SiO_2 空心球闭孔减反膜的制备及性能研究

段婷婷[1]，牛玉超[1]，高英[1]，杜勇[2]，姜言森[3]，任现坤[3]

（1.山东建筑大学 材料科学与工程学院，济南 250101；2.山东力诺瑞特新能源有限公司，济南 250103；3.山东力诺光伏高科技有限公司，济南 250103）

摘 要：目的 在获得光伏/光热用 SiO_2 减反膜高透过率的同时，提高其抗划伤性能和耐候性。**方法** 以聚丙烯酸（PAA, M_w~3000）为模板制备具有核壳结构的 SiO_2，离心水洗去除 PAA 模板，形成 SiO_2 空心球，接着将空心球分散于无水乙醇中形成溶胶，然后将该溶胶与酸催化溶胶混合，形成复合溶胶，最后经浸渍提拉成膜、烧结后，在载玻片上制得 SiO_2 空心球闭孔减反膜。用透射电子显微镜（TEM）和扫描电子显微镜（SEM）分别表征了空心球的微观结构和减反膜的表面形貌，利用紫外-可见分光光度计测试了减反膜的透过率，采用铅笔硬度测试和耐湿热测试（HAST）试验，分别检测了减反膜的抗划伤性能和耐候性。**结果** TEM 测试结果显示，制备的 SiO_2 空心球结构完整，壁厚均匀。SEM 图显示减反膜表面平坦。当 SiO_2 空心球溶胶与酸催化溶胶的用量比例为 9∶1 时，减反膜透过率的峰值为 98.1%，抗划伤硬度为 5 H，经 HAST 试验后，其透过率为初始值的 98.1%。**结论** 用离心水洗法去除 PAA 模板制备的空心球比烧结去除模板法的空心占比高，与酸催化溶胶混合后制得的 SiO_2 空心球减反膜空隙率高、折射率低，从而其透过率得到提高。同时，减反膜闭孔结构使其表面致密平整，比开孔结构减反膜具有更高的抗划伤性能和耐候性，在户外太阳能光伏/光热玻璃表面减反方面具有重要的应用价值。

关键词： 溶胶-凝胶法；PAA 模板；离心水洗；SiO_2 空心球；复合溶胶；闭孔减反膜

中图分类号： TQ171 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2018)11-0073-07

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.011

Preparation and Properties of Hollow Silica Close Pores Antireflection Coatings

DUAN Ting-ting[1], NIU Yu-chao[1], GAO Ying[1], DU Yong[2], JIANG Yan-sen[3], REN Xian-kun[3]

(1.School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2.Shandong Linuo-Paradigma Co., Ltd, Jinan 250103, China; 3.Shandong Linuo-Photovoltaic High-tech Co., Ltd, Jinan 250103, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the transmittance, scratch resistance and weatherability of SiO_2 antireflection coatings used in photovoltaic/optothermal field. The SiO_2 with core-shell structure was prepared with polyacrylic acid (PAA, M_w ~ 3000) as template. PAA template was removed by centrifugation washing to form SiO_2 hollow spheres. The hollow spheres were dis-

收稿日期：2018-05-23；修订日期：2018-06-29

Received： 2018-05-23；**Revised：** 2018-06-29

基金项目： 山东省引进国外智力项目（L37002013098）；济南市高校院所自主创新计划项目（201303067）

Fund： The Introduction of Foreign Intellectual Projects of Shandong Province (L37002013098) and the Independent Innovation Projects of Jinan University and Institute (201303067)

作者简介： 段婷婷（1994—），女，硕士，主要研究方向为材料表面技术。

Biography： DUAN Ting-ting (1994—), Female, Master, Research focus: materials surface technology.

