

透明超疏水材料的研究进展

任方圆 崔月芝 刘利彬 陶芙蓉*

(齐鲁工业大学(山东省科学院)化学与制药学部 济南 250353)

摘要 超疏水表面在包括自清洁、防腐、防冰和流体输送过程中的减阻等许多领域都有广泛应用,透明的超疏水表面更是在太阳能光伏电池板和其他光学领域具有自我清洁的潜在应用。本文首先介绍了透明超疏水的相关理论,然后概括了制备超疏水表面常见的方法,重点归纳总结了用于构建粗糙度的不同物质,如 SiO_2 、 TiO_2 等,并分析了其优缺点;最后,简单介绍了透明超疏水的应用前景,并对其研究方向进行了展望。

关键词 超疏水 透明 构建粗糙度粒子

Research Progress in Transparent Superhydrophobic Materials

Ren Fangyuan, Cui Yuezhi, Liu Libin, Tao Furong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu University of Technology
(Shandong Academy of Sciences), Jinan, 250353)

Abstract Superhydrophobic surfaces are widely used in many fields, including self-cleaning, anti-corrosion, anti-icing, and drag reduction during fluid transport. Transparent superhydrophobic surfaces have many applications, such as self-cleaning potential applications in solar photovoltaic panels and other optical fields. In this paper, the related theories of transparent superhydrophobicity are first introduced, and then the common methods for preparing superhydrophobic surfaces are summarized. The different materials used to construct roughness, such as SiO_2 , TiO_2 , etc., are summarized and their advantages and disadvantages are analyzed. Finally, the application prospect of transparent superhydrophobicity is briefly introduced, and its research direction is prospected.

Keywords Superhydrophobicity, Transparency, Construction of roughness particles

在大自然中,有很多动植物具有特殊的表面,例如荷叶^[1]、丹参叶^[2]、玫瑰花瓣^[3]、蚊子的复眼、水黽^[4]、壁虎的脚掌、沙漠甲虫^[5-7]、蝴蝶的翅膀^[8,9]等(图 1)。一个最为典型的例子就是荷叶虽然生长在淤泥里,但是其几乎永远保持清洁,所以古人可以写出“出淤泥而不染”的千古名句。后来,荷叶这种被雨水带走灰尘的现象称之为荷叶效应,荷叶之所以可以有这种现象,是因为荷叶表面每一个上皮细胞都会长出一个乳突,这些乳突仅有几个微米大,比人头皮上的发丝还细。不仅如此,每个乳突表面都充满着纳米级的小纤毛,这些多级分形的微纳结构会吸附空气,当水珠滴在荷叶上面的时候,由于强大的表面张力,水会被这层气膜托起来而无法接触其本身,江雷^[10]对此进行了研究,并说明这是超疏水表面形成的重要

原因。

超疏水表面具有特殊的润湿性能,在自清洁^[11-13]、油水分离^[14-16]、抗腐蚀^[17,18]、防结冰^[19,20]、减阻^[21,22]等领域具有广泛应用。例如,在织物涂超疏水材料,污垢就不会被轻易染上。还有汽车的挡风玻璃、后视镜等需要超疏水涂层。在航海中,船只可以通过在外面喷涂超疏水涂层来达到减阻的效果。在石油工业中,蜡沉积和流动阻塞会导致严重的安全问题和经济损失,坚固且多功能的超疏水涂层具有优异的原油排斥性,从而达到高效的运输性能^[23]。因此,超疏水表面对我们生活有着至关重要的作用,当然,在不改变原有物体形貌的前提下,透明超疏水材料是我们现在更关注的方向之一^[24]。

根据润湿性理论,表面粗糙度较大时,疏水性

* 联系人,陶芙蓉 E-mail: frtao2015@126.com

会增强,但也因此会使光散射的增加而导致透明度的降低。所以,固体表面粗糙度对涂层的透明性和疏水性的影响是相互制约的。因此,调控制备工艺,使表面具有适宜的粗糙度,同时满足透明性和超疏水性的要求是制备超疏水性透明涂层的关键。可见光的波长为 400~700 nm。为了保证透光率,一般表面粗糙度尺度小于可见光波长的四分之一。基于此条件,本文首先介绍了透明超疏水的相关理论,并介绍了透明超疏水表面的制备方法;其次,重点归纳了不同物质来构建透明超疏水表面的粗糙度,最后展望了透明超疏水表面的应用前景和发展方向。

1 透明超疏水的相关理论

1.1 表面润湿性理论

润湿是一种常见的表面现象,润湿过程是固

液界面取代固气界面的过程。早在 1805 年,Young^[25]就描述了理想光滑固体表面上液体的润湿模型,并从理论上指出了制备超疏水表面的条件之一——低表面自由能,但是这是建立在理想光滑表面上,实际上理想光滑表面并不存在,所以在 1936 年,Wenzel^[26]研究粗糙表面的润湿行为时,认为液体会完全润湿粗糙表面的微小凹槽,并得到了表面粗糙度可以提高亲水表面的亲水性和疏水表面的疏水性的结论。1944 年,Cassie 等^[27]在研究粗糙表面润湿行为时认为,粗糙表面凹槽中的空气在与液体接触时,被完全堵截在凹槽中,并指出了制备超疏水的第二个条件——粗糙结构。

