

М. С. Петровнина, П. В. Гришин, В. Е. Катнов,
С. Н. Степин

ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Ключевые слова: нанотехнология, золь-гель технология, оксид кремния, покрытия, полидисперсность, оптические свойства.

Исследовано влияние концентрации щелочного катализатора на размер частиц, полидисперсность золей и оптические свойства тонких пленок оксида кремния. Определено оптимальное содержание щелочного катализатора в процессе синтеза золя, позволяющее получать максимальное оптическое просветление пленок.

Keywords: nanotechnology, sol-gel technology, silica, coatings, polydispersity, optical properties.

The effect was concentration of alkali catalyst particle size polydispersity of the sols, and optical properties of thin films of silicon oxide. It was determined the optimum content of alkali catalyst in the synthesis sol, allowing to receive maximum illumination films.

Известно, эффект просветления, т.е. увеличение доли проходящего светового излучения, достигается путем нанесения на поверхность подложки одного или нескольких слоев специального материала определенной толщины с подходящим показателем преломления, вследствие интерференции, происходит гашение лучей, отраженных от внешних и внутренних границ покрытия [1].

Важным вопросом при формировании просветляющих покрытий является химическая природа подложки и ее оптические свойства. Так, например, для наиболее распространенного кальциево-натриевого стекла показатель преломления составляет 1.52, следовательно, теоретическое значение показателя преломления однослойного просветляющего покрытия, для достижения максимального эффекта, должно быть приблизительно 1.23 [2].

Известно, что нанесение тонкого слоя наноразмерного диоксида кремния аморфной структуры на стеклянную подложку способствует достижению желаемого показателя преломления материала, так как необходимая пористость такого покрытия будет обеспечиваться неплотной упаковкой частиц, а также наличием собственной пористой структурой [3,4].

Исследуемые покрытия за счет несложного аппаратного оформления выгодно отличаются ценой по сравнению их с просветляющими покрытиями, наносимыми на поверхность материала при помощи дорогостоящих и сложных технологий, например, вакуумного магнетронного напыления [5]. Поэтому их разработка и исследование весьма актуальны.

В данной работе синтез золей SiO_2 осуществляли путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (98,5%, ЧДА СТП ТУ КОМП 1-179-10) в присутствии аммиака (водный р-р, ГОСТ 24147-80), используемого в качестве щелочного катализатора, по известной методике [6]. В роли растворителей использовали этанол (96%, первый сорт, ГОСТ 18300-87).

Структуру, размер и полидисперсность наночастиц кремнезема контролировали путем изменения концентраций исходных компонентов синтеза при постоянных температуре, длительности и интенсивности перемешивания золей SiO_2 (табл. 1).

Нанесение покрытий на стеклянные подложки (предметные стекла СП-7101 размером $76 \times 26 \pm 1$ мм) осуществляли путем их погружения в синтезированные золи SiO_2 и последующего вытягивания из них. Стеклянные подложки обезжиривали этиловым спиртом.

После десятиминутной сушки стекол с нанесенными покрытиями на воздухе при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ образцы нагревали при $450 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 1 ч для окончательного удаления сорбированной воды и других летучих компонентов.

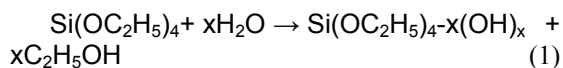
Измерения среднего диаметра (d), индекса полидисперсности (PDI) и дзета-потенциала (ζ) наночастиц перед нанесением соответствующих покрытий из силиказолей осуществляли на анализаторе серии ZetaPALS компании Brookhaven Instruments.

Оптическое пропускание образцов стекол с нанесенными просветляющими покрытиями измерялось на спектрофотометре Proscan MC 122 в диапазоне длин волн от 350 до 1000 нм, с шагом 10 нм. Изменение оптического пропускания фиксировалось путем измерения соответствующего параметра чистой подложки (половины образца без покрытия) и стекла с нанесенным покрытием на основе наночастиц диоксида кремния (другой половины образца с покрытием).

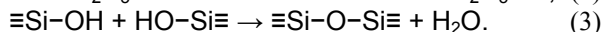
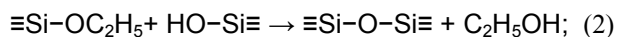
Таблица 1 - Характеристики синтезированных золей

№ золя	Молярное отношение компонентов силиказоля ТЭОС/этанол/аммиак/вода	ζ , мВ	PDI
1	0.25/8.00/0.05/1.20	-40,29	0,415
2	0.25/8.00/0.10/1.30	-49,94	0,083
3	0.25/8.00/0.50/2.20	-57,21	0,003

