

组装条件对涂布法制备 SiO₂ 结构色涂层光谱性质影响研究

李修, 潘洁, 黄敏*, 习永惠, 刘子涵

北京印刷学院印刷与包装工程学院, 北京 102600

摘要 为了实现结构色涂层在纸张表面的快速制备, 研究不同组装条件对 SiO₂ 结构色涂层呈色效果的影响, 采用快速涂布的方法, 在纸张表面制备出了大面积且具有随角异色特性的结构色涂层。探讨 SiO₂ 微球粒径、分散液浓度及涂布次数等因素对结构色涂层光学特性的影响, 通过优化自组装条件和分析周期性结构构筑类型, 阐明快速涂布法构建的 SiO₂ 微球在激光打标纸上的自组装过程及结构色呈色机理。应用数码相机、3D 激光共聚焦形貌测量显微镜等仪器对样品的颜色外观和微观结构进行测量, 表征样品的呈色性能及表面结构。使用 X-Rite MA68 II 多角度分光光度计及光纤光谱仪测量反射光谱, 进而用 CIEL* a* b* 色度值对制备的结构色涂层的光学性能进行分析。结果表明, 通过快速涂布自组装法制备所得的结构色涂层, SiO₂ 微球粒径尺度对样品色调影响显著, 随着微球粒径的增加, 反射光谱中心波长发生红移, 且该涂层有角度依赖特性, 当固定入射角度为 45° 时, 随着探测方向与镜面反射方向夹角的增大, 中心波长发生红移; 微球溶液的浓度可以调控结构色涂层反射光谱曲线的半高宽及反射率峰值, 进而影响样品的亮度和彩度, 而对于光子带隙的位置无明显影响。微球浓度为 4% 时, 样品表面呈现出基材本身的黑色, 微球浓度为 8% 时, 200, 220 和 250 nm 粒径的样品表面分别可以呈现彩度较低的蓝色、绿色、黄色, 微球浓度增加到 10% 时, 纸张表面的结构色涂层彩度提高, 色调不变; 随着涂布次数的增加, 反射光谱曲线的半高宽变窄, 且反射峰位发生蓝移, 涂布次数达到 3 次时, 反射峰位最接近于根据布拉格定律计算出的理论值, 但涂布次数的增加也使得结构色涂层表面产生白色的不均匀现象。

关键词 结构色涂层; 光学性质; 颜色调控; 快速涂布; SiO₂ 微球; 光子晶体

中图分类号: O436.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2314-07

引言

自然界中的颜色主要分为两种: 色素色和结构色。色素色由生物体内本身具有的色素分子引起, 色素分子通过对特定光线进行选择性的吸收、反射和透射而呈现颜色。印刷行业着色的主要途径是通过在印刷过程中施加颜料(或染料)来产生颜色, 其中颜料、染料等均是色素色呈色, 这在人们日常生活中发挥着巨大的作用, 同时也存在一些问题, 例如, 颜料、染料等很难同时获得高亮度和高饱和度, 且污染较大, 不符合绿色环保的可持续发展理念。结构色的产生无须颜料和染料等化学着色剂的存在, 由于自然光在材料微观周期性结构中发生衍射、干涉等光学现象, 在这些光学现象的共同作用下产生颜色, 例如鳞翅目成虫鳞片上的颜色, 孔

雀羽毛的颜色等, 具有不褪色、高饱和度和环保等优点^[2-3]。然而, 自然界中产生结构色的物质结构复杂、难以复制, 而且天然结构色物质较少, 不能满足人们的实际需求。因此, 在对生物界结构色研究的基础上, 研究人员通过人工方式制备得到了多种结构色材料, 其中一种是人工制备光子晶体结构^[4-6]。光子晶体是一种介电常数呈周期性变化的特殊介电结构, 这种结构可以使特定频率的光在其中传播时发生布拉格散射, 从而禁止特定波段的光通过, 通过控制其结构参数, 就可以获得不同色相的颜色。

光子晶体的制备方式主要有自上而下的物理加工方法和自下而上的自组装方法^[7]。物理加工方法主要有电子束刻蚀、离子束刻蚀等。相较于物理加工方法, 基于 SiO₂、聚苯乙烯微球等胶体微球自组装技术因其成本低、操作简单等特点, 近年来已成为光子晶体结构制备的典型方法, 即利用单

收稿日期: 2020-07-13, 修订日期: 2020-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(61805018), 北京市委组织部青年拔尖计划项目(2018), 北京市教委科技计划一般项目(KM20190015008)资助

作者简介: 李修, 女, 1981年生, 北京印刷学院印刷与包装工程学院讲师 e-mail: lixiu@bigc.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: huangmin@bigc.edu.cn

