

喷涂法制备耐磨超疏水玻璃

王为政¹, 袁 坚^{1,2}, 李昌钦¹, 滕 飞¹

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 河北省沙河玻璃技术研究院, 河北 邢台 054000)

摘 要: 采用化学刻蚀法, 在钠钙硅玻璃表面进行化学刻蚀。以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体制备纳米二氧化硅颗粒, 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 控制其团聚度, 然后在化学刻蚀后的玻璃表面喷涂不同团聚度的纳米二氧化硅颗粒, 构建多级微纳结构, 进一步经全氟癸基三乙氧基硅烷 (PFTS) 修饰, 获得超疏水玻璃表面。利用扫描电子显微镜、接触角测量仪等测试方法对涂层的微观形貌、润湿性等进行了表征。结果表明: 所制备的玻璃表面具备牢固的超疏水特性, 经过 600 目砂纸循环摩擦 50 次后仍可保持水接触角为 $156.13^\circ \pm 2^\circ$ 。玻璃表面的超疏水性归因于低表面能物质 PFTS 和表面微纳结构的共同作用, 其较好的耐磨性归因于玻璃表面刚性的微米级粗糙结构与喷涂的纳米级 SiO_2 颗粒在玻璃表面堆积形成的结构相互交错, 构成了更为耐磨的微-纳结构。

关键词: 化学刻蚀; 超疏水; 纳米二氧化硅; 耐磨性; 喷涂法

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0929-08

网络出版时间: 2022-03-22



Wear Resistance of Superhydrophobic Glass by Spraying Method

WANG Weizheng¹, YUAN Jian^{1,2}, LI Changqin¹, TENG Fei¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Shahe Glass Technology Research Institute of Hebei Province, Xingtai 054000, Hebei, China)

Abstract: Chemical etching was used to etch the surface of soda lime silicate glass with TEOS as a precursor to prepare nano-silica particles and CTAB to control the degree of agglomeration, and then the chemically etched glass surface was sprayed with nano-silica particles with different agglomeration degrees to construct a multi-level micro-/nano-structure, which was further modified with PFTS to obtain a superhydrophobic glass surface. The micro-morphology and wettability of the coating were characterized by scanning element microscopy and contact angle measurement. The results show that the prepared glass surface has the superhydrophobic properties, and the water contact angle of $156.13^\circ \pm 2^\circ$ can still maintain after 50 cycles of rubbing with 600 grit sandpaper. The superhydrophobicity of the glass surface is attributed to a combined effect of the presence of low surface energy substance PFTS and the surface spherical structure, and its better wear resistance is since the rigid micron-scale rough structure of the glass surface and the structure formed by the sprayed nano-scale silica particles on the glass surface are interlaced, thus forming a more wear-resistant micro-/nano-structure.

Keywords: chemical etching; superhydrophobic; nano-silica; wear resistance; spraying method

超疏水表面是指水接触角大于 150° , 滚动角小于 10° 的表面^[1-4], 其自清洁、非润湿和防腐蚀等特点^[5-9]可广泛应用于油水分离^[10]、防污^[11]、防结冰^[12]、表面自清洁^[13]等领域。通常来讲理想固体表面的自由能越低, 液滴就越不容易在固体表面铺展,

能得到较大的本征接触角^[14-15]。常用的方法是在固体表面涂覆低表面能物质^[16-17], 如碳氢化合物和碳氟化合物。另一方面, 研究发现固体表面的微观结构也可以决定表面的超疏水性能^[18-19], 类似自然界的荷叶表面, 其良好的超疏水性源于表面特殊的多

收稿日期: 2021-11-24。 修订日期: 2021-12-23。

第一作者: 王为政(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 袁 坚(1964—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-24. Revised date: 2021-12-23.

First author: WANG Weizheng (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 1538211709@qq.com

Correspondent author: YUAN Jian (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: janyuan@whut.edu.cn

级微纳粗糙结构。

迄今为止,国内外学者通过大量的研究工作在玻璃表面获得了超疏水涂层^[20–22]。其中, Wu 等^[23]在玻璃表面直接沉积甲基硅氧烷形成微纳结构,该涂层虽然具有超疏水性但是耐磨性非常差,其耐磨次数不到 5 次。Guo 等^[24]将十七氟癸基三甲氧基硅烷与正硅酸乙酯的水解产物共缩聚,经干燥得到原位氟化改性的纳米 SiO₂ 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疏水涂层。经 50 圈砂纸摩擦循环测试后,水接触角仍能保持 155° 以上,但无法获得高透过率。Xiong 等^[25]通过调节碱性刻蚀液的温度和刻蚀时间,获得了分别具有超疏水性和高透光率的玻璃表面,但无法兼具超疏水性质和高透过率。Latthe 等^[26]以三甲氧基硅烷(TMES)作为前驱体,通过溶胶-凝胶法在玻璃基底上制备超疏水涂层,作者讨论了 TMES/TEOS 摩尔比从 0 增加到 1.1 对涂层透光率的影响。随着摩尔比的增加,涂层的疏水性增加,但可见光透过率从 88% 下降到 82%。因此,在光滑玻璃表面上保持较高透过率的同时制备超疏水表面涂层仍然比较困难,并且,由于不能有效解决涂层与玻璃基底之间的结合问题,因此涂层的耐磨性能通常较差,影响了超疏水玻璃表面的实际应用。

