

TiO₂/SiO₂ 复合薄膜对玻璃透光和隔热性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.03.008

胡伟达 邹毓 高颖
邓港 杨光美 聂明展

湖南工业大学
冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要:以正硅酸乙酯 (TEOS)、钛酸丁酯 (TBOT) 为前驱体, 采用溶胶-凝胶法, 经高压喷涂工艺和 450 °C 热处理, 在透明玻璃表面涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜。利用扫描电子显微镜 (SEM), X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 对 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜表面形貌和组织结构进行表征; 结合膜层表征结果, 借助可见分光光度计和自制玻璃隔热装置对玻璃透光和隔热性能进行检测和分析。实验结果表明: 玻璃表面涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜后, 可见光范围内 (400~800 nm) 玻璃透光率在 80% 以上; 相对于空白玻璃, 玻璃的隔热温度达 4.5 °C。

关键词: TiO₂/SiO₂ 复合薄膜; 玻璃; 透光率; 隔热

中图分类号: TG174.45 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2019)03-0052-06

引文格式: 胡伟达, 邹毓, 高颖, 等. TiO₂/SiO₂ 复合薄膜对玻璃透光和隔热性能的影响 [J]. 包装学报, 2019, 11(3): 52-57.

0 引言

玻璃是重要的建筑材料, 但建筑物的玻璃门窗和玻璃墙却是采暖或制冷的主要耗能部位。因此, 如何提高玻璃的隔热性能以降低建筑能耗是建筑材料研究的热点^[1]。研究表明, 在玻璃表面涂覆多元无机氧化物薄膜, 可赋予玻璃较好的透光隔热性能, 如张国彬^[2]采用磁控溅射工艺在玻璃表面涂覆氧化锑锡 (antimony tin oxide, ATO)/SiO₂/TiO₂ 复合薄膜, 可使玻璃具有较好的隔热及透光效果; 丁泽良等^[3-4]也采用磁控溅射工艺在玻璃表面涂覆 Ag/TiO₂ 复合隔热膜层, 可使玻璃具有较好的透光隔热效果。

当前国内外学者常采用溶胶-凝胶法在玻璃表面制备 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 但研究主要集中于薄膜的透光、亲水以及光催化等方面, 如杨宁宁等^[5]采用溶

胶-凝胶法在玻璃表面涂覆 TiO₂ 和 SiO₂ 膜层并探讨了膜层对不同玻璃基底透光率的影响; A. Wongkaew 等^[6]考察了 ZnO 对玻璃表面 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜亲水性的影响; S. Yaparattne 等^[7]采用溶胶-凝胶法在玻璃表面涂覆 TiO₂/SiO₂ 薄膜并研究了膜层对水中有机化合物的光催化降解过程的影响。

参考上述研究文献, 本文拟采用溶胶-凝胶法在普通玻璃表面涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 对薄膜表面形貌、物相组成、组织结构等进行表征, 并考察涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜对玻璃的透光和隔热性能的影响。

1 实验

1.1 材料、试剂与仪器

普通透明玻璃, 尺寸为 12 cm × 12 cm × 3 mm;

收稿日期: 2019-03-18

基金项目: 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目 (湘教通 [2017]205 号 470), 湖南工业大学教育教学改革研究基金资助项目 (2019A02)

作者简介: 胡伟达 (1983-), 男, 湖南岳阳人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事陶瓷材料方面的教学与研究,
E-mail: 203huweida@163.com

