

超疏水光催化聚二甲基硅氧烷/纳米 TiO_2 自清洁涂层的制备和性能

刘瑞来^{1,2}, 丁晓红², 赵璿云², 胡家朋², 穆寄林², 付兴平²

(1. 福建技术师范学院材料与环境工程学院, 福建 福清 350300; 2. 武夷学院生态与资源工程学院, 福州 350007)

摘 要: 将光催化活性与超疏水性相结合, 一方面通过超疏水作用将污染物通过水珠滚动带走, 另一方面通过光催化作用将有机污染物去除, 有望具有更好的自清洁效果。通过溶液浸涂法在多孔铝表面涂覆三烷氧基端聚二甲基硅氧烷/二氧化钛(PDMS/ TiO_2)涂层(APT)。红外光谱和 X 射线光电子能谱表明 TiO_2 和 PDMS 之间形成新的键($\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$)。扫描电子显微镜和能谱分析结果表明: 表面的片层错层结构和低表面能组分 PDMS 使 APT 具有超疏水性。APT 静态水接触角为 161.6° , 滚动角小于 10° 。此外, 该涂层在紫外持续照射 24 h 接触角仍然大于 150° , 说明 APT 具有稳定的超疏水性。同时, APT 具有光催化活性, 可降解和去除表面有机物染料小分子。

关键词: 超疏水; 光催化; 自清洁; 复合涂层

中图分类号: O631.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1275-08

网络出版时间: 2022-03-29



Preparation and Property of Superhydrophobic and Photocatalytic Polydimethylsilane/Nano- TiO_2 Self-Cleaning Coating

LIU Ruilai^{1,2}, DING Xiaohong², ZHAO Jinyun², HU Jiapeng², MU Jilin², FU Xingping²

(1. College of Materials and Environmental Engineering, Fujian Polytechnic Normal University, Fuqing 350300, Fujian, China;

2. College of Ecological and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, Fujian, China)

Abstract: Combining the photocatalytic activity with the superhydrophobicity of coating is an effective approach for the self-cleaning effect. In this paper, the porous aluminum surface was coated with trialkoxy-terminated polydimethylsiloxane/titanium dioxide (PDMS/ TiO_2) coating (APT) by a solution immersion method. According to the analysis by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, a bond ($\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$) between PDMS and TiO_2 is formed. The results by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy show that the superhydrophobicity is due to the interconnected hierarchical sheet structure and the PDMS with a low surface energy. The surface of APT coating has a stable superhydrophobicity with a water contact angle (WCA) of 161.6° and a sliding angle of less than 10° . The stability of superhydrophobicity with WCAs greater than 150° remains after 24 h ultraviolet irradiation. The ATP coating has an effective photocatalytic activity and an ability to degrade dyes and remove some organic substances on the surface.

Keywords: superhydrophobicity; photocatalysis; self-cleaning; composite coating

自清洁材料一般应用于材料表面, 可以将表面附着的污染物在自然外力和外界能量(如重力、雨水、风力或太阳能)的作用下, 将污染物除去。自清洁材料由于独特的性质和在节省劳动力、节水、节能、环保、保护文物、净化空气和防污等领域的优势

和表现, 在生活中和工业领域已经有广泛应用^[1-4]。基于不同的自清洁原理, 主要由两类自清洁材料。一类应用于表面的自清洁材料是基于无机半导体材料的光催化活性材料, 它们可降解有机物, 能将吸附于表面的绝大多数的有机污染物小分子分解

收稿日期: 2021-07-05。 修订日期: 2021-07-23。

基金项目: 福建省自然科学基金(2018J05092, 2019J01829, 2019J01830, 2018J01518); 南平市自然科学基金(2019J06); 资源化学产业科技创新联合资助项目(N2020Z012)。

第一作者: 刘瑞来(1984—), 男, 博士研究生。

通信作者: 丁晓红(1985—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-07-05. Revised date: 2021-07-23.

First author: LIU Ruilai (1984—), male, Doctoral candidate.

E-mail: wyulrl@163.com

Correspondent author: DING Xiaohong (1985—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: Xiaohong.ding@qq.com

至最终产物 CO_2 和 H_2O 以及矿物质小分子^[5]。另一类应用于表面的自清洁材料是超疏水材料(水接触角 $\geq 150^\circ$ 和滚动角 $< 10^\circ$)，通过水滴滚动带走灰尘，实现类似于荷叶的自清洁功能^[6]。将光催化活性与超疏水性相结合，有望使材料具有更好的自清洁效果：一方面，通过超疏水作用，沾染在其表面的粉尘颗粒等污染物可以在水珠滚动过程中被带走，另一方面，一旦材料表面被有机物污染，可以通过表面的光催化自清洁作用将污染物去除^[7–10]。

单纯依靠化学组分来获得固体表面的超疏水性能还鲜见报道，一般来说，要获得固体表面的超疏水性需要：1) 低表面能组分的存在；2) 固体表面具有微纳结构的粗糙度^[11]。 TiO_2 作为光催化剂，具有很高的物理和化学稳定性，还具有成本低，原料来源丰富，低毒性以及优异的光催化活性等特性^[12–13]。当前， TiO_2 超疏水光催化材料在自清洁领域有广阔的应用前景，成为自清洁研究领域的热门^[7, 14–15]。Crick 等^[16]以氯仿为溶剂，热固性硅橡胶(Sylgard-184, PDMS)和功能化的纳米二氧化钛颗粒为原料，采用冷壁式气溶胶辅助气相沉积法(AACVD)制备超疏水光催化复合涂层。复合涂层除了具有超疏水稳定性，还具有很好的紫外光稳定性和优异的光催化活性。Kamegawa 等^[17]通过射频磁控溅射(RF-MS)沉积法，制备了具有超疏水稳定性的 TiO_2 纳米复合膜，该膜在紫外光激发下，可以光催化降解油酸，经过 5 次被油酸吸附以及紫外光照后，依然能很好地保持光催化活性和超疏水性质，具有很好的自清洁潜力。Sanghyuk 等^[18]在 TiO_2 表面接枝 PDMS，制得疏水光催化自清洁涂层，同时，所制备的涂层具有抗菌效果。通过不同的制备方式，可以获得表面形貌、功能各有差异的涂层。然而目前存在的方法，对设备的要求相对较高，工艺流程复杂，不利于大规模施工。