分散胶体颗粒自发排列形成有序结构^[8-10]。自然沉降法是制备光子晶体的一种自组装法,这种制备方法简单,成功的关键在于一些参数的严格控制,但使用此方法制备的光子晶体周期长、缺陷多、晶体层数难以控制,且对微球的尺寸有特定的要求。电泳沉积法是通过施加外电场,使带电的胶体粒子定向移动,并在与其所带电荷相反的电极上沉积,从而形成三维有序结构^[11-13]。与传统自组装方式相比,电泳沉积的方法能缩短制备时间,提高了制备光子晶体的效率,但是不带电或者带电较弱的胶体无法通过这种工艺进行组装。喷墨打印法^[14-16]是一种非接触式沉积材料的方法,此方法具有快速制备大面积光子晶体的能力,但通常情况下,此方法组装形成的结构色薄膜饱和度较低,无虹彩效果。

本研究提出一种能够在纸张表面快速制备大面积 SiO₂ 结构色涂层的方法,以便进一步满足结构色涂层在绿色印刷领域的应用。通过将 SiO₂ 微球分散液涂布于基材表面,分散液中的单分散胶体颗粒进行快速组装,胶体颗粒从无序态向有序态转变,形成有序的三维光子晶体结构,最终在纸张表面构筑特定呈色效果的结构色涂层。探讨 SiO₂ 微球粒径、分散液浓度及涂布次数等因素对结构色涂层光学特性的影响,阐明快速涂布法构建的 SiO₂ 微球在激光打标纸上的自组装过程及结构色呈色机理。

1 光子晶体结构呈色机理

光子晶体的概念是由 John 和 Yablonovitch 在 1987 年分别提出的^[17]。他们将光子晶体定义为由折射率不同的材料周期性排列形成的人工微结构。光子晶体周期或晶格常数与所传输的可见光的波长相当,在几百纳米到几微米的量级上。按照其折射率变化的周期性空间分布,可以将光子晶体分为:一维光子晶体、二维光子晶体和三维光子晶体。光子带隙是光子晶体最主要的结构特征,光在光子晶体材料表面与内部传播时,受布拉格散射的调制作用,当入射光波长落在带隙范围内时将被反射,如果该波长在可见光范围内,就可以产生肉眼可见的结构色。光子晶体中的晶格规整排列,所产生的结构色会随入射光角度和观察角度的变化而变化,呈现出虹彩效应。自组装方法形成的胶体晶体在光学上遵循 Snell 定律修正的布拉格衍射方程^[18],如式(1)所示

$$N\lambda_{\max} = 2d_{hkl} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta} \quad (1)$$

式(1)中, N 为正整数, λ_{\max} 为光在自由空间的波长, d_{hkl} 为面间距, θ 为入射角, n_{eff} 为有效折射率。光子晶体结构由周期性排列的 SiO₂ 胶体微球和其周围空气共同组成,故结构色涂层的有效折射率为

$$n_{\text{eff}}^2 = n_1^2 f_1 + n_2^2 f_2 \quad (2)$$

式(2)中, n_1 和 n_2 分别是胶体微球和周围空气的折射率,即 $n_1 = 1.54$, $n_2 = 1.0$; f_1 和 f_2 是胶体微球和周围空气的体积分数,对于面心立方晶体结构, f_1 和 f_2 分别约为 74% 和 26%。

对于(111)晶面,有^[18]

$$d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}} \times D \quad (3)$$

式(3)中, D 为 SiO₂ 胶体微球直径,将式(2)和式(3)代入式(1)整理后可得

$$\lambda_{\max} = 2 \times \sqrt{\frac{2}{3}} \times D \times \sqrt{2.01 - \sin^2\theta} \quad (4)$$

由式(4)可知,同一入射角度下,波长与微球粒径呈线性关系。可以由式(4)计算出不同粒径的 SiO₂ 组装的结构色涂层在不同入射角度下对应的理论中心波长,如表 1 所示。

表 1 不同粒径、不同入射角度下中心波长理论值
Table 1 Theoretical value of center wavelength with different diameters and different incident angles

Diameter /nm	Incident angles				
	0°	15°	30°	45°	60°
200	463.0	455.3	433.3	401.3	366.6
220	509.3	500.8	476.6	441.5	403.3
250	578.8	569.1	541.6	501.7	458.3
280	648.2	637.4	606.6	561.9	513.2
300	694.6	682.9	649.9	602.0	549.9

由表 1 可见,微球粒径一定时,随着入射角度的增加(从 0° 增加到 60°),在其对应的镜面反射方向,结构色的反射峰波长将发生蓝移(如粒径为 200 nm 时,反射峰波长从 463.0 nm 变化到 366.6 nm),即光子晶体禁带位置随着观察角度的改变而变化;同一入射角度下,在其对应的镜面反射方向,随着微球粒径增大,反射峰位置向长波方向移动(如入射角度为 0° 时,反射峰从 463.0 nm 变化到 694.6 nm),即发生红移,此即为结构色材料特殊的虹彩效应,通过调控微球粒径和改变观察角度实现结构色涂层颜色的规律性变化。

