采用盐类化学试剂制备减反增透膜层的方法

郝霞[1,2]，潘国治[1,2]，崔永红[1,2]，赵会峰[1,2]，姜宏[1,2,3]

（1.海南中航特玻科技有限公司，海南 澄迈 571924；2.特种玻璃国家重点实验室，海南 澄迈 571924；3.海南大学 海南省特种玻璃重点实验室，海口 570228）

摘 要：目的 提高玻璃表面透过率，降低反射率。**方法** 利用 Na_2CO_3、Na_3PO_4、$Na_4P_2O_7$ 等碱性盐溶液对预处理后的玻璃表面进行化学刻蚀，通过对玻璃表面纳米多孔结构以及断面刻蚀膜层厚度的调控，实现入射光在传递过程中产生相消干涉，从而实现对光的减反增透效果。通过扫描电镜观察玻璃腐蚀前后的表面形貌和断面膜层厚度，用紫外可见分光光度计对刻蚀前后玻璃的透过率和反射率进行测试，进一步调节刻蚀液浓度、刻蚀时间和刻蚀温度，优化实验方案，提高透过率。**结果** 经碱性盐溶液刻蚀后，在 24 h、92 ℃条件下，玻璃表面形成宽为 20~30 nm，膜层厚度为 100~150 nm，分布比较均匀的细微沟槽，玻璃的平均透过率达 97.53%，比原始基片提高了 7%，刻蚀前后成分基本无变化，光学性能得到了有效提高。固定刻蚀液浓度和刻蚀时间，样品透过率随刻蚀温度的升高，先增大后降低；固定刻蚀液浓度和刻蚀温度，样品透过率随刻蚀时间的增加，先增大后降低；固定刻蚀时间和刻蚀温度，样品透过率随刻蚀液浓度的增加，先增大后降低。**结论** 采用碱性盐类化学试剂对玻璃表面进行化学刻蚀，使玻璃表面的化学键断裂，在玻璃表面形成疏松膜层结构，当刻蚀层达到一定厚度时，一定波长的光在玻璃表面发生相消干涉，可有效提高玻璃表面的透过率，降低反射率。

关键词：纳米结构；玻璃表面；减反增透；化学刻蚀；透过率；反射率

中图分类号：TQ171 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)05-0177-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.021

Preparation Method of Antireflective Glass Surface via Salt Chemical Reagents

HAO Xia[1,2], *PAN Guo-zhi*[1,2], *CUI Yong-hong*[1,2], *ZHAO Hui-feng*[1,2], *JIANG Hong*[1,2,3]

(1.AVIC (Hainan) Special Glass Technology Co., Ltd, Chengmai 571924, China; 2.State Key Laboratory of Special Glass, Chengmai 571924, China; 3.Key Laboratory of Special Glass in Hainan Province, Hainan University, Haikou 570228, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the transmittance and reduce reflectance of the glass surface. Na_2CO_3, Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$ and other basic salt solutions were used to perform chemical etching on the pre-treated glass. Through the regulation of

收稿日期：2019-09-28；**修订日期：**2019-11-20

Received：2019-09-28；**Revised：**2019-11-20

基金项目：海南省重点研发计划项目（ZDYF2019019）

Fund：Key Research and Development Project Funding of Hainan Province (ZDYF2019019)

作者简介：郝霞（1991—），女，硕士研究生，主要研究方向为玻璃工艺研究。

Biography：HAO Xia (1991—), Female, Master, Research focus: glass technology.

通讯作者：姜宏（1961—），男，博士，教授，主要研究方向为无机非金属研究。邮箱：jhong63908889@sina.com

Corresponding author：JIANG Hong (1961—), Male, Doctor, Professor, Research focus: inorganic non-metallic materials research. E-mail: jhong63908889@sina.com

引文格式：郝霞，潘国治，崔永红，等. 采用盐类化学试剂制备减反增透膜层的方法[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 177-184.

HAO Xia, PAN Guo-zhi, CUI Yong-hong, et al. Preparation method of antireflective glass surface via salt chemical reagents[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 177-184.

the nano-porous structure on the glass surface and the thickness of the cross-section etched film, the destructive interference of incident light in the transmission process was realized, thus achieving the anti-reflection effect on light. The surface morphology and cross-section film thickness of the glass before and after etching were observed by scanning electron microscope and the transmittance and reflectance of the glass were measured by ultraviolet and visible spectrophotometer to adjust etching solution concentration, etching time and temperature, thus optimizing experiment scheme and improving transmittance. After etching by salt solution, under the experimental temperature of 92 ℃ and the experimental time of 24 hours, there was well-distributed minor grooves with width of 20~30 nm and thickness of 100~150 nm on the glass surface. The average transmittance of the glass was 97.53%, 7% higher than that of glass surface before etching. However, the glass composition hardly changed before and after etching. The optical properties of glass were effectively improved. The sample transmittance increased firstly and then decreased with the increase of the etching temperature when etching time and concentration were fixed; the sample transmittance increased firstly and then decreased with the increase of the etching time when the etching temperature and concentration were fixed; and the sample transmittance increased firstly and then decreased with the increase of etching concentration when the etching time and temperature were fixed. The chemical bonds on the glass surface are broken by etching the glass surface with salt chemical reagents, and a loose film structure is formed on the surface of the glass. When the corrosion reaches a certain thickness, destructive interference of a certain wavelength of light occurs on the glass surface, thus effectively improving the transmittance of the glass surface and reducing the reflectance.