通讯作者： 牛玉超（1959—），男，博士，教授，主要从事材料表面技术等方面的研究。邮箱：niuyuchao@sdjzu.edu.cn

Corresponding author： NIU Yu-chao (1959—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material surface technology. E-mail: niuyuchao@sdjzu.edu.cn

persed in ethanol to form a sol. Then the sol was mixed with the acid-catalyzed sol to form a composite sol. Finally, the SiO_2 hollow sphere antireflection coating was prepared on the slide glass dipping, filming and sintering. The microstructure of the hollow spheres and the surface morphology of the antireflection coatings were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) respectively. The transmittance of the antireflection coatings was measured by anultroviolet-visible spectrophotometer. The scratch resistance and weatherability of the antireflection coatings were measured through the pencil hardness test and the moisture-heat resistance test (HAST) respectively. TEM measurements showed that the prepared hollow SiO_2 hollow spheres had a complete structure with uniform wall thickness. SEM images showed that the antireflection coatings were flat and smooth. When the ratio of SiO_2 hollow sphere sol to acid catalyzed sol was 9:1, the peak value of antireflection coating transmittance was 98.1%, the scratch resistance hardness was 5 H, and the attenuation rate of transmittance became 98.1% of the initial value after HAST test. Therefore, hollow spheres prepared by centrifugal washing to remove PAA templates have a higher void ratio than that prepared by the sintering template removal method. The SiO_2 hollow spheres antireflection coatings prepared by being mixed with acid-catalyzed sol have high porosity, low refractive index and improved antireflection coatings transmittance. At the same time, the closed pore structure makes antireflective coating flat and smooth, and such a coating has better scratch resistance and weatherability than the coatings with open-cell structure. It has an important application value in the outdoor solar photovoltaic/optothermal antireflection.

KEY WORDS: sol-gel method; PAA template; centrifugal washing; hollow silica sphere; composite sol; close pores antireflection coatingss

减反膜在太阳能高效利用方面具有重要作用。由于太阳能光伏/光热器件一般在户外使用，其减反膜既要具有高透过率，也要满足抗划伤和耐候性等要求。因此，综合性能高的光伏/光热用减反膜一直是业界研究的热点。近期，荷兰帝斯曼（DSM）开发出的核壳结构闭孔减反膜不仅具有高的透过率，且其闭孔结构、连续平滑的表面能明显提高抗划伤、抗粘污、防潮性[1]，成为户外使用的新一代光伏/光热用减反膜。

核壳结构闭孔减反膜的制备途径之一是采用含核壳结构的溶胶形成空心球减反膜[2]。制备核壳结构可采用模板法[3]，其中聚丙烯酸（PAA）是广泛使用的模板之一。目前常采用烧结法去除 PAA 得到空心球减反膜[4-5]，但当烧结温度为 450 ℃时，空心球内会有 30%左右的 PAA 残留，空心占比不高；在 550 ℃左右时，PAA 才能被完全去除，但此时过高的温度会使空心球塌陷，严重影响减反效果[6]。有报道称利用 PAA 的水溶性，采用离心水洗的方法去除 PAA，可得到无 PAA 残留、壳体不塌陷的空心球[7]。然而，用空心球溶胶制备出的薄膜与基体间的结合力较差，不适合在户外使用，而酸催化溶胶制备的薄膜附着力好，耐候性强，但减反效果却并不理想。所以使用离心水洗去除 PAA 来获得 SiO_2 空心球，再与 SiO_2 酸溶胶混合形成复合溶胶，就有望制备出可在户外使用的 SiO_2 空心球闭孔减反膜。

本文先以 PAA 为模板制备 SiO_2 核壳结构，然后用离心水洗去除 PAA 模板，形成 SiO_2 空心球，空心球分散于乙醇中形成溶胶，再与酸催化溶胶混合，形成复合溶胶。经浸渍提拉制膜、烧结，最终制得了高透过率、抗划伤和耐候性强的减反射膜。

1 试验

1.1 材料

本实验采用的载玻片材料为盐城市信泰医疗器械生产的飞船牌载玻片，规格为 25.4 mm×76.2 mm，其余材料见表 1。

表 1 实验材料
Tab.1 Experimental materials

Experimental supplies	Molecular formula	Purity/%	Stem from
Anhydrous ethanol (EtOH)	C_2H_5OH	99.7	FuYu fine chemical reagent
Tetraethylorthosilicate (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	⩾98.6	Sinopharm chemical reagent
Poly (acrylic acid) (PAA M_w~3000)	$[C_3H_4O_2]_n$	50	Ourchem
Ammonium hydroxide	$NH_3·H_2O$	25~28	Tieta
Hydrochloric acid	HCl	36~38	Tieta
Deionized water	H_2O	100	Self made

