showed a good ability to decompose organic substances under UV irradiation. The broadband of AR coatings with photocatalysis and durable superhydrophilicity may be applied in the fields of opto- and microelectronics.

**Key words:** broadband antireflective coatings; superhydrophilicity; photocatalytic activity;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$

增透膜可以有效地减少菲涅尔反射, 因而在各个领域得到广泛应用, 如墙体玻璃、照相机、眼镜、太阳能电池和高能激光系统等。传统的单层四分之一

波长增透膜, 只能在很窄的波长范围内实现良好的增透效果, 无法满足实际应用需求。在很多情况下, 如太阳能系统、高能激光系统或显示系统中, 增

收稿日期: 2018-03-15; 收到修改稿日期: 2018-07-19

作者简介: 李远洋(1989-), 女, 博士研究生. E-mail: liyuanyangscu@sina.com

通讯作者: 江波, 教授. E-mail: jiangbo@scu.edu.cn

透膜需要赋予基片宽频增透性。因此,近年来许多研究致力于设计和制备宽频增透膜。其中有一些制备宽频膜的方法依赖于构建亚波长结构(Subwavelength Structures, SWSs),这种结构的设计灵感来源于蛾眼结构,它是由大量六角排列的圆锥形突起组成的,构建了一种由表面到底部折射率连续可变的材料,从而消除了折射率差异引起的界面菲涅尔反射。SWSs 结构可以通过多种技术实现,包括自上而下的纳米粒子自组装<sup>[1]</sup>,纳米压印技术(Nanoimprint lithography)<sup>[2]</sup>,刻蚀技术<sup>[3]</sup>,或自下而上的锥形纳米棒的生长<sup>[4]</sup>。还有一些研究是通过构建多层渐变膜来实现宽频增透的<sup>[5-6]</sup>,多层渐变膜中各膜层的折射率自底层到表层依次降低。这种折射率渐变的膜层结构(Graded Refractive Index, GRIN)同样减缓了界面两侧折射率的突变,有助于减少界面反射,但是这种多层膜结构需要最上层膜具有极低的折射率。

两层/多层干涉膜同样可以实现宽频增透功能,它通过对各膜层折射率和厚度的精确控制,实现多波长处界面反射光干涉相消,使膜层表现出宽频增透功能。对比上述构建 SWSs 和 GRIN 结构的复杂过程,两层干涉膜的制备则相对简单,三层、四层或六层等更多层的干涉膜制备相对复杂,在此不做讨论。两层干涉膜按光学厚度不同,可分为  $\lambda/4$ - $\lambda/4$ ,  $\lambda/2$ - $\lambda/4$  和  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  (上层-底层)三种类型。其中  $\lambda/4$ - $\lambda/4$  膜系研究较多<sup>[7-9]</sup>,此膜系能够赋予基片较好的宽频增透性能,但要求膜层材料具有较低的折射率,以玻璃为基片来说,膜层折射率需要在 1.1~1.2 之间; $\lambda/2$ - $\lambda/4$  膜系增透效果不佳; $\lambda/4$ - $\lambda/2$  膜系同样能够实现宽频增透功能,研究多利用此膜系制备“W”型双峰增透膜<sup>[10-11]</sup>,但“W”型增透膜增透曲线在两波峰之间存在一段波谷,不利于光能利用。

本工作选用  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  型膜系,利用 TFCalc™膜层设计软件,采用溶胶-凝胶浸渍-提拉法,设计并制备了无峰稳定高透过的  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  型宽频增透膜。

## 1 实验方法

### 1.1 两层膜制备

二氧化硅溶胶采用正硅酸乙酯(TEOS, Alfa Aesar)作为前驱体,将 TEOS、无水乙醇(EtOH)、水(H<sub>2</sub>O)和盐酸(HCl)以质量比 1 : 37.5 : 4 : 0.004 混合;二氧化钛溶胶采用钛酸正丁酯(*n*-BuTi, Acros)作为前驱体,先向反应容器中加入 EtOH、H<sub>2</sub>O 和 HCl,然后在搅拌条件下,逐滴加入 *n*-BuTi,各物质的质量比

