

碱/酸两步催化法制备耐候性 SiO₂ 增透膜的研究

业海平¹ 张欣向¹ 肖波¹ 晏良宏² 江波^{*,1}

(¹ 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)

(² 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

摘要:以正硅酸乙酯(TEOS)为先驱体,采用碱/酸两步催化溶胶-凝胶法制备出一种兼具碱催化增透膜的高透过率和酸催化增透膜的良好耐摩擦性能的优良的 SiO₂ 增透膜。对酸碱催化 SiO₂ 相对比例及酸催化时水含量的系统研究表明,当酸催化 SiO₂ 的含量为 50%时,增透膜综合性能最好,即具有高透过率和高耐摩擦性;当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HCl}}=1:0.0010$ 时,增透膜的透过率最高。碱/酸两步催化法制备的增透膜与水的接触角仅为 11.3°,本文进一步用六甲基二硅氧烷(HMDS)对增透膜表面进行了修饰,修饰后增透膜的接触角提高至 52.5°,增透膜的疏水性及环境稳定性得到较大的提高。

关键词: 碱/酸两步催化; 溶胶-凝胶法; 六甲基二硅氧烷; 耐候性

中图分类号: O613.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)05-0823-05

Preparation and Characterization of Environment-Resistant Silica Antireflective Coating by Base/Acid Two-Step Catalyzed Sol-Gel Process

YE Hai-Ping¹ ZHANG Xin-Xiang¹ XIAO Bo¹ YAN Liang-Hong² JIANG Bo^{*,1}

(¹Key Laboratory of Green Chemistry & Technology(MOE), College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(²Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physical, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract: Antireflective (AR) coatings with high transmittance and abrasion-resistance were prepared by a two-step base/acid catalyzed sol-gel process using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor. It was found that addition of 50% acid-catalyzed SiO₂ in the sol afforded the AR coatings relatively high transmittance and enhanced abrasion-resistance. It provided the AR coating with highest transmittance while the mole ratio of $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HCl}}$ was 1:0.0010. The water contact angle of base/acid two-step catalyzed AR coating was 11.3°, in this work, hexamethyldisiloxane (HMDS) was further used to modify the hydrophobicity of AR coatings. After HMDS treatment, the hydroxyl groups of AR coating were replaced by -OSi(CH₃)₃, which greatly increases the hydrophobicity of the coating, affording HMDS modified AR coating excellent environment resistance.

Key words: base/acid two-step process; sol-gel; hexamethyldisiloxane; environment-resistance

0 引言

增透膜被广泛应用于光学元件来提高光学元件的透过率^[1-2],溶胶-凝胶技术是制备增透膜的重要方法。普通溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 增透膜是由碱催化 TEOS 水解后镀膜,形成一层 SiO₂ 颗粒随机地堆

积在基片表面的膜层, SiO₂ 颗粒间和 SiO₂ 颗粒内部的孔隙降低了增透膜的折射率,使折射率接近于光学基体折射率的平方根,对光学元件的增透率几乎达到 100%^[3-5]。许多学者详细研究了溶胶浓度、反应温度、催化剂用量、提拉镀膜速度等各方面影响因素对增透膜透过率的影响^[6-8]。由于普通增透膜是由

收稿日期:2010-10-08。收修改稿日期:2010-12-16。

四川大学中央高校基本科研业务(No.2010SCU23003)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jiangbo@china.com

SiO_2 粒子的简单堆积形成, 粒子间通过范德华力等非化学键的方式相连, 因此这种增透膜在基体上的附着力极差, 导致了膜层耐摩擦性很差。许多光学元件比如太阳能集热器、太阳能电池等要求在条件相对恶劣的室外使用, 光学部件上的增透膜要经受风吹、沙打、雨淋, 因此这类光学部件对增透膜的耐环境损伤性能提出了很高的要求^[9], 普通增透膜在这方面的应用受到限制。