1.2　SiO_2溶胶的制备

1.2.1　SiO_2空心球溶胶的制备

以无水乙醇、氨水、TEOS、PAA、去离子水为原料配制纳米SiO_2空心球碱溶胶。用胶头滴管将PAA滴入一定量的氨水中，混合搅拌 15 min 后，滴入一定量的无水乙醇中，强力磁力搅拌 1 h，再向该溶液里滴加一定量的 TEOS，此后每隔 1 h 滴加 1 次，共 5 次。而后继续搅拌 3 h，室温静置陈化两天。通过离心（12 000 r/min、10 min）将空心球从溶液中分离出来，超声分散 30 min 于 120 mL 去离子水中（称为离心水洗），共 3 次。而后离心分离，超声分散于 120 mL 无水乙醇中 50 min，共 2 次。最终，将空心球超声波分散在一定量的无水乙醇中，形成 SiO_2 空心球（以下简称空心球）溶胶。

1.2.2　酸催化溶胶的制备

A 组溶液：正硅酸乙酯（TEOS）和无水乙醇。B 组溶液：无水乙醇、去离子水和盐酸。将 A、B 两组分别搅拌 20 min。在搅拌条件下，将 B 组溶液缓慢滴入到 A 组溶液中，继续搅拌 30 min。静置陈化 5 天。

1.2.3　复合溶胶的制备

将空心球溶胶滴入不同量的酸催化溶胶中，磁力搅拌 30 min，形成复合溶胶，再超声波分散 30 min。

1.3　减反膜的制备

将载玻片用清洁剂清洗两次，然后用去离子水和无水乙醇超声波清洗各 10 min。使用浸渍提拉镀膜机以一定速度将载玻片从溶胶中提拉出来，形成膜层。以 10 ℃/mim 升温速率、450 ℃保温温度和 30 min 保温时间对膜层进行烧结，最终获得减反膜试样。

空心球及空心球减反膜制备流程如图 1 所示。

1.4　表征及检测

使用透射电子显微镜（TEM, JEOL JEM-2100）观察空心球的形态。将空心球溶胶在无水乙醇中稀释 15 min，然后将稀释后的溶胶加入超薄碳膜中，在 120 ℃的空气中干燥 10 min，在 200 kV 加速电压下观察空心球。

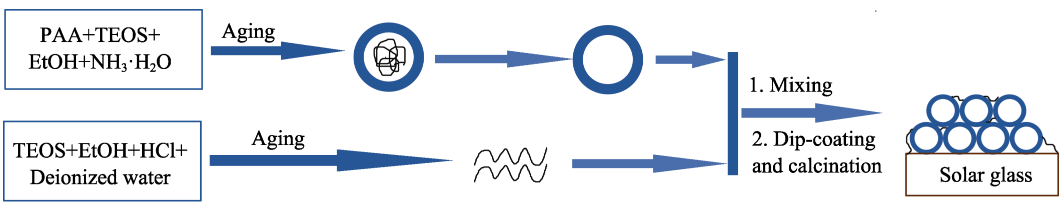


图 1　空心球减反膜制备流程图

Fig.1 Schematic representation of the preparation process of hollow silica AR coatings

使用扫描电子显微镜（SEM, SNE-4500M）观察减反膜的表面。为获取减反膜表面真实的微观形貌，在使用 SEM 表征之前，表面样品不做沉积金属预处理。样品的透过率用紫外-分光光度计（723 PCS）测量。

使用铅笔硬度测试评价减反膜的力学性能[8]。铅笔与减反膜之间的角度为 45°，以 1 mm/s 的速度推动。与最硬的铅笔相对应的硬度可代表减反膜的力学性能。在本文中，使用 1、2、3、4、5、6H 不同硬度的铅笔。其中，6H 硬度最大。

使用耐湿热试验测试减反膜的耐候性。根据国际电工委员会（IEC）的测试协议 IEC61215 的要求[9]，减反膜要在 85 ℃、相对湿度 85%的环境里放置 1000 h 而不失效。由于 1000 h 的实验时间过长，所以本实验进行了耐湿热试验测试（HAST, 121 ℃和 97%相对湿度）的等效试验[10]，试验时间为 10 h。

