

# 溶胶-凝胶法制备玻璃增透膜的技术研究

陕西宝光真空电器股份有限公司 ■ 马小斌 宁晓阳\* 孙钰封

**摘要：**介绍了以溶胶-凝胶法制备玻璃增透膜的方法，实验结果表明，正硅酸乙酯：无水乙醇：去离子水：盐酸=1:2.67:0.4:0.0044 时增透效果最好；然后以硝酸代替盐酸作催化剂，并调整其配比及相应的工艺后进行重复性测试，结果显示，其得到的增透效果良好，说明此配方具备重复有效性。

**关键词：**溶胶-凝胶法；增透膜；集热管

## 0 引言

太阳能热发电技术的快速发展与应用前景给作为核心部件的槽式高温太阳能真空集热管带来了广阔的市场。玻璃增透技术是高温太阳能真空集热管的一个关键技术。增透膜（减反射膜）以光的波动性和干涉现象为基础，当两个振幅相同、振动方向相同的光波叠加时，可产生干涉相长；相反，当两个振幅相同、振动方向相反的光波相遇时，会相互干涉抵消。增透膜就是利用“膜层前后表面产生的反射光互相干涉从而抵消”这个原理，达到减反射的效果<sup>[1]</sup>。对于集热管的外玻璃管而言，若无增透膜，将会有 8% 的太阳光因被反射而损失掉。图 1 对玻璃增透膜的光学特性进行了说明。

在国内，目前只有山东力诺太阳能有限公司、山东汇银新能源科技有限公司和北京天瑞星光热技术有限公司等极少数公司拥有增透技术。陕西宝光真空电器股份有限公司（以下简称“宝光股份”）尚无太阳能真空集热管增透技术，需与其

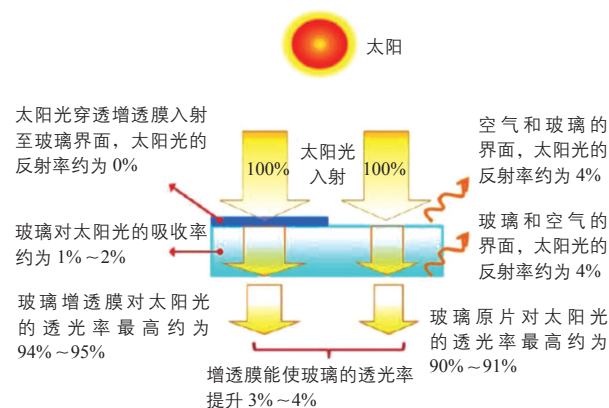


图 1 玻璃增透膜的光学特性

他公司协作完成增透，但由于集热管尺寸超长、易碎，且存在运输距离大、其他公司协作生产不受控、生产周期长、成本高等原因，无法满足正常的集热管增透生产要求，因此，研究增透技术对公司发展具有重要意义。

溶胶-凝胶法是制备集热管外玻璃管增透膜最常用的方法。该方法是以金属无机物或金属醇盐为原料，在液相下将这些原料混合均匀，并进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透

收稿日期：2017-12-12

通信作者：宁晓阳（1980—），女，硕士、工程师，主要从事太阳能光热技术及集热管关键技术和工艺方面的研究。89567886@qq.com



明溶胶体系，溶胶经陈化，胶粒间缓慢聚合，形成三维空间网络结构的凝胶，凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂，形成凝胶；凝胶经过干燥、烧结固化，制备出分子乃至纳米亚结构的材料<sup>[2]</sup>。溶胶-凝胶法制备玻璃增透膜的工艺流程为：溶胶配制→陈化→提拉→干燥→固化。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

