

# 模板法制备玻璃表面超亲水 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列

许海波<sup>1</sup>, 张 静<sup>1</sup>, 黄 悦<sup>1,2</sup>, 周忠华<sup>1,2,\*</sup>

(1. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 福建省特种先进材料重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以酸性 SiO<sub>2</sub> 溶胶作为涂层, 通过阳极氧化铝模板压印法, 在玻璃表面成功制备了规则排列的超亲水 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列, 考察了模板孔深和孔径对 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列结构和性能的影响。结果表明, 随着模板孔深的增加, 长径比>10 的纳米柱倾向于倒塌聚集, 导致可见光透射比大幅下降; 控制纳米柱长径比<10 时, 制备的直立纳米柱结构具有良好的透光性能, 且随着模板孔径的减小, 纳米柱直径减小, 表面粗糙度增大, 固体表面占比减小, 亲水性逐渐增强。该方法可通过模板孔径调控 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列的表面粗糙度和固体表面占比, 使之呈现超亲水性和高透光性, 为超亲水材料的制备提供了新的技术路线。

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列; 模板压印法; 阳极氧化铝; 超亲水性; 高透光性

**中图分类号:** TB 321      **文献标志码:** A

超亲水表面由于其独特的润湿性, 在防雾<sup>[1]</sup>、防污<sup>[2]</sup>、自清洁<sup>[3-4]</sup>等领域获得了广泛关注, 在汽车、建筑、太阳能电池等使用的玻璃上具有重要的应用价值。一般来说, 超亲水表面分为光致超亲水<sup>[5-6]</sup>和非光致超亲水<sup>[7-8]</sup>两类, 其中, 光致超亲水表面需要在光照射下才会呈现超亲水性, 使其应用受到一定限制。非光致超亲水表面一般通过在亲水性表面上构建粗糙结构来制备, 表面粗糙结构可由纳米粒子<sup>[9-10]</sup>、表面凹坑<sup>[11]</sup>、纳米线<sup>[12]</sup>、纳米柱<sup>[13-14]</sup>和纳米锥<sup>[15]</sup>等来构建。其中, 周期性规则排列的纳米柱、纳米锥结构有利于可见光的透射<sup>[16-18]</sup>, 因此在制备透明超亲水玻璃上具有很大优势。

目前, 在玻璃基底上构建纳米柱结构有 3 种方法。1) 采用玻璃本体的图案化刻蚀制备纳米柱阵列, 如: Kim 等<sup>[13]</sup>以阳极氧化铝(anodized aluminum oxide, AAO)为模板, 使用纳米压印光刻技术在玻璃表面形成 Cr 掩模图案, 再经电感耦合等离子体蚀刻工艺, 制得玻璃表面的纳米柱阵列; Son 等<sup>[19]</sup>通过电子束蒸发技术和阳极氧化工艺在玻璃上形

收稿日期: 2019-05-20      录用日期: 2019-08-09

基金项目: 福建省科技重大专项(2014HZ0005)

\* 通信作者: zzh@xmu.edu.cn

成 AAO 掩模图案，再经干法蚀刻工艺制备纳米柱阵列，得到透明超亲水玻璃。但这种方法的设备高昂，工艺复杂。2) 在玻璃表面涂覆有机聚合物，再经模板压印制备有机物纳米柱，如：Cho 等<sup>[14]</sup>以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为涂层材料在玻璃表面制备了超亲水 PDMS 纳米柱阵列；王芳等<sup>[20]</sup>以 AAO 为模板利用纳米压印技术在玻璃表面构筑了高度规整的聚偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物纳米柱阵列；Liu 等<sup>[21]</sup>以聚酰亚胺(PI)为原料涂层在玻璃表面制备了 PI 纳米柱。这种方法虽工艺较简单，但存在有机物纳米柱与玻璃基底的黏附性差和老化等问题。3) 通过水热法在玻璃表面制备 ZnO 纳米柱阵列，如：奚洪亮等<sup>[22]</sup>采用高温烧结法在玻璃表面得到 ZnO 种子层，再经水浴加热制备得到 ZnO 纳米柱阵列；汤洋等<sup>[23]</sup>先在玻璃基底上气相沉积一层掺铝 ZnO 薄膜后，再移入醋酸锌溶液中水热生长得到 ZnO 纳米柱阵列。但这种方法制备的 ZnO 纳米柱与玻璃基底成分不一，因此膜层与基底的黏结性差。

SiO<sub>2</sub> 具有耐腐蚀、耐高温、耐紫外、抗氧化和化学性质稳定的特点，但玻璃表面 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列的制备工艺和结构调控亟待突破，所以本文中提出了一种制备玻璃表面 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列的方法，并对其结构进行了有效调控。将酸性 SiO<sub>2</sub> 溶胶旋涂于玻璃上，通过 AAO 模板压印使 SiO<sub>2</sub> 溶胶填充至模板的多孔结构，在热固化和去除模板后获得超亲水 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列，并考察了模板孔深和孔径对 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列结构和性能的影响。

## 1. 实验部分

### 1.1 试剂和材料

硅烷偶联剂 KH560、磷酸，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；正硅酸乙酯、硝酸、盐酸、二水合氯化铜、无水乙醇，分析纯，西陇化工股份有限公司。AAO 模板，深圳拓扑精膜科技有限公司；3.2 mm 浮法绿玻，福耀集团。

### 1.2 SiO<sub>2</sub> 纳米柱阵列的制备

#### 1.2.1 SiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

参照文献[24]的方法，称取 1%(体积分数)的硝酸溶液 4.2 g 并加水稀释至 20 g，制成 A 溶液。称取 41.9 g 乙醇、17.3 g 正硅酸乙酯和 5.8 g 硅烷偶联剂 KH560 于反应容器中搅拌均匀，制成 B 溶液。将 A 溶液逐滴滴入搅拌中的 B 溶液，常温搅拌反应 2 h，制得透明 SiO<sub>2</sub> 溶胶。

#### 1.2.2 模板压印

压印前，先利用平板电动砂光机对玻璃表面进行抛光处理，抛光液是用 10 mL 的氧

化铈粉末与 130 mL 去离子水混合而成的悬浊液。在规格为 40 mm×40 mm×3.2 mm 的浮法绿玻上滴加 5 滴抛光液，用砂光机抛光 30 s 左右，再用去离子水超声清洗 10 min，紫外臭氧清洗 10 min，烘干备用。另外，AAO 模板经紫外臭氧照射 5 min 除去孔洞中的杂质并羟基化。

将 SiO<sub>2</sub> 溶胶以 500 r/min 的速度在抛光后的清洁玻璃上旋涂 10 s，水平放置于空气中流平 5 min，将 AAO 模板平置于玻璃涂层上，并于模板上方覆盖平整的聚四氟乙烯片，用压片机缓慢施力进行压印。随后将覆盖模板的玻璃放入烘箱，在 80 °C 下预固化 10 min，180 °C 下热固化 60 min。

