

## 表面强化及功能化

## 玻璃表面二氧化硅基超疏水膜的研究进展

鲍田, 王东

(中建材蚌埠玻璃工业设计研究院有限公司 浮法玻璃新技术国家重点实验室,  
安徽 蚌埠 233018)

**摘 要:** 超疏水表面带来一些可贵的界面性质, 包括防结冰、防污染、防氧化等。对于工业产品中常用的玻璃等无机材料, 研究人员参照自然界超疏水物质的结构和成分, 借助含碳、氟等元素的物质, 通过各种方法, 合成具有微米-纳米二重粗糙结构和低表面能的有机-无机杂化涂层与基材结合, 从而制备超疏水表面。因玻璃表面亲水性的固有性质, 在平板显示、触摸屏、太阳能电池盖板、玻璃幕墙等领域, 解决既能满足光学性能指标, 又能实现疏水性和抗污染性的问题尤为重要。首先讨论了粗糙表面的固液复合接触和非复合接触两种理论模型, 进而阐述了超疏水玻璃的实现要素和基于二氧化硅的超疏水膜的制备方法。梳理了以溶胶-凝胶法为基础的玻璃表面二氧化硅基透明超疏水膜的制备技术进展, 根据涂膜次数、溶胶组成、膜层粗糙结构的实现方法等, 将现有制备技术分类、归纳为三种制备路线: 共前驱体合成改性二氧化硅溶胶制备单层超疏水膜, 表面改性法制备多层结构超疏水膜, 添加二氧化硅颗粒引入粗糙层法。指出了各种方法的超疏水原理、膜层特点, 分析了部分制备实例的疏水性、粗糙结构、光学透过率等性质的影响因素。对于溶胶-凝胶法制备的  $\text{SiO}_2$  基超疏水玻璃, 实现超疏水性的同时, 如何保持玻璃良好的透明性以及膜层的耐磨性、持久性, 是需要重点研究的方向。

**关键词:** 超疏水; 接触角; 玻璃; 二氧化硅; 溶胶-凝胶法; 透明

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0156-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.021

## Research Progress in Silica-based Superhydrophobic Thin Films on Glass

BAO Tian, WANG Dong

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Bengbu Design & Research Institute for  
Glass Industry, Bengbu 233018, China)

**ABSTRACT:** The superhydrophobic surface brings some valuable interface properties, including anti-icing, anti-pollution, anti-oxidation, etc. For inorganic materials such as glass commonly used in industrial products, with reference to the structure and composition of superhydrophobic substances in nature, the researchers have synthesized organic-inorganic hybrid coating with micron- nanometer double rough structure and low surface energy with materials containing elements such as carbon and fluorine by various methods and prepared the super-hydrophobic surface. Due to the inherent hydrophilicity of glass surface, it is particularly important to solve the problem of both meeting the optical performance index and achieving hydrophobicity and anti-pollution in the panel display, touch screen, solar battery cover, glass curtain wall and other areas. Two theoretical models of

收稿日期: 2019-02-16; 修订日期: 2019-05-26

Received: 2019-02-16; Revised: 2019-05-26

基金项目: 安徽省科技重大专项 (17030901085)

Fund: Major Science and Technology Projects in Anhui Province (17030901085)

作者简介: 鲍田 (1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为玻璃表面功能薄膜与涂层。邮箱: 5032269@qq.com

Biography: BAO Tian (1986—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: functional film and coating on glass surface. E-mail: 5032269@qq.com

solid-liquid composite contact and non-composite contact on rough surface were discussed firstly and then the implementation elements of superhydrophobic glass and the preparation methods of superhydrophobic film based on silica were described. For silica-based transparent superhydrophobic film on glass surface by sol-gel method, the development of preparation technology was reviewed. According to the number of coating times, sol composition, and the realization methods of the rough structures of the films, the existing preparation techniques were classified into three preparation routes, including synthesis of modified silica sol by co-precursor to deposit monolayer superhydrophobic film, surface modification method to prepare multilayer superhydrophobic film and method of adding silica particles to produce a coarse layer. Meanwhile, the principle of superhydrophobicity and the characteristics of the coatings by various methods were pointed out. For some examples, the factors influencing the properties of hydrophobicity, rough structure and optical transmittance were analyzed. For the  $\text{SiO}_2$  based superhydrophobic glass prepared by sol-gel method, how to maintain the good transparency of the glass, as well as the wear resistance and durability of the film layer is the focus of research in future.

