

基于无机盐诱导的可控聚集制备纳米 多孔结构减反射涂膜

李文波,赵强强,沈一峰,杨雷

(浙江理工大学,a.材料与纺织学院;b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘要: 纳米多孔膜是一种重要的减反射膜,目前制备方法存在步骤繁琐、条件苛刻以及效率低等不足,如何简便、高效地制备减反射性能优良的纳米多孔涂膜具有很大的挑战性。文章提出以无机盐可控地诱导成膜过程中乳胶粒聚集,一步制备纳米多孔结构减反射涂膜的设想。在以胶乳制备多孔结构减反射时,分别考察了氯化铵(NH_4Cl ,酸式盐)、氯化钠(NaCl ,中性盐)和碳酸氢铵(NH_4HCO_3 ,碱式盐)为致孔剂时,涂膜的结构及减反射性能。研究表明:为达到实验的目的,与 NH_4Cl 和 NaCl 相比, NH_4HCO_3 更适宜作为纳米多孔膜的致孔剂;胶乳中加入 NH_4HCO_3 后,乳液分散稳定性提高;被涂覆于基材表面后,乳液中 NH_4HCO_3 的浓度随着水分的蒸发不断增高,引起乳胶粒子聚集、堆积形成多孔结构;之后,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥涂膜时, NH_4HCO_3 又可通过热分解而被去除;以 NH_4HCO_3 为致孔剂时,涂膜具有纳米多孔结构,对入射光散射小,单面涂膜玻璃增透率提高 3.6% ,增透效率明显高于采用 NaCl 或 NH_4Cl 所制的涂膜。

关键词: 可控聚集;纳米多孔;乳胶膜;减反射;Zeta电位

中图分类号: O632.12

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0566-07

0 引言

减反射涂膜可以降低入射光在基材表面的反射率,能够在减少眩光的同时,明显提高光入射基材的强度,可用于改善显示器以及光学成像的清晰度,因此广泛应用于日常生活、工业和军事等领域^[1-4]。目前,已经开发了均质膜^[5]、纳米多孔膜^[6]、多层膜^[7]和仿“蛾眼”^[8]等多种减反射涂膜结构。其中,均质膜和纳米多孔膜具有设计灵活、成本低和易于制造等优点,因此得到了更广泛的研究。

均质膜通过膜上表面和“膜/基材”界面处两束反射光间的“干涉相消”,实现减反射。为了实现波长为 λ 的入射光的零反射,均质膜应该满足以下两个条件:a)膜的厚度 $d=\lambda/4$;b)膜的折光指数 $n_c=(n_a n_s)^{1/2}$,其中 n_c, n_a, n_s 分别是膜、空气和基材的折

光指数^[9]。其中,膜的厚度可以通过物理/化学汽相淀积法^[10]和旋涂法^[11]等先进的技术精确控制;而针对第二个条件,为实现玻璃或者有机聚合物基材的零反射,减反射涂膜的折光指数应为1.23左右,这远远低于目前所知固体材料的最低折光指数(MgF_2 , 1.36)^[9]。

Macleod^[9]指出,因膜具有纳米多孔结构,使得膜内填充空气($n_a=1.0$),膜的折光指数大幅度降低,从而满足减反射对低折光指数成膜材料的需求。由此,纳米多孔结构减反射膜逐渐替代“均质膜”,其制备方法成为减反射领域的重要研究方向。基于该思想,现在已发展出了多种制备纳米多孔涂膜的方法,如静电吸附法、溶剂溶解法、溶胶-凝胶方法等。例如,Xu等^[12]利用涂有改性聚电解质的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基材静电吸附带有相异电性的 SiO_2 粒子和介孔 SiO_2 粒子,制备出了具有纳米多

收稿日期:2018-1-19 网络出版日期:2018-04-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21606206);浙江省自然科学基金项目(LY18E030008,LY15E030013,LY12E030008);浙江省公益技术应用研究项目(2016C31074,2017C31033)

作者简介:李文波(1991-),男,湖北仙桃人,硕士研究生,主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者:杨雷,E-mail:yanglei@zstu.edu.cn