1.2 透明度与粗糙度之间的竞争关系

固体表面粗糙度对涂层的透明性和疏水性的影响是相互制约的。由于表面粗糙度的增大,增

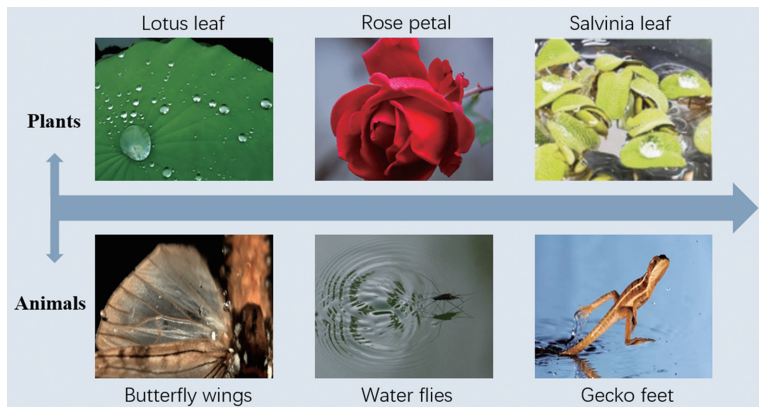


图 1 自然界中的超疏水现象

Fig. 1 Superhydrophobicity in nature

加了光线在涂层传播过程中的散射作用。一方面,涂层疏水性由于表面粗糙度的增大而增强,另一方面,涂层的透明性却随粗糙度的增大而降低。因此,调控制备工艺,使表面具有适宜的粗糙度,同时满足透明性和超疏水性的要求是制备超疏水性透明涂层的关键。

2 透明超疏水表面的制备方式

透明超疏水表面的制备有很多种方法(图 2)。

2.1 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)^[28]是指化学气体或蒸汽在基质表面反应合成涂层或纳米材料的方法,从理论上来说,它是很简单的;两种或两种以上的气态原材料导入到一个反应室内,然后它们相互



图 2 透明超疏水的制备方法

Fig. 2 Preparation method of transparent superhydrophobic

之间发生化学反应,形成一种新的材料,沉积到晶

片表面上。

2.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法(sol-gel)通常以无机物或金属醇盐作为前驱体,在酸性或碱性条件下进行水解、缩合,形成稳定的透明溶胶体系,溶胶再经陈化,形成具有三维网络或多孔的粗糙结构^[29,30]。

2.3 喷涂法

喷涂法是最常用的制备超疏水材料的方法,通常会先将无机纳米粒子或聚合物分散在水或有机溶剂中,再对其进行改性,然后喷在基底上形成一层低表面能的粗糙层。该方法的优势是不需要复杂的设备,只需一个带气泵的喷枪,操作流程简单,并且不受基底的限制,几乎对任何基底都适用。Zhu 等^[31]提出了一种简单的喷涂方法,制备了厚度为 82 μm 的超双疏涂层,该涂层具有较高的透射率(>80%)和机械强度。

2.4 化学刻蚀法

化学刻蚀法是通过激光或酸碱等在材料表面直接制备出微纳米粗糙结构的方法。常见的刻蚀方法主要包括化学刻蚀^[32]、激光刻蚀^[33]、等离子体刻蚀^[34]等,这些方法对超疏水表面的制备具有重要意义。Hou 等^[35]利用选择性等离子刻蚀技术在硅表面设计并构建了一系列微立方阵列,以探索表面微结构在冰附着强度方面对防冰/疏冰性能的尺寸效应和结冰延迟时间。

2.5 静电纺丝法

静电纺丝法是目前唯一能够直接、连续制备聚合物纳米纤维的方法,是一种简单而又灵活的纳米纤维加工方法,这一技术的核心是使带电荷的高分子溶液或溶体在静电场中流动与变形,然后经溶剂蒸发或熔体冷却而固化,于是得到纤维状物质。相比其他技术来说静电纺丝技术具有设备简单、成本较低、操作性强、高效等优点。因此,设计和开发多功能静电纺丝装置将是未来静电纺丝技术发展中的重要方向。Ma 等^[36]简要介绍了油/水分离和静电纺丝技术的必要性之后,重点关注用于油/水分离的超疏水/超亲油电纺纤维,包括制备具有超疏水/超亲油表面的电纺纤维,以及用于吸油和滤油的超疏水/超亲油纤维膜;此外,还讨论超疏油/超亲水电纺纤维及其在油水分离中的应用。

2.6 浸涂法

浸涂法常常被用于对织物衣服的改性,先制

备含有纳米粒子的悬浮液,然后将基材浸入到含纳米粒子的悬浮液中,干燥,固化。浸涂法制备的超疏水材料一般具有良好的机械耐久性。制备对水和油具有极端排斥性的超疏水表面仍然是一项耗时且复杂的任务。Liao 等^[37]以聚丙烯和聚四氟乙烯为原料,采用特殊、简便的浸涂法获得超双疏表面。制备的样品不仅对水而且对表面张力低的液体具有排斥性和低粘度。超疏表面还表现出优异的化学稳定性,排斥不同 pH 的溶液,在强酸或强碱溶液中长期浸泡也不会失效;此外,水和乙二醇都可以在所得表面上实现自清洁效果。

