

辛基三甲氧基硅烷改性 SiO_2 疏水减反膜的制备

牛彦彦¹, 王晓栋², 姚兰芳¹, 田冰涛², 冯建斌¹, 曹媛媛²,
张清华³, 沈 军²

(1. 上海理工大学 理学院, 上海 200093; 2. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092; 3. 成都精密光学工程研究中心, 成都 610041)

摘 要: 以正硅酸乙酯为前驱体, 氨水为催化剂制备标准 SiO_2 溶胶, 然后在回流前后分别对普通 SiO_2 溶胶添加适量的辛基三甲氧基硅烷(OTMS)进行修饰, 得到 OTMS 改性 SiO_2 溶胶。用未进行 OTMS 修饰、回流前修饰和回流后修饰的溶胶分别制备减反膜, 并使用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振波谱仪、紫外-可见-近红外分光光度计、原子力显微镜和接触角测试仪对薄膜的结构和性能进行表征。结果表明: 回流前添加 OTMS 修饰剂制备的改性 SiO_2 减反膜具有最优的耐潮湿环境稳定性能, 最高透过率可达 99.7%以上; 与水的接触角达到 120° , 在潮湿环境中放置 4 w 后, 透过率只下降 0.23%。

关 键 词: 溶胶-凝胶; 减反膜; 辛基三甲氧基硅烷

中图分类号: O484 文献标识码: A

Preparation of Octyltrimethoxysilane Modified SiO_2 Hydrophobic Antireflective Coating

NIU Yan-Yan¹, WANG Xiao-Dong², YAO Lan-Fang¹, TIAN Bing-Tao², FENG Jian-Bin¹,
CAO Yuan-Yuan², ZHANG Qing-Hua³, SHEN Jun²

(1. College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Chengdu Fine Optical Engineering Research Centre, Chengdu 610041, China)

Abstract: The standard SiO_2 sol was prepared by sol-gel process using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor and ammonia as catalyst. Octyltrimethoxysilane (OTMS) was added into the standard SiO_2 sols before and after refluxing to obtain different organosilane modified silica sols, respectively. Silica antireflective (AR) coatings were then prepared from different SiO_2 sols by dip-coating method. The optical and structural properties of the AR coatings were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, liquid-state ^{29}Si NMR, UV-Vis-NIR spectrometer, atomic force microscope and water contact angle measurement. The results show that the AR coating prepared from OTMS modified before refluxing has the best moisture-resistant performance. The coated glass substrate obtains a high peak transmittance of 99.7%, with water contact angle of 120° . After been placed in a humid environment for 4 w, the

收稿日期: 2015-10-12; 收到修改稿日期: 2015-12-22

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(11304228); 国家自然科学基金 NSAF 联合基金(U1230113); 2013 年度上海航天科技创新基金(SAST201370); 上海市教育发展基金会和上海市教育委员会“晨光计划”(14CG19); 中央高校基本科研业务费专项资金

Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (11304228); National Natural Science Foundation of China (U1230113); Innovation Foundation of Shanghai Academy of Spaceflight Technology (SAST201370); “Chen Guang” Project Supported by Shanghai Municipal Education Commission and Shanghai Education Development Foundation (14CG19); Fundamental Research Funds for the Central Universities

作者简介: 牛彦彦(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: niuyanyan7365@163.com

通讯作者: 王晓栋, 助理教授. E-mail: xiaodong_wang@tongji.edu.cn; 姚兰芳, 副教授. E-mail: yao_lanfang@126.com

transmittance of SiO₂ coatings modified before refluxing is decreased only by 0.23%.

Key words: Sol-Gel; antireflective coating; octyltrimethoxysilane

激光核聚变和强场物理等高能物理实验的研究极大地推动了高功率激光系统的发展^[1-3]。这些激光系统通常由许多光学元件组成,激光通过这些元件表面时会发生反射而造成能量损失。在这些光学器件表面镀制减反射薄膜可以有效降低入射激光在其表面的反射率,使透射光的能量大大增加,进而提高光学器件的效率。溶胶-凝胶镀膜技术具有便于大面积镀膜、镀膜折射率可调和成本低廉等优点,因而在高功率激光器用光学元件^[4]、太阳能电池用减反射玻璃^[5]、大屏幕显示系统玻璃^[6]等领域得到了广泛应用。然而该法制备的单分散 SiO₂ 颗粒成膜后结构相对疏松,孔隙率较高,加之薄膜表面存在的极性羟基基团,使薄膜更加容易吸附环境中的水汽以及有机污染物,从而导致膜层的光学透过率和激光损伤阈值的降低^[7]。溶胶-凝胶减反膜在防潮性能方面的缺陷在很大程度上限制了它的应用,所以对薄膜进行表面处理非常必要。