本工作通过简便的方法制备超疏水光催化涂层：首先采用快速电化学蚀刻的方法制备了具有多孔形貌的铝基底，然后将基底浸渍到制备的 PDMS/ TiO_2 分散液中，通过溶液浸渍和溶剂蒸发的方式，在多孔基底上制备了同时具有超疏水性能和光催化自清洁功能的 PDMS/ TiO_2 涂层。该涂层具有优异的光催化降解有机物自清洁功能，即使该涂层表面被有机染料亚甲基蓝污染物污染，在光的照射下有机染料被除去的同时还能保持其超疏水性。因此 PDMS/ TiO_2 超疏水光催化涂层在实际应用中具有有效的自清洁作用。

1 实验

1.1 原料

三烷氧基端聚二甲基硅氧烷(PDMS)，型号为 Di，分析纯，购于广州坚毅有限公司； TiO_2 粉末，型号 P25，购于德国 DeGussa 有限公司；1060 纯铝板，纯度 99.6%(质量分数)，厚度 0.2 mm，购于明泰铝业有限公司；四氢呋喃(THF)、盐酸，罗丹明 B(R6G)，刃天青(Rz)，分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司；亚甲基蓝，购于西陇科学股份有限公司。其余试剂为市售分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 多孔铝板的制备 将清洁后的铝板(2 cm×10 cm)连接到电泳装置的负极和正极。使用 3.6%~3.7%(质量分数)的 HCl 溶液作为蚀刻溶液。在 7~8 V 的电压条件下获得多孔铝基板，蚀刻时间为 8~9 min。腐蚀完成后 50 °C 真空干燥箱中干燥 24 h，备用。

1.2.2 PDMS/ TiO_2 杂化悬浮溶液的制备 将 1 g PDMS 溶于 100 g THF 中，加入 1 mL HCl，持续搅拌 1 h；随后，在磁力搅拌下将 1 g TiO_2 加入 PDMS 溶液中磁力搅拌 24 h，以形成 PDMS/ TiO_2 悬浮液体。取部分悬浮液体，置于 50 °C 真空干燥箱中干燥 24 h，样品标记为样品 PDMS/ TiO_2 。

1.2.3 多孔铝基超疏水光催化表面的制备 将烘干好的多孔铝板浸入 PDMS/ TiO_2 悬浮液中 1 min 后取出，然后置于 50 °C 真空干燥箱中干燥 24 h，得到多孔铝板表面涂覆 PDMS/ TiO_2 涂层，涂层厚度为 0.51 mm，标记为样品 APT。

1.3 样品表征

采用 Fourier 变换红外光谱(FTIR, Perkin-Elmer 1000, 珀金埃尔默, 美国)分析测试样品组成，扫描范围 400~4 000 cm^{-1} ，仪器分辨率为 0.5 cm^{-1} ，扫描 32 次。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS EVO 18, 蔡司, 德国)分析样品的表面形貌，所有样品测试前喷金处理，喷金条件 30 mA，90 s。样品元素组成用 X 射线光电子能谱仪(XPS, VG ESCALAB 250Xi, 赛默飞, 美国)测定。采用比表面和孔隙分析仪(Belsorp-Max, 麦奇克拜尔, 日本)测定液氮温度下样品的 N_2 吸附-脱附等温线，用 BET 方法计算比表面积及孔体积、孔径大小。使用接触角测角仪(DSA25, KRÜSS GmbH, 德国)测试接触角(θ)，使用 2 μL 的水滴进行静态水接触角测试和 40 μL 的水滴进行动态测试来研究涂覆的超疏水光催化表面的润湿性，测试温度为 25 °C。为了测试

水接触角(θ_w)对紫外线照射的稳定性,通过紫外灯(波长 365 nm,辐射照度 413 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)照射样品,记录 θ_w 随紫外线照射时间的变化。

1.4 光催化及自清洁实验

采用刃天青染料分子测试样品 APT 光催化活性,为确保完全润湿,使用甲醇作为溶剂,用紫外光照射(波长 365 nm,辐射照度 413 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)。为了评价其实际户外应用潜力,采用太阳光照射。将样品在室外暴露于阳光下,直接用 R_z 的甲醇溶液充满,每 2 min 记录样品的照片,记录 8 min 为 1 个循环,重复测试 4 个循环并在每次测试后干燥样品。

自清洁实验中,在样品 APT 表面喷涂一层薄层亚甲基蓝甲醇溶液,放入 50 °C 烘箱烘 10 min 后取出,然后将试样置于波长为 365 nm,辐射照度为 413 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的紫外灯照射,每隔 3 h 取出,测试试样表面接触角以及拍照记录表面颜色变化。

将样品浸没于 7%(质量分数)油酸乙醇溶液中 10 s 后,将其提拉取出,置于 60 °C 烘箱烘 10 min 后取出,用油酸污染样品 APT 表面,测试样品在油酸污染后的接触角数值。此后将试样置于波长为 365 nm,强度为 413 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的紫外灯下照射,24 h 后取出测试其接触角数值。