KEY WORDS: nanostructure; glass surface; antireflective; chemical etching; transmittance; reflectance

目前，国内外对新能源技术的需求推进了太阳能利用技术的研究和发展，我国作为光热和光伏产品的生产大国，如果可以消除玻璃产品表面的反射，增加太阳光透射，有利于提高光热转换效率，增加经济效益。现有建筑用玻璃幕墙由于反射率较高，不仅会造成严重的光污染，同时会降低室内采光率，使用减反增透玻璃不但可以减少光污染，而且有助于提高采光率[1-2]。减反增透玻璃可以增大玻璃温室的太阳光透过率，提高太阳能利用率[3-4]；装饰用玻璃（如展柜、相框等）因较高的反射率降低了展示效果，使用减反增透玻璃可以获得更好的欣赏效果[5-7]。

目前，现有的技术多数是通过气相沉积、磁控溅射[8-10]、自组装和溶胶-凝胶[11-13]等方法来制备减反射玻璃，具体方法是在玻璃基板表面镀制一层或多层提高透过率的薄膜。采用这些方法所制备出来的玻璃，生产成本高，而且生产工艺复杂。化学刻蚀法[13-18]制备减反射玻璃的方法操作简单、容易，成本低廉，同时适合于大面积和大规模玻璃腐蚀，因此引起了人们的广泛关注。国外的一些公司已经采用化学刻蚀法生产了用于太阳能热水器、装饰玻璃和玻璃温室等的减反增透玻璃，然而，利用这种方法生产减反增透玻璃的国内企业却很少，因此利用化学刻蚀法制备减反增透玻璃的研究具有重要的应用前景。

本文通过一步水热碱性无氟刻蚀，可同步处理玻璃的两面，而其他镀膜技术一次只能一面，并且反应过程简单，环保，生产成本低。利用碱性盐类试剂对钠钙硅平板玻璃表面进行化学刻蚀，通过盐类水解形成的 OH^- 进攻硅氧骨架—Si—O—Si—，破坏玻璃表面的结构网络，在玻璃表面形成纳米尺寸的孔状结构。当刻蚀达到一定程度时，一定波长的光在玻璃表面发生相消干涉，从而降低玻璃的反射率，提高透过率。结合扫描电镜观察玻璃的表面和断面形貌结构，分析玻璃表面多孔结构尺寸和断面膜层厚度与透过率和反应条件的关系。通过控制反应程度，可以获得具有不同透过率特性的玻璃产品，满足不同场合需求，最高透过率可达 97.53%。而且由于是直接对玻璃腐蚀形成的薄膜，薄膜与玻璃基体连续过渡，紧密结合，以玻璃本体的多孔结构代替传统的减反射膜层，膜层的结合强度较高，消除了层与层之间的界面，附着力更好[19]。与其他减反增透技术相比，此方法得到的产品具有更好的化学稳定性和耐候性能。

1 试验

1.1 膜层制备

碳酸钠（Na_2CO_3）、磷酸钠（Na_3PO_4）、焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7$）、乙醇（C_2H_6O）和丙酮（C_3H_6O）等分析纯试剂均购于西陇科学股份有限公司，所有试剂未经纯化直接使用。实验用水均为超纯水（18.2 MΩ/cm）。试验中所用玻璃为钠钙硅平板玻璃，约厚 3 mm，其各组分质量分数分别为：SiO_2 76.18%，CaO 8.53%，Na_2O 11.72%，MgO 3.00%，Al_2O_3 0.48%，Fe_2O_3 0.09%。

减反增透膜层制备步骤如下。1）玻璃预处理：将玻璃基片用超纯水、乙醇、丙酮体积比为 1∶1∶1 的混合溶液超声（KQ-250B 超声波清洗仪，昆山超声仪器有限公司）洗涤 15 min，以去除表面油污，然后用去离子水冲洗干净，氮气吹干备用。2）化学刻蚀

过程：将预处理过的玻璃基片放入装有 0.19 mol/L Na_2CO_3+0.02 mol/L $Na_4P_2O_7$+0.05 mol/L Na_3PO_4 溶液（此为固定刻蚀溶液）的聚四氟乙烯容器中，然后放入水浴恒温箱中，92 ℃加热反应 24 h，取出后用去离子水冲洗干净，然后烘干，得到减反增透玻璃。