钛酸丁酯, 化学纯, 天津福晨化学试剂厂; 正硅酸乙酯, 化学纯, 天津博迪化工股份有限公司; 三乙醇胺, 分析纯, 中国医药上海化学试剂公司; 无水乙醇, 分析纯, 长沙安泰精细化工实业有限公司; 浓盐酸, 质量分数为 36%, 湖南省株洲市化学工业研究所。电热鼓风干燥箱, 101-1-S, 北京永光明医疗仪器有限公司; 磁力搅拌器, DF-101B, 浙江乐成电器厂; 马弗炉, JXL1800-30, 上海久工电器有限公司; 扫描电子显微镜, JEOL-6510, 日本电子株式会社; X 射线能谱仪, 410-M, 德国布鲁克科技有限公司; X 射线衍射仪, Ultimal IV, 日本理学仪器株式会社; 傅里叶红外光谱仪, Nicole380, 美国热电尼高力仪器公司; 可见分光光度计, 722S, 上海菁华科技仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶胶制备

TiO₂ 溶胶的制备: 将钛酸丁酯、三乙醇胺和乙醇按物质的量比为 1:0.7:20 混合搅拌均匀, 再逐滴加入体积比为 9:1 的乙醇和去离子水混合溶液 10 mL, 高速搅拌 2 h 后静置 48 h, 制得 TiO₂ 溶胶。

SiO₂ 溶胶的制备: 将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水和质量分数为 36% 的浓盐酸按物质的量比为 1:8:50:0.3 混合后, 高速搅拌 2 h 再静置 48 h, 制得 SiO₂ 溶胶。

1.2.2 涂膜工艺

将玻璃用无水乙醇超声清洗 10 min, 置于真空干燥箱干燥后待用。将 TiO₂ 溶胶倒入高压喷枪中, 调节气压为 0.1 MPa, 控制喷枪与玻璃间距为 30 cm, 喷射时间为 5 s, 喷涂后将玻璃置于 80 °C 烘箱干燥 1 h。采用相同喷涂方法, 在涂覆有 TiO₂ 凝胶膜层的玻璃表面喷涂 SiO₂ 溶胶膜层。最后将涂覆有 TiO₂/SiO₂ 复合凝胶薄膜的玻璃置于马弗炉内 450 °C 加热 2 h, 随炉冷却后即制得 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜涂覆玻璃。

1.2.3 薄膜检测

用扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌; 用 X 射线能谱仪分析薄膜元素组成; 用 X 射线衍射仪对薄膜材料进行物相分析, CuK_α 辐射靶, 扫描步长 0.02°, 扫描范围 10°~85°; 用傅里叶红外光谱仪测定薄膜材料的吸收光谱, 波数范围 450~4 000 cm⁻¹。

1.2.4 玻璃透光率和隔热性能测试

采用可见分光光度计测量玻璃样品的透光率, 测试光波范围为 400~800 nm。

采用图 1 所示自制装置测试玻璃的隔热性能, 使用智能温控仪调节红外灯照射, 控制玻璃上表面温度保持在 35 °C; 在待测玻璃下表面 2 cm 处使用测温仪测量经玻璃隔热后的温度。

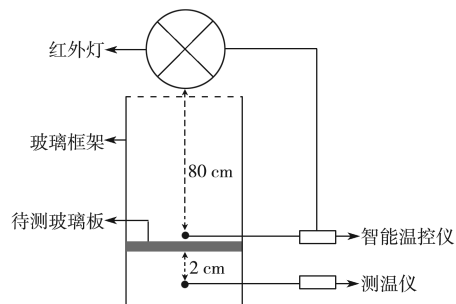


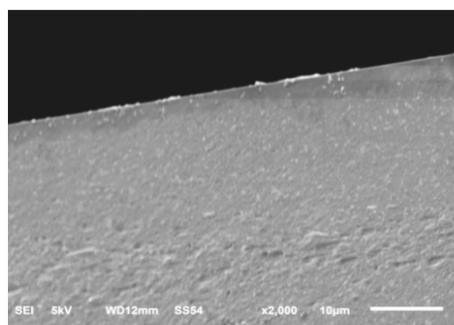
图 1 玻璃隔热检测装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of glass thermal insulation detection device