酸催化 TEOS 水解后镀膜, 可在基体上形成一层线性 SiO_2 膜层, 在基体上的附着力强, 具有极强的耐摩擦性和耐候性^[10-11]。但是, 线形的 SiO_2 堆集形成的膜层的孔隙率低, 折射率高, 膜层的增透效果差, 大约为 94% 左右。

在室外应用时, 增透膜在环境中的稳定性非常重要。溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 薄膜是一种具有纳米尺度网络结构的多孔膜^[12], 其胶粒表面存在大量的亲水性基团羟基^[13-14], 易于吸附空气中的水分^[15-16], 进而降低了薄膜的光学性能, 增透膜在环境中的稳定性差。向增透膜中引入疏水基团是一种提高增透膜耐环境性的有效方法^[17-18], 许多学者在这方面做了大量的研究^[19-21]。综合考虑以上因素, 本文提出了碱/酸两步催化法及表面修饰制备具有耐候能力的增透膜的方法, 并就膜层的制备方法、性能等进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 溶胶制备

溶胶的制备过程如图 1 所示。将乙醇(分析纯, 二次蒸馏)、TEOS(高纯)、去离子水和氨水(分析纯, NH_3 含量 25.0%~28%)依次加入到平底烧瓶中, 在 30 °C 下

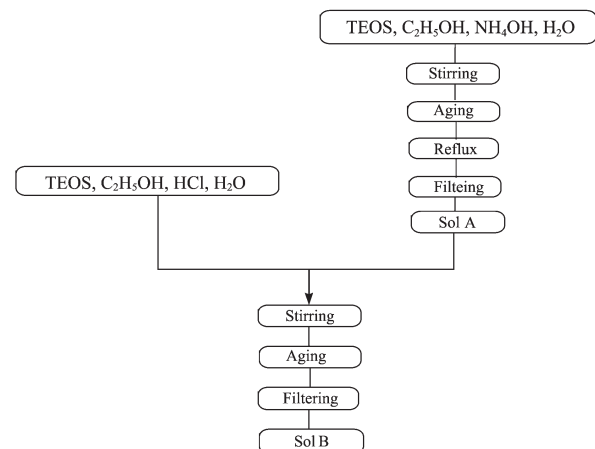


图 1 溶胶的制备过程

Fig.1 Procedure of preparation of the silica sols

恒温反应 2 h 后取出, 使得溶胶中 SiO_2 的质量浓度为 3%, 并且 TEOS、水、乙醇和氨水的物质的量比为 1:3.25:37.6:0.17。将溶胶置于密闭的玻璃容器中, 于 25 °C 恒温槽中陈化 7 d 后将溶胶在 80 °C 下回流 24 h。将以上制备的溶胶用 0.22 μm 的聚偏氟乙烯膜(偏氟膜, 上海迪清过滤技术有限公司)过滤得溶胶 A。向溶胶 A 中加入一定比例的 TEOS、盐酸(分析纯, 含量 36%~38%)、乙醇和水的混合溶液, 所加入的 TEOS、水、乙醇和盐酸的物质的量比为 1:2.01:2.16:2.11 $\times 10^{-3}$ 。将所得溶胶在 30 °C 下恒温反应 2 h 后取出, 置于 25 °C 恒温槽中陈化 10 d 得溶胶 B。

1.2 增透膜的制备

采用浸渍提拉法在高硼硅 3.3 玻璃上以 100 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度匀速提拉镀膜, 最后将膜片在 160 °C 下热处理 8 h, 自然冷却至室温。