孔结构的涂膜,该涂膜具有良好的减反射和防雾性能。但是该吸附过程非常耗时,不适用于工业化生产。另外,Li 等^[13]将制备好的 PMMA-*b*-PSt 嵌段聚合物通过提拉涂膜的方法涂覆在 OTS 玻璃表面,随后通过 UV 灯照射后破坏 PMMA 链段,再利用丙酮洗除 PMMA 链段,得到了多孔结构的减反射涂膜。利用该方法能够将基材的最大透射率提高至 98% 左右。然而,这种方法通常存在步骤繁琐、成本高昂不足。Xiao 等^[14]利用 TEOS 作为前驱体,分别以 F127 和 Ph-HSNs 与前驱体 TEOS 反应,制备了粒径不同并具有中空结构的 SiO₂ 粒子,再将两者按照不同比例混合,得到减反射涂膜液,最后通过提拉涂膜和煅烧工艺得到了具有不同孔径的纳米多孔减反射涂膜。但是,在制膜过程中需要经过高温煅烧过程,限制了其在一些有机基材上的使用。

水性胶乳铸膜时,可通过胶乳组成及粒径、铸膜液离子强度以及铸膜温度等参量方便地设计膜的微观结构,调控膜的光学以及力学等性能。本文将交联的硬质 PMMA 粒子与软质的聚丙烯酸丁酯(PBA)粒子混合,分别以 NH₄HCO₃(碱式盐)、NH₄Cl(酸式盐)和 NaCl(中性盐)调控了 PMMA/PBA 混合胶乳的 Zeta 电位,并考察了加入三种盐后所制胶乳涂膜的形貌以及光学性能。与静电吸附法^[12]、溶剂溶解法^[13]、溶胶-凝胶方法^[14]等方法相比,该方法具有简便、效率高以及成本低的优点。

1 实验部分

1.1 乳液的合成

实验所用胶乳以常规乳液聚合制备。方法为:将油相与溶有乳化剂的水相混合后,移入反应器中,并开启搅拌,搅拌棒转速为 200 r/min;向反应器通入氮气的同时,升高反应器温度至 75 °C;之后,将过硫酸钾(KPS)溶解于 5 g 去离子水中,加入反应器,引发聚合反应,待反应 3 h 后,降温至室温,出料。反应配方如表 1 所示。

表 1 PMMA 和 PBA 乳液合成配方

乳液	粒径 /nm	各成分含量/g					
		SDS	MMA	EGDMA	PBA	KPS	H ₂ O
PMMA	58	1.00	18.00	2.00	0	0.06	78.94
PBA	83	0.16	0	0	20.00	0.04	79.80

1.2 膜的制备

涂膜液的制备:将合成的 PMMA 与 PBA 乳液以质量比为 97:3 混合,再以去离子水(或无机盐水溶液)稀释至固含量为 6%、无机盐水溶液浓度为

0.27 mol/L 的混合乳液。

玻璃基材的预处理及制膜:载玻片用商用洗洁精浸泡后,再用超声清洗机、二次去离子水清洗干净,最后用无尘空气吹干备用。玻璃基材清洗干净后,置于旋涂机中央位置;旋涂机的转速设置为 5000 r/min,旋涂机开始旋转后,将提前配制好的涂膜液持续滴加于玻璃基材上,涂膜液滴加重量为 0.40 g,旋涂时间设置为 60 s。待旋涂机停止转动时,轻轻取下基材放置于无尘环境中静置晾干,最后将基材放入鼓风烘箱中烘焙,温度设置为 100 °C,时间为 1 h。

1.3 测试与表征

乳液的粒径和 Zeta 电位以纳米粒径电位分析仪(DLS,Malvern Zetasizer Nano S)测得;涂膜的透射率由紫外可见分光光度计(UV-Vis,Shimadzu UV 2600)测试得到;膜的表面形貌用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi SU-8010)进行表征;涂膜的折光指数(n_{eff})可通过椭偏仪(Ellipsometer,EP³SW)测试得到。

