

溶胶-凝胶法制备超亲水型低折射率膜层材料

张书铭¹, 罗建辉^{2,3}, 夏碧波¹, 李远洋¹, 何玫莹¹, 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, 北京 100083;

3. 中国石油天然气股份有限公司纳米化学重点实验室, 北京 100083)

摘要 以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, 乙醇为溶剂, 氨水为催化剂, 制备二氧化硅(SiO_2)前驱体溶胶, 并采用氢氟酸(HF)对溶胶中的球形 SiO_2 粒子进行刻蚀改性, 通过浸渍提拉法镀膜制备多孔 SiO_2 膜层材料. 研究表明, HF刻蚀后, 多孔 SiO_2 膜层材料的折射率明显降低, 当HF的质量分数为3%时, 膜层的折射率降低至1.101, 膜层的静态接触角降低为 3° , 并且膜层的防雾性能得到显著提高.

关键词 低折射率; 溶胶-凝胶法; 超亲水; 防雾性; 氢氟酸; SiO_2 粒子刻蚀

中图分类号 O631 **文献标志码** A

光学基片与空气的折射率差异会导致界面发生菲涅尔反射, 降低光的透过率. 超低折射率材料能有效避免菲涅尔反射, 在等离子体共振传感器^[1]、光学谐振器^[2]、光学增透膜^[3]及发光二极管^[2]等方面具有广阔的应用前景, 因此制备接近于空气折射率的超低折射率材料尤为重要. 在自然界中折射率最低的均一单向固体材料为二氧化硅(SiO_2)和氟化镁(MgF_2), 其折射率分别为1.46和1.38^[4], 无法满足光学设备要求.

目前, 超低折射率材料的制备方法有原子沉积法(AID)^[5]、气相连续渗透合成法(SIS)^[6]及模板剂制孔法^[7]等. 但AID和SIS存在生产过程过于复杂、反应条件苛刻和设备昂贵等缺点, 而模板剂致孔法在材料制备过程中需要经过有机溶剂溶解、UV光解及高温煅烧等复杂的后处理过程, 无法达到工业生产的条件. 采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)可以有效避免上述缺陷. SiO_2 是Sol-gel法中常用的低折射率膜层材料^[8,9], 以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, 在碱催化条件下得到以球形 SiO_2 粒子随意堆积而成的、折射率约为1.21的 SiO_2 膜层材料; 酸催化条件下得到以线性粒子堆积而成的、折射率约为1.44的 SiO_2 膜层. 表面亲水亲油性是固体材料的一个重要性质, 通常以静态接触角表征液体对固体材料表面润湿程度. 一般来说, 固体表面与液体的静态接触角小于 5° 时, 则固体表面称为超亲水. 超亲水表面具有独特的优点, 如生物相容性、抗雾性和快速干燥等, 在热传递、生物分子固定及减阻等方面具有潜在应用. 目前, 制备超亲水膜层材料的方法有化学气相沉积法^[10]、层层自组装(LBL)^[11]及高温热处理^[12]等. 但这些方法都因其昂贵的仪器设备和复杂的生产工艺而限制了其实际应用.

本文采用碱催化方法, 以TEOS为前驱体, 制备出球形 SiO_2 粒子的溶胶后, 进一步用HF对球形 SiO_2 粒子表面进行刻蚀, 使球形 SiO_2 粒子之间交联, 增加球形粒子堆积成膜的孔隙率, 制备出折射率更低的膜层材料, 并显著地提高了膜层的亲水性, 使其具有良好的防雾性能, 有利于膜层在潮湿环境中的长期使用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS, 纯度98%), Acros公司; 无水乙醇和氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 体积分数25%~28%)

收稿日期: 2017-09-06. 网络出版日期: 2018-05-08.

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(批准号: 2014A-1001)资助.

联系人简介: 江波, 男, 博士, 教授, 主要从事功能高分子研究. E-mail: jiangbo@scu.edu.cn

和氢氟酸(HF, 体积分数 40%~42%), 成都科龙试剂公司; 乙醇经过二次蒸馏处理后使用, 自制去离子水(DI).

