

溶胶 - 凝胶法制备玻璃基增透自清洁薄膜^{*}

方建辉^{**1} 韩国彬² 刘小文¹ 王 乐² 杜云贵¹ 李建光¹

(1. 福建圣元电子科技有限公司 福建 建瓯 353100;

2. 厦门大学化学化工学院 福建 厦门 361000)

摘要: 在酸催化体系中以正硅酸乙酯 (TEOS) 和纳米锐钛矿型二氧化钛粉末为 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 复合溶胶原料, 采用提拉法在高硼硅玻璃基片表面制备出具有增透和自清洁功能的薄膜。研究了制备工艺对薄膜增透和光致超亲水性能的影响。制备的样品在 400 ~ 800 nm 波段, 光线垂直入射时, 透射率增加 3%。紫外光照射一定时间后, 样品对水接触角不超过 5° , 具有光致超亲水作用。

关键词: 增透; 自清洁; 溶胶 - 凝胶法; 薄膜

中图分类号: TQ171.72⁺⁴ 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 2871(2013)03 - 0013 - 04

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2871.2013.03.003

Self - Cleaning Glass Antireflection Films Prepared by Sol - Gel Method

FANG Jian - hui¹ HAN Guo - bin² LIU Xiao - wen¹ ,WANG Le² DU Yun - gui¹ LI Jian - guang¹

(1. Fujian Shengyuan Electronic Technology Co. , Jian'ou 353100 , China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361000 , China)

Abstract: The self - cleaning glass antireflection film was prepared on the surface of high borosilicate glass substrate by using TEOS and nanometer anatase type of titanium dioxide powder as sol - gel $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ composite raw materials and using Czochralski method. The effect of preparing technique on antireflection and photoinduced super hydrophilicity properties was investigated. The experiments show that the light transmittance of prepared sample increased about 3% at wavelength between 400nm and 800nm under light vertical incidence. After UV irradiation for a certain time , the water contact angle was $\leq 5^\circ$ which exhibited the characteristic of photoinduced super hydrophilicity.

Key words: antireflection; self - cleaning; sol - gel method; thin film

0 引言

通过在玻璃表面镀膜, 研制出同时具有增透和自清洁作用的镀膜玻璃的研究引起了广泛关注。其中, 有报道采用常压加热水浴或密封加热水热两种方法, 通过碱性水溶液对各种组分的玻璃片进行有效刻蚀, 得到

* 收稿日期: 2013 - 03 - 18

** 基金项目: 福建省区域科技重大项目(2011H41010083)。

增透的超亲水自清洁防雾玻璃^[1]。但该方法需要对玻璃基材进行水热预处理,所需设备和工艺复杂,难以实现工业化。采用溶胶-凝胶法制备的自清洁薄膜往往都需要在较高温度下烘烤,而且在没有光照的条件下无法实现超亲水^[2-3]。而采用有机成分(如 MgF_2)作为增透膜层材料往往耐紫外老化性能差^[4]。

本文介绍了一种具有增透和自清洁功能玻璃基薄膜的制备方法。研究人员开发了一种纳米 SiO_2 - TiO_2 复合溶胶,通过提拉法将复合溶胶镀在玻璃表面上,制备出既能提高可见光透射比又能起到光催化自洁的纳米薄膜。该方法优点在于,无需对玻璃进行复杂的预处理和高温烘烤,所镀膜层完全采用无机半导体氧化材料,抗紫外老化性能优良。由于纳米薄膜具有合适粗糙度,能起到物理亲水作用,使镀膜在没有光照条件下也可具备较好的亲水性。

1 实验

1.1 溶胶的制备

实验采用的正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇和盐酸均为化学纯,锐钛矿型二氧化钛粉末的平均粒径为50 nm,水为去离子水。

取物质的量比为1:20:3:0.005的正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、盐酸,按以下步骤制备出纳米 SiO_2 溶胶:将正硅酸乙酯用无水乙醇稀释后,滴加硝酸和水的混合溶液,在30℃下超声30 min,静置陈化2天后,用无水乙醇按总体积量稀释为原浓度的1/2后备用。

取 TiO_2 粉末50 g溶于500 mL去离子水中,超声分散10 min,制备出 TiO_2 溶胶。取纳米 SiO_2 溶胶和纳米 TiO_2 溶胶按一定硅钛物质的量比在搅拌下混合均匀,滴加盐酸,调节pH值到3.5,继续搅拌30 min后备用。