针对 SiO₂ 薄膜亲水的特点,主要有两种方法提高其防潮性能:一是高温热处理,尽量消除孔表面的羟基基团;二是表面修饰,用疏水基团替代亲水羟基基团。高温热处理会使薄膜的孔洞坍塌,结构致密化,使薄膜折射率的大小发生较大改变,而向减反膜中引入疏水基团不仅不会破坏薄膜的结构,而且可以有效提高其防潮性能,延长使用寿命。针对这一问题,许多学者做了大量研究,氟化物作为研究较多的防潮保护膜材料之一^[8-10],表现出优良的疏水疏油特性,但是氟化物价格昂贵,且对环境有害。而使用无氟且含疏水基团的修饰剂对 SiO₂ 溶胶进行改性^[11-13],即可制备出既具有高透过率兼顾优良防潮性能的薄膜,又可避免对生态环境的持久性危害。辛基三甲氧基硅烷(Octyltrimethoxysilane, OTMS)作为一种表面处理剂,也常被应用于薄膜疏水性的改良。石彦龙等将辛基三甲氧基硅烷用于氧化锌微米棒薄膜的修饰^[14]和超疏水二氧化钛薄膜的制备^[15],修饰后薄膜都表现出优良的超疏水性能。Yang 等^[16]使用乳液法制备的二氧化硅薄膜经辛基三甲氧基硅烷修饰后,从超亲水变为超疏水。本工作采用溶胶-凝胶工艺,以正硅酸乙酯为原料,经辛基三甲氧基硅烷液相法修饰,制备了改性二氧化硅减反膜,并对薄膜的防潮性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 SiO₂ 溶胶的制备

以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,无水乙醇(EtOH)为溶剂,氨水为催化剂,制备 SiO₂ 溶胶。将 TEOS、无水乙醇和氨水以摩尔比为 1:40:2 混合,所得混合溶液在稳定环境(20~25℃,相对湿度<50%)下静置老化 7 d。待溶胶呈淡蓝色乳胶状后,在 80℃ 下回流,直至除去溶胶中的催化剂氨,以防止溶胶进一步水解缩聚,得到溶胶标记为 S0。

1.2 回流后添加 OTMS 改性溶胶的制备

将 TEOS、无水乙醇和氨水以 1:40:2 的摩尔比充分搅拌均匀,混合溶液在稳定环境中静置老化。待老化 7 d 后,在 80℃ 下回流除去催化剂氨。分别取辛基三甲氧基硅烷(OTMS, 含量 97%, 上海沃凯化学试剂有限公司)与 TEOS 的摩尔比为 0.5:1 和 1:1, 在已回流稳定的碱性催化 SiO₂ 溶胶中逐滴滴加 OTMS, 并充分搅拌 3 h, 把最终的溶胶放置在稳定的环境中老化 3 d 以备使用,将得到的 OTMS 改性溶胶命名为 AS-0.5-1 和 AS-1-1。实验流程如图 1(a) 所示。

1.3 回流前添加 OTMS 改性溶胶的制备

将 TEOS、无水乙醇和氨水以 1:40:2 的摩尔比充分搅拌均匀,混合溶液在稳定环境中静置老化。待老化 4 d 后在溶胶中加入不同含量的 OTMS, 取 OTMS 与 TEOS 的摩尔比分别为 0.5:1 和 1:1, 充分搅拌 3 h, 并继续静置老化。改性溶胶继续老化 3 d 后,在 80℃ 下回流除去催化剂氨,将制得的溶胶分别命名为 BS-0.5-1 和 BS-1-1。实验流程如图 1(b) 所示。

