

## СВОЙСТВА ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПОГРУЖЕНИЯ

© 2020 г. Б. Б. Троицкий<sup>1</sup>, \*, А. А. Локтева<sup>1</sup>, М. А. Новикова<sup>1</sup>, М. А. Лопатин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Троицкая, 49, бокс 445, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: Troitski@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 09.10.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

В данной работе изучено влияние скорости нанесения покрытий на стекло из золь-диоксида кремния и золь-композиций, содержащих разные концентрации цетилтри-метиламмоний бромиды, на оптические свойства просветляющих покрытий: максимальные и минимальные величины светопропускания, средние величины светопропускания стекол с покрытиями в интервале длин волн 400–800 нм и 350–1100 нм, показатель преломления покрытий, длину волны света, отвечающей максимальному светопропусканию, оптическую и физическую толщины пленок.

**Ключевые слова:** силикатное стекло, золь-композиции, диоксид кремния, просветляющие покрытия, скорость нанесения, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0132665120030191

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время продолжает уделяться большое внимание разработке просветляющих, самоочищающихся, антиобледенительных и других видов покрытий на силикатное стекло с использованием золь-гель процесса [1–7]. Силикатные стекла с просветляющими покрытиями находят широкое практическое применение в производстве солнечных батарей, в модулях светодиодного освещения, в тепличном хозяйстве и в ряде других областей. Метод погружения (*dip coating*) широко используется для нанесения покрытий из золь-композиций на различные оптические материалы. Оптические свойства покрытий зависят как от толщины, так и от структуры покрытия. Согласно ранней наиболее известной теоретической модели образования гомогенного жидкого слоя, полученного на подложке методом погружения [8], толщина слоя ньютоновой и неиспаряемой жидкости определяется равновесием между адгезией жидкости к подложке и противоположным влиянием силы тяжести жидкого слоя. Теория [8] предсказывает, что равновесная толщина покрытия зависит от плотности, поверхностного натяжения и вязкости жидкости и толщина увеличивается с возрастанием скорости нанесения покрытия в степени  $2/3$ . Золь – композиции даже в простейшем варианте, состоящие из летучего растворителя (например, этиловый и изопропиловый спирты, вода) и определенной концентрации наночастиц диоксида кремния, отличаются от свойств жидкости, рассматриваемой в [8]. При нанесении покрытия на подложку из золя диоксида кремния происходит быстрое испарение растворителя, что одновременно изменяет все свойства золя: плотность, поверхностное натяжение, вяз-

кость. Кроме этого протекают реакции конденсации между наночастицами диоксида кремния с образованием сетчатой структуры (*wet gel*). В работе [9] рассмотрены две основные особенности покрытий, полученных из золя диоксида кремния. Толщина покрытия зависит не только от скорости его нанесения на подложку, но и от концентрации золя. Толщина и показатель преломления покрытия зависят от особенностей структуры покрытия, которая определяется некоторыми параметрами приготовления золя (соотношением тетраэтоксисилана и воды, pH среды, температуры, временем “созревания” золя). В 1992 г. учеными Mobil Oil Corp. (США) сделано важное открытие в области синтеза новых наноматериалов [10]. Ими разработан матричный синтез мезопористых силикатов и алюмосиликатов. Впервые получена группа мезопористых материалов M41S (МСМ-41 – гексагональная мезофаза, МСМ-48 – кубическая мезофаза, МСМ-50 – ламеллярная мезофаза) с регулярной, хорошо выраженной системой наноразмерных структур путем проведения золь-гель процесса в присутствии катионоактивного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) [10]. В работе [11] открыт важный для нанотехнологии метод самоорганизации наноструктур, названный методом EISA – *evaporation-induced self-assembly* (самоорганизация наноструктур, вызванная испарением растворителя). К золю диоксида кремния добавляется СТАВ с образованием прозрачного коллоидного раствора. При нанесении раствора на стекло методом погружения (*dip coating*) происходит испарение растворителя (что приводит к увеличению концентрации ПАВ) и самопроизвольное образование из молекул ПАВ различных мицеллярных и жидко-кристаллических структур. Наночастицы диоксида кремния адсорбируются на поверхности данных структур с образованием наноструктурированной пленки. При нагревании пленки до 500°C происходит разрушение ПАВ и образование на стекле прозрачной нанопористой пленки диоксида кремния, обладающей свойствами просветляющих покрытий [11]. В [12] детально изучена зависимость физической толщины пленочных покрытий, полученных методом погружения из золь-композиций диоксида кремния, от скорости извлечения изделия из ванны, которую варьировали в пределах 0.01–20 мм/с (0.6–120 см/мин). Впервые установлено [12], что при небольших скоростях нанесения покрытий 0.01–0.1 мм/с (0.06–0.6 см/мин) толщина покрытия уменьшается с увеличением скорости его нанесения, в интервале скоростей 0.1–0.5 мм/с (0.6–3.0 см/мин) – толщина покрытия не меняется и в интервале скоростей 0.5–20 мм/с (3.0–120 см/мин) толщина покрытия увеличивается с возрастанием скорости нанесения покрытия. Ряд важных практических вопросов, касающихся влияния скорости нанесения покрытий из золь-композиций диоксида кремния, содержащих ПАВ (в частности, СТАВ), на оптические свойства покрытий остаются мало изученными.