### 1.2.3 模板去除

将固化后降至室温的玻璃先后置于 45 °C 的 5% (质量分数，下同) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中 1.5 h，23% CuCl<sub>2</sub>+ 8.5% HNO<sub>3</sub> 水溶液中 5 min，45 °C 的 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中 1.5 h，依次去除无规则 AAO 层、中间 Al 基和有效 AAO 层。最后，用乙醇冲洗后在 50 °C 下干燥，得到样品。

## 1.3 测试与表征

采用纳米粒度电位分析仪 (DLS, NanoBrook Omni, Brookhaven) 采集常温下溶胶样品中的粒度分布；采用高倍电子扫描电镜 (SEM, SU-70, 日立) 观察样品的表面形貌，加速电压为 5 kV，表面进行喷铂处理；采用原子力显微镜 (AFM, Multimode 8, Bruker)，在敲击模式 (tapping mode) 下表征样品表面的 3D 形貌和粗糙度；采用接触角测定仪 (JCY-4, 上海方瑞) 在室温下测量 4 μL 水滴在样品表面的水接触角 (water contact angle, WCA)，表征样品的亲水性能；参照《GB 9656—2003 汽车安全玻璃》<sup>[25]</sup>，采用紫外/可见/近红外分光光度计 (Lambda 750, Perkin Elmer) 测量样品在 380~780 nm 波长范围内的可见光透射比，表征样品的透光性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AAO 模板

实验所用 AAO 模板是三层结构，包括有规则 AAO 多孔层 (有效 AAO 层)、中间的 Al 基以及背面无规则 AAO 层。其中，有效 AAO 层结构示意图如图 1 所示，具有蜂窝状结构，由六角柱体氧化铝原胞组成，圆柱形的竖直孔洞位于原胞中心处。

模板命名规则为“类型 孔间距(*D*)-孔径(*d*)-孔深(*H*)”，“sp”代表直筒型单通模板，如“sp100-40-150”代表孔间距 100 nm，孔径 40 nm，孔深 150 nm 的直筒型单通模板。

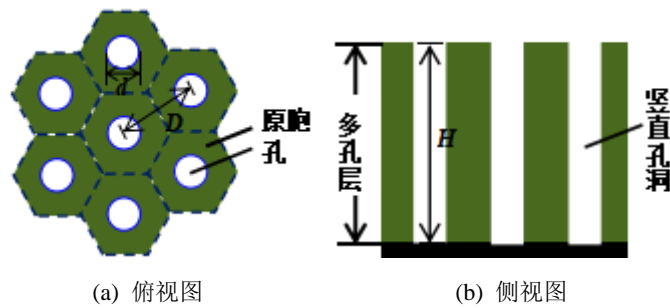


图 1 有效 AAO 层结构示意图

Fig. 1 Structural diagrams of the effective AAO layer

## 2.2 SiO<sub>2</sub> 溶胶

SiO<sub>2</sub> 溶胶采用酸催化溶胶-凝胶法制备，溶胶-凝胶过程主要包括水解与缩合两个主要步骤，在酸性催化剂作用下<sup>[26-27]</sup>，有利于水解反应。当水量充分 ( $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Si-OR}) > 1$ ) 时，正硅酸乙酯在基本完全水解的条件下向三维方向缩聚生成网络状结构<sup>[28]</sup>。本实验中，SiO<sub>2</sub> 溶胶的 pH 为 4.8， $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Si-OR})=4$ ，水过量，具有稀释作用。制备过程中添加了硅烷偶联剂 KH560 作为改性剂，它的 3 个甲氧基也可以发生水解，并与二氧化硅网络结构表面的羟基缩合，进行表面改性，阻止颗粒长大。图 2 为制备所得 SiO<sub>2</sub> 溶胶的粒径分布图，SiO<sub>2</sub> 颗粒很小，粒径分布较窄，集中在 3~7 nm 之间，溶胶平均粒径为 4 nm。

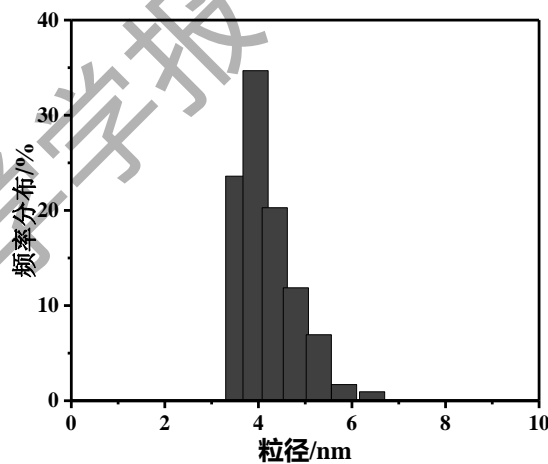


图 2 SiO<sub>2</sub> 溶胶的粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of SiO<sub>2</sub> sol

## 2.3 SiO<sub>2</sub> 平面膜层

在玻璃基底上未经模板压印制备所得 SiO<sub>2</sub> 平面膜层的 WCA 测量图如图 3(a)所示，其 WCA 为 49.5°，是亲水性表面。根据 Wenzel 理论<sup>[29]</sup>：

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_0 \quad (1)$$

其中,  $\theta_w$  是粗糙表面表观接触角,  $\theta_0$  是理想表面本征接触角,  $r$  为固体表面粗糙因子。在固有亲水性表面构建粗糙结构可获得更加亲水的表面。因此, 在  $\text{SiO}_2$  平面涂层上, 用 AAO 模板压印构建  $\text{SiO}_2$  纳米柱阵列, 增大固体表面粗糙度, 原理上可以获得更亲水的表面。

由图 3(b)SEM 平面图可知  $\text{SiO}_2$  平面膜层表面平整光洁, 表面状态优良。由图 3(c)SEM 断面图可知膜层厚度为  $1.2 \mu\text{m}$ , 膜层与玻璃基底间结合紧密, 无缝隙孔洞。

空白玻璃和  $\text{SiO}_2$  平面膜层的可见光透射光谱示于图 3(d)中, 用 Shortcut to UVAPPLG 软件中的 ISO9050 算法计算得到可见光透射比  $T_{380\sim 780 \text{ nm}}$  以及在  $517 \text{ nm}$  处取得的峰值透射比  $T_{517 \text{ nm}}$ 。  $\text{SiO}_2$  平面膜层的  $T_{380\sim 780 \text{ nm}}$  和  $T_{517 \text{ nm}}$  分别为  $75.7\%$  和  $79.9\%$ , 均略大于空白玻璃 ( $T_{380\sim 780 \text{ nm}}=74.9\%$ ,  $T_{517 \text{ nm}}=79.5\%$ ), 证明  $\text{SiO}_2$  平面膜层具有优异的透光性能。

