

纳米 ZnO-SiO₂ 自清洁增透薄膜的制备及其性能

郭昭龙 赵海新 赵卫

Preparation and characterization of self-cleaning and anti-reflection ZnO-SiO₂ nanometric films

Guo Zhao-Long Zhao Hai-Xin Zhao Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 064206 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.064206

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.064206>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄/LiYF₄ 微米晶体的上转换荧光特性

Upconversion fluorescence characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ codoped NaYF₄ and LiYF₄ microcrystals

物理学报.2016, 65(8): 084205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084205>

Gd³⁺/Y³⁺ 共掺对 Nd:CaF₂ 晶体光谱性能的影响

Effects of Gd³⁺/Y³⁺ codoping on the spectral properties of Nd:CaF₂ crystals

物理学报.2016, 65(5): 054207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054207>

Nd³⁺:SrY₂O₄ 粉体的制备、结构与光谱性能研究

Synthesis structure and spectroscopic properties of Nd³⁺:SrY₂O₄ phosphor

物理学报.2016, 65(1): 014211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014211>

C 掺杂金红石相 TiO₂ 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO₂: the first-principles calculations

物理学报.2015, 64(22): 224218 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224218>

Nd³⁺ 掺杂 GdTao₄ 的吸收光谱分析和晶场计算

Absorption spectrum analysis and crystal-field calculation of Nd³⁺ doped in GdTao₄ crystal

物理学报.2015, 64(12): 124209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124209>

纳米ZnO-SiO₂自清洁增透薄膜的制备及其性能*

郭昭龙^{1)2)†} 赵海新¹⁾ 赵卫^{1)‡}

1)(中国科学院西安光学精密机械研究所, 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2015年9月24日收到; 2015年11月26日收到修改稿)

以乙酸锌醇热法 ZnO 纳米粒子为基料, 通过溶胶-凝胶浸渍提拉法制备纳米 ZnO-SiO₂ 自清洁增透薄膜. 采用透射电镜, 光谱偏振仪, 扫描电镜, X-射线衍射, 差热分析仪和 UV-vis 等技术对样品进行表征, 以亚甲基蓝的光催化降解为目标反应, 评价其光催化活性. 结果表明, ZnO 纳米粒子为球粒状结构, 直径约 12—20 nm, 特征紫外吸收波长位于 375 nm 处; 与未涂覆纳米 ZnO-SiO₂ 自清洁增透薄膜的石英玻璃基底相比, 涂覆后石英玻璃在 400—800 nm 波长范围内平均透光率提升达 4.17%, 具有良好的宽光谱增透行为; 且在紫外光激发下对亚甲基蓝染料具有光催化降解特性, 进而具备良好的自清洁性能.

关键词: 纳米 ZnO, SiO₂ 薄膜, 溶胶-凝胶, 光催化

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.65.064206

1 引言

自清洁增透薄膜具有降低表面反射、俘获摄入光、自清洁等优点, 近年来得到越来越广泛的研究和开发^[1]. 目前, 主要围绕着 SiO₂ 薄膜以及 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜进行研究^[2,3], 究其原因, 主要是 SiO₂ 自身具有低光反射指数, 可应用于光学元器件、平板显示、太阳能电池盖板等工业领域^[3]; TiO₂ 也因其独特的光催化活性和光致超亲水性, 在自清洁、污染物降解等领域显示出良好的前景^[4,5]. 然而, 纯 SiO₂ 薄膜虽具有优异的光透性却缺乏光催化自清洁性, 而 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜也因 TiO₂ 的高折射率(锐钛矿型 TiO₂ 约为 2.5), 使得其在高光透性领域的应用受到限制^[3,5,6].

与纳米 TiO₂ 相比, 纳米 ZnO 是一种宽禁带(室温下带隙 3.3—3.4 eV) 半导体, 能被有效地被紫外光激发, 除了透光率高、折射率小(纤锌矿型 ZnO 约为 1.9)、易于掺杂、导电性优等特点外, 还具有良

好的光催化降解和荧光发射(450 nm, 510 nm) 特性, 在光催化、光致发光、导电膜等领域有广泛的应用^[7-19]. 从近期发表的文章可知, 对于 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的研究很多. 尚红凯等^[13] 研究了纳米 ZnO 镶嵌 SiO₂ 薄膜的磁控溅射制备和发光性质, 认为纳米 ZnO 镶嵌 SiO₂ 薄膜具有很好的紫外光发射特性; Ali 等^[14] 研究了溶胶-凝胶 ZnO-SiO₂ 薄膜在不同热处理温度下的光催化降解特性, 发现其光催化活性与热处理温度密切相关; 薛华等^[15] 研究了磁控溅射法 ZnO 镶嵌 SiO₂ 薄膜的光学特性, 指出此种复合膜结构的光学带隙明显增大、光学吸收明显蓝移、紫外光吸收明显增强; Kaneva 等^[16] 研究了旋涂法 ZnO-SiO₂ 纳米复合薄膜在紫外及可见光照射下的光降解特性, 指出此薄膜 500 °C 热退火处理后对有机染料孔雀石绿、亚甲基蓝具有良好的降解能力; 袁宁一等^[19] 利用旋涂法制备 SiO₂ 包覆 ZnO 复合薄膜, 研究指出 SiO₂ 包覆 ZnO 可以防止 ZnO 的团聚、使 ZnO 禁带宽度变宽. 这些研究表明, ZnO 的复合可以使得 SiO₂ 薄膜具有紫外光吸

