

# TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 多功能薄膜的制备及其性能研究

向军淮, 徐志东, 王军\*

(江西科技师范大学 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013)

**摘要:** **目的** 改善普通玻璃的防雾性能。**方法** 采用溶胶-凝胶法在玻璃表面制备均匀透明的  $x\text{TiO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$  ( $x$  为 1.00、0.75、0.50、0.25、0) 复合薄膜。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 表征 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合材料的微观结构和表面形貌, 通过紫外可见近红外分光光度计、接触角测试仪测试 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的光学性质和润湿性, 通过热水浴实验评价镀膜前后玻璃的防雾性能。**结果** XRD 测试结果表明, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合材料由锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和非晶相 SiO<sub>2</sub> 构成, 其相结构随着 TiO<sub>2</sub> 含量的变化而变化。SEM 和 AFM 结果表明, 在 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜中, 当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数小于 50% 时, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜表面均匀致密、粗糙度低; 当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 75% 时, 复合薄膜表面出现了孔洞和大颗粒, 粗糙度增大。光学性质测试结果表明, 在 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜中, 当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 50% 时, 镀膜后的玻璃在可见光范围内的平均透过率高于 85%。润湿性测试结果表明, 镀膜后玻璃表面的亲水性明显增强, 当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数小于 50% 时, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的接触角低于 5°, 表现为超亲水。防雾性能测试结果表明, 在玻璃表面制备 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜后, 玻璃具有良好的防雾性能。评价了 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的耐久性, 在室内放置 60 d 后, 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的平均透过率在 84% 以上, 且具有防雾性能, 表明其耐久性较好。**结论** 在玻璃表面制备的 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在可见光范围内具有高透明度和良好的防雾性能, 且该薄膜的耐久性较好。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>; 薄膜; 防雾性能; 耐久性

**中图分类号:** TQ133 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0347-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.029

## Preparation and Properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Multifunctional Thin Films

XIANG Jun-huai, XU Zhi-dong, WANG Jun\*

(Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

**ABSTRACT:** To improve the antifogging property of normal glasses, uniform and transparent  $x\text{TiO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$  ( $x=1.00, 0.75, 0.50, 0.25, 0$ ) composite thin films were prepared on glass substrates by sol-gel dip-coating method and subsequent calcination at 500 °C for one hour. The microstructure of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> was characterized by X-ray diffraction (XRD). The surface morphology and roughness of the films were tested with a field emission scanning electron microscope (SEM) and an atom force microscope

收稿日期: 2022-10-08; 修订日期: 2023-02-24

Received: 2022-10-08; Revised: 2023-02-24

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ2201323); 江西科技师范大学博士启动基金 (2018BSQD019)

Fund: Science and Technology Research Project of Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ2201323); Ph. D. Start Fund Project of Jiangxi Science and Technology Normal University (2018BSQD019)

引文格式: 向军淮, 徐志东, 王军. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 多功能薄膜的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 347-354.

XIANG Jun-huai, XU Zhi-dong, WANG Jun. Preparation and Properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Multifunctional Thin Films[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 347-354.

\*通信作者 (Corresponding author)

(AFM). The optical property and wettability of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  thin films were measured with a ultraviolet-visible spectrophotometer and a contact angle tester, respectively. The antifogging properties of glass with and without  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  thin films were evaluated by hot water bath experiment. The XRD results showed that the crystalline phase of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  was composed by anatase  $\text{TiO}_2$  and amorphous  $\text{SiO}_2$ . The phase structure of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  changed with  $\text{SiO}_2$  content. With the  $\text{SiO}_2$  content increased, the diffraction peak of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  became wider and weaker, which indicated that the degree of crystallization was weakened. There was only one broad diffraction peak around  $25^\circ$  while the  $\text{SiO}_2$  content was higher than 75%. This showed that  $0.25\text{TiO}_2\text{-}0.75\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  was amorphous phase. SEM and AFM results indicated that the surface of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  thin films with  $\text{SiO}_2$  less than 50% was uniform and dense, while the roughness of the films was small. When the content of  $\text{SiO}_2$  was higher than 75%, some large particles appeared on the surface of the composite films, which increased the surface roughness. The optical properties of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  thin films were also affected by the  $\text{SiO}_2$  content. When the content of  $\text{SiO}_2$  was higher than 50%, the average transmittance of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  films was higher than 85% in the visible wavelength range. The average transmittance of  $\text{SiO}_2$  film was up to 91.36% in visible wavelength range, which was higher than that of uncoated glass. The average transmittance of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  film was increased with the increase of  $\text{SiO}_2$  content, which might be due to the low refractive index of  $\text{SiO}_2$ . The surface wettability of the films was related to the microstructure, chemical composition, surface roughness and surface hydroxyl content. All the deposited films were hydrophilic in the experiment. When the  $\text{SiO}_2$  content was less than 50%, the water contact angles of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  film were smaller than  $5^\circ$ . And the films were characterized as superhydrophilic. Based on the hot water bath experiment,  $0.75\text{TiO}_2\text{-}0.25\text{SiO}_2$ ,  $0.50\text{TiO}_2\text{-}0.50\text{SiO}_2$  and  $0.25\text{TiO}_2\text{-}0.75\text{SiO}_2$  thin films showed excellent antifogging property. The good antifogging property might benefit from the superhydrophilic of the film, which could make the small water drops spread and form water films. Among them,  $0.50\text{TiO}_2\text{-}0.50\text{SiO}_2$  contained anatase phase  $\text{TiO}_2$  and amorphous  $\text{SiO}_2$ , which had good photocatalytic activity. It also had high transparent in visible wavelength range and excellent antifogging property. Therefore, the  $0.50\text{TiO}_2\text{-}0.50\text{SiO}_2$  thin film could act as a multifunctional film for glass surface modification. The durability of the  $0.50\text{TiO}_2\text{-}0.50\text{SiO}_2$  film was evaluated by exposing the film in ambient environment for 60 days. The results showed that the average transmittance of the  $0.50\text{TiO}_2\text{-}0.50\text{SiO}_2$  composite film remained above 84%. It also had good antifogging property. These results show that the  $0.50\text{TiO}_2\text{-}0.50\text{SiO}_2$  composite thin film prepared on glass surface has high transparency, good antifogging property and durability, which has many potential application prospects, including solar cell, eyeglasses, display devices and other filed.