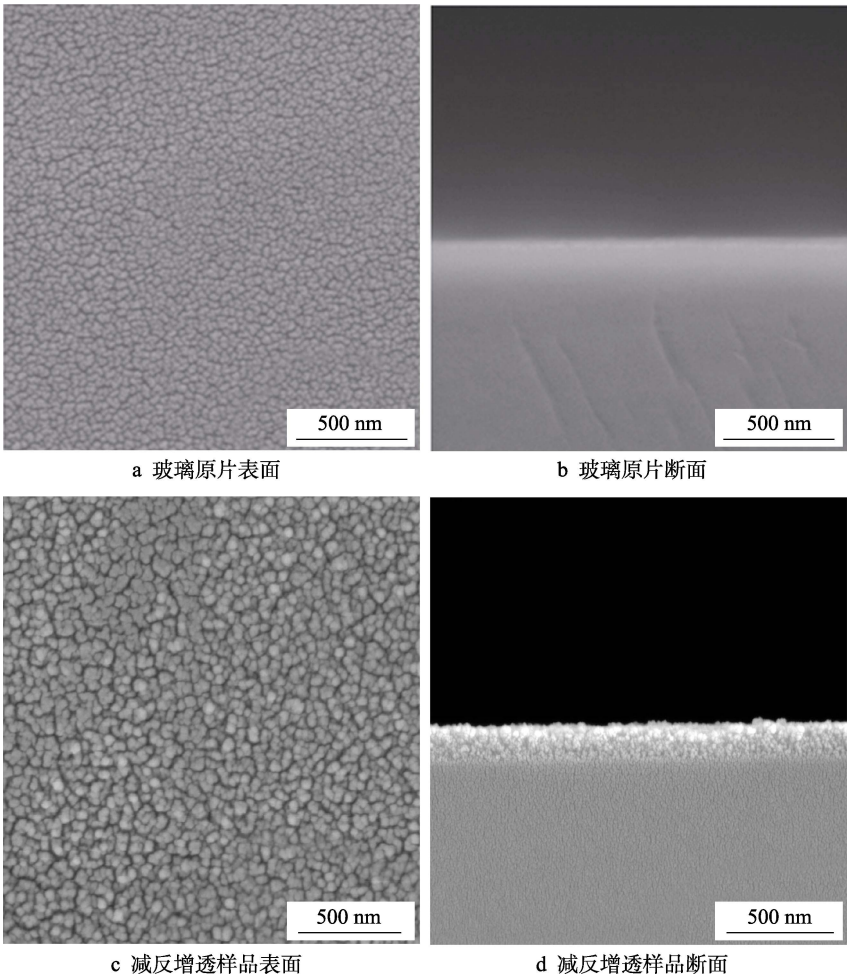
1.2　结构和性能表征

采用美国珀金埃尔默公司生产的 Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计测量刻蚀前后玻璃的透过率和反射率。为了保证测试结果的准确度，室温条件为 25 ℃，并且仪器预热半小时后再进行测试。系统地测试玻璃在刻蚀前后的透过率和反射率等光学性能，掌握其变化规律。用 SEM（捷克 TESCAN 公司的 MIRA 3 LMH 型肖特基场发射扫描电镜）对刻蚀的玻璃表面和断面进行形貌和结构表征。用 EDS（美国赛默飞世尔科技公司的 NS7 型 X 射线能谱仪）对刻蚀前后的玻璃进行半定量成分分析。

2　结果及分析

2.1　表面和断面形貌分析

图 1a 和图 1b 分别是刻蚀前玻璃的表面和断面形貌图，从图中可以看出，经刻蚀液处理前，玻璃表面和断面非常光滑平整。图 1c 和图 1d 是经过固定刻蚀溶液在 92 ℃侵蚀 24 h 后玻璃（平均透过率 97.53%）的表面和断面形貌图。通过对比可明显看出，经过刻蚀液处理后，玻璃表面形成了具有疏松结构的多孔减反增透膜层，缝状空隙宽度在 20~30 nm 左右，膜层厚度为 100~150 nm，多孔结构分布比较均匀。



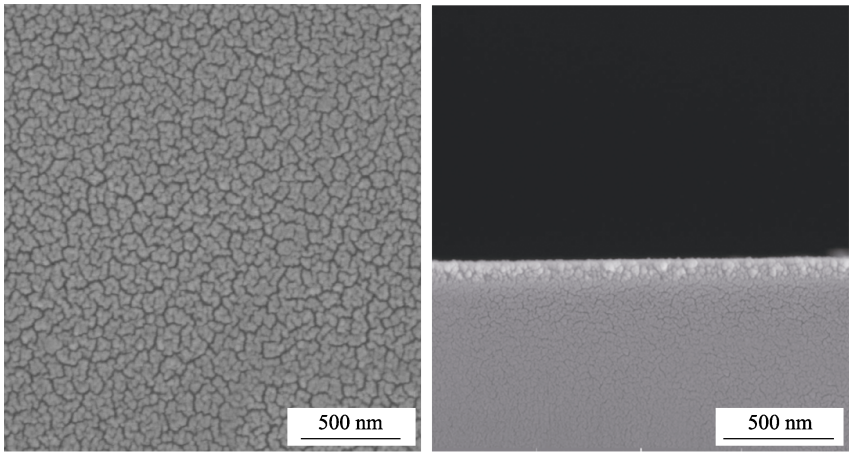
a 玻璃原片表面　　b 玻璃原片断面

c 减反增透样品表面　　d 减反增透样品断面

图 1　玻璃原片和减反增透玻璃样品 SEM 形貌图

Fig.1 SEM morphologies of original glass and anti-reflective glass: a) surface of original glass; b) cross-section of original glass; c) surface of anti-reflective glass; d) cross-section of anti-reflective glass

