

# 树莓形 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备 及其在光学涂层中的应用

王平美<sup>1,2</sup>, 何玫莹<sup>3</sup>, 贾新利<sup>3</sup>, 肖沛文<sup>1,2</sup>, 罗健辉<sup>1,2</sup>, 江波<sup>3</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石油天然气集团有限公司 纳米化学重点实验室, 北京 100083; 3. 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)

**摘要:** **目的** 提高 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子在复合光学薄膜中的分散性及光催化自清洁效率。**方法** 以通过 Stöber 法制备的粒径为 70、140 nm 的 SiO<sub>2</sub> 粒子与酸催化法制备的粒径为 5 nm 的 TiO<sub>2</sub> 粒子为原料, 分别使用硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES, 或 KH550) 与  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷 (GLYMO, 或 KH560) 对 2 种纳米粒子进行表面改性。通过 2 种粒子表面的化学基团之间的化学键, 将 2 种粒子进行偶联, 形成了小粒子包覆大粒子的树莓形结构, 并利用溶胶-凝胶法制备了光学涂层, 通过紫外-可见分光光度计、红外光谱仪、激光粒度仪等多种表征设备对制备的复合纳米粒子及构筑的薄膜的结构、形貌和性能进行了分析。**结果** 粒径较小的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子通过表面基团的反应均匀地包覆在粒径较大的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面形成树莓形的复合结构, 构筑的薄膜具有较高的透光率 (>90%), 较好地保留了玻璃基底的透过率, 在紫外辐照条件下可在 120 min 内完全降解有机污染物, 具有高效的光催化自清洁功能。水接触角测试表明, 膜层表面具有较高的亲水性, 其接触角最低可达 2.68°, 因此具有较好的防雾性能。此外, 膜层的透过率在耐摩擦试验中表现出较高的稳定性, 摩擦测试前后透过率变化在 1.0% 以内。**结论** 通过表面基团偶联的方法成功制备了树莓形复合纳米粒子, 以该粒子构筑的涂层材料兼具透光性、高效光催化自清洁性以及防雾性能, 并且具有良好的机械强度。

**关键词:** 树莓形纳米粒子; Stöber 法; 溶胶-凝胶法; 光学薄膜; 自清洁性能; 机械稳定性

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0374-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.036

## Synthesis of Raspberry-like SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and the Application in Optical Films

WANG Ping-mei<sup>1,2</sup>, HE Mei-ying<sup>3</sup>, JIA Xin-li<sup>3</sup>, XIAO Pei-wen<sup>1,2</sup>, LUO Jian-hui<sup>1,2</sup>, JIANG Bo<sup>3</sup>

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Nano Chemistry (KLNC), CNPC, Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

收稿日期: 2021-03-30; 修订日期: 2022-05-09

Received: 2021-03-30; Revised: 2022-05-09

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 (2018A-0907, 2020D-5006-82)

Fund: PetroChina Scientific Research and Technology Development Project (2018A-0907, 2020D-5006-82)

作者简介: 王平美 (1968—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为纳米新材料研制及其应用和油田化学剂。

Biography: WANG Ping-mei (1968-), Female, Master, Senior engineer, Research focus: nanomaterials and oil field chemicals.

通讯作者: 江波 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能高分子材料。

Corresponding author: JIANG Bo (1963-), Male, Doctor, Professor, Research focus: functional polymer.

引文格式: 王平美, 何玫莹, 贾新利, 等. 树莓形 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备及其在光学涂层中的应用[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 374-381.  
WANG Ping-mei, HE Mei-ying, JIA Xin-li, et al. Synthesis of Raspberry-like SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and the Application in Optical Films[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 374-381.

**ABSTRACT:** It is an novel method to synthesis  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  composite nanoparticles with raspberry-like structure, which constructed multifunctional films with properties of high light transmittance, anti-fogging, photocatalytic self-cleaning, as well as mechanical robustness. Since titania is of good performance in photocatalytic self-cleaning, it is widely used in the preparation of functional surface coatings. However, dense titania has high refractive index and nano-titania is easy to agglomerate, resulting in poor optical transmission properties and photocatalytic self-cleaning effective of surface coatings prepared with titania. To solve this problem, a composite nanostructure was created to improve the dispersing stability and photocatalytic effective of small titania nanospheres in optical films. In this paper,  $\text{SiO}_2$  nanospheres with sizes of 70 nm and 140 nm were synthesized through Stöber method, and 5 nm  $\text{TiO}_2$  nanospheres were prepared under acid catalysis.  $\text{SiO}_2$  nanospheres were modified by hexamethyldisilane (HMDS) and then decorated by (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES, or KH550) to graft amino groups on surfaces.  $\text{TiO}_2$  nanospheres were modified by  $\gamma$ -glycidoxyp-propyltrimethoxysilane (GLYMO, or KH560) to graft epoxy groups on surfaces. followed by silica-titania composite nanoparticles with raspberry-like morphology were fabricated via the assembly of silica nanospheres and hydrophilic titania nanoparticles through chemical interactions between amino groups and epoxy groups. Then, optical films were prepared through dip-coating method by using raspberry-like  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  nanoparticles as building blocks. By wrapping around  $\text{SiO}_2$  nanospheres, small  $\text{TiO}_2$  spheres can be uniformly distributed in the film without agglomeration, thus more chemical activity can be retained. Characterization instruments such as DLS, TEM, EDX, XRD, UV-vis spectrophotometer, Infrared spectrometer were involved to analyze the structure, morphology, properties and performances of raspberry-like particles and optical films they built. As the results, raspberry-like morphology was successfully prepared since  $\text{SiO}_2$  nanospheres with larger size were covered evenly by smaller  $\text{TiO}_2$  nanospheres. The optical films built by  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  nanoparticles have a high transmittance, which is more than 90%, thus the light transmission of substrates was largely reserved. Organic contaminants on the films can be totally degraded within 120 min under UV illumination. The water contact angles of films were as low as  $2.68^\circ$ , which means the films were superhydrophilic, water drops can spread rapidly on the surface, thus they have a good performance in anti-fogging. Furthermore, films exhibited a strong adhesion to the substrates and a good friction resistance, transmittance of films showed a high stability after abrasion-resistant testing, only 1.0% decrease on average. Briefly, raspberry-like  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  nanoparticles were synthesized successfully through surface-connection between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  nanospheres and as building blocks to form optical films which can provide a high light transmittance, photocatalytic self-cleaning property for the substrates, and also have a good performance in mechanical robustness, therefore, these films can perform well in outdoor application with harsh conditions. Also, in this work, an advanced preparation method of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  hybrid films was created, the whole preparation process was carried out under mild conditions, which avoids the influences of high temperature calcination for template removal and chemical corrosion on the performance of optical substrates, as well as high energy consumption and environmental pollution, which is in line with the concept of environmentally friendly and sustainable development.

