第 48 卷第 1 期
2020 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 1
January，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190274

原位氟化二氧化硅纳米颗粒制备超双疏涂层

郭枭健[1]，张 颖[1,2]，程 璇[1,2]

(1. 厦门大学材料学院材料科学与工程系，福建 厦门 361005；
2. 福建省特种先进材料重点实验室，厦门大学，福建 厦门 361005)

摘 要：通过十七氟癸基三甲氧基硅烷和正硅酸四乙酯的酸性水解及碱性共缩聚反应，对二氧化硅(SiO_2)纳米颗粒进行原位氟化改性，利用双面胶在玻璃基材表面快速制备耐磨性良好的超双疏涂层。结果表明：原位氟化改性成功将碳—氟键(C—F)直接引入到 SiO_2 纳米颗粒表面，不仅构建了多级粗糙表面，还降低了表面能。制备的双疏涂层对水、食用油和十六烷的接触角分别为 165°、155°和 151°，经 50 圈砂纸摩擦循环测试后，水接触角仍能保持 155°以上，油接触角则降至 132°。该方法是一种简单、环保的制备方法。

关键词：超双疏；共缩聚；原位氟化；耐磨；环保
中图分类号：TB381　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0128–07
网络出版时间：2019–08–16

In-situ Fluorinating Silica Nanoparticles for Superamphiphobic Coating Preparation

GUO Xiaojian[1], *ZHANG Ying*[1,2], *CHENG Xuan*[1,2]
(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University,
2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Perfluorodecyltrimethoxysilane (PFDMS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) were hydrolyzed in acid solutions and subsequent copolymerization with ammonia to perform *in-situ* fluorination of silica (SiO_2) nanoparticles. A superamphiphobic coating with a good wear resistance was prepared *via* stacking the fluorinated SiO_2 nanoparticles with a double-sided adhesive tape on a glass substrate. It is indicated that the effective introduction of C–F on SiO_2 surface through *in-situ* fluorination could lower the surface energy. The contact angles of water, edible oil and hexadecane are 165°, 155° and 151°, respectively. After 50-cycle friction test with a sandpaper, the water contact angle still exceeds 155°. However, the oil contact angle drops to 132°. It is a simple and environmentally friendly preparation method.

Keywords: superamphiphobic; copolymerization; *in-situ* fluorination; wear resistance; environmental protection

超双疏(超疏水超疏油)表面可以同时实现对水、油及有机液体的排斥，具有自清洁、自修复、抗腐蚀、抗污染和超级防护等功能，在日常生活、环境保护、工业生产、医疗、军事等方面有广泛的应用前景[1–2]。研究表明，超双疏(接触角超过 150°)表面的构筑需要同时具备表面粗糙结构和表面化学结构[3–4]。制备超双疏表面最常用的方法为利用正硅酸四乙酯(TEOS)的水解缩聚反应来构建二氧化硅(SiO_2)颗粒粗糙表面，再引入氟硅烷，经过氟化改性得到超双疏涂层。静电纺丝[5]、模版法[6]、喷涂法，以及浸渍法[7]等可用以构建粗糙表面，自组装[8]、化学气相沉积[9]和浸渍[10]等方法进行表面改性以降低表面能。静电纺丝法制备涂层的步骤繁多且需要专用设备[11]，模版法制备过程需要以高温除去模版[6]，浸渍法和喷涂法得到的涂层耐磨性较差[12–13]。以化学气相沉积、自组装等方法得到的涂层表面稍经打磨就无法维持超双疏性质[13–14]。

利用氟化改性纳米颗粒得到氟化纳米粉末制备

收稿日期：2019–04–24。　修订日期：2019–07–18。
基金项目：国家自然科学基金资助项目(11372263)。
第一作者：郭枭健(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：程 璇(1963—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–04–24.　**Revised date:** 2019–07–18.
First author: GUO Xiaojian (1993–), male, Master candidate.
E-mail: 471619597@qq.com
Correspondent author: CHENG Xuan (1963–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: xcheng@xmu.edu.cn

超双疏涂层，可以有效调控表面组成结构，适用不同基底材料，而且经过打磨后很难失去其低表面能的特性。Lu 等[15]将 2 种不同粒径(60~200 nm 和 21 nm)的二氧化钛(TiO_2)颗粒和全氟辛基三乙氧基硅烷直接混合，得到全氟硅烷包覆 TiO_2 纳米颗粒的乙醇悬浮液浆料，采用喷涂、提拉或挤压等方式将浆料喷涂于贴有双面胶的玻璃、钢材、棉织物及纸张等不同基底表面，干燥后置于空气和油中均能保持良好的超疏水自清洁表面，且经过 40 次砂纸摩擦循环测试后，疏水角仍超过 155°，但没有给出疏油性质。Wu 等[16]采用水合联氨还原法先制备分级 SiO_2 纳米颗粒，然后对其进行自组装氟化改性，得到氟化 SiO_2 粉末，再通过提拉或筛积法将氟化 SiO_2 粉末沉积在经过特制溶液浸泡过的玻璃、滤纸、织物、不锈钢网筛及尼龙海绵等不同基底，得到具有良好防腐防污并且提高油运输效率的超双疏涂层。但该方法复杂，步骤多，需要用到剧毒且极不稳定的水合联氨。