本工作以钠钙硅玻璃作为基底,用化学刻蚀法在玻璃表面制备出刚性的微米级粗糙结构,进一步用不同团聚度的纳米二氧化硅颗粒以喷涂成膜方式在玻璃表面堆积形成微纳多级结构,再以低表面能物质 1H、1H、2H、2H-全氟癸基三乙氧基硅烷修饰,获得超疏水涂层。研究上述新型微纳结构状态下的超疏水性、透过率和超疏水涂层的耐磨性能。

1 实验

1.1 原料

正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, A.R.)购自国药集团化学试剂有限公司,氟化铵(NH₄F, A.R.)、硫酸铵[(NH₄)₂SO₄, A.R.]、草酸(C₂H₂O₄•2H₂O, A.R.)、无水乙醇(C₂H₅OH, A.R.)、氨水(NH₃•H₂O, 25%)、正己烷(A.R.)购自天津市凯通化学试剂有限公司,1H、1H、2H、2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFTS, 96%)购自上海麦克林生化科技有限公司,玻璃(100.0 cm×100.0 cm×0.2 cm)购于河北安全玻璃厂,玻璃基本组分的质量分数为: SiO₂ 为 71%~76%、Na₂O 为 13%~14%、Al₂O₃ 为 0.01%~1.5%、K₂O 为 0.01%~0.5%、MgO 为 3%~4%。

1.2 样品制备

玻璃表面的化学刻蚀:将分析纯的 NH₄F、(NH₄)₂SO₄、C₂H₂O₄•2H₂O 用量按 10.0 g、2.5 g、9.5 g 混合,加入 95 mL 去离子水,放在恒温磁力搅拌器上充分搅拌后,在室温静置陈化 12 h,为避免刻蚀过程中玻璃摆放角度的影响,将玻璃水平放入 75 °C 的混合液中进行化学蚀刻 50 min。

不同团聚度的纳米二氧化硅颗粒的制备:将一定量的 CTAB 溶于 4 mL 氨水和 80 mL 乙醇的混合溶液中。用磁力搅拌器搅拌 5 min,直到 CTAB 完全溶解。另取 2 mL TEOS 溶于 80 mL 乙醇中。将 TEOS 与乙醇混合液迅速倒入 CTAB 混合液中,用磁力搅拌器混合均匀,在 40 °C 反应 12 h,磁力搅拌器转速为 600 r/min。反应结束后,将悬浮液放于温度为 80 °C 的干燥箱中烘干,得到不同团聚度的纳米二氧化硅颗粒,其中 CTAB 的质量分别为 0、0.05、0.15、0.25 g 和 0.35 g。对应的 5 种纳米二氧化硅颗粒分别记为 P0、P1、P2、P3 和 P4。

超疏水涂层的制备:分别取 P0、P1、P2、P3 和 P4 各 0.3 g,分别加入 35 mL 乙醇溶液中,放入超声分散仪器中超声 30 min。用喷笔将超声分散的纳米二氧化硅颗粒喷涂到经过刻蚀的玻璃表面上,喷涂距离为 10 cm。喷涂结束后,将玻璃片放入高温炉,在 550 °C 热处理 1 h,取出后自然冷却。然后将玻璃片放入质量浓度为 2% PFTS 的正己烷溶液中反应 1 min,自然风干 30 min,之后放入 420 °C 的高温炉中保温 3 min,取出冷却至室温。得到的涂层分别记为 F/P0, F/P1, F/P2, F/P3, F/P4。

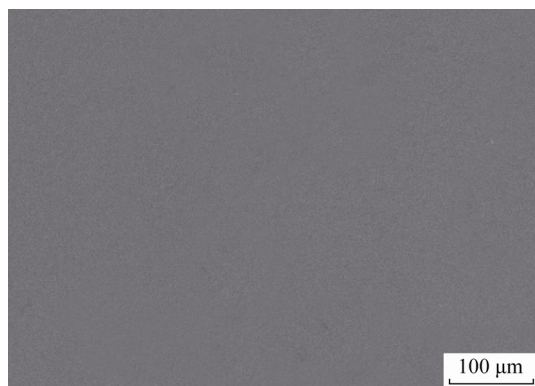
1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型)观察所制得样品的表面形貌。采用纳米粒径分析仪(Zetasizer Nano, 马尔文仪器公司)测定纳米 SiO₂ 颗粒的粒径。采用接触角测试仪(Theta Lite, Biolin Scientific 型)测定常温下水滴对涂层的接触角。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Lambda 750S 型)测定涂层的透过率。采用表面粗糙度仪测试玻璃刻蚀后的粗糙度。涂层的砂纸摩擦循环试验^[27]:将样品涂层面朝下置于砂纸表面,用双面胶将 100 g 砝码粘附在玻璃样品上表面,将载重的玻璃水平放置在 600 目砂纸上,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,分别测试涂层的水接触角。