* 陕西省科学技术研究发展计划(批准号: S2014GY2700)、陕西省科技统筹创新工程计划(批准号: 2015KTCQ01-63)和西安市科技计划(批准号: GX14021-05)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gzxjtu@opt.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: weiz@opt.ac.cn

收等特性,能明显改善其光催化性能.然而,对于通过溶胶-凝胶浸渍提拉制备纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜及研究其光学增透性能、光催化自清洁方面的工作则鲜有报道.

本文采用乙酸锌醇热法 ZnO 纳米粒子为基料,以常规石英片为基底,通过溶胶-凝胶浸渍提拉法,制备纳米 ZnO 黏附/镶嵌于 SiO₂ 纳米粒子表面的纳米 ZnO-SiO₂ 自清洁增透复合薄膜(ZnO-SiO₂ 复合薄膜).重点研究了该复合薄膜在石英片基底上的透光率、光催化性能,并对其在太阳能电池盖板上的应用进行了展望.

2 实验

2.1 试剂和材料

乙酸锌、乙醇、正硅酸乙酯 (TEOS) 均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司), 盐酸、氨水和乙醇胺均购于阿拉丁 (aladdin) 试剂, 氢氧化钠购于天津红岩化学试剂厂, 石英基底 (透光率 $\geq 91\%$) 由合肥科晶提供.

2.2 制备

2.2.1 ZnO 纳米粒子

将摩尔比为 1 : 7.5 : 15 的乙酸锌、去离子水、乙醇混合, 搅拌 20 min, 得到乙酸锌醇水溶液 (A); 将摩尔比 1 : 25 的氢氧化钠、乙醇混合, 搅拌 0.5 h, 制备氢氧化钠的醇-钠溶液 (B); 以 4 mL/min 的速度将 100 mL 的 B 溶液滴加于 100 mL 回流搅拌、76 °C 的 A 溶液, 反应 3 h, 离心分离沉淀并交替水洗至溶液 pH 约 7.0, 80 °C 真空干燥 24 h, 置于马弗炉 450 °C 热处理 1 h, 得到 ZnO 纳米粒子.

2.2.2 SiO₂ 纳米溶胶

室温下, 将摩尔比为 1 : 0.2 : 2.5 : 70 的 TEOS、氨水、去离子水、乙醇混合, 搅拌 6 h, 制备 SiO₂ 碱性溶胶 (a); 将摩尔比为 1 : 0.01 : 4 : 70 的 TEOS、盐酸、去离子水、乙醇混合, 搅拌 6 h, 制备 SiO₂ 酸性溶胶 (b); 将 a, b 溶胶分别陈化 48 h, 按 5 : 1 体积比快速混合并采用乙醇胺-乙醇溶液 (1 mol/L) 调节溶胶 pH 约 7.0, 搅拌 2 h 后过滤, 即得 SiO₂ 纳米溶胶.

2.2.3 纳米 ZnO-SiO₂ 复合溶胶

将质量比为 0.5 : 100 的 2.2.1 节所得 ZnO 纳米粒子和 2.2.2 节所得 SiO₂ 纳米溶胶混合, 进行球磨

(200 r/min, 1 h; 行星式球磨机、聚四氟乙烯罐和磨球), 得到稳定分散纳米 ZnO-SiO₂ 复合溶胶.

2.2.4 纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜

采用浸渍提拉法, 以 2.5 mm/s 的速度在石英基底上涂覆 2.2.3 节所得复合溶胶, 室温下干燥 30 min 得到凝胶薄膜, 置于马弗炉中, 不同温度下热处理 1 h, 得到纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜.

2.3 性能测试

采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 观察 ZnO 纳米粒子形貌和尺寸; 采用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对 ZnO 纳米粒子和 ZnO-SiO₂ 复合薄膜做晶体结构分析; 采用 LinseisPT1600 差热分析仪 (DTA) 对 ZnO-SiO₂ 复合纳米粒子做差热分析; 采用 HATICHU U-3900 型 UV-vis 光谱仪对 ZnO 纳米粒子和 ZnO-SiO₂ 复合薄膜做吸光度、透光率和光催化特性分析; 采用 SOPRA GES5E 型光谱式椭偏仪 (SAD) 分析 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的折射率.

2.4 纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜光催化活性评价

采用辐照功率 40 mW/cm² 高压汞灯为光源, 以浓度为 1.34×10^{-5} mol/L 亚甲基蓝-水溶液 (MB) 作模拟污染物评价样品的光催化性能. 在专用反应器中加入 5 mL 的 MB, 置于暗箱静置 30 min 达到吸附平衡, 以辐照 10 min 为间隔对样品进行 UV-vis 吸光度测试, 测定 656 nm 处 MB 的吸光度值.