Цель данной работы – систематическое исследование влияния скорости (12.5–28.8 см/мин) нанесения однослойных двухсторонних покрытий из золь-композиций диоксида кремния с разными концентрациями СТАВ на оптические свойства просветляющих покрытий на силикатном стекле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Исходные вещества.* Тетраэтоксисилан (ТЭОС, Aldrich) очищали трехкратной перегонкой в вакууме, содержание основного вещества 99.9% (определено методом жидкостной хроматографии). СТАВ (Fluka) – содержание вещества >96.0%. 2-пропанол (*i*-PrOH, Acros Organics) – содержание вещества 99%. Воду получали на установке дистиллятор мембранный ДМ-1/БК Оптима. Удельное сопротивление воды 14 МΩ см<sup>-1</sup>. Соляная кислота – марки “х. ч.”.

*Получение золя диоксида кремния гидролизом ТЭОС.* В стеклянную колбу объемом 50 мл помещали 5.0 мл ТЭОС, 0.6 мл H<sub>2</sub>O, 1.0 мл 0.1N HCl и 3.3 мл *i*-PrOH и перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Полученный золь разбавляли *i*-PrOH до

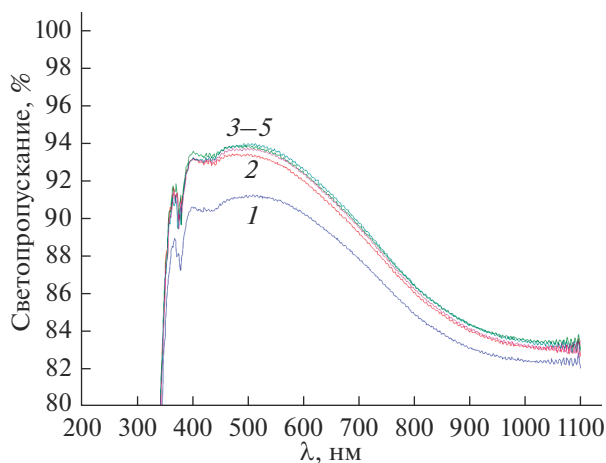
концентрации  $\text{SiO}_2$  равной 0.3 моль/л. Определенную навеску СТАВ добавляли в золь диоксида кремния с концентрацией 0.3 моль/л и смесь после перемешивания на магнитной мешалке в течение 4 ч оставляли на 24 ч при комнатной температуре.

*Получение пленки ксерогеля  $\text{SiO}_2$  на силикатном стекле.* В качестве подложки использовали предметные силикатные стекла для микроскопии размером  $25 \times 75 \times 1$  мм. Показатель преломления стекла равен 1.506. Поверхность стекол очищали от загрязнений погружением в раствор щелочи с перекисью водорода, затем стекла промывали дистиллированной водой и сушили в термостате при  $150^\circ\text{C}$  в течение 6–8 ч. Покрытия наносили на стекло методом окунания при температуре  $20\text{--}25^\circ\text{C}$  и влажности 40–60%. Для этого использовали сконструированную и изготовленную в лаборатории установку для нанесения покрытий. Установка состоит из высокоточного червячного механизма, связанного с электрическим шаговым двигателем, который в свою очередь соединен с блоком управления и компьютером. При движении механизма вниз стекло погружается в “ванну” с золь-композицией. При перемещении механизма вверх с определенной скоростью происходит вынимание стекла из ванны и нанесение пленочного покрытия. Стекла с покрытиями оставляли при комнатной температуре в течение 1 ч для удаления из покрытий большей части летучих соединений. Затем стекла нагревали до  $400^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. Определяли светопропускание стекол с пленочными покрытиями в интервале длин волн 200–1100 нм на спектрометре “Perkin-Elmer Lambda 25”. Показатель преломления покрытий определяли на эллипсометре ЛЭФ-3М1.