为 *n*-BuTi : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : HCl = 1 : 3.55 : 49.75 : 0.22。上述两种反应液均在 30 °C 下搅拌反应 2 h,然后置于恒温水浴槽中 25 °C 下陈化 7 d。将上述两种陈化完成的溶胶以不同比例混合后得到硅钛复合溶胶,其中二氧化钛溶胶占总质量的 0~60%,此复合溶胶同样在 25 °C 恒温水浴槽中陈化 7 d。不同比例模板剂 F127(Pluronic EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub>, Mw=12600 g/mol, Sigma-Aldrich)加入到 TiO<sub>2</sub> 含量为 20%复合溶胶中用于制备多孔膜,其中 F127 占溶胶的质量分数为 0~6%。

采用浸渍-提拉法进行膜层镀制,以 K9 为基片,采用 310 和 145 mm/min 的提拉速度依次镀制底层(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合膜)和上层膜(多孔 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合膜)。镀膜环境温度为(25±2) °C,湿度为(30±5)%。膜层在空气氛围下进行热处理,先在 100 °C 下预热 1 h,然后在 400 °C 下煅烧 2 h 以除掉模板剂,并完成 TiO<sub>2</sub> 晶型转变。另外,采用同样的镀膜条件和后处理条件制备单层膜和粉末样品。

### 1.2 性能表征

采用紫外-可见分光光度计(Mapada, UV-3100PC, China)对膜层透过率进行表征;采用椭圆偏振仪(HORIBA JobinYvon S.A.S UVISEL LT CMG X)测量膜层的色散曲线及厚度值。利用静滴接触角测量仪(Krüss, DSA100, Germany)测量各膜层的水接触角,液滴体积为 3 μL。将待测膜层镀制在 KBr 窗片上,利用傅里叶红外光谱测试仪(Bruker, Tensor 27, Germany)在透过模式下对膜层的红外光谱进行测试。利用原子力显微镜(SEIKO SPA-400, Japan)观察膜层的表面形貌。通过 X 射线衍射(Philips X'PertMRD, Netherlands)表征 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构,其中 X 射线源为 CuKα1 线(0.15406 nm),扫描范围  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ ,速率为 5°/min。

以硬脂酸作为模拟污染物,对膜层进行光催化性能表征:将 50 mmol/L 的硬脂酸乙醇溶液以 180 mm/min 的提拉速度镀制在待测膜层表面,然后将此待测样品置于紫外反应器中,光源为高压汞灯(250 W),通过监测样品的红外谱图获得硬脂酸的降解情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\lambda/4$ - $\lambda/2$ 两层膜设计

$\lambda/4$ - $\lambda/2$  膜层相当于在  $\lambda/4$  膜层与基片之间引入一层光学厚度为  $\lambda/2$  的膜层,当  $\lambda/2$  膜层的折射率高于基片时,引入的  $\lambda/2$  膜层能够提高原来单层  $\lambda/4$  膜

层的光学性能<sup>[12]</sup>。利用 TFCalc™软件对  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  膜层进行模拟。在增透膜中, 光学厚度为  $\lambda/2$  整数倍的膜层为虚设层, 虚设层的折射率大小对膜层中心波长的透过率无影响<sup>[13]</sup>, 但对其他波段的透过率有一定影响, 因此需要对两膜层的折射率进行匹配。通过一系列计算机模拟, 最终将底层膜折射率设定为 1.60 (高于 K9 基片 1.52), 各膜层中心波长设置为 550 nm, 考察上层折射率对膜层增透性能的影响。如图 1 所示, 随着上层膜折射率的增加, 膜层中心波长处的透过率逐渐降低, 上层折射率从 1.25 增大到 1.30 的过程中, 膜层透过率曲线逐渐变平坦, 继续增大到 1.35 后, 趋于形成“W 型”膜层, 因此较低的上层折射率有利于膜层透过率的增加。但考虑到上层膜中需要引入一定量的二氧化钛, 最终选择 C3 膜层进行膜层制备。