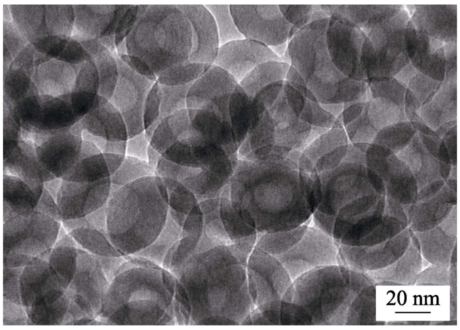
2　结果及分析

2.1　空心球及其减反膜形貌分析

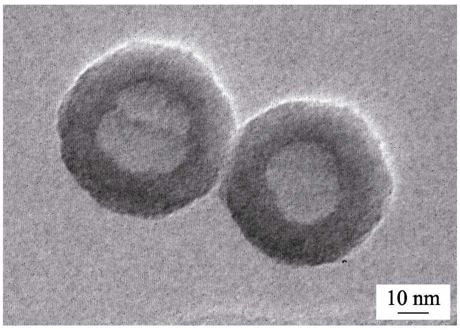
使用离心法所制备出的空心球的形貌如图 2 所示。从图 2a 可看出，实验得到的是完整的空心球结构，且大小分布均匀。TEOS 作为整个实验的硅源，其用量的多少影响着空心球的壁厚[11]，壁厚越小，空心占比（空心体积/空心球的总体积）越大，理论上制备的空心球减反膜减反性能越好，但空心球抗破碎能力降低，以致于在后续的制备环节中，会使整体的空心占比减小，导致减反膜性能变差。空心球的模板为 PAA，因此，可以控制 PAA 与无水乙醇的比例来确定 PAA 核的尺寸，最终确定空心球的粒径。图 2b 中空心球的内径和外径分别约为 34 nm 和 60 nm，壳层厚度约为 13 nm。

图 3 为添加酸溶胶前后减反膜的表面 SEM 图像。在加入酸催化溶胶之前（9：0），减反膜表面较为粗糙，如图 3a 所示。而加入酸催化溶胶后（9：1），空心球分布均匀，且因为酸催化溶胶的加入，空心球间的空隙被填充，减反膜表面变得光滑，如图 3b 所示。酸催化溶胶的黏度对空心球间空隙的填充和减反膜表面的光滑性有着明显的影响[12]。黏度越大，空隙填充越差，而黏度过低时，溶胶尽管能渗透到膜层内部，但在表面空心球间的较大空隙处，由于溶胶黏度太低会导致凹陷，使得空心球之间实际联结和填充不好、

膜表面粗糙，最终导致薄膜的抗划伤性能降低。因此，使用合适黏度和固含量的酸催化溶胶非常必要。本文使用的酸催化溶胶配方如表 2 所示。



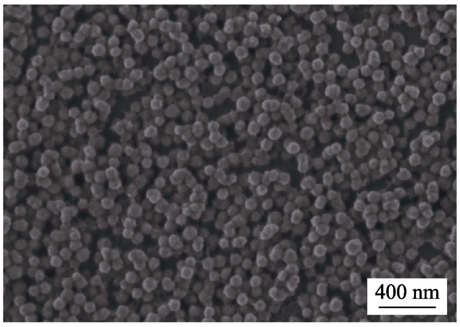
a 低放大倍数



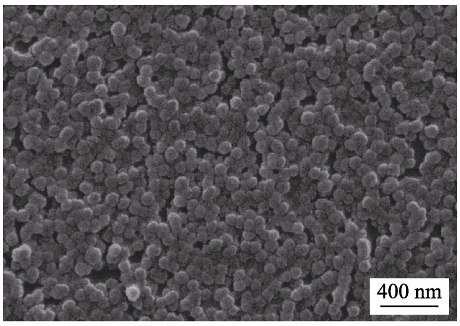
b 高放大倍数

图 2 空心球的 TEM 图像

Fig.2 TEM image of hollow silica spheres: a) low magnification; b) high magnification



a 未加酸催化溶胶



b 酸催化溶胶(9∶1)