2 结果与讨论

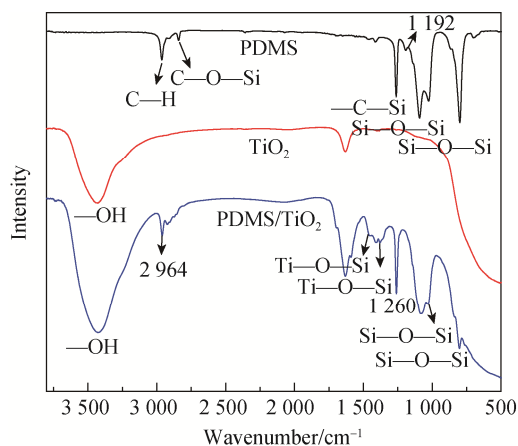
2.1 样品表征

为了考察 PDMS 和 TiO₂ 之间的相互作用力,采用红外光谱和 X 射线光电子能谱测试其性能。由图 1 可见,PDMS 的红外光谱中 2 959 cm^{-1} 对应为—CH₃ 中的 C—H 伸缩振动峰,1 027 cm^{-1} 和 805 cm^{-1} 对应为 Si—O—Si 键的伸缩振动,1 260 cm^{-1} 吸收峰对应

为—C—Si 键振动峰,而 2 844 cm^{-1} 处峰对应为封端基团(CH₃O)₃—Si—的 C—O—Si 键特征吸收峰。复合物中 PDMS/TiO₂ 2 844 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失,主要由于 PDMS 基团封端基团(CH₃O)₃—Si—水解产生(HO)₃—Si—基团。然而在 1 463 cm^{-1} 和 1 347 cm^{-1} 处产生的新峰,该峰为 Ti—OH 和(HO)₃—Si—之间的缩合反应形成的 Ti—O—Si 键的弯曲振动峰。除此之外,复合物中 PDMS/TiO₂ 中 Si—O—Si 的峰值也略微移动到 1 032 cm^{-1} 和 801 cm^{-1} 。TiO₂ 中,3 431 cm^{-1} 对应为—OH 的伸缩振动峰,而复合物 PDMS/TiO₂ 中,—OH 的特征吸收峰峰略微移至 3 424 cm^{-1} ,并且峰的强度增强,说明 PDMS 水解后产生的—OH 部分参与了缩合反应。

图 2 为 TiO₂ 和复合物 PDMS/TiO₂ 的 X 射线光电子能谱。如图 2a 所示,与 TiO₂ 相比,在 150.9 eV 以及 102.8 eV 处 PDMS/TiO₂ 出现了明显的 Si 2s 和 Si 2p 的峰,来自 PDMS 主链中的 Si。在 O 1s 光谱中,528.4 eV 对应为 TiO₂ 中的 O 1s(图 2b)。而复合物 PDMS/TiO₂ 中,该值从 528.4 eV 红移至更高结合能 529.8 eV。这种变化表明 TiO₂ 和 PDMS 之间发生了强烈的相互作用,这可能是由于 TiO₂ 表面羟基(—Ti—OH)与 PDMS 上—OH 发生了分子间缩合反应,形成共价键。Ti 2p 光谱中也观察到类似现象。在 457.1 eV 和 462.9 eV 处的峰属于 TiO₂ 的 Ti 2p 峰(图 2c)。复合物 PDMS/TiO₂ 中,两峰分别相应地红移动到 458.6 eV 和 464.2 eV。XPS 中 O 1s 和 Ti 2p 结合能的变化表明 TiO₂ 和 PDMS 之间发生缩合反应,XPS 测试结果与 FTIR 分析结果相一致。这些结果证明了纳米 TiO₂ 和 PDMS 之间有强共价键相互作用,该共价键有利于涂层的稳定。

材料的性质与其表面形貌和化学组成有关,在电蚀刻之后,铝板呈现出多孔结构,被腐蚀的铝板基底呈现错层片层结构而形成孔洞,铝板主要元素成分为铝和少量杂质(图 3a)。涂覆 PDMS/TiO₂ 涂层后,铝板基本形貌维持不变,仍然呈现多孔状态,孔尺寸为微米级,比较明显的是基底形貌发生变化,基底被涂层所覆盖,且覆盖均匀(图 3b)。多孔铝板表面涂覆 PDMS/TiO₂ 涂层的比表面积为 52.46 m^2/g 、平均孔径为 10.39 nm、孔体积为 0.004 cm^3/g 。从图 3b 元素分析可见,表面 Ti 元素和 Si 元素均明显增加,2 种元素分别来自 TiO₂ 和 PDMS。微孔尺寸的表面粗糙度和低表面能组分的 PDMS 为其超疏水性质提供了必要条件,表面 TiO₂ 的存在,说明有部分 TiO₂ 是裸露在外,在一定波长和能量光的作用下可以与空气中的 O₂ 或者 H₂O 反应生成氧化还原活性物种,为后续的光催化反应创造必要的条件。



PDMS: polydimethylsiloxane.