1.3 增透膜的表面修饰

将热处理后的增透膜放入不同含量的 HMDS(高纯)/己烷溶液中浸泡 48 h 后取出, 在 160 °C 下烘干。

1.4 性能测试

1.4.1 增透膜的透过率测试

增透膜的透过率用紫外-可见分光光度计(UV-3100PC)测试(波长检测范围为 300~1 100 nm)。

1.4.2 增透膜的耐摩擦性测试

将增透膜在耐摩试验机(DZ-8103, 东莞市大中仪器有限公司)上摩擦 3000 次后, 测试增透膜的透过率在摩擦前后透过率的变化情况并进行对比。

1.4.3 增透膜的环境稳定性测试

将未修饰和 HMDS 修饰的 SiO_2 增透膜曝露在湿度为 95%、温度为 30~35 °C 的环境中, 定期测试其透过率的变化情况并进行对比。

1.4.4 膜层接触角的测试

膜层对水的接触角的测量通过静滴接触测量仪(JC2000X, 测量范围: 0°~180°, 测量温度: 室温)完成。

1.4.5 溶胶膜层的红外图谱测试

将 SiO_2 溶胶通过旋蒸除去溶剂, 将所得的 SiO_2 浸泡在 HMDS/己烷溶液中, 48 h 后将 SiO_2 烘干, 通过红外光谱仪(Bruker Tensor 27)测定。

2 结果与讨论

2.1 透过率

如图 2 所示, 曲线 a 是通过碱/酸两步催化法制备的 SiO_2 增透膜的透过率曲线, SiO_2 增透膜在 600

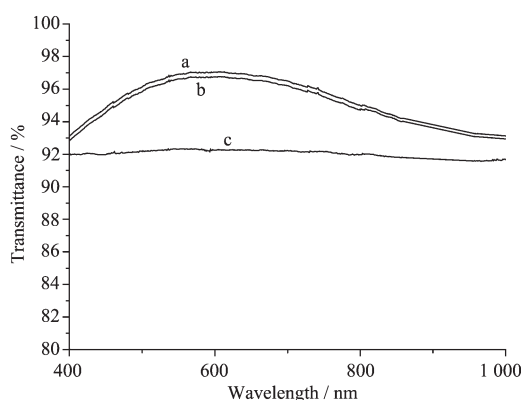


图2 碱/酸两步催化法制备增透膜(a)和空白基片(c)的透过率

Fig.2 Transmittance of SiO₂ AR coatings by base/acid two-step catalyzed sol-gel process (a) and uncoated substrate(c)

nm 左右处的透过率可达约 97.0%。曲线 c 是高硼硅 3.3 玻璃基片的透过率曲线,由图可见基片的峰值透过率仅有 92.0%左右。比较曲线 a、c 可知本工作制备的 SiO₂ 增透膜的透过率得到了明显的提高。

2.2 酸催化 SiO₂ 含量的影响

碱催化制备的 SiO₂ 溶胶中, SiO₂ 为近似球形的粒子^[10],其表面含有大量的羟基。以碱催化溶胶为基础,向碱催化溶胶中加入 TEOS、水及酸催化剂,则 TEOS 在酸的催化下形成线形的 SiO₂^[10]。碱/酸两步法制得的溶胶在镀膜时,线性的 SiO₂ 能够很牢的附着在玻璃表面,提高膜层的耐摩擦性; SiO₂ 粒子的存在提高了膜层的孔隙率,提高膜层的透过率。

溶胶中酸催化 SiO₂ 与碱催化 SiO₂ 的相对含量决定了增透膜的耐摩擦性及透过率。向碱溶胶中加入一定比例的 TEOS,对酸催化 SiO₂ 含量进行系统研究。

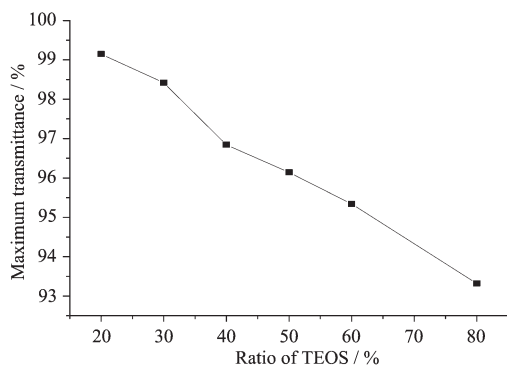


图3 增透膜峰值透过率随 TEOS 比例的变化

Fig.3 Change in maximum transmittance as a function of TEOS ratio

图3是增透膜峰值透过率随加入 TEOS 比例的变化关系。从图中可看出,随着加入的 TEOS 比例的增大,增透膜的透过率依次降低。碱催化 SiO₂ 是近似球形的粒子,而酸催化的 SiO₂ 为线性的。当 TEOS 的含量不断增大时,溶胶中酸催化的线性 SiO₂ 的含量不断增大。这种线形的 SiO₂ 很容易分布在 SiO₂ 粒子之间,成膜后填充在 SiO₂ 粒子之间,降低膜层的孔隙率。这使得增透膜的折射率不断增大,从而降低了增透膜的透过率。