图 3 添加酸溶胶前后减反膜的表面 SEM 图像

Fig.3 SEM images for surface morphology of AR coatings before and after acid-catalyzed silica sols are added: a) catalyzed sol without acid addition; b) acid catalyzed sol 9∶1

表 2 酸催化溶胶配方

Tab.2 Formula of acid-catalyzed silica sols

A group		B group	
Experimental supplies	Amount/mL	Experimental supplies	Amount/mL
EtOH	10.00	EtOH	10.00
TEOS	5.00	HCl	0.02
		Deionized water	2.00

2.2 空心球各制备成分对空心球的形成及其减反膜性能的影响

各成分含量对空心球形成及结构形貌有着明显影响。增加氨水的用量，空心球溶胶中正电荷增加，PAA 整体显正电性，与 TEOS 水解生成的 SiO_2 电性相反[13]，所以 PAA 更易被包覆，空心球成球率提高，减反膜透过率提高（见图 4 中曲线 b—c）。但是，过量的氨水会使聚集的 PAA 链打开，导致形成的空心球的核壳结构大小不一（如图 5a 所示），从而形成的空心球结构不均匀，这势必会影响减反膜透过率（见图 4 中曲线 c—e）。

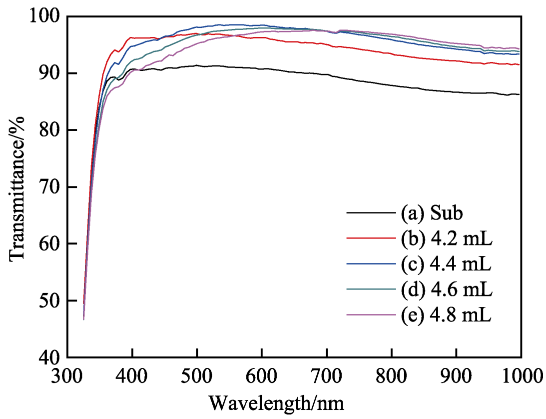
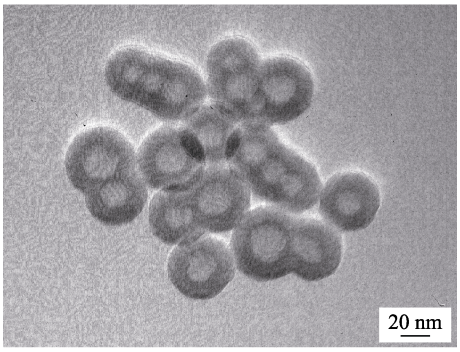


图 4 氨水含量对减反膜透过率的影响

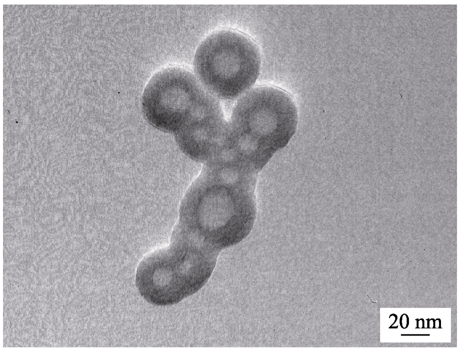
Fig.4 Influence of different ammonia contents on the transmittance of AR coatings

图 6a 为 PAA 含量对透过率的影响。PAA 生成空心球的核，增加 PAA 的用量，空心球的数量增多，透过率提高（见图 6a 中曲线 b—c）。但当 PAA 用量过多时，PAA 链会相互缠绕并形成多个小的网状结构，使形成的 PAA 核心粒径变小[14]，导致生成小粒径的空心球，且空心球易团聚，从而空隙率降低，使透过率下降（如图 5b 所示）。

图 6b 为 TEOS 含量对透过率的影响。增加 TEOS 的用量，空心球的球壁厚度增加，离心及超声分散时破碎率低，所以透过率提高（见图 6b 中曲线 b—c）。但 TEOS 用量超过一定量时，空心球壁变得粗糙，多余的 TEOS 自身成球[15]，影响减反效果（见图 6b 中曲线 c—d）。经过优化，得到的优化配方见表 3，此配方所制得的空心球溶胶的最高透过率为 98.5%，如图 6b 的曲线 c 所示。