## 2.2 两层膜的光学性能

基于上述对膜层折射率的要求, 对底层和上层材料进行选择, 底层膜采用  $\text{TiO}_2$  含量为 30% 的硅钛复合膜, 其折射率为 1.60; 上层膜采用 F127 含量为 5wt%、 $\text{TiO}_2$  含量为 20wt% 的硅钛复合膜, 其折射率为 1.30 (图 S1)。膜层的厚度通过改变提拉速度进行调节, 并通过椭偏仪进行测量。图 2 为制备和计算机模拟(C3)两层膜的透过率曲线, 镀有两层增透膜的基片透过率比裸片有了大幅提高, 其在 500~700 nm 波长处维持较高的透过率, 在此区间的平均透过率为 99.4%, 在整个可见光区 400~800 nm 处, 平均透过率为 99.0%。在大部分的波长范围内, 制备的膜层与模拟膜层的透过率情况相一致, 但在短波区, 两者之间存在一定的差异, 这是由于在软件模拟的过程中, 膜层的折射率设定为单一数值, 即其在 632 nm 处的折射率, 而实际膜层折射率存在色散效应, 即膜层在不同波长处的折射率有所差异, 这就

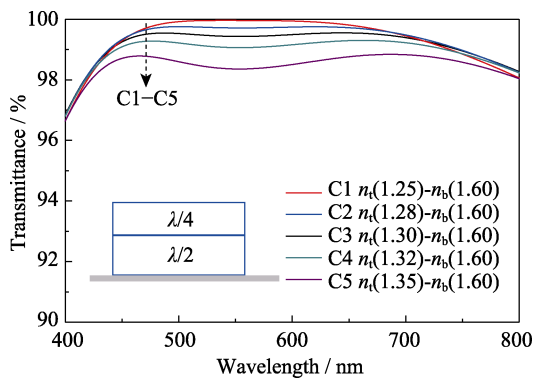


图 1 计算机模拟得到的底层折射率为 1.6 的  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  两层膜的透过率曲线

Fig. 1 Simulated transmittance spectra of modeled double-layer coatings with the refractive index of bottom layer of 1.6

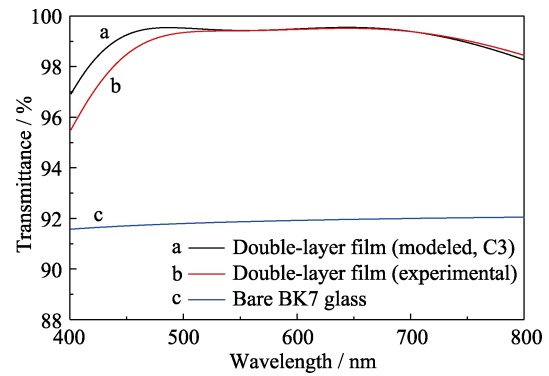


图 2 制备和计算机模拟两层膜的透过率曲线与裸片的透过率曲线

Fig. 2 Transmission spectra of simulated and experimental double-layer AR coatings compared with that of bare K9 glass

导致模拟膜层与实际膜层之间存在透过率差异。

## 2.3 膜层的润湿性能

超亲水表面(0.5 s 内的接触角小于  $5^\circ$ )能够实现液体的完全铺展, 表面污染物可以很容易地被雨水冲刷掉, 从而达到自清洁的效果。图 3(a)和(b)分别为  $\text{TiO}_2$  膜层、硅钛复合膜( $\text{TiO}_2$  占 20%)和两层膜的 0.5 s 水接触角和静态水接触角随时间的变化曲线。

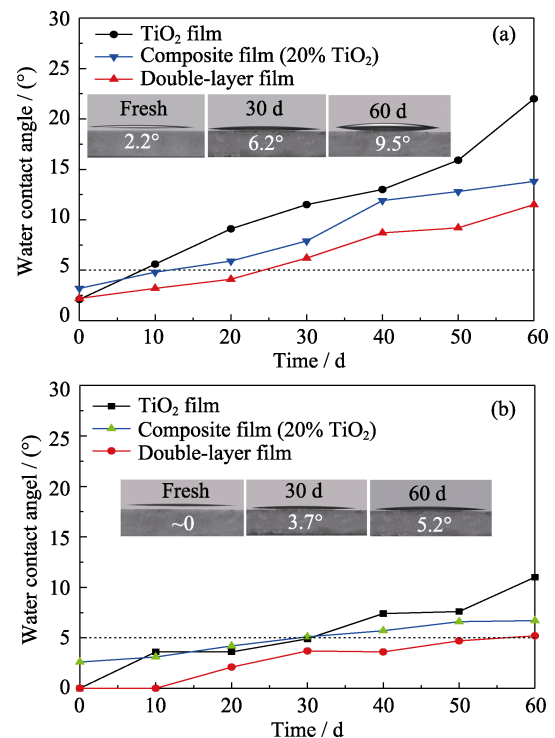


图 3  $\text{TiO}_2$ 、硅钛复合膜和两层膜的(a)0.5 s 和(b)静态接触角随时间的变化曲线

Fig. 3 Time-dependent variations of (a) 0.5 s spreading and (b) static water contact angle of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and double-layer films