Horiba 型椭圆偏振光谱仪, 法国 Uvisel 公司; Lambda750 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计, 美国 Perkin Elmer 公司; Innova 型原子力显微镜(AFM), 德国 Bruker 公司; S-4800 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi 公司; JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司; JGW-360B 型光学接触角测角仪, 承德市成惠实验机有限公司; Nano-ZS90 型马尔文激光粒度仪, 英国 Malvern 公司; Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 德国 Bruker 公司; Autosorb SI 型表面及孔径分析仪, 美国 Quanchrome 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 溶胶的制备 按配比 $n(\text{TEOS}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{DI}) : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 3.25 : 37.6 : 0.17$ 依次加入 250 mL PET 反应瓶中, 立即密闭进行反应, 于 30 °C 搅拌反应 2 h; 反应结束后, 将溶胶于 25 °C 下陈化 7 d; 将陈化后的溶胶放入 110 °C 的油浴环境中回流 24 h, 除去溶胶中的氨水, 制得前驱体 SiO_2 溶胶. 向 SiO_2 溶胶中加入不同质量比的 HF, 将所得溶胶于 25 °C 恒温搅拌反应 6 h 后, 制得 HF- SiO_2 溶胶, 静置待用.

1.2.2 多孔 SiO_2 膜层的制备 光学基底材料为 K9(BK-7) 玻璃, 镀膜前先将 K9 玻璃放置于乙醇中超声处理 10 min, 然后用无尘布擦拭洁净. 在相对湿度(RH)为 30%, 25 °C 的条件下, 采取浸渍提拉法制备 SiO_2 膜层, 通过不同的提拉速度调控膜层的厚度, 得到多孔 SiO_2 膜层材料.

2 结果与讨论

2.1 光学性能

表 1 给出不同质量分数 HF 刻蚀 SiO_2 溶胶膜层的折射率 n (在 $\lambda = 633 \text{ nm}$ 处) 及最大透过率 T_{\max} 的数据. 其中 θ 表示 HF 相对于 SiO_2 溶胶的质量分数, $\theta = 1\% \sim 2\%$ 的溶胶在反应 6 h 后, 溶胶黏度升高, 甚至出现凝胶现象, 无法成膜; 随着 θ 从 3% 升高到 5% 时, 溶胶成膜后, 膜层的折射率从 1.101 逐渐

Table 1 Optical parameters of HF and SiO_2 sol with varying mass fraction

θ (%)	n	T_{\max} (%)	θ (%)	n	T_{\max} (%)
0	1.210	99.92	4	1.119	98.15
1	—	—	5	1.137	98.50
2	—	—	6	—	—
3	1.101	97.35			

升高到 1.132, 这是因为, HF 的用量越多, 对 SiO_2 粒子的刻蚀程度越大, 导致粒子与粒子之间的堆积孔隙减小; 当 $\theta = 6\%$ 时, 溶胶中 SiO_2 粒子几乎与 HF 完全反应, 以至于无法成膜.

本文采用膜层设计软件 TFCalc (Version 3.5, Software Spectra) 对 3% HF- SiO_2 溶胶膜层透过率曲线进行模拟计算, 其中设计参数 $n = 1.101$, 膜层厚度为 165 nm. 模拟曲线及实际测量曲线测试结果如图 1 所示. 2 条曲线变化趋势一致, 峰值均出现在 670 nm 处, 峰值相差不足 0.1%, 表明 $\theta = 3\%$ 膜层的光学参数与测试参数有较高的匹配度, 进一步证明制备出具有超低折射率的 SiO_2 膜层.

2.2 膜层的孔隙率分析

为了得到 HF- SiO_2 膜层的孔隙率, 对相应 θ 的 HF- SiO_2 干凝胶进行 BET 测试, 图 2 给出 BET 测试

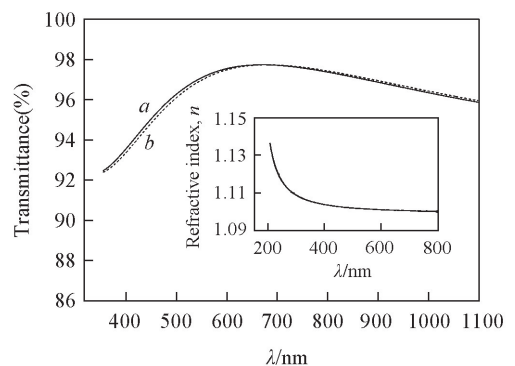


Fig.1 Measured transmittance spectrum of HF- SiO_2 coatings with $\theta = 3\%$ (a) and the simulated spectrum of coatings with $n = 1.101$ (b)

Inset: the dispersion curve of the corresponding coatings.