1.2 基片的准备

将高硼硅玻璃基片(70 mm×50 mm×2 mm,秦皇岛耀华特种玻璃有限公司)用洗洁精和去离子水清洗若干次,置于50℃的干燥箱内备用。

1.3 薄膜的制备

在25℃,环境湿度55%的洁净环境下用提拉机对基片进行镀膜,镀膜时将基片缓慢浸入镀膜液中,静置于溶液中15 min后保持一定速度向上提拉取出基片。制备的镀膜片在室温下放置5 min,然后放入干燥箱中以5℃/min的升温速率加热至110℃,热处理30 min后自然冷却至室温。

1.4 薄膜的表征

使用Zeiss AXio 40显微镜观察薄膜的表面形貌;用原子力显微镜(Nano Scope III, Veeco)观察表面微观形貌;用紫外-可见光谱仪(Carry 50, 澳大利亚VARIAN公司)测试薄膜的透过率,设定波长为400~800 nm;用研究型接触角测量仪(DSA 30, 德国克吕士公司)测试薄膜的光致超亲水性。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的表面形貌

图1为按实验方法制得增透自洁镀膜玻璃(硅/钛比为3)表面的光学照片。可以看出,玻璃表面所镀薄膜中透明状的 SiO_2 胶体粒子分布均匀,没有明显开裂现象。明亮的 TiO_2 团聚胶粒呈小岛状分散,平均粒径在5~20 μm。

将制备好的镀膜玻璃片放入干燥箱中以5℃/min的升温速率加热至110℃,控制水分的蒸发速率可缓释溶胶向凝胶转变过程中产生的应力。同时,缓慢升温能够防止薄膜因高分子分解而造成的对原有结构的破坏,得到平整的薄膜,避免因膜层表面状态变差而造成的散

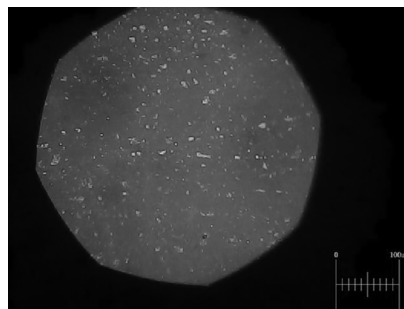


图1 增透自洁镀膜玻璃表面的光学照片(500×)

射问题。较分散的 TiO_2 团聚胶粒能让光线通过间隙透过玻璃,从而减小了因 TiO_2 折射率较大降低透过率的影响。

图 2(a)、(b) 分别为未镀膜玻璃基片表面和镀有 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 复合薄膜的玻璃表面的原子力显微镜照片,薄膜的厚度约为 130 nm。从图中可看出,增透自洁玻璃表面所镀 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 复合薄膜较平坦,对未镀膜玻璃表面而言如同覆盖了一层毛绒状外衣,增大了液体与玻璃表面的接触面积,并具有合适的粗糙度,从而提高了液体与玻璃表面的浸润性。

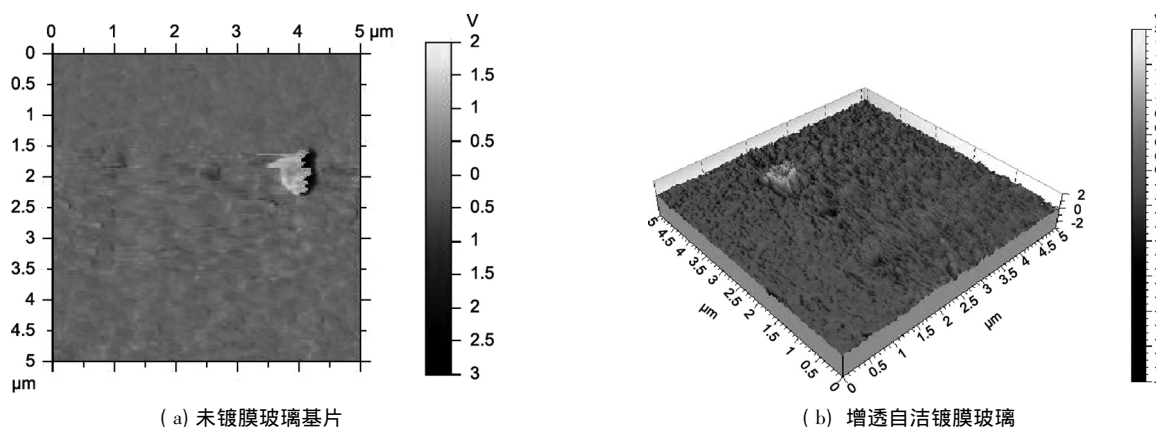


图 2 玻璃表面的原子力显微镜照片

2.2 提拉速度对薄膜增透性能的影响

太阳能辐射大部分集中在 170 ~ 4 000 nm 波长范围,其中 50% 的能量集中在可见光区,43% 在红外区,7% 在紫外区。因此充分利用好可见光和红外(特别是近红外)区域的太阳辐射是提高能量利用率的有效手段之一。

