DOI: 10.17117/na.2016.02.03.179

Поступила (Received): 29.02.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.02.03.179.pdf>

**Никитина Л.В., Кособудский И.Д., Гвоздев Г.А.
Получение золь-гель методом оптических
нанокомпозитных покрытий**

**Nikitina L.V., Kosobudsky I.D., Gvozdev G.A.
Preparation optical nanocomposites coatings sol-gel method**

Работа посвящена синтезу мезопористого диоксида титана и диоксида кремния золь-гель методом с использованием кислотного катализатора гидролиза. Выбрано оптимальное молярное соотношение исходных компонентов и подобраны оптимальные условия синтеза образцов. Исследовано влияние различных температур отжига на оптические и адгезионные свойства полученных покрытий

Ключевые слова: диоксиды титана и кремния, золь-гель метод

Никитина Людмила Владимировна

Кандидат технических наук, доцент
Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А.
г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Кособудский Игорь Донатович

Доктор химических наук, профессор
Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А.
г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Гвоздев Герман Артурович

Аспирант
Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А.
г. Саратов, ул. Политехническая, 77

The work devoted to the synthesis of mesoporous titanium dioxide and silica sol-gel method using acid hydrolysis catalyst. Select the optimal molar ratio of the starting components and optimal conditions of synthesis samples. The influence of different annealing temperatures, optical and adhesion properties of the resulting coatings

Key words: titanium dioxide, silicon dioxide, sol-gel method

Nikitina Ludmila Vladimirovna

Candidate of Engineering Sciences, Associate
Professor
Saratov state technical university named Yu.A.
Gagarin
Saratov, Politechnicheskaya st., 77

Kosobudsky Igor Donatovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Saratov state technical university named Yu.A.
Gagarin
Saratov, Politechnicheskaya st., 77

Gvozdev German Arturovich

Graduate
Saratov state technical university named Yu.A.
Gagarin
Saratov, Politechnicheskaya st., 77

Оптические покрытия являются одним из основных инструментов для улучшения технических возможностей оптоэлектронных приборов (в частности, солнечных батарей). Более того, такие покрытия широко используются в повседневной жизни, например для снижения коэффициента отражения витринных стёкол, ветровых стёкол автомобилей и т.д. [1-3].

Целью данной работы являлась разработка многофункционального покрытия на основе наночастиц диоксида титана и диоксида кремния для натриево-кальциевого силикатного стекла.

Экспериментальная часть

Предварительный эксперимент включал в себя получение наночастиц TiO_2 и SiO_2 золь – гель методом. В качестве прекурсора для золя диоксида титана был выбран тетрабутоксититан $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ (ТБТ), для золя диоксида кремния был выбран тетраэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (ТЭОС). В качестве растворителя выступал 98% раствор этилового спирта, в качестве катализатора гидролиза – уксусная кислота.

Сначала в контейнере готовилась смесь из этанола и уксусной кислоты, которая затем гомогенизировалась на магнитной мешалке в течение 2-3 минут, после чего при перемешивании из шприца порционно добавлялся раствор тетрабутоксититана. Нарушения порядка ввода прекурсоров приводило к мгновенному гидролизу с выпадением белого осадка TiO_2 .

Молярное соотношение компонентов золь было подобрано экспериментально и показано в таблице 1. После синтеза 40 мл каждого золя было отобрано для изучения реологических свойств методом вискозиметрии.

Таблица 1. Молярная концентрация компонентов золь

Условное обозначение золя	Молярная концентрация реагентов		
	ТБТ	Этанол	Уксусная кислота
TiO_2	0.15	8	0.1
	ТЭОС	Этанол	Уксусная кислота
SiO_2	0.25	8	0.05

Вязкость этих золь оставалась постоянной в течение 14 суток.

После синтеза из полученного золя наносились покрытия методом адсорбции из раствора (dip-coating) со скоростью вытягивания подложки 160 мм/мин. Далее образцы нагревались в муфельной печи при температурах 100, 200, 300, 400, 500°C в течение 15 минут для исследования влияния различных температур на оптические и адгезионные свойства покрытия.