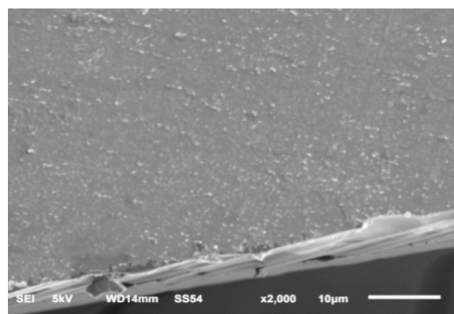
2 结果与分析

2.1 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜形貌分析

采用扫描电子显微镜观察玻璃表面涂覆氧化物薄膜, 显微形貌及分析结果如图 2 和表 1 所示。其中图 2a 为玻璃表面涂覆 TiO₂ 薄膜的形貌, 图 2b 为 TiO₂ 薄膜表面涂覆 SiO₂ 薄膜后的形貌, 图 2c 为涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜玻璃的断面形貌, 图 2d 和表 1 为 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜涂覆玻璃边角处一个区域的能谱分析结果。



a) TiO₂ 薄膜



b) TiO₂/SiO₂ 复合薄膜

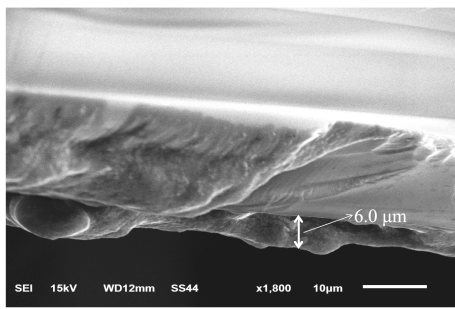
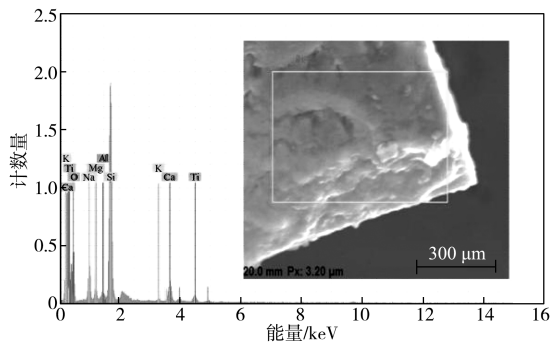
c) TiO₂/SiO₂ 复合薄膜截面d) TiO₂/SiO₂ 复合薄膜元素能谱图

图2 玻璃表面涂覆氧化物薄膜形貌及能谱分析结果

Fig. 2 The SEM morphology and energy spectrum analysis of the oxide film coated on the glass surface

表1 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜能谱分析结果Table 1 The EDS spectrum analysis of TiO₂/SiO₂ composite films %

元素	质量分数	原子分数
O	33.41	48.05
Na	7.90	7.90
Mg	1.70	1.61
Al	1.06	0.90
Si	40.57	33.24
Ca	9.47	5.44
Ti	5.64	2.71
K	0.26	0.15
合计	100.00	100.00

由图2a玻璃表面涂覆TiO₂薄膜的形貌可知,喷涂在玻璃表面的TiO₂薄膜孔隙较多而且致密性较差,是由于玻璃表面TiO₂凝胶薄膜在热处理过程中发生收缩所致。由图2b可知,当在TiO₂薄膜表面涂覆SiO₂薄膜后,薄膜致密性得到增强,薄膜表面有很多小颗粒出现,是由于在基底TiO₂凝胶薄膜表面再涂覆SiO₂凝胶薄膜后,一方面TiO₂薄膜孔隙得到填补,另一方面SiO₂凝胶和TiO₂凝胶在热处理过程中会发生聚合反应,从而使TiO₂与SiO₂薄膜间连接强度得到提高^[8]。由图2c可知,TiO₂/SiO₂复合膜层断

面组织结构致密,测量出TiO₂/SiO₂复合薄膜厚度为6.0 μm,断面处膜层与基底玻璃结合也较紧密。由图2d和表1可知,能谱扫描区域主要由O、Na、Mg、Al、Si、Ca、Ti、K等元素组成,其中Na、Mg、Al、Ca、K元素来源于玻璃基体,一部分Si、Ti和O元素则来源于玻璃表面所涂覆的TiO₂/SiO₂复合薄膜。

