

# HTMS 改性 SiO<sub>2</sub> 疏水薄膜的制备与耐环境稳定性

曹媛媛<sup>1</sup>, 王晓栋<sup>1</sup>, 冯建斌<sup>2</sup>, 黄吉辰<sup>2</sup>, 沈 军<sup>1</sup>

(1. 同济大学, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

(2. 上海理工大学, 上海 200093)

**摘要:** 将正硅酸乙酯 (TEOS) 作前驱体, 氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) 作催化剂制备碱性 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 通过十六烷基三甲氧基硅烷 (HTMS) 修饰 SiO<sub>2</sub> 颗粒来“钝化” SiO<sub>2</sub> 颗粒, 最终获得 HTMS 改性 SiO<sub>2</sub> 溶胶。然后采用提拉法在 BK7 玻璃表面制备 HTMS 改性氧化硅薄膜。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、UV-Vis-NIR 分光光度计、Film Wizard 膜系设计软件和扫描电子显微镜 (SEM) 等表征方法对薄膜表面结构、光学性能、耐环境稳定性做了研究。结果表明: 经过 HTMS 改性后的薄膜有高透过率和优异的耐环境稳定性, 其透过率峰值可达 99.8%, 在 90%RH 湿度环境下经过 60 d 老化后, 薄膜的峰值透过率仅仅下降了 0.3%, 改性后其耐环境稳定性得到较大提高。

**关键词:** 溶胶-凝胶; SiO<sub>2</sub> 减反膜; 耐环境稳定性

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-089-05

基于溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法制备的 SiO<sub>2</sub> 减反膜因成本低廉、便于工业化生产、结构可控制、折射率可调节、具有高激光损伤阈值等优点, 在高功率激光系统、太阳能电池镀膜和装饰玻璃等多个领域均有广泛的应用<sup>[1-6]</sup>。然而, 利用该法制备的二氧化硅减反膜表面疏松多孔且具有较高的极性, 极易容易吸附空气中的水分子, 致使膜层折射率上升, 从而影响薄膜减反射和抗激光损伤性能。这种易吸潮的缺点大大限制了它的应用, 因此对其表面性能的研究与改进显得尤为重要<sup>[7-10]</sup>。

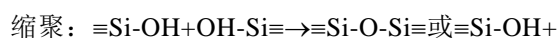
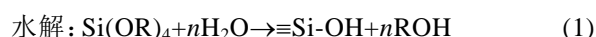
对此, 作者尝试通过液相法在 SiO<sub>2</sub> 减反膜中引入疏水基团。这种方法能够有效保留薄膜的结构, 并在此基础上提高防潮性能, 延长其使用寿命。许多研究表明, 氟化物因其优良的疏水疏油的双疏特性在液相法研究中成为改性剂使用较多的材料之一<sup>[8-10]</sup>。然而氟化物价格昂贵并且对环境有害, 无法成为实验研究中的重点。因此若选用无氟且有非极性甲基基团的改性剂来修饰 SiO<sub>2</sub> 溶胶<sup>[8]</sup>, 则所得薄膜既可兼具高透射率与良好的耐环境稳定性能又可免除对自然环境的破坏。本实验使用 Sol-Gel 工艺, 选用十六烷基三甲氧基硅烷 (HTMS) 作为表面修饰剂, 以正硅酸乙酯为前驱体<sup>[11-15]</sup>, 制备得到改性 SiO<sub>2</sub> 减反膜, 且深入研究

了薄膜的耐潮湿性能。

## 1 实验

采用传统 Stöber 法, 制备流程如图 1 所示。将正硅酸乙酯 (TEOS), 无水乙醇 (EtOH), 氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) 以摩尔比为 1:40:2 在 20°C, RH 小于 50% 的环境下混合搅拌均匀, 并在同样环境中静置老化。溶胶老化 4 d 之后分别添加不同比例的 HTMS, 且 HTMS 与 TEOS 摩尔比分别为 0:1、0.125:1、0.25:1、0.5:1, 搅拌 2 h 后继续静置老化约 3 d, 待溶胶为淡蓝色乳浊液后在 80°C 油浴加热中去除催化剂。将所得溶胶分别标记为 S0, S1, S2, S3。

普通碱性催化 SiO<sub>2</sub> 体系 Sol-Gel 过程中的水解、缩聚反应如化学式(1)、(2)所示。一方面, 前驱体正硅酸乙酯在催化剂氨的作用下水解, 生成大量的硅羟基 (Si-OH); 另一方面, 大量的 Si-OH 之间、Si-OH 和 TEOS 本体间发生缩聚反应。水解与缩聚反应在溶胶老化过程中同时发生, 最后 Si-O-Si 网络状结构在此溶胶中产生。化学式(3)、(4)所示为经过 HTMS 改性后 SiO<sub>2</sub> 体系 Sol-Gel 过程中的水解、缩聚反应过程。