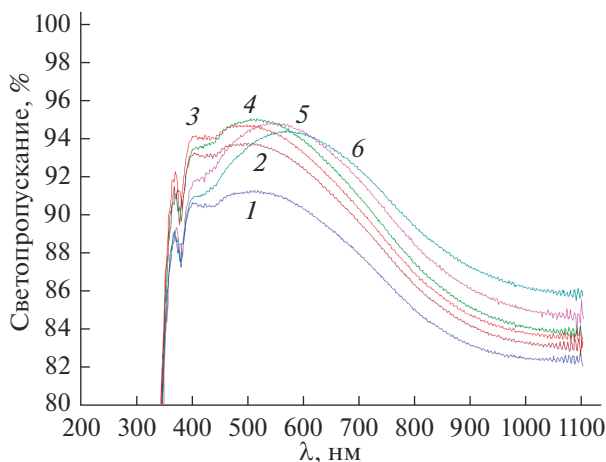
Размер наночастиц диоксида кремния в золе был проанализирован методом динамического рассеяния света (*DLS*) на приборе *NanoBrook Omni* (*Brookhaven Instruments*, США) с твердотельным лазером (660 нм). Эксперименты с *DLS* проводили с углом измерения  $90^\circ$ . Анализатор сигналов использовали в мультимодальном режиме. Точность поддержания температуры кюветы с суспензией наночастиц составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые светопропускания стекол без покрытия (кривая 1) и с двусторонними однослойными покрытиями на основе диоксида кремния, скорость нанесения покрытий на стекло варьировала в интервале 12.5–28.8 см/мин (кривые 2–5). Эти покрытия получены из зольей диоксида кремния с концентрацией 0.3 моль/л, температура отверждения покрытий составляла  $400^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Размер наночастиц диоксида кремния в золе, определенный методом *DLS*, равен  $1.7 \pm 0.4$  нм. Силикатное стекло имеет максимум светопропускания  $91.0 \pm 0.3\%$  при 520 нм, с увеличением длины волн света до 1100 нм светопропускание уменьшается до  $82.3 \pm 0.3\%$  (кривая 1). По-видимому, это связано с наличием в стекле поглощающих свет примесей оксидов железа. Средняя величина (СВ) светопропускания стекла в интервале 400–800 нм ( $I_1$ ) равна  $89.3 \pm 0.3\%$ , в интервале 350–1100 нм ( $I_2$ ) –  $86.7 \pm 0.3\%$ . Светопропускание стекол с однослойными двусторонними покрытиями из диоксида кремния увеличивается во всем интервале изученных длин волн 350–1100 нм (рис. 1, кривые 2–5). Максимум светопропускания стекла с покрытием возрастает с  $93.3$  до  $94.0 \pm 0.3\%$  с увеличением скорости нанесения покрытий на стекло с 12.5 до 28.8 см/мин. СВ( $I_1$ ) –  $91.1 \pm 0.3\%$ , СВ( $I_2$ ) –  $88.2 \pm 0.3\%$  при скорости нанесения покрытия 12.5 см/мин (рис. 1, кривая 2), при скорости нанесения 28.8 см/мин СВ( $I_1$ ) –  $91.7 \pm 0.3\%$ , СВ( $I_2$ ) –  $88.6 \pm 0.3\%$ . Возрастание светопропускания стекла с покрытием (рис. 1, кривые 1–5) объясняется меньшим показателем преломления диоксида кремния 1.45 по сравнению с показателем преломления стекла, равным 1.506. Увеличение скорости нанесения покрытия с 12.5 до 28.8 см/мин в данном случае (рис. 1) слабо влияет на изменение средней величины светопропускания. Влияние concentra-



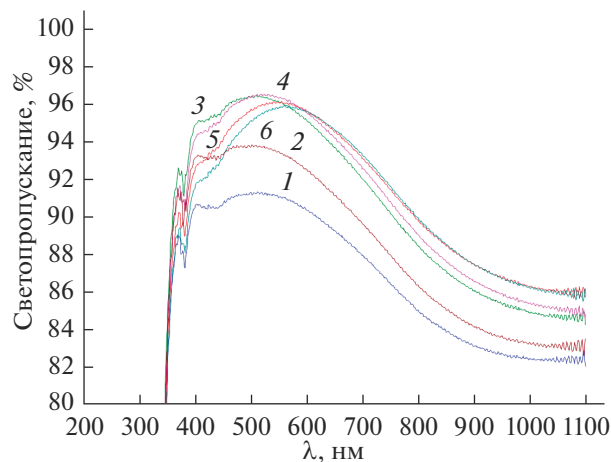
**Рис. 1.** Светопроектирование стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ, в зависимости от скорости нанесения покрытия (см/мин): 12.5 (2); 16.3 (3); 19.2 (4); 28.8 (5). Отверждение покрытий: 400°C, 60 мин.