2.2 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜 XRD 分析

为消除玻璃基体对薄膜氧化物检测的干扰,收集450 °C热处理TiO₂和TiO₂/SiO₂干凝胶粉体进行X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)物相分析,结果如图3所示。

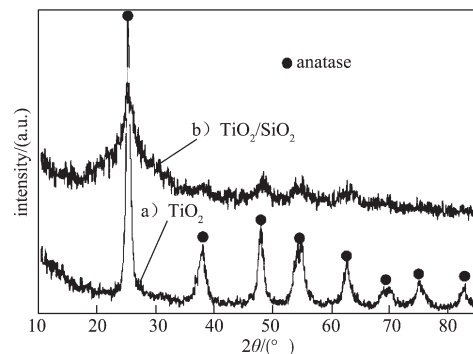


图3 薄膜氧化物 XRD 分析结果

Fig. 3 The X-ray diffraction analysis of the oxide films

由图3中的a可知,在2θ为25.28°, 37.80°, 48.05°, 55.06°, 62.69°等处有明显的锐钛矿衍射峰,说明TiO₂溶胶经450 °C热处理后主要为锐钛矿晶型(JCPDS21-1272)^[9]。由图3中b可知,在相同实验条件下,除与a有相似的少量TiO₂锐钛矿弥散衍射峰型之外,在2θ为20~30°范围内有无定型SiO₂特征鼓包峰出现^[10],此类现象说明SiO₂干扰了Ti原子的排列,影响了TiO₂锐钛矿晶型的形成^[11-12]。

2.3 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜 FTIR 分析

采用傅里叶红外光谱仪(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分别对TiO₂和TiO₂/SiO₂粉体进行表征,其红外光谱图如图4所示。

由图4中a可知,在3 450, 1 642, 1 406 cm⁻¹处吸收峰归为样品内部颗粒间存在的毛细孔水和表面吸附水^[13]; 1 096 cm⁻¹和785 cm⁻¹处的吸收峰为Ti—O—Ti键弯曲振动峰; 541 cm⁻¹处的吸收峰对应为Ti—O键伸缩振动峰^[9]。由图4中b可知,图中除吸附水特征吸收峰外,1 110 cm⁻¹和802 cm⁻¹处分别对应于Si—O—Si键对称和不对称伸缩振动峰; 482 cm⁻¹处为Si—O—Si键网络弯曲振动峰;此外,在

958 cm⁻¹ 处有 Ti—O—Si 键特征吸收峰出现, Ti—O—Si 键的形成主要是 Ti—OH 键和 Si—OH 键在热处理过程中缩聚脱水形成的^[14-15]。上述结果表明 SiO₂ 参与了 TiO₂ 中 Ti 原子的化学成键, 干扰了 Ti 原子的结构排列, 此结果与 2.2 节中 XRD 物相分析结果相吻合。

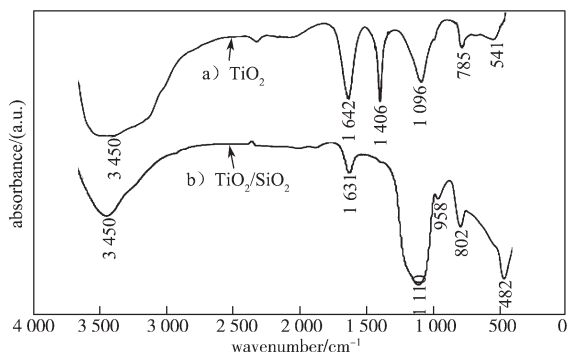


图 4 薄膜氧化物 FTIR 分析结果

Fig. 4 The FTIR analysis results of the oxide films

2.4 玻璃透光性能分析

以空白玻璃为参照物, 采用可见分光光度计分别测试涂覆 TiO₂ 薄膜和 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的玻璃在可见光波段范围内 (400~800 nm) 的透光率 (T), 结果如图 5 所示。