收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项 (2017YFA0204600); 国家自然科学基金青年基金(11304228); 上海市教育发展基金会和上海市教育委员会“晨光计划”(14CG19); 中央高校基本科研业务专项资金

作者简介: 曹媛媛, 女, 1993 年生, 硕士生, 同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092, 电话: 021-65986071, E-mail: cyy1531676@163.com

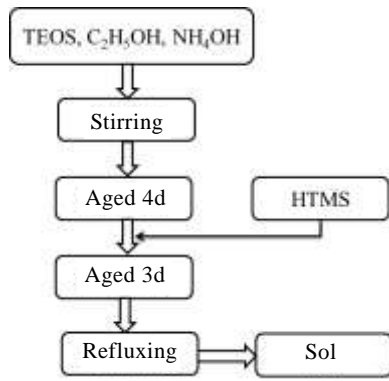
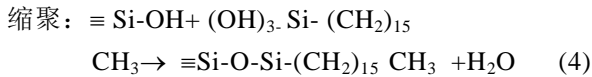
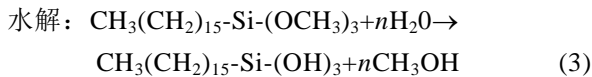


图 1 HTMS 改性溶胶的制备流程

Fig.1 Synthesis process of silica sols modified with HTMS



利用无水乙醇对单晶硅与 BK7 基底进行清洗, 在 RH 小于 40% 的清洁环境下, 用 Chemat Dipmaster 200 提拉机以 100 mm/min 的速度在洁净的单晶硅与 BK7 基底上制备薄膜, 薄膜编号 F0, F1, F2, F3 分别对应于溶胶 S0, S1, S2, S3。

溶胶的微观结构使用透射电子显微镜 (TEM, JEM-200CX) 进行表征; 薄膜在 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  的 FTIR 图谱使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, TENSOR Bruker 27) 测量; 薄膜表面结构利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, PHILIPS XL-30 FEC) 表征; 样品的疏水角使用光学显微系统获取, 最终结果通过 JC2000A 软件进行分析; 薄膜的透过率光谱使用 UV-Vis-NIR 分光光度计 (V-570, JASCO) 测量; 并利用 Film Wizard 膜系设计软件计算出样品的折射率 ( $n$ ) 和消光系数 ( $k$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的光学性能

图 2 为用不同比例 HTMS 改性的溶胶获得的薄膜透过率光谱。从图中可见, 改性后薄膜的透过率与改性剂的含量成反比, 当修饰剂 HTMS 含量较低时, 透过率峰值可达 99.8%, 超过 0.25:1 的含量后, 透射率下降幅度很大, 峰值透射率仅为 95%。改性薄膜是以保证  $\text{SiO}_2$  减反膜的高透过率为前提的, 样品 F2、F3 的透过率过低, 故不再做过多讨论, 着重对改性溶胶 S1 和薄膜 F1 进行表征和研究。通过 Film Wizard 膜系设

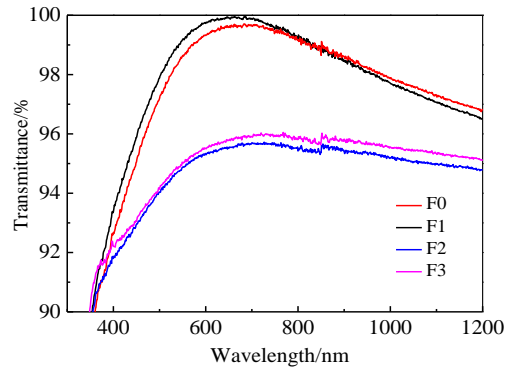


图 2 不同比例 HTMS 改性的  $\text{SiO}_2$  薄膜的透过率光谱

Fig.2 Transmittance spectra of AR coating samples with different molar ratios of HTMS/silica

计软件计算得到的薄膜的折射率和消光系数如表 1 所示。未改性普通  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率为 1.16, 消光系数为  $2.29 \times 10^{-4}$ ; 而改性薄膜的折射率为 1.20, 消光系数为  $8.12 \times 10^{-5}$ , 说明 HTMS 改性并未对薄膜的光学参数造成太大影响,  $\text{SiO}_2$  薄膜仍保持着优良的减反射效果。