的氮气吸-脱附曲线和孔径分布图. 由多点 BET 计算得到的孔径和孔容数据列于表 2.

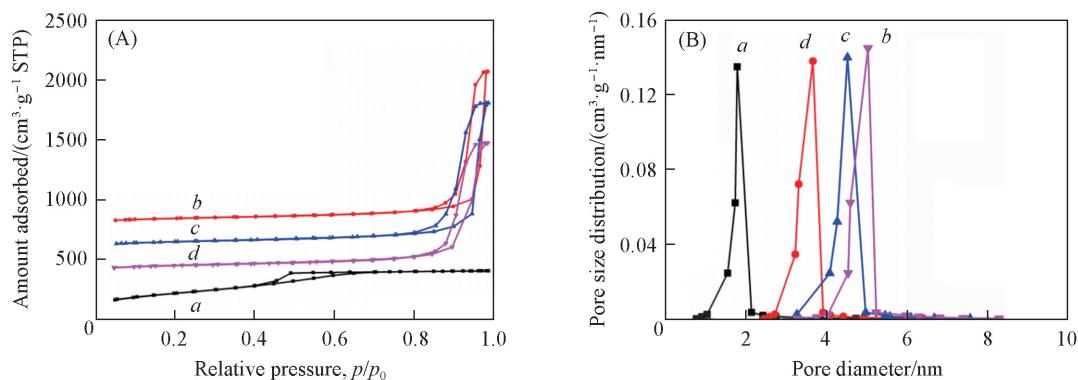


Fig.2 Nitrogen adsorption isotherms(A) and pore size distributions(B) for HF-SiO₂ xerogels of different θ
 θ (%): a. 0; b. 3; c. 4; d. 5. The adsorption isotherms of $\theta=3\%$, 4% and 5% are shifted by 800, 600 and 400 cm³/g STP, respectively.

Table 2 Deduced porosity and refractive index(n)

θ (%)	Measured BET data		Calculated data		Measured n (at 633 nm)
	Pore size/nm	Pore volume/(mL · g ⁻¹)	Porosity ρ (%)	n_p	
0	1.76	0.6852	61.28	1.198	1.210
3	5.32	1.7430	80.01	1.106	1.101
4	4.24	1.4270	76.72	1.123	1.119
5	3.35	1.2490	74.26	1.135	1.137

Yoladas^[13]发现了纳米多孔材料的折射率与孔隙率的定量关系: $n_p^2 = (n_b^2 - 1)(1 - \rho) + 1$, 其中, ρ 为纳米多孔材料的孔隙率; n_b 为相应致密材料的折射率; n_p 为其有效折射率. 根据孔容推导出膜层的孔隙率, 再将数值代入上式即可得到一个膜层折射率的计算值, 结果列于表 2 中.

由表 2 可见, 在不同质量分数的 HF 作用下, 膜层孔径显著提高, 且孔径均在 3~5 nm 范围内, 远小于入射光波长, 保证了膜层不会因为散射而造成透过光能的损失. 干凝胶孔容的增加, 意味着膜层的孔隙率提高, 折射率降低. 实验结果表明, 在 HF 刻蚀改性后的溶胶粒子堆积成膜时, 膜层的孔径和孔容会显著地提高, 进一步降低了膜层的折射率. 折射率的计算值与实际测量值基本一致.

表 3 为在 3% 的 HF 作用下, 膜层孔径、孔容、折射率随时间 t 的变化情况. 实验结果表明, 在加入氢氟酸反应 2 h 时, 二氧化硅孔径和孔容显著增加, 折射率显著降低; 在反应 2~6 h, 孔径和孔容增

Table 3 Deduced porosity and refractive index

t/h	Measured BET data		Calculated data		Measured n (at 633 nm)
	Pore size/nm	Pore volume/(mL · g ⁻¹)	Porosity ρ (%)	n_p	
0	1.76	0.6852	61.28	1.198	1.210
2	4.03	1.6240	78.95	1.112	1.120
4	4.64	1.6970	79.67	1.108	1.107
6	5.32	1.7430	80.01	1.106	1.101
8	5.34	1.7510	80.02	1.105	1.101

加减缓; 在反应 6 h 后, 二氧化硅孔径和孔容变化趋于稳定, 折射率降低到最低值 1.01. 所以选择实验的最佳反应时间为 6 h.