**KEY WORDS:** superhydrophobic; contact angle; glass; silica; sol-gel; transparent

由于与水有限的接触面积,超疏水表面与水的化学反应和化学键结合受到抑制<sup>[1]</sup>,从而具有抗污染、自清洁、防积雪结冰<sup>[2]</sup>,防氧化、抗腐蚀<sup>[3]</sup>,减少疾病传播等一些可贵的界面性质,非常有潜力用于手机面板、汽车挡风玻璃、太阳能电池盖板<sup>[4]</sup>、卫星天线、建筑玻璃幕墙<sup>[5]</sup>等领域。

自然界中的荷叶等超疏水表面,其组成都是碳基物质。对于玻璃等无机材料,为了制备超疏水表面,目前的方法中均需借助含碳、氟等元素的物质与之结合,形成具有微米-纳米二级粗糙结构的有机-无机杂化涂层<sup>[6]</sup>。超疏水实现的方法很多,包括化学气相沉积法<sup>[7]</sup>、相分离法<sup>[8-9]</sup>、LBL 自组装法<sup>[10-13]</sup>、模板法<sup>[14-16]</sup>、刻蚀法<sup>[17-18]</sup>、等离子体法<sup>[19-21]</sup>、溶胶-凝胶法等。在这些技术中,溶胶-凝胶(sol-gel)法较其他方法简单高效,同时,它的显著优点在于可大面积涂膜,且被沉积物体表面形状不限,涂膜时间较短<sup>[22]</sup>。

$\text{SiO}_2$ 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, $\text{SiO}_2$ 既可以作为薄膜的主要成分,也可以作为填充剂以  $\text{SiO}_2$  颗粒状态存在,参与形成粗糙结构。本文归纳了玻璃表面  $\text{SiO}_2$  基超疏水膜以溶胶-凝胶法为基础的制备技术进展。

## 1 固液润湿模型和玻璃表面超疏水的实现方法

实现超疏水性需要满足两个标准<sup>[23]</sup>:高的水接触角(大于  $150^\circ$ )及低的滚动角(小于  $10^\circ$ )。光滑的表面最高接触角不超过  $125^\circ$ <sup>[24]</sup>,为了实现超疏水,研究者们从自然界中荷叶(超疏水)等物质表面结构得到启发,在材料表面制备微米级和纳米级不同尺度的复合粗糙结构,达到了高的接触角和低的接触角迟滞<sup>[25]</sup>。

超疏水是特定粗糙结构和低表面能物质综合作用的结果。在固体表面液体润湿模型中,分为非复合

接触的 Wenzel 模型和复合接触的 Cassie 模型(图 1)。

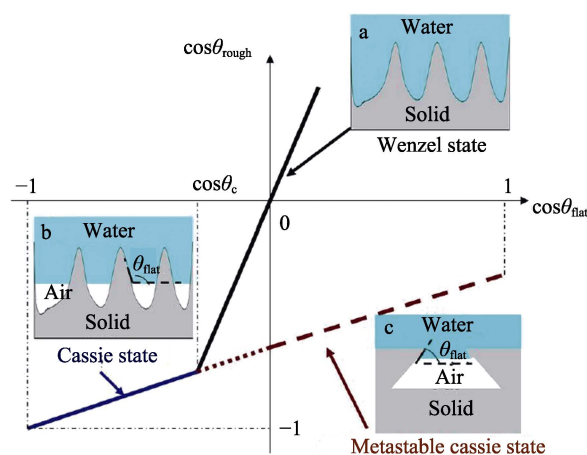


图 1  $\cos\theta_{\text{rough}}$  和  $\cos\theta_{\text{flat}}$  的关系曲线<sup>[26]</sup>  
Fig.1 Relation curve of  $\cos\theta_{\text{rough}}$  and  $\cos\theta_{\text{flat}}$ <sup>[26]</sup>

理想的光滑平面上润湿状态可用杨氏方程描述,对于实际中普遍的粗糙表面,需要 Wenzel 方程引入粗糙度因子  $r$  进行修正,如式(1):

$$\cos\theta_{\text{rough}} = r(\gamma_{\text{sv}} - \gamma_{\text{sl}})\gamma_{\text{lv}} = r \cos\theta_{\text{flat}} \quad (1)$$

式中,  $\theta_{\text{rough}}$  是表观接触角,  $\theta_{\text{flat}} \sqrt{a^2 + b^2}$  是光滑平面的本征接触角,  $\gamma_{\text{sv}}$ 、 $\gamma_{\text{sl}}$ 、 $\gamma_{\text{lv}}$  分别是固气、固液、液气界面的表面张力。然而如图 1 所示, Wenzel 态只适用于液滴在固体表面完全润湿的情况,随着粗糙度或者表面疏水性增加到一定程度(图 1 中  $\cos\theta_c$  位置),液滴不能完全进入到固体粗糙结构之间的空隙,部分空气滞留在接触界面的粗糙结构之中,呈现复合接触状态(Cassie 态)。此时应用 Cassie-Baxter 公式(式 2)描述其表观接触角:

$$\cos\theta_{\text{rough}} = f_s \cos\theta_s + f_v \cos\theta_v \quad (2)$$

式中,  $f_s$  与  $f_v$  分别是固体和固液间残留的空气与液体接触面积所占的比例,两者之和为 1,  $\theta_s$  与  $\theta_v$  分别是固体和空气与液体的本征接触角。进一步地,对于复合接触状态,还可用分形方程来描述粗糙因子

与接触角的关系, 此时 Cassie 方程可表示为式 (3):

$$\cos \theta_{\text{rough}} = f_s \left( \frac{L}{l} \right)^{D-2} \cos \theta_{\text{flat}} + f_s - 1 \quad (3)$$