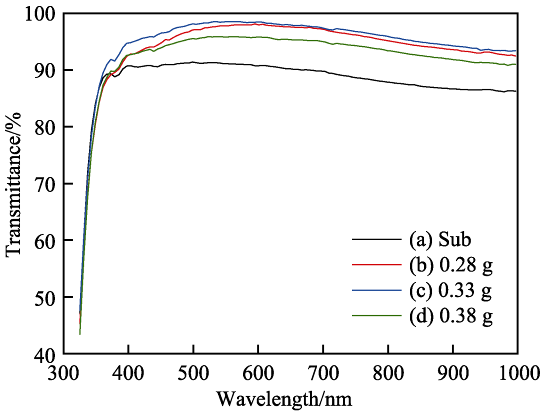


a 氨水过量

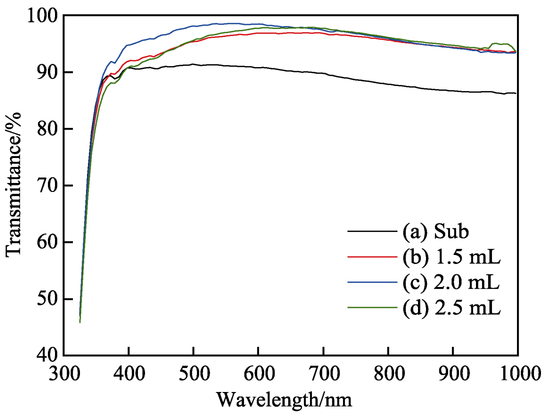


b PAA过量

图 5　过量氨水和 PAA 时形成的空心球的形貌
Fig.5 Morphology of hollow spheres by excessive ammonia and PAA: a) overdosage of ammonia; b) overdosage of PAA



a PAA



b TEOS

图 6　PAA 和 TEOS 含量对减反膜透过率的影响
Fig.6 Influence of different contents of PAA and TEOS on the transmittance of AR coatings

表 3　制备空心球优化配方
Tab.3 Optimization formula to prepare hollow spheres

Experimental supplies	Amount
EtOH/mL	100.0
PAA_{3000}/g	0.33
$NH_3 \cdot H_2O$/mL	4.4
TEOS/mL	2.0

2.3　复合溶胶中空心球含量对减反膜光学性能的影响

空心球溶胶减反膜中各空心球之间呈点状接触，结合力为范德华力，结合力较小，且薄膜表面形貌为较稀松的多孔结构，易从载玻片脱落。因此，空心球溶胶虽然具有较高的透过率，但其与载玻片间的结合力很差。而酸催化溶胶所制成的减反膜与载玻片间以Si—O—Si 化学键的形式相结合[16]，粘附力较强。为了利用空心球溶胶的高透过率和酸催化溶胶的高结合力，可将两种溶胶混合来制备复合溶胶，进而得到同时具有高透过率和足够结合力的减反膜。

图 7 显示了不同配比的酸碱复合溶胶制备出的减反膜透光率的对比。当空心球溶胶：酸催化溶胶比例为 9∶0 时（曲线 b），最高透过率 T_{max}=98.5%；比例为 9∶1 时（曲线 c），最高透过率 T_{max}=98.1%；比例为 9∶2 时（曲线 d），最高透过率 T_{max}=97.3%；比例为 9∶3 时（曲线 e），最高透过率 T_{max}=96.4%。由图 5 中曲线 b—e 可以看出，随着酸催化溶胶比例的上升，减反膜透过率下降较快，主要是因为随着作为粘合剂和填充空隙的填料的酸催化溶胶比例的增加，所填充的空隙也越来越多，使得形成的薄膜空隙率降低，从而导致透过率明显下降。