2 结果与讨论

2.1 粒子间相互作用力与胶乳涂膜的结构分析

旋涂成膜时,铸膜液历经滴胶、高速涂转、涂转减速和干燥(溶剂挥发)后,形成涂膜^[15]。当铸膜液为水性胶乳时,干燥过程中,基材表面胶乳的固含量随着水分的蒸发而不断增高,当接近 70% 时,胶乳粒子之间相互聚并,堆积形成乳胶膜的雏形。此时,因受到临近乳胶粒的空间排挤,乳胶粒再难以发生布朗运动,最终胶膜的结构很大程度决定于堆积体内乳胶粒的排布。有研究表明^[16-17],乳胶粒的堆积过程受控于粒子间的相互作用力。当作用力由斥力决定时,粒子可通过充分的“接触-解离”过程,自我堆砌形成紧密堆积,使涂膜呈现致密结构。而当作用力为引力时,乳胶粒一旦接触,便再难以解离,致使堆积体内残留大量空穴,使涂膜呈现多孔结构。

当乳胶粒子带电时,粒子间的作用力主要为静电力。Zeta 电位的绝对值可用来表征静电力的强弱。当 Zeta 电位绝对值高于 15 mV 时,静电斥力主导粒子间作用力,且斥力随 Zeta 电位绝对值的增加而增强,乳液的稳定性也随之增高。而当 Zeta 电位的绝对值小于 15 mV 时,粒子间力表现为静电引力^[18]。乳胶粒的 Zeta 电位随乳液 pH 值、乳液中反离子化合价以及反离子浓度的变化而改变。

2.2 NH₄HCO₃、NH₄Cl 和 NaCl 对乳液 Zeta 电位的影响

原混合胶乳带负电,Zeta 电位为 -26.9 mV,因

其绝对值高于 15 mV,此时乳胶粒子间作用力为静电斥力,乳液具有良好的分散稳定性。 NH_4HCO_3 浓度对乳液 Zeta 电位的影响如图 1 所示。随 NH_4HCO_3 浓度的增大,乳液 Zeta 电位的演化呈现“V”字型,即 Zeta 电位绝对值先随着 NH_4HCO_3 浓度的增高而增大,并于 0.27 mol/L 时达到最大值 42.4 mV;之后继续增高 NH_4HCO_3 浓度,Zeta 电位绝对值则呈现减小的趋势。如图 2 所示,当 NH_4HCO_3 浓度为 0.27 mol/L 时,静置 10 d 后,乳液外观仍然是半透明状,与初始乳液相比,外观并没有发生变化。如图 3(a)所示,进一步对含 NH_4HCO_3 乳液的粒径测试后发现,乳液粒径保持不变,表明乳液具有很高的分散稳定性,这与该乳液高达 42.4 mV 的 Zeta 电位绝对值吻合。

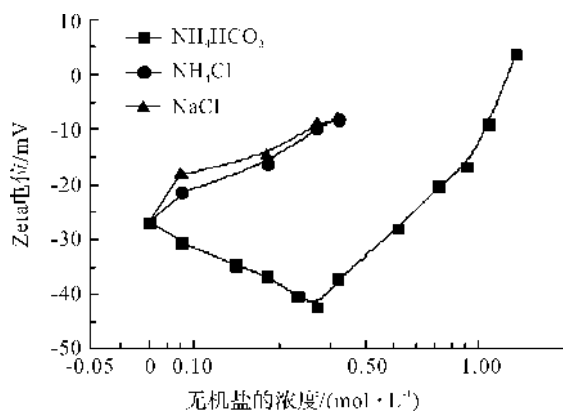


图 1 乳液 Zeta 电位随无机盐浓度变化的曲线

NH_4Cl 和 NaCl 对乳液 Zeta 电位的影响基本相同,但明显区别于 NH_4HCO_3 浓度的影响。如图 1 所示,随着 NH_4Cl 或 NaCl 浓度的增高,乳液 Zeta 电位的绝对值单调减小,表明乳液的分散稳定性持续降低。当 NH_4Cl 和 NaCl 的浓度分别为 0.27 mol/L 和 0.18 mol/L 时,Zeta 电位的绝对值降至 -15 mV 以下,乳液出现失稳。如图 2 所示,初始乳液的外观为半透明状,10 d 后乳液转变为乳白色。进一步对乳液的粒径测试表明(图 3(b)),粒子间的聚并使得胶乳的平均粒径由最初的 58 nm,分别增长为 1014 nm 和 1087 nm。