式中,  $\left( \frac{L}{l} \right)^{D-2}$  为表面粗糙因子,  $L$  和  $l$  分别为分

形结构尺度上限和尺度下限,  $D$  是分形维数。由图 1 中描述 Cassie 态的线段延长出的虚线部分表示本征接触角小于  $\theta_c$  甚至小于  $90^\circ$  时存在的复合接触状态, 称为亚稳 Cassie 态。此状态的存在表明超疏水表面的本征接触角不一定大于  $90^\circ$  (自然界中荷叶表面蜡质层物质的本征接触角只有约  $74^\circ$ )。理论和实践证实, 在亲水物质的基础上制备超疏水表面也是可行的。

固体表面微结构的变化可以导致非复合与复合润湿态之间的转变<sup>[27]</sup>。这种转变是润湿系统总是趋向自由能较低和转变能垒较小的能量状态的结果。这种转变可以增大液滴表观接触角, 降低接触角滞后, 实现理想的超疏水性。

超疏水制备技术被广泛研究和讨论, 但是其中透明超疏水涂层的论述相对较少。根据表面粗糙度的观点, 超疏水性和透明性是相互竞争的性质。表面形貌不仅影响着疏水性, 还影响着材料表面的光散射<sup>[28]</sup>。粗糙度增加, 超疏水性增加, 光的透过率却可能减少。Akira 等<sup>[29]</sup>研究认为, 控制粗糙度使透明表层的粗糙

结构不大于 100 nm, 有利于两者性能同时实现。

洁净的玻璃表面是亲水的, 为了实现超疏水, 可以制备基于改性  $\text{SiO}_2$  溶胶的单层复合膜, 使之成为兼具低表面能和粗糙结构的超疏水表面; 或者制备多层膜, 首先获得粗糙表面 (对于  $\text{SiO}_2$  基超疏水膜, 为了实现合适的粗糙结构, 实现方法有造孔剂法<sup>[29]</sup>、水解缩聚法、模板法、添加  $\text{SiO}_2$  颗粒法等), 然后低表面能化。随着研究广度和深度的进展, 不同学者根据不同的制备原料和制膜工艺得出了各具特点的超疏水膜。后文侧重于归纳了以溶胶-凝胶法为基础的玻璃表面二氧化硅基透明超疏水膜的制备技术, 包括共前驱体合成改性  $\text{SiO}_2$  溶胶一步涂膜法、多层膜结构的表面改性法以及添加  $\text{SiO}_2$  颗粒引入粗糙结构制备超疏水膜的方法。

## 2 玻璃表面 $\text{SiO}_2$ 基超疏水膜的制备

### 2.1 共前驱体合成改性 $\text{SiO}_2$ 溶胶一步涂膜法

应用溶胶-凝胶技术, 以烷基或烷氧基硅烷为基础前驱体, 添加一定比例的可以修饰成膜物质表面结构和功能的共前驱体, 得到改性  $\text{SiO}_2$  溶胶, 涂覆在玻璃基底上, 经凝胶和热处理后得到具有一定粗糙结构的单层超疏水复合膜。一些典型实例在表 1 中列出。

表 1 共前驱体改性  $\text{SiO}_2$  溶胶制备超疏水膜实例  
Tab.1 Examples of superhydrophobic films made by co-precursor modified  $\text{SiO}_2$  sol<sup>a</sup>

Precursor	Co-precursor	Effect	Sources
Tetraethoxysilane (TEOS)	Hexamethyl-disilazane (HMDS)	HMDS: TEOS=0.5, CA=165°, R=0.37%	[28]
TEOS	HMDS	T=90.9%, CA=154.3°	[30]
TEOS	Methyltriethoxysilane (MTES)	MTES: TEOS=0.43, CA=160°, SA=3°; Pore size 250~300 nm	[31]
TEOS	Trimethylethoxysilane (TMES)	T=97.1%, CA=152°	[32]
Trimethylchlorosilane (TMCS)	Hydrofluosilicic acid (HFA)	TMCS: HFA=2.5:1, CA=156°	[33]
Methyltriethoxysilane (MTES)	Phenyltrimethoxysilane (Ph-TMS)	MTES: Ph-TMS=0.22, CA=164°, SA=4°	[34]
Tetramethoxysilane (TMOS)	Isobutyltrimethoxysilane (IBT-MOS)	TMOS: IBT-MOS=1:1, CA=165°~170°	[35]
Methyltrimethoxysilane (MTMS)	Polymethyl methacrylate (PMMA)	CA=(171±1)°	[36]
17fluoro-1,1,2,2-(tetrahydrodecyl) trimethoxy silane		CA=169°, SA=5°	[37]
Octadecyl trichlorosilane		Advancing CA=160°~170°, CA hysteresis <10°	[38]

Note: <sup>a</sup>CA, SA, R, T are the contact angle for water, the sliding angle, the reflectivity, and the transmittance, respectively

Xu 等<sup>[28]</sup>的方法中, 用碱催化四乙氧基硅烷 (TEOS) 水解得到的  $\text{SiO}_2$  胶体悬浮液与六甲基二硅氮烷 (HMDS) 合成甲基改性的  $\text{SiO}_2$  溶胶, 旋涂在光学玻璃上, 首次制备了具有减反性能的超疏水膜。样