溶胶-凝胶法制备玻璃增透膜所需材料包括：正硅酸乙酯（分析纯）、盐酸（分析纯）、硝酸（分析纯）、无水乙醇（分析纯）、去离子水等。

### 1.2 实验设备

制作过程所需设备包括：恒速电动搅拌器、电子天平、减速电机、箱式电阻炉、干燥箱、电热恒温水浴锅、分光光度计等。

### 1.3 实验方法

量取一定比例的正硅酸乙酯与无水乙醇，将无水乙醇等分为 2 份，一份与正硅酸乙酯混合，常温下搅拌 30 min，使其充分混合均匀，得到溶液 A；另一份中依次加入一定比例的盐酸或硝酸和去离子水，搅拌 20 min，使其混合均匀，得到溶液 B。在加热过程中，将 B 缓慢分次加入 A 中，加热到一定温度保温 2~3 h，整个过程中不能停止搅拌；保温结束后将溶胶盛入磨砂口广口瓶，然后密封陈化；陈化几天后在载玻片上提拉；然后对载玻片表面的凝胶进行干燥、固化等；最终在载玻片表面形成一层增透膜层。

实验中还研究了陈化时间、提拉速度对膜层的影响，最后对获取的配方做了重复性实验，通过重复性实验验证其有效性。

#### 1.3.1 正交实验

通过查询相关资料发现，目前增透膜的制备都是以盐酸为催化剂，因此，本次实验以盐酸作为催化剂，采用正交法探索溶胶的最佳原料比例。以体积比为研究对象，对正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水和盐酸配以 3 种不同的体积，设定正硅

酸乙酯的体积为 1 ml，原料的不同体积如表 1 所示。

表 1 不同原料的 3 种体积

参数 \ 体积	1	2	3
无水乙醇 /ml	2.67	4.00	5.20
去离子水 /ml	0.22	0.40	0.50
盐酸 /ml	0.0040	0.0044	0.0050

将不同体积的原料任意进行 27 种搭配，以寻求最佳容配比，具体配比情况如表 2 所示。

表 2 具体配比方案

参数 \ 次数	正硅酸乙酯 /ml	无水乙醇 /ml	去离子水 /ml	盐酸 /ml
1	1	2.67	0.22	0.0040
2	1	2.67	0.22	0.0044
3	1	2.67	0.22	0.0050
4	1	2.67	0.40	0.0040
5	1	2.67	0.40	0.0044
6	1	2.67	0.40	0.0050
7	1	2.67	0.50	0.0040
8	1	2.67	0.50	0.0044
9	1	2.67	0.50	0.0050
10	1	4.00	0.22	0.0040
11	1	4.00	0.22	0.0044
12	1	4.00	0.22	0.0050
13	1	4.00	0.40	0.0040
14	1	4.00	0.40	0.0044
15	1	4.00	0.40	0.0050
16	1	4.00	0.50	0.0040
17	1	4.00	0.50	0.0044
18	1	4.00	0.50	0.0050
19	1	5.20	0.22	0.0040
20	1	5.20	0.22	0.0044
21	1	5.20	0.22	0.0050
22	1	5.20	0.40	0.0040
23	1	5.20	0.40	0.0044
24	1	5.20	0.40	0.0050
25	1	5.20	0.50	0.0040
26	1	5.20	0.50	0.0044
27	1	5.20	0.50	0.0050

本次研究的目的是实现集热管外玻璃管的增透。而在宝光股份的集热管生产中,外玻璃管是和不锈钢封接环封接的,不锈钢中的铬和镍元素使得不锈钢在氧化性介质中可生成一层十分致密的氧化膜,使不锈钢钝化,从而降低不锈钢在氧化性介质中的腐蚀速度,提高它的耐腐蚀性能。而氯离子容易吸附在氧化膜上,把氧原子挤掉,然后和氧化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物,从而对不锈钢造成侵蚀。因此,若要在集热管外玻璃管上制备增透膜,要尽量避免使用盐酸。可使用硝酸代替盐酸,在保持氢离子摩尔浓度相同的情况下,换算出对应的硝酸量来进行实验。