**KEY WORDS:** raspberry-like; Stöber method; sol-gel method; optical coatings; self-cleaning; mechanical robust

$\text{TiO}_2$  材料具有光催化活性、化学稳定性、环境兼容性以及较低的生产成本,因此在诸多领域都有广泛的研究和应用,如光催化活性材料<sup>[1-2]</sup>、环境处理<sup>[3]</sup>、传感器<sup>[4]</sup>和太阳能电池<sup>[5-7]</sup>等。然而单一致密的  $\text{TiO}_2$  材料的折射率较高 ( $n_{\text{TiO}_2} > 2.0$ )<sup>[8]</sup>,导致  $\text{TiO}_2$  直接制备的光学增透膜损耗透明基底的透过率。为了避免  $\text{TiO}_2$  带来的这一问题,向  $\text{TiO}_2$  材料中引入低折射率材料(如  $\text{SiO}_2$ )是一种有效的解决方法。常见的制备策略有:(1)制备硅钛复合膜并进行制孔,以提高膜层孔隙率的方法来降低其折射率<sup>[9-10]</sup>;(2)制备双层膜结构<sup>[11-14]</sup>,以  $\text{SiO}_2$  作为底层膜来确保膜系的透过性能,以  $\text{TiO}_2$  作为上层膜来提供光催化自清洁性能;(3)将纳米  $\text{TiO}_2$  负载至多孔结构的  $\text{SiO}_2$  中<sup>[15-16]</sup>,多孔的  $\text{SiO}_2$  可在引入  $\text{TiO}_2$  之后维持低折射率;(4)设

计硅钛核壳结构的纳米粒子<sup>[17-19]</sup>,内核为  $\text{SiO}_2$ ,通过改变生长在内核表面的  $\text{TiO}_2$  层的厚度或粒子大小及数量,来调控复合材料的折射率及光催化性能。上述几种常见的硅钛复合材料的制备方法,均涉及复杂的制备过程和高温煅烧等后处理,用以除去制备过程中添加的模板剂,或使无定形  $\text{TiO}_2$  发生晶型转变,变为光催化性能较好的锐钛型。对于热稳定性较差的基底,如 PC 和 PMMA 等有机聚合物,这些方法并不适用。

为了解决以上问题,笔者设计了一种硅钛复合粒子的制备方法:以通过 Stöber 法<sup>[20]</sup>制备的  $\text{SiO}_2$  纳米溶胶(粒径约为 70、140 nm)和酸催化法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米溶胶(粒径约为 5 nm)为原料,通过表面接枝改性的方法,将反应活性基团引入纳米粒子表面,异

种纳米粒子之间发生反应形成化学键,从而偶联形成小球均匀分布在大球表面的“树莓状”结构, SiO<sub>2</sub> 粒子作为内核起到填充和支撑的作用,既降低了体系的折射率,同时也提高了 TiO<sub>2</sub> 粒子的分散性,使 TiO<sub>2</sub> 粒子在光催化过程中具有更大的比表面积,提高了光催化效率。相较于已有的关于“树莓形”纳米粒子的研究<sup>[21-24]</sup>,本文提出的制备路线更加简便,条件更加温和,制备过程不涉及高温煅烧等操作,避免了对光学基底的损伤。由于制备出的复合粒子具有较小的粒径,因此也更加适用于构筑透明的表面涂层<sup>[25]</sup>。同时本文也对树莓形硅钛复合粒子构筑的涂层进行了系列性能测试,证明了该涂层具有较好的透光性、耐摩擦性、光催化自清洁性以及防雾性。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

采用的化学试剂有:正硅酸乙酯 (TEOS),美国 Acros 公司;钛酸四丁酯 (TBOT),天津科密欧化学试剂公司;3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES, 或 KH550),美国 Alfa-Aesar 公司;六甲基二硅氮杂烷 (HMDS)、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO, 或 KH560)、乙醇(使用前进行二次蒸馏处理)、氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 质量分数为 25.0%~28.0%)、盐酸 (HCl, 质量分数为 36.0%~38.0%),成都科龙化工试剂公司;超纯水(电阻率为 18.25 M $\Omega$ ·cm),自制。

1) SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备。SiO<sub>2</sub> 溶胶采用 TEOS 作为前驱体,氨水作为催化剂,在乙醇体系中通过水解缩合反应制备得到。将 TEOS、EtOH、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 依次加入到反应容器中,各反应物的物质的量为  $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{EtOH}):n(\text{NH}_3)=1:3.25:37.6:x$ ,通过改变  $x$  值来调控纳米粒子的粒径。在 30℃ 下搅拌反应 2 h,反应结束后,将溶胶置于恒温水浴槽中 25℃ 下陈化 7 d。陈化结束后,通过 110℃ 回流 24 h 对溶胶进行除氨。根据前驱体中 Si 元素的含量可计算得到最终制备的纳米溶胶中 SiO<sub>2</sub> 的质量分数约为 4.2%。

2) TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备。TiO<sub>2</sub> 纳米溶胶以钛酸正丁酯 (TBOT) 作为前驱体,盐酸作为催化剂,乙醇作为分散介质,通过水解缩合过程得到。首先,向反应容器中加入 EtOH、H<sub>2</sub>O 以及 HCl,然后在剧烈搅拌下向上述混合物中逐滴加入前驱体 TBOT,各反应物的物质的量比为  $n(\text{TBOT}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HCl}):n(\text{EtOH})=1:3.6:50:0.22$ 。为了避免水解速度过快而导致出现凝胶化或沉淀现象,将滴加速度控制在 1 滴/s,滴加完毕后在 30℃ 下持续搅拌 2 h,反应结束后,将溶胶置于恒温生化培养箱中 25℃ 陈化 7 d,以保证前驱体充分水解缩合。以前驱体中 Ti 元素的

含量可计算得到最终制备的纳米溶胶中 TiO<sub>2</sub> 的质量分数约为 3.0%。

3) 纳米粒子的表面改性。取 SiO<sub>2</sub> 溶胶用无水乙醇稀释至 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 1.05%,然后加入 SiO<sub>2</sub> 固含量为 50% 的 HMDS 对纳米粒子进行疏水改性以提高纳米粒子的单分散性,防止凝胶或沉淀的产生。取 TiO<sub>2</sub> 溶胶用无水乙醇稀释至 TiO<sub>2</sub> 质量分数为 1.0%。使用含有环氧基团的硅烷偶联剂 GLYMO 对 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行表面改性,加入量为 TiO<sub>2</sub> 固含量的 75%,30℃ 下反应 2 h 后,置于恒温生化培养箱中 25℃ 下陈化 3 d。

4) 树莓形复合纳米粒子的制备。取改性后的 SiO<sub>2</sub> 溶胶 60 g,加入 30  $\mu\text{L}$  的 APTES,30℃ 下反应 6 h,然后加入 60 g TiO<sub>2</sub> 溶胶,继续搅拌反应 2 h,置于恒温生化培养箱中 25℃ 下陈化 3 d。

### 1.2 光学薄膜的制备

以 K9 玻璃片作为膜层的基底,先将 K9 玻璃片浸泡于去离子水中以洗去表面附着的灰尘,随后用无水乙醇浸泡,用无尘布轻轻擦干后备用。若 K9 基片之前已使用过,需使用质量分数为 0.3% 的 HF 溶液进行清洗,刻蚀掉基片表面残留的膜层材料。使用 HF 溶液清洗的时间不宜过长,以免对基片的表面性能造成影响。将基片浸泡在 HF 溶液中数秒后,取出并立即用去离子水冲洗,再用无水乙醇浸泡,最后用无尘布轻轻擦拭。镀膜过程在专用的万级洁净间里完成,镀膜环境需保持 (25 $\pm$ 2)℃ 且相对湿度为 (30 $\pm$ 5)%。采用浸渍-提拉法以 180 mm/min 的提拉速度进行膜层的镀制。制备完成的膜层需要在洁净间放置 30 min 左右,以保证溶剂充分挥发,膜层结构基本稳定。

### 1.3 性能测试及组织观察

采用 Malvern Zetasizer Nano ZS90 激光纳米粒度电位仪,对各纳米粒子分散体系的粒径大小与分布情况进行分析,测试温度设定为 25℃,每个样品平行测定 3 次,每次测试扫描 11 次。采用 PerkinElmer Lambda750 紫外-可见分光光度仪对各涂层的光学透过率进行测试,测量时扫描间隔设定为 1 nm。采用 Bruker Tensor 27 红外光谱仪对涂覆硬脂酸的复合纳米粒子涂层的吸收光谱进行表征,通过吸收峰的强度随紫外辐照时间变化的情况来评价涂层的光催化自清洁性能。采用 Thermofisher 透射电镜 (TEM) 及元素分析 (EDX) 对纳米颗粒的微观形貌及元素组成进行分析,测试前使用无水乙醇将待测样品稀释至原浓度的 1/100,利用超声波清洗仪 (中国, SCIENTC, SB25-12DT) 进行超声分散,之后将充分分散的样品少量滴于覆盖碳膜的支撑铜网 (230 目,北京中镜科仪技术有限公司),室温下干燥备用,测试过程中仪器的工作电压为 120 kV。采用常德仪器公司制造的

静滴接触角测量仪对各涂层的静态水接触角进行测试, 每次测试的液滴体积为  $5\ \mu\text{L}$ 。采用 Bruker-D2 X-多晶衍射仪 (XRD) 来确定制备的  $\text{TiO}_2$  溶胶颗粒的晶型情况, 样品为研磨细的干燥溶胶粉末, 其中 X 射线源为 Cu 靶  $K\alpha$  射线, 扫描范围为  $10^\circ\sim 90^\circ$ , 速率为  $5\ (^{\circ})/\text{min}$ 。

## 2 结果及分析

### 2.1 偶联前后纳米粒子的粒径变化

通过 Stöber 法制备的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的粒径为  $(76\pm 1)\ \text{nm}$  ( $x=0.33$ ) 和  $(142\pm 3)\ \text{nm}$  ( $x=0.55$ ) 并分别命名为 S70 和 S140, 其分别对应图 1a 中黑色和绿色曲线。酸催化制备的纳米  $\text{TiO}_2$  粒子的粒径为  $(5.2\pm 1)\ \text{nm}$  (命名为 ACT, 图 1a 中红色曲线), S70 与

ACT 偶联后粒径由原来的  $(76\pm 1)\ \text{nm}$  增加至  $(120\pm 3)\ \text{nm}$  (命名为 R70), S140 与 ACT 偶联后粒径由原来的  $(142\pm 3)\ \text{nm}$  增加至  $(170\pm 2)\ \text{nm}$  (命名为 R140), 发生的化学反应过程如图 2 所示。试验中制备的  $\text{SiO}_2$  粒子和  $\text{TiO}_2$  粒子表面均有大量的羟基, 加入表面改性剂后, 新的基团不同程度地取代了原有的羟基。与 GLYMO 反应后的  $\text{TiO}_2$  粒子表面被引入环氧基团, 在陈化过程中, 环氧基团部分水解开环, 1 个环氧基团可生成 2 个羟基, 未开环的环氧基团与  $\text{SiO}_2$  粒子表面的氨基发生偶联反应, 将小粒径的  $\text{TiO}_2$  粒子固定在大粒径的  $\text{SiO}_2$  粒子表面。