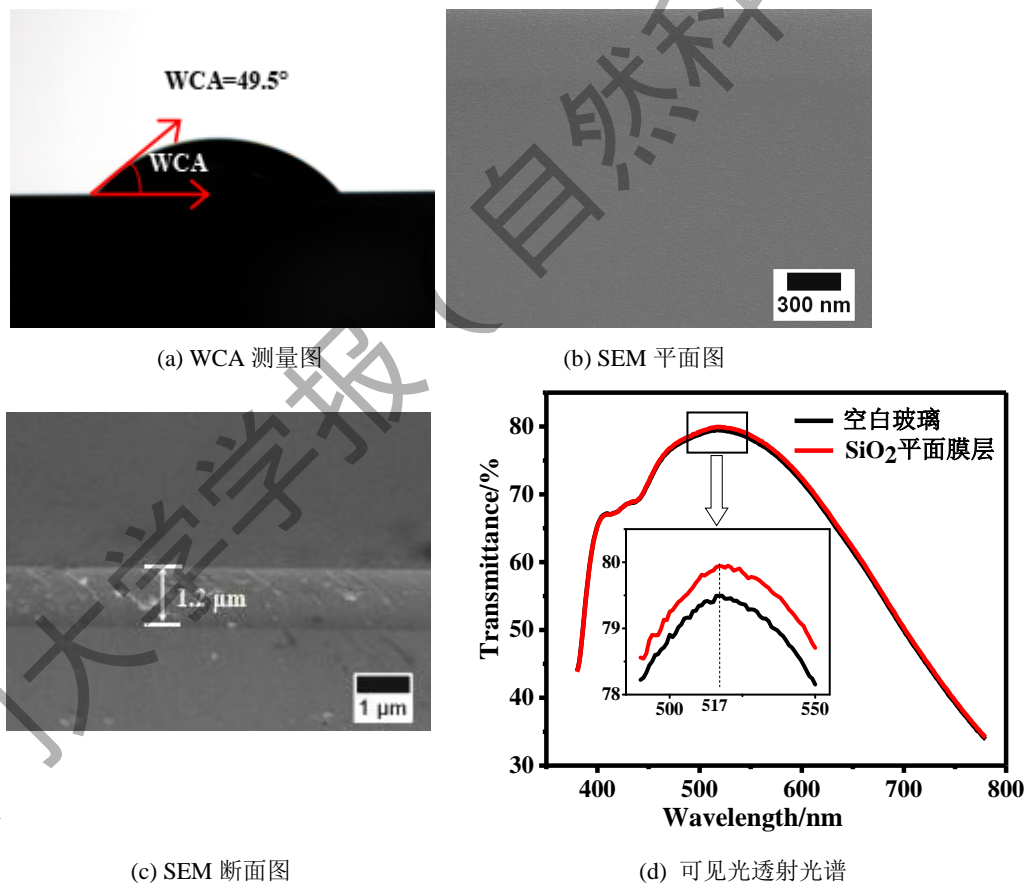


图 3  $\text{SiO}_2$  平面膜层 WCA 测量图、SEM 图及可见光透射光谱

Fig. 3 WCA measurement image, SEM images and visible light transmittance spectra of  $\text{SiO}_2$  flat coating

综上, 玻璃基底上制备所得  $\text{SiO}_2$  平面膜层是亲水性的, 且膜面平整, 与玻璃基底结合牢固, 具有优异的透光性能。

## 2.4 不同孔深模板压印结果

实验选用孔间距 100 nm，孔径 40 nm，孔深分别为 150、1 000、5 000 nm 的模板 (sp100-40-150、sp100-40-1000、sp100-40-5000)进行压印制备不同长径比的 SiO<sub>2</sub> 纳米柱，制备的样品分别记为 H150、H1000 和 H5000。

#### 2.4.1 表面形貌

3 种不同孔深模板压印所得样品的表面和断面 SEM 形貌如图 4 所示。样品 H150 的纳米柱长径比约为 3.75，为直立纳米柱结构，不存在倒塌聚集现象；样品 H1000 的纳米柱的长径比约为 25，纳米柱聚集产生直径约 2.0 μm、高约 1.0 μm 的山丘，底层仍有 1.1 μm 厚的 SiO<sub>2</sub> 膜层作为缓冲层；H5000 纳米柱的长径比约为 125，纳米柱倒塌严重，且纳米柱与玻璃基底直接相连，无中间 SiO<sub>2</sub> 缓冲层，纳米柱层厚度约 4.4 μm，顶部也存在直径 1.1 μm、高 0.5 μm 的小山丘。

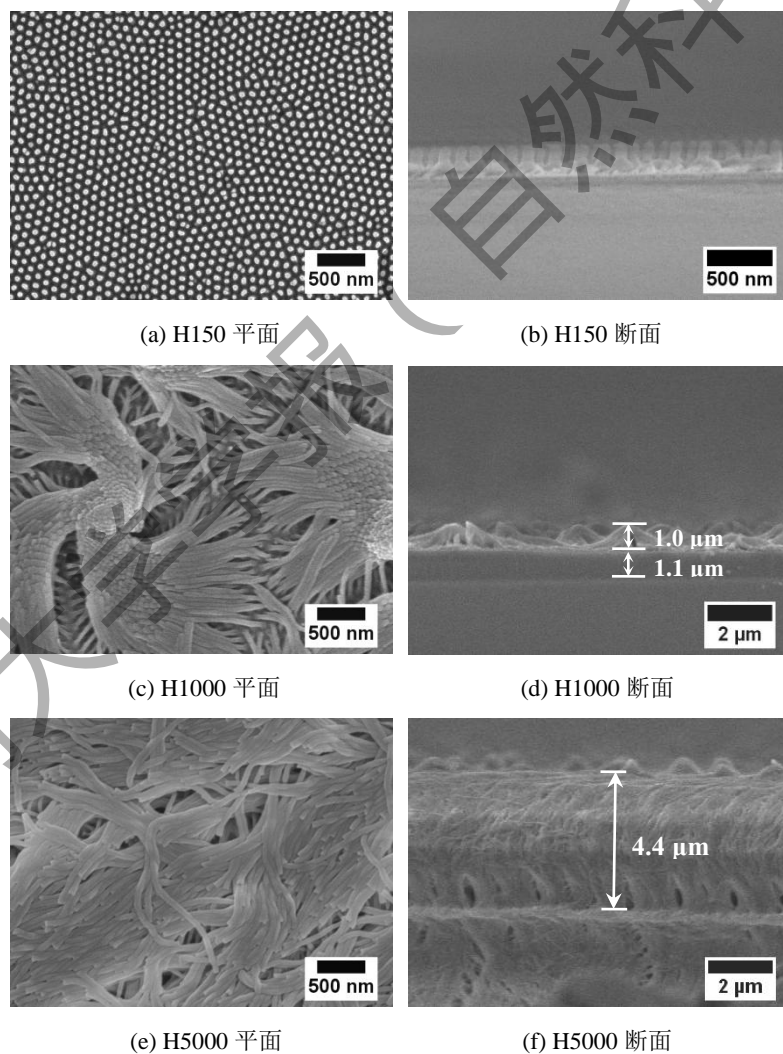


图 4 不同孔深模板压印样品 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the samples imprinted by templates with different hole depth