图 2a 和图 2b 是经过固定刻蚀溶液在 92 ℃侵蚀 20 h 后的玻璃（平均透过率 93.52%）表面和断面形貌图。可以看出，样品表面缝状空隙孔径较小，约为 10~20 nm，薄膜厚度约为 60~100 nm。由于缩短了反应时间，刻蚀液无法深入地进行刻蚀，薄膜的多孔结构形成不是十分明显。图 2c 和图 2d 是采用相同浓度刻蚀液，但反应时间较长（反应时间 28 h，平均透过率 95.29%）的样品表面和断面形貌图。可以看出，侵蚀时间过长，腐蚀过度的玻璃表面形成的缝状空隙尺寸在 30~40 nm，薄膜厚度增加为 300~400 nm，且



a 刻蚀20 h样品表面　b 刻蚀20 h样品断面

c 刻蚀28 h样品表面　d 刻蚀28 h样品断面

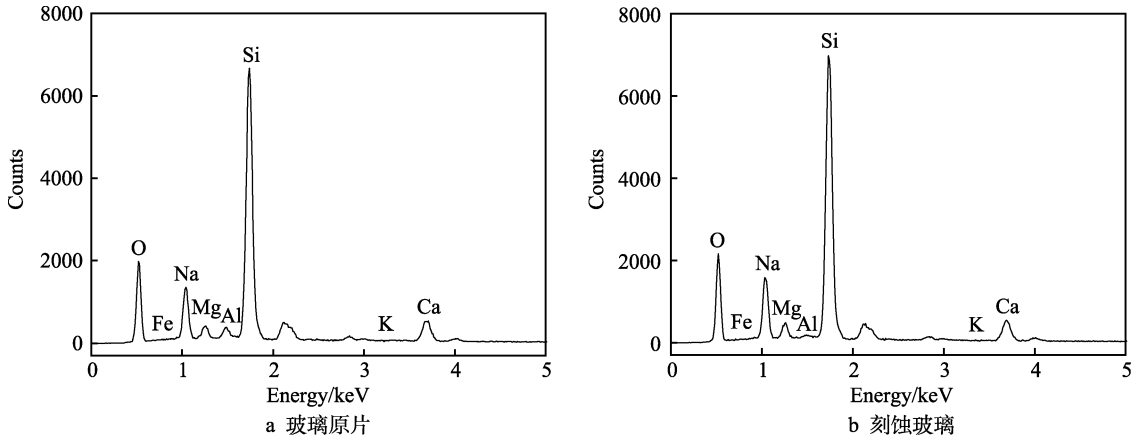
图 2　刻蚀时间为 20、28 h 的样品表面和断面形貌

Fig.2 Surface and section morphologies of the anti-reflective glass after etching for 20 and 28 hours: a) surface of sample after etching for 20 h; b) cross-section of sample after etching for 20 h; c) surface of sample after etching for 28 h; d) cross-section of sample after etching for 28 h

膜层结构较疏松。

2.2　EDS 成分分析

在扫描电镜观察的基础上，分别对刻蚀前后的玻璃做了 EDS 能谱分析测试，图 3 为玻璃受盐溶液侵蚀前后表面的 EDS 谱图。从谱图数据可以看出，刻蚀前后样品图谱非常接近，成分基本无变化，膜层成分与玻璃本体一致，说明刻蚀效果良好，刻蚀样品具有很好的化学稳定性。此方法为玻璃刻蚀产品的生产提供了行之有效的途径。



a 玻璃原片　b 刻蚀玻璃

图 3　刻蚀前后玻璃表面 EDS 图

Fig.3 EDS spectra of glass before and after etching: a) original glass; b) etched glass

2.3　耐酸性和耐候性测试

2.3.1　耐酸性实验

将刻蚀样品全部浸没于 1 mol/L 盐酸溶液(25 ℃) 中，放置 24 h 后取出样品，分别用去离子水和无水乙醇冲洗干净，并放置于 100 ℃的烘箱中半小时，取出冷却至室温，测量样品透过率。结果如表 1，可以看出，两片样品透过率下降值分别为 0.48%和 0.39%，均小于 0.5%，说明酸性溶液对刻蚀样品的影响很小，刻蚀效果良好，样品具有良好的耐酸性。

表 1　耐酸性试验前后玻璃样品的透过率
Tab.1 Transmittance of glass before and after acid-proof experiment

Samples	Transmittance/%		
	Before test	After test	Decline
1	96.69	96.21	0.48
2	96.73	96.34	0.39

2.3.2　耐候性测试

将透过率分别为 95.65%和 97.02%的刻蚀样品露天放置 6 个月，清洗后测量样品透过率，结果如表 2。可以看出，两片样品透过率下降值分别为 0.35%和 0.42%，均小于 0.5%，说明样品具有良好的耐候性，刻蚀效果良好。

表 2　耐候性试验前后玻璃样品的透过率
Tab.2 Transmittance of glass before and after weather ability experiment

Samples	Transmittance/%		
	Before test	After test	Decline
1	97.02	96.67	0.35
2	95.65	95.23	0.42

2.4　光学性能分析

对于减反增透膜层，其厚度和折射率是影响膜层透过率的两个重要因素。理想的单层减反射膜层厚度应该满足 $d=\lambda_0/4n$（λ_0 为入射光波长），折射率需满足 $n=(n_o\times n_s)^{0.5}$（n、n_0 和 n_s 分别表示膜层、空气和基底的折射率）[20-21]。在 380~780 nm 的可见光区，通常取 λ_0=555 nm（人眼敏感波长），空气折射率为 1，玻璃基底的折射率为 1.53，因此膜层折射率为 1.23，根据公式，多孔减反射膜层厚度应该为 113 nm 左右。

测量在 92 ℃、24 h 条件下制备的样品的透射和反射光谱。结果如图 4 所示。减反增透玻璃在 380~780 nm 波长范围内透过率较基底玻璃明显提高，平均透过率为 97.53%；在 510 nm 波长处，透过率最大，为 98.9%。反射率较基底玻璃明显下降，平均反射率为 2.01%，而玻璃原片的平均透过率为 90.50%，平均反射率为 7.97%。