1.4 薄膜的制备

在相对湿度小于 50% 的环境下,采用浸渍-提

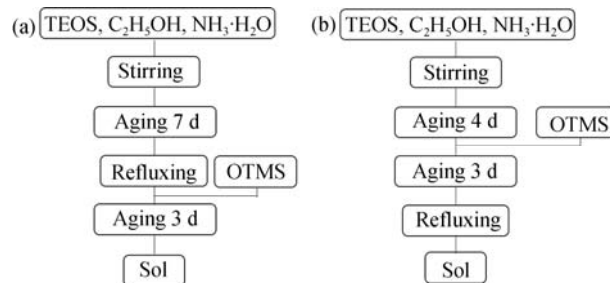


图 1 OTMS 改性溶胶制备流程图

Fig. 1 Flow chart of OTMS modified silica sols synthesis process

拉法, 以 101.6 mm/min 的提拉速度在清洁的 BK7 玻璃和单晶硅基底上镀制薄膜。将镀膜后的基底放入马弗炉中 100℃ 热处理 2 h, 即可得到最终的样品。将溶胶 S0、AS-0.5-1、AS-1-1、BS-0.5-1 和 BS-1-1 制备的薄膜分别命名为 F0、AF-0.5-1、AF-1-1、BF-0.5-1 和 BF-1-1。

1.5 性能表征

采用紫外-可见-近红外分光光度计(V-570, JASCO)测量薄膜的透射率光谱, 入射角为 0°; 使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, TENSOR Bruker 27)测量薄膜在 400~4000 cm⁻¹ 的 FTIR 图谱; 使用核磁共振波谱仪(BRUKER AVANCE III HD 500MHz)对溶胶胶粒结构进行分析; 使用原子力显微镜(XE-100, PSIA)测试薄膜的表面形貌; 利用自制的光学显微成像系统和 JC2000A 静液滴接触角测量软件分析薄膜样品的疏水角大小。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的表面形貌分析

薄膜表面粗糙度是影响薄膜光学性能的一个重要指标。图 2 分别为不同溶胶所制备的 SiO₂ 膜层的表面原子力显微镜图。未改性 SiO₂ 薄膜 F0 表面由 SiO₂ 溶胶颗粒堆积构成, 颗粒较大, 表面比较粗糙(图 2(a))。回流后添加 OTMS 改性溶胶制备的 SiO₂ 薄膜 AF-1-1 与未改性 SiO₂ 膜层 F0 具有相似的表面形貌, 颗粒较大(图 2(b))。回流前添加 OTMS 的膜层 BF-1-1 表面仍然保持了未改性薄膜 F0 表面的纳米多孔结构, 但颗粒相对更小, 排布也更紧密(图 2(c))。薄膜 F0、AF-1-1、BF-1-1 的表面粗糙度 R_q 值分别为 3.494、3.201 和 2.352 nm。以上结果表明, 回流前添加 OTMS 引起溶胶内部结构的变化, 并最终改变薄膜的膜层结构, 使膜层平整度得到改善, 将在更大程度上减少光散射造成的能量损失。

2.2 薄膜的红外光谱和溶胶 ²⁹Si NMR 图谱分析

图 3 是不同薄膜样品的 FTIR 图谱, 从图中可以发现, 所有样品的红外光谱在 800 和 1085 cm⁻¹ 处都出现了对应于 Si-O-Si 键的对称伸缩和反对称伸缩振动吸收峰^[17]; 而在 2981 cm⁻¹ 附近的峰可能源于溶胶中的有机残余(乙醇或 TEOS)^[18]。OTMS 改性溶胶制备的薄膜(AF-1-1 和 BF-1-1)在 1465、2852、2926 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 分别对应于亚甲基的弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动^[19], 说明在改性的 SiO₂ 薄膜中存在长链硅烷。另外, 改性溶胶制备的薄膜在 963 cm⁻¹ 处对应于 Si-OH 键伸缩振动的吸收峰^[20], 相对于未改性的薄膜明显减弱, 说明 OTMS 对溶胶的修饰, 使得长链烷基替代了部分 SiO₂ 颗粒表面的羟基亲水基团, 从而成功对胶粒表面完成了修饰。