表 1 未改性和 HTMS 改性  $\text{SiO}_2$  薄膜样品在 510 nm 处的折射率和消光系数

Table 1 Refractive indices and extinction coefficients of unmodified  $\text{SiO}_2$  coating and HTMS modified  $\text{SiO}_2$  coating (@ 510 nm)

Sample	$n$	$k/\times 10^{-5}$
F0	1.16	22.9
F1	1.20	8.12

### 2.2 $\text{SiO}_2$ 颗粒的形貌

图 3 为 HTMS 改性溶胶化学反应机理图。前驱体 TEOS 在催化剂的作用下进行水解、缩聚反应, 随之会有许多表面带有羟基的  $\text{SiO}_2$  小颗粒出现。修饰剂 HTMS 加入后, 其长链硅烷与  $\text{SiO}_2$  胶体颗粒发生缩合反应, 使疏水端键合到  $\text{SiO}_2$  颗粒表面, 对  $\text{SiO}_2$  胶体颗粒进行了包覆, 形成了 HTMS 改性  $\text{SiO}_2$  颗粒交联的空间网络结构。

为了进一步验证 HTMS 改性溶胶反应机理, 使用透射电子显微镜对溶胶的微观结构进行了表征, 如图 4 所示。HTMS 对  $\text{SiO}_2$  溶胶进行修饰后, 溶胶颗粒间相互交联, 呈链状交联结构, 与普通  $\text{SiO}_2$  溶胶颗粒的单纯颗粒状堆积有明显差异。这是由于  $\text{SiO}_2$  颗粒间通过取代反应产生的长链基团相互交联在一起, 与前文所述的反应机理一致。

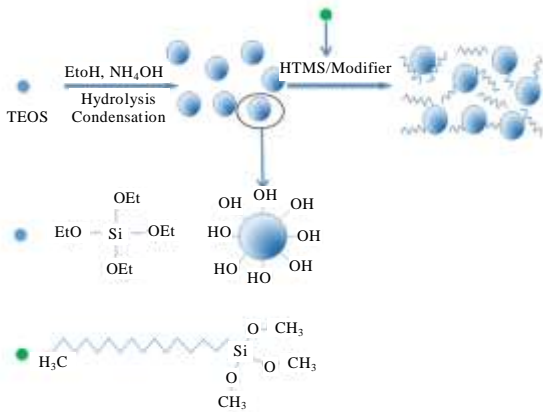


图 3 HTMS 改性溶胶的化学反应机理图

Fig.3 Schematic representation of reaction mechanism of HTMS modified silica sol

2.3 薄膜的红外光谱

薄膜内部物质的分子结构信息可由红外光谱探测得出, 图 5 所示为不同薄膜样品的 FTIR 图谱。从图中可以发现, 溶胶中未水解的 TEOS 导致在 2981 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰的出现, F0 与 F1 样品在 800 和 1080 cm<sup>-1</sup> 处均出现吸收峰, 分别为与 Si-O-Si 键相关联的对称伸缩与反对称伸缩振动峰。F1 样品在 1460、2852、2930 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰, 分别对应于 -CH<sub>2</sub>- 的弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动<sup>[10]</sup>, 表明确实有长链硅烷存在于改性后的 SiO<sub>2</sub> 薄膜中, 且 HTMS 的长链硅烷与 SiO<sub>2</sub> 颗粒发生了缩合反应, 使得疏水的长链甲基基团成功嫁接到了 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面, 此结果与理论分析一致。

2.4 薄膜的 SEM 及疏水性能分析

图 6 为经 HTMS 处理前后 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面与截面的 SEM 照片。可以看到, 用 HTMS 改性溶胶制备所得薄膜的表面结构变化不明显, 依旧保持着改性前薄膜的纳米多孔与高孔隙率等特点, 但长链基团的包覆导致 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面颗粒有些许增大, 界线更加模糊, 薄膜变得略微致密。

此外, 通过测试薄膜样品与水的接触角分析了 HTMS 改性 SiO<sub>2</sub> 薄膜的疏水性能。由图 6c、6d 可明显看出, 未改性的普通氧化硅薄膜非常亲水, 接触角仅 35°; 而经过 HTMS 改性后的薄膜, 疏水效果显著提升, 水接触角可达 110°。

2.5 稳定性分析

用溶胶-凝胶工艺所制备得到的 SiO<sub>2</sub> 减反膜是由疏松的纳米尺寸的球形粒子构成的, 膜层具有多孔性, 且在膜层表面聚集了很多的极性 Si-OH 基团, 这些极性基团的存在导致薄膜更易吸收空气中的水分, 导致薄膜减反性能与抗激光损伤性能发生降级。本工作通