图 1 样品的红外光谱

Fig. 1 Fourier-transformed infrared spectra of samples

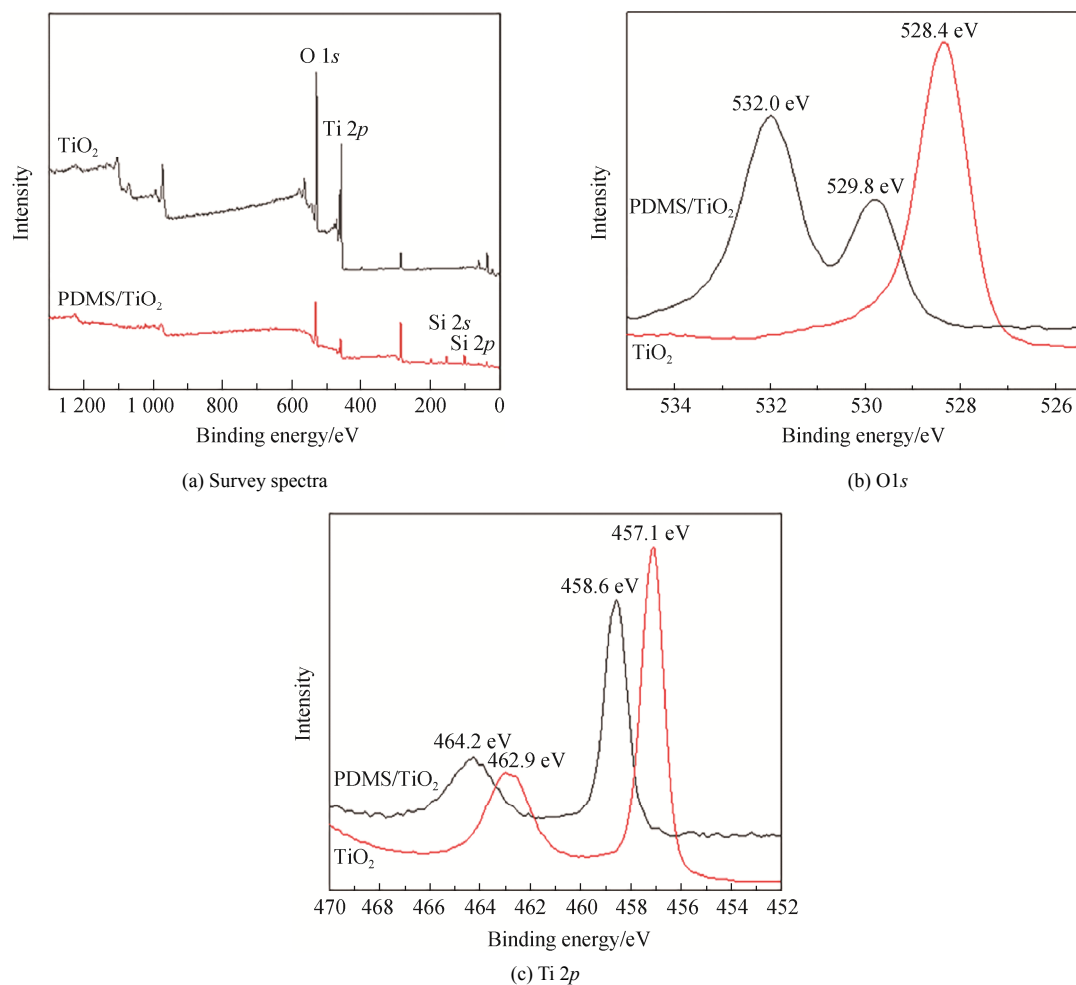


图2 样品的X射线光电子能谱

Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy of samples

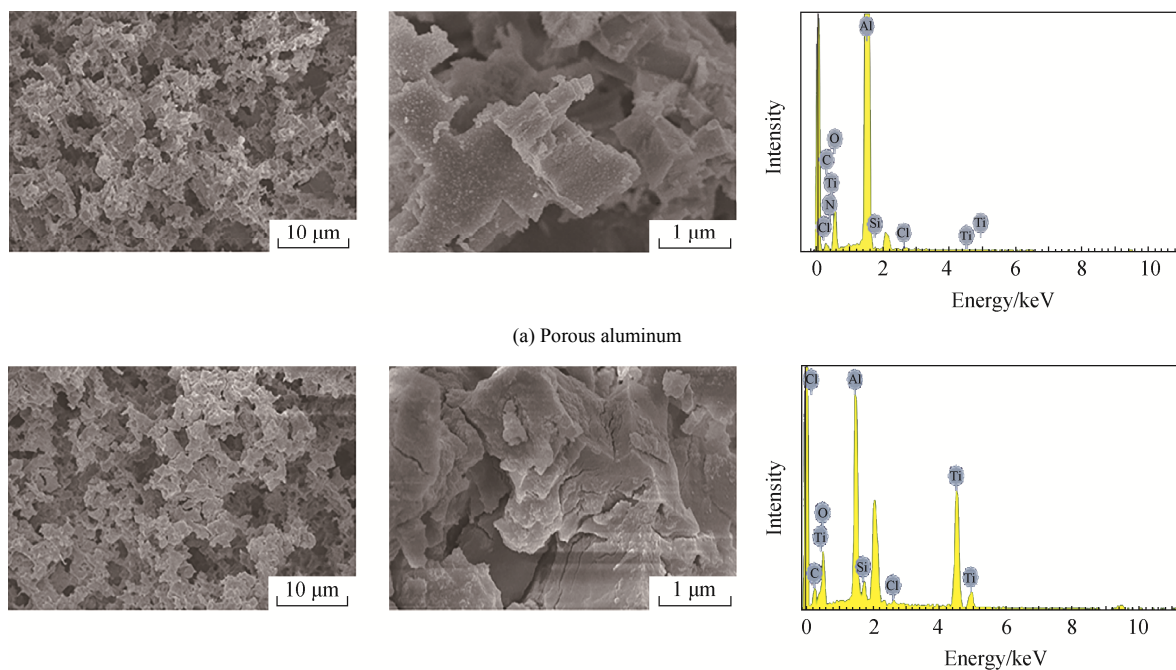


图3 样品的SEM照片及EDS元素分析

Fig. 3 SEM images and corresponding EDS elemental analysis of samples

2.2 PDMS/TiO₂ 超疏水光催化涂层超疏水及紫外光照稳定性

图 4a 和图 4b 分别记录了 APT 和多孔铝板表面接触角随紫外照射时间的变化。APT 的初始接触角为 161.6 (图 4a), 紫外光持续照射 24 h, 表面水接触角略微下降至 151.3, 但仍然为超疏水态。对于多孔铝板表面涂层(图 4b), 当水滴与表面接触时, 由于其表面为多孔形貌, 水滴瞬间渗透至基体内部, 接触角显示为 0。结果表明: 所制备的复合涂层具有