品的平均粗糙度在 20 nm 以下, 在不需要氟硅烷的情况下获得了超疏水性, 这主要是由于 HMDS 对  $\text{SiO}_2$  胶粒表面的甲基改性效应导致了膜面自由能的降低。类似地, Wang<sup>[30]</sup>、Latthe<sup>[31]</sup>以及 Xu<sup>[32]</sup>等研究者均以

TEOS 为基础, 分别合成了不同共前驱体和反应条件下的改性  $\text{SiO}_2$  溶胶, 并制备了玻璃基底的透明超疏水薄膜。上述研究制备的超疏水膜形貌多为纳米多孔结构, 但是孔径大小和分布有所差别, 其中 Wang 等<sup>[30]</sup>制备的膜面含有 20~60 nm 的孔穴 (图 2a), 数量较少; 而 Latthe<sup>[31]</sup>改性  $\text{SiO}_2$  得到的薄膜样品多孔, 结构密布均匀, 孔径范围在 250~300 nm (图 2b)。

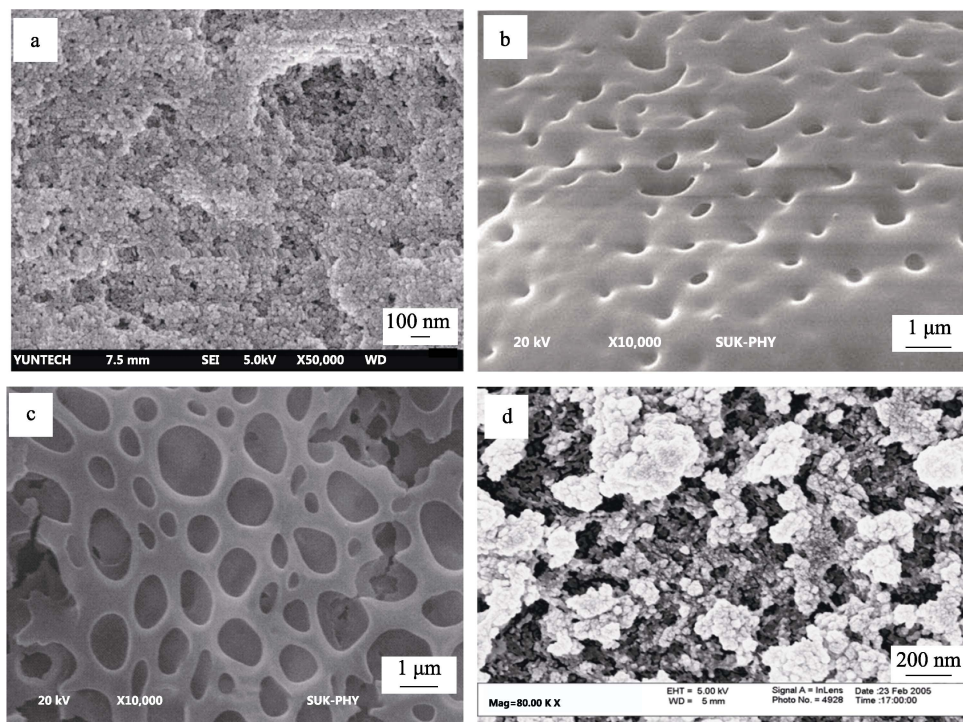


图 2 共前驱体合成改性  $\text{SiO}_2$  溶胶制备的超疏水膜扫描电镜图片<sup>[30-31,34-35]</sup>

Fig.2 SEM images of superhydrophobic films prepared by modified silica sol of co-precursor<sup>[30-31,34-35]</sup>

改性剂的含量影响着最终成膜的粗糙结构。Rao 等<sup>[34]</sup>以甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 作前驱体, 将不同比例的苯基三甲氧基硅烷 (Ph-TMS) 与前者混合搅拌, 提拉镀膜。研究发现, Ph-TMS 含量增加, 使越来越多的苯基吸附于由 MTES 前驱体生成的  $\text{SiO}_2$  团簇, 这导致团簇之间的交联, 引起膜厚和表面粗糙度增加, 进而导致水接触角随之增加。Ph-TMS 改性的  $\text{SiO}_2$  薄膜为分布有 200 nm 至 1.3  $\mu\text{m}$  不均匀孔径的多孔表面形貌 (图 2c), 这种多孔形貌, 使空气存在于孔隙中, 水滴容易从表面滚落。这表明水滴在 Ph-TMS 修饰的  $\text{SiO}_2$  薄膜表面的接触适用于 Cassie-Baxter 模型。

超疏水薄膜的热稳定性和耐紫外辐射性在实际应用中尤为重要。Xiu 等<sup>[35]</sup>以四甲氧基硅烷 (TMOS) 和异丁基三甲氧基硅烷 (IBTMOS) 作前驱体制备的  $\text{SiO}_2$  涂层厚度约 300 nm, 表面由于溶胶中溶剂的蒸发, 在亚微米孔穴网络周围包含 20~50 nm 的小球 (图 2d)。双尺度粗糙结构结合 IBTMOS 中的疏水性异丁基形成了超疏水薄膜表面。此  $\text{SiO}_2$  基超疏水膜耐紫外辐射性良好, 在超过 200  $^{\circ}\text{C}$  的热处理后, 接触角