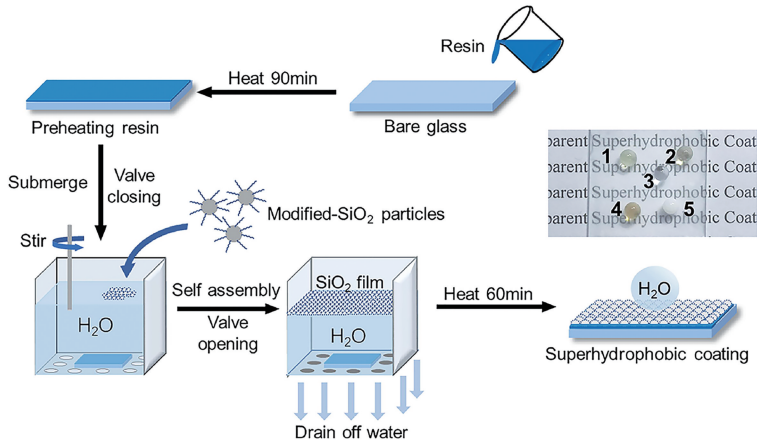
3 构建粗糙度的不同物质

3.1 SiO_2 作为原料构建粗糙度

为了获得高透明度,涂层必须由低光吸收材料组成。传统透明材料的折射率如下: TiO_2 为 2.55,聚苯乙烯为 1.59,聚对苯二甲酸乙二醇酯为 1.58,聚甲基丙烯酸甲酯为 1.49,玻璃为 1.46,二氧化硅为 1.43,聚二甲基硅氧烷(PDMS)为 1.40^[38]。因此,二氧化硅和 PDMS 是用于制备透明超疏水涂层的有前景的材料。

Wang 等^[39]提出了一种简单的方法来形成坚固的透明超疏水涂层。制备 SiO_2 纳米颗粒/氟硅烷(FAS)复合材料的乙醇悬浮液以形成涂料。在接触界面之间引入 PDMS 低聚物来粘合涂料。这种透明的超疏水涂层在空气或油环境中表现出自清洁特性。此外,这种透明的超疏水涂层在砂纸磨损和强酸/强碱侵蚀后仍能保持其性能。涂层玻璃对于 500nm 以上的波长显示出超过 80% 的透射率。因此,这种简单且低成本的具有透明性和自清洁性能的超疏水涂层应用广泛。

Lyu 等^[40]介绍了一种独特的基于疏水相互作用的水性自组装方法来制备超疏水涂层(图 3),该方法可以形成具有低粗糙度的膜,这得益于简单的操作和利用多种材料的能力。具体来说,用辛基三甲氧基硅烷改性的疏水性 SiO_2 颗粒被散布在水中,以自组装成膜。除去水后,这种自组装膜落在涂有半固化环氧树脂的载玻片表面。值得注意的是,这种环境友好的方法适用于大面积薄膜制备。该方法产生了具有优异动态抗冲击性的涂层。特别是,该涂层可以抵抗速度为 4.47m/s 的水滴和速度为 8.6m/s 的水射流冲击,这满足了在大雨中使用的条件。此外,对所制备的涂料的环境稳定性进行了全面的研究,以满

图 3 SiO_2 作为原料制备超疏水涂层的示意图^[40]Fig. 3 Schematic diagram of the preparation of superhydrophobic coating using SiO_2 as raw material^[40]

足户外需求。

Martin 等^[41]使用简单和可扩展的制备技术开发了基于 PDMS 的透明、耐磨、超疏水和超疏油的表面。PDMS 在生物医学应用中非常重要,因为它具有生物相容性、化学稳定性和透明性。通过微图案化或应用具有甲基苯基硅树脂粘合剂的疏水 SiO_2 纳米粒子涂层,PDMS 被赋予超疏水性。通过氟硅烷氟化,纳米粒子/粘合剂涂层具有超疏油性。需要使用紫外线-臭氧处理的中间步骤来改善涂层的沉积和粘附。通过接触角和倾斜角测量检验表面处理的效果,结果发现,该涂层具有超疏油性所需的凹角几何形状,并显示出机械耐磨性和透明性能。

双层宽带减反射涂层对于光学器件,例如塑料眼镜片和太阳能电池系统至关重要。在光学环境中,宽波长范围的光是最需要的。Huang 等^[42]使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)设计了一种在可见光区具有优异平均透射率的双层宽带减反射涂层。采用无模板溶胶-凝胶法制备了顶层超低折射率(1.13) SiO_2 /聚甲基氢硅氧烷(PMHS)涂层。该涂层具有可调节的折射率(在 1.13 和 1.37 之间变化)。同时,用 PMHS 部分取代涂层中的亲水基团,提高了涂层的疏水性,其静态水接触角高达 126° 。此外,该涂层具有优异的力学性能,通过将碱催化硅溶胶和酸催化硅溶胶结合作为底层,可以很好地制备折射率为 1.22~1.42 的涂层。然后,采用碱/酸催化混合 SiO_2 溶胶和 PMHS/ SiO_2 溶胶两种原料,通过优化厚度,在 PMMA 基体上成功制备了在 400~800 nm 波长范围内平均透过率为 99.30% 的双层涂层。所制备

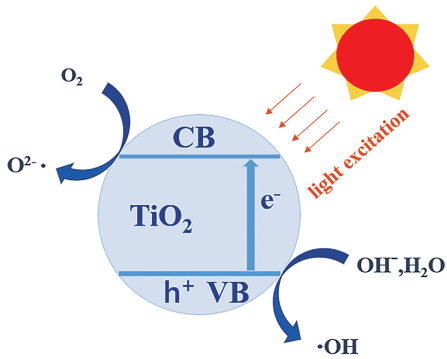
的疏水宽带增透膜表现出优异的透过率,在光学器件中具有潜在应用价值。

SiO_2 膜具有耐高温、抗腐蚀、机械强度大、易清洗等优点,在工业中有着广泛的应用前景。在超疏水膜中, SiO_2 既可以作为薄膜的主要成分,也可以以 SiO_2 颗粒状态存在作为填充剂,参与形成粗糙结构。由于 SiO_2 的折射率与玻璃十分相近,所以在透明超疏水中其经常被用作构建粗糙度的粒子。