Insets: water contact angle images of the double-layer film for 0, 30 and 60 d

膜层未经放置时均表现出超亲水性能,  $\text{TiO}_2$  膜层、硅钛复合膜和两层膜 0.5 s 内的水接触角分别为  $2.1^\circ$ 、 $3.2^\circ$  和  $2.2^\circ$ 。在暗处放置过程中,  $\text{TiO}_2$  膜层首先失去超亲水性能, 硅钛复合膜和两层膜的 0.5 s 动态接触角增长相对缓慢, 两层膜的超亲水性能优秀, 能够维持超过 20 d 的时间。各膜层的静态接触角的变化趋势与动态接触角一致, 其中两层膜的静态接触角在 60 d 内仍保持在  $5^\circ$  以下。

各膜层在无紫外光照条件下均表现出超亲水性能, 这一优异的润湿性能与膜层表面的化学结构、表面能和表面形貌有关。 $\text{TiO}_2$  膜层的表面能较高<sup>[14]</sup>, 使其易于形成超亲水膜层, 但也使其易于吸附环境中的灰尘或挥发有机污染物, 从而较快失去超亲水性能。

图 4 为  $\text{SiO}_2$  膜,  $\text{TiO}_2$  膜和两层膜的红外谱图, 三个膜层在  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  处均有较强的吸收峰, 此峰归属于  $-\text{OH}$  的伸缩振动, 同时  $\text{SiO}_2$  膜和两层膜在  $953 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 归属于  $\text{Si}-\text{OH}$ , 说明膜层表面含有丰富的羟基。同时, 几乎观察不到在  $2900 \text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰, 说明膜层中的有机基团含量很低。这一现象与研究报道<sup>[15-16]</sup>相一致。膜层中丰富的羟基和极低含量的烷基基团均有利于膜层亲水性的提高。

固体表面粗糙度和接触角的关系可以用 Wenzel 方程<sup>[17]</sup>表示,  $\cos\theta_w = r\cos\theta$ , 其中,  $\theta_w$  为粗糙固体表面的接触角,  $\theta$  为理想光滑表面接触角, 即杨氏接触角,  $r$  为表面粗糙度, 其值为实际表面面积与表面投影面积的比值(对于理想光滑膜层  $r=1$ , 对于粗糙表面  $r>1$ )。当膜层为亲水膜层, 即  $\theta<90^\circ$ , 膜层接触角会随着表面粗糙度的增加而减小。

图 5 为二氧化钛、硅钛复合膜(20%  $\text{TiO}_2$ )和两层膜在同一标度下的 3D-AFM 图像,  $\text{TiO}_2$  的表面非常光滑, 均方根粗糙度( $R_q$ )值仅为  $0.50 \text{ nm}$ , 随着

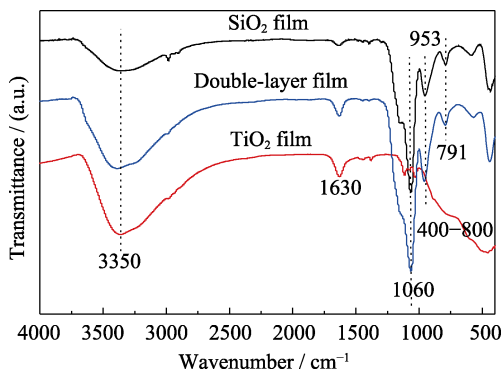


图 4 二氧化硅, 二氧化钛和两层膜的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of  $\text{SiO}_2$  film,  $\text{TiO}_2$  film and double-layer film