### 1.3.2 陈化时间对膜层的影响

陈化时间是溶胶-凝胶法制备增透膜过程中的一个工艺因素,其决定了凝胶的形成质量。凝胶的形成过程如图2所示。

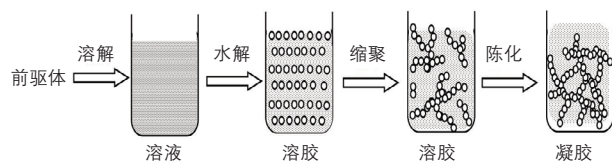


图2 凝胶的形成过程

陈化初期,溶液的粘度较低,颗粒较小,甚至可能未形成液态凝胶,具有流动性,增透效果不明显;随着陈化时间的增长,溶液的粘度增大,颗粒形成固定的形状并按一定的网架结构排列,不具备流动性,这时已形成凝胶,具备良好的增透效果;但是陈化时间继续变长时,凝胶的颗粒会增大,容易引起光的散射,从而降低增透效果。

### 1.3.3 提拉速度对成膜的影响

实验中发现,提拉速度会影响成膜效果。提拉速度太快,膜层易碎裂、脱落;提拉速度太慢,会影响增透效率。因此,选择合适的提拉速度具有重要意义。

### 1.3.4 重复性实验

用溶胶-凝胶法制备玻璃增透膜时,影响实

验结果的因素很多,比如环境温度、湿度、搅拌时间等,都会影响实验的重复性,但是一个成功的溶胶配方要经得起多次的重复性考验。所以,本次研究以硝酸为催化剂,以本文1.3.1中配比方法获得的最佳配方为准进行重复性实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验结果

以载玻片为基底,在其上面提拉凝胶,固化后用U-3501型分光光度计测试其透射率,测试波段为400~1500 nm,并计算其平均透射率。透射率曲线如图3所示。

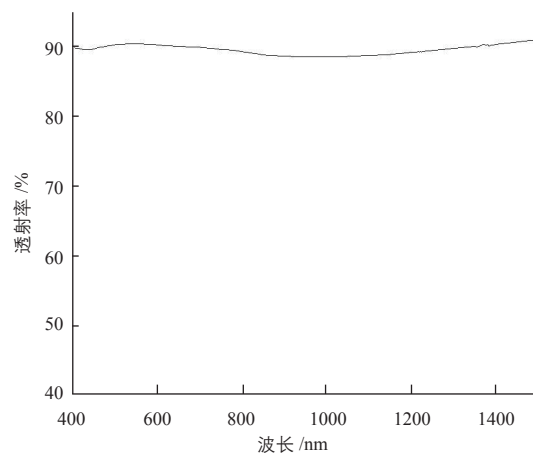


图3 载玻片的透射率曲线

经计算,作为基底的载玻片在400~1500 nm时的平均透射率为88.97%。在这种载玻片上制备增透膜,按照表2中的配比做正交实验,结果如表3所示。

结合表2、表3可知,正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、盐酸体积比为1:2.67:0.4:0.0044时增透效果最好,增透后的载玻片与增透前相比,其透射率可提高2.71%。

### 2.2 盐酸和硝酸的对比

当所用盐酸为0.0044 ml时,氢离子摩尔数为0.0044/36.5,在此相同摩尔数下,硝酸的体积为 $(0.0044/36.5) \times 63$ ,即约为0.007 ml。将上文所提及的配方中的盐酸换成硝酸后,正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、硝酸的体积比为

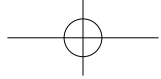


表 3 正交实验结果

次数	平均透过率 /%	次数	平均透过率 /%
1	91.39	15	膜层碎裂
2	91.37	16	膜层碎裂
3	91.38	17	膜层碎裂
4	91.5	18	膜层碎裂
5	91.68	19	91.46%
6	91.34	20	91.49%
7	未成溶胶	21	91.42%
8	未成溶胶	22	90.93%
9	未成溶胶	23	90.98%
10	膜层碎裂	24	90.81%
11	膜层碎裂	25	未成溶胶
12	膜层碎裂	26	未成溶胶
13	膜层碎裂	27	未成溶胶
14	膜层碎裂		