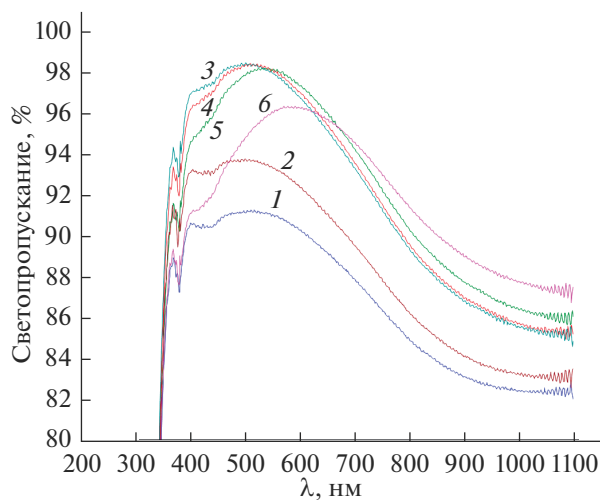
**Рис. 2.** Светопроектирование стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (2) и с 0.5 вес. % СТАВ, в зависимости от скорости нанесения покрытия (см/мин): 12.5 (3); 16.3 (4); 19.2 (5); 28.8 (6). Отверждение покрытий: 400°C, 60 мин.

ций СТАВ в золь-композициях диоксида кремния на светопроектирование стекол с покрытиями показано на рис. 2–6. Рассчитанные из эксперимента (рис. 1–6) значения максимальных, минимальных и средних величин ( $СВ(I_1)$ ,  $СВ(I_2)$ ) светопроектирования стекол с покрытиями приведены в табл. 2.

Из рис. 1–6 и табл. 2 видно, что при концентрации диоксида кремния в золе 0.3 моль/л и одной и той же скорости нанесения покрытий максимальные, минимальные и средние величины светопроектирования, увеличиваются до максимальных величин с возрастанием концентрации СТАВ в золе с 0.00 до  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л. Например, для данного об-

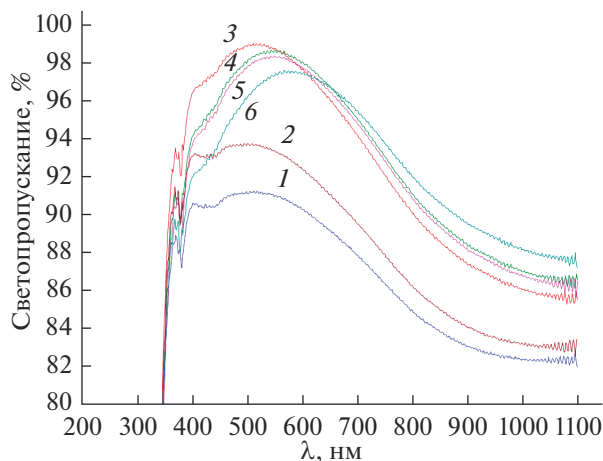


**Рис. 3.** Светопропускание стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (2) и с 0.7 вес. % СТАВ, в зависимости от скорости нанесения покрытия (см/мин): 12.5 (3); 16.3 (4); 19.2 (5); 28.8 (6). Отверждение покрытий: 400°C, 60 мин.

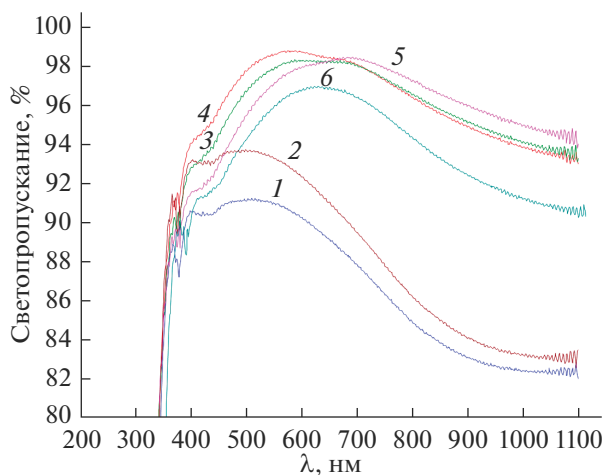


**Рис. 4.** Светопропускание стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (2) и с 1.0 вес. % СТАВ, в зависимости от скорости нанесения покрытия (см/мин): 12.5 (3); 16.3 (4); 19.2 (5); 28.8 (6). Отверждение покрытий: 400°C, 60 мин.

разца стекла максимум светопропускания возрастает с 93.3 до 98.8–99.0% (12.5 см/мин), минимум светопропускания при 1100 нм увеличивается с 83.0 до 93.3% (12.5 см/мин), средние величины СВ( $I_1$ ) и СВ( $I_2$ ) возрастают с 91.1 до 97.0% и с 88.2 до 95.6% (12.5 см/мин) соответственно. Для стекла с однослойным четвертьволновым просветляющим покрытием характерно наличие минимума на кривой зависимости количества отраженного света от длины волны или, соответственно, максимума светопропускания на кривой зависимости прошедшего света от длины волны [7]. Используемые в



**Рис. 5.** Светопроектирование стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (2) и с 1.5 вес. % СТАВ, в зависимости от скорости нанесения покрытия (см/мин): 12.5 (3); 16.3 (4); 19.2 (5); 28.8 (6). Отверждение покрытий: 400°C, 60 мин.



