

具有光催化性能的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ 两层增透膜的设计与制备

胡 腾¹ 叶龙强¹ 李文玲¹ 罗健辉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 中国石油勘探开发研究院采油工程研究所, 北京 100083)

摘要: 采用膜层设计理论设计了以 TiO_2 为内层膜, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合膜为外层膜的两层增透膜, 以钛酸丁酯(TBOT)和正硅酸乙酯(TEOS)作为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 溶胶以及 SiO_2 溶胶, 将两种溶胶按比例混合得到了 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合溶胶, 在高硼硅玻璃上镀膜测试。透过率测试结果表明, 在波长为 550 nm 处的透过率最高能达到 99.4%。在光催化实验中, 采用罗丹明 B 模拟有机污染物, 考察了 TiO_2 对光催化反应的影响。结果表明, 在 TiO_2 存在的情况下, 罗丹明 B 的降解速度大大提高, 光催化效率显著增加。

关键词: 复合膜; 两层增透膜; 耐摩擦; 光催化

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1778-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.214

Preparation and Characterization of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ Two-Layer Antireflective Coating Photo-Catalyst

HU Teng¹ YE Long-Qiang¹ LI Wen-Ling¹ LUO Jian-Hui² JIANG Bo^{*,1}

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

(²Institute of Production Engineering, Petroleum Exploration and Development Research Institute of SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Antireflective (AR) coatings with photo-catalytic capability and abrasion-resistance were prepared by acid catalyzed sol-gel process using tetraethylorthosilicate (TEOS) and tetrabutyl titanate (TBOT) as precursors. The highest transmittance at 550 nm was 99.4%. Rhodamine B was used as a model organic pollutant in TiO_2 photo-catalytic reaction. The results show that the degradation of rhodamine B is greatly increased in the presence of TiO_2 , the photocatalytic efficiency increases significantly.

Key words: composite film; two-layer antireflective coating; abrasion-resistance; photo-catalysis capability

0 引言

增透膜已经被广泛的运用于太阳能电池, 照相机, 激光系统等众多光学元件中^[1-4]。例如在比较复杂的相机系统中, 其照相机的镜头一般由 6 到 7 块不同的透镜所组成, 如果每一片的镜片都不经过增透膜的处理, 光通过每一片镜片都有能量损失, 通过所有镜片后光能量大约会损失一半左右, 如此巨大的反射光损失会影响相片的质量。在近代光学仪器元

件中, 为了避免镜面的反射造成光能量的损失, 通常将透镜的表面镀上增透膜, 以减少光反射的损失, 提高光学元件对光的利用率。当光照射到两种透明介质的界面时, 如果光从光密介质射向光疏介质, 光有可能发生全反射; 当光从光疏介质照射向光密介质时, 反射光有半波损失。对于玻璃镜头上的增透膜, 其折射率大小介于玻璃和空气折射率之间, 当光由空气射向镜头时, 使得膜两面的反射光均有半波损失, 从而使膜的厚度仅仅只满足两反射光的光程差

收稿日期: 2013-12-10。收修改稿日期: 2014-03-06。

中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目“纳米级智能化学驱油剂研制”(2011A-1001)资助。

*通讯联系人。E-mail: jiangbo@china.com; Tel: 028-85418112

为半个波长。膜的后表面上的反射光比前表面上的反射光多经历的路程,即为膜的厚度的 2 倍。所以,膜厚应为光在薄膜介质中波长的 $1/4$,从而使两反射光相互抵消,以达到增透的目的。

普通增透膜采用碱性催化方法制备,内部结构疏松多孔,而且膜层表面残留了大量的带有亲水性的羟基,在自然条件下很容易吸收空气中的水分而受到污染,有机物容易附着在表面,导致了透过率的降低^[5-6]。因此,设计与制备一种拥有高透过率的增透膜,并且该增透膜具有良好的耐环境性是有必要的。