1:2.67:0.4:0.007, 并选择载玻片为基底, 增透前后的曲线如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 保证氢离子摩尔浓度相同的情况下, 以硝酸代替盐酸时, 膜层透射率的变化不大。但经查询资料得知, 用盐酸作催化剂时, 溶胶的反应温度为 60 ℃; 而以硝酸为催化剂时, 溶胶的反应温度为 70 ℃<sup>[3]</sup>, 并且反应时间也变长。工艺上做调整后也可得到增透效果良好的膜层。

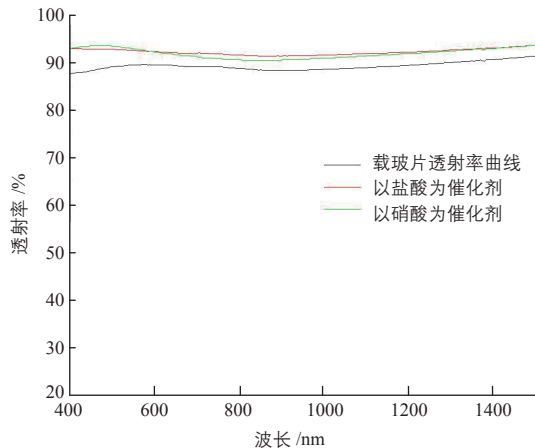


图 4 硝酸代替盐酸后膜层的透射曲线

## 2.3 陈化时间不同的影响

以同一溶胶, 分别陈化 4、7、10、12 天时间, 然后在载玻片上提拉增透膜层进行测试, 测试结果如图 5 所示。

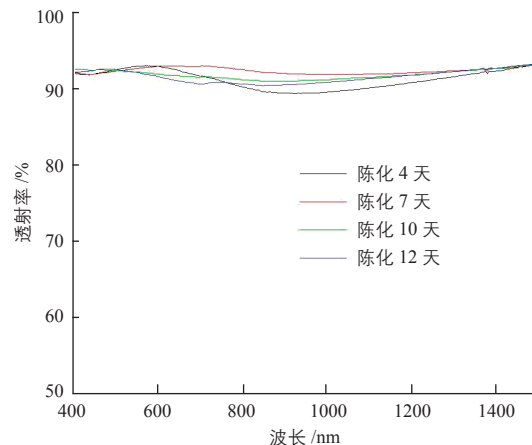


图 5 不同陈化时间下膜层的透射曲线

由图 5 可知, 陈化 4 天时的透射率最低, 陈化 10 天和 12 天时透射率无明显变化, 陈化 7 天时透射率最高, 因此, 最佳陈化时间为 7 天。

## 2.4 提拉速度的影响

由于无小于 10 cm/min 的实验, 因此, 以同一溶胶分别进行了提拉速度为 10、12 和 15 cm/min 下的增透实验, 实验结果如表 4 所示。

表 4 提拉速度实验结果

速度 次数	10 cm/min	12 cm/min	15 cm/min
实验 1	91.63	91.21	膜层碎裂
实验 2	91.87	91.55	膜层碎裂
实验 3	91.79	91.65	膜层碎裂

由表 4 可以看出, 最佳提拉速度为 10~12 cm/min。

## 2.5 重复性验证

以同一配比 (正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、硝酸的体积比为 1:2.67:0.4:0.007) 制备 3 次溶胶, 并选择载玻片为基底, 然后进行增透测试, 增透前后的曲线如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 3 次制备的溶胶透射率大致相同, 说明获取的配方具有较好的重复性。



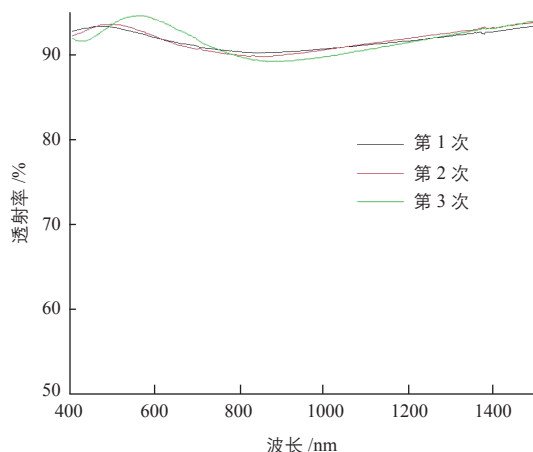
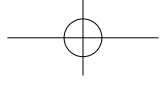