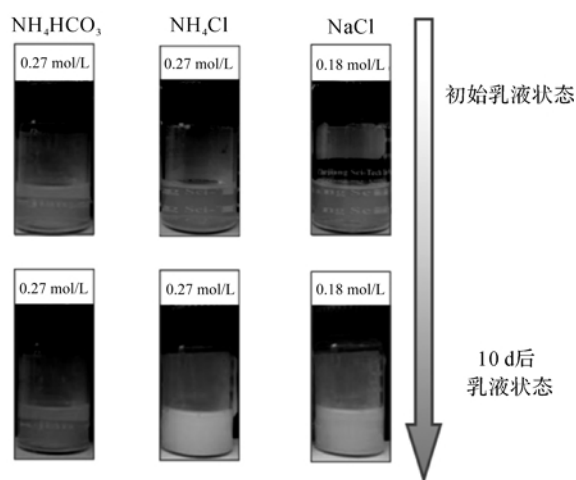
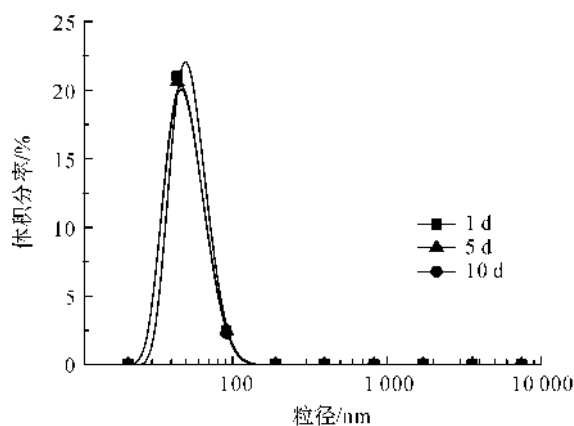
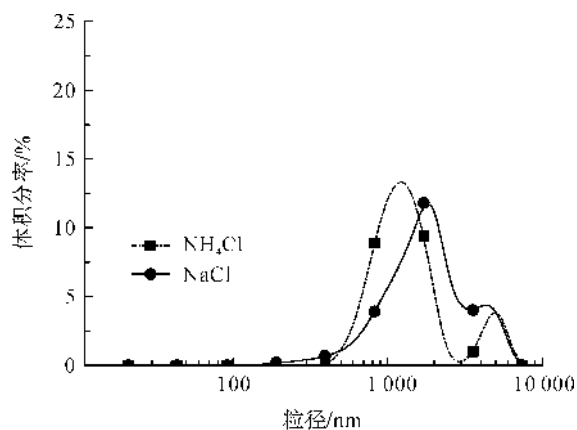


图 2 加入无机盐静置 10 d 后乳液宏观状态照片



(a) 静置不同天数后乳胶粒子的粒径大小分布



(b) 5 d 后乳胶粒粒径大小分布

图 3 乳胶粒子粒径大小分布

复合胶乳中加入弱碱性的 NH_4HCO_3 后,水相中 OH^- 浓度的增高,具有疏水表面的 PMMA 和 PBA 粒子能够吸附 OH^- [19-20],因此乳液 Zeta 电位绝对值不断增大,当 NH_4HCO_3 浓度达到 0.27 mol/L 时,Zeta 电位达到最高值 -42.4 mV。之后进一步

加大 NH_4HCO_3 浓度,Zeta 电位绝对值转而减小,且与后者浓度的对数呈近似线性关系,即高浓度的 NH_4HCO_3 压缩了粒子表面的双电层,双电层厚度不断减小。这可能也是 NH_4Cl 和 NaCl 造成混合胶乳 Zeta 电位不断减小的原因。

2.3 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 对胶乳涂膜形貌的影响

将混合胶乳中三种盐的浓度均控制于 0.27 mol/L , 考察了所制胶乳涂膜的形貌, 并与原胶乳涂膜的表面形貌进行了对比, 结果如图 4 所示。图 4(a) 为原胶乳涂膜的表面形貌, 图中除少量直径为 83 nm 的