稳定的超疏水性能, 而普通多孔铝板为亲水性材料。形貌结构相同的基底上, 材料表面化学组成对材料表面的浸润性起重要作用; 在表面形貌存在微米级孔隙的情况下, 改变其表面化学成分可以使材料表面从超亲水(水分渗透内部)转变为超疏水。此外, TiO₂ 本身具有光诱导超亲水性, 在涂敷 PDMS/TiO₂ 复合涂层的多孔铝样品表面, 紫外光持续照射过程并未导致其润湿性发生变化, 反而显示出稳定的超疏水性质, 该性质有利于在自清洁过程中长期发挥作用。

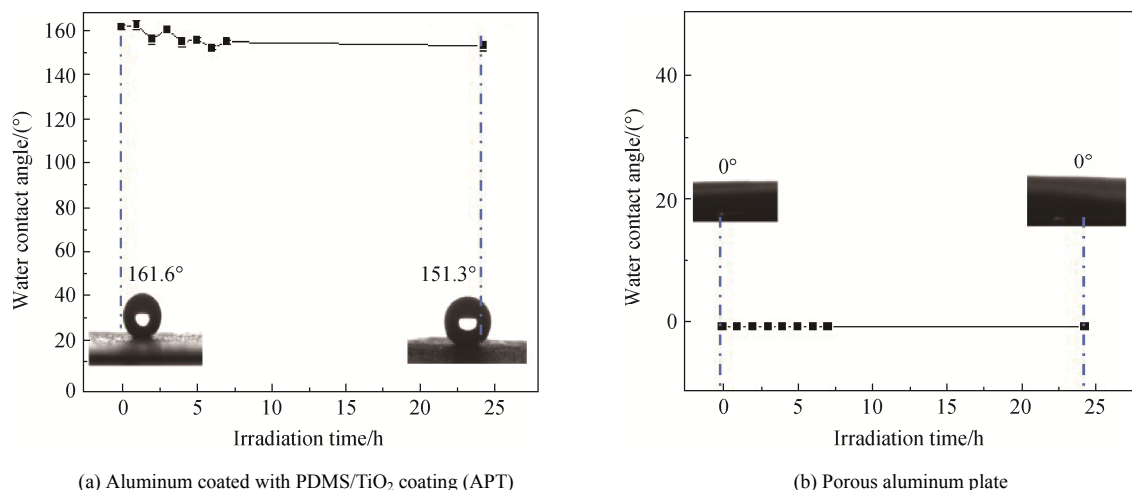


图 4 样品的表面超疏水性及光照稳定性
Fig. 4 Superhydrophobicity and ultraviolet stability of samples

2.3 PDMS/TiO₂ 超疏水光催化涂层光催化及可重复利用性

图 5a 为刃天青(Rz)及其还原形式试卤灵(Rf)的化学结构式。Rz 染料原本是蓝色的, 很容易被还原成粉红色的试卤灵(Rf), 在进一步的氧化过程中, Rf 继续发生氧化作用, 被降解成无机小分子, 发生

褪色现象, 在光催化反应过程中, 是一种良好的光催化指示剂^[19]。实验结果发现刃天青仅在紫外灯照射下, 几乎不发生降解。图 5b 为刃天青涂覆在 APT 上紫外光照射下的吸光度值。初始状态下, Rz 的最大吸收峰在 604 nm 处, 随着紫外光照射持续进行, 该吸收强度减弱, 并且渐渐趋于消失。相反的,