3 结果分析与讨论

3.1 纳米 ZnO 粒子的表面形貌、结构、禁带宽度

图 1 (a) 和 (b) 分别为 ZnO 纳米粒子的 TEM 和 SAD 衍射图像, 通过 TEM 可以看出 ZnO 纳米粒子为球粒状, 直径约 12—20 nm; 通过粒径分布和高斯函数模拟得出, 粒径主要分布于 14—16 nm, 平均粒径为 14.51 nm. SAD 衍射花样表明其具有良好的结晶度. 图 1 (c) 中 a 曲线是 ZnO 纳米粒子的 XRD 图谱, 在 31.84°, 34.44°, 36.34° 分别出现 ZnO(100), (002), (101) 晶面的特征衍射峰, 与 PDF:89-0510 标准谱特征峰的位置一致, 表明所得样品为纤锌矿六

方结构, 结晶度良好, 与 SAD 显示结果相符合; 同时, 由高斯函数模拟得出 (100), (002), (101) 晶面特征衍射峰半峰宽分别为 0.60005, 0.60728, 0.60698; 根据 Scherrer 公式 [20,21], 计算得出其对应的晶粒尺寸分别为 14.43, 14.36, 14.44 nm, 与图 1 (a) 所示高斯函数模拟 ZnO 纳米粒子平均粒径尺寸结果相符合, 验证了 TEM 的测试结果. 图 1 (d) 为不同热处理温度 ZnO 纳米粒子 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 函数关系和吸光度曲线, 由图可知, 随着热处理温度的升高, UV-vis 吸收峰从 368 nm 移动到 375 nm, 发生红移; 由 Burstein-Moss 效应计算公式 [22,23],

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2},$$

$$\alpha \propto \frac{1}{A} \propto (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

式中, h 为 Planck 常数, ν 为电磁波/光频率, C 为比例常数, E_g 为带隙, α 为吸收系数, A 为样品的 UV-vis 吸收强度, 可知: 当吸光度 A 趋于极大值时, α 趋于 0, 此时 $E_g \approx h\nu$; 利用 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 函数关系外推法得到 300, 450 °C 热处理后 ZnO 纳米粒子对应的禁带宽度分别为 3.37, 3.31 eV, 表明 ZnO 纳米粒子的带隙随热处理温度的变化而变化; 究其原因, 主要是随着热处理温度的升高, ZnO 里面的氧空位数降低 [20], 同时 ZnO 颗粒尺寸变大 [19], 由此造成光谱结构发生变化和红移, 其禁带宽度减小.