图 4 为回流前添加不同比例 OTMS 改性溶胶的 ²⁹Si NMR 图谱。其中 $\delta = -82.1$ 附近的峰归属于 Q⁴ 结构, 与 Si-(OSi)₄ 相对应, 该结构来源于 SiO₂ 溶胶颗粒^[21]。此外, 还有三种不同结构的硅结构单元, 其中 $\delta = -41.8$ 、 -42.9 和 -45.4 附近的峰分别归属为 T⁰、T¹ 和 T² 结构, 其中 T⁰ 结构为 R'-Si-(OR)₃, 对应于未发生水解缩聚反应的辛基三甲氧基硅烷。当 OTMS 有一个和两个甲氧基发生水解缩聚反应形成 Si-O-Si 桥键时, 分别对应于 T¹ 和 T² 结构, 即化学结构 R'-Si(-OSi)-(OR)₂ 和 R'-Si(-OSi)₂-OR。对比图 4 中 BS-0.5-1 和 BS-1-1 的图谱可以发现 T¹ 的峰面积随着 OTMS 添加量的增加而增加, 表明有更多的 OTMS 和 SiO₂ 胶粒表面的 -OH 基团反应而嫁接到 SiO₂ 胶粒上, 进而提高了薄膜的疏水性。

2.3 薄膜的透过率稳定性分析

对 SiO₂ 减反膜的改性研究, 最基本的要求是不能降低膜层的减反射性能。图 5(a)为在 300~1600 nm 波长范围内未镀膜的 BK7 基底以及镀制不同 SiO₂

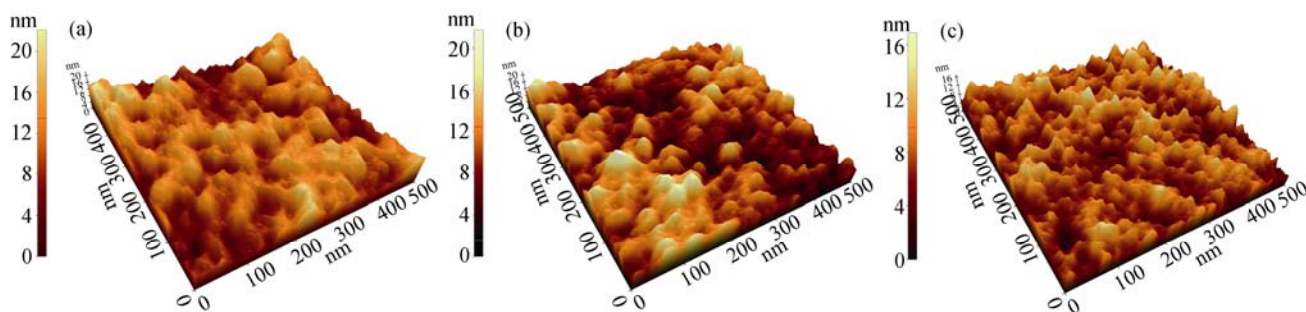


图 2 未改性 SiO₂ 减反膜(a)与回流后(b)、回流前(c)添加 OTMS 改性 SiO₂ 减反膜的 AFM 形貌

Fig. 2 Surface morphologies of SiO₂ coating prepared from unmodified (a), OTMS modification after refluxing (b) and before refluxing (c) sols

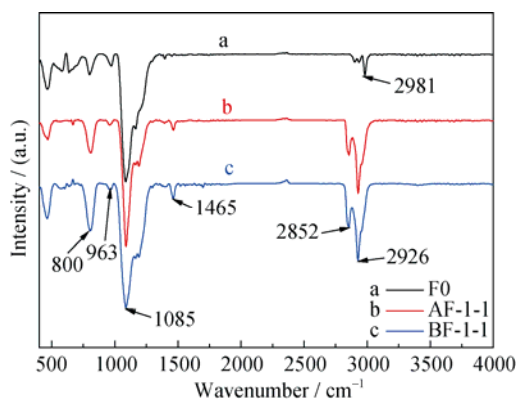


图 3 未改性 SiO_2 薄膜(a)和回流后(b)、回流前(c)添加 OTMS 改性 SiO_2 薄膜样品的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of SiO_2 coatings prepared from unmodified (a), OTMS modification after refluxing (b) and before refluxing (c) sols