$\text{SiO}_2$  溶胶的改性发生在其前驱体的水解-缩合反应中, 一种情况是  $-\text{CH}_3$  被  $-\text{CF}_3$  基团取代。赵高扬等<sup>[33]</sup>以三甲基氯硅烷、氢氟硅酸和水为前驱体, 在玻璃基片上, 用提拉法制备出一种含有一  $-\text{CF}_3$  强疏水性基团的氟硅烷薄膜。该薄膜具有高度交联的不规则球状表面结构, 大大减小了水滴与薄膜的接触面积, 增加了接触角。

出现热衰退, 原因在于有机成分的损失, 而表面粗糙度没有明显变化。在高温去除膜面有机成分后, 涂覆氟硅烷, 其超疏水性可以维持到 400  $^{\circ}\text{C}$ 。

除了小分子硅烷化合物, 聚合物也可用来作为  $\text{SiO}_2$  溶胶的疏水改性剂。Kavale 等<sup>[36]</sup>将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 加入以甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 为基础的  $\text{SiO}_2$  溶胶中, 经过浸渍、提拉, 玻璃基片表面发生聚合反应, 溶胶中 PMMA 的  $-\text{CH}_3$  基团取代经 MTMS 水解、缩合产生的硅氧链中的  $-\text{OH}$ , 并伴随  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的释放, 形成了具有纳米硅氧网络结构的超疏水凝胶膜。

此外, 不需要改性  $\text{SiO}_2$  溶胶, Liu 等<sup>[37]</sup>首次实现了只用氟烷基硅氧烷 (FAS) 一步法, 制备超疏水涂层。该方法中, 含有功能性甲氧基 (17 氟-1,1,2,2-四氢癸基) 的三甲氧基硅烷经过水解和缩聚反应, 形成氟碳网络结构溶胶。预处理的玻片经浸渍提拉镀膜, 得到超疏水膜层, 不足的是薄膜耐磨性差, 硬度低。类似地, Matin 等<sup>[38]</sup>用十八烷基三氯硅烷 (ODTS) 滴涂于羟基化的玻璃表面, 得到了超疏水自清洁表面, 膜面强度较大, 然而样品面积较小, 膜层不均匀,



透明性较差。

## 2.2 表面改性法制备多层结构超疏水膜

不同于上述用改性溶胶一步法制备超疏水膜层,在表面改性法中,通过分步制备超疏水表面。首先通过溶胶-凝胶工艺制备具有一定粗糙结构的  $\text{SiO}_2$  膜,

然后在其表面引入疏水基团。表面改性不仅包括改变膜层的表面能,也包括改造表面几何结构。采用此类方法制备超疏水膜的一些实验相关数据统计于表 2。

Rao 等<sup>[1]</sup>研究了三甲基氯硅烷(TMCS)对  $\text{SiO}_2$  膜的疏水改性,所得薄膜表面呈火山口状形貌(图 3a),孔尺寸范围为 2~5  $\mu\text{m}$ 。此外,该研究组分别采用

表 2 表面改性法制备超疏水膜实例

Tab.2 Examples of superhydrophobic films made by surface modification method<sup>a</sup>

Precursor	Surface modifier	Effect	Sources
MTMS	TMCS or HMDS	5% TMCS, CA=(166±2)°; 5% HMD-S, CA=(138±2)°	[1]
$\text{SiO}_2$ sol in methanol	Heptadecafluorodecyltrimethoxysilane	CA=150.4°; $T>90\%$	[29]
TEOS	Dimethylchlorosilane (DMCS) or trimethylchlorosilane (TMCS)	CA=146° or 162°; $T>80\%$	[39]
TEOS, methacryloxypropyltrimethoxysilane (M-PS) or Methyltriethoxysilane (MTES)	Chlorotrimethylsilane (CTMS) or Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyldimethylchlorosilane (TFCS)	For TFCS, CA=150°, CA hysteresis=50°; $T>90\%$ , $R<10\%$	[40]
MTES, Trimethylmethoxysilane (TMMS)	TMCS	CA=172°, SA=2°	[41]
Tetramethoxysilane (TMOS)	Hexamethyldisiloxane (HMDSO) or Hexamethyldisilazane (HMDS)	CA=122° or 165°	[42]
Methyltrichlorosilane (MTCS)	Ethanol (extraction agent)	CA=154°; $T(550\text{ nm})=99\%$	[43]
TEOS	17 fluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl triethoxy silane	CA=154°	[44]
TEOS	Perfluorooctyl trichlorosilane	CA≈170°, CA hysteresis=2°~3°; $T$ is comparable to glass substrate	[45]

Note: <sup>a</sup>CA, SA,  $R$ ,  $T$  are the contact angle for water, the sliding angle, the reflectivity, and the transmittance, respectively.