孔洞外, 粒子排布紧密。膜中孔洞的直径与 PBA 粒子直径接近, 由此推断孔洞是由于 PBA 受热后软化和坍塌所致。与 PBA 相比, PMMA 粒子除具有高的玻璃化温度外, 还具有交联的聚合物链结构, 因此涂膜烘干时, PMMA 仍能保持初始的球状形貌。

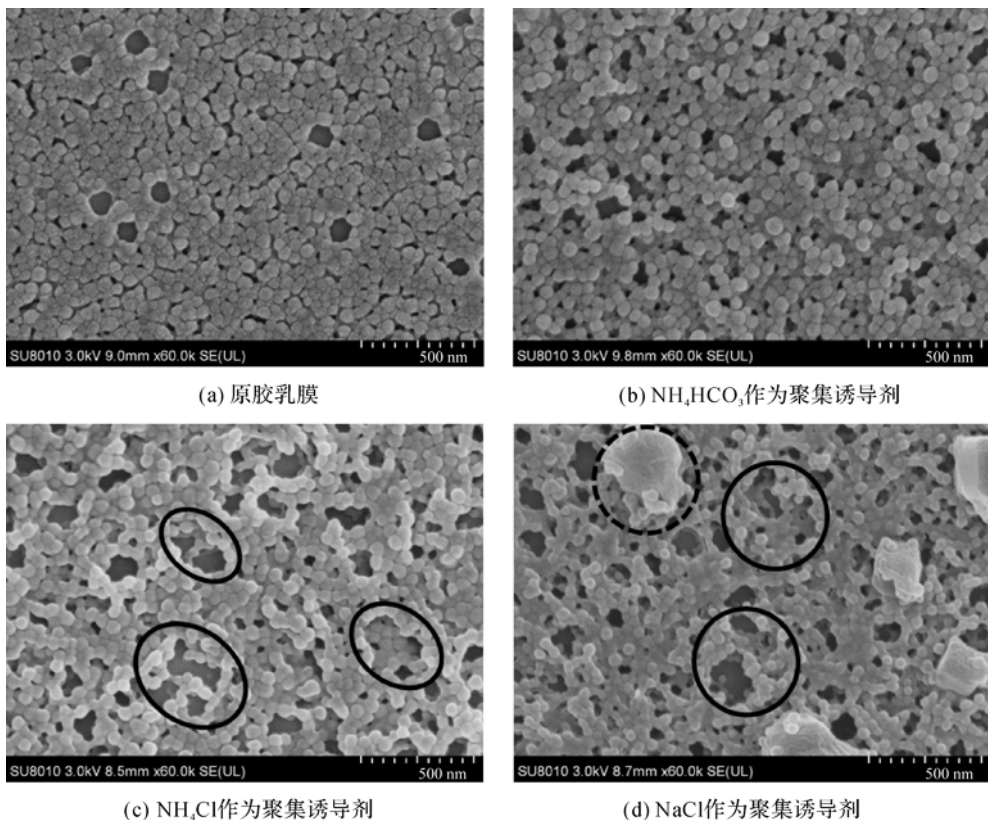


图 4 PMMA/PBA 混合乳胶成膜的 SEM 照片

当铸膜液中加入盐后, 涂膜均为多孔结构, 如图 4(b)–(d) 所示。其中, 加入 NH_4HCO_3 时, 膜内孔的直径均小于 100 nm , 因此涂膜具有纳米多孔结构; 而加入 NH_4Cl 和 NaCl 时, 图 4(c)–(d) 所示的两种涂膜中, 可观察到多个尺寸大于 200 nm 的孔 (图中黑色实线圈内)。此外, NH_4HCO_3 和 NH_4Cl 的热分解温度很低, 在烘干涂膜的同时, 两种盐发生热分解反应而被除去^[21]。而如图 3(d) 所示, 在涂膜干燥后, 加入的 NaCl 从铸膜液中析出, 并残留在涂膜的表面, 形成块状颗粒 (图中黑色虚线圈内)。