本工作提出将十七氟癸基三甲氧基硅烷与正硅酸四乙酯的水解产物共缩聚，经干燥得到原位氟化改性的 SiO_2 纳米颗粒，将其均匀负载到覆有双面胶的玻璃基底上，压实后得到耐磨性良好的超双疏涂层。该方法简单环保、成本低廉且适用性强，具有良好的应用前景。

1　实验

1.1　原料

分析纯无水乙醇(C_2H_5OH)、正硅酸四乙酯[$Si(OCH_2CH_3)_4$，TEOS]、氨水($NH_3{\cdot}H_2O$，25%~28%)和盐酸(HCl，36%~38%)均购于国药集团化学试剂有限公司，十七氟癸基三甲氧基硅烷[$C_{10}F_{17}H_4(OCH_3)_3$，PFDMS]购于厦门思康新材料发展有限公司，玻璃片(2.5 cm×7.5 cm)购于帆船牌载玻片公司，双面胶则购于深圳市标质胶粘制品有限公司，食用油购于厦门中盛粮油集团有限公司，正十六烷($C_{16}H_{34}$)来自阿拉丁试剂有限公司。

1.2　SiO_2 颗粒和涂层制备

图 1 为 TEOS 和 PFDMS 的分子结构及原位氟化改性制备 SiO_2 纳米颗粒示意图。比较 TEOS 和 PFDMS 的分子结构可知，TEOS 由 1 个 Si 与 4 个乙氧基(—OC_2H_5)构成，PFDMS 则由 1 个硅与 3 个甲氧基(—OCH_3)和 1 个带有 2 个 C—H 及 8 个 C—F 的长链组成。图 1c 为原位氟化改性 SiO_2 纳米颗粒制备的示意图。具体步骤如下：在盐酸溶液中加入 5 mL TEOS，搅拌 5 h 至完全水解得到溶液 A。另将 PFDMS 加入 25 mL 无水乙醇中密封搅拌 10 min，得到溶液 B。再将溶液 A 和溶液 B 混合，密封搅拌使 PFDMS 充分水解，均匀混合得到混合液 A+B。最后，在混合液中加入 250 mL 乙醇充分稀释，再加入 2 mL 浓氨水密封搅拌，使其在氨水的催化下发生共缩聚反应，形成溶液 C。待反应结束后，离心收集白色的沉淀物，用乙醇清洗 3 次，以除去未反应完全的液体，经 100 ℃干燥 6 h 后得到 SiO_2 颗粒，密封保存，以备后续使用。将上述得到的氟化改性 SiO_2 颗粒平铺于覆有双面胶的玻璃基体表面，并用合适重物平压在颗粒上一定时间。经实验优化，最终确定采用 19.6 N 的重物平压 12 h，再用洗耳球除去表面多余颗粒，即得到涂层样品。

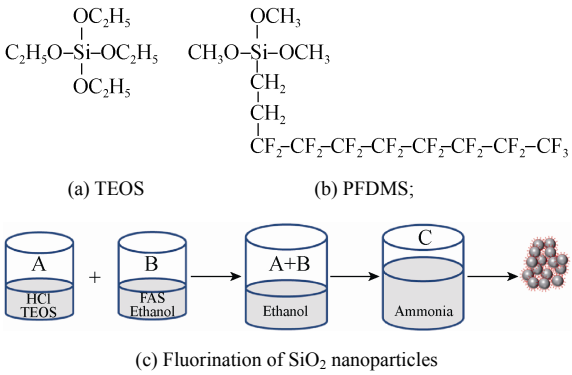


图 1　正硅酸四乙酯和十七氟癸基三甲氧基硅烷的分子结构及原位氟化改性制备 SiO_2 纳米颗粒示意图

Fig. 1　Molecular structures of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and perfluorodecyltrimethoxysilane (PFDMS), and sketch for *in-situ* fluorination of SiO_2 nanoparticles

1.3　样品表征

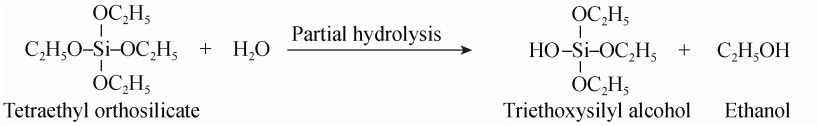
采用美国 Nicolet Avatar 360 型 Fourier 变换红外吸收光谱仪测试反应过程的化学物种变化和颗粒表面键合情况。使用德国 Kruss DAS30 型接触角测试仪测量不同液体在涂层表面的接触角。采用日本 Hitachi 公司 SU-70 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分别观察颗粒和涂层的表面形貌。用美国 FEI 公司 Talos F200s 型透射电子显微镜(TEM)研究颗粒的微结构、元素组成及分布。