将增透膜在耐摩擦试验机上摩擦 3000 次后测试其透过率,得出摩擦实验前后峰值透过率的变化值。图4是增透膜的峰值透过率在摩擦前后的变化值随加入 TEOS 比例的变化关系。从图中可看出,随着 TEOS 的比例的增加,增透膜的峰值透过率在摩擦前后的减小值依次变小,即耐摩擦性依次增强。如上所述,随着 TEOS 比例的增加,线性的 SiO₂ 含量不断增加,增透膜在基体表面的附着力不断增强,耐摩擦性不断提高。此外,在水解的过程中,线性的 SiO₂ 粒子很有可能会将 SiO₂ 粒子连接在一起,这种作用同样会大大提高增透膜的耐摩擦性。综合考虑增透膜的透过率和耐摩擦性,TEOS 的比例为 50% 时最佳。

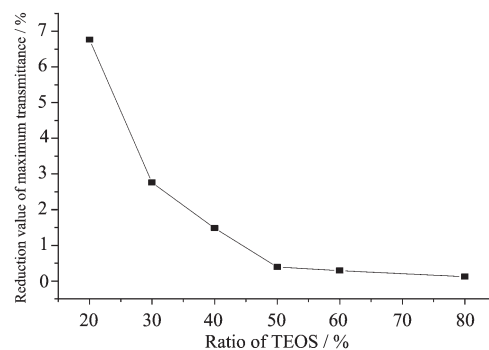
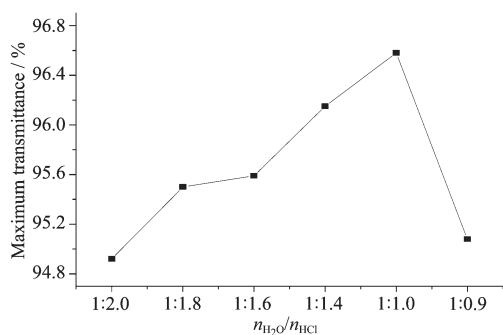


图4 增透膜峰值透过率在摩擦前后的变化值随 TEOS 比例的变化

Fig.4 Change in maximum transmittance after abrasion as a function of TEOS ratio

2.3 酸催化时水含量的影响

水既是 TEOS 水解的反应物,也是硅酸单体缩聚的产物。因此,水含量对凝胶结构有着很大影响,从而对增透膜的透过率产生影响。图5是峰值透过率随 n_{H_2O}/n_{HCl} 变化的关系。从图中可以看出,随着 n_{H_2O}/n_{HCl} 的加大,峰值透过率增大;当 n_{H_2O}/n_{HCl} 增加到 1:0.0010 时,增透膜的峰值透过率达到最大值;随着 n_{H_2O}/n_{HCl} 的继续增加,增透膜峰值透过率开始减小。

图 5 峰值透过率与 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HCl}}$ 的关系Fig.5 Maximum transmittance versus mole ratio of $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HCl}}$

2.4 HMDS 修饰膜层结构的变化

图 6 是 SiO_2 增透膜修饰前后的红外谱图。788、1 073 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Si-O-Si 键的伸缩振动, 956 cm^{-1} 附近的吸收峰则是 Si-OH 的伸缩振动。由图 6 对比可见, 修饰膜在 851、1 260 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 这些是 CH_3 基团的特征峰。可见, 修饰膜中 SiO_2 胶粒表面的羟基已被 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 基团部分取代, $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 基团被成功地修饰在 SiO_2 表面。