**KEY WORDS:** sol-gel;  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ; thin film; antifogging property; durability

当环境温度和湿度发生变化时,玻璃制品表面会起雾,从而影响正常的生活和工作。例如,镜片表面起雾会影响视野,内窥镜表面起雾会影响手术的顺利进行,汽车挡风玻璃起雾会带来驾驶风险,太阳能电池玻璃盖板起雾会降低工作效率<sup>[1-4]</sup>。通过改变固体表面化学成分和粗糙度,调控水滴与固体表面的相互作用,实现超亲水,避免光线散射,从而达到防雾效果<sup>[5-8]</sup>。

$\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  是典型的可见光区高透明、低吸收光学薄膜材料。不仅如此,  $\text{SiO}_2$  表面富含羟基,是常见的超亲水防雾材料。 $\text{TiO}_2$  是一种光催化材料,通过溶胶-凝胶法制备的多晶  $\text{TiO}_2$  薄膜具有紫外光诱导超亲水性,常用于自清洁防雾材料<sup>[9-12]</sup>。综合利用  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的性质,在玻璃表面制备  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  多功能薄膜,引起了研究者的广泛关注。基于不同的衬底和原料,研究者通过调控制备方法、工艺参数获得了结构和形态各异的多功能  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合薄膜,其中很多薄膜具有超亲水、高透明、防雾、自清洁等多种性能<sup>[13-19]</sup>。

采用不同方法制备的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合薄膜在结构和性能上存在较大差异。相较而言,采用溶胶-凝胶法具有设备简单、成分易控、可大面积制备均匀薄膜

等优点。薄膜的耐久性在使用过程中显得非常重要,文中以钛酸四丁酯和正硅酸乙酯为原料,采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备  $x\text{TiO}_2\text{-(}1-x\text{)SiO}_2$  ( $x$  为 1.00、0.75、0.50、0.25、0) 复合薄膜,研究成分对复合薄膜的微观结构、光学性质、润湿性和防雾性能的影响,并探讨复合薄膜的耐久性。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

采用溶胶-凝胶法,以钛酸四丁酯(TBOT)为 Ti 源,以无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )为溶剂,以浓硝酸( $\text{HNO}_3$ )为水解催化剂,配制  $\text{TiO}_2$  溶胶。实验中,所有试剂的摩尔含量之比,即  $n[\text{TBOT}] : n[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] : n[\text{HNO}_3] : n[\text{H}_2\text{O}] = 1 : 20 : 1.5 : 1$ 。首先,在烧杯中取一半的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,将 TBOT 加入  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中,并磁力搅拌 0.5 h,得到溶液 A。再将浓  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  加入剩余的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中,得到溶液 B。在搅拌过程中,将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中,继续搅拌 1 h,得到  $\text{TiO}_2$  溶液,并陈化 24 h,得到淡黄色透明  $\text{TiO}_2$  溶胶。用

类似的方法,以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为原料配置 SiO<sub>2</sub> 溶胶。最后将制备好的 TiO<sub>2</sub> 溶胶与 SiO<sub>2</sub> 溶胶以不同的体积比混合,搅拌 2 h,然后密封避光陈化 2 d,得到不同 Ti/Si 含量的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶。分别将不同比例的复合溶胶记为 0.75TiO<sub>2</sub>-0.25SiO<sub>2</sub>、0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub>、0.25TiO<sub>2</sub>-0.75SiO<sub>2</sub>。

以尺寸为 25 mm×25 mm×1 mm 的玻璃片为制备薄膜的衬底,在镀膜前对玻璃表面依次用丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声清洗,将清洗后的玻璃衬底在真空干燥箱中烘干,待用。

采用浸渍提拉工艺制备 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜,浸渍提拉参数如表 1 所示。将镀膜后的玻璃衬底在室温下放置 1 min,再放入马弗炉中在 150 ℃下干燥 30 min,在 300 ℃下热处理 30 min,在 500 ℃下煅烧 60 min,最后随炉自然冷却至室温,取出后用于后续的表面表征与测试。

表 1 薄膜制备参数			
Tab.1 Preparation parameters of thin films			
Withdraw speed/(μm·S <sup>-1</sup> )	Dipping time/s	Lifting height/mm	Dipping number
1 000	30	20	1

## 1.2 表征与测试

1) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的相结构及 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的表面形貌。采用 X 射线粉末衍射仪 (Japan Shimadzu, XRD-6100) 表征不同组分 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的相结构,扫描范围 2θ 为 10°~80°,扫描速度为 2 (°)/min。通过场发射扫描电子显微镜 (Germany Zeiss, Sigma) 观察 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的表面形貌。采用原子力显微镜 (广州市本原纳米仪器有限公司, CSPM5500) 表征复合薄膜的表面粗糙度。

2) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的光学性质、润湿性和防雾性能。通过紫外可见分光光度计 (上海美谱达仪器有限公司, UV-6100PC) 测试复合薄膜的光学性质,测试波长为 190~1 100 nm。采用接触角测定仪 (北京哈科试验仪器厂, HARKE-SPCA) 测试薄膜的水接触角,水滴体积为 3 μL,在样品表面不同区域测试 3 次,取平均值,得到样品的表面水接触角。将样品放置在 80 ℃热水上方 3.50 cm 处停留 10 s,观察样品表面的状态,评价 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的防雾性能。

3) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的耐久性。将样品放置在实验室中,分别在 7、42、60 d 时测试样品的透过率、接触角和防雾性能,分析复合薄膜的耐久性。

## 2 结果及分析

### 2.1 成分对 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 物相的影响

由于制备的复合薄膜太薄,在采用 X 射线进行

分析检测时,玻璃衬底的噪声会严重影响测试结果<sup>[20]</sup>,因此采用相同的热处理工艺制备 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 粉体材料,并进行 XRD 测试,研究成分对复合材料相结构的影响。不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合粉末的 XRD 图如图 1 所示,可以看出,在 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 曲线中最强的 3 个衍射峰的 2θ 分别为 25.31°、37.82°、47.01°,这与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的标准卡片 (JCPDS: 21-1272) 一致。图 1 中标明了所有衍射峰对应的晶面指数,XRD 结果表明制备的 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿型晶体。当复合材料中 SiO<sub>2</sub> 的含量增加时,TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的衍射峰强度减弱并宽化,表明晶粒尺寸减小,晶化程度减弱。当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 75%时,仅在 2θ=23.03°附近有一个大的“馒头型”峰,这是非晶 SiO<sub>2</sub> 的漫射峰<sup>[21]</sup>,表明实验样品中 0.25TiO<sub>2</sub>-0.75SiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 主要表现为非晶相。

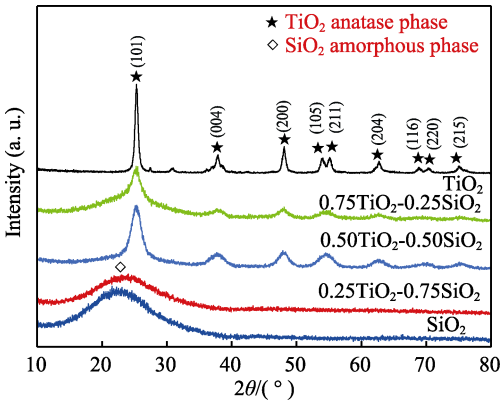


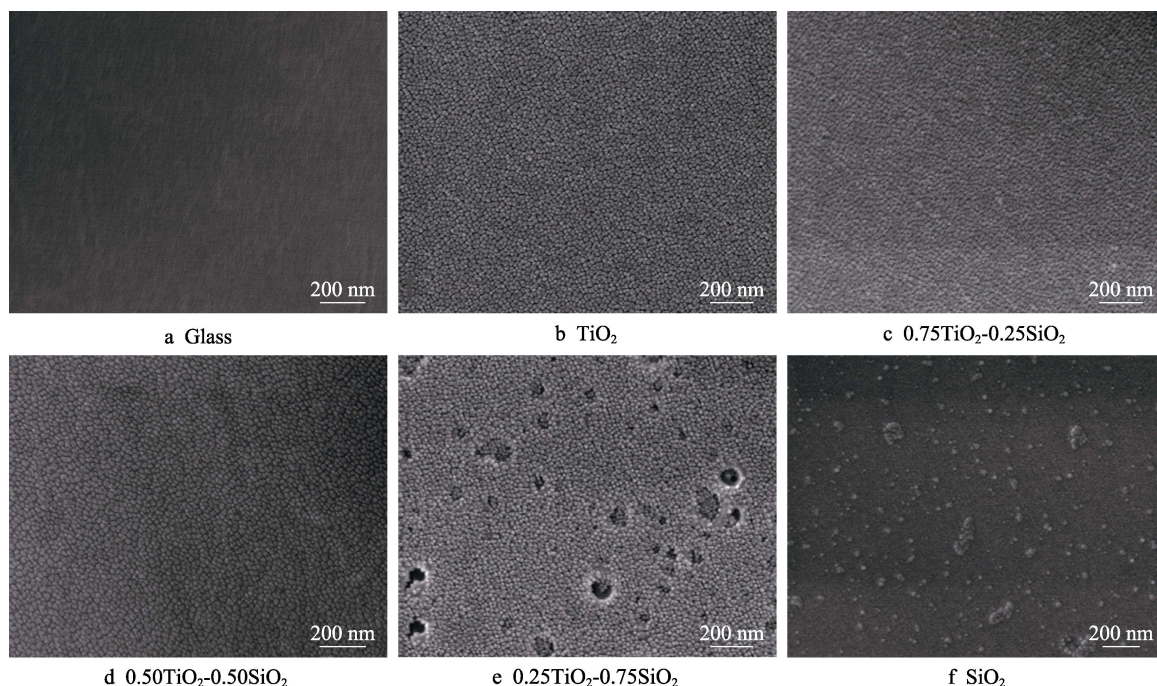
图 1 不同成分 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> with different composition

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合材料由锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和非晶相 SiO<sub>2</sub> 组成,其相结构与 SiO<sub>2</sub> 的含量有关。研究发现,在热处理过程中,由于 Ti-O-Si 化学键或游离的 SiO<sub>2</sub> 阻碍了 TiO<sub>2</sub> 粒子间的相互接触,抑制了 TiO<sub>2</sub> 晶粒的熔融生长。随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,TiO<sub>2</sub> 晶粒减小<sup>[22]</sup>。当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 75%时,TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合材料由锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 为主转变为非晶相 SiO<sub>2</sub> 为主。在 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合材料中,具有光催化性质的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 与非晶相 SiO<sub>2</sub> 的协同作用有助于改善光催化性质。