**Рис. 6.** Светопроектирование стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (2) и с 1.9 вес. % СТАВ, в зависимости от скорости нанесения покрытия (см/мин): 12.5 (3); 16.3 (4); 19.2 (5); 28.8 (6). Отверждение покрытий: 400°C, 60 мин.

работе стекла без покрытия имеют максимум светопроектирования  $91.0 \pm 0.3\%$  при 520 нм, а с увеличением длины волны падающего света до 1100 нм светопроектирование уменьшается до  $82.3 \pm 0.3\%$ , (рис. 1, кривая 1), табл. 2. Уменьшение светопроектирования в интервале 520–1100 нм на 8.7% связано с наличием в стекле поглощающих свет примесей. Таким образом, светопроектирование данных стекол с покрытиями будет зависеть как от количества отраженного, так и поглощенного света. На прокаленных при 400°C образцах, полученных из золь с СТАВ, образуются нанопористые покрытия диоксида кремния с пониженным показателем преломления (табл. 1). С увеличением концентрации ПАВ

**Таблица 1.** Максимумы ( $\lambda_{\max}$ ) на кривых светопропускания стекол с просветляющими покрытиями, оптические ( $h_{\text{опт}}$ ) и физические ( $h_{\text{физ}}$ ) толщины покрытий при разных скоростях ( $v$ ) нанесения покрытий

$C$ ( $\text{SiO}_2$ ), моль/л	$C$ (СТАВ) $\times 10^2$ , моль/л	$v$ , см/мин	$\lambda_{\max}$ , нм	$n$	$h_{\text{опт}}$ , нм	$h_{\text{физ}}$ , нм
0.3	0.0	12.5	480	1.45	120.0	82.8
		28.8	520		130.0	89.6
0.3	1.37	12.5	480	1.43	120.0	83.9
		16.3	520		130.0	90.9
		19.2	544		136.0	95.1
		28.8	588		147.0	102.8
0.3	1.92	12.5	520	1.38	130.0	94.2
		16.3	530		132.5	96.0
		19.2	550		137.5	99.6
		28.8	580		145.0	105.0
0.3	2.74	12.5	500	1.29	125.0	96.8
		16.3	520		132.5	100.8
		19.2	550		137.5	106.6
		28.8	570		145.0	112.4
0.3	4.10	12.5	520	1.26	130.0	103.2
		16.3	560		140.0	111.0
		19.2	570		142.5	113.0
		28.8	580		145.0	115.0
0.3	5.20	12.5	550	1.20	137.5	114.6
		16.3	610		152.5	127.0
		19.2	720		180.0	150.0
		28.8	610		152.5	127.0

наблюдается постоянное уменьшение показателя преломления (табл. 1), что свидетельствует об увеличении объемной доли нанопор в покрытиях. Хорошо известно [7], что с уменьшением показателя преломления покрытия до 1.23 (при этой величине отражение света равно нулю) максимум светопропускания стекла с покрытием возрастает, т. к. отражение света уменьшается до нуля, а поглощение света примесями в стекле остается постоянной величиной. Поскольку нанесенное на стекло просветляющее покрытие может уменьшать только величину отраженного света, то увеличение всех величин оптических показателей с увеличением концентрации СТАВ при одной и той же скорости нанесения покрытий (табл. 2) можно объяснить постоянным понижением показателя преломления покрытий (табл. 1).

Если рассматривать влияние скорости нанесения покрытий при одинаковой концентрации СТАВ в золе, то имеются оптимальные скорости, при которых наблюдается небольшой максимум светопропускания. При  $[\text{СТАВ}] = 1.37 \times 10^{-2}$  моль/л наибольшая величина максимума 95.0% наблюдается при 16.3 см/мин, а если  $[\text{СТАВ}] = 4.10 \times 10^{-2}$  моль/л, то 99.0% наблюдается при 12.5 см/мин. Как видно из табл. 1, при одной и той же концентрации СТАВ  $\lambda_{\max}$  постоянно увеличивается с возрастанием скорости нанесения покрытий с 12.5 до 28.8 см/мин, что связано с увеличением толщины покрытия. С другой стороны,  $\lambda_{\max}$  для стекла без покрытия равно 520 нм (рис. 1–6, кривая 1), после максимума с увеличением длины света с 520 до 1100 нм светопропускание резко падает с 91.0 до 82.3% вследствие наличия поглощающих свет примесей в стекле. Наличие небольшого по величине максимума светопропускания связано с влиянием двух противоположных эффектов: с одной стороны, светопропускание несколько увеличивается с увеличением скорости нанесения просветляющего покрытия. С другой