镀膜时提拉速度是影响薄膜增透性的重要因素。图 3 为不同提拉速度下的镀膜玻璃在 400 ~ 800 nm 的透过率扫描曲线。可以看出,当提拉速度从 5 cm/min 加快到 10 cm/min 时,镀膜玻璃的透过率不断提高,透过率最高增加 2.5%。当提拉速度从 10 cm/min 加快到 12 cm/min 时,镀膜玻璃的透过率有所下降。原因可能是开始随着提拉速度提高,溶胶在玻璃表面相对运动速度加快,薄膜接近最佳薄膜厚度,大约为 530 nm 波长的四分之一,而当提拉速度太快,薄膜小于最佳薄膜厚度时,增透效果就有所降低。

从图中还可以看到,镀膜玻璃透过率曲线在 450 ~ 800 nm 的范围都能均匀增透 2% 以上,曲线与玻璃基片的透过率曲线相平行,当在靠近紫外的 400 ~ 450 nm 波长区域,镀膜玻璃的透过率陡然下降,与玻璃基片的透过率曲线呈相交的趋势。可能的原因是镀膜溶胶中所含的 TiO_2 胶体粒子对高能光线有较大的吸收而影响了镀膜玻璃整体的增透效果。

2.3 硅/钛比对薄膜增透性能和光致超亲水性能的影响

镀膜玻璃所用的镀膜液主要成分为 SiO_2 溶胶和 TiO_2 溶胶,其中 SiO_2 溶胶对薄膜增透起主要作用, TiO_2 溶胶则是作为光致超亲水性能的主要材料。增透自洁薄膜在提高增透性能的同时必然会降低其光致超亲水性。图 4(a) 显示未镀膜玻璃基片对水接触角为 34.5° ,图 4(b、c) 显示紫外灯照射前后镀膜玻璃对水接触角分别为 14.8° 和 5.1° ,两图对比可以看出镀膜玻璃在紫外照射一定时间后对水接触角明显减小为 5° ,达到