### 2.2 成分对 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜表面形貌的影响

玻璃衬底和不同成分 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,当 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜中 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数小于 50%时,薄膜表面平整,均匀致密,无裂纹或孔洞。0.25TiO<sub>2</sub>-0.75SiO<sub>2</sub> 薄膜表面出现了一些大的团聚颗粒和孔洞,较粗糙。SiO<sub>2</sub> 薄膜表面仅有一些离散的颗粒,无明显晶粒存在。TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜的形貌随着 SiO<sub>2</sub> 含量而变化,这可能与 SiO<sub>2</sub> 含量影响 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 晶体结构有关。通过

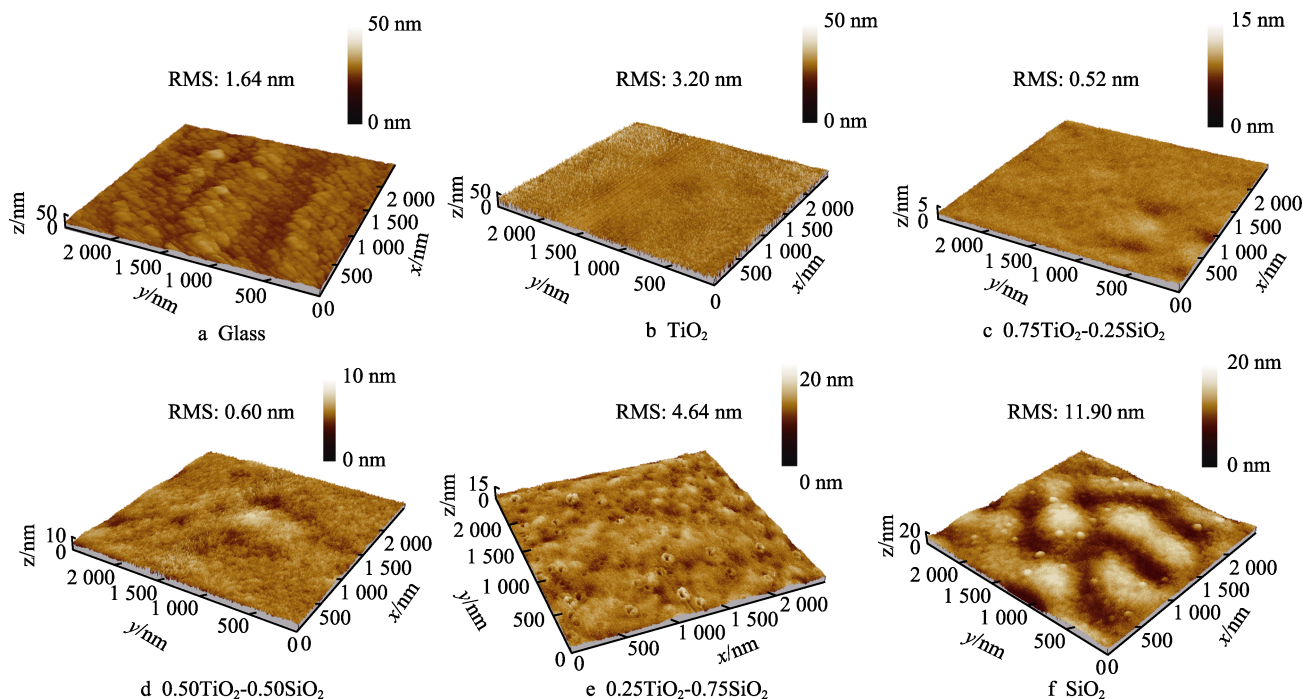


图2 不同成分  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  薄膜的 SEM 图Fig.2 SEM images of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  thin films with different composition

XRD 分析可知,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合材料由锐钛矿  $\text{TiO}_2$  和非晶相  $\text{SiO}_2$  组成。当  $\text{SiO}_2$  的物质的量分数小于 50% 时, 以锐钛矿  $\text{TiO}_2$  为主。当  $\text{SiO}_2$  的物质的量分数大于 75% 时, 主要表现为非晶相  $\text{SiO}_2$ 。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合材料相结构的变化导致薄膜表面形貌随着  $\text{SiO}_2$  含量发生了变化, 进而影响了薄膜的性能。

采用 AFM 测试玻璃及不同组分  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  薄膜

样品的表面粗糙度, 扫描范围为  $2.5\ \mu\text{m}\times 2.5\ \mu\text{m}$ , 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  薄膜的表面粗糙度呈先减小后增大的趋势。在  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  薄膜中, 当  $\text{SiO}_2$  的物质的量分数小于 50% 时,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  薄膜表面光滑平整。当  $\text{SiO}_2$  的物质的量分数大于 75% 时, 薄膜表面凹凸不平, 存在大的颗粒物, 这一结果和 SEM 结果吻合。

图3 不同成分  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  薄膜的 AFM 图Fig.3 AFM images of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  thin films with different composition

经 XRD 和 SEM 分析可知, SiO<sub>2</sub> 抑制了 TiO<sub>2</sub> 的生长。当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数小于 50% 时, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜表面由均匀致密的细小颗粒构成, 表面平整, 粗糙度小。当 SiO<sub>2</sub> 的含量继续增大时, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜由非晶相 SiO<sub>2</sub> 占主导, 非晶颗粒的聚集使得薄膜表面粗糙。