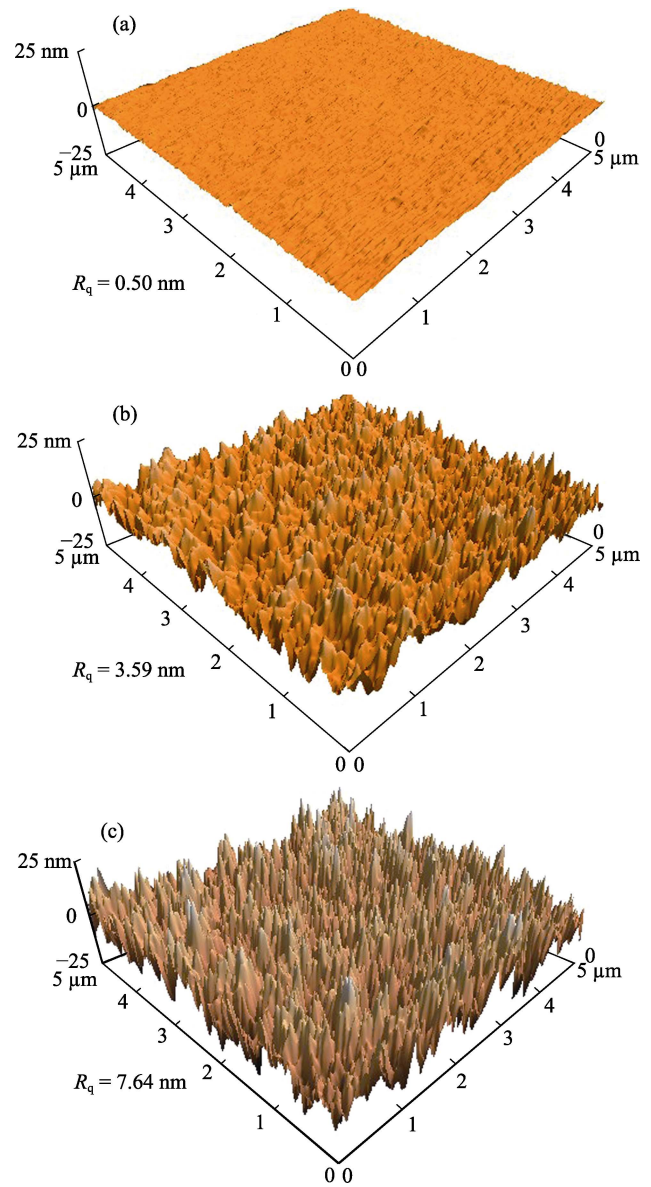


图 5 同一标度下各膜层的 3D-AFM 形貌图

Fig. 5 AFM surface topographies of (a)  $\text{TiO}_2$  film, (b)  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  composite film (20wt%  $\text{TiO}_2$ ), and (c) double-layer film

$\text{SiO}_2$  和孔隙结构的引入, 膜层表面变得粗糙,  $R_q$  值明显增大, 硅钛复合膜和两层膜的  $R_q$  值分别为  $3.59$  和  $7.64 \text{ nm}$ 。这种粗糙的表面形貌是膜层表现出超亲水性的另一原因。需要指出的是此  $R_q$  值仍然足够小, 不会引起可见光在膜层表面明显的散射<sup>[18]</sup>。

## 2.4 膜层的光催化性能

$\text{TiO}_2$  经  $400^\circ\text{C}$  热处理后, 晶型结构转变为具有良好光催化活性的锐钛矿型(XRD 表征见图 S2)。图 6 为镀有硬脂酸的两层膜的  $-\text{CH}_2$  红外吸收峰在紫外光照下的衰减情况,  $2916$  和  $2848 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于  $-\text{CH}_2$  的反对称伸缩振动和对称伸缩振动。大部分的硬脂酸在 30 min 的紫外光照时间内被降解, 说明两层膜具有光催化降解有机污染物的能力。

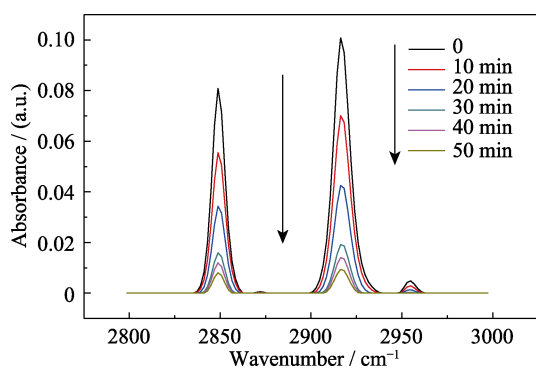


图6 镀有硬脂酸的两层膜在紫外光照下的红外吸收峰衰减情况

Fig. 6 Evolution of FT-IR spectra of stearic acid coated double-layer film with UV illumination