2　结果与讨论

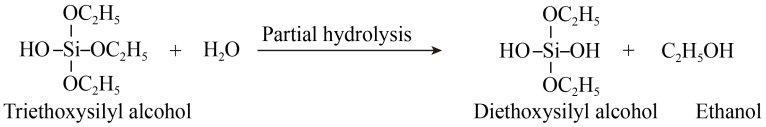
2.1　共缩聚制备原位氟化 SiO_2 纳米颗粒

选用 TEOS 和 PFDMS 两种有机硅源分别进行水解，再经共缩聚反应引入 C—F 键，实现原位氟化改性，得到 SiO_2 纳米颗粒。当 TEOS 发生水解反应时，乙氧基(—OC_2H_5)会部分水解，同时生成羟基(—OH)

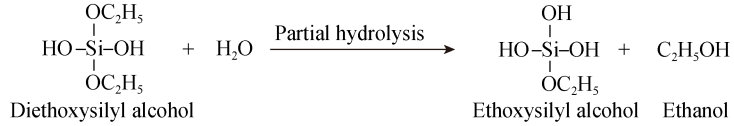
和乙醇(C_2H_5OH)，直至完全水解，如反应式(1)~式(4)所示。同样，PFDMS 在水解时甲氧基(—OCH_3)转化为—OH 和甲醇(CH_3OH)，直至完全水解，但含 C—F 的长链则不发生变化，如反应式(5)~式(7)所示。



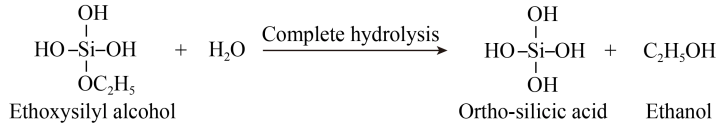
(1)



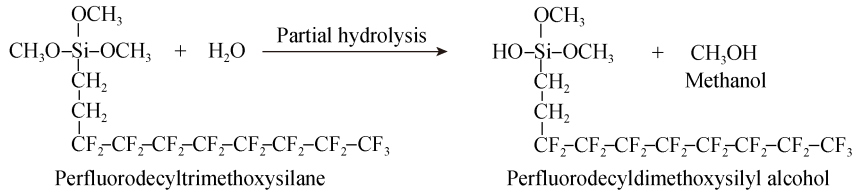
(2)



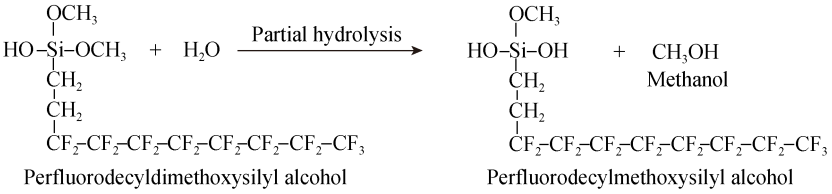
(3)



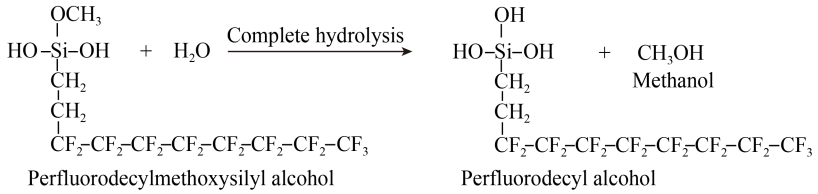
(4)



(5)



(6)

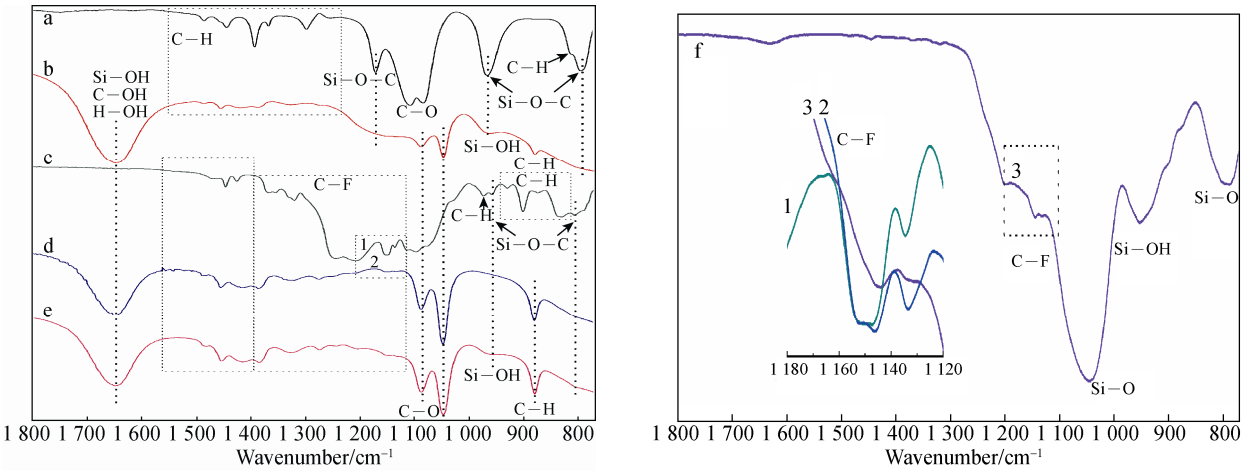


(7)