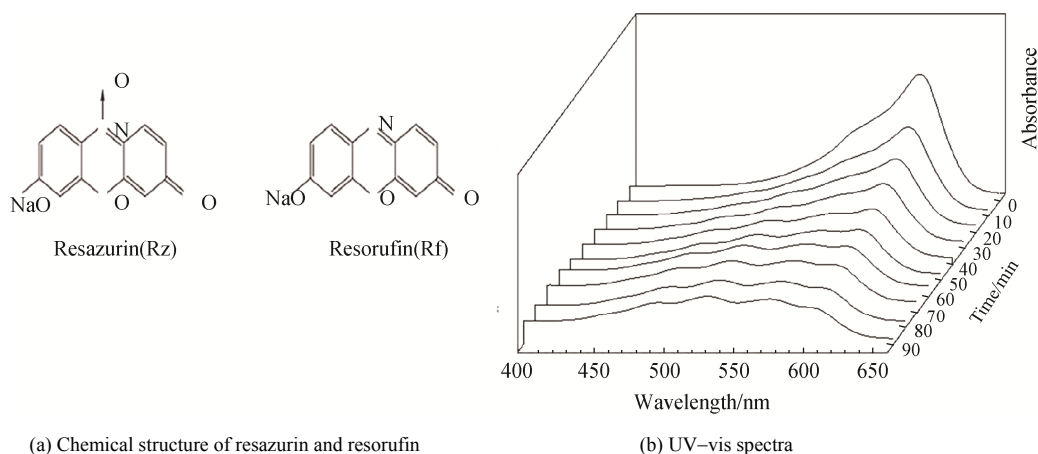


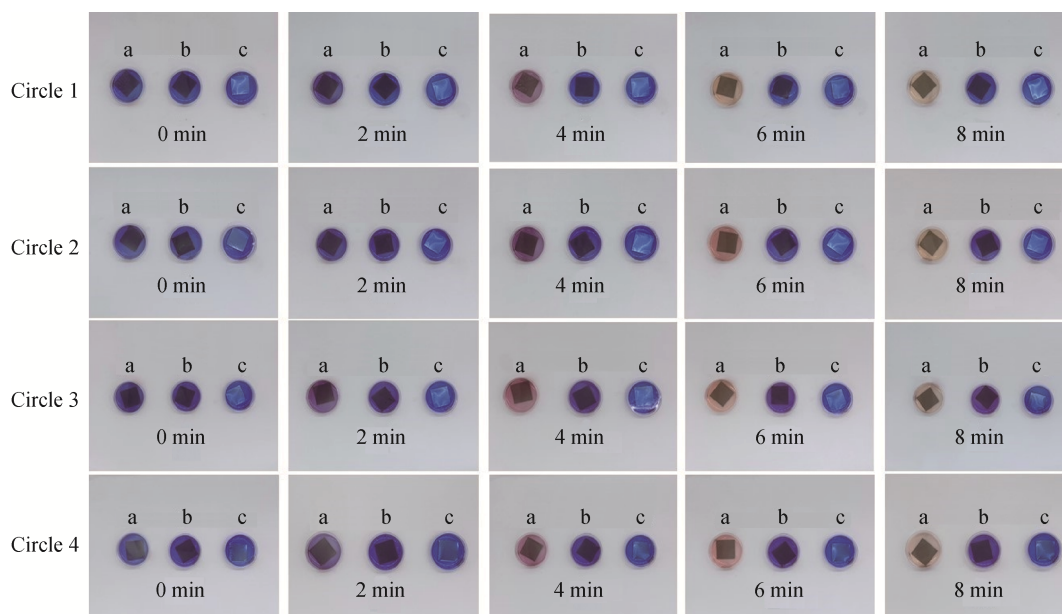
图 5 刃天青及试卤灵化学结构式及 APT 光催化降解刃天青紫外-可见光谱

Fig. 5 Chemical structure of resazurin (Rz) and resorufin and ultraviolet-visible (UV-vis) spectra for photocatalytic degradation of Rz by APT

573 nm 处的吸收峰慢慢增强, 该过程与光催化还原过程有关, 而不是通过光催化氧化机理实现。主要因为光生空穴与空气中的 O_2 、 H_2O 反应生成活性还原物种 $O_2^{\cdot-}$ 和 $HO_2^{\cdot}$, 此活性还原物种与 RZ 反应生成 Rf, 使染料变成粉红色; 此外, 光生电子与空气中的 O_2 和 H_2O 反应生成氧化活性物种会继续将染料分解, 染料在被逐渐降解过程中产生了明显的褪色变化^[5]。因此可以判断 APT 具有有效的光催化活性。

为了快速测试 APT 光催化可重复利用性及其

稳定性, 以评价其在实际户外应用中的潜力, 将样品直接暴露于阳光下进行 4 轮重复的光催化活性测试。由图 6 可见, 太阳光照射后涂覆在 APT 上的刃天青的表面颜色从蓝色变为粉红色, 直到几乎褪色(图 6a), 且经过 4 个循环使用后, 刃天青仍能从蓝色变为粉红色, 直到几乎褪色。然而从图 6b 和图 6c 可见, 电化学蚀刻和未经过蚀刻的铝基板的样品中, 均未发现褪色过程。因此褪色是基板上的 APT 具有很好的光催化活性, 并可以重复利用, 具有潜在的户外应用价值。



a is APT; b is etched aluminum substrate; c is pure aluminum substrate.

图 6 刃天青在阳光下 4 次重复测试的颜色变化

Fig. 6 Color changes of RZ under sunlight in 4 circles

2.4 PDMS/TiO₂ 超疏水光催化涂层自清洁

为了更直观表达涂层可以同时发挥光催化活性和保持超疏水性能, 即在沾污有机物的情况下, 依然可以同时发挥光催化活性和超疏水自清洁功能, 选用亚甲基蓝为目标污染物, 一般来说, 如果没有有机溶剂清洗, 材料表面沾染的染料很难被清洗。从图 7 可见, 紫外光照射前, 样品表面沾污亚甲基蓝后的水接触角为 153.9° , 为超疏水表面; 经过 3 h 紫外光照射后, 沾污区域亚甲基蓝基本消失, 表面水接触角依旧保持超疏水, 接触角为 153.5° 。用亚甲基蓝染料污染后, 仍然能保持表面超疏水性能的原因是, 亚甲基蓝为离子型有机物, 更易于吸附在涂层中露出的 TiO_2 的区域, 因此, PDMS 依然能发挥其低表面能组分的疏水作用, 在表面形貌为多孔的条件下, 使表面依然维持超疏水性。为了测试其自清洁循环使用性能和稳定性, 将同一样品进行了

3 次循环实验, 结果表明, 该表面依然表现出良好的光催化去除亚甲基蓝的能力, 同时始终保持超疏水性能, 因此, 所制备的超疏水光催化 APT 具有良好的自清洁效果。

此外, 通过测试油酸污染后以及紫外光照射后水接触角的变化来测试样品 APT 的超疏水功能的恢复能力, 如图 8a 所示。由图 8a 和图 8b 可见, 初始接触角为 161.6° , 油酸污染后, 接触角下降至 137.2° 。一般来说, 材料表面一旦被有机物污染后, 如果不使用有机溶剂清洗, 污染物将无法移除; 样品 APT 经过紫外光照射 24 h 后, 表面接触角回升至 142.1° 。主要因为 TiO_2 在光催化过程中生成氧化活性物种 $OH^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ 与油酸中的不饱和双键反应, 最终使油酸分解。为了测试样品 APT 的重复利用性以及超疏水恢复的稳定性, 将同一样品进行重复油酸污染实验。由图 8b 可见, 在重复测试的 3 个循环中,