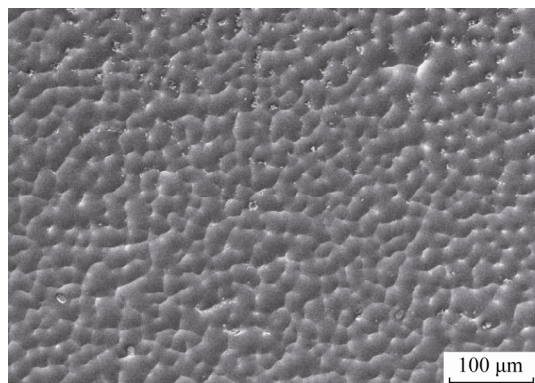
2 结果与讨论

2.1 玻璃刻蚀前后表面形貌及透过率的变化

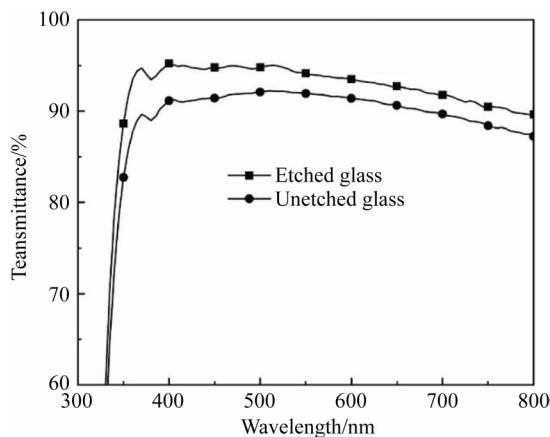
从图 1a 看出, 当玻璃未刻蚀前, 玻璃表面比较平整。经过刻蚀后表面变得粗糙(图 1b), 形成均匀的凹凸结构, 且凹凸结构的大小约为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$, 经表面粗糙度仪测得表面粗糙度为 $4.68\ \mu\text{m}$ 。



(a)



(b)



(c)

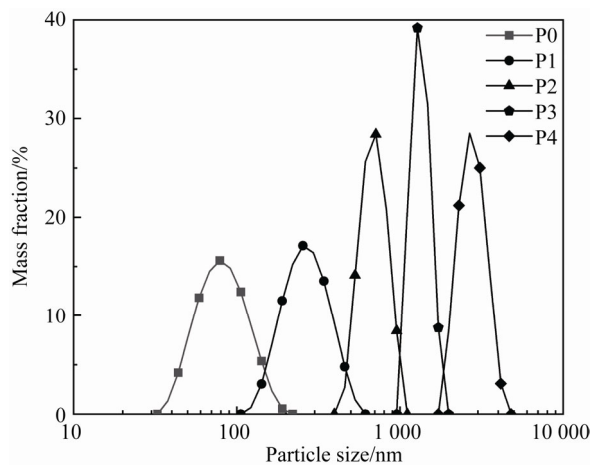
图 1 玻璃刻蚀前后的 SEM 照片和透过率曲线

Fig. 1 SEM images before and after glass etching and transmittance curves

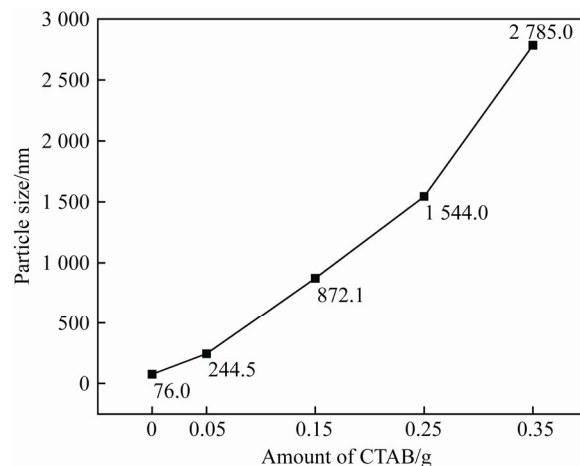
用紫外-可见分光光度计测量了玻璃在进行化学刻蚀前后的透过率(如图 1c 所示), 玻璃刻蚀前在可见光波段下($380\sim 780\ \text{nm}$)的平均透过率为 90.79% , 刻蚀后在可见光波段下的平均透过率为 94.07% 。玻璃在刻蚀后, 在可见光波段的平均透过率相比玻璃原片提升了 3.28% 。结合 SEM 照片及透过率数据分析可知, 玻璃经过化学刻蚀后表面呈现凹凸结构, 当受到光照时, 光被玻璃表面的这些结构捕捉, 而无法被反射出来导致了反射率的降低, 而光通过在玻璃凹凸结构之间的反射和折射, 最终透过玻璃, 从而提高了玻璃的透过率。

2.2 纳米二氧化硅颗粒的制备

用纳米粒径分析仪测定纳米 SiO_2 颗粒的粒径分布和平均粒径, 结果如图 2a 和图 2b 所示。样品 P0 不加入 CTAB 时, SiO_2 颗粒的粒径主要分布在 $32.7\sim 220.0\ \text{nm}$, 由图 2b 可见, 样品 P0 是分散性很



(a) Particle size distribution



(b) Average particle size

图 2 纳米 SiO_2 颗粒的粒径分布和平均粒径

Fig. 2 Particle size distribution and average particle size of nano-silica particles

好的 SiO_2 小颗粒, 其平均粒径为 76 nm。样品 P1 加入的 CTAB 量为 0.05 g, SiO_2 颗粒的粒径主要分布在 106~615 nm, 颗粒的平均粒径为 244.5 nm, 颗粒之间开始了一定程度的团聚。样品 P2 加入的 CTAB 的量为 0.15 g, SiO_2 颗粒的粒径主要分布在 396~1 110 nm, 颗粒的平均粒径为 872.1 nm, 颗粒的团聚程度变大。样品 P3 加入的 CTAB 的量为 0.25 g, SiO_2 颗粒的粒径主要分布在 955~1 990 nm, 颗粒的平均粒径为 1 544 nm, 颗粒的团聚程度变得更大。样品 P4 加入的 CTAB 的量为 0.35 g, SiO_2 颗粒的粒径主要分布在 1 720~4 800 nm, 颗粒的平均粒径为 2 785 nm。综上所述, 在纳米 SiO_2 颗粒的制备过程中, CTAB 可有效控制纳米 SiO_2 颗粒的团聚度, 随着 CTAB 加入量的增加, 纳米 SiO_2 颗粒的粒径显著增加。