### 3 结论

实验采用  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  为膜层材料, 制备得到具有自清洁性的  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  型无峰宽频增透膜, 膜层表现出一定的光催化性能, 且在不需紫外光照条件下表现出超亲水性能。  $\lambda/4$ - $\lambda/2$  型无峰宽频增透膜制备工艺简单, 对膜层折射率要求低, 可以在较宽波长范围内实现高透过, 为制备宽频增透膜提供了一种新的思路。制备得到的两层膜表现出超亲水性能, 这与膜层极低的有机基团含量、丰富的羟基和粗糙的表面形貌有关。

### 参考文献:

- [1] GALEOTTI FRANCESCO, TRESPIDI FRANCO, TIMO GIANLUCA, *et al.* Broadband and crack-free antireflection coatings by self-assembled moth eye patterns. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(8)**: 5827–5834.
- [2] KUO WEN-KAI, HSU JYUN-JHENG, NIEN CHIH-KAI, *et al.* Moth-eye-inspired biophotonic surfaces with antireflective and hydrophobic characteristics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(46)**: 32021–32030.
- [3] CHOU YEN-YU, LEE KUAN-TAO, LEE YEEU-CHANG. Fabrication of hierarchical anti-reflective structures using polystyrene sphere lithography on an as-cut p-Si substrate. *Applied Surface Science*, 2016, **377(30)**: 81–85.
- [4] DIEDENHOFEN SILKE-L, GRZELA GRZEGORZ, HAVERKAMP ERIK, *et al.* Broadband and omnidirectional anti-reflection layer for III/V multi-junction solar cells. *Solar Energy Materials and*

- Solar Cells*, 2012, **101**: 308–314.
- [5] SOUTHWELL W H. Gradient-index antireflection coatings. *Optics Letters*, 1983, **8(11)**: 584–586.
- [6] LI DE-ZENG, WAN DONG-YUN, ZHU XIAO-LONG, *et al.* Broadband antireflection  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  stack coatings with refractive-index-grade structure and their applications to Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **130**: 505–512.
- [7] LI YUAN-YANG, LÜ HAI-BING, YE LONG-QIANG, *et al.* Preparation of porous silica films in a binary template system for double-layer broadband antireflective coatings. *RSC Advances*, 2015, **5(26)**: 20365–20370.
- [8] SUN JING-HUA, CUI XINMIN, ZHANG CE, *et al.* A broadband antireflective coating based on a double-layer system containing mesoporous silica and nanoporous silica. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(27)**: 7187–7194.
- [9] ZOU LI-PING, LI XIAO-GUANG, ZHANG QING-HUA, *et al.* An abrasion-resistant and broadband antireflective silica coating by block copolymer assisted Sol-Gel method. *Langmuir*, 2014, **30(34)**: 10481–10486.
- [10] WANG XIAO-DONG, SHEN JUN. Sol-Gel derived durable antireflective coating for solar glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, **53(2)**: 322–327.
- [11] RENÉ PHILIPPE, PRIOTTON JEAN-JACQUES, BEAURAIN L AURENCE, *et al.* Preparation of a Sol-Gel broadband antireflective and scratch-resistant coating for amplifier blastshields of the French laser LIL. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19(1/2/3)**: 533–537.
- [12] MACLEOD, H ANGUS. *Thin-film Optical Filters*, 4th ed. CRC Press, 2001, 129.
- [13] BUSKENS PASCAL, BURGHOORN MARIEKE, MOURAD M AURICE-CHRISTIAN-DANHO, *et al.* Antireflective coatings for glass and transparent polymers. *Langmuir*, 2016, **32(27)**: 6781–6793.
- [14] FAUSTINI MARCO, NICOLE LIONEL, BOISSIÈRE CEDRIC, *et al.* Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging Sol-Gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells. *Chemistry of Materials*, 2010, **22(15)**: 4406–4413.
- [15] YAO LIN, HE JUN-HUI. Facile dip-coating approach to fabrication of mechanically robust hybrid thin films with high transmittance and durable superhydrophilicity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(19)**: 6994–7003.
- [16] YE LONG-QIANG, ZHANG YU-LU, SONG CHANG-CHUN, *et al.* A simple Sol-Gel method to prepare superhydrophilic silica coatings. *Materials Letters*, 2017, **188**: 316–318.
- [17] WENZEL ROBERT-N. Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1949, **53(9)**: 1466–1467.
- [18] EBERT J, PANNHORST H, KÜSTER H, *et al.* Scatter losses of broadband interference coatings. *Applied Optics*, 1979, **18(6)**: 818–822.