2.3 成分对 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜光学性质和润湿性的影响

为了研究 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜对玻璃衬底光学性质的影响, 采用紫外可见分光光度计测试了薄膜的透过率, 如图 4 所示。TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区域 (380~780 nm) 的透过率与 SiO<sub>2</sub> 的含量有关。随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增大, 复合薄膜的透过率逐渐增大。当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数为 100% 时, 薄膜的透过率最大, 且高于未镀膜玻璃。

光学材料的透过率与折射率、表面粗糙度、形貌等因素有关。在实验中, 当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 75% 时, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜表面结构疏松, 粗糙度增大, 疏松表面及一定的粗糙度 (小于 100 nm) 均有利于光的透过。折射率是影响透过率的另一重要因素, 普通玻璃、TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的折射率分别为 1.56、2.52、1.47。SiO<sub>2</sub> 的含量越高, 复合薄膜的折射率越小, 越有利于光的透过。表 2 给出了不同 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

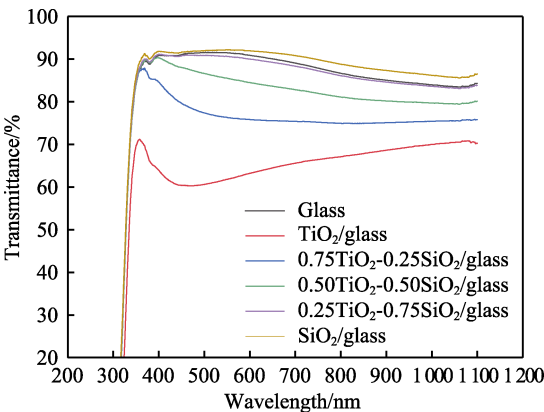


图 4 不同成分 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜的透射谱  
Fig.4 Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films with different composition

表 2 不同成分 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜透过率的平均值和最大值  
Tab.2 Average and maximum transmittance of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films with different composition

Samples	Average transmittance (380-780 nm)/%	Maximum transmittance/%
Glass	90.24	91.61
TiO <sub>2</sub>	63.33	71.23
0.75TiO <sub>2</sub> -0.25SiO <sub>2</sub>	77.33	87.91
0.50TiO <sub>2</sub> -0.50SiO <sub>2</sub>	85.25	90.35
0.25TiO <sub>2</sub> -0.75SiO <sub>2</sub>	89.66	91.17
SiO <sub>2</sub>	91.36	92.18

薄膜在可见光区域的平均透过率和最大透过率。当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 50% 时, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜在可见光范围内的平均透过率超过 85%, 最大透过率大于 90%, 可用于光学薄膜材料。

润湿性是材料表面的重要性质, 常用接触角来衡量。玻璃及不同成分 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜的水接触角如图 5 所示, 未镀膜玻璃的接触角为 54.72°, 经涂覆薄膜后, 其接触角大幅降低。其中, SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数低于 50% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜, 其接触角小于 5°, 为超亲水状态。材料表面的润湿性不仅由表面化学成分和粗糙度决定, 还与材料的相结构、纳米颗粒之间的相互作用、表面缺陷、亲水性基团含量等有关<sup>[14]</sup>。采用溶胶-凝胶法制备的纳米薄膜, 其表面羟基含量高, 亲水性较好<sup>[23]</sup>。

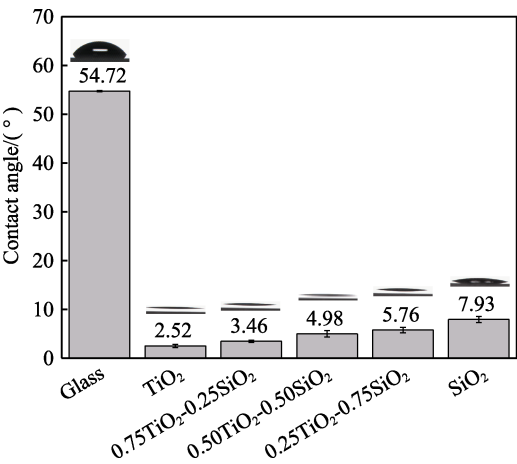


图 5 不同成分 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜的水接触角  
Fig.5 Contact angle of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films with different composition

2.4 玻璃表面 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜的防雾性能

采用热水浴实验评价玻璃表面镀膜后的防雾性能, 如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 经热水浴后, 未镀膜玻璃表面明显起雾, 透过率大幅下降。SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数小于 75% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜样品均具有一定的防雾性能, 这主要是因制备的薄膜具有优异的亲水性能。亲水性表面具有防雾性能的原因: 当水蒸气在材料表面形成小水滴时, 随着小水滴在材料表面的快速扩展, 即水在材料表面的接触角越来越小 (如图 7 所示<sup>[24]</sup>), 越来越多的入射光线穿过材料, 可见光透过率增加。由此可见, 材料的表面接触角越小, 其亲水性能越好, 可见光透过率越高, 防雾性能越好。在实验中, 涂覆 SiO<sub>2</sub> 薄膜的玻璃样品的防雾性能较差, 这可能是因薄膜仅含 SiO<sub>2</sub> 时, 其表面成分、基团发生了变化。此外, 当玻璃表面无 TiO<sub>2</sub> 时, 容易被难挥发的油脂类或其他有机污染物附着, 堵塞其微孔, 使其失去超亲水性, 小水滴无法在玻璃表面铺展开来, 导致玻璃失去防雾性能<sup>[25]</sup>。