图 2 比较了 TEOS 和 PFDMS 分别水解前后溶液，以及两者共缩聚溶液和最终得到 SiO_2 纳米颗粒的红外光谱。图 2 中的谱线 a 为 TEOS 的典型红外光谱，如图 2 可见：793 cm^{-1} 处为 Si—O—C 特征峰，962 cm^{-1} 处为 Si—O—C 特征峰，1 082 及 1 104 cm^{-1} 处为 C—O 特征峰，1 170 cm^{-1} 处为 Si—O—C 特征峰和 1200~1 500 cm^{-1} 处为 C—H 特征峰[17–20]。图 2 谱线 b 显示，TEOS 在酸性介质中发生水解反应生成硅醇[部分水解，式(1)～式(3)]或原硅酸[完全水解，式(4)]，所有的 Si—O—C 峰均明显弱化或宽化，但 962 cm^{-1} 处 Si—O—C 水解后反应生成较明显的 Si—OH 宽峰。TEOS 水解反应还生成乙醇[式(1)~式(4)]，在谱线(b)中 1 048 和 1 089 cm^{-1} 处观察到较强的双峰，主要对应乙醇中的 C—O 特征峰，且 1 048 cm^{-1} 处的峰较强。水解后 1 640 cm^{-1} 处出现 1 个大强峰，由 TEOS 中 Si—OH、乙醇中 C—OH 和水的 H—OH 共同所致。

谱线 c 为 PFDMS 的典型红外光谱。从图 2 谱线 c 可见，除 Si—O—C 和 C—H 等特征峰外，在 1 000~1 360 cm^{-1} 处出现系列 C—F 特征峰[21–23]。谱线 d 中 PFDMS 水解后 1 048 和 1 089 cm^{-1} 处的 C—O 双峰和 897 cm^{-1} 处的 C—H 峰强化，导致 C—F 特征峰相对弱化，在 1 640 cm^{-1} 处同样观察到大强峰，表明 PFDMS 发生了水解反应[式(5)~式(7)]。两者分别水解后再混合发生共缩聚反应，得到图 2 谱线 e。比较图 2 谱线 e 与谱线 d 可见，两者的红外光谱图基本相同，谱线 e 中除了保留 C—F 特征峰外，Si—OH 和 Si—O 的特征峰虽然很弱，但变得较明显，表明共缩聚后形成了 Si—O—Si 网络结构，同时引入 C—F 实现原位氟化改性。谱线 f 为原位氟化

改性 SiO_2 纳米颗粒的红外光谱，除了 Si—O 和 Si—OH 特征峰外，还检测出 C—F 特征峰。图 2 谱线 f 中插图比较了 PFDMS 水解前(曲线 1)后(曲线 2)，以及氟化改性 SiO_2 纳米颗粒(曲线 3)在 1 120~1 180 cm^{-1} 处 C—F 特征峰的红外光谱放大图，证实经共缩聚反应制备得到了原位氟化改性的 SiO_2 纳米颗粒。



(a)　　(b)