2.3 样品表面 SEM 分析

图 3 为涂层 F/P0-F/P4 表面的 SEM 照片。由

图 3 可见, 喷涂纳米 SiO_2 颗粒后, 玻璃表面被纳米 SiO_2 颗粒覆盖。随着 CTAB 加入量的增加, 表面纳米颗粒逐渐表现为团簇聚集, 当 CTAB 的加入量为 0.15 g 时, 从图 3c 可以看出此时的 F/P2 涂层已经形成致密的膜层, 该膜层是由许多紧密堆积的纳米球形颗粒组成。随着 CTAB 添加量的继续增加, 更大的分散团簇形成, 使膜层变得疏松。由此可知不同 CTAB 的添加量在一定程度上会影响涂层表面形貌的构成, 随着 CTAB 的添加量的增加, 纳米 SiO_2 颗粒在玻璃表面的分布也从稀疏趋向于密集, 然而过多过少的添加量都会造成其分布的不均匀性, 对其疏水能力造成影响。喷涂法制备涂层时, 悬浮液中的纳米 SiO_2 颗粒通过堆积的方法在玻璃基底上构建出微纳粗糙结构, 其涂层的最终形貌跟悬浮液中的纳米 SiO_2 颗粒的形貌及尺寸相关。

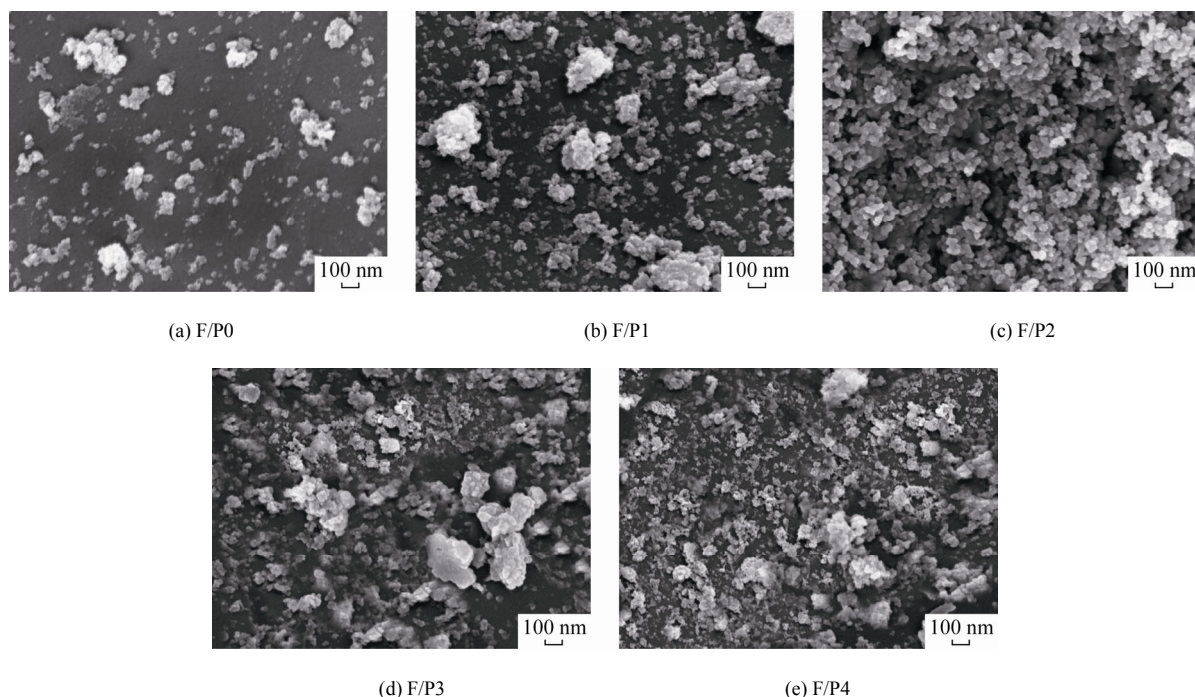


图 3 涂层 F/P0~F/P4 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of F/P0–F/P4 coating

2.4 样品表面的透过率

在玻璃表面用喷涂成膜法制备超疏水涂层时, 由于纳米 SiO_2 颗粒在玻璃表面形成的微观结构的无规则和杂乱粗糙, 会造成对光的散射, 因而涂层的透过率通常较差。图 4a 为涂层 F/P0~F/P4 在玻璃上喷涂后的透过率曲线。它们在可见光波段下的平均透过率(图 4b)分别为 91.36%、86.47%、81.18%、86.39%、和 90.62%, 可见所制备的样品

保持了较高的可见光透过率。样品 P2 具有最低的透过率, 结合图 3c 可知这是因为样品 P2 的表面具有较高的致密度。同时, 样品 P0~P4 的透过率因纳米 SiO_2 颗粒的团聚度不同而不同, 这可归因于不同团聚度的纳米 SiO_2 颗粒在玻璃表面形成了不同的粗糙表面, 因对光的散射不同, 也预示着这些不同粗糙结构的表面对应不同的表面疏水特性。