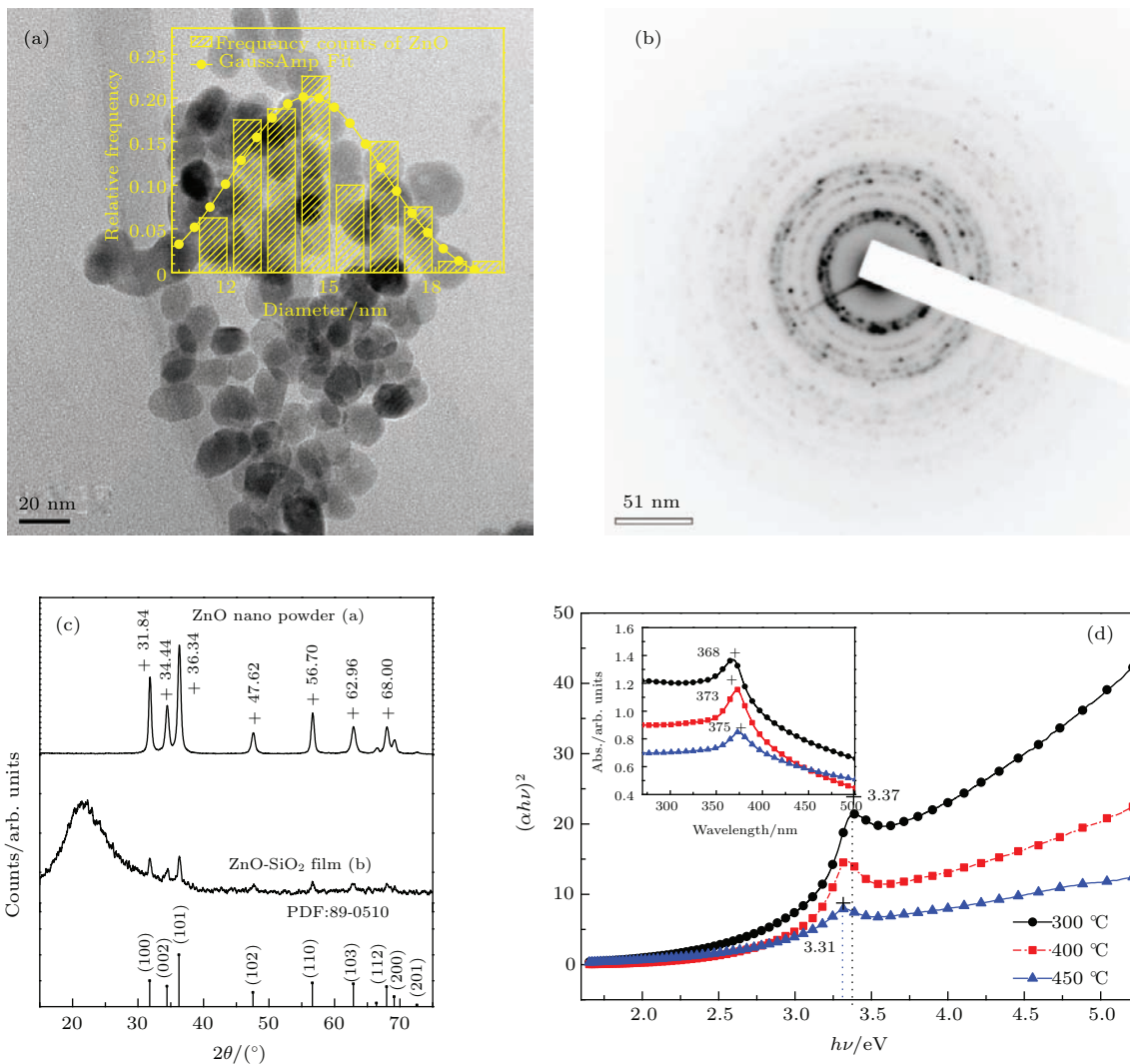


图 1 (网刊彩色) (a) ZnO 纳米粒子 TEM 图 (内插图为粒径分布图); (b) ZnO 纳米粒子 SAD 衍射图; (c) ZnO 纳米粒子及其 ZnO-SiO₂ 复合薄膜 XRD 衍射谱; (d) 不同热处理温度下 ZnO 纳米粒子的对应的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 函数关系和 UV-vis 曲线

Fig. 1. (color online) (a) TEM image of ZnO Nanoparticles (Illustration is grain size distribution); (b) SAD diffraction image of ZnO Nanoparticle; (c) XRD patterns of ZnO Nanoparticles and ZnO-SiO₂ composite film; (d) absorbency and $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ curves of ZnO Nanoparticles at different anneal temperature.

3.2 纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的形貌、折射率、禁带宽度、透光率

图 2(a) 为 450 °C 高温热处理后纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的 SEM 图像, 可以看出, 薄膜内颗粒尺寸为 30—100 nm, 是图 1(a) 所示纳米 ZnO 粒子尺寸的 2—4 倍, 究其原因主要是 SiO₂ 纳米粒子表面的 ZnO 纳米粒子聚集团聚以及 SiO₂ 纳米粒子团聚所致 [16,17]. 同时, 由图 1(c) 中 b 曲线 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的 XRD 可以看出, 在 31.84°,

34.44°, 36.34° 出现 ZnO(100), (002), (101) 晶面的特征衍射峰, 表明 ZnO 纳米粒子黏附/镶嵌于纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜之中. 图 2(b) 为 ZnO-SiO₂ 复合纳米溶胶的 DTA 曲线图, 可以看出, 在 255 °C 和 382 °C 附近出现吸热伴随失重现象, 主要是复合纳米溶胶经干燥脱水形成干凝胶, 里面含有化学吸附的羟基和烷基团, 同时也存在物理吸附的有机溶剂和水; 热处理过程中, 干凝胶先脱去吸附于表面的水和醇, 随后脱去结构中羟基且有机物基团发生分解, 过程中释放 CO₂, ROH, H₂O 等气体所致 [18].