**Таблица 2.** Средние величины (СВ) светопропускания стекол в интервале 400–800 нм ( $I_1$ ) и 350–1100 нм ( $I_2$ ) без покрытия и с просветляющими покрытиями при разных скоростях ( $v$ ) нанесения покрытий

$C$ ( $\text{SiO}_2$ ), моль/л	$C$ (СТАВ) $\times 10^2$ , моль/л	$v$ , см/мин	max, %	min, %	СВ ( $I_1$ ), %	СВ ( $I_2$ ), %
0.0	0.0	0.0	$91.0 \pm 0.3$	$82.3 \pm 0.3$	$89.3 \pm 0.3$	$86.7 \pm 0.3$
0.3	0.0	12.5	$93.3 \pm 0.3$	$83.0 \pm 0.3$	$91.1 \pm 0.3$	$88.2 \pm 0.3$
		28.8	$94.0 \pm 0.3$	$83.4 \pm 0.3$	$91.7 \pm 0.3$	$88.6 \pm 0.3$
0.3	1.37	12.5	$94.7 \pm 0.3$	$83.5 \pm 0.3$	$92.6 \pm 0.3$	$89.6 \pm 0.3$
		16.3	$95.0 \pm 0.3$	$83.8 \pm 0.3$	$92.7 \pm 0.3$	$90.0 \pm 0.3$
		19.2	$94.8 \pm 0.3$	$84.5 \pm 0.3$	$92.6 \pm 0.3$	$89.3 \pm 0.3$
		28.8	$94.3 \pm 0.3$	$85.8 \pm 0.3$	$92.2 \pm 0.3$	$89.0 \pm 0.3$
0.3	1.92	12.5	$96.3 \pm 0.3$	$84.6 \pm 0.3$	$93.9 \pm 0.3$	$90.7 \pm 0.3$
		16.3	$96.6 \pm 0.3$	$85.0 \pm 0.3$	$94.0 \pm 0.3$	$90.9 \pm 0.3$
		19.2	$96.0 \pm 0.3$	$85.3 \pm 0.3$	$93.8 \pm 0.3$	$90.4 \pm 0.3$
		28.8	$95.8 \pm 0.3$	$86.0 \pm 0.3$	$91.6 \pm 0.3$	$88.6 \pm 0.3$
0.3	2.74	12.5	$98.3 \pm 0.3$	$85.3 \pm 0.3$	$94.3 \pm 0.3$	$91.6 \pm 0.3$
		16.3	$98.3 \pm 0.3$	$85.3 \pm 0.3$	$95.5 \pm 0.3$	$91.7 \pm 0.3$
		19.2	$98.2 \pm 0.3$	$86.0 \pm 0.3$	$95.6 \pm 0.3$	$92.0 \pm 0.3$
		28.8	$96.3 \pm 0.3$	$87.3 \pm 0.3$	$95.6 \pm 0.3$	$91.7 \pm 0.3$
0.3	4.10	12.5	$99.0 \pm 0.3$	$85.7 \pm 0.3$	$95.4 \pm 0.3$	$92.4 \pm 0.3$
		16.3	$98.6 \pm 0.3$	$86.5 \pm 0.3$	$95.8 \pm 0.3$	$92.4 \pm 0.3$
		19.2	$98.3 \pm 0.3$	$86.7 \pm 0.3$	$96.0 \pm 0.3$	$92.5 \pm 0.3$
		28.8	$97.5 \pm 0.3$	$87.7 \pm 0.3$	$96.1 \pm 0.3$	$92.3 \pm 0.3$
0.3	5.20	12.5	$98.8 \pm 0.3$	$93.3 \pm 0.3$	$97.0 \pm 0.3$	$95.6 \pm 0.3$
		16.3	$98.4 \pm 0.3$	$93.5 \pm 0.3$	$96.6 \pm 0.3$	$95.6 \pm 0.3$
		19.2	$98.4 \pm 0.3$	$94.5 \pm 0.3$	$97.5 \pm 0.3$	$95.8 \pm 0.3$
		28.8	$97.0 \pm 0.3$	$90.5 \pm 0.3$	$95.2 \pm 0.3$	$39.5 \pm 0.3$

стороны, увеличение толщины покрытия приводит к смещению  $\lambda_{\text{max}}$  относительно  $\lambda_{\text{max}}$  стекла, т.е.,  $\lambda_{\text{max}}$  (стекло с покрытием)  $>$   $\lambda_{\text{max}}$  (стекло), вследствие чего светопропускание после максимума уменьшается.