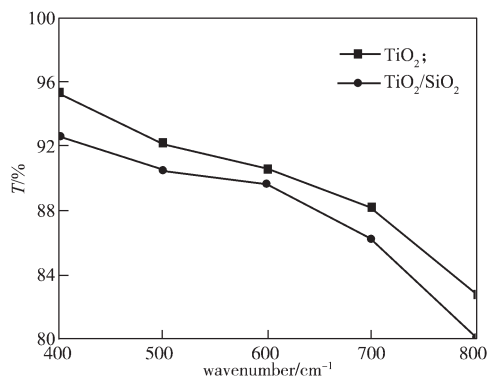


图 5 涂覆不同薄膜玻璃的透光率

Fig. 5 Transmittance spectra of the glass coated with different films

由图 5 可知, 无论是涂覆 TiO₂ 薄膜还是 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 随着光波波长的增大, 玻璃的透光率减小; 光波波长越大, 覆膜薄玻璃对其阻隔作用越明显。在光波波长相同的条件下, 涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的玻璃透光率比涂覆 TiO₂ 薄膜的低。

根据上述薄膜的性能表征, TiO₂/SiO₂ 复合薄膜形成了多层膜结构, 相对于单层 TiO₂ 薄膜, 膜层致密性得到提高, 同时膜层表面凹凸不平且分散较广的

小颗粒, 对光波具有较好的反射及折射作用, 尤其在 600~800 nm 波长段, 复合薄膜对光波的阻隔作用较强^[2,16], 因此 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜涂覆玻璃的透光率较低。但玻璃涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜后在可见光范围内透光率在 80% 以上, 与市场上常见 ATO/ 聚氨酯类玻璃隔热膜层相接近^[17]。

2.5 玻璃隔热性能分析

采用图 1 所示自制玻璃隔热检测装置测量不同玻璃样品的隔热效果, 检测结果如图 6 所示。

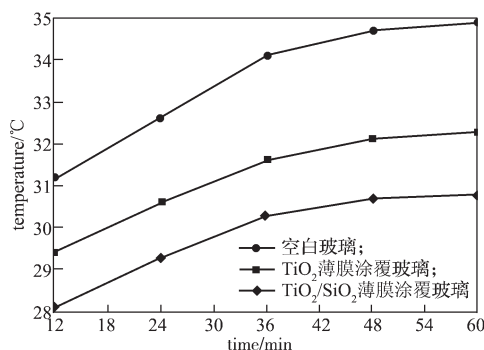


图 6 不同玻璃样品隔热效果对比

Fig. 6 The thermal insulation spectra of the different glasses

由图 6 可知, 对于空白玻璃, 随检测时间延长, 检测温度显著升高, 经过 1 h 检测温度与设定温度 (35 °C) 接近。对于 TiO₂ 薄膜涂覆玻璃, 随检测时间延长, 检测温度逐渐升高, 经过 1 h 其检测温度稳定于 32 °C。对于 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜涂覆玻璃, 随检测时间延长, 检测温度小幅升高, 经过 1 h 检测温度稳定于 30.5 °C, 相对于空白玻璃其隔热温度约为 4.5 °C。

得到上述结果的原因是: 玻璃表面涂覆的 TiO₂ 薄膜致密性较差, 局部存在孔隙和裂纹 (参见图 2a), 对红外光阻隔作用有限。当玻璃表面涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜后, 膜层致密性得到提高^[18], 同时膜层表面凹凸不平且分布了较多小颗粒 (参见图 2b), 对红外光的阻隔和反射作用得到增强, 从而提高了玻璃的隔热效果。

3 结论

采用溶胶凝胶法, 在玻璃表面涂覆 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 对 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜形貌、晶型和结构进行了表征, 并考察了 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜对玻璃透光和隔热性能的影响, 可得如下结论:

1) 在本实验条件下, 玻璃表面涂覆了均匀、致

密的TiO₂/SiO₂复合薄膜, TiO₂/SiO₂膜层物质主要由无定型氧化硅和锐钛矿晶体组成;膜层间以Ti—O—Si化学键连接,膜层厚度约为6 μm。

2) 玻璃涂覆TiO₂/SiO₂复合薄膜后,可见光范围内(400~800 nm)玻璃透光率在80%以上;相对于空白玻璃,涂膜玻璃的隔热温度达4.5℃。

参考文献:

- [1] 罗 亿, 刘忠伟. 建筑节能技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 118-226.
LUO Yi, LIU Zhongwei. The Applications and Technology of Energy Efficiency on Architecture[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 118-226.
- [2] 张国斌. ATO/SiO₂-TiO₂ 复合隔热膜的制备及其性能研究 [D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2014.
ZHANG Guobing. Preparation and Properties of Antimony Doped Nan-SnO₂/Multi SiO₂-TiO₂ Composite Coating[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2014.
- [3] 丁泽良, 杨益辉, 张诗淼, 等. TiO₂膜层制备参数对Ag/TiO₂复合膜隔热性能的影响 [J]. 包装学报, 2017, 9(3): 25-30.
DING Zeliang, YANG Yihui, ZHANG Shimiao, et al. Influences of TiO₂ Film Preparation Parameters on Thermal Insulation Properties of Ag/TiO₂ Composite Films[J]. Packaging Journal, 2017, 9(3): 25-30.
- [4] 丁泽良, 陈飞龙, 黄志翔, 等. 膜层厚度对Ag/TiO₂膜透光隔热性能的影响 [J]. 包装学报, 2016, 8(2): 15-19.
DING Zeliang, CHEN Feilong, HUANG Zhixiang, et al. Effects of Film Layer Thickness on Transmittance and Thermal Insulation of Ag/TiO₂ Films[J]. Packaging Journal, 2016, 8(2): 15-19.
- [5] 杨宁宁, 雅 菁, 胡凤娇, 等. 不同基底对TiO₂和SiO₂薄膜的光学性能的影响 [J]. 无机化学学报, 2015, 31(7): 1315-1320.
YANG Ningning, YA Jing, HU Fengjiao, et al. Effects of Different Substrates on the Optical Properties of TiO₂ and SiO₂ Films[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(7): 1315-1320.
- [6] WONGKAEW A, SOONTORNKALLAPAKI C, AMHAE N, et al. Effect of ZnO on a Superhydrophilic Self-Cleaning Properties of TiO₂/SiO₂ Thin Film on Glass Slide Substrate[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1131: 237-241.
- [7] YAPARATNE S, TRIPP C P, AMIRBAHMAN A. Photodegradation of Taste and Odor Compounds in Water in the Presence of Immobilized TiO₂/SiO₂ Photocatalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 346: 208-217.
- [8] 聂燕中, 聂朝胤, 赵 洋, 等. SiO₂预涂层对TiO₂多层膜结构与亲水性能的影响 [J]. 功能材料, 2015, 46(7): 7086-7089.
NIE Yanzhong, NIE Chaoyin, ZHAO Yang, et al. A Study of Hydrophilic and Microstructure of Titanium Dioxide Thin Films Precoated with SiO₂[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(7): 7086-7089.
- [9] YOU Y, ZHANG S Y, WANL, et al. Preparation of Continuous TiO₂ Fibers by Sol-Gel Method and Its Photocatalytic Degradation on Formaldehyde[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3469-3474.
- [10] 王睿飞, 赵洪力, 樊 庆, 等. 采用Sol-Gel法制备SiO₂/TiO₂光催化双层薄膜 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2): 638-645.
WANG Ruifei, ZHAO Hongli, FAN Qing, et al. Preparation of Photocatalytic Double Films of SiO₂ and TiO₂ by Sol-Gel Method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(2): 638-645.
- [11] SHIN D Y, KIM K N. Effective of SiO₂ Addition on the Self-Cleaning and Photocatalytic Properties of TiO₂ Films by Sol-Gel Process[J]. Materials Science Forum, 2009, 620/621/622: 679-682.
- [12] GUAN K S, LU B J, YIN Y S. Enhanced Effect and Mechanism of SiO₂ Addition in Super-Hydrophilic Property of TiO₂ Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 173(2/3): 219-223.
- [13] 孙 彤, 翟玉春, 马培华, 等. 银、氟双元素改性TiO₂光催化材料的性能 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 368-374.
SUN Tong, ZHAI Yuchun, MA Peihua, et al. Performance of Ag and F Doped TiO₂ Photocatalytic Materials[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(2): 368-374.
- [14] 傅颖怡, 丁新更, 孟 成, 等. SiO₂/TiO₂复合气凝胶的孔道结构研究 [J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(2): 1-7.
FU Yingyi, DING Xingeng, MENG Cheng, et al. Synthesis and Pore Structure of Porous SiO₂/TiO₂ Composite Aerogel[J]. Materials Science and Technology, 2015, 23(2): 1-7.
- [15] HOUMARD M, RIASSETTO D, ROUSSEL F, et al. Morphology and Natural Wettability Properties of Sol-Gel Derived TiO₂-SiO₂ Composite Thin Films[J]. Applied Surface Science, 2007, 254(5): 1405-1414.