2 实验部分

使用快速涂布法制备 SiO₂ 结构色涂层,同时探究 SiO₂ 胶体微球粒径、微球分散液浓度及涂布次数对于结构色涂层呈色效果的影响。实验中将混合分散液涂布在黑色激光打标纸表面,为了提高附着力,在 SiO₂ 微球分散液中加入微量水性清漆,同时加入适量的黑染料,用来吸收杂散光,从而提高结构色涂层的亮度。具体实验过程:(1)进行基材的表面预处理,将黑色激光打标纸裁剪至 3.5 cm × 4.5 cm,使用无尘纸蘸取适量酒精对纸张表面清洁,除去基材表面污染物。将基材置于低温等离子体处理仪中进行等离子体表面处理,在气体流量为 80 SCCM,功率为 200 W 的条件下处理 5 min,使之具有较好的亲水性。(2)选用不同粒径的 SiO₂ 溶液,加入去离子水,按一定比例混合,配制为固定浓度的胶体微球分散液。在分散液中按一定比例加入水性清漆和黑染料, SiO₂ 微球分散液与水性清漆体积比为 300 : 1,与黑染料体积比为 10 : 1,超声分散 5 min,得到实验所用的混合分散液。(3)使用快速涂布的方法将分散液均匀涂布于纸张表面,将样品放置于加热平台上,烘干温度为 50 °C,烘干时间为 2 min,即得到所需结构色涂层。

实验共制备了三组样品,第一组为分别选用 200, 220, 250 和 280 nm 粒径、浓度为 10% 的 SiO₂ 微球分散液通过涂

布法涂布 1 次制备出结构色薄膜；第二组为分别选用 200, 220 和 250 nm 粒径的 SiO_2 微球分散液，每种粒径的微球溶液分别配制为 4%，8% 和 10% 三个浓度，通过涂布法涂布 1 次制备的结构色薄膜；第三组为选用 5% 浓度的 300 nm 粒径的 SiO_2 微球溶液分别涂布 1 次、2 次、3 次，每次涂布溶液的体积为 $20\mu\text{l}$ 制备的结构色膜。将三组样品放置在 Gretag Macbeth Judge II 标准光源观察箱中，D65 光源下拍摄得到的外观图，如图 1—图 3 所示。

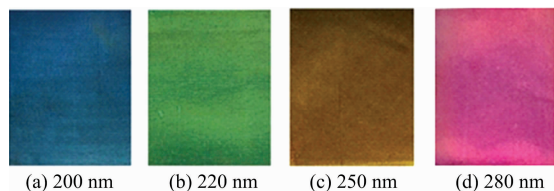


图 1 不同粒径样品外观图

Fig. 1 Appearance of the structural color films with different diameters

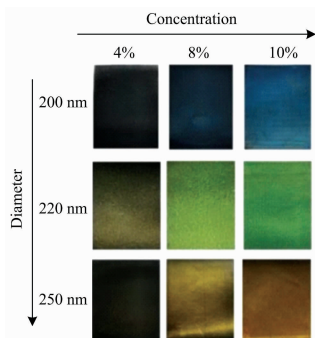


图 2 不同微球浓度结构色涂层外观图

Fig. 2 Appearance of structural color films with different microsphere concentrations

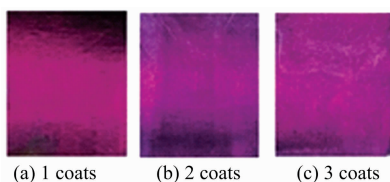


图 3 不同涂布次数结构色涂层外观图

Fig. 3 Appearance of structural color films with different coating times

由图 1 可见，200, 220, 250 和 280 nm 四种粒径的 SiO_2 胶体微球分散液通过快速涂布法在纸张表面组装形成的结构色涂层，呈现出了不同的颜色。随着 SiO_2 微球粒径从 200 nm 增加到 280 nm，结构色涂层的色调产生了由蓝色到绿色到黄色再到紫红色的变化，即色调随着微球粒径的增加发生了红移现象(这与表 1 中 0° 入射下理论计算得到的结果变化规律一致)。