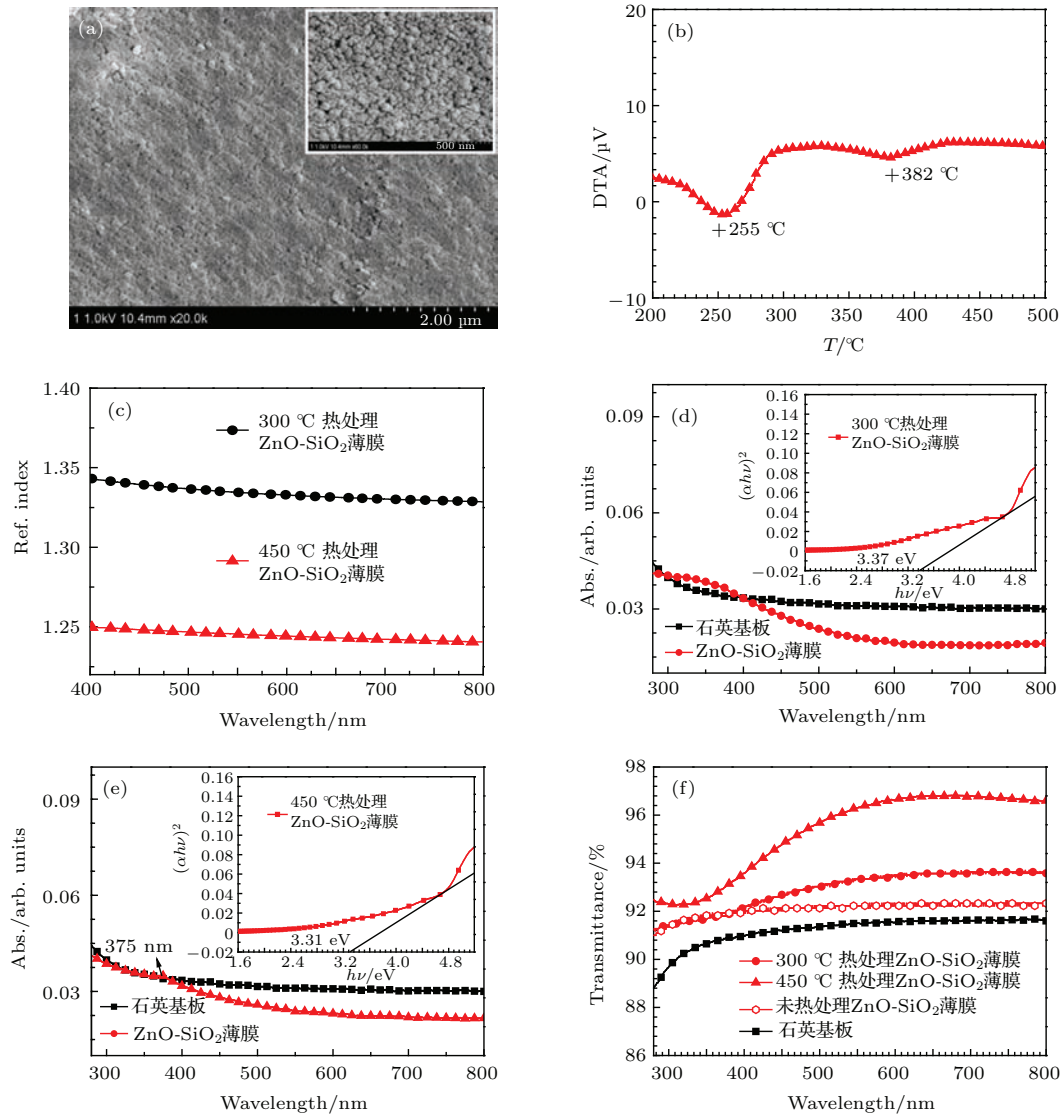


图 2 (网刊彩色) (a) ZnO-SiO₂ 复合薄膜 SEM 图; (b) ZnO-SiO₂ 复合纳米粒子的 DTA 曲线; (c) 不同热处理温度 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的折射率曲线; (d) 300 °C 热处理 ZnO-SiO₂ 复合薄膜 UV-vis 曲线和对应的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的函数关系; (e) 450 °C 热处理 ZnO-SiO₂ 复合薄膜和 UV-vis 曲线和对应的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的函数关系; (f) 不同热处理温度 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的透光率曲线

Fig. 2. (color online) (a) SEM image of ZnO-SiO₂ composite films; (b) DTA curves of ZnO-SiO₂ composite nanoparticles; (c) refractive index curves of ZnO-SiO₂ composite film at different anneal temperature; (d) absorbency and $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ curves of nano ZnO-SiO₂ composite film at 300 °C; (e) absorbency and $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ curves of nano ZnO-SiO₂ composite film at 450 °C; (f) transmittance image of ZnO-SiO₂ composite film at different anneal temperature.

图 2(c) 为 300 °C, 450 °C 高温热处理后复合薄膜的折射率曲线图, 可以看出, 300 °C 热处理后薄膜的折射率(n_{300}) 为 1.32—1.34, 450 °C 热处理后薄膜的折射率(n_{450}) 为 1.23—1.25, 表明随着热处理温度升高薄膜的折射率降低 [24,25], 且要明显低于文献报道的 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜的折射率 1.46—2.5 [4], 究其原因, 主要是 TiO₂ 随着热处理温度提高至 450 °C, 结构由非晶态转变为锐钛矿型, 折射率达到 2.5; 而纤锌矿 ZnO 的折射率为 1.9, 远低于锐钛矿型 TiO₂ [6,9]. 图 2(d) 和 (e) 分别为 300 °C 和 450 °C 高温热处理后复合薄膜的 UV-vis 曲线和 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 函数关系图, 可以看出, 热处理温度越高, 复合薄膜的 UV-vis 吸收越明显, 尤其 450 °C 热处理后, 在 375 nm 附近出现明显的纳米 ZnO 粒子的特征紫外吸收峰; 根据 (1) 式, 利用 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 函数关系外推法得到 300 °C, 450 °C 热处理后 ZnO-SiO₂ 复合薄膜对应的禁带宽度分别为 3.37, 3.31 eV, 与图 1(d) 所示 ZnO 纳米粒子的光学带隙结果一致, 表明黏附/镶嵌于纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜之中的 ZnO 纳米粒子保持其原有的光学带隙. 同时, 由图 2(f) 可知, 涂覆了 ZnO-SiO₂ 复合薄膜的石英玻璃 450 °C 高温热处理后平均透光率 $T_{450\text{ °C}} = 95.49\%$, 相比于未涂覆复合薄膜的石英玻璃 ($T = 91.32\%$), 平均透光率提升达 4.17%, 究其原因主要是酸-碱催化 SiO₂ 纳米粒子微观结构为球形和链状混合缠绕堆积, 其间存在大量孔隙 [4,19], 同时, 高温热处理使得复合薄膜内有机物基团分解释放气体, 造成薄膜内孔隙度相应增加. 而孔隙度是形成复合薄膜折射率和透光率可调节的主要因素 [2,4], 按照 Lorentz-Lorenz 模型, 孔隙度 [24] 为

$$\text{孔隙度} = 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}, \quad (2)$$