- [16] 檀满林, 张礼杰, 王晓伟, 等. 疏水耐环境型 SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ 太阳能宽光谱增透膜的制备及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2016, 31(4): 365-371.
TAN Manlin, ZHANG Lijie, WANG Xiaowei, et al. Hydrophobic and Environment-Resistant Properties of SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ Multilayer Antireflective Films in Wide Solar Spectra Range[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(4): 365-371.
- [17] 李小兵, 付雪梅, 余桂英, 等. 纳米 ATO/TiO₂ 填料聚氨酯透明隔热涂料的制备与性能 [J]. 材料保护, 2014, 47(2): 19-21.
LI Xiaobing, FU Xuemei, YU Guiying, et al. Preparation of Polyurethane Transparent Thermal-Insulating Paint Filled With Nano-Antimony Tin Oxide and Nano-Titanium Dioxide and Evaluation of Its Properties[J]. Journal of Materials Protection, 2014, 47(2): 19-21.
- [18] KWON C H, KIM J H, JUNG I S, et al. Preparation and Characterization of TiO₂-SiO₂ Nano-Composite Thin Films[J]. Ceramics International, 2003, 29(8): 851-856.

(责任编辑: 邓光辉)

The Influence of TiO₂/SiO₂ Composite Films on Light Transmission and Thermal Insulation Properties of the Glass

HU Weida, ZOU Yu, GAO Ying, DENG Gang, YANG Guangmei, NIE Mingzhan

(College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: By adopting the sol-gel method, the TiO₂/SiO₂ composite films were coated on the transparent glass with the ethyl orthosilicate (TEOS) and butyl titanate (TBOT) as precursor, while prepared by high pressure spraying process and treated at temperature of 450 °C. The morphological characteristics and microstructure of TiO₂/SiO₂ composite films coated on the glass surface were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier infrared spectroscopy (FTIR). Combined with the characterization results of the TiO₂/SiO₂ composite films, the light transmission and heat insulation properties of the glass were tested and analyzed by using a visible spectrophotometer and a self-made glass heat insulation device. The results showed that, after coating the glass surface with the TiO₂/SiO₂ composite films, the transmittance of glass in the visible light range (400~800 nm) was above 80%. Compared with blank glass, the thermal insulation temperature of glass was 4.5 °C.

Keywords: TiO₂/SiO₂ composite film; glass; light transmittance; thermal insulation