偶联反应前后的纳米粒子均为单分散状态, 即在图 1a 中的分散曲线为单峰且对应的多分散指数  $I_{\text{PDI}} < 0.20$ 。为了证明改性后的粒子表面存在的反应活性基团是试验组偶联成功的重要原因, 试验中设置了

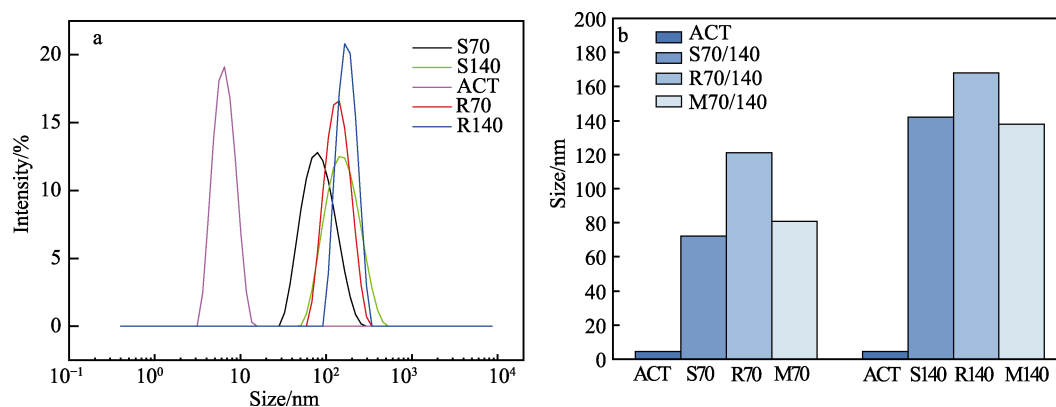


图 1 样品 ACT、S70、S140、R70 和 R140 的粒径分布曲线 (a);

偶联过程前后的粒径变化以及与对照组粒径的对比情况 (b)

Fig.1 Particle size distribution curves of ACT, S70, S140, R70 and R140 (a); changes in particle size before and after assembly, and comparison with the control group (b)

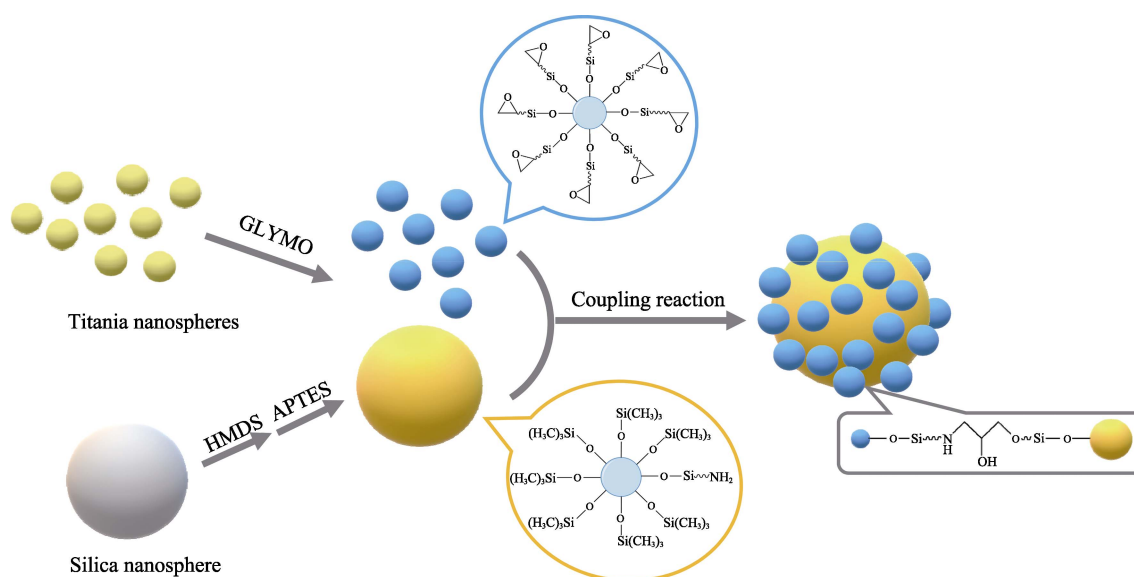


图 2  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  纳米粒子的表面改性和偶联过程以及偶联过程中粒子表面之间发生的主要化学反应示意图

Fig.2 Schematic representation of  $\text{TiO}_2$  &  $\text{SiO}_2$  nanoparticles' modification and coupling, and the main reactions between groups on the surfaces of nanoparticles in the coupling process

对照组 (M70 和 M140), 即使用未进行表面改性的原始溶胶粒子与试验组采用相同的比例直接混合。粒径测试结果显示, 直接混合后的纳米溶胶粒径相较于混合前的  $\text{SiO}_2$  粒径有一定的变化, 如图 1b 所示, 最终得到的平均粒径均小于与之对应的试验组。以上试验现象说明了向纳米粒子表面引入反应活性基团并将  $\text{TiO}_2$  粒子和  $\text{SiO}_2$  粒子混合后, 粒子之间会发生定向的偶联反应而并非无序的团聚, 从而使得纳米粒子的粒径在增加的同时保持体系的单分散性。