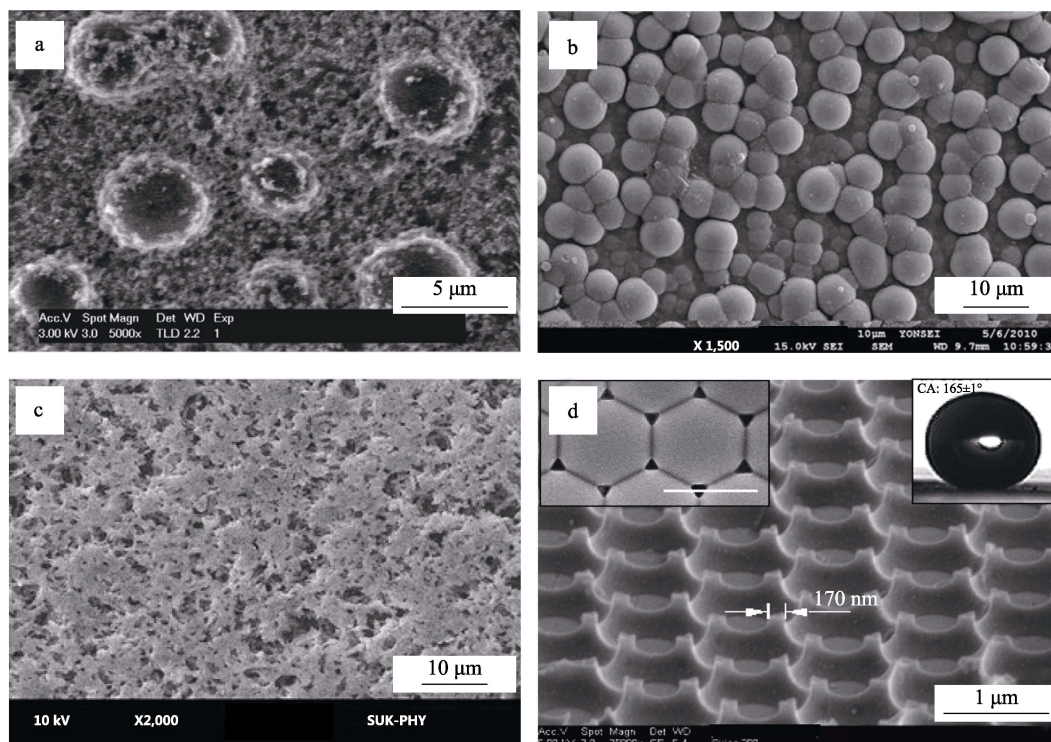


图 3 表面改性法制备的多层结构超疏水膜扫描电镜图片<sup>[1,41-42,44]</sup>

Fig.3 SEM images of superhydrophobic films with multiple layers made by surface modification method<sup>[1,41-42,44]</sup>

二甲基氯硅烷 (DMCS) 和 TMCS 对 SiO<sub>2</sub> 薄膜进行了表面改性的比较实验<sup>[39]</sup>, 结果显示, TMCS 改性的薄膜具有更高的接触角 (162°)。这是因为其表面更粗糙, 表面改性即 Si—CH<sub>3</sub> 替代了 Si—OH 的过程, 相比 TMCS, DMCS 不能全部覆盖并取代薄膜表面的羟基。

调控 sol-gel 过程的水解、缩聚反应, 可以获得不同胶体形态的溶胶。Shang 等<sup>[40]</sup>以四乙氧基硅烷为基础, 合成了线性聚合物、相互交联纳米团簇、球形纳米颗粒等 5 种不同内部结构形态的 SiO<sub>2</sub> 溶胶并涂膜, 通过分别采用氯化三甲基硅烷 (CTMS) 和十三氟-1,1,2,2-四氢辛基二甲基氯硅烷 (TFCS) 对上述膜层的表面改性实验, 发现: CTMS 难以在粗糙的 SiO<sub>2</sub> 膜面形成完整的单分子层吸附; 而 TFCS 的疏水改性效果相对较好, 接触角随着膜层粗糙度和实际表面积的增加而增大。但实验同时发现, 由于 TFCS 较长的烃链结构, 过大粗糙度的表面会阻碍 TFCS 在其上均匀完全地吸附。

如上所述, 疏水性与透明性往往是相互竞争的性质, 需要控制表面微纳结构的尺度, 防止过大的粗糙度引起光散射导致透射光强度的降低。Mahadik 等<sup>[41]</sup>发现, 调节表面硅烷化的时间, 也可以得到不同粗糙度的表面形貌。在氨水催化下, 以甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、三甲基甲氧基硅烷 (TMMS) 等反应制备的 SiO<sub>2</sub> 膜在表面改性剂三甲基氯硅烷中的沉积时间增大至 25 h 时, 会形成均匀的微米级尺寸的球形颗粒 (图 3b)。这种微米颗粒为 SiO<sub>2</sub> 薄膜的超疏水性提供了合适的表面粗糙度。Gurav 等<sup>[42]</sup>同样发现硅烷基化会有助于增加薄膜表面的粗糙度。六甲基二硅氮烷 (HMDS) 修饰的 SiO<sub>2</sub> 膜变为致密多孔表面结构 (图 3c), 而且随着前者体积分数的增加, SiO<sub>2</sub> 膜的粗糙度增加。这是由于 HMDS 体积分数的提高, 使得附着于 SiO<sub>2</sub> 表面的一 Si—(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团数量增多。