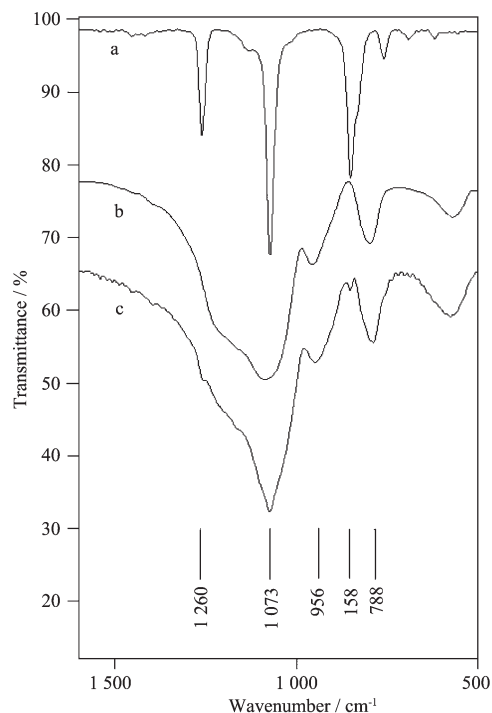


图 6 HMDS(a)未修饰(b)和 HMDS 修饰(c)溶胶的红外图谱

Fig.6 FTIR spectra of HMDS (a), unmodified (b) and HMDS modified (c) silica xerogels

2.5 增透膜的疏水性能

增透膜对水的接触角反映了它的疏水性能,

HMDS 修饰的增透膜的接触角如图 7 所示。

从图中可以看出, 对于未修饰的增透膜, 其接触角仅为 11.3°。随着 HMDS 含量的增加, 增透膜的接触角不断增加, 在 HMDS 的含量为 16% 时达到最大值。此后, 当 HMDS 含量继续增加时, 增透膜的接触角出现微小的下降。Takeda^[15]等的研究表明, 薄膜的亲水性能极大地依赖于胶粒表面的羟基数量。对于未改性的增透膜, 其表面含有大量的羟基, 因此疏水性很差。随着 HMDS 对 SiO_2 表面羟基的修饰作用, SiO_2 表面的羟基被疏水的 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 基团取代, 这些 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 基团的存在, 可大幅度提高增透膜的疏水性。HMDS 含量超过 16% 后, SiO_2 表面的 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 基团已经达到饱和。图 2 中曲线 a 和曲线 b 分别是未修饰和 16% HMDS 修饰 SiO_2 增透膜的透过率曲线, 修饰前后 SiO_2 增透膜的透过率变化非常小, 说明 HMDS 的加入对 SiO_2 增透膜的透过率影响不大。

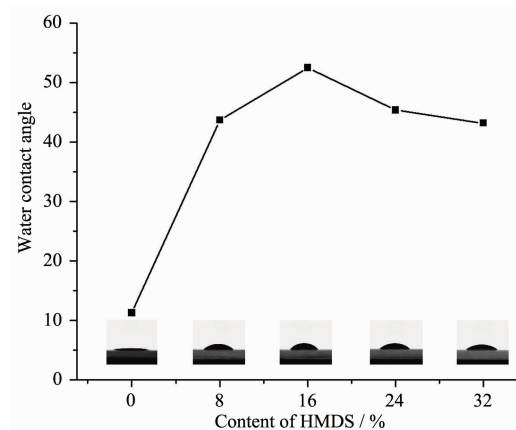


图 7 接触角与 HMDS 含量的关系

Fig.7 Water contact angle versus concentration of HMDS

2.6 增透膜的环境稳定性

未修饰增透膜由于含有大量的羟基, 容易吸收环境中的水气。当水气在增透膜孔隙内吸附时, 增透膜的折射率会增大, 从而导致透过率的下降。从图 8 可以看出, 在潮湿的环境中曝露 2 个月后, 未修饰增透膜的峰值透过率下降了 2.36%, 而 HMDS 修饰增透膜的峰值透过率仅降低了 0.32%, HMDS 修饰后的增透膜的耐潮性大大提高。这是因为大量的 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 基团被成功地修饰至 SiO_2 表面, 提高了膜层的疏水性, 减少水气在膜层孔隙内的吸附, 从而赋予增透膜良好的耐潮性。