TiO_2 以其优异的光催化性能,以及污染物废水处理方面和空气净化方面的优异性能,引起了国内外众多研究者的广泛关注^[7-12]。早期的研究主要集中在 TiO_2 悬浮体系上,但是悬浮相的 TiO_2 在水中容易发生凝聚失活,同时使得光的穿透能力受到阻碍,而且处理过后的光催化剂难以分离及回收的难题已经成为了该项技术能否工业化的关键。近年来, TiO_2 薄膜光催化剂成为了目前光催化技术的研究热点,薄膜光催化剂的使用为解决该项难题提供了一条很好的途径。Nobuaki Negishi, Koji Takeuchi 等^[13] 采用 sol-gel 法制备了 TiO_2 薄膜,通过混合 TBOT(钛酸丁酯)、乙醇、有机物、PEG(聚乙二醇)添加物,在硅片上用 $90 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 提拉速度进行镀膜, 450°C 下烘烤 1 h。结果表明,薄膜的比表面积与光催化能力成近似的正比关系。

本工作用酸催化的方法,采用 TEOS(正硅酸乙酯)和 TBOT(钛酸丁酯)作为前驱体,制备了 SiO_2 和

TiO_2 酸溶胶,再将 2 种溶胶按不同比例进行混合得到了复合溶胶。通过膜层设计软件 TFC 设计了以 TiO_2 为内层膜,以折射率可控的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合膜为外层膜的双层膜体系^[14],使得该膜层体系既拥有高透过率,同时膜层表面具有光催化性能,能够有效的分解附着在膜层表面的有机污染物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:TEOS(正硅酸乙酯,高纯,天津科密欧化学试剂有限公司),TBOT(钛酸丁酯,高纯,天津科密欧化学试剂有限公司),乙醇(分析纯,二次蒸馏),浓盐酸(分析纯,含量 36%~38%),去离子水(高纯,自制),罗丹明 B 仪器:紫外分光光度计(UV-3200PC),马弗炉,紫外灯(波长 254 nm,功率 25W)

1.2 溶胶的制备

SiO_2 酸溶胶, TiO_2 酸溶胶, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合溶胶的制备过程如下图:

1.2.1 SiO_2 酸溶胶的制备

将无水乙醇、去离子水、浓 HCl、TEOS 依次按比例加入到平底烧瓶中,在 30°C 下恒温搅拌 2 h 后取出,将溶液置于密闭容器中在 25°C 下恒温陈化 7 d。得到质量分数为 3% 的 SiO_2 酸溶胶。

1.2.2 TiO_2 酸溶胶的制备

将无水乙醇、去离子水、浓 HCl、TBOT 依次按比例加入到平底烧瓶中,在 30°C 下恒温搅拌 2 h 后取出,将溶液置于密闭容器中在 25°C 下恒温陈化 7

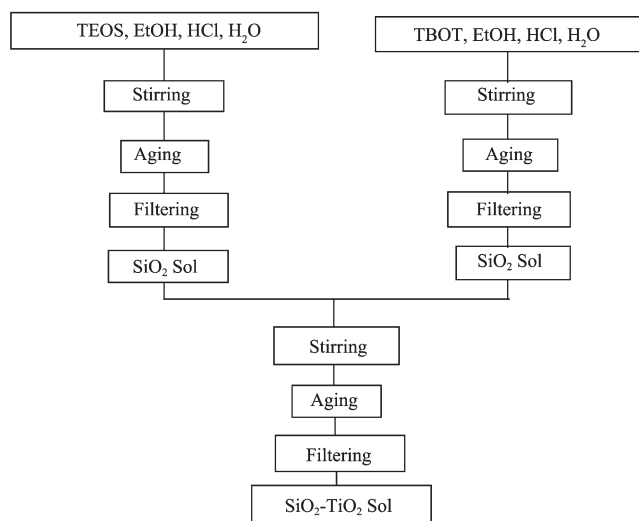


图 1 复合溶胶的制备流程图

Fig.1 Schematic flow chart for preparation of complex sol

d. 得到质量分数为 3% 的 TiO_2 酸溶胶。

1.2.4 SiO_2 - TiO_2 复合溶胶的制备

将陈化 7 d 后的 SiO_2 酸溶胶和 TiO_2 酸溶胶按一定比例混合后, 将混合溶液置于密闭容器中在 25 °C 下恒温陈化 7 d, 将陈化过后的溶胶用 0.22 μm 的偏氟膜进行过滤后, 得到质量百分数为 3% 的复合溶胶。

1.2.5 SiO_2 - $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层膜的制备

采用提拉镀膜法在高硼硅玻璃上以 245 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的提拉速度镀上一层 TiO_2 膜, 在 500 °C 下热处理 2 h, 自然冷却至室温后, 在外层以 270 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的提拉速度镀上一层 TiO_2 - SiO_2 复合膜, 在 500 °C 下热处理 2 h 后, 自然冷却至室温。