除了调控前驱体或者疏水剂, 在表面疏水化前, 薄膜粗糙结构还可以用造孔剂产生。Nakajima 等<sup>[29]</sup>

采用乙酰丙酮铝 (Al(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) 做造孔剂, 用 SiO<sub>2</sub> 作为成膜物质, 500 °C 烧结 20 s, 得到一定的粗糙表面后, 用氟硅烷涂覆改性, 制得超疏水膜。

利用萃取的方法可以改造表面, 获取多孔结构。Wong 等<sup>[43]</sup>首先用甲苯稀释的甲基三氯硅烷将预处理过的玻璃表面硅烷化, 然后用乙醇萃取改性表面结构, 得到超疏水的 Cassie-Baxter 态的表面, 而玻璃仍是光学透明的。UV-vis 吸收光谱表明光学透过率高达 99% (λ=550 nm), 优于未处理的载玻片 (93%)。

Li 等<sup>[44]</sup>采用了模板法获得粗糙结构 (图 3d)。在洁净玻璃基片上旋涂聚苯乙烯微球胶体晶体层, 滴加酸催化的 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 经过凝胶化、模板溶解等过程后, 浸没于氟硅烷溶液中表面处理, 干燥后得到超疏水膜。Xiu 等<sup>[45]</sup>采用共溶液体 (氯化胆碱和尿素) 作为模板剂, 用 sol-gel 工艺在载玻片上制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 萃取共溶液体后得到粗糙表面的薄膜, 经氟硅烷表面改性后实现超疏水。

2.3 添加 SiO<sub>2</sub> 颗粒引入粗糙结构的超疏水膜

在镀膜液中添加 SiO<sub>2</sub> 颗粒也是常用的制备超疏水膜的方法 (表 3)。纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒因易于团聚形成亚微米尺度的聚集体, 形成所谓类覆盆子状 (RB-like) 的颗粒, 具有二重粗糙结构, 非常适合作为镀膜液的填充剂, 引入粗糙结构, 制备超疏水表面。Liu 等<sup>[46]</sup>介绍了一种简单的制备 RB-like 颗粒的方法, 只需将氟硅烷在醇溶液中水解、缩聚为疏水性的 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 添加在 SiO<sub>2</sub> 溶胶中, 就可以制备超疏水膜, 省略了表面改性的步骤, 不足的是薄膜表面有较多微裂纹 (图 4a)。

Basu 等<sup>[47]</sup>比较了疏水改性的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分别分散在酸性催化的四乙氧基硅烷或甲基三乙氧基硅烷中制备的薄膜表面形貌, 前者具有微裂纹, 而后者没有, 且疏水性都随着 SiO<sub>2</sub> 的增加而增大。FSEM 显示, 表面具有微米-纳米二元结构, 微米尺度的凹凸结构上具有纳米小球凸起 (图 4b)。在该研究组的另

表 3 SiO<sub>2</sub> 颗粒作为填充剂的超疏水膜实例  
Tab.3 Examples of superhydrophobic films with SiO<sub>2</sub> particles as the filler<sup>a</sup>

Film former	Filler	Effect	Sources
TEOS	SiO <sub>2</sub> particles obtained by condensation of fluoroalkoxysilane (17FTMS)	CA=152°, SA=10°	[46]
TEOS or MTES	Amorphous HMDS-treated fumed silica with a surface area of 200 m <sup>2</sup> /g and an ultimate particle size of 0.02 micron	For MTES film former, CA=166°, SA<2°	[47]
Polydimethylsiloxane (PDMS)	SiO <sub>2</sub> nanoparticles dispersed in toluene with average particle size of 25~30 nm	CA=158°~160°	[48]
Epoxy resin acetone solution	SiO <sub>2</sub> with average particle size of 10~20 nm treated by coupling agent YDH-660	CA=168°, SA=11.8°; T=99%	[49]
1, 1, 1, 3, 5, 5-heptamethyl-3-[2-(trimethoxysilyl)ethyl]-trisiloxane(β-HP EOs), Trimethylchlorosilane (TMCS)	Nano SiO <sub>2</sub> particles modified by β-H-PEOs	CA=(156.7±1.1)°, CA hysteresis=(2.5±0.6)°	[50]

Note: <sup>a</sup>CA, SA, R, T are the contact angle for water, the sliding angle, the reflectivity, and the transmittance, respectively.