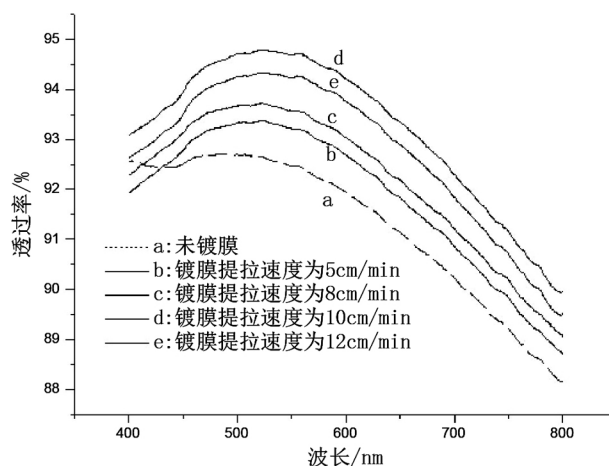


图 3 不同提拉速度下的镀膜玻璃的透过率曲线

超亲水性,水滴在镀膜玻璃表面很容易自然铺展开来。

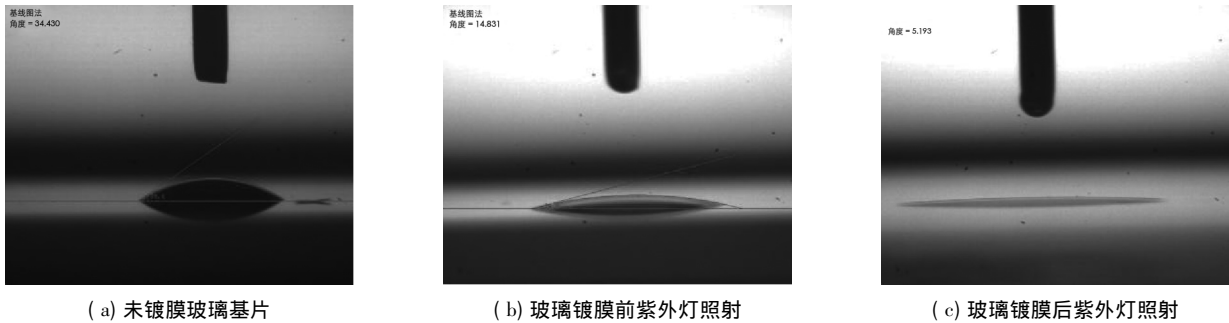


图 4 玻璃基片对水接触角测试图(硅/钛比为 10,提拉速度为 10 cm/min)

对不同硅/钛比配置的复合溶胶对薄膜的增透性能和光致超亲水性能进行了研究,如图 5 所示。可以看出,在硅/钛比小于 8 时,随着硅/钛比的提高,透过率的增加值也随之变大,但再继续增加硅/钛比,透过率的增加接近平台。可能的原因是在一定的提拉速度下,增大硅/钛比使得溶胶黏度变大,而过大的黏度不利于形成合适厚度的薄膜层。

从图 5 还可以看出,随着硅/钛比的提高,镀膜玻璃对水接触角越来越大,当硅/钛比大于 10 时,对水接触角已大于 5°,使得玻璃表面在紫外照射下不能表现超亲水性。原因可能是过大的硅/钛比稀释了 TiO₂ 溶胶所占比例,另外 SiO₂ 溶胶为疏水性,过多 SiO₂ 纳米胶粒不利于镀膜玻璃表面亲水性的形成。

因此,在一定提拉速度下,选择合适的硅/钛比对调节增透自洁镀膜玻璃整体性能很重要,使其达到合理优值。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶提拉法,在高硼硅玻璃基片上制备 SiO₂-TiO₂ 纳米薄膜可获得增透自清洁镀膜玻璃。

(2) 优化镀膜工艺,如调整提拉速度与硅钛比,能够制备出既能增透又具有光致超亲水功能的镀膜玻璃。当提拉速度为 10 cm/min,硅/钛比值为 8 时,薄膜的增透效果最好,透过率增加 3%,同时也有较好的自洁效果,镀膜玻璃对水接触角不超过 5°。

(3) 从透过率曲线可以看出,镀膜玻璃透过率最高值位于 550 nm 附近,对应于最高的太阳辐射波长,具有重大的应用价值。

参考文献:

[1] 贺军辉,杜鑫.增透的超亲水自清洁防雾玻璃及其制备方法[P].中国专利:CN201110238349.5,2012-08-09.
 [2] 王建伍,白宇辰,姚微,等.具有自洁和耐磨功能 SiO₂/TiO₂减反膜的制备与研究[J].无机材料学报,2011,26(7):769-773.
 [3] 郑晔,陈奇,宋鹏,李会平,侯凤珍,等.溶胶-凝胶法制备硼硅酸盐玻璃上减反射薄膜[J].玻璃与搪瓷,2009,37(2):6-9.
 [4] 崔延霞,张磊,徐耀,等.溶胶-凝胶法 MgF₂紫外增透膜的制备和性能研究[J].强激光与粒子束,2008,20(3):401-404.

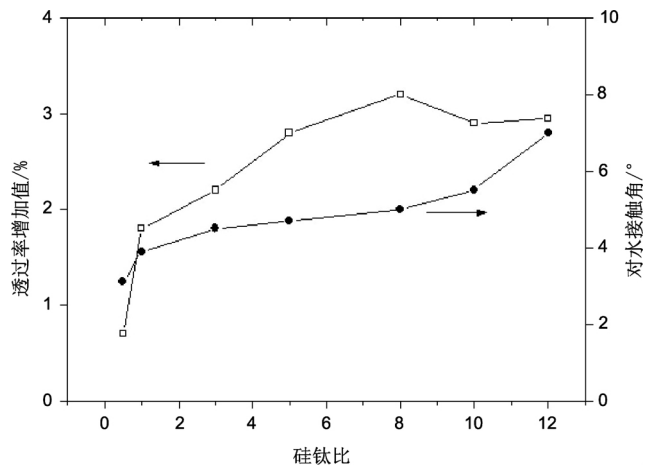


图 5 硅/钛比对增透自洁镀膜玻璃性能的影响(提拉速度为 10 cm/min)