1.3 性能测试

1.3.1 透过率的测试

透过率的测试采用紫外分光光度计(UV-3200)测量双层膜的透过率, 测试范围为 300~1 100 nm。

1.3.2 耐摩擦性能测试

将所制得的双层膜在耐摩擦机(DZ-8103, 东莞市大中仪器有限公司)下进行 500 次摩擦测试, 负重为 500 g, 以 0.2 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的摩擦速度来回摩擦 3000 次, 摩擦过后测试基片透过率的变化情况。

1.3.3 微观结构的测试

在硅片上制备了两层膜, 用扫描电镜测量了其截面结构。

1.3.4 光催化性能测试

将 TiO_2 酸溶胶以及 TiO_2 - SiO_2 复合溶液旋转蒸干后得到溶胶固体, 将固体放入马弗炉中在 500 °C 下热处理 2 h 后, 自然冷却至室温后, 配置浓度为 $8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液, 取 50 g 溶液置于容器中, 将 2.88 g 粉末加入到溶液中, 将容器放置于紫外灯下进行光照, 每光照 10 min 补 0.28 g 去离子水, 用紫外分光光度计测量其吸光度的变化, 绘制吸光度变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 透过率

关于膜层的设计, 采用 TFC 膜层设计软件帮助我们设计一个合理的两层膜, 指导实验工作。通过光学薄膜膜层设计理论, 设计膜层厚度为 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 两层膜。两层膜的折射率计算关系如下^[15]:

$$n_1 = n_2 \sqrt{n_s/n_0}$$

镀膜是基片采用高硼硅玻璃, 其折射率 $n_s =$

1.47, 内层 TiO_2 增透膜在 550 nm 处的折射率为 $n_1 = 2.38$, 空气的折射率 $n_0 = 1.00$, 于是通过上式我们可以计算出外层 TiO_2 - SiO_2 复合膜的折射率为 $n_2 = 1.96$ 。然后通过 TFC 模拟软件, 我们成功设计了外层膜折射率为 $n_2 = 1.96$ 复合膜, 内层膜折射率为 $n_1 = 2.38$ 的 TiO_2 膜, 如下图 2 所示, 其透过率在波长 550 nm 透过率达到了 100%。

通过 UV 测试, 膜层的透过率测试结果如上图 2 曲线 b 所示, 通过调节内层 TiO_2 膜的提拉速度以及外层 TiO_2 - SiO_2 复合膜的提拉速度, 来控制两层膜的厚度。以内层膜为 235 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的提拉速度以及外层膜为 110 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的提拉速度, 在基片上制备了 TiO_2 - $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 两层增透膜后, 在 550 nm 左右处的最大透过率达到了 99.4%, 与未镀膜的基片的透过率 92% 相比, 其透过率增加了 7.4%, 使得基片的透过率得到的明显的提高。与模拟设计相比, 其透过率未能达到 100%, 主要原因是薄膜厚度难以控制, 镀膜时环境的影响。

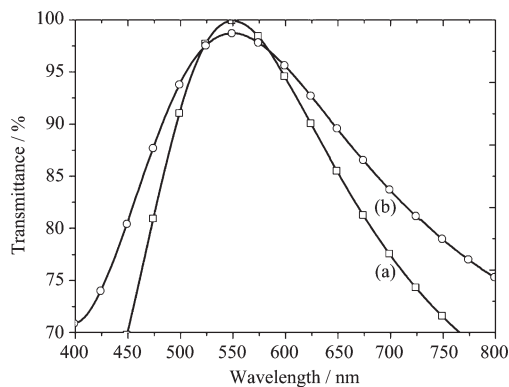


图 2 两层增透膜 TiO_2 - $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 的透过率模拟设计曲线(a)与实际测试曲线(b)图

Fig.2 Simulated curve (a) and experimentally found curve of transmittance for double-layer antireflective (AR) coatings