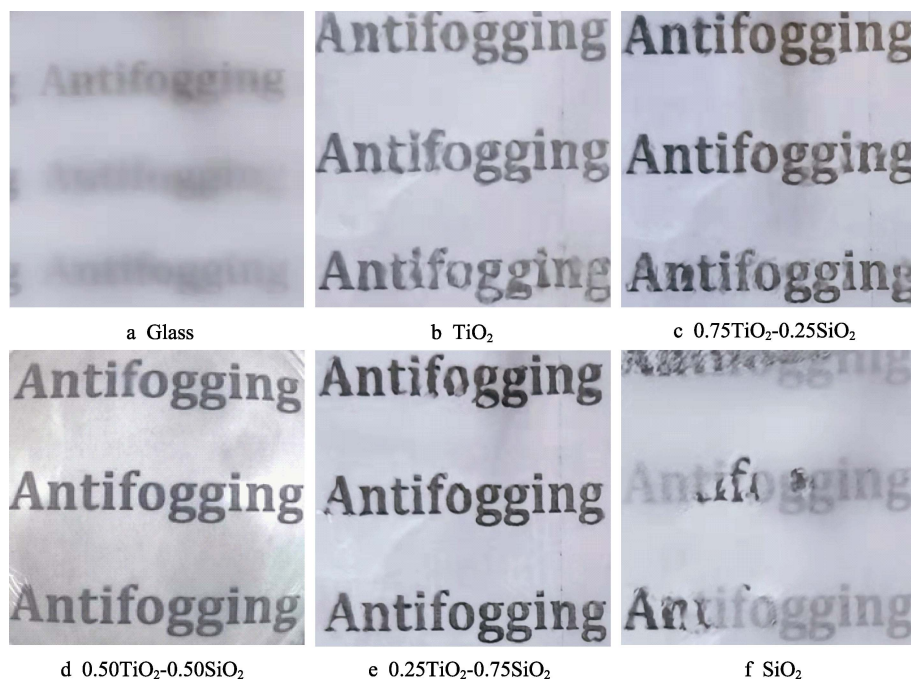


图 6 不同成分  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  薄膜的防雾性能  
Fig.6 Antifogging properties of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  thin films with different composition

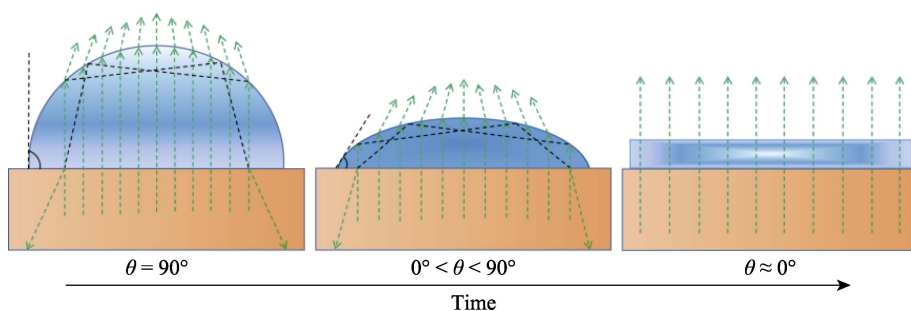


图 7 材料表面小液滴扩展及光线透过示意图<sup>[24]</sup>  
Fig.7 Schematic diagram of small droplet expansion and light transmission on material surface<sup>[24]</sup>

由于  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  复合材料兼具锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的光催化性质和  $\text{SiO}_2$  的可见光区域透明性,因而可用于玻璃表面改性。光学性质结果表明,  $\text{SiO}_2$  含量越高,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  薄膜在可见光区域的透过率越大。防雾性实验结果表明,当  $\text{SiO}_2$  的物质的量分数小于 75% 时,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  薄膜的防雾性能较好。此外,前期研究发现,在锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  与非晶相  $\text{SiO}_2$  协同作用时,  $\text{SiO}_2$  的物质的量分数为 50% 的  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  复合材料的光催化性能较好<sup>[26]</sup>。由此可见,  $0.50\text{TiO}_2$ - $0.50\text{SiO}_2$  复合薄膜有望作为透明、防雾、自清洁的多功能薄膜材料,用于玻璃制品的表面改性。

## 2.5 玻璃表面 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 薄膜的耐久性

在实际应用过程中,玻璃表面多功能薄膜的耐久性是一个非常重要的性能指标。实验测试了玻璃表面  $0.50\text{TiO}_2$ - $0.50\text{SiO}_2$  薄膜在室内环境放置 60 d,其光学性质、润湿性和防雾性能的变化情况,评价了  $0.50\text{TiO}_2$ - $0.50\text{SiO}_2$  薄膜的耐久性。

玻璃表面  $0.50\text{TiO}_2$ - $0.50\text{SiO}_2$  薄膜分别在 0、7、42、60 d 时的光学透射谱如图 8 所示,对应的可见光

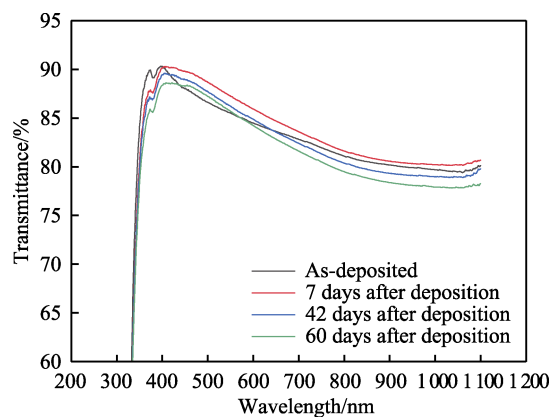


图 8 玻璃表面制备  $0.50\text{TiO}_2$ - $0.50\text{SiO}_2$  薄膜放置不同时间的透射谱  
Fig.8 Transmittance spectra of  $0.50\text{TiO}_2$ - $0.50\text{SiO}_2$  thin film coated glass after being deposited at different times