2.3 溶胶粒子的红外分析

Stöber 等^[8]在研究中发现, 碱催化的球形 SiO₂ 粒子表面存在一定的羟基和乙氧基团, 与图 3 谱线 a 一致, 即谱线 a 在 1075 cm⁻¹处有较强的吸收, 为 Si—O—Si 键的伸缩振动峰^[14], 802 cm⁻¹处为 O—Si—O 键的弯曲振动峰. 另一个强度稍弱的 960 cm⁻¹处的特征峰为 Si—OH 中 O—H 键的伸缩振动

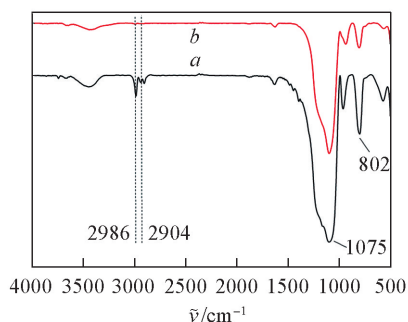


Fig.3 FTIR spectra of SiO₂ xerogels(a) and 3% HF-SiO₂ xerogels(b)

吸收峰^[15]. 相对于 SiO₂ 溶胶的凝胶粉末, 经过 HF 刻蚀后溶胶的凝胶粉末在 2986 和 2904 cm⁻¹ 处没有明显的吸收峰, 这 2 个峰分别归属于 —OC₂H₅ 中的 C—H 键的伸缩振动峰^[16]. 表明经过 HF 刻蚀后, SiO₂ 粒子表面的 —OC₂H₅ 基团被除去, SiO₂ 粒子表面几乎只含有羟基, 羟基密度得到显著提高.

2.4 形貌结构

图 4(A) 和 (B) 分别为 SiO₂ 溶胶和 3% HF-SiO₂ 溶胶的 TEM 照片. 可以看出, SiO₂ 溶胶中的 SiO₂ 粒子为单分散的球状粒子; 当加入 HF 刻蚀后, SiO₂ 粒子表面羟基密度显著提高, HF-SiO₂ 溶胶呈现出网络状多交联的 SiO₂ 粒子, 粒子的粒径由 15 nm 减小到 10 nm 左右. 将膜层镀至单晶硅基底上, 采用 SEM 和 AFM 对膜层的表面及截面进行分析[图 4(C) 和 (D)], 膜层的 SEM 截面图表明, 膜层堆积的粒子粒径约为 10 nm, 与 TEM 结果一致. 同时, 膜层内存在大量空隙, 符合膜层低折射率的光学特征. 膜层表面的 AFM[图 4(D)] 表明, 膜层表面较为平整, 其表面粗糙度 (RMS) 仅为 4.893 nm, 可以有效地避免由膜层表面粗糙引起的光散射现象.