Величины минимальных значений светопропускания при 1100 нм всегда увеличиваются с возрастанием скорости нанесения просветляющих покрытий при одной и той же концентрации СТАВ (табл. 2). Вероятно, это связано с увеличением толщины покрытий и смещением  $\lambda_{\text{max}}$  светопропускания в сторону больших длин волн (табл. 2). Вследствие этого правая ветвь кривой (относительно максимума) светопропускания четвертьволнового просветляющего покрытия смещается дальше в ИК-область (рис. 2–6).

Средние величины светопропускания в области длин волн 400–800 нм СВ( $I_1$ ) и 350–1100 нм СВ( $I_2$ ) в зависимости от скорости нанесения покрытия при одном и том же значении СТАВ имеют небольшие максимумы (табл. 2).

Для однослойных четвертьволновых просветляющих покрытий известны выражения:  $h_{\text{opt}} = \lambda_{\text{max}}/4$ ,  $h_{\text{phys}} = h_{\text{opt}}/n$ , где  $\lambda_{\text{max}}$  – длина волны света при максимальной величине светопропускания на экспериментальных кривых рис. 1–6,  $h_{\text{opt}}$  и  $h_{\text{phys}}$  – оптическая и физическая толщины покрытия,  $n$  – показатель преломления. В табл. 1 представлены величины  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $h_{\text{opt}}$ ,  $h_{\text{phys}}$ , вычисленные из экспериментальных данных (рис. 1–6). Показатели преломления просветляющих покрытий определяли методом эллипсометрии. Необходимо отметить, что зависимость толщины пленочных покрытий, полученных методом погружения из золь-композиций диоксида кремния, в зависимости от скорости извлечения изделия из ванны детально была изучена в работе [12]. Скорость из-



влечения варьировалась в широких пределах 0.01–20 мм/сек (0.6–120 см/мин). Например, золь-композиция FMS-L-25 получена согидролизом метилтриэтоксисилана (0.18 моль/л) с тетраэтоксисиланом (0.18 моль/л) в смеси этилового спирта с водой. К согидролизату добавлен амфифильный блоксополимер F 127 в количестве  $2.6 \times 10^{-3}$  моль/л [12]. Данную композицию с разной скоростью наносили на кремниевую подложку, которую высушивали и нагревали при 450°C в течение 5 мин. В [12] получили сложную зависимость толщины от скорости нанесения покрытия: при небольших скоростях 0.01–0.1 мм/с (0.06–0.6 см/мин) толщина покрытия уменьшается с увеличением скорости его нанесения, в интервале скоростей 0.1–0.5 мм/с (0.6–3.0 см/мин) – толщина покрытия не меняется и в интервале скоростей 0.5–20 мм/с (3.0–120 см/мин) толщина покрытия увеличивается с возрастанием скорости нанесения покрытия.

Из данных табл. 1 видно, что при концентрации СТАВ = 0.0 моль/л в золе диоксида кремния (0.3 моль/л) наблюдаются незначительные увеличения  $\lambda_{\max}$  с 480 до 520 нм,  $h_{\text{opt}}$  с 120 до 130 нм и  $h_{\text{phys}}$  с 82.8 до 89.6 нм с возрастанием скорости нанесения покрытий с 12.5 до 28.8 см/мин ( $n = 1.45$ ). С возрастанием концентрации СТАВ в золе с  $1.37 \times 10^{-2}$  моль/л до  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л увеличение скорости нанесения покрытий из золь-композиций на стекло оказывает более сильное влияние на рост  $\lambda_{\max}$ . При концентрации СТАВ в золе  $1.37 \times 10^{-2}$  моль/л и изменение скорости с 12.5 до 28.8 см/мин увеличивает  $\lambda_{\max}$  с 480 до 588 нм, а при [СТАВ] =  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л – с 550 до 610 нм. Аналогичное влияние увеличение концентрации СТАВ оказывает и на  $h_{\text{opt}}$ . При концентрации СТАВ в золе  $1.37 \times 10^{-2}$  моль/л и изменение скорости с 12.5 до 28.8 см/мин увеличивает  $h_{\text{opt}}$  с 120 до 147 нм, а при [СТАВ] =  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л – с 137.5 до 152.5 нм.