3.2 TiO_2 作为原料构建粗糙度

光催化原理是基于光照条件下光催化剂的氧化还原能力,可以达到净化污染物、物质合成和转化的目的。通常,光催化氧化反应以半导体为催化剂,以光为能源,将有机物降解为二氧化碳和水。因此,光催化技术作为一种高效、安全、环保的净化技因其改善室内空气质量而受到国际学术界的认可。

实际上,光催化剂的种类很多,包括 TiO_2 、氧化锌、氧化锡、二氧化锆,硫化物如硫化镉以及另一部分银盐等也具有催化作用,但它们都有基本缺陷,即大多数对人体有一定的毒性。因此,在 21 世纪已知的最有用的光催化材料是 TiO_2 ,如图 4,当能量大于带隙(VB 和 CB 之间的能量差)时, TiO_2 纳米粒子的光催化性能是由紫外光诱导的。在紫外辐射下, TiO_2 表面产生高活性的光生电子-空穴对^[43],部分光生电子和空穴迁移到 TiO_2 表面,与表面的 H_2O 和 O_2 反应生成高活性 O_2^- 和 OH 自由基。这些自由基在遇到水中的可溶性污染物时会发生氧化还原反应,将有机物分解成 H_2O 、 CO_2 等小分子,从而达到净化水质的目的^[44]。



CB-Conduction band VB-Valence band

图4 TiO₂光催化示意图Fig. 4 Schematic diagram of TiO₂ photocatalysis

因为 TiO₂ 具有光催化性能,且其折射率为 2.55,所以也经常被用作原料来构建粗糙度。Liu 等^[45]开发了一种以火焰烟灰层为纳米压印模板,用于简便合成透明超疏水 TiO₂ 薄膜的稳健方法。经过纳米压印和煅烧后,TiO₂ 涂层呈现出具有高透明性能的烟灰层的逆粗糙结构。随后用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS)进行疏水改性,使透明表面具有超疏水性(水接触角为 168±4°)。TiO₂ 涂层的透明性和超疏水性可以通过调整 TiO₂ 的初始浓度来控制。该涂层具有优异的化学稳定性和良好的机械阻力。此外,通过光掩模用紫外线照射进一步制备了超疏水-超亲水微图案。这种制备工艺有望扩展到其他透明超疏水涂层,并用于许多研究领域。

Wen 等^[46]提出了一种简单的喷雾法制备微纳结构薄膜的方法,该方法采用预先设计好的 SiO₂、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和二异丙氧基二(2,4-戊二酮基)钛(TAA)作为油墨。在 TAA 热解后,TiO₂ 显著增强了膜的机械性能,能够承受标准的 2H 铅笔划痕和砂流冲击。用 1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸基三氯硅烷(PFTS)处理后,所得薄膜对各种液体表现出优异的超排斥性。水(表面张力 72.1mN/m)和十二烷(表面张力 25.3mN/m)的静态接触角可分别达到 166.3°和 153.3°。400nm 厚度薄膜的透光率接近玻璃。此外,已经证实了通过光催化可有效地分解附着在表面上的有机物质,这使得被污染的膜能够恢复超亲水性。因此,坚固、透明和自修复等独特特性,加上相对较低的制备成本,使该超疏水涂层在各种应用中都颇有前景。

Vodišek 等^[47]通过溶胶-凝胶法在玻璃上制

备高度透明的 TiO₂-ZrO₂-SiO₂ 复合材料薄膜。薄膜对可见光高度透明,锐钛矿型 TiO₂ 多晶型物作为唯一结晶相的存在。较高的 Zr 负载量导致锐钛矿纳米颗粒生长,其具有渐进的球形结构,并伴随着比表面积降低,这对光催化活性产生了不利影响;然而,含有 Zr 的薄膜显示出显著改善的抗划痕性。适度添加氧化锆(高达 10(mol)%)的样品代表了光催化活性和长期机械稳定性之间的好折衷。

TiO₂ 不仅可以被用作构建粗糙度的粒子,它还具有光催化性能,但它的折射率不及 SiO₂,所以研究者大多用 SiO₂ 来作为构建粗糙度的粒子。

3.3 对表面微处理来构建粗糙度

由于粒子的粒径大小以及其的用量多少都会影响到透明度,且在日常生活的摩擦、洗涤以及腐蚀中,都会使其失去超疏水性,所以研究者利用一系列的手段,通过微处理来使基底获得粗糙表面,提高其持久稳定性。

Wang 等^[48]利用皮秒激光脉冲对超疏水性太阳能玻璃表面进行微结构化处理,然后在玻璃表面涂覆一层含氟烷基硅烷分子。激光照射后的玻璃表面呈现出包含微观和纳米尺度粗糙度的层次结构(图 5)。玻璃表面粗糙度的增加使得表面呈现出超亲水性,水接触角为 0°,经 FAS 表面改性后,玻璃表面具有稳定的超疏水性。通过改变激光光线的间隔,可以调节表面形貌和润湿性能。随着激光光间隔的增大,玻璃表面的接触角范围从 172°±1°到 156°±2°。在化学表面改性之前,这些层次结构的玻璃表面在水下是疏油的。氯仿的接触角为 163°±2°,滑动角为 1.5°±0.4°。所制备的玻璃表面具有良好的透明性,在可见光中的平均透光率高达 87.28%。此外,改进后玻璃表面上的水滴看起来像一个具有变焦功能的透镜。