图6 重复性实验得到的膜层透射曲线

### 3 结论

制备溶胶之前,实验先通过正交法获得正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、盐酸的最佳体积比为 1:2.67:0.4:0.0044;然后在保证配方中氢离子摩尔浓度相同的情况下,以硝酸代替盐酸作催化剂配制溶胶(正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、硝酸的体积比为 1:2.67:0.4:0.007)做提拉实验。与盐酸作催化剂时进行对比后发现,两种催化剂情况下,膜层透射率的变化不大;

(接第 34 页)发电近 1 亿 kWh,按照相关折算规律,每年可节省标准煤 36247.16 t,意味着可减少排放二氧化碳 100384.5 t、二氧化硫 1188.1 t 及氮氧化物 432.9 t,同时可减少因火力发电产生的 27386.7 t 粉尘,并节约近 4 亿 L 净水。

### 3 结语

光伏行业在经历了近几年的爆发式增长后,个别地区电网建设滞后情况日趋凸显,再加上我国产业转型升级加快,全国电力需求放缓,各地相继出现了弃光限电的现象。与此同时,为实现光伏平价上网的目标,光伏标杆上网电价已进入下行通道,根据《国家发展改革委关于 2018 年光伏发电项目价格政策的通知》,2018 年标杆上网电价比 2017 年均下调 0.1 元/kWh。在这样的

但是以硝酸作为催化剂时,反应温度略高,反应时间略长。

本文还以同一溶胶进行了陈化时间和提拉速率对膜层透射率影响的实验,实验结果表明:最佳陈化时间为 7 天,最佳提拉速率为 10~12 cm/min。此外,由于采用溶胶-凝胶法制备玻璃增透膜时的影响因素很多,除了以上研究的因素之外,还有其他的影响因素,如最佳的环境温度为 25±5℃、最佳湿度约为 55%,以及反应温度、试剂添加速度、干燥和固化温度、时间等因素。因此,配方的重复性验证很重要,通过 3 次重复配制后发现,正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、硝酸的体积比为 1:2.67:0.4:0.007 时,获取的透射率曲线变化不大,由此可以说明,此配制比例具备重复有效性。

#### 参考文献

- [1] 高伯伦. 镀膜透膜的一些原理性问题[J]. 国防科技大学学报, 1978, (4): 45 - 53.
- [2] 王娟, 李晨, 徐博. 溶胶凝胶法的基本原理、发展及应用现状[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(3): 273 - 277.
- [3] 杨靖, 陈杰谔, 刘春晓. 二氧化硅溶胶的制备及性能影响研究[J]. 辽宁化工, 2007, 36(4): 217 - 220. 太阳能

背景下,光伏企业将面临更大的降本压力,而光伏电站建设所需的原材料(如组件、钢材等)及人工成本却居高不下,如何在不降低工程质量的前提下,平衡成本与收益之间的关系,是光伏行业接下来需要思考和解决的难题。

#### 参考文献

- [1] 任东明. “十三五”可再生能源发展展望[J]. 科技导报, 2016, 34(1): 133 - 138.
- [2] 姜齐荣, 张春朋, 李虹. 风能与太阳能发电系统: 设计、分析与运行[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [3] 张鸣, 蔡亮, 虞维平. BIPV 系统经济性分析[J]. 应用能源技术, 2007, 11: 1 - 4.
- [4] 龚芳馨, 刘晓伟, 王靓. 光伏电站太阳能板的清洁技术综述[J]. 水电与新能源, 2015, (5): 71 - 73.
- [5] GB 50797-2012, 光伏发电站设计规范[S].
- [6] 国家发展改革委关于 2018 年光伏发电项目价格政策的通知[EB/OL]. [http://www.ndrc.gov.cn/gzdt/201712/t20171222\\_871325.html](http://www.ndrc.gov.cn/gzdt/201712/t20171222_871325.html), 2017-12-19. 太阳能