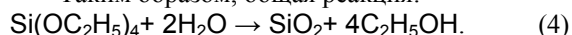
Использование аммиака в качестве катализатора в реакции гидролиза ТЭОС способствует взаимодействию этоксигруппы молекулы ТЭОС с молекулой воды, формируя промежуточное соединение $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-x}(\text{OH})_x$ с гидроксильной группой вместо этоксигруппы ТЭОС:



После гидролиза части молекул ТЭОС начинается реакция конденсации. Гидроксильная группа промежуточного соединения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$ реагирует либо с этоксигруппой другой молекулы ТЭОС, либо с гидроксильной группой другого продукта гидролиза, формируя Si-O-Si мостики. Реакции конденсации могут быть описаны следующими уравнениями [7]:



Таким образом, общая реакция:



На рисунках 1, 2 и 3 представлены данные о размерах и полидисперсности наночастиц полученных золей SiO_2 №1, №2, №3.

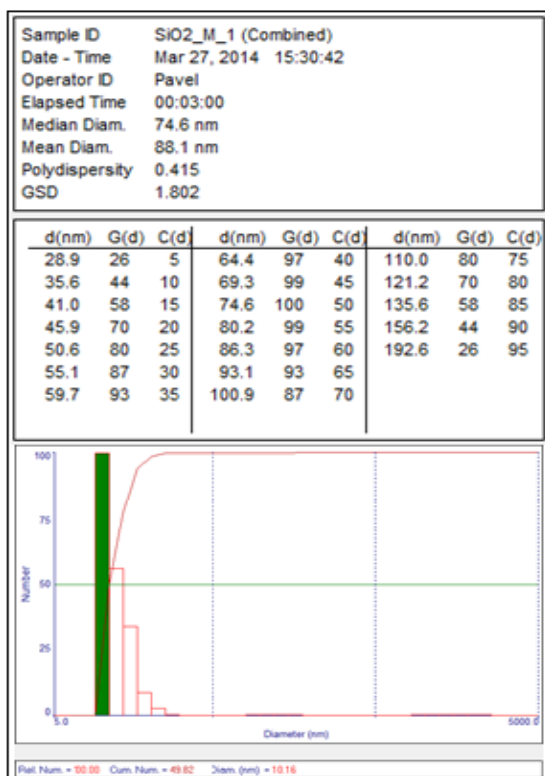


Рис. 1 - Распределение частиц по размерам частиц золя SiO_2 № 1

Из полученных результатов (табл. 1 и рис. 1-3) видно, что с увеличением концентрации щелочного катализатора размер частиц дисперсной фазы также увеличивается. Этот факт объясняется ускорением реакций гидролиза и конденсации, приводящим к запаздыванию процессов ограничения роста и стабилизации частиц.

В результате измерения коэффициента пропускания методом оптической спектроскопии было выявлено, что при увеличении полидисперсности и среднего диаметра частиц золей SiO_2 оптическое пропускание покрытий в видимом диапазоне длин волн ухудшается, причем меняется не только значе-

ние, но и характер спектральной зависимости (рис. 4).