在现实世界中实现人工复眼(ACE)一直受到其低透明度和对稳定 Cassie 状态的高要求的限制。通常,表面去润湿性能的提高会牺牲 ACE 的透明度。Li 等^[49]通过结合光刻、微打印和化学生长的集成制造技术获得性能优异的 ACE。通过对制作过程的熟练操作,在微米柱顶部和微透镜周围制备了去润湿纳米阵列。纳米阵列和微米柱的组合产生了卓越的超疏水性(~170°)、低滑动角的原始莲花效应(~1°)和接触角滞后(~2°)。在 4mN 的预加载条件下,该表面几乎没有显示出粘附性,表现出优异的稳定 Cassie 状态和抗粘附

性能。此外,动态冲击实验表明,冲击液滴很快从表面脱离。其光学单元的透明度约为裸玻璃的 99%。此外,与没有纳米阵列的微透镜相比,ACE 在较大孔径下表现出更好的聚焦和成像能力。这项研究在赋予迄今为止不用于许多实际户外应用的光学器件家族超疏水性和透明度方面取得了重大进展。

Aldhalei 等^[50]首先采用 3D 打印制作出具有特殊表面参数的微结构基板,在表面涂上蜡烛烟灰或十八烷基三氯硅烷溶液,制得具有机械耐久性的超疏水表面。这些表面表现出超高的静态水接触角和水滴低滚落角;此外,经过一年的搁置时间后,所制备的超疏水基质在超声波水处理后仍保持良好的超疏水性,并且能够抵抗多种化学液滴侵蚀。文中介绍的工艺、设计原理和接触角测量方法对于用 3D 打印制备透明和超疏水表面很有帮助,可以大规模生产,并有望扩大自清洁超疏水材料的应用范围。

在制备粗糙结构上,无论是激光脉冲刻蚀,还是光刻胶以及 3D 打印技术,其都具有优异的机械稳定性。但在制备过程中,激光刻蚀、等离子刻蚀对材料和设备的要求较苛刻,不利于大面积制备,而且常需要利用低表面能物质进行进一步改性,因此仍需探索绿色、经济、工艺简单的透明超疏水制备方式。

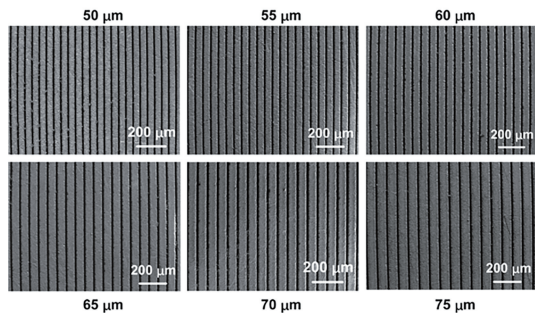


图 5 不同激光线间隔下太阳能玻璃表面制作的周期性微槽的 SEM 图像^[48]

Fig. 5 SEM images of periodic microgrooves fabricated on the surface of solar glass under different laser line intervals^[48]

3.4 γ -AlOOH 作为原料构建粗糙度

勃姆石(γ -AlOOH)化学稳定性好,价格低廉,与玻璃结合良好,形态易于控制,是一种极具发展潜力的材料。Zhang 等^[51]在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和醋酸钠溶液中,采用水热法制备了不同形貌的 FAS 改性透明超疏水 γ -AlOOH 薄膜。结果表明,形貌对薄膜的润湿性、透明性和机械耐久

性均有影响。以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 40:1 所合成的超疏水薄水铝石膜由垂直于玻璃表面的纳米级片状薄水铝石团簇和晶体间的微纳米级孔隙组成,具有较高的耐磨性、良好的化学稳定性和适当的透明性。作者探讨了这种薄膜的形成机理及其机械坚固性的原因。提出优异的耐磨性得益于由互连的片状晶簇形成的框架微观结构以及勃姆石颗粒与玻璃基底之间的化学结合。采用简单水热法制备的纳米勃姆石薄膜不仅能在超疏水性和透明性之间达到适当的平衡,而且表现出优异的机械耐久性,在透明超疏水性领域具有潜在的应用前景。

3.5 ZnO 作为原料构建粗糙度

ZnO 是一种无机化合物,其带隙和激子束缚能较大,透明度高,有优异的常温发光性能,在半导体领域的液晶显示器、薄膜晶体管等产品中均有应用。此外,它可以屏蔽紫外线,且不会光降解。微颗粒的 ZnO 作为一种纳米材料也开始在相关领域发挥作用。

Hooda 等^[52]用一种简单、低成本的改性溶胶-凝胶方法制备了高透明、超疏水的聚苯乙烯/ZnO 涂层。如图 6 所示,ZnO 纳米粒子首先用三甲基氯硅烷(TMCS)进行功能化,然后用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPMS)进一步修饰功能化的 ZnO。将得到的双功能化氧化锌加入到聚苯乙烯和四氢呋喃中,最终混合物在玻璃基板上以 4000r/min 旋涂 1min,所制备的纳米涂层具有接近裸玻璃透光率的透明度以及高接触角($>150^\circ$)。该方法在开发各种工业应用的透明和超疏水表面方面具有巨大的潜力。