式中, n -ZnO-SiO₂ 增透膜的折射率 ($n_{300} = 1.32$ — 1.34 , $n_{450} = 1.23$ — 1.25), n_d -致密 SiO₂ 膜的折射率 = 1.46. 计算可知, 300, 450 °C 高温热处理复合薄膜孔隙度为 29.7%—34.4%, 50.3%—54.7%, 表明随着热处理温度升高, 复合薄膜内孔隙度增大, 主要是因为复合薄膜内有机物基团完全分解并释放出气体所致. 而孔隙度增大使得折射率随之降低 [12], 透光率相应提高 ($T_{\text{未热处理}} = 92.08\% \rightarrow T_{300\text{ °C}} = 93.05\% \rightarrow T_{450\text{ °C}} = 95.49\%$). 与此同时, ZnO 纳米粒子的存在会导致 ZnO-SiO₂ 复合薄膜表面的粗糙度增加, 从而有利于增加透光率 [19,26].

3.3 纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜光催化降解特性

图 3(a) 为光催化测试密封池的结构图 (液池、盖板和待测试薄膜样品三部分构成). 图 3(b) 为液体池内 MB 的吸光度随紫外光辐照时间变化曲线图, 可以看出, 随着辐照时间的延长, MB 位于 656 nm 处的特征吸收峰强度不断降低, 50 min 辐照后, 几乎显现不出其特征吸收峰. 由郎伯-比尔定律, 吸光度与浓度成线性关系变化 [27], 可得出 50 min 辐照后, MB 基本完全降解, 表明纳米 ZnO-SiO₂ 复合薄膜具有良好的光催化降解有机物染料的能力, 而 SiO₂ 纳米粒子的存在, 不仅有效地改善了 ZnO 纳米粒子的化学稳定性和表面缺陷, 减少了紫外光激发产生空穴-电子对的复合 [17], 同时, SiO₂

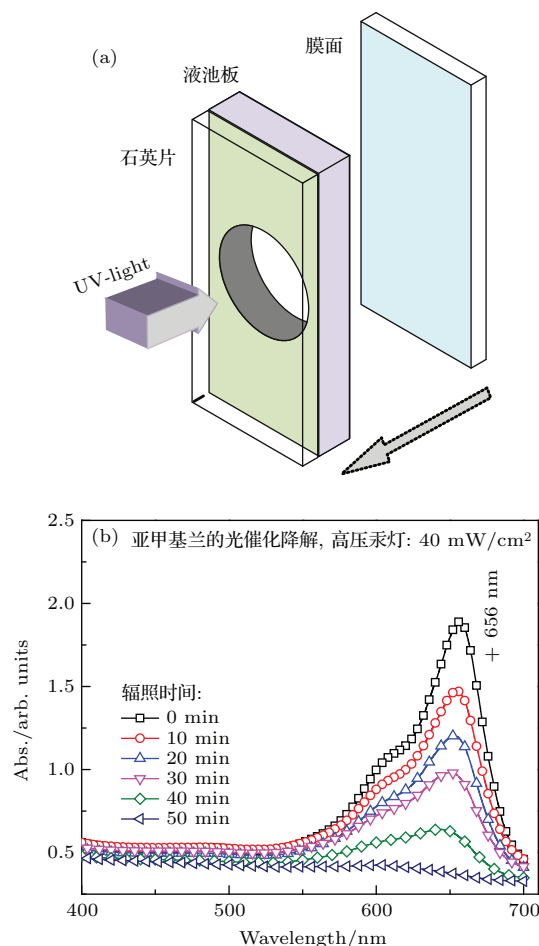


图 3 (网刊彩色) (a) 光催化测试密封液体池的结构示意图; (b) 液体池内 MB 的吸光度随紫外光辐照时间变化曲线
Fig. 3. (color online) (a) Schematic diagram of seal liquid bath for photo-catalysis test of samples; (b) absorbency curves of MB with different irradiation time of UV-light in test liquid bath.