以椭偏仪测定了四种涂膜的折光指数, 采用 Brichak 模型^[22] 计算得到膜的孔隙率, Brichak 模型公式如式 (1) 所示:

$$n_c = P + (1 - P)n_{\text{PMMA}} \quad (1)$$

其中: n_c 为涂膜的折光指数; P 为涂膜的孔隙

率, %; n_{PMMA} 为 PMMA 乳胶粒子的折光指数。

计算结果如表 2 所示。未加入无机盐时, 涂膜的折光指数为 1.379 , 孔隙率仅为 22.7% 。加入盐后, 三种涂膜的折光指数均有所减小。采用 NH_4HCO_3 时, 涂膜折光指数为 1.274 , 孔隙率为 43.9% 。采用 NH_4Cl 和 NaCl 所制备的涂膜折光指数更小, 分别为 1.258 和 1.248 , 计算得到的孔隙率分别为 47.3% 和 49.4% 。

表 2 减反射涂膜的折光指数 (n_{eff}) 和膜厚

无机盐	n_{eff}	孔隙率/%
—	1.379	22.7
NH_4HCO_3	1.274	43.9
NH_4Cl	1.258	47.3
NaCl	1.248	49.4

涂膜干燥过程中,随着水分的蒸发,在胶乳固含量增高的同时,盐浓度也不断增大,并引起 Zeta 电位的改变。该过程可以通过增加乳液中盐浓度的方式模拟,如图 1 所示。实验中,涂膜液初始固含量为 6%,当粒子聚集时,固含量升至 70%,盐浓度增长为初始浓度的 11.7 倍。当涂膜液中 NH_4HCO_3 浓度为 0.27 mol/L 时,涂膜前乳液的 Zeta 电位为 -42.4 mV,因此乳液具有极高的稳定性。但当乳液被旋涂于基材表面后,水分蒸发引起了 NH_4HCO_3 浓度的增高和乳液 Zeta 电位的减小,当 NH_4HCO_3 浓度增至 0.93 mol/L 时,乳液 Zeta 电位降至 -15 mV,虽然此时胶乳的固含量仅为 20.7%,但是粒子受静电引力的作用而发生聚并,涂膜形成多孔结构。加入 NH_4Cl 和 NaCl 时,涂膜前乳液 Zeta 电位已分别降至 -9.7 mV 和 -8.9 mV,乳胶粒子在更低的固含量时已发生聚集,聚集体结构更加疏松,因此两种涂膜的孔隙率更高。而与之相比,在干燥过程中,未加入盐的乳液 Zeta 电位始终保持在一 26.9 mV,因此涂膜中乳胶粒排列紧密。与 NH_4Cl 和 NaCl 相比,采用 NH_4HCO_3 时,因涂膜前的乳液具有高分散稳定性,粒子聚集仅在涂膜后发生,因此 NH_4HCO_3 作为致孔助剂时,膜中粒子的聚集具有可控性。

2.4 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 对涂膜光学性能的影响

图 5 对比了涂覆四种涂膜后玻璃的透射曲线。涂膜前,玻璃的最大透射率为 91.3%。涂膜后,玻璃的透射率均有明显增高。其中无盐时,涂膜玻璃的透射率增加值最小,为 93.3%。当涂膜液中分别加入 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 后,涂膜玻璃的透射率均进一步增大,透射率依次为 94.9%、94.2%和 93.9%。

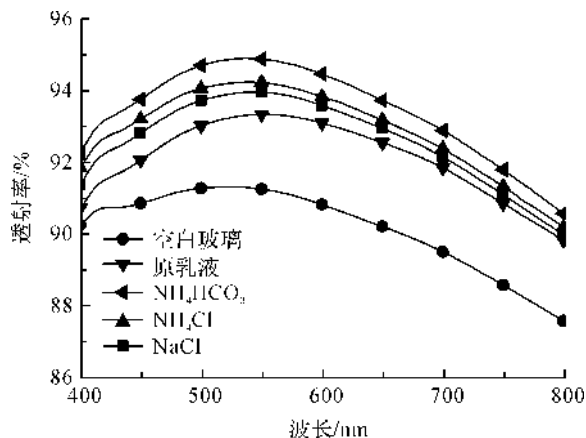


图 5 不同无机盐作用下 PMMA/PBA 混合乳胶成膜的透射曲线图

在基材表面,入射光会同时发生反射(镜面反射和散射)、透射和吸收现象。当忽略基材对入射光的吸收时,入射光的能量等于反射光与透射光能量的总和。研究表明,当粗糙结构的几何尺寸大于 200 nm 时,在小波长范围内(400~500 nm)的可见光将发生明显散射现象。因此对多孔膜而言,为避免涂膜对可见光的散射,膜的孔径应小于 85 nm^[23-24]。