由此可见，随着模板孔深的增加，模板压印样品的纳米柱长径比随之增加，在化学蚀刻 AAO 模板后，纳米柱倾向于聚集在一起，并形成倒塌的聚集体。这与 Lee 等<sup>[30]</sup>提出的当纳米纤维的长径比大于 10 时倾向于聚集的结论相符。造成坍塌的主要作用力是去除模板后，在溶剂蒸发干燥过程中由毛细力产生的静液压膨胀应力  $P$ 。由于毛细作用力， $\text{SiO}_2$  纳米柱间的空隙会被水浸透，如图 5(b)。通过液体表面张力  $\gamma$  可以估算出由直径为  $d$  的单个纳米管提供的毛细力为  $\pi d\gamma$ 。为了估计  $P$ ，我们将纳米柱的六边形分布近似为圆形（图 5(a)），柱间距为  $D$ ，固体表面本征水接触角为  $\theta$ ，则  $P$  的计算公式为<sup>[31]</sup>：

$$P = (\pi d\gamma \cos\theta) / [\pi(D/2)^2 - \pi(d/2)^2] = (4d\gamma \cos\theta) / (D^2 - d^2) \quad (2)$$

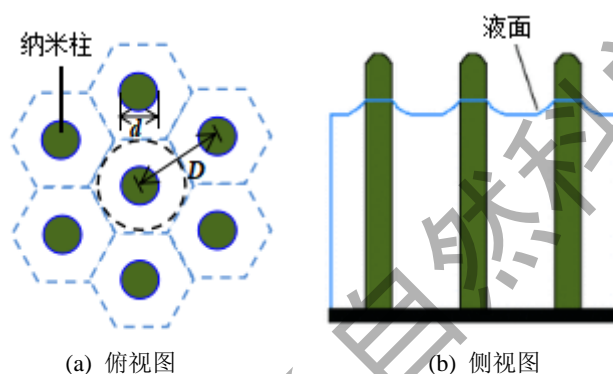


图 5 纳米柱簇模型

Fig. 5 Model diagram of nano-pillar array

短纳米柱不易聚集倒塌是因为其弯曲时的弹性恢复力  $F_{el}$  相当大，计算公式为<sup>[32]</sup>：

$$F_{el} = [3\pi E(d/2)^4 \delta] / (4H^3) \quad (3)$$

其中， $E$  为纳米柱的杨氏模量， $H$  为纳米柱的高度， $\delta$  为位移。

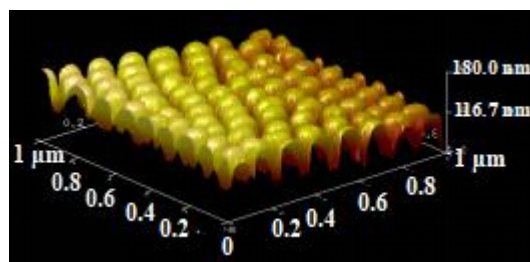
当柱径和柱间距相同时，纳米柱间由毛细力产生的静液体膨胀应力  $P$  是相同的，与纳米柱高度无关，而纳米柱的弹性恢复力  $F_{el}$  则随着纳米柱高度增加而逐渐减小。与样品 H150 相比，H1000 和 H5000 的纳米柱高度大许多，因此聚集倒塌。

#### 2.4.2 粗糙度

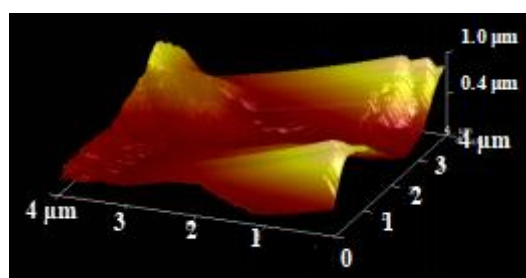
不同孔深模板制备样品的 AFM 三维图像如图 6 所示。样品 H150 是竖直的纳米柱结构，H1000 是小范围纳米柱堆积形成的小山丘结构，H5000 的纳米柱大范围倒伏，部分区域存在小山丘的结构，与 SEM 图的结果是一致的。

粗糙度值是表征表面的一个重要参数，粗糙度值越大，表面越粗糙。表 1 中列出了各样品的平均面粗糙度( $R_a$ )、均方根粗糙度( $R_q$ )和最大起伏( $R_{max}$ )。3 个样品的微观形貌存在较大差异，样品 H1000 和 H5000 纳米柱的倒塌聚集引起附加粗糙度，粗糙度远大

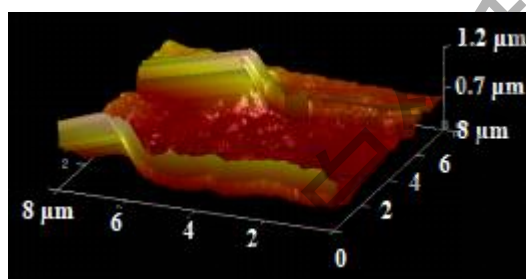
于样品 H150。总体上，3 个样品都具有较高的粗糙度值。



(a) H150



(b) H1000



(c) H5000

图 6 不同孔深模板压印样品 AFM 立体图

Fig. 6 AFM images of the samples imprinted by templates with different hole depth

表 1 不同孔深模板压印样品 AFM 测试结果

Tab. 1 AFM test results of the samples imprinted by templates with different hole depth.