Для определения размера получившихся частиц золи высушивали при температуре 70°C до порошкообразного состояния. Прокаливание порошка осуществлялось при 300°C в течение одного часа на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Алкоксиды титана состава $\text{Ti}-(\text{OR})_4$ при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием (ОН)-групп [4]:

Когда количество воды недостаточно для полного гидролиза и конденсации, происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза:

Кислота ускоряет гидролиз, но замедляет реакцию поликонденсации. Одновременно присутствие кислоты повышает агрегативную устойчивость возникающей дисперсной системы и должно предотвращать агрегацию и срастание частиц.

Общий вид уравнения реакции:

Аналогично протекает гидролиз тетраэтоксисилана.

Общий вид уравнения реакции:

Электронно-микроскопический анализ порошков показал, что все материалы наноразмерные (размер частиц не превышает 200 нм) и имеют узкое распределение по размерам. На рисунке 1 представлено изображение образцов, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование осуществлялись на автоэмиссионном сканирующем растровом микроскопе MIRA II LMU.

Рис. 1. СЭМ изображение порошков а) TiO_2 , б) SiO_2

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота были определены основные текстурные характеристики образцов, значения которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики синтезированных материалов, полученные по результатам адсорбции/десорбции азота

Образец	$S_{\text{уд}}^1$ (м ² /г)	V_p^2 (см ³ /г)	D_p^3 (Å) ±2%
TiO_2	95	0,265	110
SiO_2	260,09	$2,07 \times 10^{-3}$	16,03

1 – Удельная площадь поверхности порошков, прокаленных при 300°C, вычисленная с использованием уравнения БЭТ, учитывающего десорбционную ветвь изотермы; 2 – Значение адсорбционного объема пор; 3 – Средний диаметр пор, вычисленный по формуле $D = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$.

Таким образом, доказано, что размеры полученных частиц не превышают 200 нм, а также показано, что синтезированные образцы обладают высокой удельной площадью поверхности.

Характеризация оптических свойств покрытий осуществлялась с помощью UV/VIS спектрофотометра «Scan – Lambda 950». Как показал эксперимент, при температурной обработке до 300° С покрытия обладают большей пропускающей способностью (большим отражением в случае с TiO₂), чем покрытия прошедшие температурную обработку выше 300 °С. Также показано, что наиболее высоким коэффициентом пропускания обладают пленки прошедшие термообработку при температурах от 100 до 200°С, однако, при этом эти покрытия имеют низкую адгезионную стойкость к стеклу. Пленки отожженные свыше 300°С имеют сравнимый коэффициент пропускания с пленками отожженными в интервале от 100 до 200°С, но показали лучшие адгезионные свойства.

Показатель преломления и толщина покрытий определялись аналитическим путём с использованием следующих формул [5]:

$$n_2 = n_1 n_3 \frac{1 + \sqrt{R_M}}{1 - \sqrt{R_M}} \quad (1)$$

$$n_2 h_2 = \frac{\lambda_M}{4} \quad (2)$$

где: n_2 – показатель преломления покрытия; n_1 – показатель преломления подложки; n_3 – показатель преломления воздуха; R_M – пик отражения, %; λ_M – максимум отражения, нм., h_2 – оптическая толщина покрытия.

На основании полученных результатов было выбрано необходимое соотношение компонентов в золе и определена скорость нанесения, требуемая для получения покрытия необходимой толщины.

Выводы

Получаемые покрытия были визуально однородны, обладали большой устойчивостью к абразивному воздействию, что говорит о хорошей адгезии плёнки TiO₂ к стеклу. Показатель преломления и толщина покрытия удовлетворяли требованиям к промежуточному слою в многослойной просветляющей структуре, а именно $n=1.8$, $d=60\pm 5$ нм.

Список используемых источников:

1. Bosch S., Ferr-Borrull J., Sancho-Parramon J. Optical and physical-chemical properties of interference silica coatings // *Solid-State Electronics*. 2001. Vol. 45. P. 703-709.
2. Wang Y.L., Zhang K.Y. Preparation and optimization of nanostructured antireflective coatings on the glass substrate // *Surface Coating Technologie*. 2001. Vol. 57. P. 141-155.
3. Zhang A. Sun Y. Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls174t human // *World Journal of Gastroenterology*. 2004. V.10 №21. P. 3191-3193.
4. Костин А.С., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц оксида титана // *Успехи в химии и химической технологии*. 2011. Т. XXV. №1(117). С. 37-39.
5. Фурман Ш.А. Тонкослойные оптические покрытия. Л.: Машиностроение, 1977. 264 с.