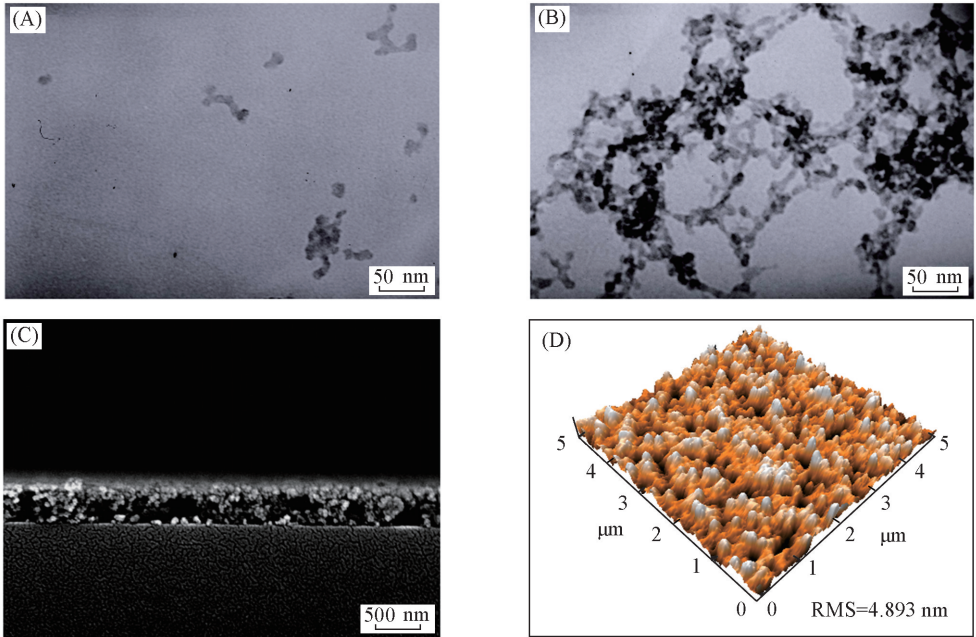


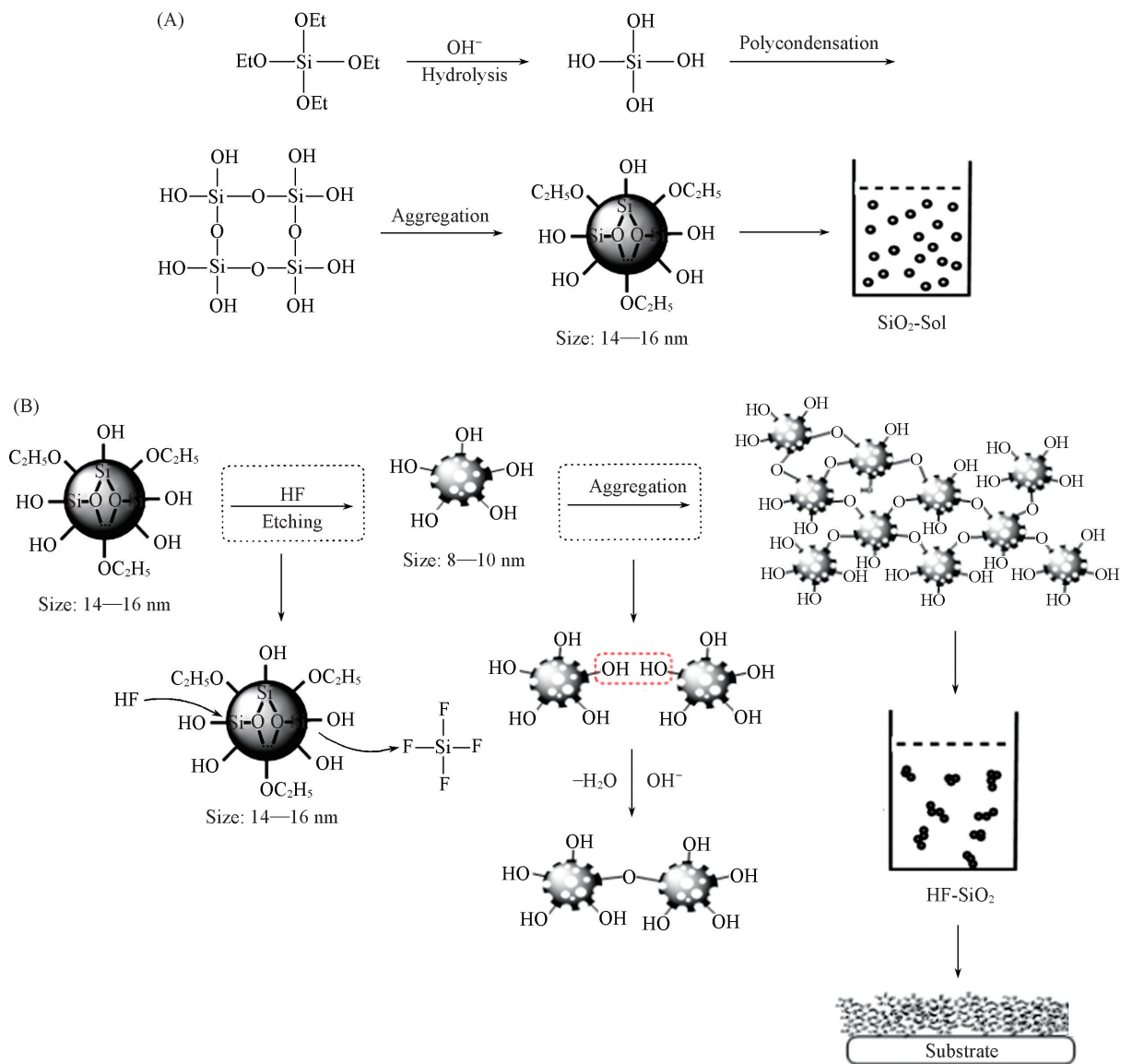
Fig.4 TEM image of SiO₂ sol particles(A), TEM(B), SEM cross-section (C) and AFM coating(D) images of 3% HF-SiO₂ sol particles