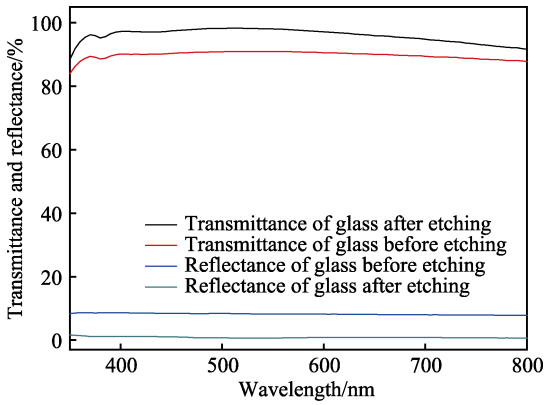


图 4　刻蚀前后玻璃的透过率和反射率
Fig.4 Transmittance and reflectance of glass before and after etching

对于化学刻蚀法制备减反增透玻璃已有较多文献报道。例如，孟祥曼等[22]使用 NaOH 刻蚀玻璃表面，最大透过率为 94.85%，比原始基片提高 4.78%；李彤等[23]通过 NaOH 刻蚀方法制备了最大透光率达 98.1%（537 nm）的玻璃表面；Xiong 等[17]通过使用 KOH 获得了平均透过率为 94.5%、最大透过率 97.7%（630 nm）的减反增透玻璃；Du 等[18]使用 NaOH 刻蚀玻璃表面，最大透过率为 98.5%（529 nm）。本文使用弱碱性盐溶液，通过减缓玻璃刻蚀速度，控制反应程度，获得了高透过率的玻璃表面。分别以刻蚀温度、刻蚀时间和刻蚀液浓度为研究变量，考察了不同刻蚀温度、刻蚀时间和刻蚀液浓度对玻璃膜层结构进而对透过率的影响。

2.4.1　刻蚀温度对透过率的影响

刻蚀时间为 24 h，分别在 85、90、92、94 ℃条件下，用 1.1 小节中的固定刻蚀溶液处理玻璃基片，清洗好后，用紫外可见分光光度计测试玻璃的透过率。通过改变刻蚀温度，得到不同透过率的刻蚀玻璃片，其透射光谱如图 5 所示。样品的透光率分别为 91.00%(85 ℃)、93.62%(90 ℃)、97.53%(92 ℃) 和 94.92%(94 ℃)。从图 5 和表 3 可以看出，在相

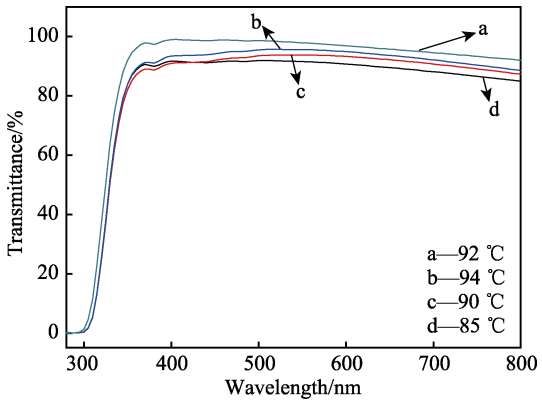


图 5　不同刻蚀温度对玻璃透过率的影响
Fig.5 Effect of different etching temperature on the glass transmittance, temperature

表 3　不同刻蚀温度样品的膜层厚度和透过率
Tab.3 Film thickness and transmittance of the anti-reflective glass for different etching temperature

Samples	Temperature/℃	Transmittance/%	Membrane thickness/nm
a	85	91.00	30
b	90	93.62	78
c	92	97.53	134
d	94	94.92	189

同浓度刻蚀液和刻蚀时间下，样品透过率随着温度的升高而先增大后降低，膜层厚度逐渐增加。

碱性溶液对玻璃的侵蚀是通过 OH^-破坏硅氧骨架—Si—O—Si—而产生—Si—O—群，从而使 SiO_2 溶解在溶液之中。—Si—O—Si—是极性的，Si 原子上的增量正电荷对于亲核剂 OH^-的侵蚀具有敏感性。在侵蚀过程中，玻璃表面首先吸附大量阳离子，进而吸附溶液中水解形成的 OH^-，增加玻璃表面 OH^-浓度，进而利用 OH^-攻击破坏玻璃表面的硅氧键，形成纳米尺寸的孔状结构。

低温时，玻璃处理前后透过率变化不大，说明低温不能提供足够的能量使 Si—O 键断裂。温度升高，使得反应液中水解形成的 OH^-更容易对玻璃网络体中的 Si—O 键进行亲核进攻，使 Si—O 键断裂，形成具有一定缝状空隙的纳米膜层结构，入射光在传递过程中实现相消干涉，达到减反增透的目的。但是温度过高容易导致腐蚀过度，玻璃表面缝状空隙尺寸增大、膜层结构疏松且厚度增加，膜层厚度不能满足单层减反增透膜条件，透过率增益减小。

2.4.2　刻蚀时间对透过率的影响

刻蚀温度为 92 ℃，用 1.1 小节中的固定刻蚀溶液分别处理玻璃基片 16、20、24、28 h，清洗后用紫外分光光度计测试玻璃的透过率。经不同时间刻蚀后，所得玻璃片的透射光谱如图 6 所示。刻蚀后的样品透光率总体趋势为随刻蚀时间增加而先增大后减小，出现一最大值，分别为 91.33%（16 h）、93.51%（20 h）、97.53%（24 h）、94.63%（28 h）。其中，刻蚀时间为 24 h 时，平均透过率最高，为 97.53%；刻蚀时间为 16 h 时，透过率变化较小。随着刻蚀时间的增加，玻璃表面缝状空隙和断面膜层厚度逐渐增大，透过率增加。继续增加反应时间，膜层厚度增大，不能满足单层减反增透膜条件，透过率降低。因此，最佳刻蚀时间为 24 h。其膜层厚度情况如表 4 所示。