薄膜良好的水润湿性,使得反应的表面积增加^[2,4],有利于染料分子在光致空穴、电子的氧化还原作用下分解,从而形成ZnO-SiO₂复合薄膜稳定、良好的光催化自清洁能力。

3.4 纳米ZnO-SiO₂复合薄膜降解有机物机理

复合薄膜之中起光催化降解作用的主要是ZnO纳米粒子。ZnO的能带结构由价带和导带组成,之间存在禁带,当光子能量 $h\nu$ 大于其禁带宽度 E_g ,电子就会吸收光子从价带跃迁到导带,从而形成电子-空穴对^[28,29],如图4所示。其降解有机物的机理可以分解为以下几步:

1) 复合薄膜中的ZnO纳米粒子受高压汞灯激发产生电子-空穴对;

2) 光生电子和光生空穴分别移动到溶质粒子表面上不同的位置,参与氧化还原反应,生成羟基自由基;

3) 光生空穴和羟基自由基在溶液中氧化有机物,生成有机自由基,在分子氧存在下氧化成为氧自由基,然后经热力学反应,中间体氧化降解为H₂O, CO₂等。

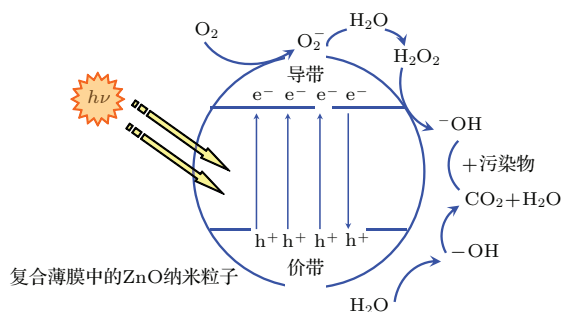


图4 (网刊彩色) ZnO-SiO₂复合薄膜光催化原理图

Fig. 4. (color online) Schematic diagram of photocatalysis for ZnO-SiO₂ composite films.

4 结 论

以乙酸锌醇热法ZnO纳米粒子为基料,通过sol-gel法得到ZnO复合SiO₂纳米溶胶;进一步,以常规石英玻璃为基底,采用浸渍-提拉工艺制备了纳米ZnO-SiO₂自清洁增透薄膜。研究结果表明,所合成ZnO纳米粒子为球粒型,平均直径约14.5 nm;高温热处理后所得复合薄膜的折射率为1.23—1.25,在400—800 nm宽光谱范围内表现出良好的增透效果,平均透光率提高幅度达4.17%;

且ZnO-SiO₂复合薄膜光学带隙和ZnO纳米粒子一致,为3.31 eV,特征紫外吸收波长位于375 nm;紫外光激发下具有良好的光催化降解MB的能力。因此,该复合薄膜是一种具有高增透、光催化自清洁等特性的功能薄膜,在太阳能光伏盖板玻璃上有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Choi S J, Huh S Y 2010 *Macromol. Rapid Commun.* **31** 539
- [2] Ye L Q, Zhang Y L, Zhang X X, Hu T, Ji R, Ding B, Jiang B 2013 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **111** 160
- [3] Jiang B, Duan X C, Zhou Z C, Cheng Y J, Liu G C, Liu Y L 2011 *J. Inorg. Mater.* **26** 375 (in Chinese) [蒋波, 段学臣, 周志超, 程亚娟, 刘国聪, 刘杨林 2011 无机材料学报 **26** 375]
- [4] Mao Q Q, Zeng D W, Xu K, Xie C 2014 *RSC Adv.* **4** 58101
- [5] Zhu J J, Zhao Y L, Zhu L, Gu X Q, Qiang Y H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 048104
- [6] Yuan Z H, Tang C C, Fan S S 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1520
- [7] Jia X H, Zheng Y J, Yin L C, Huang H L, Jiang H W, Zhu R H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 166802 (in Chinese) [贾相华, 郑友进, 尹龙承, 黄海亮, 姜宏伟, 朱瑞华 2014 物理学报 **63** 166802]
- [8] Cao M M, Zhao X R, Duan L B, Liu J R, Guan M M, Guo W R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047805
- [9] Wei W, Dai Y, Huang B B, Jacob T 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 144703
- [10] Go B N, Kim Y D, Kim C, Baek S W, Oh K S, Lee H 2015 *Mater. Express* **5** 49
- [11] She G W, Chen X, Wang Y, Qi X P, Mu L X, Shi W S 2012 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** 2756
- [12] Peng F, Chen S H, Zhang L, Wang H J, Xie Z Y 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 944
- [13] Shang H K, Zhang X Q, Yao Z G, Teng X Y, Wang Y S, Huang S H 2006 *Spectrosc. Spect. Anal.* **26** 415 (in Chinese) [商红凯, 张希清, 姚志刚, 腾小瑛, 王永生, 黄世华 2006 光谱学与光谱分析 **26** 415]
- [14] Ali M A, Adel A I, Rasha N, Ali A H 2014 *J. Photoch. Photobio. A* **275** 37
- [15] Xue H, Xu X L, Chen Y, Zhang G H, Ma S Y 2009 *J. Function Mater.* **40** 700 (in Chinese) [薛华, 徐小丽, 陈彦, 张国恒, 马书懿 2009 功能材料 **40** 700]
- [16] Kaneva N V, Siuleiman S A, Bojinova A S, Papazova K I, Dimitrov D T, Gracheva I, Karpova S, Moshnikov V A 2013 *Bulg. Chem. Commun.* **45** 611
- [17] Zhai J, Tao X, Pu Y, Zeng X F, Chen J F 2010 *Appl. Surf. Sci.* **257** 393
- [18] Yan T F, Li Y, Kang J J, Zhou P Y, Sun B Q, Zhang K, Yan S S, Zhang X H 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 077801
- [19] Yuan N Y, He Z J, Zhao C N, Li F, Zhou Y, Li J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2537 (in Chinese) [袁宁一, 何泽军, 赵常宁, 李峰, 周懿, 李金华 2008 物理学报 **57** 2537]