## 2.2 纳米粒子的微观结构

从透射电镜的图像上很难观察到单分散的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子, 这是由于酸催化的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的粒径较小, 导致比表面积较大, 同时其表面具有丰富的羟基, 这 2 个原因共同导致了  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的表面能较高, 在溶剂挥发过程中极易聚集成团, 如图 3a 所示。R70 中 (图 3b) 并未找到类似于图 3a 中的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子团聚体, 直观地说明了以大粒径  $\text{SiO}_2$  纳米粒子为核制备树莓形结构可以提高  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的分散性。将图 3b 中的粒子进行放大, 得到单个复合纳米粒子的图像 (如图 3d 所示), 观察其形态结构并做 EDX 分析 (如图 3c), 在粒子上同时检出了硅、钛 2 种元素, 说明  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  纳米粒子偶联在了一

起, 形成了单分散的球状结构; 结合图 1 中偶联后体系粒径的增大, 证明了生成的粒子结构是  $\text{TiO}_2$  小粒子包裹  $\text{SiO}_2$  大粒子的树莓形结构。

## 2.3 膜层的光学性能和机械性能

膜层的光学透过性可以通过其在某一波段的透过率曲线来评估。图 4a 为 K9 玻璃基片与各膜层在 400~800 nm 波段的透过率曲线, 可以看到, 在 K9 玻璃基底分别镀制了几种膜层后, 透过率均有一定的下降, 这是由于树莓形纳米粒子中的  $\text{TiO}_2$  含量较高, 不可避免地损失了一定的透过性。ACT 膜层在短波长范围内的透过率降低十分明显, R70 和 R140 的透过率曲线较为平缓, 且 R70 膜层在 400~800 nm 波段的平均透过率为 90.0% 左右, R140 的透过性稍差, 这一现象可能是由粒子体积过大造成膜层表面发生了光散射所致。

为了评估膜层的耐摩擦性能, 使用的方法是将无尘布包裹在 3 kg 的砝码底端, 匀速地在膜层表面来回摩擦 100 次, 通过比较摩擦前后膜层的透过率曲线变化来判断膜层的耐摩擦性能。以上述方法对 R70 膜层进行操作, 得到的摩擦前后透过率曲线对比如图 4b 所示, 在 300~800 nm 波段内平均透过率下降了 0.76%, 说明 R70 膜层具有良好的耐摩擦性能。

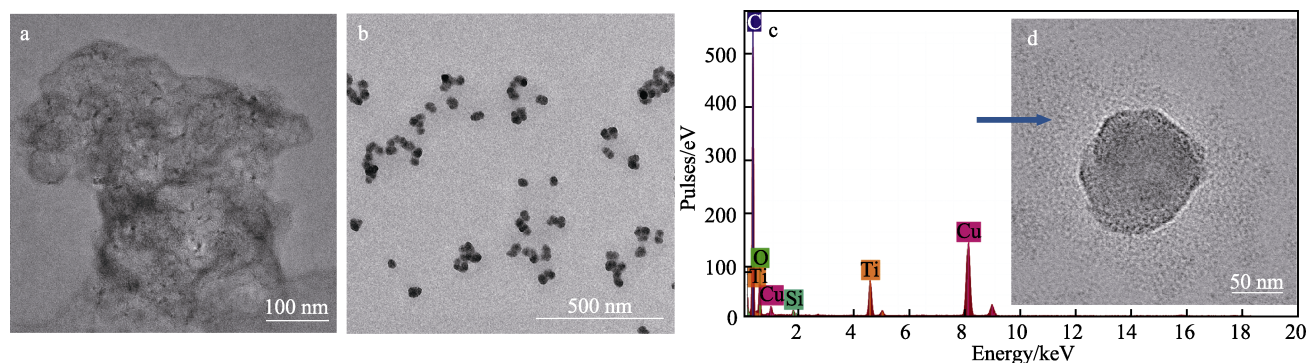


图 3 ACT (a)、R70 (b、d) 的透射电镜图像; R70 的 EDX 元素分析谱图 (c)  
Fig.3 TEM images of ACT (a), R70 (b) and (d); EDX spectrum of R70 (c)

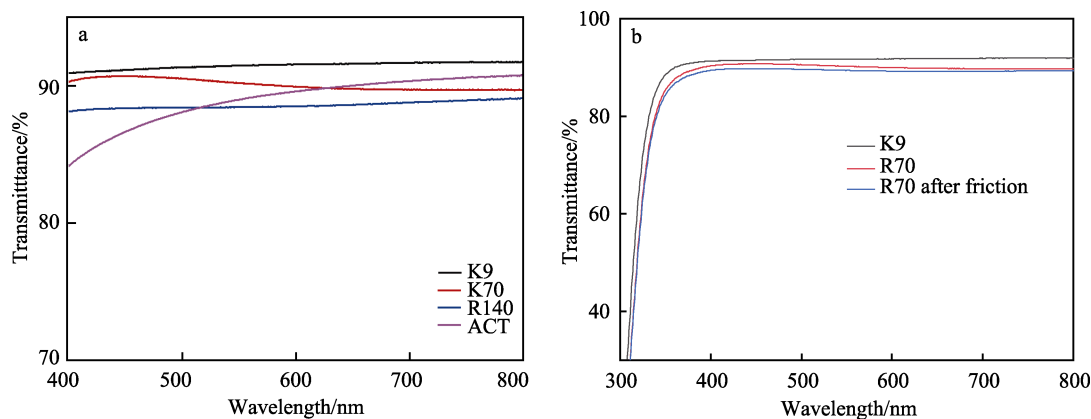


图 4 K9 基片以及 R70、R140 和 ACT 膜层在 400~800 nm 波长内的透过率曲线 (a);  
R70 膜层摩擦测试前后在 300~800 nm 波长内的透过率曲线 (b)

Fig.4 Transmission spectra of the pristine K9 and R70/R140/ACT films coated K9 glasses in the range of 400-800 nm (a); transmission spectra of R70 coating before and after friction in the range of 300-800 nm (b)



对于膜层材料,除了表面的耐摩擦性能之外,对基底材料的附着能力也是评估其机械稳定性能的一个重要指标。这里用胶带试验来定性地评估膜层对基底材料的附着能力。如图 5 所示,经过透明胶带撕扯后的膜层样品没有发生脱落现象,在日光灯下通过肉