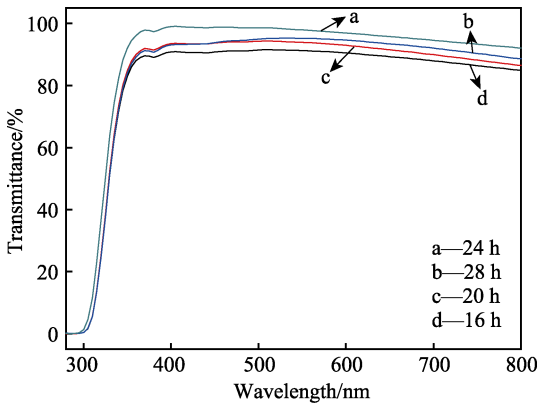


图 6　不同刻蚀时间对玻璃透过率的影响
Fig.6 Effect of different etching time on the glass transmittance

表 4　不同刻蚀时间样品膜层厚度和透过率
Tab.4 Film thickness and transmittance of the anti-reflective glass for the different etching time

Samples	Time/h	Transmittance/%	Membrane thickness/nm
a	16	91.33	23
b	20	93.51	67
c	24	97.53	134
d	28	94.63	247

2.4.3　刻蚀液浓度对透过率的影响

固定刻蚀温度为 92 ℃、刻蚀时间为 24 h，利用单因素实验，即分别控制碳酸钠、焦磷酸钠和磷酸钠的浓度，研究刻蚀液中各组分浓度对透过率的影响，从而确定刻蚀液各成分的最佳浓度。

固定刻蚀温度为 92 ℃，刻蚀时间为 24 h，Na_3PO_4 浓度为 0.05 mol/L，$Na_4P_2O_7$ 浓度为 0.02 mol/L，改变碳酸钠浓度为 0.13、0.16、0.19、0.22 mol/L，测试样品的透过率，结果如表 5 所示。随着碳酸钠浓度的增加，透过率先增大后减小，浓度为 0.19 mol/L 时透过率最大。碳酸钠通过水解形成 OH^-，对玻璃网络中的硅氧键进行亲核进攻，随着碳酸钠浓度的增加，水解形成的 OH^-浓度增加，侵蚀层的深度增加。

表 5　碳酸钠浓度对膜层厚度和透过率的影响
Tab.5 Effect of concentration of Na_2CO_3 on film thickness and transmittance

Samples	Na_2CO_3/(mol·L^{-1})	Transmittance/%	Membrane thickness/nm
a	0.13	92.15	78
b	0.16	94.69	95
c	0.19	97.53	134
d	0.22	95.78	209

固定刻蚀温度为 92 ℃，刻蚀时间为 24 h，Na_2CO_3 浓度为 0.19 mol/L，$Na_4P_2O_7$ 浓度为 0.02 mol/L，改变磷酸钠浓度为 0.01、0.03、0.05、0.07 mol/L，测试样品的透过率。磷酸钠通过水解形成 OH^-和 PO_4^{3-}，对玻璃网络中的硅氧键进行亲核进攻。如表 6 所示，随着磷酸钠浓度的增加，透过率先增大后减小，浓度为 0.05 mol/L 时透过率最大。

表 6　磷酸钠浓度对膜层厚度和透过率的影响
Tab.6 Effect of concentration of Na3PO4 on film thickness and transmittance

Samples	Na_3PO_4/(mol·L^{-1})	Transmittance/%	Membrane thickness/nm
a	0.01	93.34	76
b	0.03	95.33	102
c	0.05	97.53	134
d	0.07	94.79	259

固定刻蚀温度为 92 ℃，刻蚀时间为 24 h，Na_2CO_3浓度为 0.19 mol/L，Na_3PO_4浓度为 0.05 mol/L，改变焦磷酸钠浓度为 0.01、0.015、0.02、0.025 mol/L，测试样品的透过率，结果如表 7 所示。焦磷酸钠浓度为 0.02 mol/L 时，透过率最大。

表 7　焦磷酸钠浓度对膜层厚度和透过率的影响
Tab.7 Effect of concentration of $Na_4P_2O_7$ on film thickness and transmittance of the anti-reflective glass

Samples	$Na_4P_2O_7$/(mol·L^{-1})	Transmittance/%	Membrane thickness/nm
a	0.01	91.69	64
b	0.015	94.34	97
c	0.02	97.53	134
d	0.025	95.43	191

由以上实验可知，刻蚀液为 0.19 mol/L Na_2CO_3+0.02 mol/L $Na_4P_2O_7$+0.05 mol/L Na_3PO_4时，刻蚀效果最佳，透过率最大。

固定刻蚀温度为 92 ℃，刻蚀时间为 24 h，Na_2CO_3浓度为 0.19 mol/L，Na_3PO_4浓度为 0.05 mol/L，改变焦磷酸钠浓度为 0.01、0.015、0.02、0.025 mol/L，测试样品的透过率，结果如表 7 所示。焦磷酸钠浓度为 0.02 mol/L 时，透过率最大。