补充材料:

## 具有超亲水光催化性能的 $\lambda/4$ - $\lambda/2$ 型两层宽频增透膜的制备和性能研究

李远洋, 江波

(四川大学 化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

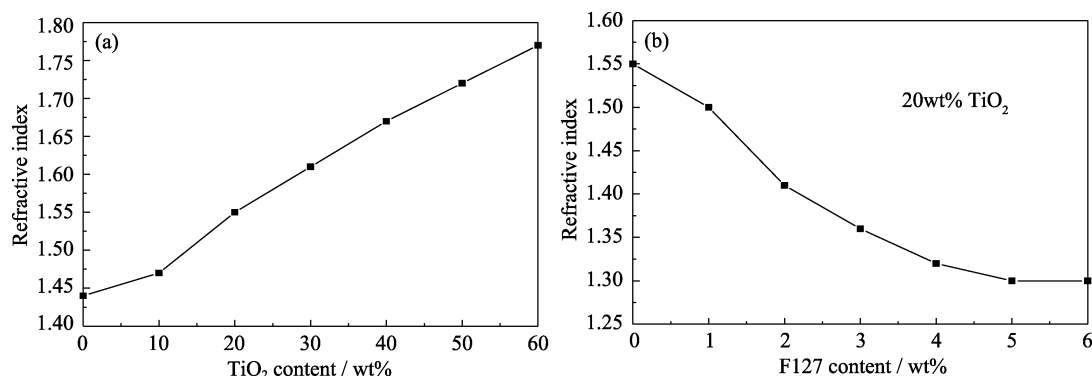
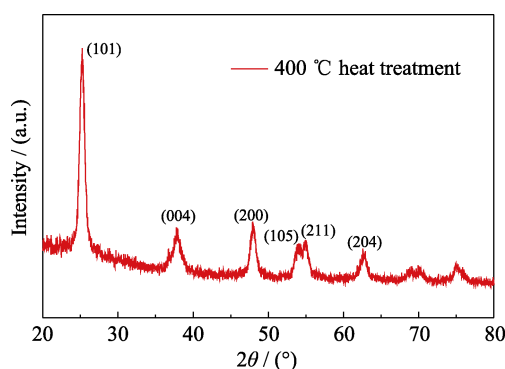


图 S1 (a) 硅钛复合膜的折射率随膜层中二氧化钛的含量变化曲线图

(b) 不同 F127 含量的硅钛复合膜(20wt% TiO<sub>2</sub>)的折射率变化曲线图Fig. S1 (a) Changes of refractive indexes of composite films as a function of TiO<sub>2</sub> content, (b) Changes in refractive index of 20wt% TiO<sub>2</sub> containing composite films as a function of F127 content in sols

图 S1(a)为制备得到的硅钛复合膜的折射率随膜层中二氧化钛质量分数变化曲线图。从图中可以看出,复合膜的折射率随着二氧化钛含量的增加迅速增加,其中,二氧化钛质量分数 30%的膜层的折射率为 1.60,适用于作为底层膜。图 S1(b)为溶胶中 F127 含量增加引起的硅钛复合膜(20% TiO<sub>2</sub>)折射率的变化情况。随着模板剂加入量的增加,膜层的折射率逐渐下降,最终趋于稳定。其中,模板剂含量为 5wt%的硅钛复合膜(20% TiO<sub>2</sub>)的折射率为 1.30,适用于作为上层。

图 S2 400 °C 热处理的 TiO<sub>2</sub> 粉末样品的 XRD 衍射图Fig. S2 XRD pattern of the TiO<sub>2</sub> powder heat-treated at 400 °C

由图 S2 可以看出, 400 °C 处理的 TiO<sub>2</sub> 粉末样品, 最强衍射峰出现在  $2\theta = 25.24^\circ$ , 对应锐钛矿(101)晶面, 其次两个衍射峰在  $2\theta = 37.98^\circ$  和  $47.91^\circ$ , 分别对应于锐钛矿(004)和(200)晶面。