由图 2 可见，微球浓度为 4% 时，样品表面呈现出基材本身的黑色，微球浓度为 8% 时，200, 220 和 250 nm 粒径的

样品表面分别可以看到彩度较低的蓝色、绿色、黄色。微球浓度增加到 10% 时，纸张表面的结构色涂层彩度进一步提高。

由图 3 可见，300 nm 粒径的结构色涂层表面均呈现紫红色，涂布 1 次的样品相对于涂布 2 次和 3 次的样品表面较均匀，但结构色膜不连续，未能完全覆盖基材；涂布 2 次得到的样品表面出现了一定的白色团聚现象；涂布 3 次的白色部分更加明显，且样品表面白色部分的附着性稍有降低，在对折样品时有少许白色粉末脱落。这是由于多次涂布时，后涂布的胶体微球溶液是在已经干燥的 SiO_2 微球表面进行组装，但由于微球进行自组装形成有序结构的速率小于溶液的干燥速率，导致个别溶液浓度较高的区域出现团聚现象，来不及形成有序结构而已经完成快速干燥过程，故此区域会因微球的无序排列而呈现其本身的白色，同时由于涂层过厚，也降低了膜层表面的机械强度，出现局部区域附着力降低的现象。

3 结果与讨论

3.1 不同粒径 SiO_2 结构色涂层呈色效果的影响

使用 X-Rite MA68 II 多角度分光光度仪对实验制备的第一组结构色涂层反射光谱进行测量，对其光学特性进一步表征。X-Rite MA68 II 的几何光路图如图 4 所示，其中入射角为 45° ，分别在距镜面反射方向 $15^\circ, 25^\circ, 45^\circ, 75^\circ$ 和 110° 方向上测得反射光谱曲线。图 5 为在 5 个接收角度下采集到的 200, 220, 250 和 280 nm 四种粒径结构色涂层的反射光谱曲线，表 2 列出了第一组结构色涂层样品在不同接收角度测得样品反射光谱曲线所对应的峰值波长。由图 5(a—d) 和表 2 可知，测量角度为 15° 时，随着 SiO_2 微球的粒径从 220 nm 增大到 280 nm，反射峰波长从 430 nm 逐渐增大到 600 nm。可以看出，同一接收角度下，随着 SiO_2 胶体微球粒径的增加，反射峰位向长波方向移动，这是由于其他参数不变的情况下，结构色涂层反射峰波长随着微球粒径的增加而线性增长，这一趋势符合布拉格衍射定律，但是，对比表 1 中 45° 入射情况和表 2 中 15° 接收角度下的数据发现，在 45° 入射情况下，实验测得的中心波长相比于理论波长均发生红移(200 nm 下移动 29 nm, 220 和 250 nm 下移动 49 nm, 300 nm 下移动 39 nm)，这是因为实验中的反射光谱是在距离镜面反射方向 15° 的方向测量的，而理论计算结果是探测方向为镜面反射方向。此外，实际测量结果与理论计算出现偏差的另

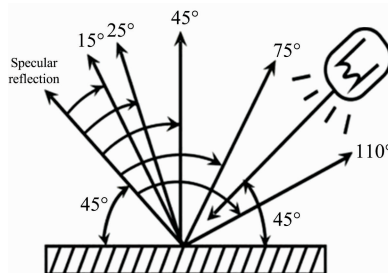


图 4 X-Rite MA68 II 的几何光路图

Fig. 4 Geometric light path diagram of X-Rite MA68 II

一个原因是,理论计算是按照完美的面心立方结构模型得出的结果, SiO₂ 微球间紧密排列,但实际组装的过程中,微球之间的结构松散,故实际有效折射率小于理论计算值,从而导致理论计算值与实际测量值出现偏差。此外,当入射光方向固定为 45°, 同一产品的接收角度由 15° 增加到 110° 时,结

构色涂层的反射峰波长发生红移,即接收角度越偏离镜面反射方向,反射光谱越向长波方向移动,说明涂布法制备的结构色涂层具有角度依赖性。同时,随着接收角度增大,反射峰强度也相应降低,结构色鲜艳程度降低,观察角度同时影响峰位和明度。