眼观察仍然平滑光洁,说明 R70 膜层对玻璃基底材料具有较强的附着能力。

综合以上的测试结果及分析,可以说明树莓形硅钛纳米复合粒子构筑的光学薄膜具有较好的光学透过性和机械强度。

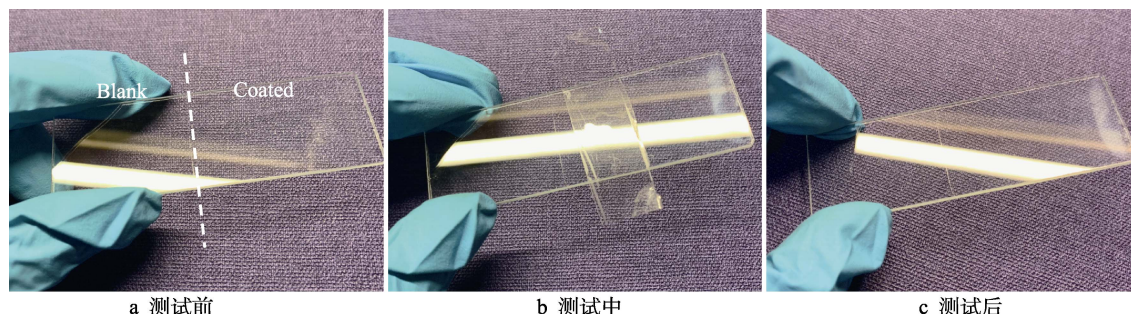


图 5 对镀制在载玻片表面的 R70 膜层进行胶带试验

Fig.5 Tape adhesion test of R70 film coated glass slide: prior to (a), during (b) and after the scotch tape experiment (c)

## 2.4 膜层的光催化自清洁性能

在研究树莓形  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  纳米粒子构建的光学膜层的光催化自清洁性能之前,需要先确定复合粒子中包含的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的晶型。由图 6 可以断定,通过酸催化反应得到的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的晶型为无定形。

在探究膜层的光催化自清洁性能时,需要在膜层表面附着一层模拟污染物层。本文采用的模拟污染物为硬脂酸 (Stearic Acid, SA)。具体的试验方法<sup>[9,15]</sup>是:配制 50 mmol/L 的硬脂酸乙醇溶液,然后利用浸渍-提拉法以 180 mm/min 的提拉速度将模拟污染物的乙醇溶液镀至待测膜层表面。待污染物层在空气中自然干燥后,将其放置在紫外光反应器中,反应器灯箱中装备有高压汞灯 (250 W); 样片置于紫外灯管正下方,距离为 20 cm; 辐照过程中以相同的时间间隔对样片进行翻转,确保两侧的膜层接受紫外灯直接照射的时间相等。通过检测膜层表面有机污染物的吸

收峰强度随辐照时间的变化情况,对膜层的光催化降解有机物的性能进行分析。图 7a 为镀有硬脂酸的 R70 膜层的一  $\text{CH}_2$  吸收峰在紫外光照下的强度变化情况。

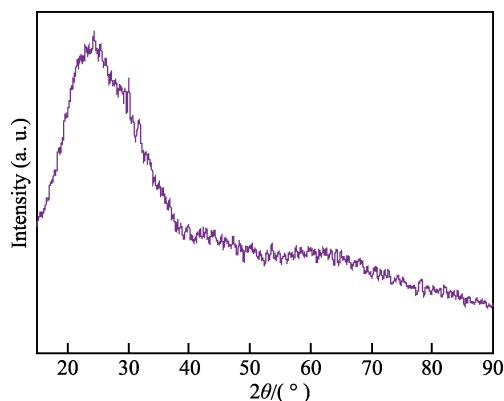


图 6 ACT 溶胶干燥后制备的  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 谱图  
Fig.6 The XRD pattern of  $\text{TiO}_2$  powder prepared from ACT

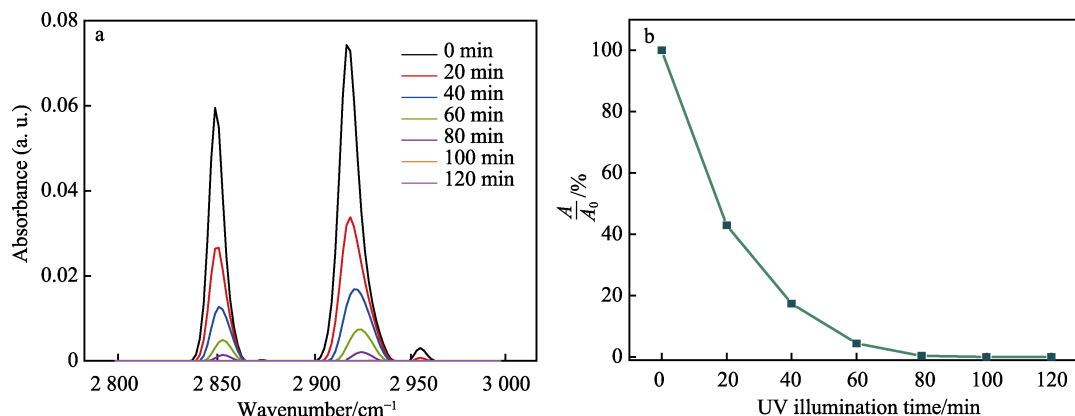


图 7 镀有硬脂酸的 R70 膜层的一  $\text{CH}_2$  红外吸收峰在紫外辐照下的变化情况 (a); 镀有硬脂酸的 R70 膜层在  $2916\text{ cm}^{-1}$  处一  $\text{CH}_2$  的吸光度比值  $A/A_0$  随紫外辐照时间的变化趋势 (b)  
Fig.7 Decomposition of stearic acid as a function of UV-illumination time R70 coating (a); the absorbance ratio  $A/A_0$  as a function of UV irradiation time for R70 sample coated with stearic acid (b)