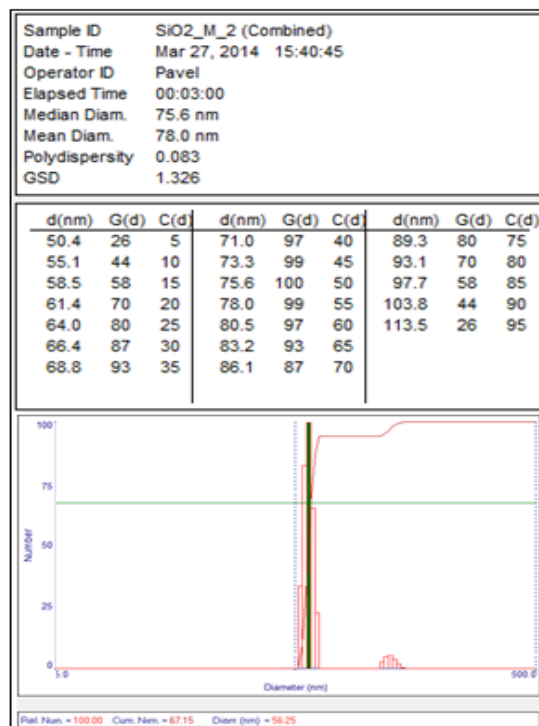


Рис. 2 - Распределение частиц по размерам частиц золя SiO_2 № 2

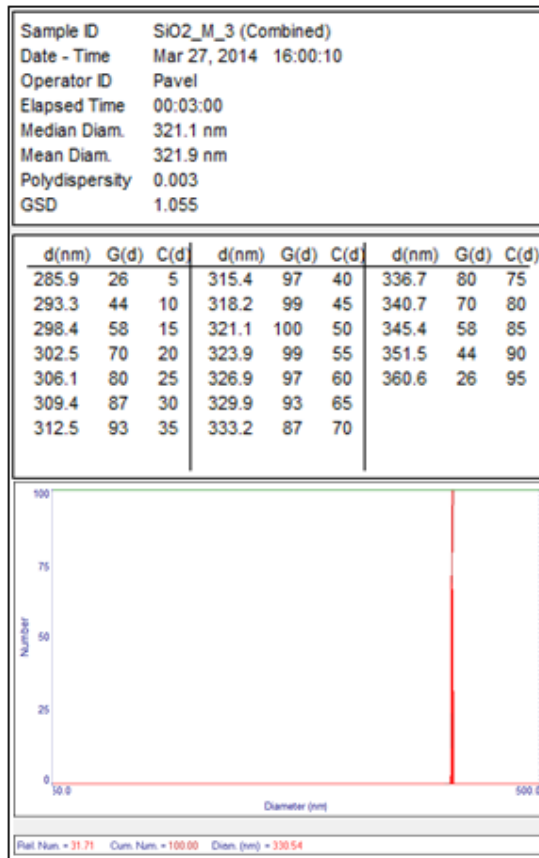


Рис. 3 - Распределение частиц по размерам частиц золя SiO_2 № 3

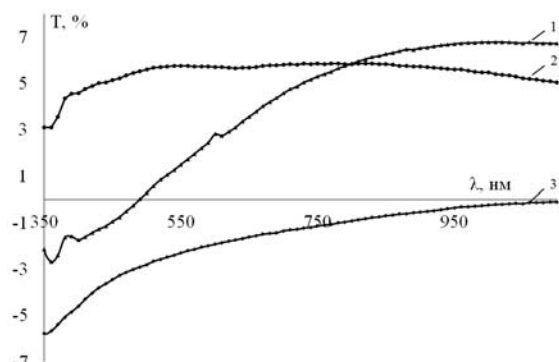


Рис. 4 - Изменение оптического пропускания стекол с покрытиями относительно стекол без покрытий: 1 – золь SiO₂ №1; 2 – золь SiO₂ №2; 3 – золь SiO₂ №3

Наибольшее увеличение оптического пропускания было зафиксировано для образцов стекол с нанесенными просветляющими покрытиями, полученными из золя SiO₂ № 2 (табл. 1), с максимумом около 6% во всем измеряемом диапазоне $\lambda \approx 350\text{--}1000$ нм (рис. 4). Это объясняется низкой полидисперсностью и оптимальным размером наносимых частиц диоксида кремния (рис. 2). В то время как покрытия, полученные из золя SiO₂ № 3 (см. табл. 1) понизили оптическое пропускание стекла во всем измеряемом диапазоне $\lambda \approx 350\text{--}1000$ нм, что было вызвано высоким средним значением диаметра частиц SiO₂ (рис.3).

Анализ литературных источников показал, что создание просветляющих покрытий на основе наночастиц SiO₂, а также других оксидов, является перспективным направлением для исследований, в связи с выявлением возможности регулирования оптических свойств композиционных, посредством

экономичного и относительно простого технологического процесса [8].

В результате исследований было выявлено, что варьируя размеры и полидисперсность частиц золь SiO₂, а также параметры нанесения покрытий на подложку можно получать широкополосные просветляющие покрытия на стекле в оптическом диапазоне от 350 нм до 1000 нм и выше

Литература

1. Путилин Э.С. Оптические покрытия. СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. - 230 с.
2. Носов Ю.Р. Оптоэлектроника. – М.: Радио и связь, 1989, с.359.
3. Фурман Ш.А. Тонкослойные оптические покрытия. 1977,-Л.: Машиностроение. С.264
4. М.С. Петровнина, Р.Р. Катнова, С.Н. Степин, Исследование оптических свойств стекловидных покрытий на основе диоксида кремния // Вестник Казанского технологического университета, т.17, №3, 2014, С.38–39
5. Н. Ф. Кашапов, Г. С. Лучкин, А. Г. Лучкин, Вакуумные технологии нанесения функциональных покрытий. // Вестник Казан. технол. ун-та. -2010. -№2. -С. 340-345
6. Thomas I. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44. // Appl. Opt. -1992. – 31. - p.6145.
7. Шилова О.А. Наноразмерные пленки, получаемые из золь на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров / Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 270-294
8. Наноструктурные материалы: Учеб. пособ. для ВУЗов, Р.А Андреевский, А.В. Рагуля. – М.: Изд. центр «Академия». 2005. – 192 с.

© **М. С. Петровнина** - магистрант каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, marinapetrovnina@mail.ru; **П. В. Гришин** – магистрант той же кафедры, pvgrishin@live.ru; **В. Е. Катнов** - к.х.н., докторант каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, vkatnov@yandex.ru; **С. Н. Степин** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, stepin@kstu.ru.