样品名称	$R_q$ /nm	$R_a$ /nm	$R_{max}$ /nm
H150	39.7	32.9	170.0
H1000	179.0	142.0	953.0
H5000	121.0	85.2	1025.0

### 2.4.3 亲水性能

不同孔深模板压印所得样品的 WCA 测量图如图 7 所示。3 个样品的 WCA 均小于 10°，呈现超亲水性，其中 H1000 的接触角小于 5°，亲水性能最好。



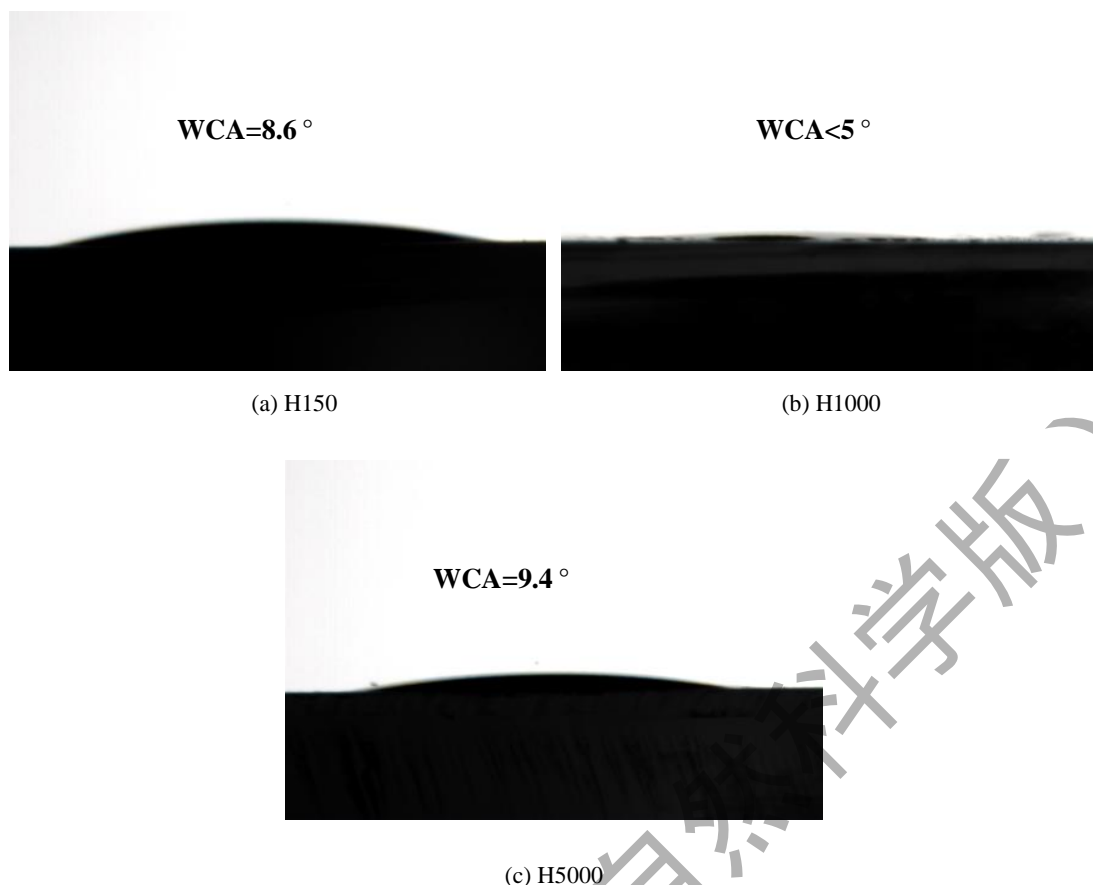


图 7 不同孔深模板压印样品 WCA 测量图

Fig. 7 WCA measurement images of the samples imprinted by templates with different hole depth

水滴在实际粗糙表面的润湿状态，有Wenzel模型<sup>[29]</sup>和Cassie模型<sup>[33]</sup>两种经典接触模型。其中，Cassie模型适用于粗糙度较高的表面，Cassie和Baxter认为液滴与粗糙表面的接触是一种复合接触，并给出在复合表面液滴表观接触角的定义式<sup>[33]</sup>：

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (4)$$

其中  $\theta_c$  为复合表面的表观接触角， $\theta_1$  和  $\theta_2$  分别为两种介质上的本征接触角， $f_1$  和  $f_2$  分别为这两种介质在表面的单位面积分数。

当表面具有较强亲水性时，水会在粗糙结构的毛细力作用下渗入并堆积于表面结构中，在表面产生一层水膜，但不会将粗糙结构完全淹没，仍有部分固体露于表面<sup>[34-35]</sup>，如图 8(a)所示。当再有水滴置于其上就会产生由液-液和液-固接触面组成的复合接触面，如图 8(b)所示。相同液体间接触角为  $0^\circ$ ，按照(式 4)可得：

$$\cos\theta_c = f_s(\cos\theta_{SL}-1)+1 \quad (5)$$

$\theta_{SL}$  为固体的本征水接触角， $f_s$  为固体介质在表面的面积占比。显然，粗糙表面固体占比  $f_s$  越小，则表观接触角就会越小。

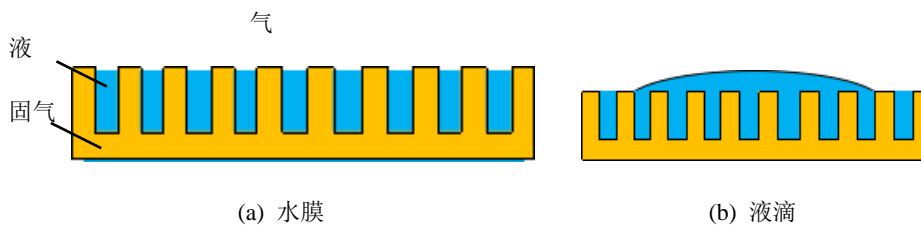


图 8 Cassie 模型亲水表面示意图

Fig. 8 Hydrophilic surface in Cassie model

3 个样品具有较大粗糙度值，处于 Cassie 状态。相比于样品 H150，样品 H1000 的纳米柱小范围内聚集形成山丘群，致使粗糙表面固体占比有所降低，亲水性有所增加；而样品 H5000 由于纳米柱大面积倒伏致使粗糙表面固体占比有所增加，亲水性有所降低。故而，亲水性最好的是 H1000，其次是 H150，亲水性最差的是 H5000。

#### 2.4.4 透光性

不同孔深模板压印样品的可见光透射光谱如图 9 所示，计算得到的可见光透射比 ( $T_{380\sim 780\text{ nm}}$ ) 以及峰值透射比 ( $T_{517\text{ nm}}$ ) 见表 2。

由表 2 可知，样品 H150 的  $T_{380\sim 780\text{ nm}}$  和  $T_{517\text{ nm}}$  分别为 75.4% 和 79.2%，近似于空白玻璃 ( $T_{380\sim 780\text{ nm}}=74.9\%$ ， $T_{517\text{ nm}}=79.5\%$ )。但是，样品 H1000 和 H5000 与空白玻璃相比， $T_{380\sim 780\text{ nm}}$  分别降低了 8.4 和 13.0 个百分点， $T_{517\text{ nm}}$  分别降低了 10.4 和 15.5 个百分点。不同孔深模板压印样品的可见光透射比，随着模板孔深的增加逐渐降低。表面粗糙结构对入射光的透射、折射、反射行为有着重要影响，当粗糙结构尺寸小于等于 100 nm 时，可见光区域的瑞利散射可忽略。然而，当粗糙结构尺寸大于 100 nm 时，散射强度显著增强，可见光透射比便会明显下降。因此，模板孔深为 1 000 和 5 000 nm 时，纳米柱倒塌聚集产生的微米级粗糙结构导致可见光透射比大幅下降。