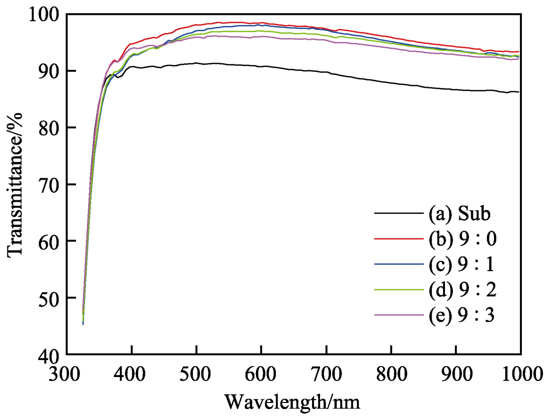


图 7　不同比例的酸碱复合溶胶薄膜透过率的对比
Fig.7 Comparison between transmittance of acid-base composite sol coatings in different proportions

2.4　复合溶胶中空心球含量对减反膜抗划伤性能的影响

如上所述，随着酸催化溶胶加入量的增多，虽然

复合溶胶透过率下降，但球间以及球与玻璃载玻片之间结合力增强。另外，空心球间的空隙被逐渐填充，粗糙度降低，表面光滑，对外物相对运动阻力减小，抗划伤能力提高。表 4 显示了不同配比的复合溶胶的透过率与硬度。完全由空心球溶胶所制备出的减反膜硬度<1 H，远达不到减反膜正常使用时的硬度要求。溶胶比例 9∶1 时的硬度值为 5 H，虽透过率略有下降，但力学性能大为提高。溶胶比例 9∶2 时，减反膜硬度为 6 H。而溶胶比例 9∶3 时，硬度超过 6 H。可以看出，随着酸催化溶胶用量的增加，力学性能也随之增加。

表 4 减反膜的透过率与硬度
Tab.4 Transmittance and hardness of AR coating

Samples	The peak transmittance/%	Hardness (H)
Substrate	92.0	>6
9∶0	98.5	<1
9∶1	98.1	5
9∶2	97.3	6
9∶3	96.4	>6

2.5 复合溶胶中空心球含量对减反膜耐候性能的影响

除抗划伤性能外，耐候性也是减反膜应具备的重要性能。图 8 显示了减反膜进行 HAST 试验后透光率的变化。使用空心球溶胶制备的减反膜在试验后，透过率下降为原来的 97.1%，相差较大。这是因为没有加入酸催化溶胶，薄膜表面的空隙未被填充，易吸收水分和吸附污染物，使透过率下降。溶胶比例 9∶1、9∶2、9∶3 时的复合溶胶所制成的减反膜，在试验后透过率分别为初始值的 98.1%、98.7%和 99.6%。这表明随着酸催化溶胶比例的增加，减反膜的耐候性越来越好。其中，HAST 试验后，溶胶比例 9∶1 的试样的透过率最高。综合以上性能分析，HAST 试验后，在本文所研究的几种溶胶比例的减反膜中，9∶1

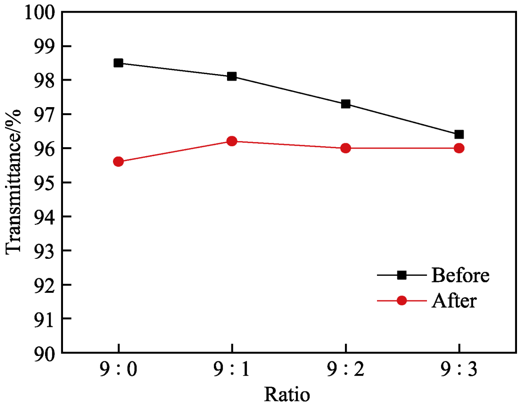


图 8 HAST 试验前后减反膜透过率的比较
Fig.8 Comparison between transmittance of AR coating before and after test

比例的溶胶制备的减反膜透过率最高，且其硬度值达到了 5 H，可满足实用要求。

3 结论

本文利用离心水洗去除 PAA 模板法得到结构完整、尺寸均匀的 SiO_2 空心球，将其与酸催化溶胶复配后，制备出高透过率、较高硬度的 SiO_2 空心球闭孔减反膜，并得到了以下结论：

1）空心球合成成分对制备的空心球的结构及尺寸影响明显，进而影响减反膜的减反效果。经优化，得到了制备空心球的配方：无水乙醇 100 mL，氨水 4.4 mL，TEOS 2 mL，PAA (M_w~3000) 0.33 g。

2）随着酸催化溶胶含量的增加，虽透过率降低，但抗划伤性和耐候性明显增强。

3）溶胶比例 9:1 的减反膜在 HAST 试验后，其透过率最高，达 98.1%，硬度值达到了 5 H。经分析后，其综合性能最好，可满足实用要求。

参考文献：

[1] ABEN G, MARIA R B, ANTONIUS P W. Process for depositing an anti-reflective layer on a substrate: WO, 2011089554[P]. 2017-12-07.