2.5 膜层形成机理

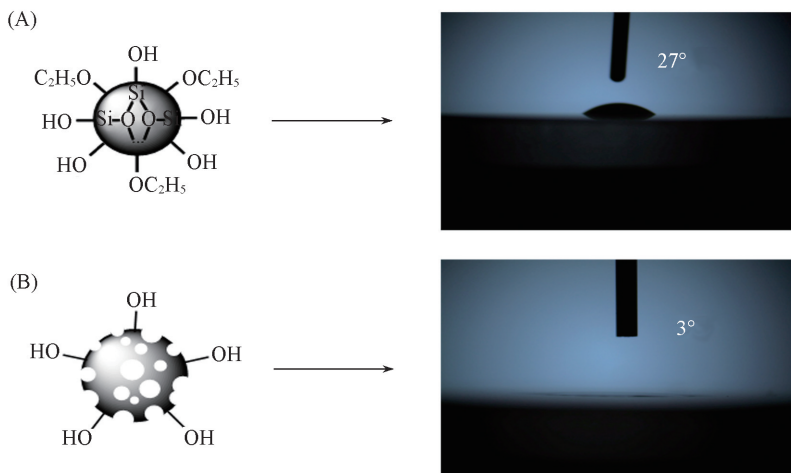
Scheme 1 为溶胶反应和膜层形成的机理图. 根据 Stöber^[7] 的研究, SiO₂ 溶胶的形成机理如 Scheme 1 (A) 所示. 在 NH₃ · H₂O 的催化作用下, TEOS 经过水解缩合反应, 生长成表面含有羟基和乙氧基的球状 SiO₂ 粒子. 加入 HF 后[Scheme 1(B)], HF 亲核进攻球状 SiO₂ 粒子表面的 Si 核, 与 Si 核反应生成四氟化硅 (SiF₄), 表面的乙氧基随着 HF 与 Si 核的反应被除去, 使 SiO₂ 粒子表面羟基密度大幅度增加. 根据 Zukoski 和 Bogush 等^[17,18] 提出的粒子聚集机理, 粒子表面羟基密度增加, 极性增强, 这种极性的纳米粒子不稳定, 会相互聚集形成相对稳定的大粒径溶胶粒子, 粒子与粒子之间发生多交联现象, 形成三维网络状结构的大尺寸粒子. 采用浸渍提拉法镀膜后, 这种大尺寸粒子在堆积时, 粒子之间的堆积孔隙增大, 膜层内部的孔隙显著提高; 二氧化硅表面被刻蚀后, 粒子表面会有一些缺损, 这些缺损增加了粒子内部孔隙, 同时增加了膜层内部的孔隙, 使膜层具有超低折射率.