由以上实验可知，刻蚀液为 0.19 mol/L Na_2CO_3+0.02 mol/L $Na_4P_2O_7$+0.05 mol/L Na_3PO_4时，刻蚀效果最佳，透过率最大。

2.5　XPS 分析

通过 X-射线光电子能谱图（XPS）对原片玻璃和刻蚀玻璃进行表征，图 7 为样品表面全谱数据图，从图中可以发现，样品表面有明显的 O、Na、Si 信号。再对样品中的 O 元素进行高分辨 XPS 扫描，将其分解为桥氧（O_b）和非桥氧（O_{nb}），得到其元素特征谱图如图 8 所示。刻蚀前后样品中桥氧和非桥氧相对比例如表 8 所示。刻蚀后，桥氧的比例减少，非桥氧增加，表明刻蚀时玻璃结构受到破坏，产生了断键。

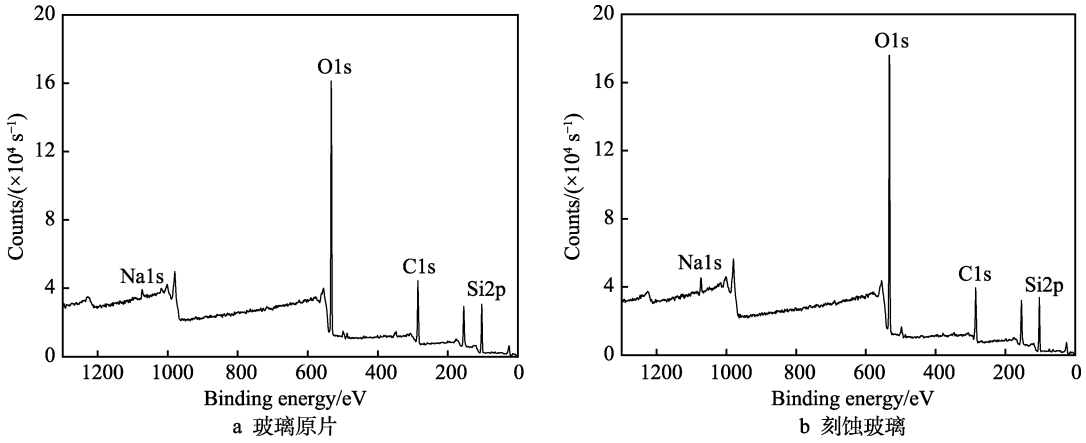


图 7　刻蚀前后玻璃表面的全谱数据
Fig.7 Full spectrum data of glass before and after etching: a) original glass; b) eched glass

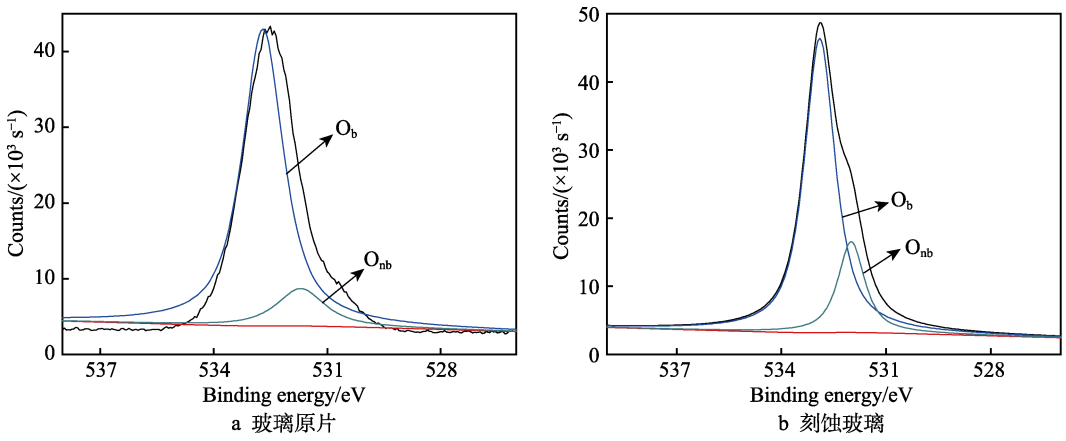


图 8　刻蚀前后玻璃表面的氧元素特征峰
Fig.8 Characteristic peaks of surface oxygen elements of glass before and after etching: a) original glass; b) eched glass

表 8 刻蚀前后玻璃的桥氧、非桥氧相对原子含量
Tab.8 Percentage of O_b and O_{nb} before and after etching

Samples	O_b	O_{nb}
a	87.3%	12.7%
b	79.1%	20.9%

3 结论

1）利用碱性盐溶液对玻璃表面进行化学刻蚀，玻璃表面的结构网络断裂，形成纳米多孔减反增透结构层，孔隙均匀，成分和玻璃本体一致。相对于其他玻璃减反射技术，产品具有更高的硬度、更好的化学稳定性和耐候性能。

2）通过优化实验方案，调节刻蚀液浓度、刻蚀时间和刻蚀温度，调控纳米多孔结构的孔径分布和断面膜层厚度，可以调整玻璃的刻蚀效果，得到不同透过率特性的玻璃产品，满足不同场合的需求，最高透过率可达到 97.53%。

3）通过一步水热碱性无氟刻蚀，可同步处理玻璃的两面（其他镀膜技术一次只能一面），反应过程简单，环保，生产成本低。

参考文献：

[1] 季杰, 于志, 孙炜, 等. 多种太阳能技术与建筑一体化的应用研究[J]. 太阳能学报, 2016, 37(2): 489-493.
JI Jie, YU Zhi, SUN Wei, et al. Study of multiple solar technologies integrated with building[J]. Acta energlae solaris sinica, 2016, 37(2): 489-493.