2.2 复合溶胶比例对最大透过率的影响

配置复合溶胶时, 首先以 TBOT 和 TEOS 作为前驱体, 采用盐酸作为催化剂, 30 °C 下搅拌 2 h 后室温陈化 7 d, 用偏氟膜进行过滤, 制备得到质量分数为 3% 的 TiO_2 和 SiO_2 酸溶胶。 TiO_2 的折射率要高于 SiO_2 , 根据不同物质的量的比例的简单混合, 我们可以获得不同折射率的 TiO_2 - SiO_2 , 然后制备得到 TiO_2 - $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜。

因为 TiO_2 与 SiO_2 的折射率不相同, 复合膜 TiO_2 - SiO_2 的折射率会根据两者的比例而决定。在中

心波长为 550 nm 处,由于 SiO_2 的折射率较低,复合膜的折射率会随着 SiO_2 含量的增加而降低。当复合膜中 SiO_2 的含量为 20%~90% 时,其复合膜的折射率随含量增大而线性减小^[16]:

$$N(x) = 1.98 - 0.59x$$

其中, x 代表 SiO_2 的含量, $N(x)$ 值代表复合膜的折射率。

通过调节 TiO_2 内层膜的提拉速度,确定内层膜的提拉速度为 $235 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,使得内层膜的中心波长控制在 550 nm 处。然后通过改变不同比例的外层复合膜 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的提拉速度,使得两层增透膜的中心波长控制在 550 nm 处。通过上述筛选,从图 3 的结果中可得到,当 TiO_2 内层膜提拉速度为 $235 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 外层复合膜比例为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{TiO}_2} = 45:55$, 提拉速度为 $110 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,两层膜的最大透过率达到 99.4%。

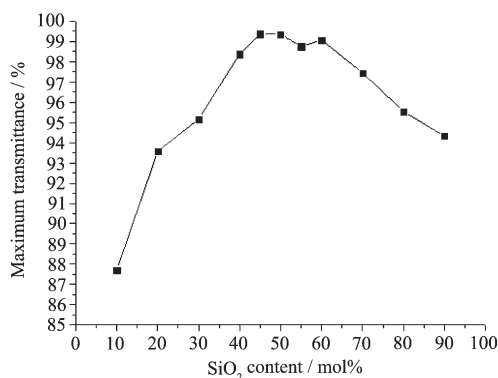


图 3 两层膜的最大透过率随复合膜 SiO_2 含量变化图

Fig.3 Maximum transmittance of the double-layer antireflection coatings vs the coating content

2.3 耐摩擦性能的测试

由于许多光学设备需要长时间暴露在户外,在长期恶劣的户外环境下,薄膜会经受各种灰尘、有机物的污染,为了方便清洗,增透膜需要有良好的耐环境性能。而制备的双层膜,其表层 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 为致密的膜层,具有良好的耐摩擦性能。

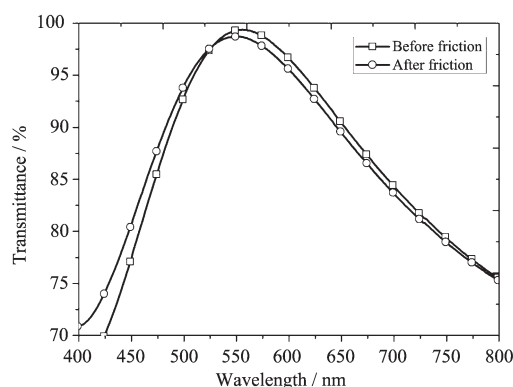


图 4 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ 两层膜的耐摩擦测试曲线图

Fig.4 Abrasion-resistance testing curves for $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ double-layer antireflection coatings

将双层增透膜在经过耐摩擦机 3 000 次来回摩擦后,测试其摩擦过后的透过率变化,与未摩擦之前的透过率做比较,观察其透过率的变化。

从图 4 中,我们可以看到经过 3 000 次来回摩擦后,膜层的最大透过率降低了不到 1%,说明该双层增透膜具有良好的耐摩擦性能。

2.4 微观结构的测试

我们将双层膜镀制在硅片上,用 SEM 对其截面做测试,测试结果如下图 5 所示。

从图 5 中可以清晰的看到两层不同结构的膜层,下层为疏松的 TiO_2 薄膜,上层为致密的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜。两层膜之间没有明显的渗透,上层复合膜的表面平整,使得该双层膜具有良好的耐摩擦性能。