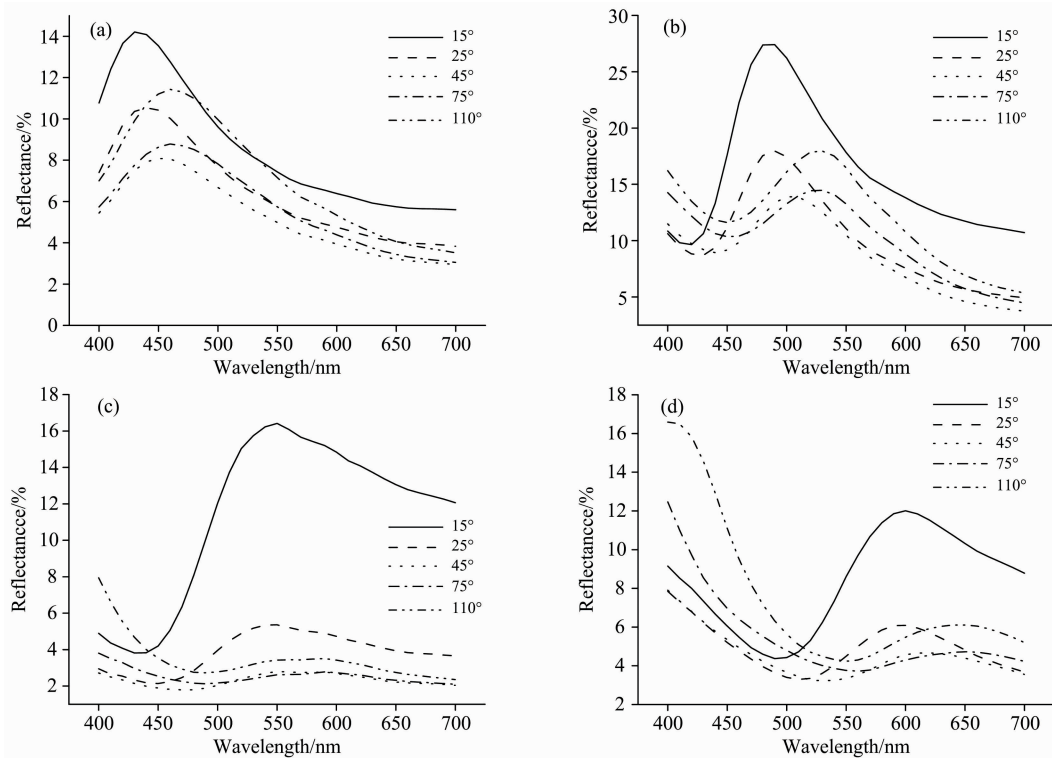


图 5 结构色涂层的反射光谱曲线

(a): 200 nm; (b): 220 nm; (c): 250 nm; (d): 280 nm

Fig. 5 Reflectance spectra of structured color films

(a): 200 nm; (b): 220 nm; (c): 250 nm; (d): 280 nm

表 2 不同粒径的结构色涂层在不同接收角度下的峰值波长
Table 2 Peak wavelength of structured color films with different diameters at different receiving angles

Diameter /nm	Receiving angles				
	15°	25°	45°	75°	110°
200	430	440	450	460	460
220	490	490	500	530	530
250	550	550	550	590	590
280	600	600	620	650	650

为了研究微球粒径及观测角度对于结构色颜色外貌的影响,可根据测得的反射光谱计算出 15° 接收角度样本的 CIE1964 L* a* b* 值(D65/10°),结果如表 3 所示。由表 3 可知,不同粒径的 SiO₂ 微球制备的结构色涂层的 L* a* b* 色度值差异较大,随着粒径的增大,结构色的色调向红色方向移动,15° 测量时,随着粒径从 200 nm 增加到 280 nm,色调角 h_{ab}* 由 271.30 减小到 35.01,与其视觉效果一致。

3.2 SiO₂ 微球浓度对结构色涂层呈色效果的影响

使用 X-Rite MA68 II 多角度分光光度仪对第二组结构色

表 3 15° 接收角度测量的样品表面颜色 CIE L* a* b* 色度值
Table 3 The CIE L* a* b* of the sample surface measured at 15° receiving angle

15°	L*	a*	b*	h _{ab} *	C _{ab}
200 nm	33.65	0.35	-15.39	271.30	15.39
220 nm	50.00	-17.46	0.11	179.64	17.46
250 nm	44.66	-8.09	29.31	105.43	30.41
280 nm	49.46	7.71	5.40	35.01	9.41

涂层进行测量,得到的反射光谱曲线如图 6 所示,图 6(a), (b)和(c)组装条件分别为 200 nm 粒径下 4%, 8%和 10%浓度的 SiO₂ 微球分散液,图 6(d), (e)和(f)组装条件分别为 220 nm 粒径下 4%, 8%和 10%浓度的 SiO₂ 微球分散液,图 6(g), (h)和(i)组装条件分别为 250 nm 粒径下 4%, 8%和 10%浓度的 SiO₂ 微球分散液。在三种粒径下,微球浓度为 4%时,光谱反射率较低,且几乎不能观察到反射峰;微球浓度增加到 8%时三种粒径的结构色涂层均出现了明显的反射峰,15° 接收方向测量时相对于其他角度测得的反射光谱曲线反射率峰值较高;浓度 10%时,三种粒径的结构色涂层在

不同的角度下都能观察到明显的反射峰,各角度测得的反射率均为三个浓度中的最大值,反射光谱曲线的带宽变窄。分析认为微球浓度为 4% 时,溶液中 SiO_2 微球的含量较少,无法在基材表面形成有序的周期结构。浓度达到 8% 时,部分 SiO_2 微球能够组装成有序的周期结构,但仍然无法形成连续

的结构色涂层而完全覆盖基材。浓度的增加有利于胶体微球在基材表面形成致密的周期结构,使得结构色涂层的有序度更高,从而提高光谱反射率,同时使得反射光谱曲线的半高宽变窄。