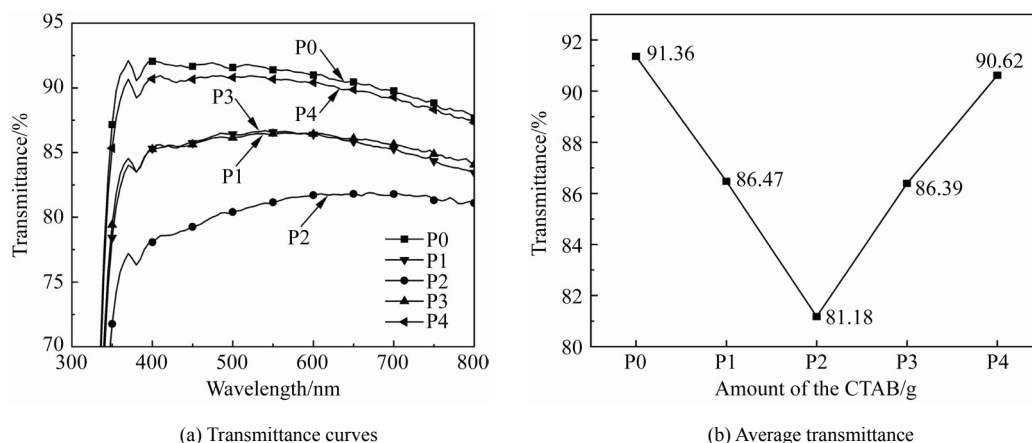


图 4 涂层 F/P0~F/P4 的透过率曲线和在可见光下的平均透过率

Fig. 4 Transmittance curves of F/P0~F/P4 coating and average transmittance under visible light

2.5 样品表面的润湿性分析

从图 5 可以看出, 刻蚀后的玻璃表面(图 5b), 水的接触角为 67.65° , 其疏水性优于光滑的玻璃表面(图 5a), 经氟化后的刻蚀玻璃表面(图 5c)接触角进一步增大, 接触角为 116.58° , 表明玻璃表面粗糙结构的建立及表面自由能的降低都是提高表面疏水

性的有效途径。在经过刻蚀的玻璃表面上喷涂不同团聚度的纳米 SiO_2 颗粒悬浮液及氟化处理后, 获得的涂层 F/P0~F/P4, 其对水的接触角大小有较大变化。随着 CTAB 量的增加, F/P0 到 F/P4 涂层接触角出现先增大后减小的现象, 在 F/P2 的接触角达到最大, 为 166.06° 。从涂层 F/P0 到涂层 F/P4, 对应