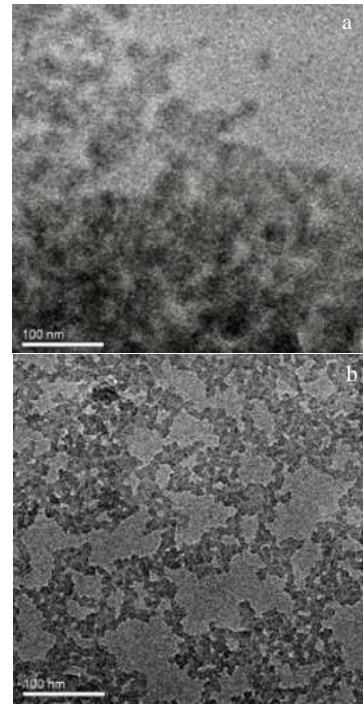


图 4 未改性和 HTMS 改性后溶胶 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the unmodified (a) and HTMS modified (b) silica sol

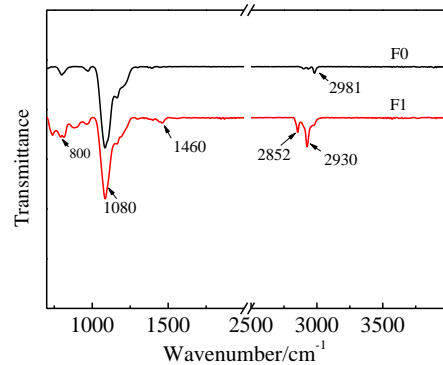


图 5 未改性和 HTMS 改性 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectra of SiO<sub>2</sub> coatings prepared from unmodified and HTMS modified SiO<sub>2</sub> sols

过液相法将疏水基团嫁接到薄膜表面, 通过测量薄膜在潮湿环境中透过率变化量来分析其防潮性能。将样品 F0、F1 放于 RH>90%的密闭容器中模拟极端条件下的潮湿实验环境, 监测薄膜样品 60 d 内的透过率, 测试结果如图 7 所示。改性后的薄膜 F1 放置两个月后, 透过率峰值仅下降了 0.3%, 而未经改性的普通 SiO<sub>2</sub> 薄膜 F0 放置两个月后, 透过率下降了 3%。

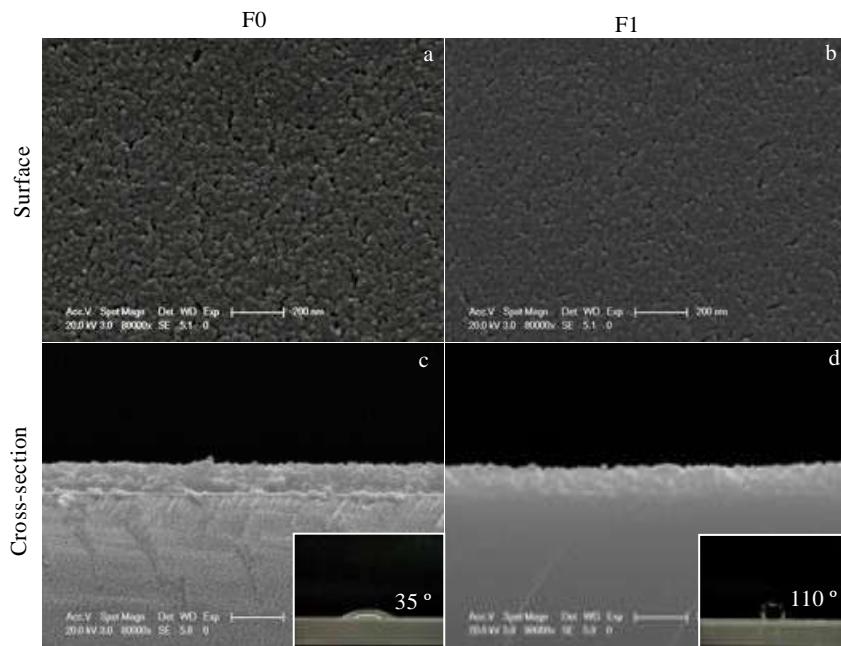


图 6 薄膜表面和截面的 SEM 像和水接触角

Fig.6 SEM images of surface and cross-section of the F0, F1 samples and the water contact angle shown in the inset