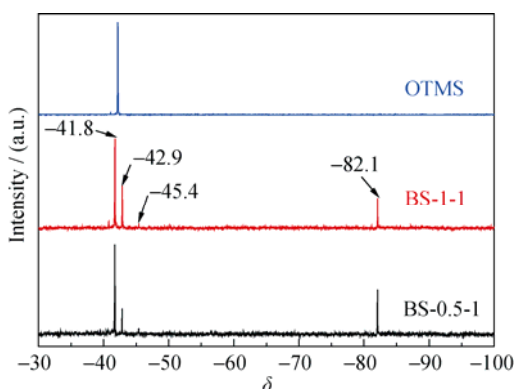


图 4 回流前添加 OTMS 改性溶胶的 ^{29}Si NMR 图谱

Fig. 4 ^{29}Si NMR spectra of sols prepared from OTMS modification before refluxing

减反膜基底的透过率光谱。从图中可以看出 BK7 基底的透过率仅约 92%，而薄膜与基底组合膜系的透过率得到极大的提高，且镀膜样品的透过率峰值均在 99.7% 以上。溶胶-凝胶法制备的碱性催化 SiO_2 薄膜普遍具有非常高的透过率，采用 OTMS 改性溶胶制备出的减反膜同样具有非常高的透过率，说明 OTMS 改性溶胶较好地保留了碱性催化 SiO_2 薄膜极好的光学减反射性能。

膜层透过率对环境的相对湿度十分敏感，尤其是在相对湿度较大的环境下，膜层透过率会随存放时间的延长而明显降低^[22]。本工作通过研究在潮湿环境下存放不同时间后薄膜透过率下降的情况研究分析膜层的防潮性能。将薄膜样品置于相对湿度 > 90%RH 的密闭容器中模拟潮湿实验环境，放置一段时间后测试镀膜样品的透过率变化情况，结果如图 5(b)所示。从图 5(b)中可以看出，在潮湿环境放置 4 w 之后，未添加修饰剂的减反膜 F0 的透过率下

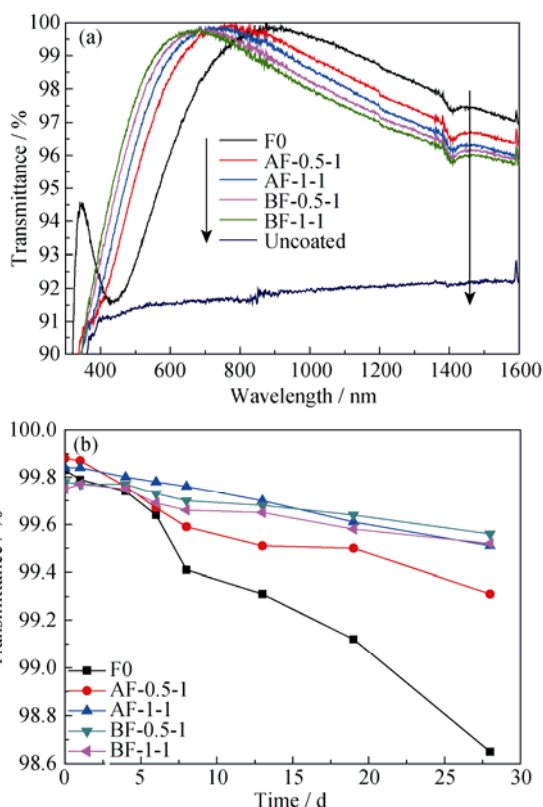


图 5 镀制 SiO_2 减反膜基底的透过率光谱(a)及在潮湿环境中镀膜基底的透过率峰值变化(b)

Fig. 5 Transmittance spectra for the substrate coated with silica antireflective coatings (a) and evolution of peak transmittance for the coated substrate in humid environment (b)

降了 1.2%；而改性溶胶制备的薄膜透过率下降程度明显减弱，说明添加修饰剂能使薄膜在潮湿环境中保持较好的稳定性。这是由于溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 减反膜是由 SiO_2 颗粒无序堆积而成的，颗粒表面含有大量羟基，这些亲水的 -OH 基团容易与空气中的水分子结合，使水分子在薄膜的孔隙中聚集，引起薄膜孔隙率下降，进而导致光学透过率降低；而 OTMS 作为修饰剂，会与 Si-OH 基团发生反应并连接在 SiO_2 颗粒表面，使 SiO_2 颗粒表面从极性转化为非极性，从而降低了水分子吸附能力。在相同条件下，溶胶回流后添加修饰剂所制备薄膜 AF-0.5-1 和 AF-1-1 的透过率分别下降 0.57% 和 0.33%；而回流前添加修饰剂所制备薄膜 BF-0.5-1 和 BF-1-1 的透射率分别下降 0.22% 和 0.23%，可见回流前添加修饰剂制备的薄膜的光学性能更加稳定。这是由于在溶胶回流前添加修饰剂 OTMS，回流前溶胶的碱性催化环境及回流时相对的高温可以有效促进 OTMS 对溶胶颗粒表面的修饰，且残余的 OTMS 会随回流过程而相对减少，因此在回流前添加修饰剂制备的 SiO_2 减反膜具备更好的透过率稳定性能。