- [20] Wang J P, Wang Z Y, Huang B B, Ma Y D, Liu Y Y, Qin X Y, Zhang X Y, Dai Y 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 4024
- [21] Liu X C, Chen Z Z, Shi E W, Liao D Q, Zhou K J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037501
- [22] Pei Z L, Zhang X B, Wang T G, Gong J, Sun C, Wen L S 2005 *Acta Metal. Sin.* **41** 84 (in Chinese) [裴志亮, 张小波, 王铁钢, 宫骏, 孙超, 闻立时 2005 金属学报 **41** 84]
- [23] Gao Y Q, Gereige I, Labban A E, Cha D, Isimjan T T, Beaujuge P M 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 2219
- [24] Wang S 2010 *Mater. Rev.* **24** 47 (in Chinese) [王珊 2010 材料导报 **24** 47]
- [25] Zhang X X, Zhuang M Y, Lin M Y, Ye L Q, Jiang B 2014 *J. Function Mater.* **45** 133 (in Chinese) [张欣向, 庄梦云, 林明月, 叶龙强, 江波 2014 功能材料 **45** 133]
- [26] Hattori H 2001 *Adv. Mater.* **13** 51
- [27] Cai G, Ye J F, Chen S Y, Zhao X W, Zhang D Y, Chen S 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 7575
- [28] Liu T J, Wang Q, Jiang P 2013 *RSC Adv.* **3** 12662
- [29] Gui Q F, Cui L, Pan J, Hu J G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087103 (in Chinese) [桂青凤, 崔磊, 潘靖, 胡经国 2013 物理学报 **62** 087103]

Preparation and characterization of self-cleaning and anti-reflection ZnO-SiO₂ nanometric films*

Guo Zhao-Long^{1)2)†} Zhao Hai-Xin¹⁾ Zhao Wei^{1)‡}

1) (State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

2) (University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 24 September 2015; revised manuscript received 26 November 2015)

Abstract

Unlike the general anti-reflection and self-cleaning film such as SiO₂ and TiO₂-SiO₂, the ZnO-SiO₂ nanometric film used as a substrate of excellent transparency in visible region and effective photo-catalytic self-cleaning under UV illumination is seldom studied in the application as a substrate; however, it has a lot of advantages including high transmittance and low refractivity. In this paper, a self-cleaning and anti-reflection ZnO-SiO₂ nanometric film is successfully fabricated by using a sol-gel dip-coating method. The morphology, crystal structure, surface microstructure and light transmittance of the obtained products are characterized by techniques such as TEM, SAD, XRD, SEM, DTA and UV-vis. Photo-catalytic degradation of the methylene blue (MB) in aqueous solution is used as probe reaction to evaluate the photo-catalytic activity of ZnO-SiO₂ nanometric film. The TEM images reveal that the as-prepared ZnO nanoparticles are spherical grains with diameters of 12–20 nm, the average grain diameter is about 14.51 nm. ZnO nanoparticles obtained are of hexagonal wurtzite structure revealed by XRD pattern and there exist no other diffraction peaks. Furthermore, the SAD results show that ZnO microstructures have good crystallinity. In addition, the ZnO grain size is about 14.41 nm by using the Scherrer formula calculation, which is consistent with the TEM results by the Gauss simulation. The UV-vis spectra reveal that the ultraviolet characteristic absorption peak of ZnO-SiO₂ composite films is located at 368 nm and 375 nm after annealing at different temperatures such as 300 °C and 450 °C, corresponding to the band gaps of 3.37 eV and 3.31 eV, respectively. It is highly consistent with that obtained from pure ZnO nanoparticles. Increasing the annealing temperature results in a lower refractive index and the increases of the porosity in of the ZnO-SiO₂ composite films. It has a uniformly refractive index value about 1.23–1.25 and a high porosity value about 50.3%–54.7% when the annealing temperature is 450 °C. Experimental results show that the ZnO-SiO₂ composite film can enhance the light transmittance of the quartz substrate, due to its lower reflective index and higher porosity. Compared with the quartz substrate, the average optical transmission rate of the quartz glass coated with ZnO-SiO₂ composite films is increased by about 4.17% at 400–800 nm, which favors greatly anti-reflection characteristics in a wide spectrum range. Meanwhile, the ZnO-SiO₂ composite films are found to be efficient for photo-catalytically degradation of methylene blue dye under UV illumination, which favors greatly the self-cleaning function.

Keywords: nano ZnO, SiO₂ film, sol-gel, photo-catalytic

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.65.064206

* Project supported by the Science and Technology Research and Development of Shaanxi Province, China (Grant No. S2014GY2700), the Science and Technology Plan of Innovation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2015KTCQ01-63), and the Science and Technology Project of Xi'an, China (Grant No. GX14021-05).

† Corresponding author. E-mail: gzhxjtu@opt.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: weiz@opt.ac.cn