2.5 光催化性能的测试

近年来,人们发现二氧化光催化材料具有降解废水和空气中的有机物,去除空气中的氮氧化物、含硫化合物、还原水中部分重金属有害离子、杀菌除臭等。将二氧化钛的光催化性能运用到增透膜上,同样可以降解附着在膜层表面的有机污染物,延长增透膜的使用寿命。

图 6 是 SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, TiO_2 3 种材料的光催化测试图。为了便于测试,相应膜层材料被制备成均匀



图 5 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ 两层膜的 SEM 截面图

Fig.5 SEM cross section images for $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ double-layer antireflection coatings

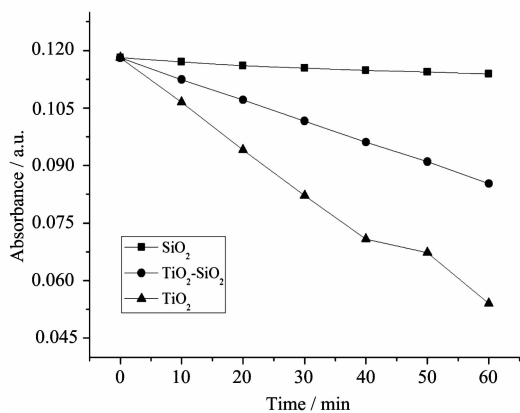


图 6 SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, TiO_2 粉末在紫外光照下催化降解罗丹明 B 光催化测试图

Fig.6 Catalytic degradation of Rhodamine B over SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, TiO_2 powders

的粉末置于溶液中,进行对比。从图中可以看出 TiO_2 粉末具有良好的光催化性能,在 60 min 内罗丹明 B 的吸光度下降了 50%,制得的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉末能够使罗丹明 B 的吸光度下降接近 30%, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料相对纯 TiO_2 催化效果降低是由于其中含有 SiO_2 的原因引起的,但这种复合膜材料仍然大幅度超过普通 SiO_2 粉末的光催化性能。因此,以 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料为表层制得的两层增透膜表面仍然具有很好的光催化性能,在太阳光光照下能够有效的分解附着的污染物,维持增透膜的高透过率。

3 结 论

通过溶胶凝胶法,我们制备了一种外层为 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合膜,内层为 TiO_2 膜的双层增透膜,这种增透膜在光照波长为 550 nm 处的透过率达到了 99.4%,与未镀膜的基片相比其透过率增加了 7.4%,而且在紫外光的照射下,该双层增透膜具有较好的光催化性能,能有效的分解附着在膜层表面的有机污染物。

参考文献:

- [1] Zhang X X, Cai C R, Xiao B, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2010**,**53**:79-84
- [2] Zhang X X, Ye H P, Xiao B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:19979-19983
- [3] Yoshinori K, Atsunori M, Masahiro T, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**,**19**(1/2/3):585-588
- [4] YE Hai-Ping(业海平), ZHANG Xin-Xiang(张欣向), XIAO Bo(肖波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(5):823-827
- [5] YAN Liang-Hong(晏良宏), SHI Fang-Ting(匙芳廷), JIANG Xiao-Dong(蒋晓东), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2007**,**22**(6):1247-1250
- [6] Zhang X X, Zhang Y L, Ye H P et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**,**58**:340-344
- [7] Sumio Sakka. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**,**2**(1/2/3):451-455
- [8] Shen Y F, Xiong T Y, Du H. et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**,**50**:98-102
- [9] Linsebiger A L, Lu G Q, Yates J T, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:735-758
- [10] Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2891-2959
- [11] GAN Li-Hua(甘礼华), CHEN Long-Wu(陈龙武), SHENG Wen-Chao(盛闻超), et al. *China Building Mater.* (中国建材), **2003**,**6**(3):274-278
- [12] Sung K C, Soonhyun K, Sang K L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:16475-16480
- [13] Nobuaki N, Koji T. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2001**,**22**(11):23-31
- [14] Macleod H A. *Thin-Film Optical Filters*. 3th ed. CRC Press: Bristol and Philadelphia, **2001**:86-156
- [15] YE Long-Qiang(叶龙强), ZHANG Xin-Xiang(张欣向), XIAO Bo(肖波), et al. *Chem J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2012**,**33**(5):897-901
- [16] Qing D K, Itoh K, Murabayashi M. *J. Chem. Lett.*, **1996**,**8**:623-624