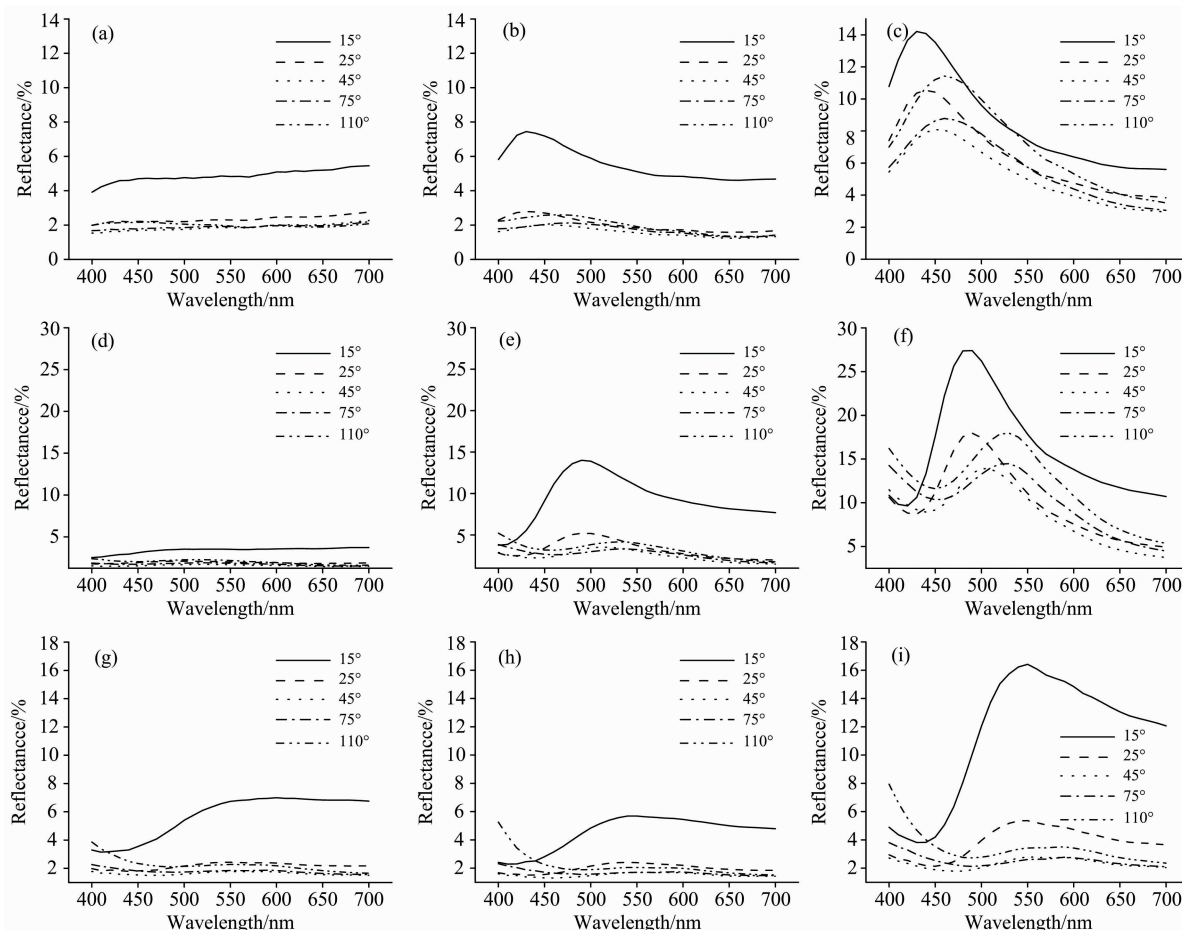


图 6 不同粒径不同浓度的结构色薄膜测得的反射光谱曲线

(a): 200 nm 4%; (b): 200 nm 8%; (c): 200 nm 10%; (d): 220 nm 4%; (e): 220 nm 8%;
(f): 220 nm 10%; (g): 250 nm 4%; (h): 250 nm 8%; (i): 250 nm 10%

Fig. 6 Reflectance spectra of structured color films with different diameters and different concentrations

(a): 200 nm 4%; (b): 200 nm 8%; (c): 200 nm 10%; (d): 220 nm 4%; (e): 220 nm 8%;
(f): 220 nm 10%; (g): 250 nm 4%; (h): 250 nm 8%; (i): 250 nm 10%

由图 6 可知, 15° 接收方向测量时, 200 nm 粒径下 8% 和 10% 浓度的结构色涂层峰值波长均在 430 nm 处, 220 nm 粒径下 8% 和 10% 浓度的结构色涂层峰值波长均在 490 nm 处, 250 nm 粒径下 8% 和 10% 浓度的结构色涂层峰值波长均在 550 nm 处。可以看出随着浓度的改变, 同一粒径下结构色涂层反射峰峰值波长相同, 结构色的主色调不变。可见, SiO_2 微球浓度对结构色涂层的反射峰峰位无明显影响, 即涂布法制备结构色涂层时, 胶体微球浓度的改变不影响结构色涂层的微球填充率 f , 最终形成结构的晶格常数和等效折射率不变, 不会影响光子带隙的位置。