2.6 膜层的润湿性

图 5 为 SiO₂ 溶胶在 3% HF 作用后膜层的静态接触角. 可见接触角由 27° 降低至 3°. 膜层的润湿性受膜层表面化学组成及微观结构的影响. 膜层经过 HF 改性后, 膜层表面疏水的乙氧基团减少, 亲水的羟基数量增多; 同时膜层的孔结构增多, 这些孔结构在毛细作用下有利于吸附水分子. 这些因素导致经



Scheme 1 Schematic illustration of the formation mechanisms of coatings

Fig.5 Model of particles in SiO₂ sol(A) and in 3%HF-SiO₂(B) and corresponding static contact angle images

过 HF 改性后的膜层的亲水性能增加^[19], 膜层被赋予良好的亲水性能, 具有良好的防雾性能, 提升了膜层在潮湿环境中的使用效果及使用寿命. 在潮湿环境中, 水滴会凝聚在膜层的表面, 使光线发生漫反射, 从而降低膜层的透光性; 而超亲水膜层则具备良好的防雾性能, 因为凝聚的水滴会在超亲水表面迅速地铺展形成一层水膜, 不会在膜层表面凝聚成水滴, 进而消除光散射^[20]. 为了研究膜层表面的防雾性能, 将 K9 裸片及分别镀有 SiO₂ 溶胶和 3%HF-SiO₂ 溶胶的 K9 片放置在 -10 °C 的冰箱中 2 h 后, 取出样片放置室温后的变化情况如图 6 所示. 结果表明, K9 裸片和镀有 SiO₂ 溶胶膜层的 K9 片表现出较强的光散射, 而 3%HF-SiO₂ 的 K9 片下面的字迹清晰可见, 表明该表面能消除凝聚的水滴形成的光散射现象, 说明其具有良好的防雾性能.

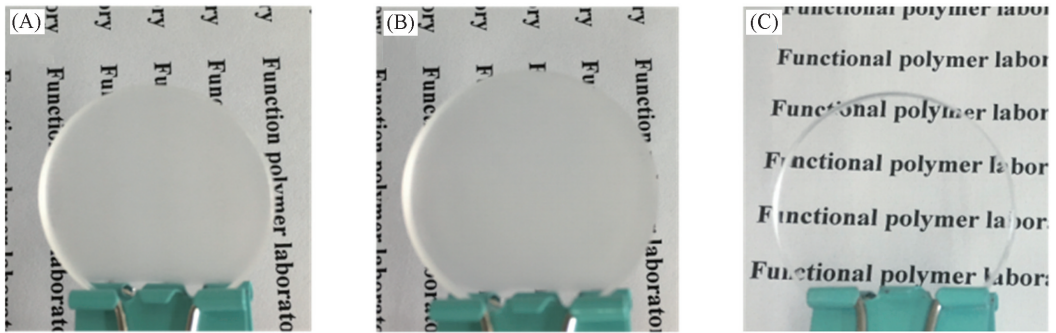


Fig.6 Fogging behavior of a bare glass slide(A), a glass slide covered by SiO₂ sol(B) and a glass slide covered by 3%HF-SiO₂(C)

3 结 论

采用溶胶-凝胶法, 并以 HF 原位刻蚀改性溶胶粒子, 可制备出一种超亲水性低折射率膜层材料, 这种膜层的折射率最低可达到 1.101, 同时膜层静态水接触角可降低至 3°, 具有良好的防雾性能. 这种超亲水型低折射率膜层有望在太阳能电池、太阳能热发电及生物材料等领域中得到广泛应用.