3 结 论

采用碱/酸两步溶胶-凝胶法, 制备了兼具高透

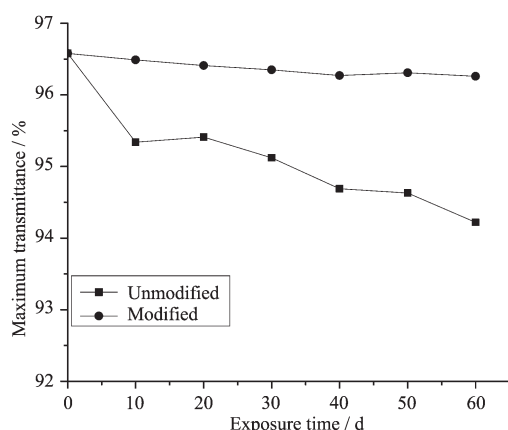


图8 潮湿环境中未修饰与修饰增透膜的峰值透过率变化

Fig.8 Influence of exposure time on maximum transmittance of unmodified and modified AR coatings under high humidity

过性、高耐摩擦性的增透膜。通过 HMDS 对膜层表面的修饰,可大幅度提高增透膜的疏水性及环境稳定性;当 HMDS 的含量为 16%时,增透膜表面的-OSi(CH₃)₃ 达到饱和,更高含量的 HMDS 不能继续提高膜层的疏水性。耐潮性的测试表明, HMDS 修饰后增透膜的环境稳定性显著提高。这种兼具高透过性、高耐摩擦性和环境稳定性的增透膜可以在包括太阳能发电等领域中得到广泛应用。

参考文献:

- [1] Muromachi T, Tsujino T, Kamitani K, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**,**40**:267-272
- [2] Zhang Q Y, Li X L, Shen J, et al. *Mater. Lett.*, **2000**,**45**:311-314
- [3] CAO Cong-Rui(曹聪蕊), LAN Fang(蓝芳), CHEN Ning(陈宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1104-1107
- [4] Zhang X X, Cao C R, Xiao B, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2010**,**53**:79-84
- [5] Wang W T, Lu N, Hao J Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:1989-1995
- [6] Uhlmann D R, Suratwala T, Davidson K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**,**218**:113-122
- [7] Park S K, Kim K D, Kim H T. *Colloid and Surfaces A*, **2002**, **197**:7-17
- [8] Liu Y, Chen H, Zhang L, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**,**25**:103-111
- [9] Ayllon J A, Lira-Cantu M. *Appl. Phys. A*, **2009**,**95**:249-255
- [10] LIN Jian(林健). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **1997**,**3**(12):363-369
- [11] LAN Fang(蓝芳), CAO Cong-Rui(曹聪蕊), XIAO Bo(肖波), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(10):1921-1925
- [12] Wu G M, Wang J, Shen J, et al. *At. Energ. Sci. Technol. (Yuanzineng Kexue Jishu)*, **1999**,**33**(4):332-335
- [13] Wang J, Shen J, Zhou B, et al. *Nanostruct. Mater.*, **1998**,**10**: 909-916
- [14] Jeong H J, Kim D K, Lee S B, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**,**235**:130-134
- [15] Takeda S, Fukawa M, Hayashi Y, et al. *Thin Solid Films*, **1999**,**339**:220-224
- [16] MA Jian-Hua(马建华), WU Guang-Ming(吴广明). *At. Energ. Sci. Technol. (Yuanzineng Kexue Jishu)*, **2002**,**36** (4/5):335-339
- [17] Smitha S, Shajesh P, Mukundan P, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2007**,**42**:157-163
- [18] Wong C K, Brungs M, Chaplin R, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**,**25**:215-221
- [19] San V G, Bayon R, German N, et al. *Thin Solid Films*, **2009**, **517**:3157-3160
- [20] XIAO Bo(肖波), ZENG Jue-Fa(曾觉发), CAO Cong-Rui(曹聪蕊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):491-494
- [21] Zhang X X, Ye H P, Xiao B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:19979-19983