Физическая толщина оптических покрытий  $h_{\text{phys}}$  постоянно растет как с увеличением концентрации СТАВ в золе диоксида кремния, так и с возрастанием скорости нанесения покрытий. При концентрации СТАВ в золе  $1.37 \times 10^{-2}$  моль/л и изменение скорости с 12.5 до 28.8 см/мин увеличивает  $h_{\text{phys}}$  с 83.9 до 102.8 нм, а при [СТАВ] =  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л – с 114.6 до 127.0 нм. Использованный в данном исследовании интервал скоростей нанесения покрытий является частью интервала скоростей, изученных в работе [12] на золях диоксида кремния с добавками двух амфифильных блоксополимеров. В работе [12] подробно обсуждается механизм нанесения покрытий. Полученные в данной работе результаты со СТАВ, вероятно, подтверждают общую закономерность увеличения толщины с возрастанием скорости нанесения покрытий в интервале скоростей 10–120 см/мин, который и используется в практике для нанесения различного вида покрытий из золь-композиций на силикатное стекло. Оптическая и физическая толщины покрытий возрастают с увеличением концентрации СТАВ, вероятно, вследствие повышения вязкости золь-композиций.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние скорости нанесения покрытий на стекло из золь-композиций диоксида кремния и золь-композиций, содержащих разные концентрации СТАВ, на свойства просветляющих покрытий.

При концентрации диоксида кремния в золе 0.3 моль/л и одной и той же скорости нанесения покрытий максимальные, минимальные и средние величины светопропускания в интервалах 400–800 нм и 350–1100 нм увеличиваются до максимальных величин с возрастанием концентрации СТАВ в золе с 0.0 до  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л. При одной концентрации СТАВ с возрастанием скорости нанесения покрытий увеличиваются минимальные значения светопропускания при 1100 нм.

Зависимости средних величин светопропускания в области длин волн 400–800 нм и 350–1100 нм при одинаковой концентрации СТАВ от скорости нанесения покрытий имеют небольшие максимумы.

С возрастанием концентрации СТАВ в золе с  $1.37 \times 10^{-2}$  моль/л до  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л увеличение скорости нанесения покрытий из золь-композиций на стекло оказывает более сильное влияние на рост  $\lambda_{\max}$ . При концентрации СТАВ в золе  $1.37 \times 10^{-2}$  моль/л и изменение скорости с 12.5 до 28.8 см/мин увеличивает  $\lambda_{\max}$  с 480 до 588 нм, а при [СТАВ] =  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л – с 550 до 610 нм.

Физическая толщина оптических покрытий  $h_{\text{phys}}$  постоянно возрастает как с увеличением концентрации СТАВ в золе диоксида кремния, так и с возрастанием скорости нанесения покрытий. При концентрации СТАВ в золе  $1.37 \times 10^{-2}$  моль/л и изменение скорости с 12.5 до 28.8 см/мин увеличивает  $h_{\text{phys}}$  с 83.9 до 102.8 нм, а при [СТАВ] =  $5.2 \times 10^{-2}$  моль/л – с 114.6 до 127.0 нм.

Работа выполнена в рамках выполнения Госзадания ИМХ РАН тема 45.8 (Пер. № АААА-А16-116122110057-9) при поддержке ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Ye X., Li B., He J., Zheng W. Straightforward Approach to Antifogging, Antireflective, Dual-Function, Nanostructured Coatings // *Langmuir*. 2019. V. 35. I. 35. P. 11351–11357.
2. Zhang X., Lu Q., Cheng Y., Liu L., Shan Y., Zhang G., Li D. Moth-eye-like antireflection coatings based on close-packed solid/hollow silica nanospheres // *J. Sol-Gel Science and Technology*. 2019. V. 90. I. 2. P. 330–338.
3. Shevchenko V.Ya., Shilova O.A., Kochina T.A., Barinova L.D., Belyi O.V. Improving the Safety of the Transportation System and Resource Conservation through the Introduction of Environmentally Safe Protective Coatings // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. I. 1. P. 1–9.
4. Maiorov V.A. Self-Cleaning Glass // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. I. 3. P. 161–174.
5. Topcu A.S.K., Erdogan E., Cengiz U. Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method // *Colloid and Polymer Science*. 2018. V. 296. P. 1523–1532.
6. Agustín-Sáenz C., Sánchez-García J.A., Machado M., Brizuela M., Zubillaga O., Tercjak A. Broadband antireflective coating stack based on mesoporous silica by acid catalyzed sol-gel method for concentrated photovoltaic application // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. V. 186. P. 154–164.
7. Buskens P., Burghoorn M., Mourad M.Ch.D., Vroon Z. Antireflective Coatings for Glass and Transparent Polymers // *Langmuir*. 2016. V. 32. I. 27. P. 6781–6793.
8. Landau L., Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate // *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 1942. V. 17. Is. 1–2. P. 42–54.
9. Brinker C.J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S. Fundamentals of sol-gel dip coating // *Thin Solid Films*. 1991. V. 201. I. 1. P. 97–108.
10. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710–712.
11. Lu Y., Ganguli R., Drewien C.A., Anderson M.T., Brinker C.J., Gong W., Guo Y., Soyez H., Dunn B., Huang M.H., Zink J.I. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating // *Nature*. 1997. V. 389. P. 364–368.
12. Faustini M., Louis B., Albouy P.A., Kuemmel M., Grosso D. Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. I. 17. P. 7637–7645.