参 考 文 献

- [1] Meng Q. Q., Zhao X., Lin C. Y., Chen S. J., Ding Y. C., Chen Z. Y., *Sensors*, **2017**, 17(8), 1846
- [2] Lee H. S., Shim T. S., Hwang H., Yang S. M., Kim S. H., *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 2684—2690
- [3] Vladimír A., Quinones B., Ma L. B., Li S., Jorgensen M., Kiravittaya S., Schmidt O. G., *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, 101, 151107
- [4] Grosso D., Boissière C., Sanchez C., *Nature. Materials*, **2007**, 6, 572—575
- [5] Kauppinen C., Isakov K., Sopanen M., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9(17), 15038—15043
- [6] Berma D., Guha S., Lee B., Elam J. W., Darling S. B., Shevchenko E. V., *ACS Nano*, **2017**, 11(3), 2521—2530
- [7] Yan B., Luo J., Xia B., Li Y., Zhang S., *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**, 134(14), 44686
- [8] Stöber W., Fink A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62—69
- [9] Thomas I. M., *Applied Optics*, **1986**, 25(9), 1481—1483
- [10] Chen J., Zhang L., Zeng Z., Wang G., Liu G., Zhao W., Xue Q., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2016**, 509, 149—157
- [11] Shang Q., Zhou Y., *Ceramics International*, **2016**, 42(7), 8706—8712
- [12] Ye L., Zhang Y., Song C., Li Y., Jiang B., *Materials Letters*, **2017**, 188, 316—318
- [13] Yoldas B. E., *Applied Optics*, **1980**, 19, 1425—1429
- [14] Zhao Y., Li M., Lu Q., Shi Z., *Langmuir*, **2008**, 24, 12651—12657
- [15] Pereira C., Alves C., Monteiro A., Magén C., Pereira A. M., Ibarra A., Ibarra M. R., Tavares P. B., Araújo J. P., Blanco G., Pintado J. M., Carvallo A. P., Pires J., Pereira M. F. R., Freire C., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2011**, 3, 2289—2299
- [16] Celichowski G., Piwonski I., Cichomski M., Koralewski K., Plaza S., Olejniczak W., Grobelny J., *Tribology Letters*, **2003**, 14, 181—185
- [17] Kim S., Zukoski C. F., *Journal of Colloid and Interface Science*, **1990**, 139, 198—212
- [18] Bogushi G. H., Zukoski IV C. F., *Journal of Colloid Interface Science*, **1991**, 142, 1—18
- [19] Yao L., He J., *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2(19), 6994—7003

[20] Ye L. Q., Zhang Y. L., Song C., Li Y. Y., Jiang B., *Materials Letters*, **2017**, *188*, 316—318

Sol-gel Preparation of Superhydrophilic Silica Coating-materials with Low Refractive Index[†]

ZHANG Shuming¹, LUO Jianhui^{2,3}, XIA Bibo¹, LI Yuanyang¹, HE Meiyang¹, JIANG Bo^{1*}

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

2. Research Institute of Petroleum Exploration & Development(RIPED), PetroChina, Beijing 100083, China;

3. Key Laboratory of Nano Chemistry(KLNC), Petrochina, Beijing 100083, China)

Abstract Porous silica coatings with low refractive index and superhydrophilicity property were prepared *via* a base-catalysed sol-gel process. Precursor sols were prepared based on a base-catalysed sol-gel process, followed by etching of silica particles in sols with acid fluoride (HF). Then, low refractive index films were prepared by dip-coating process. It was found that the refractive index of coating reduce to 1.101 after etching with 3% HF, the static contact angle of the films reduced to 3° and anti-fogging performance of the coatings is improved significantly.

Keywords Low refractive index; Sol-gel method; Superhydrophilic; Anti-fogging performance; Acid fluoride; Etching of silica particles

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Scientific Research and Technology Development Project of China National Petroleum and Natural Gas Co., Ltd., China (No. 2014A-1001).

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》



《Chemical Research in Chinese Universities》(CRCU, 高等学校化学研究, 英文版, 双月刊)创刊于1984年,是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的英文版化学学科综合性学术刊物,为SCI收录期刊,2013年影响因子1.119。

《CRCU》聘请了87位学术造诣精深的国内外知名化学家组成学术阵容强大的编委会,其中中国科学院院士37位。主编为中国科学院院士、高分子化学家周其凤教授。

《CRCU》栏目包括研究论文、研究快报和综合评述。以“新、快、高”(即选题内容新,文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色,集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

《CRCU》从2013年第29卷第1期起,与国际著名出版商Springer公司开展合作出版工作。纸版刊物的海外发行由Springer独家代理,电子版纳入SpringerLink网络平台。欢迎广大化学工作者踊跃投稿,并给予关注和支持。

《CRCU》采用在线投稿,网上审稿,胶版印刷,编排规范,装帧质量高。国内定价90元/期(540元/年),国际刊号ISSN 1005-9040,国内刊号CN 22-1183/06,邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅。

欢迎投稿! 欢迎订阅!

通讯地址:长春市高新区前进大街2699号吉林大学前卫南区《高等学校化学学报》编辑部; 邮政编码:130012

联系电话:0431-88499216; 传真:0431-88499216; E-mail: cjcj@jlu.edu.cn; http://www.cjcj.jlu.edu.cn