根据减反射理论可知,当涂膜的折光指数为 1.23 时,涂膜玻璃表面的反射率为 0,透射率最高。与无盐时得到的涂膜相比,加盐后三种涂膜的折光指数更接近 1.23,因此制备的涂膜基材具有更高的透射率。此外,当采用 NH_4Cl 和 NaCl 时,涂膜内大尺寸的空穴可引起入射光的散射,虽然这两种涂膜具有更小的折光指数,但涂膜玻璃的透射率仍小于采用 NH_4HCO_3 的对比样。与 NH_4Cl 相比, NaCl 涂膜材料的透射率更低,这可能与膜表面的大尺寸 NaCl 颗粒引起的入射光强散射有关。

通过分析 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 对混合乳液稳定性、涂膜形貌以及光学性能的影响, NH_4HCO_3 可望用作乳液旋涂成膜的致孔剂,实现一步法制备纳米多孔结构减反射涂膜。

3 结 论

本文提出了一种以无机盐诱导成膜过程中乳胶粒聚集,一步制备纳米多孔结构减反射涂膜的方法,并探究了碱式盐 NH_4HCO_3 、酸式盐 NH_4Cl 和中性盐 NaCl 对涂膜多孔结构的影响,同时考察了所制涂膜的减反射性能。研究表明:涂膜液中加入无机盐后,所制涂膜均具有多孔结构。加入 NH_4Cl 和 NaCl 时,涂膜液稳定性差。与加入 NH_4Cl 和 NaCl 时相比,加入 NH_4HCO_3 后,乳胶粒疏水表面对 OH^- 具有特殊的吸附行为,涂膜液的分散稳定性进一步提高,随后,在涂膜的干燥过程中, NH_4HCO_3 浓度的增高转而引起乳胶粒聚集,因此 NH_4HCO_3 作为制孔助剂时,膜中粒子的聚集具有可控性。相比 NH_4Cl 和 NaCl 时的涂膜, NH_4HCO_3 为致孔剂时,涂膜的减反射效率更高。此外, NH_4HCO_3 具有很低的热分解温度,在涂膜干燥时,分解为气体物而被去除。因此, NH_4HCO_3 可望用作乳液旋涂成膜的致孔剂,实现一步法制备纳米多孔结构减反射涂膜。

参考文献:

- [1] Guo Z, Zhao H, Zhao W, et al. High-quality hollow closed-pore silica antireflection coatings based on styrene-acrylate emulsion @ organic-inorganic silica precursor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18):11796-11805.
- [2] Buskens P, Burghoorn M, Mourad M C D, et al. Antireflective coatings for glass and transparent polymers[J]. *Langmuir*, 2016, 32(27):6781-6793.
- [3] Ren T, He J. Substrate-versatile approach to robust antireflective and superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning property in varied environments [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (39): 34367-34376.
- [4] Ji L, Hsu H Y, Li X, et al. Localized dielectric breakdown and antireflection coating in metal-oxide-semiconductor photoelectrodes [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1):127-131.
- [5] Poitras D, Dobrowolski J A. Toward perfect antireflection coatings. 2. theory[J]. *Applied Optics*, 2004, 43 (6): 1286-1295.
- [6] Mizoshita N, Ishii M, Kato N, et al. Hierarchical nanoporous silica films for wear resistant antireflection coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34):19424-19430.
- [7] Kaminski P M, Lisco F, Walls J M. Multilayer broadband antireflective coatings for more efficient thin film CdTe solar cells[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014, 4 (1):452-456.
- [8] 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.
- [9] Macleod H A. Thin-film Optical Filter[M]. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010:73-104.
- [10] Mattox D M. Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing[M]. 2nd ed. Norwich NY:William Andrew, 2010:545-552.
- [11] Jiang H, Zhao W, Li C, et al. Polymer nanoparticle-based porous antireflective coating on flexible plastic substrate[J]. *Polymer*, 2011, 52(3):778-785.
- [12] Xu L, He J. Antifogging and antireflection coatings fabricated by integrating solid and mesoporous silica nanoparticles without any post-treatments [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(6):3293-3299.
- [13] Li X, Gao J, Xue L, et al. Porous polymer films with gradient-refractive-index structure for broadband and omnidirectional antireflection coatings [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(2):259-265.
- [14] Xiao Y, Ma R, Wang C, et al. High performance hierarchical nanoporous antireflective films by a facile sol-gel process [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (115): 113911-113918.
- [15] Bornside D E, Macosko C W, Scriven L E. Spin coating: one-dimensional model[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66(11):5185-5193.
- [16] Tent A V, Zohrehvand S, Nijenhuis K T. Characterization of film formation in waterborne polymer lattices: a focus on turbidimetry[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2014, 11(2):159-167.
- [17] Winnik M A. Latex film formation[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1997, 2(2):192-199.
- [18] Sun Z, Nicolosi V, Rickard D, et al. Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: dispersion quality and its correlation with Zeta potential[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(29):10692-10699.
- [19] Beattie J K. The intrinsic charge on hydrophobic microfluidic substrates [J]. *Lab on a Chip*, 2006, 6 (11):1409-1411.
- [20] Khademi M, Wang W, Reitingner W, et al. Zeta potential of poly (methyl methacrylate) (PMMA) in contact with aqueous electrolyte-surfactant solutions[J]. *Langmuir*, 2017, 33(40):10473-10482.
- [21] Resnik K P, Yeh J T, Pennline H W. Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x[J]. *International Journal of Environmental Technology & Management*, 2004, 4(1/2):89-104.
- [22] Birchak J R, Gardner C G, Hipp J E, et al. High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1974, 62(1):93-98.
- [23] Muskens O L, Rivas J G, Algra R E, et al. Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9):2638-2642.
- [24] Ji S, Park J, Lim H. Improved anti-reflection properties of moth eye mimicking nanopillars on transparent glass: flat anti-reflection and color tuning[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15):4603-4610.

Nanoporous antireflection coating prepared by controlled aggregation based on inorganic salt induction

LI Wenbo, ZHAO Qiangqiang, SHEN Yifeng, YANG Lei

(a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Nano-porous membrane is a very important anti-reflective coating. At present, its preparation method involves tedious steps, rigorous conditions and low efficiency, etc. How to prepare nano-porous coating with excellent antireflection performance is very challenging. In this paper, the idea of using inorganic salts to induce the aggregation of latex particles in the process of coating formation and preparing nano-porous anti-reflective coating in one step is proposed. During preparing nano-porous anti-reflective coating with latex, the structure and antireflection performance of the coating were investigated when acid salt (ammonium chloride, NH_4Cl), neutral salt (sodium chloride, NaCl) and basic salt (ammonium bicarbonate, NH_4HCO_3) were used as the porogen. It is found that basic salt (ammonium bicarbonate, NH_4HCO_3) is the ideal porogen, compared with NH_4Cl and NaCl . After NH_4HCO_3 was added in the latex, dispersion stability of the emulsion improved. After it was coated on the substrate surface, the concentration of NH_4HCO_3 in the emulsion continued to rise with the moisture evaporation, thus leading to the aggregation of latex particles to form porous structure. In addition, when the coating was dried at $100\text{ }^\circ\text{C}$, NH_4HCO_3 could be removed by thermal decomposition. And when NH_4HCO_3 is used as the porogen, the coating has nano-porous structure and little incident light scattering. The transmittance of one-side coated glass increases by 3.6% , obviously higher than that of coatings prepared with NaCl or NH_4Cl .

Key words: controlled aggregation; nanoporous; latex coating; antireflection; Zeta potential

(责任编辑:唐志荣)