2.4 薄膜的疏水性能分析

图 6 为所制备薄膜样品的水接触角图片, 由图可见, 未添加修饰剂的 SiO₂ 溶胶制备的薄膜的水接触角仅为 62°(图 6(a)), 呈现出较明显的亲水性; 而经过 OTMS 修饰的 SiO₂ 薄膜的水接触角有了明显的增大(图 6(b)~6(e)), 均在 100°以上, 特别是溶胶回流前添加 OTMS 修饰的薄膜的水接触角可达 120°以上(图 6(d)、6(e))。根据前面分析, 薄膜亲水性能

与胶粒表面的羟基数量有密切关系, 未修饰的 SiO₂ 膜层中含有大量羟基, 对水具有良好的亲和性, 因此容易吸附环境中的水汽和其他污染物导致透过率下降, 从而影响薄膜的光学性能; 而辛基三甲氧基硅烷对溶胶颗粒表面的修饰, 使得长链烷基替代了羟基, 提高了膜层的疏水性能, 也相应提高了薄膜的环境稳定性, 这与薄膜透过率稳定性测试结果一致。

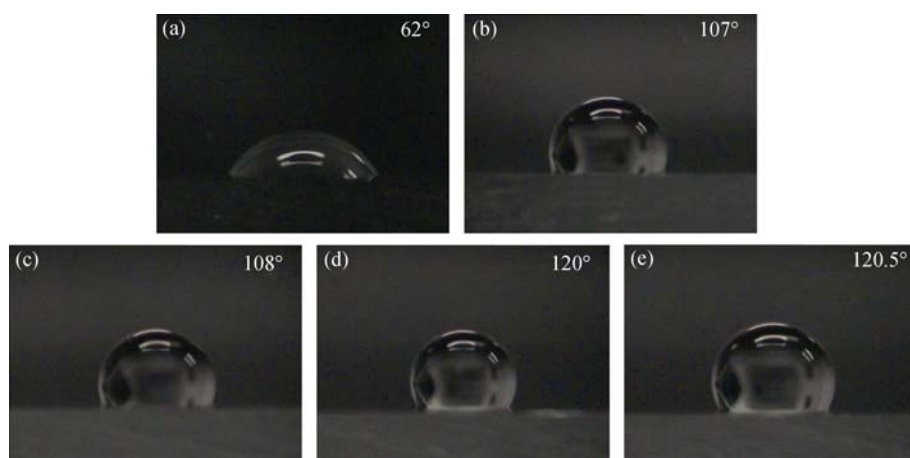


图 6 薄膜样品的水接触角

Fig. 6 Water contact angles of silica coatings
(a) F0; (b) AF-0.5-1; (c) AF-1-1; (d) BF-0.5-1; (e) BF-1-1

3 结论

经辛基三甲氧基硅烷修饰后制备出的改性二氧化硅减反膜具有良好疏水性和潮湿环境稳定性, 并且保持了普通二氧化硅减反膜优良的光学性能。通过对比实验发现, 在溶胶回流前添加辛基三甲氧基硅烷, 可以使辛基三甲氧基硅烷对溶胶进行更充分的改性, 最大限度地保证薄膜高透过率的稳定性。修饰后的薄膜在潮湿环境中放置 4 w 透过率仅下降 0.23%, 水接触角从未改性薄膜的 62°提高到 120°, 透过率稳定性性能大幅提高。

参考文献:

- [1] FAN DIAN-YUAN, ZHANG XIAO-MIN. Laser fusion and high power laser: history and progress. *Physics*, 2010, **39**(9): 589–596.
- [2] MOSES EDWARD I. The National ignition facility (NIF): a path to fusion energy. *Energy Conversion and Management*, 2008, **49**(7): 1795–1802.
- [3] THOMAS IAN M. High laser damage threshold porous silica antireflective coating. *Applied Optics*, 1986, **25**(9): 1481–1483.
- [4] ZHANG QING-HUA, ZHOU LIAN, YANG WEI, *et al.* Sol-Gel preparation of a silica antireflective coating with enhanced hydrophobicity and optical stability in vacuum. *Chinese Optics Letters*, 2014, **12**(7): 071601.
- [5] WANG XIAO-DONG, SHEN JUN. Sol-Gel derived durable anti-reflective coating for solar glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, **53**(2): 322–327.
- [6] RAUT HEMANT KUMAR, GANESH V ANAND, NAIR A SREEKUMARAN, *et al.* Anti-reflective coatings: a critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(10): 3779–3804.
- [7] WANG XIAO-DONG, SHEN JUN. A review of contamination-resistant antireflective Sol-Gel coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **61**(1): 206–212.
- [8] ZHANG QING-HUA, WEI YAO-WEI, YANG WEI, *et al.* Improvement on contamination resistance to volatile organics and moisture of Sol-Gel silica antireflective coating for 351 nm laser system by structural modulation with fluorinated compounds. *RSC Advances*, 2015, **5**(6): 4529–4536.
- [9] TAURINO ROSA, FABBRI ELENA, MESSORI MASSIMO, *et al.* Facile preparation of superhydrophobic coatings by Sol-Gel processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **325**(1): 149–156.
- [10] ZHANG XIN-XIANG, LIN MING-YUE, LIN LI-XIAO, *et al.*

- Sol-Gel preparation of fluoro-containing ORMOSIL antireflective coating with resistance simultaneously to hydrophilic and oleophilic pollutants. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **74(3)**: 698–706.
- [11] YE LONG-QIANG, ZHANG QING-HUA, ZHANG YU-LU, *et al.* Design and preparation of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ antireflective coatings with excellent abrasion-resistance and transmittance via Sol-Gel process. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(8)**: 871–875.
- [12] XIAO BO, ZHANG YU-LU, ZHANG XIN-XIANG, *et al.* Focus on moisture-resistance and hydrophobicity of SiO_2 antireflective film improved by poly (isopropylene oxide) glycerolether. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, **60(7)**: 11–16.
- [13] LIU YUAN, SHEN JUN, ZHOU BIN, *et al.* Effect of hydrophobicity on the stability of Sol-Gel silica coatings in vacuum and their laser damage threshold. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, **68(1)**: 81–87.
- [14] SHI YAN-LONG, FENG XIAO-JUAN, YANG WU, *et al.* Superhydrophobicity of ZnO microrod films induced by surface silane modification. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, **28(4)**: 402–407.
- [15] SHI YAN-LONG, FENG XIAO-JUAN, YANG WU, *et al.* Fabrication of superhydrophobic titanium oxide and study of its superhydrophobicity induced by irradiation of ultraviolet light. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26(12)**: 2209–2214.
- [16] YANG TAI-SHENG, TIAN HUI, CHEN YU-QING. Preparation of superhydrophobic silica films with honeycomb-like structure by emulsion method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, **49(2)**: 243–246.
- [17] ZHANG XIN-XIANG, SU WEN-MU, LIN MING-YUE, *et al.* Non-supercritical drying Sol-Gel preparation of superhydrophobic aerogel ORMOSIL thin films with controlled refractive index. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **74(3)**: 594–602.
- [18] ALMEIDA RUI M, PANTANO CARLO G. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 1990, **68(8)**: 4225–4232.
- [19] GONCALVES GIL, MARQUES PAULA A A P, PINTO RICARDO J B, *et al.* Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO_2 base nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2009, **69(7/8)**: 1051–1056.
- [20] ZHANG XIN-XIANG, XIA BI-BO, YE HAI-PING, *et al.* One-step Sol-Gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(26)**: 13132–13140.
- [21] SUN XIAN-YONG, XU YAO, XU WU-JUN, *et al.* Liquid-state ^{29}Si NMR investigation on ammonia-catalyzed hydrolysis kinetics of a mixture of tetraethoxysilane and dimethyldiethoxysilane. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63(23)**: 2103–2111.
- [22] LI HAI-YUAN, TANG YONG-XING. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by Sol-Gel processing. *Chinese Journal of Lasers*, 2005, **32(6)**: 839–843.