[2] 梁俊强. 中国太阳能建筑应用行业现状与趋势[J]. 建筑节能, 2013, 41(4): 34-36.
LIANG Jun-qiang. Status and trends of the solar building industry[J]. Building energy efficiency, 2013, 41(4): 34-36.

[3] 王聪, 代蓓蓓, 于佳玉, 等. 太阳能光电、光热转换材料的研究现状与进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1555-1568.
WANG Cong, DAI Bei-bei, YU Jia-yu, et al. Recent development and advance of solar photovoltaic materials and photothermal conversion materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(11): 1555-1568.

[4] 赵玉文. 太阳能利用的的发展概况和未来趋势[J]. 中国电力, 2003, 36(9): 63-69.
ZHAO Yu-wen. Development status and prospect of solar energy application technology[J]. Electric power, 2003, 36(9): 63-69.

[5] 杨扬, 钱学君. 减反射玻璃的制备方法及发展趋势[J]. 建材世界, 2016, 37(2): 63-69.
YANG Yang, QIAN Xue-jun. Preparation methods and development trend of anti reflection glass[J]. The world of building materials, 2016, 37(2): 63-69.

[6] 杨公夏, 杨旭东. 不舒适眩光与不舒适眩光评价[J]. 照明工程学报, 2006, 17(3): 9-12.
YANG Gong-xia, YANG Xu-dong. Discomfort glare and discomfort glare rating[J]. China illuminating engineering journal, 2006, 17(3): 9-12.

[7] 刘琦. 城市的“光污染”问题及对策[J]. 山东建筑工程学院学报, 2003, 18(3): 43-51.
LIU Qi. Questions and countermeasures of light pollution in cities[J]. Journal of Shandong University of Architecture and Engineering, 2003, 18(3): 43-51.

[8] 黄光伟, 田维坚, 卜江萍. 超宽带增透膜新的设计法[J]. 光子学报, 2007, 36(9): 1694-1696.
HUANG Guang-wei, TIAN Wei-jian, BU Jiang-ping. New design of super wide bandwidth antireflection film[J]. Acta photonica sinica, 2007, 36(9): 1694-1696.

[9] 张霄, 杭凌侠. PECVD 技术制备光学减反射膜工艺探索[J]. 光学技术, 2011, 37(1): 97-100.
ZHANG Xiao, HANG Ling-xia. Preparation of anti-reflection films by PECVD technology[J]. Optical technique, 2011, 37(1): 97-100.

[10] XI J Q, SCHUBERT M F, KIM J K, et al. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of fresnel reflection[J]. Nature photonics, 2007, 1(3): 176-179.

[11] WORSCH C, RŸSSEL C. Effect of substrate temperature during combustion chemical vapour deposition on the formation of silica films[J]. Thin solid films, 2010, 518(17): 4798-4803.

[12] PODSIADLO P, SUI L, ELKASABI Y, et al. Layer-by-layer assembly films of cellulose nanowires with antireflective properties[J]. Langmuir, 2007, 23(15): 7901-7906.

[13] FAUSTINI M, NICOLE L, BOISSIRE C, et al. Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells[J]. Chem mater, 2010, 22 (15): 4406-4413.

[14] LAUMA A, QUERE D. Superhydrophobic states[J]. Nature materials, 2003, 2(7): 457-460.

[15] FENG L, ZHU D, LI S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. Advanced materials, 2002, 14(24): 1857-1860.

[16] LIU X M, HE J H. One-step hydrothermal creation of hierarchical microstructures toward superhydrophilic and superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11822-11826.

[17] XIONG J J, DAS S N, KAR J P, et al. A multifunctional nanoporous layer created on glass through a simple alkali corrosion process[J]. J mater chem, 2010, 20: 10246-10252.

[18] DU X, HE J H. Structurally colored surfaces with antireflective, self-cleaning, and antifogging properties[J]. J colloid interface sci, 2012, 381: 189-197.

[19] 李真一. 梯度折射率减反射光伏玻璃的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
LI Zhen-yi. Research on antireflection photovoltaic glass with gradient refractive indexes[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.

[20] YOLDAS B E. Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces[J]. Appl opt, 1980, 19: 1425-1429.

[21] HATTORI H. Anti-reflection surface with particle coating deposited by electrostatic attraction[J]. Adv mater, 2001, 13: 51-54.

[22] 孟祥曼, 王亮, 陈宇, 等. 氢氧化钠溶液对硼硅酸盐玻璃光学和润湿性能的影响[J]. 北京工业大学学报, 2015, 41(12): 1911-1914.
MENG Xiang-man, WANG Liang, CHEN Yu, et al. Influence of sodium hydroxide solution on the optical and wetting properties of borate silicate glasses[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2015, 41(12): 1911-1914.

[23] 李彤, 贺军辉. 刻蚀法制备具有减反增透和超疏水性质的玻璃表面[J]. 科学通报, 2014, 59(8): 715-721.
LI Tong, HE Jun-hui. Preparation of antireflective superhydrophobic glass surfaces via etching method[J]. Chinese science bulletin, 2014, 59(8): 715-721.