区域平均透过率和最大透过率如表 3 所示。结果表明, 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜在放置 60 d 后, 透过率仍然保持较高水平, 在可见光区的平均透过率的下降幅度为 0.56%, 最大透过率的下降幅度为 1.72%, 下降幅度很小。相较而言, 玻璃经镀膜后放置 7、42、60 d 的透过率均未显著下降, 透过率的下降速率缓慢, 表明薄膜的光学透过率具有良好的耐久性。

表 3 玻璃表面制备 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜放置不同时间后透过率的平均值和最大值

Tab.3 Average and maximum transmittance of 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> thin film coated glass after being deposited at different times

Time/d	Average transmittance (380-780 nm)/%	Maximum transmittance/%
0	85.25	90.35
7	86.43	90.31
42	85.39	89.62
60	84.69	88.63

未镀膜玻璃和涂覆 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜的玻璃在空气中暴露 0、7、42、60 d 后的接触角如图 9 所示。在玻璃表面制备薄膜后, 其接触角小于 5°, 暴露在室内环境中 7 d 后其接触角增至 18.44°, 在 42 d 后增至 29.96°, 至 60 d 后趋于稳定, 保持在 29°左右。超亲水表面的自由能高, 它暴露于环境中后表面易吸附粉尘、污染物等杂质, 使得其表面能减小、接触角增大。0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜放置 60 d 后, 其接触角稳定在 29°左右, 仍保持着良好的亲水性, 这可能与薄膜中包含具有光催化性质的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 有关。

制备 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜的玻璃衬底放置 60 d 后的防雾性能测试如图 10 所示, 样品在放置 60 d 后仍然具有较好的防雾性能, 表明在玻璃表面制备 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜后其防雾性能具有较好的耐久性。

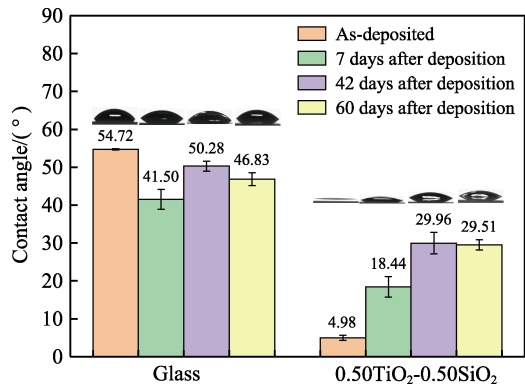


图 9 玻璃及其表面制备 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜后放置不同时间的水接触角  
Fig.9 Water contact angle of glass and 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> thin film coated glass after being deposited at different times

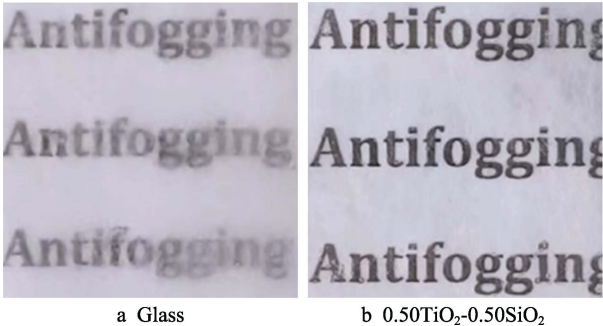


图 10 玻璃及其表面制备 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜放置 60 d 后的防雾性能  
Fig.10 Antifogging properties of glass and 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> thin film coated glass after being deposited for 60 days

3 结论

- 1) 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合材料由锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和非晶相 SiO<sub>2</sub> 组成, SiO<sub>2</sub> 的加入抑制了 TiO<sub>2</sub> 的生长。当复合材料中 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 75%时, 复合材料以非晶相 SiO<sub>2</sub> 为主。在玻璃上制备的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜表面形貌和粗糙度随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而变化, 当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 75%时, 复合薄膜中出现了明显的大颗粒和孔洞, 其粗糙度增大。
- 2) SiO<sub>2</sub> 的含量越高, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在可见光区域的透过率越高。当 SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数大于 50%时, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜在可见光范围内的平均透过率大于 85%, 最大透过率大于 90%。
- 3) 镀膜后玻璃的接触角明显减小, 亲水性显著增强。其中, SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数低于 50%的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜的接触角小于 5°, 为超亲水状态。
- 4) 含锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜具有优异的防雾性能, SiO<sub>2</sub> 的物质的量分数小于 75%的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜均具有一定的防雾性能。其中, 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 薄膜的防雾性能最佳。
- 5) 在室内放置 60 d 后, 0.50TiO<sub>2</sub>-0.50SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在可见光区域内的平均透过率仅下降了 0.56%, 复合薄膜仍具有较好的亲水性和防雾性, 显示出良好的耐久性。

参考文献:

[1] YUAN Jun-jie, YAN Si-yu, ZHANG Xiong. Superhydrophilic Antifogging Broadband Antireflective Coatings with Worm-Like Nanostructures Fabricated by one Dip-Coating Method and Calcination[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144795.