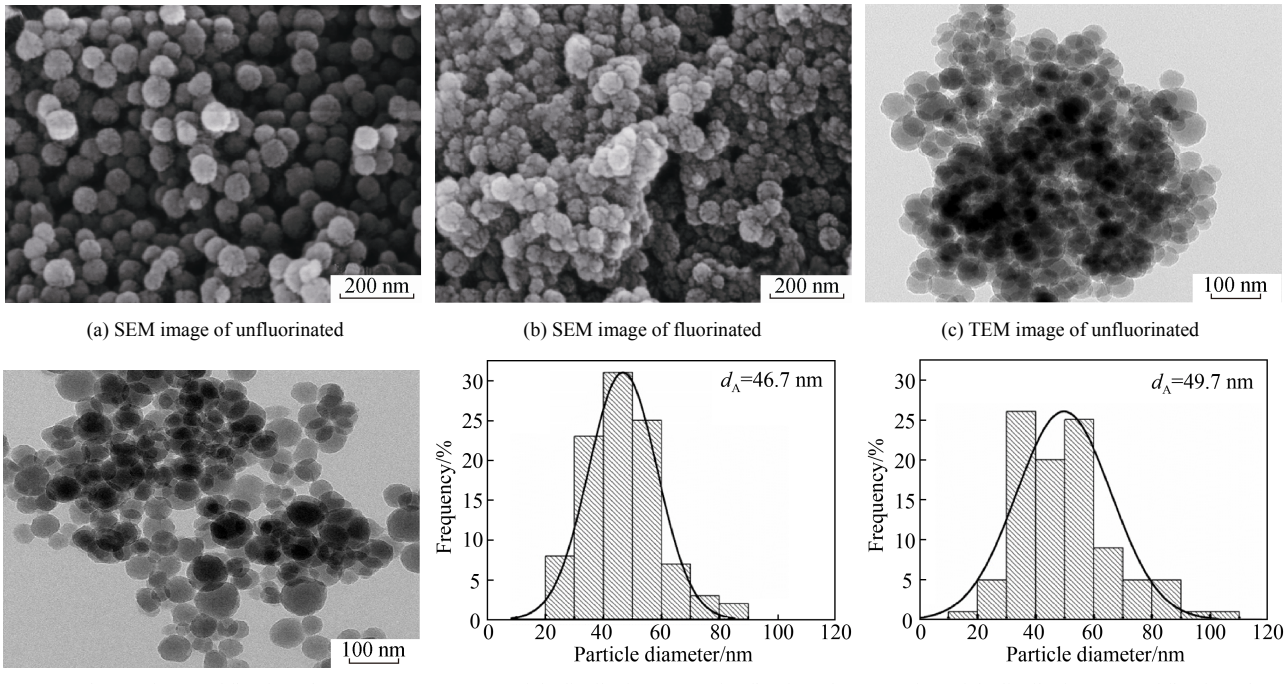
a—TEOS; b—After hydrolysis TEOS; c—PFDMS; d—After hydrolysis PFDMS; e—Copolymerization of TEOS and PFDMS solutions; f—SiO_2 nanoparticles; In Fig. 2(f), the inset shows the FTIR spectra of PFDMS before (curve 1) and after hydrolysis (curve 2) and the fluorinated modified SiO_2 nanoparticles (curve 3).

图 2　TEOS 和 PFDMS 水解前后和两者共缩聚溶液以及得到 SiO_2 纳米颗粒的红外光谱

Fig. 2　FTIR spectra of TEOS and PFDMS before and after hydrolysis, the copolymerization of TEOS and PFDMS solutions (a), and SiO_2 nanoparticles (b)

2.2　原位氟化 SiO_2 纳米颗粒微结构

图 3 为氟化改性前后 SiO_2 颗粒的 SEM、TEM 照片及粒径分布。从图 3a~图 3d 的颗粒表面形貌和颗粒微结构可以看出，未氟化改性 SiO_2 颗粒呈现均匀分散的球状纳米颗粒，颗粒之间的边界较清晰(见图 3a 和图 3c)；而经过氟化改性后 SiO_2 颗粒发生明显团聚，边界不清晰，表面变得粗糙(见图 3b 和见图 3d)。对图 3c~图 3d 中的颗粒进行图片统计分析，得到平均粒径分布(见图 3e 和图 3f)。可以看出，未氟化改性的 SiO_2 颗粒的粒径分布较窄，平均粒径为 46.7 nm，经过氟化改性后 SiO_2 颗粒的分布变宽，平均粒径略微增大到 49.7 nm。



(a) SEM image of unfluorinated　(b) SEM image of fluorinated　(c) TEM image of unfluorinated

(d) TEM image of fluorinated　(e) Particle distribution curve of unfluorinated　(f) Particle distribution curve of fluorinated

图 3　氟化改性前后 SiO_2 颗粒的 SEM、TEM 照片及粒径分布图

Fig. 3　SEM, TEM images and particle distribution curves of unfluorinated and fluorinated SiO_2 nanoparticles

图 4a 和图 4a′为氟化改性前后 SiO_2 纳米颗粒的高分辨 TEM 照片，可明显观测到 SiO_2 纳米颗粒从改性前的清晰边界变到改性后的模糊边界。进一步对图 4a 和图 4a′中所选颗粒表面进行硅、氧和氟元素组成分析，得到硅、氧和氟三元素组成及分布结果分别如图 4b、图 4c 和图 4b′、图 4c′所示。比较改性前(图 4b、图 4c)和改性后(图 4b′、图 4c′)可知，氟化改性前后 SiO_2 纳米颗粒中的元素组成分布均匀。图 4d~图 4f 和图 4d′~图 4f′分别给出了单元素硅、氧和氟在改性前后 SiO_2 纳米颗粒中的分布情况。结果显示，未经氟化改性的 SiO_2 纳米颗粒中检测到均匀分布的硅(图 4d)和氧(图 4e)，没有检测到氟(图 4f)。而经原位氟化改性后 SiO_2 纳米颗粒上均匀分布着硅(图 4d′)、氧(图 4e′)和氟(图 4f′)。这说明通过 TEOS 和 PFDMS 分别水解的产物发生了共缩聚反应，成功地将 PFDMS 中的 C–F 键引入到 SiO_2 纳米颗粒表面，与图 2f 的红外光谱结果一致。结合图 3 的表面形貌及微观结构对比分析可知，原位氟化改性不但有利于颗粒与颗粒之间的结合，导致平均粒径略有增大，颗粒表面粗糙化，而且引入的 C–F 键还有利于降低表面能，最终获得涂层的超双疏性质。