图 7a 中在  $2\ 916$ 、 $2\ 848\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于硬脂酸中  $-\text{CH}_2-$  基团的反对称伸缩和对称伸缩振动。结合图 7a 和图 7b 可以直观地看到  $-\text{CH}_2-$  吸收峰强度在光照  $20\text{ min}$  后显著下降, 然后逐渐降低,  $80\text{ min}$  后  $-\text{CH}_2-$  吸收峰完全消失, 表明 R70 膜层可以有效地进行光催化降解有机物。

已有研究表明, 在光催化性能方面无定形的  $\text{TiO}_2$  相较于锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$  不具备优势<sup>[26-27]</sup>, 未进行纳米结构处理的无定形薄膜的光催化性能较差<sup>[28]</sup>, 在长时间的紫外光照射下, 无法有效地分解附着在表面的有机污染物。存在于树莓形结构中的无定形  $\text{TiO}_2$  纳米粒子能够显著地降解有机污染物, 其原因主要有以下 3 点: (1) 通过酸催化制备并经过 KH560 改性且未经高温处理的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子表面具有丰富的羟基, 能够在光催化反应中捕获由辐照产生的电子和空穴, 并在表面产生活性氧基团, 空穴与活性氧基团具有很强的氧化能力, 可将附着在催化剂表面的有机污染物分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等小分子无机物<sup>[29-30]</sup>; (2) 树莓形结构增大了  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的比表面积<sup>[16]</sup>, 增大了其表面与污染物接触的面积, 从而提高了催化效率; (3) 树莓形纳米粒子之间由于粒径较大而存在较高的孔隙率, 宏观上  $\text{TiO}_2$  纳米粒子在体系中的堆积更加疏松, 使活性反应物(空穴与活性氧基团)和降解产物小分子的迁移更加顺利, 从而加快催化反应的速度。

## 2.5 膜层表面的润湿性和防雾性能

在测试膜层的表面润湿性试验中, 采用静态水接触角法进行评估。如图 8a—c 所示, 裸载玻片、R140 膜层和 R70 膜层表面的静态水接触角分别为  $40.19^\circ$ 、 $7.98^\circ$  和  $2.68^\circ$ , 其中 R70 膜层表面达到了超亲水状态(水接触角小于  $5^\circ$ ), 这是由于树莓形纳米粒子表面分布的  $\text{TiO}_2$  粒子含有丰富的羟基, 经 KH560 改性及水解后, 羟基含量进一步提高, 从而使得其膜层表面具有很强的亲水性。

为了测试膜层的防雾性能, 将一侧镀有 R70 膜层的载玻片放置于盛有  $90\text{ }^\circ\text{C}$  的热水的烧杯上方, 其

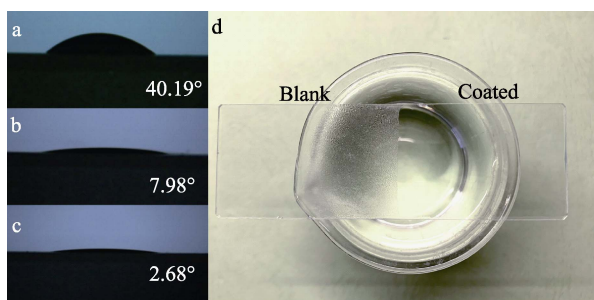


图 8 裸载玻片(a)、R140 膜层(b)和 R70 膜层(c)的水接触角; 一侧镀有 R70 膜层的载玻片置于盛装热水的小烧杯上方(d)

Fig.8 Water contact angle (WCA) of pristine glass slide (a); R140 coating (b) and R70 coating (c); digital images of the half-coated glass slide on a beaker containing hot water (d)

中载玻片裸露的一侧立即产生一层雾气, 而镀有 R70 膜层的一侧依旧保持高透过状态, 其下方的物相清晰可见(图 8d)。R70 膜层表面具有优异的防雾性能主要是由于高温水蒸气在上升接触其表面时并未冷凝为水滴, 而是迅速铺展形成很薄的水膜, 光线透过率基本不受影响, 从而起到防雾的效果。

## 3 结论

1) 本文利用纳米粒子表面基团之间的化学偶联反应, 制备出了树莓形硅钛复合纳米粒子。在这种特殊结构的硅钛复合结构中, 大粒径的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子起到“支撑作用”, 利用粒子表面的化学反应, 将小粒径的  $\text{TiO}_2$  粒子均匀地附着在大粒径的  $\text{SiO}_2$  粒子表面。

2) 通过盐酸催化制备出的  $\text{TiO}_2$  材料的晶型为无定形, 在光催化性能上不具备优势, 但试验结果显示, 当其存在于这种特殊的树莓形结构中时, 减少了粒子之间的团聚与堆叠, 比表面积增大, 使其在无定形状态下仍具有较好的光催化降解有机污染物的能力。

3) 通过制备的树莓形  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合纳米粒子构筑的表面涂层, 在经过摩擦试验后, K9 玻璃的透光率仅下降  $0.76\%$ , 且通过胶带测试发现涂层保存完好, 没有出现脱落, 这表明涂层对基底具有较强的附着能力。2 种测试结果共同说明了制备的涂层具有良好的机械稳定性。

4) 树莓形  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合纳米粒子在 K9 玻璃基片表面构筑的涂层可以在较大限度地保留基片原有的光学透过性的前提下, 为其表面赋予优异的光催化自清洁性能、机械稳定性能及防雾性能等。

## 参考文献:

- [1] JIANG Lang, NIU Tian-chao, LU Xiu-qiang, et al. Low-Temperature, Bottom-up Synthesis of Graphene via a Radical-Coupling Reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(24): 9050-9054.
- [2] LAI Min, MUBEEN S, CHARTUPRAYOON N, et al. Synthesis of Sn Doped CuO Nanotubes from Core-Shell Cu/SnO(2) Nanowires by the Kirkendall Effect[J]. Nanotechnology, 2010, 21(29): 295601.
- [3] MATSUMOTO Y, ISHIKAWA Y, NISHIDA M, et al. A New Electrochemical Method to Prepare Mesoporous Titanium (IV) Oxide Photocatalyst Fixed on Alumite Substrate[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(17): 4204-4209.
- [4] BENSOUICI F, SOUIER T, IRATNI A, et al. Effect of Acid Nature in the Starting Solution on Surface and Photocatalytic Properties of  $\text{TiO}_2$  Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 170-176.
- [5] ANDERSSON M, ÖSTERLUND L, LJUNGSTRÖM S, et al. Preparation of Nanosize Anatase and Rutile  $\text{TiO}_2$  by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their

- Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(41): 10674-10679.
- [6] ROTHSCCHILD A, LEVAKOV A, SHAPIRA Y, et al. Surface Photovoltage Spectroscopy Study of Reduced and Oxidized Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Films[J]. *Surface Science*, 2003, 532-535: 456-460.
- [7] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal  $\text{TiO}_2$  Films[J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [8] ZHANG Xin-tong, SATO O, TAGUCHI M, et al. Self-Cleaning Particle Coating with Antireflection Properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(3): 696-700.
- [9] HELSCH G, DEUBENER J. Compatibility of Antireflective Coatings on Glass for Solar Applications with Photocatalytic Properties[J]. *Solar Energy*, 2012, 86(3): 831-836.
- [10] MAO Qiang-qiang, ZENG Da-wen, XU Keng, et al. Fabrication of Porous  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Multifunctional Anti-Reflection Coatings by Sol-Gel Spin Coating Method[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(101): 58101-58107.
- [11] LIU Zhao-yue, ZHANG Xin-tong, MURAKAMI T, et al. Sol-Gel  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  Bilayer Films with Self-Cleaning and Antireflection Properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(11): 1434-1438.
- [12] PRADO R, BEOBIDE G, MARCAIDE A, et al. Development of Multifunctional Sol-Gel Coatings: Anti-Reflection Coatings with Enhanced Self-Cleaning Capacity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(6): 1081-1088.
- [13] FAUSTINI M, NICOLE L, BOISSIÈRE C, et al. Hydrophobic, Antireflective, Self-Cleaning, and Antifogging Sol-Gel Coatings: An Example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(15): 4406-4413.
- [14] MIAO Lei, SU Li-fen, TANEMURA S, et al. Cost-Effective Nanoporous  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Coatings on Glass Substrates with Antireflective and Self-Cleaning Properties[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1198-1205.
- [15] GULDIN S, KOHN P, STEFIK M, et al. Self-Cleaning Antireflective Optical Coatings[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5329-5335.
- [16] SREE S P, DENDOOVEN J, MASSCHAELE K, et al. Synthesis of Uniformly Dispersed Anatase Nanoparticles Inside Mesoporous Silica Thin Films via Controlled Breakup and Crystallization of Amorphous  $\text{TiO}_2$  Deposited Using Atomic Layer Deposition[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11): 5001-5008.
- [17] LI Xiao-yu, HE Jun-hui. Synthesis of Raspberry-Like  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Nanoparticles toward Antireflective and Self-Cleaning Coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 5282-5290.
- [18] YAO Lin, HE Jun-hui, GENG Zhi, et al. Fabrication of Mechanically Robust, Self-Cleaning and Optically High-Performance Hybrid Thin Films by  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Double-Shelled Hollow Nanospheres[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(30): 13125-13134.
- [19] WANG Yun-bo, WU Jian, WANG Hong-ning, et al. Effective Balance of Antireflection and Self-Cleaning Properties via Hollow Silica Nanospheres-Based Surface Coated with Scattered Titania Nanoparticles[J]. *Solar Energy*, 2015, 122: 763-772.
- [20] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [21] D'ACUNZI M, MAMMEN L, SINGH M, et al. Superhydrophobic Surfaces by Hybrid Raspberry-Like Particles[J]. *Faraday Discussions*, 2010, 146: 35-48.
- [22] MARTÁNEZ PORCEL J E, RIVAS AIELLO M B, ARCE V B, et al. Effect of Hybrid  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$  Nanoparticles with Raspberry-Like Morphology on the Excited States of the Photosensitizers Rose Bengal and Riboflavin[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(23): 9123-9133.
- [23] GAULDING J C, SAXENA S, MONTANARI D E, et al. Packed Colloidal Phases Mediate the Synthesis of Raspberry-Structured Microgel Heteroaggregates[J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(4): 337-340.
- [24] JIANG Wei-jie, GROZEA C M, SHI Zeng-qian, et al. Fluorinated Raspberry-Like Polymer Particles for Superamphiphobic Coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4): 2629-2638.
- [25] BUDUNOGLU H, YILDIRIM A, BAYINDIR M. Flexible and Mechanically Stable Antireflective Coatings from Nanoporous Organically Modified Silica Colloids[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(19): 9671-9677.
- [26] OHTANI B, OGAWA Y, NISHIMOTO S I. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(19): 3746-3752.
- [27] TANAKA K, CAPULE M F V, HISANAGA T. Effect of Crystallinity of  $\text{TiO}_2$  on Its Photocatalytic Action[J]. *Chemical Physics Letters*, 1991, 187(1-2): 73-76.
- [28] YUANYANG L, LIANGHONG Y, BO J. Simple Way to Enhance the Photocatalytic Activity and Application in Antireflective Coatings for Amorphous  $\text{TiO}_2$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 34(9): 1701-1709.
- [29] HATANAKA Y, NAITO H, ITOU S, et al. Photocatalytic Characteristics of Hydro-Oxygenated Amorphous Titanium Oxide Films Prepared Using Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 244(1-4): 554-557.
- [30] NAKAMURA M, KATO S, AOKI T, et al. Role of Terminal OH Groups on the Electrical and Hydrophilic Properties of Hydro-Oxygenated Amorphous  $\text{TiO}_x\text{-OH}$  Thin Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(7): 3391-3395.
- [31] KODALI R T, ZHAO Dan. Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants Using Titania Supported Periodic Mesoporous Silica[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(5): 608-614.