Barshilia 等^[53]报道了在 $\text{TiAlN}/\text{TiAlON}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 光谱选择性太阳能吸收器表面制备纳米多尺度粗糙、透明和抗反射氧化锌(ZnO)超疏水涂层。首先通过在 Ar 等离子体中溅射 Zn 靶材,在 350°C 的氧气环境中氧化 1h,然后在串联吸收器上沉积了不同厚度(300~1800 nm)的 ZnO 热氧化涂层;在此条件下制备的 ZnO 涂层在真空 450°C 下进一步退火 2h,以提高其光学透明度(由于光谱选择性涂层在高于 500°C 的温度下不稳定,因此将退火温度限制在 450°C)。该涂层先前已开发用于太阳能热发电。优化后的 ZnO 超疏水涂层表面具有优异的拒水性($\text{WCA}>155^\circ$),提高了吸收率(>0.96),在太阳光谱可见光范围内具有良好的宽带抗反射性能。该多功能 ZnO 涂层在 450°C

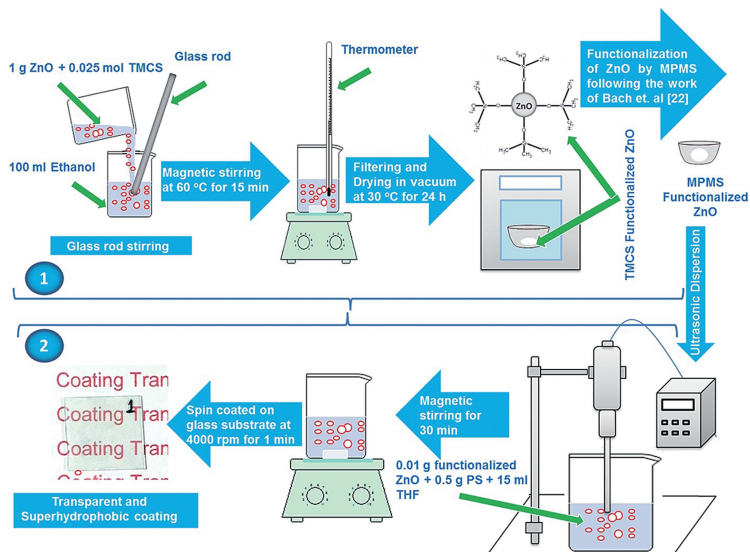


图 6 (1) ZnO 纳米颗粒的 TMCS 和 MPMS 功能化以及 (2) 透明超疏水涂层的制备^[52]

Fig. 6 (1) TMCS and MPMS-functionalization of ZnO nanoparticles and (2) fabrication of transparent and superhydrophobic coating^[52]

(空气和真空)下保持稳定,表明其在高温光热转换应用中的可靠性。除了自清洁外,ZnO 涂层有望赋予吸收器表面较长的使用寿命,并抵抗主要由水污染和干污染物引起的光学性能退化。

ZnO 不仅具有紫外屏蔽效应,它还具有优异的化学稳定以及热稳定性,可以被用作构建粗糙度的粒子,但它的折射率为 2.008~2.029,较 SiO₂ 来说很大,且吸入 ZnO 粉末后,会出现金属烟热,对人体造成危害。

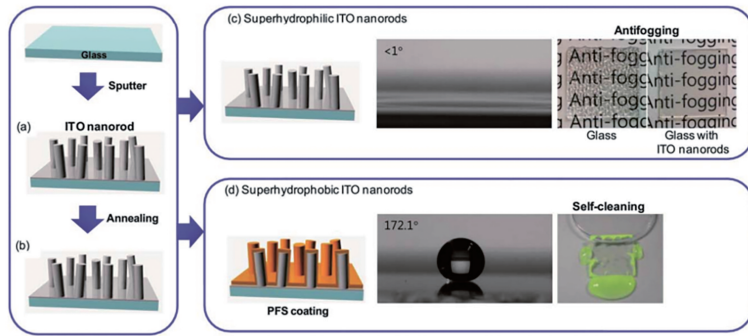
3.6 氧化铟锡作为原料构建粗糙度

氧化铟锡(ITO)作为一种有用的透明导电氧化物材料,通常用于许多光电器件,如无机/有机发光二极管、太阳能电池和显示器等。众所周知,ITO 在可见光区具有高导电性和高透射率。根据这一特性,利用 ITO 来充当微纳米粒子构建粗糙度以达到超疏水的要求。

Park 等^[54]报道了一种简单而强大的溅射沉积方法,用于大规模制备多功能透明 ITO 纳米棒薄膜。如图 7 所示,首先采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上生长 ITO 纳米棒薄膜;再将所制备的 ITO 纳米棒薄膜在空气气氛中于 250°C 退火 1h,以提高 ITO 纳米棒薄膜的透光率而不降低导电性。为了降低 ITO 纳米棒薄膜的表面能,在环境大气中使用带有 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷(PFS)的液相自组装单层(SAM)对退火后的 ITO 纳米棒薄膜进行化学修饰。将样品浸入 0.2mmol/L PFS 的己烷溶液中 30min。然后将改

性样品在己烷溶液中漂洗几次并在氮气流下干燥。该薄膜具有超疏水特性(氟氯硅烷改性后,水接触角 172.1°)、防雾性能、自清洁性能、高透射率(500nm 处透射率为 85%)和低电阻率。大规模制备多功能透明 ITO 纳米棒将在新型光电应用领域和未来的工业应用中带来更大的技术进步。