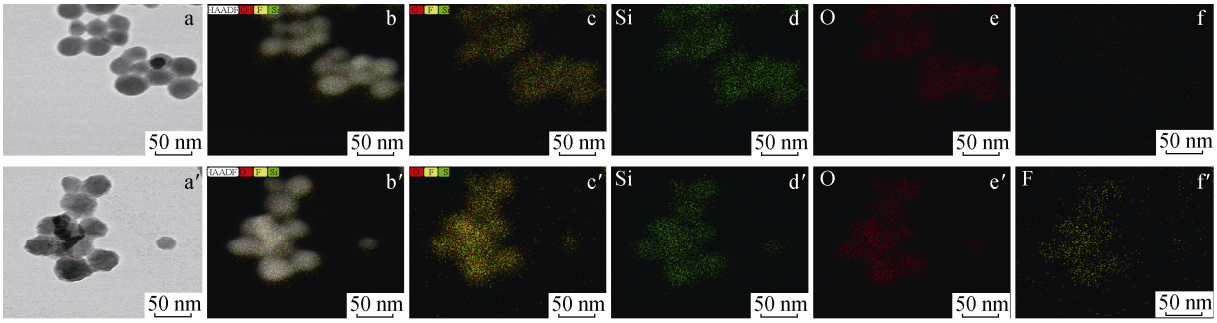
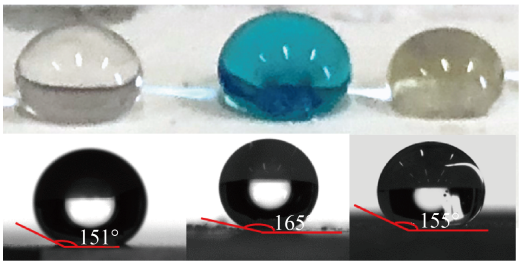


图 4 氟化改性前(a)后(a′)SiO_2 纳米颗粒的高分辨 TEM 照片，以及改性前[(b), (c), (d), (e), (f)]后[(b′), (c′), (d′), (e′), (f′)]元素分布，其中改性前(图 4b、图 4c)和后(图 4b′、图 4c′)SiO_2 颗粒元素组成，图 4d~图 4f 和图 4d′~图 4f′分别为改性前后硅、氧和氟元素分布

Fig. 4 High resolution TEM images of unfluorinated (a) and fluorinated (a′) SiO_2 nanoparticles, the corresponding element mapping images of unfluorinated [(b), (c), (d), (e), (f)] and fluorinated [(b′), (c′, (d′), (e′), (f′)] SiO_2 nanoparticles, among them the compositions of SiO_2 particles unfluorinated (Fig. 4(b), Fig. 4(c)) and fluorinated (Fig. 4(b′), Fig. 4(c′)), unfluorinated (Fig. 4(d)–Fig. 4(f)) and fluorinated (Fig. 4(d′)–Fig. 4(f′)) are respectively Si, O and F element distribution images

2.3 涂层表面的润湿性及耐磨性

将原位氟化改性的 SiO_2 纳米颗粒均匀负载到覆有双面胶的玻璃基体上经压实可制备得到涂层。分别以不同表面能的水(73.2 mN/m)、食用油(31.6 mN/m)和十六烷(27.2 mN/m)作为被测液体，对涂层进行接触角测试，结果如图 5 所示。从图 5 可见，十六烷、水和食用油的接触角分别为 151°、165°和 155°，均超过 150°，说明得到的涂层具有超疏水超疏油性质，为双疏表面。