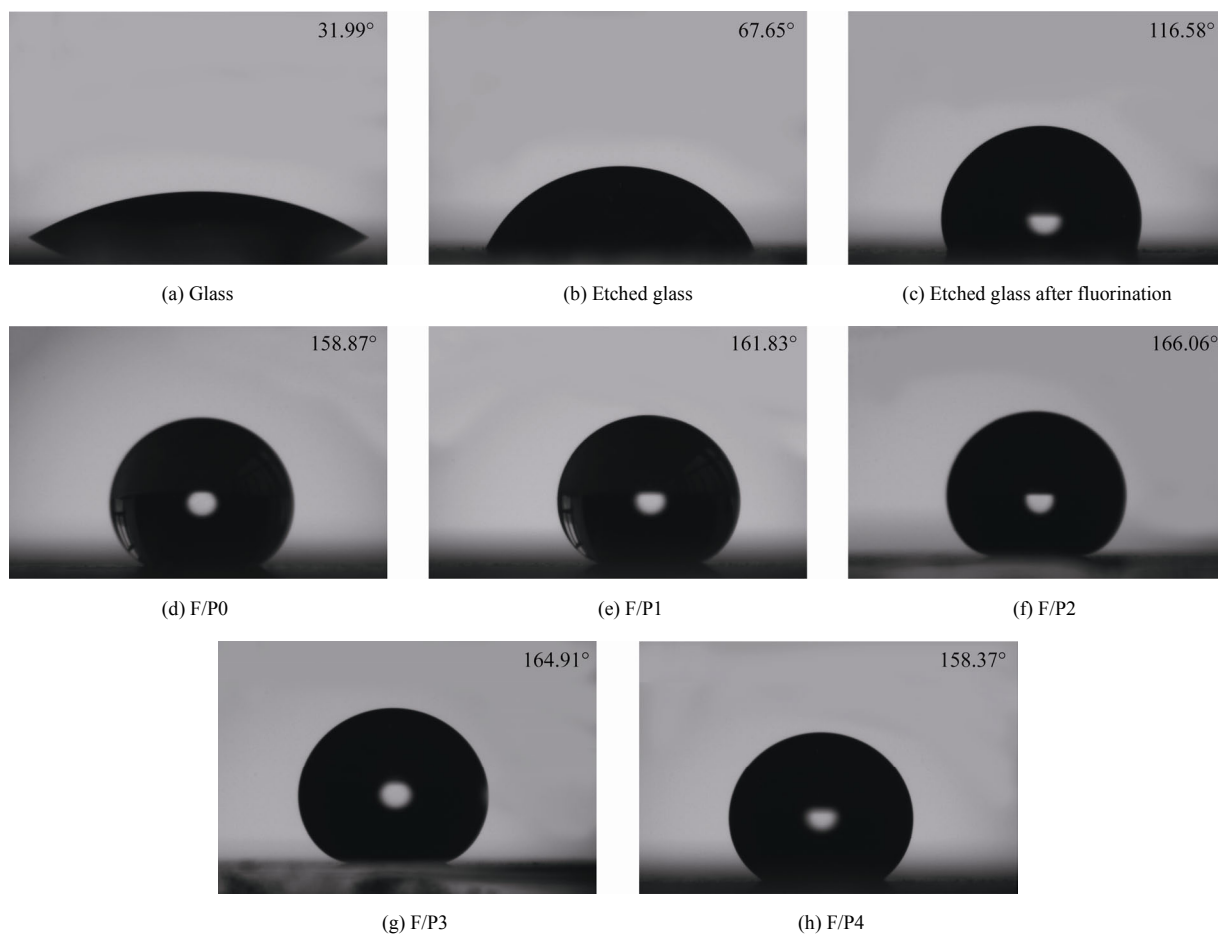


图 5 水滴在样品上的接触角

Fig. 5 Contact angles of the water droplet on the samples

的接触角皆高于 158° ，与氟化后的刻蚀玻璃(图 5c)相比，对应的接触角大小有大幅度提升，其超疏水能力的显著提高可归因于纳米 SiO_2 颗粒在玻璃表面堆积形成的微纳粗糙结构。Cassie-Baxter 模型^[28]很好地对这一现象作出了解释：涂层 F/P0 到 F/P4 表面的微纳粗糙结构，当水滴与其接触时由于表面的粗糙结构内有空气，水无法渗透到内部，因此会在表面凹陷处形成一个“空气垫”，当微纳粗糙结构在表面所占的面积百分比越大，表面所体现出来的疏水能力就越强。因此涂层 F/P2 所形成的微纳粗糙结构最有利于超疏水表面的构建。

对于不同团聚度的纳米 SiO_2 颗粒喷涂后形成的表面，其原理图如图 6 所示，第 1 种情形是颗粒尺寸较小，颗粒的分散性很好，喷涂形成的涂层可以形成一定的粗糙度，但整体上颗粒的堆积较为分散，使得形成的涂层凹凸结构较小，表面较为平整，PFTS 处理后得到的涂层能够超疏水，对应涂层 F/P0、F/P1；第 2 种情形是颗粒尺寸也比较小，涂层表面颗粒排列趋于紧密，整体呈现出连续多孔的网状结构，纳米 SiO_2 颗粒能够更加均匀的分布在玻璃表面微米级的粗糙结构表面，同时还在表面形成了更多的纳米级凸起与孔隙凹槽，疏水效果很好，对应涂层 F/P2；第 3 种情形是颗粒尺寸比较大，许多 SiO_2 颗粒团聚在一起形成更大的颗粒，此时涂层将主要由大颗粒堆积而成，表面颗粒呈现出不均匀

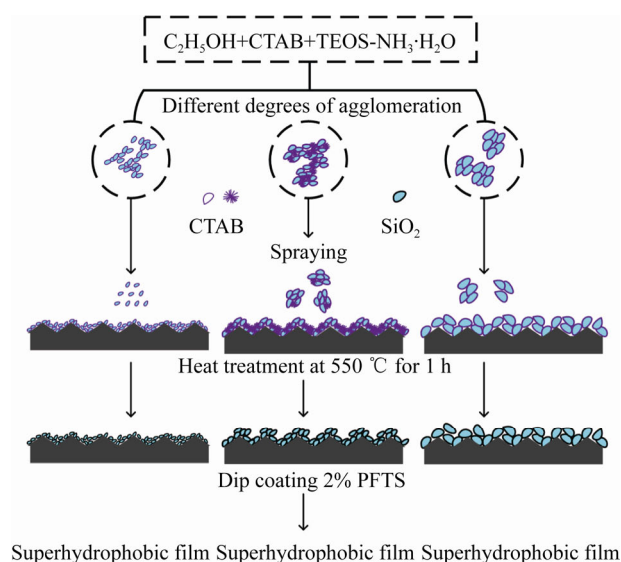


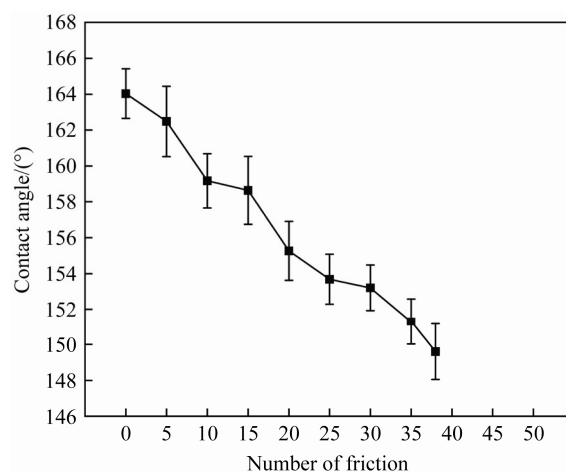
图 6 喷涂不同团聚度的纳米二氧化硅颗粒制备超疏水涂层的原理图

Fig. 6 Schematic diagram of preparing super-hydrophobic coating by spraying nano-silica particles with different agglomeration degrees