综上所述, 涂布法制备结构色涂层时, 胶体微球浓度的增加能使得光谱反射率提高, 且使得反射光谱曲线的半高宽

变窄, 而对于光子带隙的位置无明显影响。

3.3 不同涂布次数对 SiO_2 结构色涂层呈色效果的影响

实验中通过 VK-X200K 型 3D 激光共聚焦形貌测量显微镜观察第三组样品的表面结构, 图 7 为放大 200 倍的光学显微镜照片, 可以发现涂布 1 次时结构色涂层表面较为均匀,

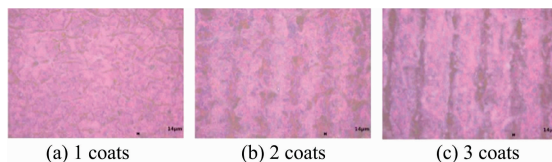


图 7 光学显微镜下放大 200 倍照片

Fig. 7 Photographs after 200 times magnification

涂布 2 次时结构色涂层表面出现了竖条纹, 涂布 3 次的结构色涂层表面竖条纹更为明显, 且在两条竖条纹中间的位置表面有泛白现象, 出现竖条纹的原因是二次涂布或三次涂布时, 涂膜棒在结构色涂层表面留下了纹路。

使用光纤光谱仪以黑色打标纸基材做参比测试涂布 1 次、2 次及 3 次的样品在 15° 入射、 15° 镜面反射方向的反射光谱曲线, 如图 8 中曲线 1, 2 和 3 所示。由图 8 可知, 涂布 1 次时的结构色涂层的反射率峰值在可见光波段比涂布 2 次及 3 次时低, 这是由于涂布一次时组装的结构色膜不连续, 未能完全覆盖基材。从光学显微照片中也可以看出, 涂布 1 次时样品表面有些黑色部分为未被覆盖的基材。涂布多次时, 在无涂膜棒痕迹的位置, 结构色涂层较厚, 能很好地覆盖基材表面, 因此反射率峰值有所提高。涂布 1 次、2 次、3

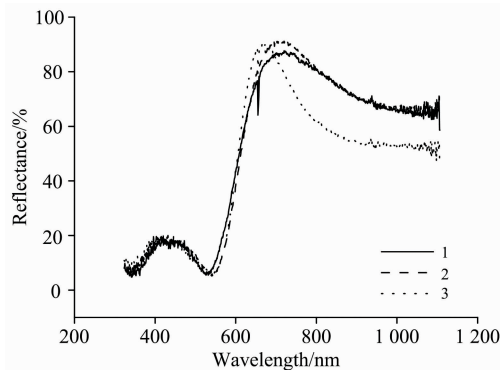


图 8 涂布 1, 2 和 3 次的反射光谱曲线

Fig. 8 Reflectance spectra of structured color films with cover once, twice and three times

次时, 反射率峰值波长分别在 719.7, 706.0 和 671.4 nm, 可知涂布 2 次和 3 次时, 反射峰峰值波长发生了蓝移, 涂布 3 次时峰值波长位置更接近于表 1 中所示由布拉格衍射方程计算出的理论中心波长 682.9 nm, 且涂布 3 次时, 反射光谱曲线的半高宽比涂布 1 次及 2 次时窄。原因是多次涂布使得参与组装的 SiO_2 微球含量增多, 部分区域浓度提高, 从而提高了组装后微球的有序度, 有利于形成更紧密的面心立方结构, 使得峰位发生蓝移, 且反射光谱曲线的半高宽变窄, 结构色涂层的饱和度提高。

4 结 论

采用了快速涂布的制备方法制备结构色涂层, 探究了快速涂布法构建的 SiO_2 微球在激光打标纸上自组装过程及结构色呈色机理。微球粒径、溶液浓度、涂布次数等组装条件对快速涂布法制备结构色涂层呈色性能有明显影响。随着微球粒径的增加, 结构色的中心波长会向长波方向移动; 且结构色具有角度依赖性, 随着测量方向距离镜面反射方向的角度增大, 反射峰位置也向长波方向移动。微球溶液的浓度能调控的结构色涂层反射光谱曲线的半高宽及反射率峰值, 而对于光子带隙的位置无明显影响。涂布次数也是涂布法制备结构色涂层的一个重要的组装条件, 随着涂布次数的增加, 有利于形成更紧密的面心立方结构, 当涂布次数达到 3 次时, 中心波长最接近由布拉格方程计算出的理论值, 但多次涂布会导致结构色涂层表面产生白色且不均匀的现象。涂布法能够在纸张表面快速制备大面积的 SiO_2 结构色涂层, 工艺成本低廉, 且具有环保、不褪色的优点, 可用于绿色印刷领域, 从而推动绿色印刷的发展。