紫外光照射 24 h 后接触角度均回升且大于 140°。该测试结果表明, 所制备的超疏水光催化 APT 涂层具有可恢复的超疏水性能。

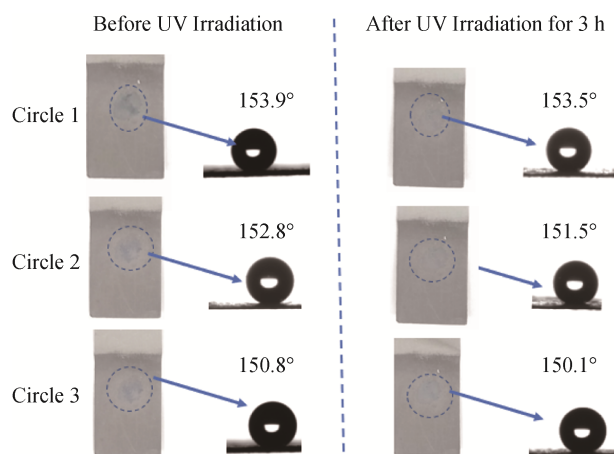
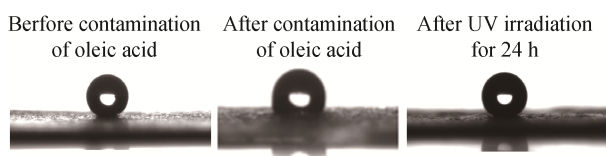
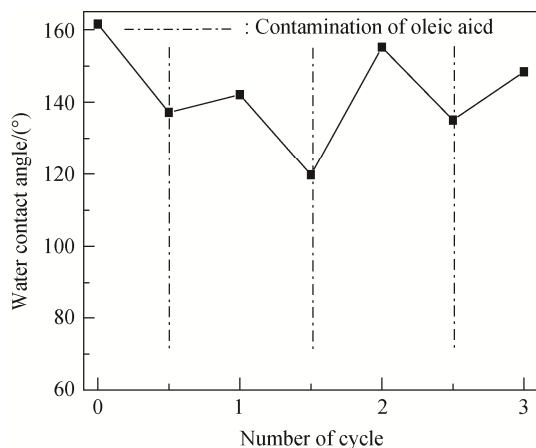


图 7 亚甲基蓝在样品 APT 上的去除试验

Fig. 7 Removal of methylene blue (MB) on APT sample surfaces



(a) Water contact angle of ATP before and after contamination of oleic acid



(b) Relationship between number of cycles of oleic acid contamination and water contact angle

图 8 油酸在样品 APT 上的去除实验

Fig. 8 Removal of oleic acid on APT sample surfaces

材料表面的超疏水自清洁性能与其滚动角相关, 当滚动角小于 10° 时, 水珠易于在其表面滚动, 在滚动过程中可将表面粉尘颗粒等污染物带走, 从而达到自清洁的目的。样品平台以 60 (°)/min 的速率逆时针方向转动, 当转动至 4.084 s 时, 50 μL 的水珠开始滚动滑落, 经过 0.119 s, 水珠完全滑出, 说明 APT 的滚动角约为 4°, 表明样品 APT 具有潜在

的自清洁性能。由图 9 可见, 在样品 APT 表面撒上一层亚甲基蓝染料污染物粉, 并将一滴水滴到样品表面, 该表面倾斜度约为 9°。当粉末遇到水滴时, 它们立即被水润湿, 水滴在滚落时吸收粉末。以上结果表明, 样品 APT 具有小于 10° 的滚动角, 该表面可以作为有效的超疏水自清洁材料, 利用水珠滚动过程去除表面上的污染物。

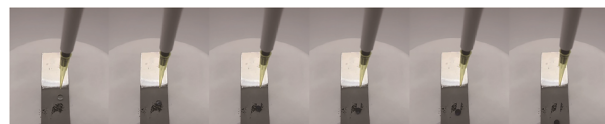


图 9 样品 APT 的超疏水自清洁性能

Fig. 9 Superhydrophobic self-cleaning test of APT sample

2.5 PDMS/TiO₂ 超疏水型光催化自清洁模型

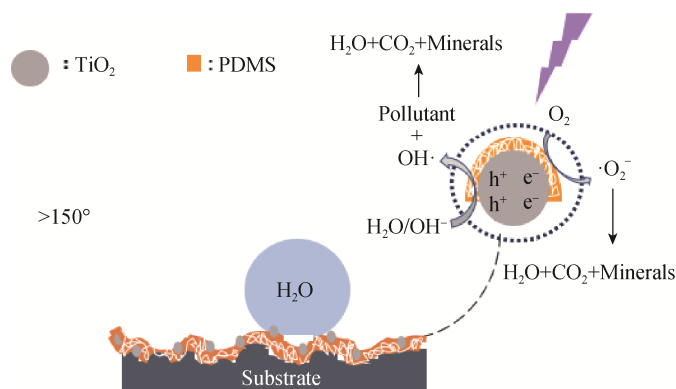
根据以上分析, 提出 PDMS/TiO₂ 超疏水光催化自清洁机理模型如图 10 所示, 开始时 TiO₂ 分散在 PDMS 基质中, 随着溶剂的挥发, 复合涂层逐渐成膜, 低表面能组分将会慢慢迁移至涂层表面, 使得大部分 PDMS 分子覆盖在 TiO₂ 上面, PDMS 端基上的—CH₃O 水解产生—OH, —OH 与 TiO₂ 界面发生缩合反应使复合涂层整体表面能降低, 由于表面的多孔粗糙结构, 同时复合材料整体具有较低的表面能, 样品 APT 表面呈现出超疏水性, 可以用 Cassie-Baxter 模型来表达:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1)$$

式中: θ^* 为材料的接触角; θ_1 和 θ_2 分别为液体在基底 1 和基底 2 上的表现接触角; f_1 和 f_2 为基底 1 和基底 2 的表现面积分数, 且 $f_1 + f_2 = 1$ 。式(1)可以应用在基底同时由固体及液体组成的表面。例如基底表面为多孔或者其它粗糙表面, 此时 f_2 则代表孔隙中空气的面积分数, 由于空气与水的接触角 θ_2 为 180°, 式(1)可以改写为:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 - (1 - f_1) \quad (2)$$