[2] WU Guo-qiang, YANG Yu-ling, LEI Yong-tong, et al. Hydrophilic Nano-SiO<sub>2</sub>/PVA-Based Coating with Durable

- Antifogging Properties[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2020, 17(5): 1145-1155.
- [3] GE Xing-shi, CHU Ming, QU Li-hang, et al. Long-Lasting Intrinsic Polyethylene Antifogging Films Generated by Incorporating SiO<sub>2</sub> Nanoparticles into Covalently Grafted Antifog Agents[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2020, 57(12): 826-836.
- [4] ZHANG Ming-qian, WANG Lei, FENG Shi-le, et al. A Strategy of Antifogging: Air-Trapped Hollow Microsphere Nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(7): 2899-2905.
- [5] 刘靖, 王威, 余新泉, 等. 超亲水防雾表面研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 75-92.
- LIU Jing, WANG Wei, YU Xin-quan, et al. Research Progress of Superhydrophilic Anti-Fogging Surfaces[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 75-92.
- [6] ZOU Wei-rong, FAN Zhui-zhui, ZHAI Shi-xiong, et al. A Multifunctional Antifog, Antifrost, and Self-Cleaning Zwitterionic Polymer Coating Based on Poly(SBMA-Co-AA)[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2020, 17(3): 765-776.
- [7] SON T, YANG E, YU E, et al. Effects of Surface Nanostructures on Self-Cleaning and Anti-Fogging Characteristics of Transparent Glass[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2017, 31(11): 5407-5414.
- [8] MOUTERDE T, LEHOUCQ G, XAVIER S, et al. Antifogging Abilities of Model Nanotextures[J]. Nature Materials, 2017, 16(6): 658-663.
- [9] LI Xiao-yu, HE Jun-hui. Synthesis of Raspberry-Like SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Toward Antireflective and Self-Cleaning Coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 5282-5290.
- [10] WANG Rong, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light-Induced Amphiphilic Surfaces[J]. Nature, 1997, 388(6641): 431-432.
- [11] LI Kai-bin, LI Ming, XU Chang, et al. A TiO<sub>2</sub> Nanotubes Film with Excellent Antireflective and Near-Perfect Self-Cleaning Performances[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 88: 11-20.
- [12] LIU Fang, SHEN Jie, ZHOU Wu-yi, et al. *In Situ* Growth of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanospheres on Glass Substrates *via* Solution Impregnation for Antifogging[J]. RSC Advances, 2017, 7(26): 15992-15996.
- [13] CHEMIN J B, BULOU S, BABA K, et al. Transparent Anti-Fogging and Self-Cleaning TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Thin Films on Polymer Substrates Using Atmospheric Plasma[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 9603.
- [14] VÁZQUEZ-VELÁZQUEZ A, VELASCO-SOTO M, PÉREZ-GARCÍA S, et al. Functionalization Effect on Polymer Nanocomposite Coatings Based on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Superhydrophilic Properties[J]. Nanomaterials, 2018, 8(6): 369.
- [15] WU Zhi-zhong, LEE D, RUBNER M, et al. Structural Color in Porous, Superhydrophilic, and Self-Cleaning SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Bragg Stacks[J]. Small, 2007, 3(8): 1445-1451.
- [16] WANG Jun-jun, WANG Duo-shu, WANG Jian, et al. High Transmittance and Superhydrophilicity of Porous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Bi-Layer Films without UV Irradiation[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(12): 3596-3599.
- [17] MAZUR M, WOJCIESZAK D, KACZMAREK D, et al. Functional Photocatalytically Active and Scratch Resistant Antireflective Coating Based on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>[J]. Applied Surface Science, 2016, 380: 165-171.
- [18] XI Ru-bing, WANG Yu-lu, WANG Xuan, et al. Ultrafine Nano-TiO<sub>2</sub> Loaded on Dendritic Porous Silica Nanoparticles for Robust Transparent Antifogging Self-Cleaning Nanocoatings[J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 23651-23661.
- [19] LEE R, KUMARESAN Y, YOON S Y, et al. Design of Gold Nanoparticles-Decorated SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanostructures for Visible Light-Activated Photocatalysis[J]. RSC Advances, 2017, 7(13): 7469-7475.
- [20] 黄涛. 多孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的制备及其超亲水机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 46-47.
- HUANG Tao. Preparation and Superhydrophilic Mechanism of Porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Thin Films [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013: 46-47.
- [21] 王贺, 魏长平, 彭春佳, 等. 多孔 SiO<sub>2</sub> 膜的制备和增透性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(2): 411-415.
- WANG He, WEI Chang-ping, PENG Chun-jia, et al. Study on Preparation and Anti-Reflective Properties of Porous SiO<sub>2</sub> Film[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(2): 411-415.
- [22] 尹衍升, 关凯书, 赵虹. SiO<sub>2</sub> 添加量对 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面特征及亲水性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 437-441.
- YIN Yan-sheng, GUAN Kai-shu, ZHAO Hong. Effect of SiO<sub>2</sub> Addition on Surface Structural and Super-Hydrophilic Property of TiO<sub>2</sub> Films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 437-441.
- [23] 王军, 刘莹, 胡静茹. 浸渍提拉法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜的微观结构和润湿性[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 58-62.
- WANG Jun, LIU Ying, HU Jing-ru. Microstructure and Wettability of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Dip Coating Method[J]. Surface Technology, 2017, 46(2): 58-62.
- [24] DURÁN I R, LAROCHE G. Water Drop-Surface Interactions as the Basis for the Design of Anti-Fogging Surfaces: Theory, Practice, and Applications Trends[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2019, 263: 68-94.
- [25] 温久然, 刘开平, 孙志华, 等. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜对玻璃亲水性的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 90-94.
- WEN Jiu-ran, LIU Kai-ping, SUN Zhi-hua, et al. Influence of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Laminated Films on the Hydrophilicity of Glass Surfaces[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 90-94.
- [26] WANG Jun, ZHANG Wen-juan, ZHU Bing-hua, et al. Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Materials[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1676(1): 012059.