References

- [1] Segawa H, Wada K. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 250: 123031.
- [2] Yang Zhengmei, Chen Yiqin, Zhou Yanming, et al. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1700029.
- [3] Jiang Haobo, Zhang Yonglai, Liu Yan, et al. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(3): 441.
- [4] Niu Lihong, Jiang Xiaohong, Zhao Yaolong, et al. *Nanotechnology*, 2016, 27: 315601.
- [5] Cheng Tonglei, Li Xudong, Li Shuguang, et al. *Applied Optics*, 2020, 59(17): 5108.
- [6] Chiba H, Notomi M. *Optics Express*, 2019, 27(26): 37952.
- [7] Wang Xinying, Feng Pingping, Shao Baiyi, et al. *RSC Advances*, 2019, 9(14): 8131.
- [8] Fenzl C, Hirsch T, Wolfbeis O S, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (13): 3318.
- [9] Zhang Tao, Sun Yiqiang, Hang Lifeng, et al. *Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 9792.
- [10] Zhang Xuehua, Yu Liang, Zhang Wei, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 508: 82.
- [11] Hung Peisung, Liao Chenhong, Chou Yuzu, et al. *Electrochimica Acta*, 2019, 317: 52.
- [12] Niu Wenbin, Zhang Lele, Wang Yunpeng, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (35): 32261.
- [13] Chen Fengxiang, Yang Huiyu, Li Ke, et al. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10330.
- [14] Echeverri M, Patil A, Hu Zi-ying, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 19882.
- [15] Li Wenyi, Wang Yu, Li Meng, et al. *Advanced Materials*, 2019, 31(36): 1901036.
- [16] Hou Jue, Li Mingzhu, Song Yanlin. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(10): 2544.
- [17] Yablonoitch E. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2059.
- [18] Waterhouse G I, Waterland M R. *Polyhedron*, 2007, 26: 356.

Influence of Assembly Conditions on Spectral Properties of SiO₂ Structural Color Coatings Prepared by Rapid Coating Method

LI Xiu, PAN Jie, HUANG Min^{*}, XI Yong-hui, LIU Zi-han

School of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

Abstract In order to realize the rapid preparation of structural colors on the paper surface, and study the effect of different assembly conditions on the color rendering effect of SiO₂ structural color coatings, a rapid coating method to prepare a large area of structural color coating on paper substrates was reported, which has the characteristics of changing color with different angle. In this article, the effects of SiO₂ microsphere particle size, dispersion concentration and coating times on the optical properties of structural color coatings were discussed. By optimizing the self-assembly conditions and analyzing the type of periodic structure construction, the self-assembly process of the SiO₂ microspheres constructed by the rapid coating method on the laser marking paper and the mechanism of the structural color rendering was clarified. The digital cameras and 3D laser confocal topography measuring microscopes were used to measure the color appearance and microstructure of the samples. The X-Rite MA68 II multi-angle spectrophotometer and optical fiber spectrometer were used to measure the reflection spectrum, and then the optical properties of the prepared structural color coatings were analyzed with CIEL^{*} A^{*} B^{*} chromaticity values. The results showed that the particle size of the SiO₂ microspheres has a significant effect on the color tone of the samples. As the diameter of the microsphere increases, the center wavelength of the reflection spectrum red shifted. The coating films were angle dependent. When the incident angle was 45°, as the angle between the detection direction and the mirror reflection direction increased, the center wavelength red shifted. The concentration of the microsphere solution can adjust the half-height width and peak reflectance of the structural color coating, which in turn affects the brightness and saturation of the sample, but has no obvious effect on the position of the photonic band gap. When the concentration of microspheres was 4%, the surface of the sample showed the black color of the substrate. When the concentration of microspheres was 8%, the different structural colors of blue, green and yellow with lower chroma were adjusted by changing the diameters of SiO₂ from 200, 220 to 250 nm. When the concentration of microspheres was increased to 10%, the chroma of the structural color coating on the paper surface was improved, but the hue was unchanged. As the number of coatings increases, the half-height width of the reflection spectrum curve narrowed, and the reflection peak blue shifted. When the coating frequency reached 3 times, the peak wavelength of the reflectance was closest to the theoretical value calculated according to Bragg's law. However, the increase in the number of coatings caused white unevenness on the surface of the structural color coating.

Keywords Structural color coating; Optical properties; Color control; Rapid coating; SiO₂ microsphere; Photonic crystal

(Received Jul. 13, 2020; accepted Dec. 19, 2020)

* Corresponding author