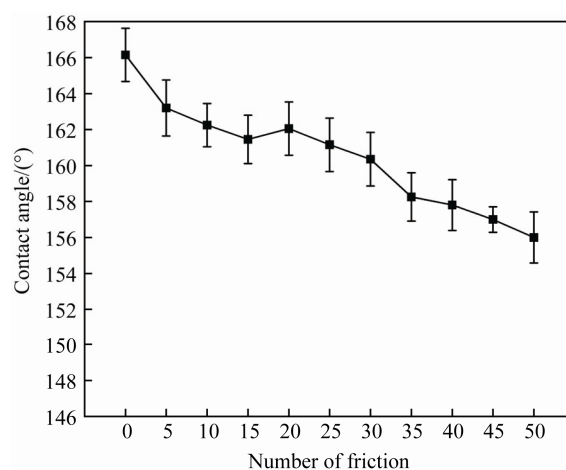
的分布规律，部分凸起处的面积增大，而孔隙凹槽数量减少，导致涂层表面整体的粗糙程度下降，涂层因为纳米尺寸结构的减少而使得涂层超疏水性能降低，对应涂层 F/P3、F/P4。

2.6 涂层的耐磨性测试

以未经刻蚀的光滑玻璃表面进行同样的喷涂及氟化处理，作为 F/P2 的对比样，进行涂层的耐磨性测试。对样品负载 100 g 砝码，在 600 目砂纸上进行磨损，测试不同摩擦次数与水接触角的关系，结果如图 7a 和图 7b 所示。如图 7a 所示，未经刻蚀的涂层在 38 个摩擦循环周期后，水接触角就下降到 150° 以下，失去了超疏水性能；相应地，从图 7b 可以看出，F/P2 在没有磨损之前接触角为 $166.06^\circ \pm 2^\circ$ ，经过第 1 次摩擦后，接触角稍微下降为 $164.02^\circ \pm 2^\circ$ ，经过 50 次的砂纸摩擦循环试验后，水接触角虽然发



(a) After spraying P2 particles on glass after fluorination



(b) F/P2

图 7 涂层在砂纸上的摩擦次数与接触角的关系
Fig. 7 Relationship between the number of friction of the coating on the sandpaper and the contact angle

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,其耐磨效果显著提升。可以认为玻璃表面刚性的微米级粗糙结构与纳米级的 SiO_2 颗粒在玻璃表面堆积形成的结构相互交错,构成了更为耐磨的微纳结构^[29]。

图 8 为耐磨性测试后涂层 F/P2 的 SEM 照片。与图 3c 比较可以看出,耐磨性测试前涂层表面凹凸不平较粗糙,微纳尺寸球状颗粒形貌清晰;经摩擦循环 50 次后表面的粗糙结构部分破坏,凸起和凹陷的多层分级结构基本消失,但仍然保留了部分微纳粗糙结构,致使接触角还可以维持在 155° 以上。

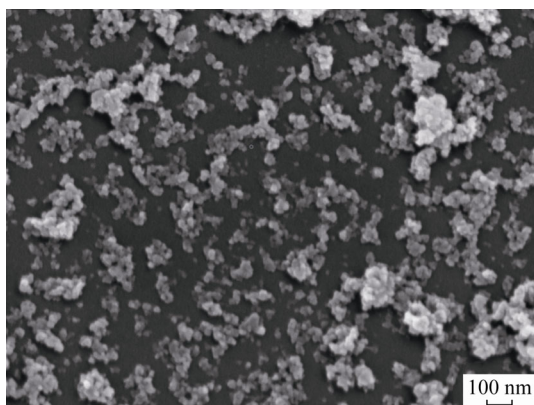


图 8 涂层 F/P2 经 50 次磨损后的 SEM 照片

Fig. 8 SEM image of F/P2 coating after 50 times abrasion

3 结论

1) 利用 NH_4F 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液对钠钙硅玻璃表面进行化学刻蚀,玻璃刻蚀前在可见光波段下的平均透过率为 90.79%,刻蚀后的平均透过率为 94.07%。玻璃经过刻蚀后,在可见光波段下的平均透过率提升了 3.28%。喷涂纳米 SiO_2 颗粒经 PFTS 修饰后其透过率仍可达到 81.18%,表现出良好的光学透过性能。

2) 通过控制加入的 CTAB 的量,制备了不同团聚度的纳米 SiO_2 颗粒悬浮液,用喷涂法在玻璃表面制得涂层,将涂层热处理以及 PFTS 氟化后,所有涂层对水的接触角均达到 $158^\circ \pm 2^\circ$ 以上,最大接触角达到 $166.02^\circ \pm 2^\circ$,接触角随着所喷涂纳米 SiO_2 颗粒的团聚度不同而变化,这归因于低表面能物质 PFTS 和纳米 SiO_2 颗粒在玻璃表面形成不同的微纳结构的共同作用。

3) 所制得的样品 F/P2 经 600 目砂纸 50 次摩擦循环测试后仍能保持超疏水性,水接触角仍能保持 155° 以上,达到了优异的耐磨性能,这归因于玻璃

表面刚性的微米级粗糙结构与喷涂的纳米级 SiO_2 颗粒在玻璃表面堆积形成的结构相互交错,构成了更为耐磨的微纳结构。

参考文献:

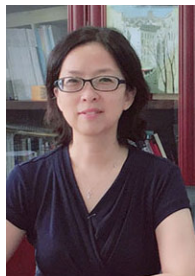
- [1] LU Z, XU L, HE Y, et al. One-step facile route to fabricate functionalized nano-silica and silicone sealant based transparent superhydrophobic coating[J]. Thin Solid Films, 2019, 692: 137560.
- [2] GAO X F, JIANG L. Water-repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, 432(7013): 10.1038/432036a.
- [3] OU J, HU W, LI C, et al. Tunable water adhesion on titanium oxide surfaces with different surface structures[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(11): 5737–5741.
- [4] CHOI B, LEE J, HAN H, et al. Highly conductive fiber with waterproof and self-cleaning properties for textile electronics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(42): 36094–36101.
- [5] SUN Y H, GUO Z G. Novel and cutting-edge applications for a solvent-responsive superoleophobic-superhydrophilic surface: water-infused omniphobic surface and separating organic liquid mixtures[J]. Chem Eng J, 2020, 381: 122629.
- [6] CAO P, LIU H, WU D Z, et al. Immobilization of laccase on phase-change microcapsules as self-thermoregulatory enzyme carrier for biocatalytic enhancement[J]. Chem Eng J, 2021, 405: 126695.
- [7] MA X, WU G, DAI F, et al. Chitosan/polydopamine layer by layer self-assembled silk fibroin nanofibers for biomedical applications[J]. Carbohydr Polym, 2021, 251: 117058.
- [8] QING W H, LI X H, WU Y F, et al. In situ silica growth for superhydrophilic-underwater superoleophobic Silica/PVA nanofibrous membrane for gravity-driven oil-in-water emulsion separation[J]. J Membr Sci, 2020, 612: 118476.
- [9] JIN H, TIAN X, IKKALA O, et al. Preservation of superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(3): 485–488.
- [10] LI H, LI N, ZHANG Y, et al. Anti-reflection OTS-treated SiO_2 thin films with super-hydrophobic property[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2017, 83(3): 518–526.
- [11] CHEN C, CHEN S, CHEN L, et al. Underoil superhydrophilic metal felt fabricated by modifying ultrathin fumed silica coatings for the separation of water-in-oil emulsions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(24): 27663–27671.
- [12] PAN Y, LIU L, ZHANG Z, et al. Surfaces with controllable super-wettability and applications for smart oil-water separation[J]. Chem Eng J, 2019, 378: 122178.
- [13] GANESH V A, RAUT H K, NAIR A S, et al. A review on self-cleaning coatings[J]. J Mater Chem, 2011, 21(41): 16304–16322.
- [14] SCHELLENBERGER F, ENCINAS N, VOLLMER D, et al. How water advances on superhydrophobic surfaces[J]. Phys Rev Lett, 2016, 116(9): 096101.
- [15] DARMANIN T, DE GIVENCHY E T, AMIGONI S, et al. Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes[J]. Adv Mater, 2013, 25(10): 1378–1394.
- [16] WANG H, ZHAO J, ZHU Y, et al. The fabrication, nano/micro-structure, heat- and wear-resistance of the superhydrophobic PPS/PTFE composite coatings[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 402: 253–258.
- [17] SHAFIEI M, ALPAS A T. Nanocrystalline nickel films with lotus leaf

- texture for superhydrophobic and low friction surfaces[J]. Appl Surf Sci, 2009, 256(3): 710–719.
- [18] LI J, KANG R, TANG X, et al. Superhydrophobic meshes that can repel hot water and strong corrosive liquids used for efficient gravity-driven oil/water separation[J]. Nanoscale, 2016, 8(14): 7638–7645.
- [19] ZHAO H, LAW K-Y. Super toner and ink repellent superoleophobic surface[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(8): 4288–4295.
- [20] DU X, HE J. Structurally colored surfaces with antireflective, self-cleaning, and antifogging properties[J]. J Colloid Interface Sci, 2012, 381: 189–197.
- [21] JIANG C, ZHANG Y, WANG Q, et al. Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129(5): 2959–2965.
- [22] XIANG T, ZHANG M, LI C, et al. A facile method for fabrication of superhydrophobic surface with controllable water adhesion and its applications[J]. J Alloys Compd, 2017, 704: 170–179.
- [23] WU Y Y, BEKKE M, INOUE Y, et al. Mechanical durability of ultra-water-repellent thin film by microwave plasma-enhanced CVD[J]. Thin Solid Films, 2004, 457(1): 122–127.
- [24] GUO X J, ZHANG Y, CHENG X. *In-situ* fluorinating silica nanoparticles for superamphiphobic coating preparation[J]. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 128–134.
- [25] XIONG J, DAS S N, KAR J P, et al. A multifunctional nanoporous layer created on glass through a simple alkali corrosion process[J]. J Mater Chem, 2010, 20(45): 10246–10252.
- [26] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, et al. Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method[J]. Appl Surf Sci, 2009, 256(1): 217–222.
- [27] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. Science, 2015, 347(6226): 1132–1135.
- [28] ZHAO M R, ZHOU H Y, KANG W Q, et al. Comparison of preparation methods for superhydrophobic surfaces[J]. J Compos Mater, 2021, 38(2): 361–379.
- [29] KE Q, FU W, JIN H, et al. Fabrication of mechanically robust superhydrophobic surfaces based on silica micro-nanoparticles and polydimethylsiloxane[J]. Surf Coat Technol, 2011, 205(21/22): 4910–4914.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王为政，武汉理工大学材料科学与工程学院硕士研究生，研究方向为玻璃。



袁坚，工学博士，武汉理工大学绿色建材工程研究中心教授，研究方向为玻璃及特种玻璃、能源与环境催化材料。