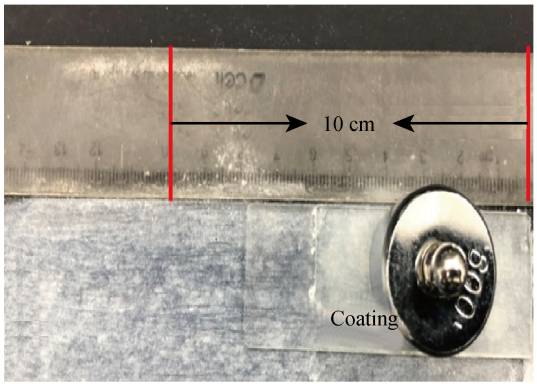
(a) Hexadecane (b) Water (c) Edible oil

图 5 十六烷、水和食用油在原位氟化改性 SiO_2 纳米颗粒涂层上的接触角

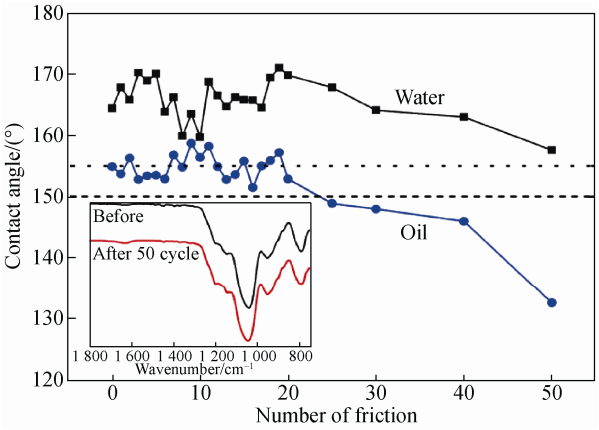
Fig. 5 Contact angles of hexadecane, water and edible oil on the coating prepared with *in-situ* fluorinated SiO_2 nanoparticles

为了测试超双疏涂层的耐磨性质，根据参考文献的方案[15]进行了 50 次砂纸摩擦循环试验。具体步骤如图 6a 所示：将涂层样品置于砂纸表面，用 100 g 砝码(压力为 0.98 N)在涂层正上方，沿着尺子的方向匀速拉动涂层 10 cm，将样品沿顺时针方向旋转 90°后，再匀速拉动 10 cm。每次横向和纵向的摩擦过程被定义为 1 个磨损周期，保证涂层样品在横向和纵向都能均匀受到摩擦力。每次摩擦循环过后，分别测试涂层的水和食用油的接触角，结果如图 6b 所示。

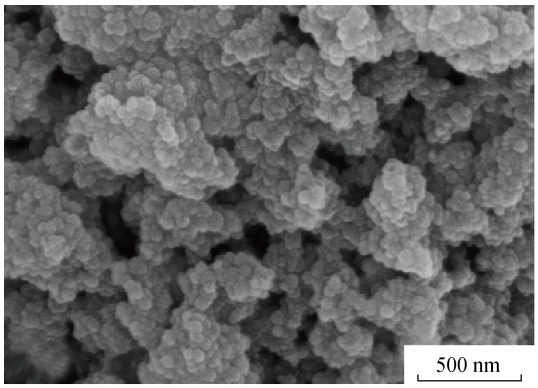
从图 6b 可以看出，经过 50 次的砂纸摩擦循环试验后，水接触角虽然发生变化，但基本保持在 155°以上，说明涂层仍然保持了良好的超疏水性。油接触角在摩擦循环 20 次后仍超过 150°，可保持超疏油性质，但随摩擦循环次数增加而减少到 150°以下，经摩擦循环 50 次后只有 132°，仅能维持疏油性，失去超疏油性。图 6b 左下插图为经摩擦循环 50 次前后涂层表面颗粒的红外光谱图。由图 6b 中插图可以看出，磨损前后红外光谱没有发生明显的变化，C—F 键仍然得到很好的保留。



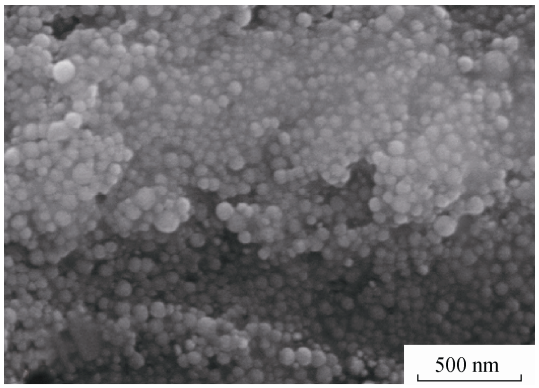
(a) Coating friction test



(b) Contact angle *vs* the number of friction cycle (the inset shows FTIR spectra before and after 50 cycles)



(c) SEM image of coating before abrasion



(d) SEM image of coating after 50 cycles of abrasion

图 6　涂层的摩擦循环试验、涂层水及油接触角随摩擦循环次数变化曲线及磨损前和 50 次磨损后涂层的 SEM 照片

Fig. 6　Coating friction test, Variations of water and oil contact angles with the number of friction cycle, and SEM images of coatings before and after 50 cycles of abrasion

图 6c 和图 6d 为耐磨性测试前后超双疏涂层的 SEM 照片。比较可以看出，耐磨性测试前涂层表面凹凸不平较粗糙，颗粒形貌清晰；经摩擦循环 50 次后涂层的表面留下相对平整的颗粒平铺并嵌入双面胶表面，凸起和凹陷的多层分级构造基本消失。涂层微结构的破坏可能是导致超疏油性质消失的主要原因。50 次磨损后油接触角比水接触角下降得更快的具体原因仍有待进一步的深入研究。