表面形貌以及组分都对材料表面的超疏水性能起到协同作用。原料中 PDMS 的端基—CH₃O 会水解产生—OH, 而—OH 是亲水的, 但是对于涂层整体而言, 由于基底的形貌辅助作用以及 PDMS/TiO₂ 相对较低的表面能, 材料表面整体呈现出超疏水的性质。此外, 文献报道在基于 TiO₂ 的超疏水光催化自清洁复合材料中, 由于 TiO₂ 的含量增加, TiO₂ 与空气接触的面积越大, 光催化活性越高^[20]。因此复合材料中, TiO₂ 裸露的区域, 将为光催化提供反应场所, 受一定波长的光激发后, 产生的氧化活性物种与吸附的有机小分子反应, 将有机物分解, 如图 10 所示。

图 10 PDMS/TiO₂ 超疏水光催化自清洁模型Fig. 10 Schematic diagram of the PDMS/TiO₂ superhydrophobic photocatalytic self-cleaning process

3 结论

采用快速电化学蚀刻法和溶液浸渍法,在多孔铝板上制备具有超疏水和光催化自清洁功能的 PDMS/TiO₂ 涂层。该涂层的静态接触角为 161.6°,滚动角小于 10°,在紫外持续照射 24 h,表面接触角仍然保持在 153.3°。PDMS/TiO₂ 涂层表面具有光催化活性,3 h 紫外光照射后,其表面污染的亚甲基蓝基本消失,同时表面仍保持超疏水性能。油酸污染实验表明 PDMS/TiO₂ 涂层初始水接触角为 161.6°,被油酸污染后,表面接触角度下降至 137.2°,经过紫外光 24 h 照射后,表面接触角度数回升至 142.1°,说明超疏水光催化 PDMS/TiO₂ 涂层具有超疏水可恢复性。

参考文献:

- [1] ZHOU P, LV J, XU H, et al. Functionalization of cotton fabric with bismuth oxyiodide nanosheets: Applications for photodegrading organic pollutants, UV shielding and self-cleaning[J]. Cellulose, 2019, 26(4): 2873–2884.
- [2] 李秀秀, 王红宁, 陈若愚. 基于气相法二氧化硅和聚二甲基硅氧烷构建超疏水自修复涂层[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2233–2241. LI Xiuxiu, WANG Hongyu, CHEN Ruoyu. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2233–2241.
- [3] YAO L S, COLIN R. CRICK, CLAIRE J. et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. Science, 2015, 347(6226): 1132–1135.
- [4] 宋月英, 雷西萍, 刘静, 等. 二氧化钛协同凹凸棒土构筑超疏水表面及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2242–2250. SONG Yueying, LEI Xiping, LIU Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2242–2250.
- [5] BANERJEE S, DIONYSIOU D D, PILLAI S C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis[J]. Appl Catal B: Environ, 2015, 176–177: 396–428.
- [6] LIU K, JIANG L. Bio-inspired self-cleaning surfaces[J]. Annual Rev Mater Res, 2012, 42(1): 231–263.
- [7] PENG S, MENG W, GUO J, et al. Photocatalytically stable superhydrophobic and translucent coatings generated from PDMS-Grafted-SiO₂/TiO₂@PDMS with multiple applications[J]. Langmuir,

2019, 35(7): 2760–2771.

- [8] YANG J, WANG G, WANG D, et al. A self-cleaning coating material of TiO₂ porous microspheres/cement composite with high-efficient photocatalytic depollution performance[J]. Mater Lett, 2017, 200: 1–5.
- [9] XI B, VERMA L K, LI J, et al. TiO₂ thin films prepared via adsorptive self-assembly for self-cleaning applications[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(2): 1093–1102.
- [10] YAMASHITA H, NAKAO H, TAKEUCHI M, et al. Coating of TiO₂ photocatalysts on super-hydrophobic porous teflon membrane by an ion assisted deposition method and their self-cleaning performance[J]. Nucl Instrum Meth A 2003, 206: 898–901.
- [11] WANG S, LIU K, YAO X, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications[J]. Chem Rev, 2015, 115(16): 8230–8293.
- [12] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, 125: 331–349.
- [13] QU Y, DUAN X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(7): 2568–2580.
- [14] WANG Y, HUANG Z, GURNEY R S, et al. Superhydrophobic and photocatalytic PDMS/TiO₂ coatings with environmental stability and multifunctionality[J]. Colloid Surfaces A, 2019, 561: 101–108.
- [15] JIANG C, LIU W, YANG M, et al. Robust multifunctional superhydrophobic fabric with UV induced reversible wettability, photocatalytic self-cleaning property, and oil–water separation via thiol-ene click chemistry[J]. App Surf Sci, 2019, 463: 34–44.
- [16] CRICK C R, BEAR J C, KAFIZAS A, et al. Superhydrophobic photocatalytic surfaces through direct incorporation of titania nanoparticles into a polymer matrix by aerosol assisted chemical vapor deposition[J]. Adv Mater, 2012, 24(26): 3505–3508.
- [17] KAMEGAWA T, SHIMIZU Y, YAMASHITA H. Superhydrophobic surfaces with photocatalytic self-cleaning properties by nanocomposite coating of TiO₂ and polytetrafluoroethylene[J]. Adv Mater, 2012, 24(27): 3697–3700.
- [18] SANGHYUK W N E, DORIS V, AND H B. Stable Hydrophobic metal-oxide photocatalysts via grafting polydimethylsiloxane brush[J]. Adv Mater, 2017, 29: 1604637–1604645.
- [19] MILLS A, WANG J, LEE S K, et al. An intelligence ink for photocatalytic films[J]. Chem Commun, 2005, 21(21): 2721–2723.
- [20] GHERARDI F, GOIDANICH S, TONIOLO L. Improvements in marble protection by means of innovative photocatalytic nanocomposites[J]. Prog Org Coat, 2018, 121: 13–22.