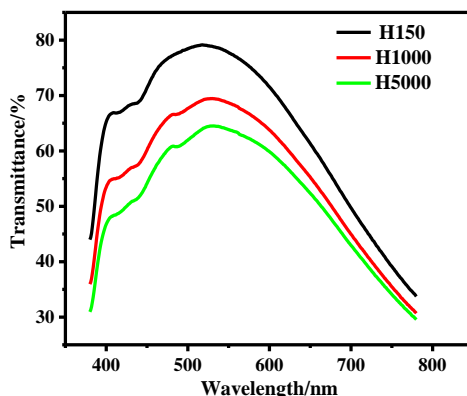


图 9 不同孔深模板压印样品的可见光透射光谱

Fig. 9 Visible light transmittance spectra of the samples imprinted by templates with different hole depth

表 2 不同孔深模板压印样品的  $T_{380-780\text{ nm}}$  和  $T_{517\text{ nm}}$

Tab. 2  $T_{380-780\text{ nm}}$  and  $T_{517\text{ nm}}$  of the samples imprinted by templates with different hole depth.

样品名称	$T_{380-780\text{ nm}}/\%$	$T_{517\text{ nm}}/\%$
H150	75.4	79.2
H1000	66.5	69.1
H5000	61.9	64.0

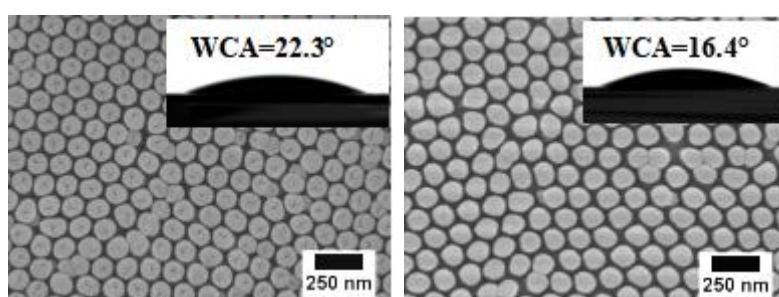
综上所述，当模板孔深越深，压印所得纳米柱长度越长，纳米柱倾向坍塌聚集形成微米级团簇结构，引起强烈的可见光散射，导致样品的可见光透射比大幅下降，只有长径比 $<10$ 的样品 H150 同时具备超亲水和良好的透光性能。

## 2.5 不同孔径模板压印结果

为了防止纳米柱倒塌聚集，并保证粗糙表面的透光性，实验选用模板孔深 150 nm，孔间距 125 nm，不同孔径(100, 80, 60, 40 nm)的模板(sp125-100-150, sp125-80-150, sp125-60-150, sp125-40-150)进行压印，制备的样品分别记为 d100, d80, d60 和 d40，讨论不同孔径对  $\text{SiO}_2$  纳米柱阵列的结构和性能的影响。

4 个不同孔径模板压印所得样品的 SEM 图如图 10 所示，右上角插图均为接触角测量图。模板压印后得到了一系列规则排列的竖直纳米柱阵列，通过测量计算，样品 d100, d80, d60 和 d40 的  $\text{SiO}_2$  柱状平均直径分别为 105.3, 89.6, 71.3 和 47.3 nm，纳米柱直径依次减小，且与模板尺寸相对应。随着模板孔径减小，纳米柱直径依次减小，固体表面占比逐渐降低。

经测量，样品 d100, d80, d60 和 d40 的 WCA 分别为  $22.3^\circ$ ， $16.4^\circ$ ， $8.1^\circ$  和近似  $0^\circ$ ，呈现一定的规律性，即 WCA 随着模板孔径的减小而逐渐减小，表明样品的亲水性随着模板孔径的减小而逐渐增强；其中，样品 d60 和 d40 处于超亲水状态；样品 d40 的 WCA 接近  $0^\circ$ 。



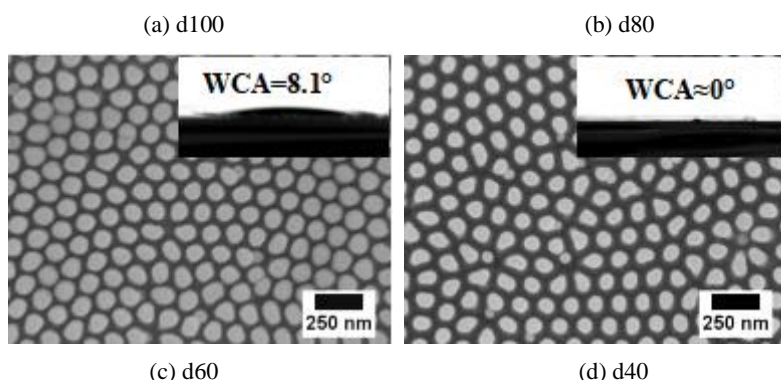


图 10 不同孔径模板压印样品 SEM 图（插图为接触角测量图）

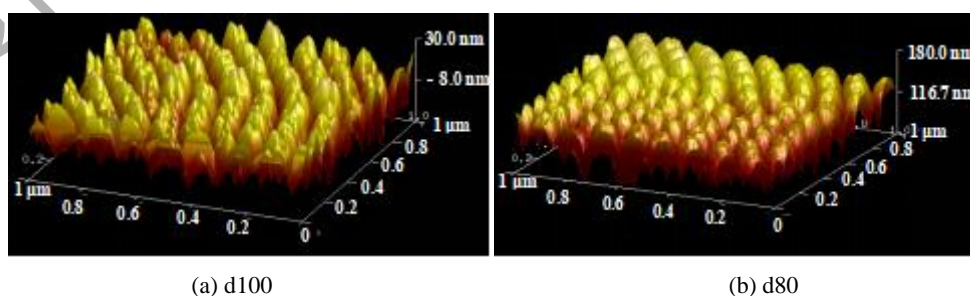
Fig. 10 SEM images of the samples imprinted by templates with different pore diameter (the insets are WCA measurement images)