3　结论

利用正硅酸四乙酯和十七氟癸基三甲氧基硅烷的水解产物发生共缩聚反应，得到原位氟化改性的 SiO_2 纳米颗粒，并将其负载到覆有双面胶的玻璃基体，快速制备得到耐磨性良好的超双疏表面涂层，得到以下结论：

1) 共缩聚过程成功将 C—F 基团引入 SiO_2 纳米颗粒，实现原位氟化改性。氟化前后 SiO_2 颗粒均为球形，平均粒径从 46.7 nm 略微增大到 49.7 nm，氟化后表面趋于粗糙化。

2) 采用原位氟化 SiO_2 纳米颗粒制备的超双疏涂层对水、食用油和十六烷的接触角分别为 165°、155°和 151°，经过 50 次砂纸摩擦循环试验后仍能保持超疏水性(>155°)，但超疏油性只能维持在前 20 次，到第 50 次接触角下降至 132°。

参考文献:

[1] JIANG T, GUO Z, LIU W. Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(6): 5100–5110.

[2] WEN L, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(11): 3387–3399.

[3] LIU K, TIAN Y, JIANG L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application[J]. Prog Mater Sci, 2013, 58(4): 503–564.

[4] BROWN P S, BHUSHAN B. Designing bioinspired superoleophobic surfaces[J]. Appl Phys Lett Mater, 2016, 4(1): 015703.

[5] WANG X F, DING B, YU J Y, et al. Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials[J]. Nano

Today, 2011, 6(5): 510–530.

[6] DENG X, MAMMEN L, BUTT H J, et al. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating[J]. Science, 2012, 335(6064): 67–70.

[7] WU X, WYMAN I, ZHANG G, et al. Preparation of superamphiphobic polymer-based coatings via spray- and dip-coating strategies[J]. Prog Org Coat, 2016, 90: 463–471.

[8] JIN X, YANG S, LI Z, et al. Bio-inspired special wetting surfaces via self-assembly[J]. Sci China: Chem, 2012, 55(11): 2327–2333.

[9] ZHU X, ZHANG Z, REN G, et al. Designing transparent superamphiphobic coatings directed by carbon nanotubes[J]. J Colloid Interface Sci, 2014, 421: 141–145.

[10] LUO Z, CHEN P, WANG F, et al. Preparation of amphiphobic coating by combining fluoroalkyl silane with nano-SiO_2[J]. Phys Status Solidi A, 2015, 212(2): 259–264.

[11] GANESH V A, DINACHALI S S, RAUT H K, et al. Electrospun SiO_2 nanofibers as a template to fabricate a robust and transparent superamphiphobic coating[J]. RSC Adv, 2013, 3(12): 3819–3824.

[12] GE D, YANG L, ZHANG Y, et al. Transparent and superamphiphobic surfaces from one-step spray coating of stringed silica nanoparticle/sol solutions[J]. Part Part Syst Char, 2014, 31(7): 811–811.

[13] NANDA D, SWETHA T, VARSHNEY P, et al. Temperature dependent switchable superamphiphobic coating on steel alloy surface[J]. J Alloy Compd, 2017, 727: 1293–1301.

[14] WEN M, ZHONG J, ZHAO S, et al. Robust transparent superamphiphobic coatings on non-fabric flat substrates with inorganic adhesive titania bonded silica[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(18): 8352–8359.

[15] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Repellent materials. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. Science, 2015, 347(6226): 1132–1135.

[16] WU Y, ZHAO M, GUO Z. Multifunctional superamphiphobic SiO_2, coating for crude oil transportation[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 1584–1593.

[17] CHU P Y, CLARK D E. Infrared spectroscopy of silica sols–effects of water concentration, catalyst, and aging[J]. Spectrosc Lett, 1992, 25(2): 201–220.

[18] MATOS M C, ILHARCO L M, ALMEIDA R M. The evolution of TEOS to silica-gel and glass by vibration spectroscopy[J]. J Non-Cryst Solids, 1992, 147: 232–237.

[19] VIART N, REHSPRINGER J L. Study of the action of formamide on the evolution of a sol by pH measurements and Fourier transformed infra-red spectroscopy[J]. J Non-Cryst Solids, 1996, 195(3): 223–231.

[20] RUBIO F, RUBIO J, OTEO J L. A FT-IR Study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS)[J]. Spectrosc Lett, 1998, 31(1): 199–219.

[21] CHEN L, GUO Z, LIU W. Biomimetic multi-functional superamphiphobic FOTS-TiO_2 particles beyond lotus leaf[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(40): 27188–27198.

[22] OSEI-PREMPEH G, LEHMLER H J, RANKIN S E, et al. Synthesis of fluoro-functionalized mesoporous silica and application to fluorophilic separations[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(3): 530–538.

[23] WU Y, ZHAO W, WANG W, et al. Fabricating binary anti-corrosion structures containing superhydrophobic surface and sturdy barrier layer for Al alloys[J]. RSC Adv. 2016, 6(6): 5100–5110.