Alawajji 等^[55]以 Teflon AF-2400 聚合物为基体,ITO 纳米颗粒(ITON)为填料,通过旋涂技术在室温下制备了 AF-2400/ITON 纳米复合材料。首先通过在 50°C 下搅拌溶剂中的 Teflon[®] AF-2400 粉末使其完全溶解;然后,使用膜(孔径 5μm)过滤制备的溶液除去未溶解或聚集的颗粒;第二步,将不同浓度(0 至 30 mg/mL) ITON 与 Teflon[®] AF-2400 溶液混合,在室温下以 2000r/min 搅拌 1h,然后将混合物超声处理 30min。最后,使用旋涂机将混合物以 1000r/min 的速度旋涂(30s)到玻璃基板上。然后,将经涂覆的玻璃基板在空气中干燥 15min,随后在 100°C 的热板上烘烤 30min 以从样品中除去溶剂。该涂层表现出超疏水行为,水接触角 152°。纳米复合薄膜还表现出优异的热稳定性,可在 240°C 下不会失去其超疏水行为。除了超疏水性之外,涂覆在玻璃基板上的 AF-2400/ITON 薄膜还表现出非常高的透明度——在可见光和红外范围内约为 95%。根据该研究结果,这种涂层可能在实际应用中非常有用,包括太阳能电池涂层、耐化

图 7 制备多功能 ITO 纳米棒薄膜的制备过程示意图^[54]Fig. 7 Schematic diagram of the preparation process of multifunctional ITO nanorod film^[54]

学性保护涂层等。

ITO 作为一种有用的透明导电氧化物材料,在可见光区具有高导电性和高透射率,是透明超疏水涂层粗糙度构建的优异选择,然而 ITO 较 SiO_2 、 TiO_2 等来说价格十分昂贵,且在 2017 年 10 月 27 日,世界卫生组织国际癌症研究机构公布 ITO 在

2B 类致癌物清单中,其可能对人体造成危害。

以上分别介绍了不同物质手段来构建透明超疏水的一个必要条件——粗糙度,这六种不同类型制备方法在性能、制备成本、对环境的友好程度,以及涂层的持久稳定性各有优劣,表 1 即为六种材料的对比。

表 1 六种不同构建粗糙度的材料对比

Tab. 1 Comparison of materials with four different build roughnesses

类型	优势	劣势	文献
SiO_2	制备方法相对较多,研究深入,各种表面体系已达到基本成熟;折射率较玻璃最为接近,可以获得高透明度;价格低廉	研究成熟,难以有创新点	[39~42]
TiO_2	具有光催化性能、价格低廉	具有危害性, TiO_2 在 2017 年被列为 2B 类致癌物;折射率较 SiO_2 相差较大	[45~47]
表面微处理	无污染、持久性稳定性提高	在制备过程中,激光刻蚀、等离子刻蚀对材料和设备的要求较苛刻;不利于大面积制备,大批量生产	[48~50]
$\gamma\text{-AlOOH}$	价格低廉、易于控制形态	制备需在水热条件下,安全性差	[51]
ZnO	价格低廉、化学稳定、热稳定、半导体宽带隙、良好的紫外屏蔽	折射率较 SiO_2 相差较大;吸入氧化锌烟尘 4~8 h 后,可出现金属烟热	[52,53]
ITO	在可见光区具有高导电性;在可见光区具有高透射率	价格昂贵;具有危害性,ITO 在 2017 年被列为 2B 类致癌物	[54,55]

4 结论与展望

超疏水表面本身具有的优异的自清洁、防结冰、防腐蚀和输送减阻等性能,已经应用到纺织品、建筑耐污、船舶提高浮力、管道运输、金属防腐等领域。本文主要讲述了利用不同物质来构建表面的粗糙度的方法,它们瑕瑜互见,且 SiO_2 由于其与玻璃的折射率相近,是最常见的构造表面粗糙度的物质。

对于汽车的挡风玻璃、后视镜、太阳能电池系统、温室膜等光电器件,透明超疏水表面是十分必要的。但在实际制备过程中存在很多问题,所以,还需要从以下几个方面努力:

(1)虽然已经大量报道了制备透明超疏水表

面的方法,但是这些方法在制备过程中产生大量的污染物,尤其是氟这类低表面能物质,这对环境十分不友好。因此,使用绿色环保的物质来制备透明超疏水涂层是非常重要的。

(2)对于透明度与粗糙度的竞争关系问题,可以通过控制多种实验参数在保证超疏水的情况下获得透光性最好的超疏水表面。

(3)在制备透明超疏水表面的过程中,往往要构建微纳米结构,但是在实际应用中,表面难免会受到摩擦、撞击等作用,使得微纳米结构遭到破坏,从而疏水性能受损,基于此,我们需要解决超疏水耐久性问题。

参 考 文 献

[1] Sun F, Li T T, Ren H T, et al. Process Safe. Environ.