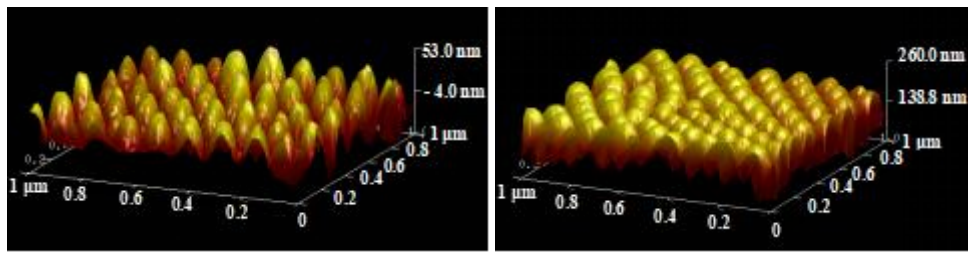
对于规则排列的纳米柱阵列，其润湿状态可以通过最小粗糙高度 $H_{\min}$ <sup>[36]</sup>判断：当纳米柱高度 $H$ 大于 $H_{\min}$ 时，为Cassie状态； $H$ 小于等于 $H_{\min}$ 时，为Wenzel状态。 $H_{\min}$ 可通过固体表面本征水接触角 $\theta$ 和相邻纳米柱间距 $D$ 进行计算：

$$H_{\min} = [(1 - \sin\theta)/(2\cos\theta)] D \quad (6)$$

对于上述不同孔径模板压印所得规则排列纳米柱阵列， $\theta$ 即 $\text{SiO}_2$ 平面涂层的WCA(49.5°)， $D$ 为125 nm，代入式(6)计算得 $H_{\min}$ 为23.1 nm。由AFM立体图（图11）可知4个样品纳米柱高度均大于23.1 nm，故处于Cassie状态。根据Cassie方程（式(5)），粗糙表面固体占比 $f_s$ 越小，则表观接触角就会越小，亲水性会越强。实验结果表明随着模板孔径的减小，即纳米柱直径减小，粗糙表面固体占比 $f_s$ 会逐渐减小，亲水性逐渐增强，与Cassie理论相符。

样品的AFM三维图像和测试结果分别如图11和表3所示，扫描范围为 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 。4个样品都具有较大的粗糙度，且随着纳米柱直径逐渐减小，所得样品的 $R_q$ 、 $R_a$ 逐渐增加，即粗糙度值逐渐增大。由图11可知，每个样品均为规则排列的竖直纳米柱结构，且每个样品的表面纳米特征几乎在相同的高度，这样的结构有利于得到透明膜层。





(c) d60

(d) d40

图 11 不同孔径模板压印样品 AFM 立体图

Fig. 11 AFM images of the samples imprinted by templates with different pore diameter

表 3 不同孔径模板压印样品 AFM 测试结果

Tab. 3 AFM test results of the samples imprinted by templates with different pore diameter.

样品名称	$R_q$ /nm	$R_a$ /nm	$R_{max}$ /nm
d100	12.6	10.3	96.0
d80	15.4	12.4	147.0
d60	18.2	15.3	141.0
d40	32.4	25.9	211.0

样品的可见光透射光谱以及  $T_{380-780\text{ nm}}$  和  $T_{517\text{ nm}}$  分别如图 12 和表 4 所示。4 个样品的  $T_{380-780\text{ nm}}$  均略微高于裸玻璃(74.9%),表明玻璃表面的  $\text{SiO}_2$  纳米柱阵列具有高透光性。这得益于样品的粗糙结构,4 个样品均为直立纳米柱阵列,且柱径均在 100 nm 范围内,可忽略瑞利散射,具有较高的可见光透射比。

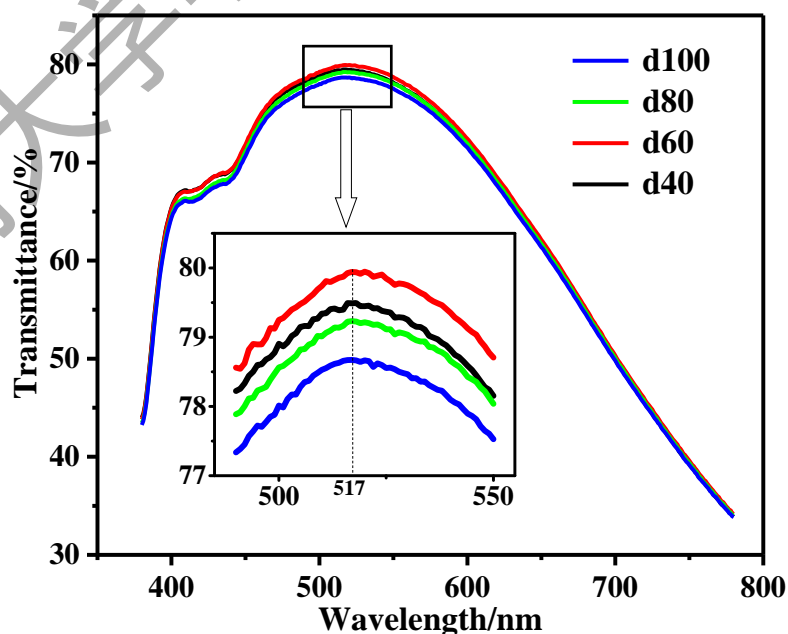


图 12 不同孔径模板压印样品的可见光透射光谱

Fig. 12 Visible light transmittance spectra of the samples imprinted by templates with different pore diameter

表 4 不同孔径模板压印样品的  $T_{380-780\text{ nm}}$  和  $T_{517\text{ nm}}$

Tab. 4  $T_{380-780\text{ nm}}$  and  $T_{517\text{ nm}}$  of the samples imprinted by templates with different pore diameter.

样品名称	$T_{380-780\text{ nm}}\%$	$T_{517\text{ nm}}\%$
d100	75.2	78.7
d80	75.7	79.2
d60	76.3	79.9
d40	75.8	79.5

综上所述, 采用小孔深(150 nm)、孔径不同(100、80、60、40 nm)的模板进行压印, 可获得一系列具有优异透光性能的  $\text{SiO}_2$  纳米柱阵列, 纳米柱状直径、粗糙度及亲水性可以通过模板尺寸进行有效调控。其中, 样品 d40 的 WCA 接近  $0^\circ$ , 超亲水性最佳。

### 3. 结 论

本实验采用模板压印法, 以  $\text{SiO}_2$  溶胶为原料涂层, 通过 AAO 模板压印技术使  $\text{SiO}_2$  溶胶填充至模板的多孔结构, 在热固化和模板去除后, 成功制备了高透光性、亲水性的  $\text{SiO}_2$  纳米柱阵列。用相同孔间距和孔径、不同孔深的模板进行压印, 当纳米柱的长径比大于 10 时, 纳米柱聚集而坍塌, 导致膜层透光性大幅降低。采用小孔深(150 nm)、孔径不同(100, 80, 60, 40 nm)的模板进行压印, 可获得一系列具有优异透光性能的  $\text{SiO}_2$  纳米柱阵列, 纳米柱状直径、粗糙度及亲水性可以通过模板尺寸进行有效调控。该方法为超亲水材料的制备提供了新的技术路线。

### 参考文献:

- [1] 李啸, 艾玲, 张景, 等. 透明防雾材料[J]. 化学进展, 2018, 30(6): 864-871.
- [2] HUANG K T, YE H S B, HUANG C J. Surface modification for superhydrophilicity and underwater superoleophobicity: applications in antifog, underwater self-cleaning, and oil-water separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(38): 21021-21029.
- [3] KOBAYASHI M, TERAYAMA Y, YAMAGUCHI H, et al. Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes[J]. Langmuir, 2012, 28(18): 7212-7222.
- [4] 郑建勇, 钟明强, 冯杰. 基于超亲水原理的自清洁表面研究进展及产业化状况[J]. 材料导报, 2009, 23(增 2): 42-44.