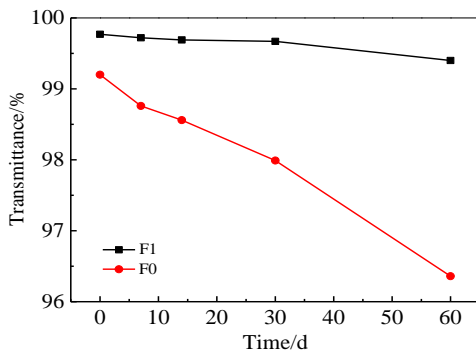


图 7 薄膜在潮湿环境 (90%RH) 放置不同时间后的峰值透过率变化

Fig.7 Evolution of peak transmittance for the coated substrates in humid environment (90%RH)

综合本研究对溶胶微观结构、薄膜成分、疏水性能等的分析, 不难得出, 由于溶胶在老化过程中加入了改性剂 HTMS, 使得 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒表面被长链基团包覆, SiO<sub>2</sub> 颗粒表面从极性转化为非极性, 降低了薄膜的表面能, 所以通过 HTMS 改性后的薄膜耐环境稳定性得到极大的提高。

### 3 结 论

1) 通过在溶胶合成阶段引入 HTMS 作为修饰剂, 可以得到改性的溶胶和纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜。HTMS 含

量较少时薄膜光学性能优异, 超过一定含量后, 改性薄膜的透过率逐渐下降。

2) HTMS 与二氧化硅颗粒发生缩合反应, 长链基团连接到 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面, 形成了相互交联的空间网络结构。

3) 用 HTMS 改性溶胶制备的薄膜变得更加致密, 折射率略微升高, 疏水性能增加, 耐环境稳定性得到显著提高。

### 参考文献 References

[1] Wang Xiaodong, Shen Jun. *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2012, 61(1): 206

[2] Li Xiaoguang, Shen Jun. *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2011, 59(3): 539

[3] Marco Faustini, Benjamin Louis, Pierre A Alboay *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2010, 114(17): 7637

[4] Aegerter M A, Almeida R, Souter A *et al.* *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2008, 47(2): 203

[5] Li X G, Gross M, Oreb B *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2012, 116(34): 18 367

[6] Liu Y, Zhou B, Wu G *et al.* *J Sol-Gel Sc Technol*[J], 2013, 68(1): 81

[7] Pettit R B, Brinker C. *J Solar Energy Materials*[J], 1986, 14(3): 269

[8] Xiong Huai(熊怀), Li Haiyuan(李海元), Tang Yongxing(唐永

- 兴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S2): 224
- [9] Niu Yanyan, Yao Lanfang, Shen Jun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(S1): 258
- [10] Li Haiyuan(李海元), Tang Yongxing(唐永兴). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2005, 32(6): 839
- [11] Niu Yanyan(牛彦彦), Wang Xiaodong(王晓栋), Yao Lanfang(姚兰芳) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2016, 31(5): 499
- [12] Zou Liping, Li Xiaoguang, Zhang Qinghua *et al.* *Langmuir*[J], 2014, 30(34): 10 481
- [13] Kong W J, Shen Z C, Wang S H *et al.* *Chin Phys B*[J], 2010, 19(4): 304
- [14] Wang Xiaodong, Shen Jun. *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2010, 53(2): 322
- [15] Jia Qiaoying(贾巧英), Tang Yongxing(唐永兴). *Functional Materials*(功能材料)[J], 2008, 39(4): 580

## Sol-Gel Preparation of HTMS-Silica Hydrophobic Coatings with High Environment-Resistance

Cao Yuanyuan<sup>1</sup>, Wang Xiaodong<sup>1</sup>, Feng Jianbin<sup>2</sup>, Huang Jichen<sup>2</sup>, Shen Jun<sup>1</sup>,

(1. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The monodisperse colloidal SiO<sub>2</sub> sol was prepared by sol-gel process using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursor and ammonia as catalyst. Hexadecyltrimethoxysilane (HTMS) as a modifier was added into the sol to passivate the surface of the silica particle. Silica antireflective (AR) coatings were then prepared from different SiO<sub>2</sub> sols by a dip-coating method. UV-Vis-NIR spectrometer, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscope, scanning electron microscope and water contact angle measurement were employed to analyze the optical property, microstructure, surface morphology and environmental stability of the coatings. The results show that the HTMS modified silica AR coatings can achieve a high transmittance of 99.8% and possess excellent environment stability. After they have been placed in an ambient with relative humidity higher than 90% for 2 months, the peak transmittance of the silica AR coatings modified with HTMS decreases only by 0.3%.

**Key words:** sol-gel method; SiO<sub>2</sub> antireflective coating; environmental stability

---

Corresponding author: Wang Xiaodong, Associate Professor, Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China, Tel: 0086-21-65982762, E-mail: xiaodong\_wang@tongji.edu.cn