- Protect. , 2021, 147: 788~797.
- [2] Zhang X, Lei Y, Li C, et al. *Adv. Funct. Mater.* , 2022, 32: 2110830.
- [3] Chakraborty M, Weibel J A, Schaber J A, et al. *Adv. Mater. Interf.* , 2019, 6: 1900652.
- [4] Gao X, Jiang L. *Nature*, 2004, 432(7013) : 36~36.
- [5] Zhu H, Huang Y, Lou X, et al. *Mater. Today Nano*, 2019, 6: 100034.
- [6] Li H, Mu P, Li J, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(7) : 4167~4175.
- [7] Parker A R, Lawrence C R. *Nature*, 2001, 414(6859) : 33~34.
- [8] Aideo S N, Mohanta D. *Physica Scripta*, 2021, 96(8) : 085004.
- [9] Mei H, Luo D, Guo P, et al. *Soft Matter*, 2011, 7(22) : 10569~10573.
- [10] 江雷. *科技导报*, 2005, 23(2) : 4~8.
- [11] Latthe S S, Sutar R S, Kodag V S, et al. *Prog. Org. Coat.* , 2019, 128: 52~58.
- [12] He Z, Zhang Z, He J. *Scripta Materialia*, 2016, 118: 60~64.
- [13] Li H, Yu S. *Appl. Surf. Sci.* , 2017, 420: 336~345.
- [14] Su Y, Fan T, Bai H, et al. *Sep. Purif. Technol.* , 2021, 274: 119098.
- [15] Han S, Song Q, Feng X, et al. *ACS Appl. Nano Mater.* , 2021, 4(11) : 11809~11819.
- [16] Lin B, Chen J, Li Z T, et al. *Surf. Coat. Technol.* , 2019, 359: 216~226.
- [17] Cui M, Shen Y, Tian H, et al. *Surf. Coat. Technol.* , 2018, 347: 38~45.
- [18] Meng K, Tan X, Shang F, et al. *Mater. Sci. Technol.* , 2019, 35(6) : 1~7.
- [19] Jin S, Liu J, Lv J, et al. *Chem. Asian J.* , 2018, 13(11) : 1406~1414.
- [20] Xu Z, Qi H, Cheng Y, et al. *Appl. Surf. Sci.* , 2019, 498: 143827.
- [21] Xu M, Yu N, Kim J. *J. Fluid Mechanics*, 2021, 908: A6.
- [22] Zheng K, Zhang J, Dodiuk H, et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* , 2020, 2(4) : 1614~1622.
- [23] Peng J, Yuan S, Geng H, et al. *Chem. Eng. J.* , 2022, 428: 131162.
- [24] Li J, Zhang Y, Ma K, et al. *J. Thermal Spray Technol.* , 2018, 27: 471~482.
- [25] Young T. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65~87.
- [26] Wenzel R N. *Ind. Eng. Chem.* , 1936, 28(8) : 988~994.
- [27] Cassie A B D, Baxter S. *Transac. Faraday Soc.* , 1944, 40: 546~551.
- [28] Thongrom S, Tirawanichakul Y, Munsit N, et al. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* , 2018, 311: 012015.
- [29] Chang K C, Chen Y K, Chen H. *J. Appl. Polym. Sci.* , 2008, 107(3) : 1530~1538.
- [30] Czyzyk S, Dotan A, Dodiuk H, et al. *Prog. Org. Coat.* , 2020, 140: 105501.
- [31] Zhu P, Zhu L, Ge F, et al. *Surf. Coat. Technol.* , 2021, 426: 127793.
- [32] Fu H, Liu S, Yi L, et al. *Materials*, 2020, 13(7) : 1642.
- [33] Xie H, Xu W, Wu T. *J. Appl. Polym. Sci.* , 2021, 138(5) : 49760.
- [34] Barz J, Haupt M, Oehr C, et al. *Plasma Proc. Polym.* , 2019, 16(6) : 1800214.
- [35] Hou W, Y Shen, Tao J, et al. *Colloid. Surf. A*, 2019, 586: 124180.
- [36] Ma W, Zhang Q, Hua D, et al. *RSC Adv.* , 2016, 6(16) : 12868~12884.
- [37] Liao K, Zhu J. *Colloid. Surf. A*, 2022, 639: 128379.
- [38] Perl E E, Mcmahon W E, Fa Rrell R M, et al. *Nano Lett.* , 2014, 14(10) : 5960.
- [39] Wang P, Liu J, Chang W, et al. *Appl. Phys. A*, 2016, 122: 916.
- [40] J Lyu, Wu B, Wu N, et al. *Chem. Eng. J.* , 2020, 404: 126456.
- [41] Martin S, Bhusha B. *J. Colloid Interf. Sci.* , 2017, 488: 118~126.
- [42] Huang X, Yuan Y, Liu S, et al. *Colloid. Surf. A*, 2018, 538: 519~525.
- [43] Kang H, Lai H, Cheng Z, et al. *Chem. Eng. J.* , 2020, 394: 124996.
- [44] Li F, Kong W, Bhushan B, et al. *J. Colloid Interf. Sci.* , 2019, 557: 395~407.
- [45] Liu S, Sakai M, Liu B, et al. *RSC Adv.* , 2013, 3(45) : 22825~22829.
- [46] Wen M, Zhong J, Zhao S, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(18) : 8352~8359.
- [47] Vodišek N, Ramanujachary K, Brezova V, et al. *Catal. Today*, 2017, 287: 142~147.
- [48] Wang B, Hua Y, Ye Y, et al. *Appl. Surf. Sci.* , 2017, 426: 957~964.
- [49] Li J, Wang W, Mei X, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.* , 2020, 12(47) : 53557~53567.
- [50] Aldhaleai A, Tsai P A. *Langmuir*, 2020, 37(1) : 348~356.
- [51] Zhang C, Cheng L, Zhang M, et al. *Ceram. Int.* , 2021, 47(8) : 11694~11701.
- [52] Hooda A, Goyat M S, Gupta R, et al. *Mater. Chem. Phys.* , 2017, 193: 447~452.
- [53] Barshilia H C, John S, Mahajan V. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2012, 107: 219~224.
- [54] Park H K, Yoon S W, Chung W W, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(19) : 5860~5867.
- [55] Alawajji R A, Kannarpady G K, Nima Z A, et al. *Nanotechnology*, 2019, 30(17) : 175702.