- [5] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388(6641): 431-432.
- [6] KUBO W, TATSUMA T. Photocatalytic remote oxidation with various photocatalysts and enhancement of its activity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(30):3104-3108.
- [7] CHEN J, ZHANG L, ZENG Z, et al. Facile fabrication of antifogging, antireflective, and self-cleaning transparent silica thin coatings[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509: 149-157.
- [8] FUJIMA T, FUTAKUCHI E, TOMITA T, et al. Hierarchical nanoporous glass with antireflectivity and superhydrophilicity by one-pot etching[J]. *Langmuir*, 2014, 30(48): 14494-14497.
- [9] 许洋, 周强, 刘小将, 等. 聚丙烯酸酯-聚乙烯醇-纳米 SiO<sub>2</sub> 超亲水涂层[J]. *材料科学与工程学报*, 2015, 33(增5): 697-701.
- [10] CHEN Y, ZHANG Y B, SHI L, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(3): 033701.
- [11] XU Q F, WANG J N, SMITH I H and SANDERSON K D. Superhydrophobic and transparent coatings based on removable polymeric spheres[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(5): 655-660.
- [12] GANESH V A, DINACHALI S S, RAUT H K, et al. Electrospun SiO<sub>2</sub> nanofibers as a template to fabricate a robust and transparent superamphiphobic coating[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(12): 3819-3824.
- [13] KIM Y D, SHIN J H, CHO J Y, et al. Nanosized patterned protective glass exhibiting high transmittance and self-cleaning effects for photovoltaic systems[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2014, 211(8): 1822-1827.
- [14] CHO W K, CHOI I S. Fabrication of hairy polymeric films inspired by geckos: wetting and high adhesion properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(7): 1089-1096.
- [15] LIU Y, SONG Y, NIU S, et al. Integrated super-hydrophobic and antireflective PDMS bio-templated from nano-conical structures of cicada wings[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(110): 108974-108980.
- [16] JI S, PARK J, LIM H. Improved antireflection properties of moth eye mimicking nanopillars on transparent glass: flat antireflection and color tuning[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4603-4610.
- [17] JI S, SONG K, NGUYEN T B, et al. Optimal moth eye nanostructure array on transparent glass towards broadband antireflection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10731-10737.
- [18] INFANTE D, KOCH K W, MAZUMDER P, et al. Durable, superhydrophobic, antireflection, and low haze glass surfaces using scalable metal dewetting nanostructuring[J]. *Nano Research*, 2013, 6(6): 429-440.
- [19] SON J, KUNDU S, VERMA L K, et al. A practical superhydrophilic self-cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 98: 46-51.
- [20] 王芳, 吴阳江, 李晓慧, 等. 铁电聚合物 P(VDF-TrFE) 纳米结构阵列的构筑及其在有机聚合物太阳能电池中

- 的应用[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2017, 16(3): 43-48.
- [21] LIU K, DU J, WU J, et al. Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(3): 768-772.
- [22] 奚洪亮, 王莉, 陈克正. ZnO:Al 纳米柱阵列的制备及其在有机固态钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2017, 38(01): 58-62.
- [23] 汤洋, 赵颖, 张增光, 等. 氧化锌纳米柱阵列的水热合成及其性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(7): 529-534.
- [24] SHEN K, YANG H, LIU J, et al. Fabrication and characterization for innate super-hydrophilic SiO<sub>2</sub> thin films[J]. *Materials Science Forum*, 2012, 743/744:377-381.
- [25] 全国汽车标准化技术委员会. 汽车安全玻璃: GB9656-2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [26] BRINKER C J, KEEFER K D, SCHAEFER D W, et al. Sol-gel transition in simple silicates[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, 48(1): 47-64.
- [27] SCHMIDT H, SCHOLZE H, KAISER A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, 63(1-2): 1-11.
- [28] 王芳. TEOS 溶胶凝胶法制备二氧化硅/有机硅复合体系[D]. 武汉: 中国地质大学, 2006: 25-35.
- [29] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1949, 53(9): 1466-1467.
- [30] CHOI H, LEE S, PARK S H, et al. Water repellency of large-scale imprinting-assisted polymer films[J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(6): 584-590.
- [31] LIU H, LI S, ZHAI J, et al. Self - Assembly of Large - Scale Micropatterns on Aligned Carbon Nanotube Films[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(9): 1146-1149.
- [32] CUENOT S, DEMOUSTIER-CHAMPAGNE S, NYSTEN B. Elastic modulus of polypyrrole nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(8): 1690-1693.
- [33] CASSIE A B D and BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday society*, 1944, 40: 546-551.
- [34] BICO J, TORDEUX C, QUERE D. Rough wetting[J]. *Europhys Lett.*, 2001, 55(2):214-220.
- [35] BICO J, THIELE U, QUERE D. Wetting of textured surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, 206(1-3):41-46.
- [36] CARBONE G and MANGIALARDI L. Hydrophobic properties of a wavy rough substrate[J]. *The European Physical Journal E*, 2005, 16(1): 67-76.



# Fabrication of super-hydrophilic SiO<sub>2</sub> nano-pillar arrays on glass surface with template imprinting method

XU Haibo<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, HUANG Yue<sup>1, 2</sup>, ZHOU Zhonghua<sup>1, 2, \*</sup>

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China ; 2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Regular nano-pillar arrays of super-hydrophilic SiO<sub>2</sub> have been successfully fabricated on glass substrates by imprinting anodized aluminum oxide (AAO) templates on SiO<sub>2</sub> sol coatings. The effects of pore depth and diameter of the template on the structure and properties of the SiO<sub>2</sub> nano-pillar arrays were discussed. The results show that as the pore depth of the template increases, the nano-pillars with the aspect ratio greater than 10 tend to aggregate, causing a significant decrease in visible light transmittance. However, when the aspect ratio of SiO<sub>2</sub> nano-pillar is controlled to be less than 10, a series of vertically aligned nano-pillar arrays with high transparency are obtained. With the pore size of the template decreasing, the diameter of the nano-pillar and the solid fraction of the surface decrease, enhancing the hydrophilicity of the samples. Super-hydrophilicity and high visible light transmittance can be realized by adjusting the pore size of AAO to control the surface roughness and the solid fraction of the surface area of the SiO<sub>2</sub> nano-pillar array, so that a new technical route is available for the preparation of super-hydrophilic materials.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub> nano-pillar arrays; template imprinting method; anodized aluminum oxide; super-hydrophilicity; high transmittance