[2] YAMASHITA C T, IMABEPPU H, FUJI M. Synthesis of hollow silica nanoparticles using poly (acrylicacid)-3,3'-diaminodipropylamine template[J]. Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects, 2015, 483: 81-86.

[3] NAKASHIMA Y, TAKAI C, CHEN Wang-hui, et al. Control size distribution of hollow silica nanoparticles by viscosity of emulsion template[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2016, 507: 164-169.

[4] TAO Chao-you, YAN Hong-wei, YUAN Xiao-dong, et al. Synthesis of shape-controlled hollow silica nanostructures with a simple soft-templating method and their application as superhydrophobic antireflective coatings with ultralow refractive indices[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2016, 501: 17-23.

[5] ZHANG Jing, LAN Pin-jun, LI Jia, et al. Sol-gel derived near-UV and visible antireflection coatings from hybridized hollow silica nanospheres[J]. Journal of sol-gel science and technology, 2014, 71(2): 267-275.

[6] NGUYEN A T, ChANG W P, SANG H K. Synthesis of hollow silica by stöber method with double polymers as templates[J]. Bulletin-koreanchemical society, 2014, 35(35): 173-176.

[7] WAN Y, YU S H. Polyelectrolyte controlled large-scale synthesis of hollow silica spheres with tunable sizes and

wall thicknesses[J]. Journal of physics chemistry C, 2008, 112(10): 3641-3647.

[8] DOU Wen-wen, NIU Yu-chao, LIU Xiang-ju, et al. Preparation of single-layer antireflective SiO_2 coating with broadband transmittance using PEG-modified sol-gel method[J]. Journal of sol-gel science and technology, 2013, 68(2): 302-306.

[9] IEC 61215—2005, Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules-design qualification and type approval[S].

[10] ZHANG Xian-peng, LAN Pin-jun, LU Yue-hui, et al. Multifunctional antireflection coatings based on novel hollow silica-silica nanocomposites[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(3): 1415-1423.

[11] GUO Z Q, LIU Y, TANG M Y, et al. Super-durable closed-surface antireflection thin film by silica nanocomposites[J]. Solar energy materials & solar cells, 2017, 170: 143-148.

[12] 张志晖, 贺军辉, 杨巧文. 酸催化溶胶-凝胶法制备高强度 SiO_2 增透膜研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2013(2): 91-102.
ZHANG Zhi-hui, HE Jun-hui, YANG Qiao-wen. Research progress in preparation of mechanically durable SiO_2 antireflective coatings by acid catalyzed sol-gel process[J]. Imaging science and photochemistry, 2013(2): 91-102.

[13] 孙志娟, 陈雪莲, 蒋春跃. 自组装法制备中空二氧化硅纳米粒子减反射薄膜[J]. 无机材料学报，2014，29(9): 947-955.
SUN Zhi-juan, CHEN Xue-lian, JIANG Chun-yue. Preparation of anti-reflection coatings with hollow silica nanoparticles by self-assembly[J]. Journal of inorganic materials, 2014, 29(9): 947-955.

[14] 付宝城. PVC 膜/纳米 SiO_2 超疏水表面的构建及其性能研究[D]. 杭州：浙江理工大学, 2015.
FU Bao-cheng. Construction and properties research on the super-hydrophobic surfaces of PVC membrane/nano-SiO_2 particles[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.

[15] DU Y, LUNA L E, TAN W S, et al. Hollow silica nanoparticles in UV-visible antireflection coatings for poly (methyl methacrylate) substrates[J]. ACS nano, 2010, 4(7): 4308-4316.

[16] MCDONAGH C, SHERIDAN F, BUTLER T, et al. Characterisation of sol-gel-derived silica films[J]. Journal of non-crystalline solids, 1996, 194: 72-77.