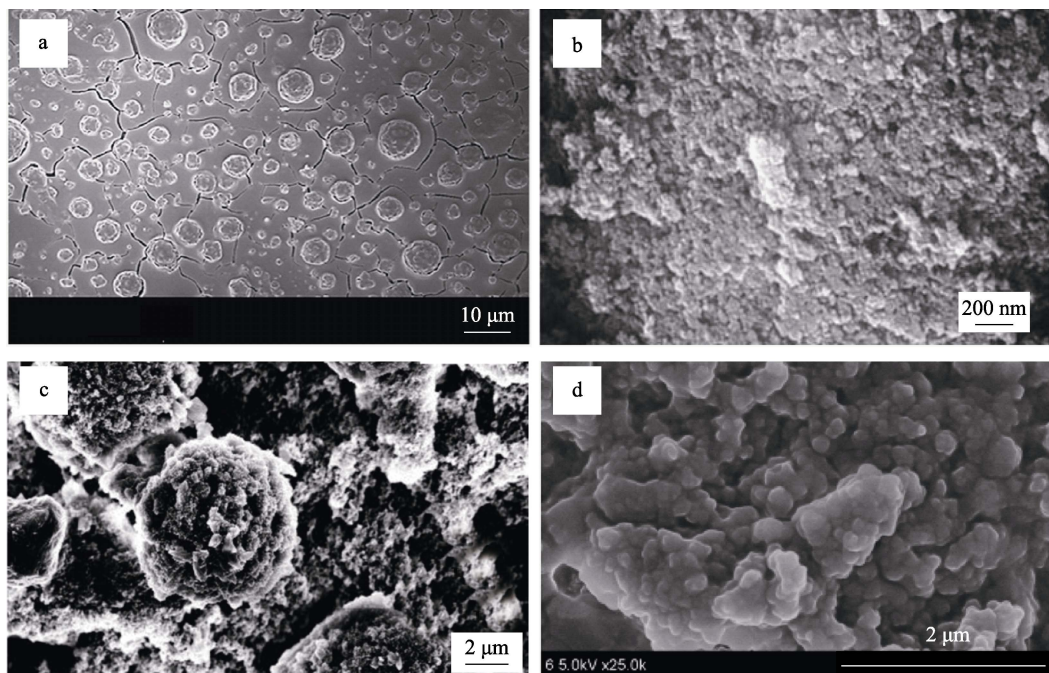


图4 添加 SiO<sub>2</sub> 颗粒引入粗糙层的超疏水膜扫描电镜图片<sup>[46-48,50]</sup>

Fig.4 SEM images of superhydrophobic films made by adding silica particles to produce a coarse layer<sup>[46-48,50]</sup>

一报道中, Basu 等<sup>[48]</sup>将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和甲苯分散的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒混合, 喷涂于玻璃表面, 然后再喷涂 2% 的氟硅烷溶液, 制备超疏水表面, 如图 4c 所示。图中可以明显看出团聚的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒形成了微米级的二级球形颗粒。遗憾的是, 该双层超疏水涂层厚度为 10~12 μm, 无法满足透明性的要求。

SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒本身具有亲水性, 在使用前进行表面疏水改性, 可以增加其与有机成分的结合力。汤继俊等<sup>[49]</sup>制备的自清洁涂层由环氧树脂层、纳米 SiO<sub>2</sub> 粗糙层以及表层的全氟烷基三乙氧基硅烷组成。SiO<sub>2</sub> 在使用前用硅烷偶联剂 YDH-660 进行表面改性, 使其间接参与环氧树脂开环固化。SiO<sub>2</sub> 表面剩余的羟基与氟硅烷接枝形成碳氟长链而呈现超疏水性, 因粗糙结构尺度小于可见光波长, 涂层的透光性没有因 SiO<sub>2</sub> 的浓度增加而明显降低。

Jiang 等<sup>[50]</sup>制备了填充 SiO<sub>2</sub> 的聚硅氧烷超疏水薄膜。在平均粒径约 10 nm 的 SiO<sub>2</sub> 溶胶中加入了一定量的硅氧烷 (β-HPEOs), 再滴加三甲基氯硅烷和水的混合液。β-HPEOs 中的疏水基团  $[(CH_3)_3SiO]_2CH_3Si-$  取代了 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的羟基, 降低了分散质的表面能, 并延缓了凝胶化过程, 形成约 200 nm 大小的改性 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 此改性颗粒进一步交联结合, 与聚硅氧烷共同形成微米-纳米薄膜结构 (图 4d)。其疏水性与热处理温度有密切的关系, 经过 400 °C 的热处理后, 薄膜的水接触角可由处理前的 143.7° 增加至约 156.7°。

### 3 结语

由于超疏水玻璃在平板显示、触摸屏、太阳电池

盖板、玻璃幕墙等领域的巨大应用价值, 近年来, 广大研究者对玻璃超疏水化进行了许多有益的理论和技术研究。本文综述了溶胶-凝胶法为基础的二氧化硅基超疏水玻璃的研究进展, 并将其大体归纳为共前驱体合成改性二氧化硅溶胶一步法制备复合超疏水膜、表面改性法制备多层结构超疏水膜、添加二氧化硅颗粒引入粗糙结构等三种方法。这三种方法相互联系, 在一种具体的制备实例中, 可能会相互结合这几种方法来共同实现。

要将超疏水表面推向实际应用, 必须解决制备工艺复杂和制备费用高昂这一瓶颈问题, 开发简单、经济、环境友好的制备方法。溶胶-凝胶法的成本低廉, 对基底属性要求不高, 并且可以快速大面积制备, 但是制备得到的表面结构的可控性比较差。对于玻璃应用领域, 溶胶-凝胶法制备的 SiO<sub>2</sub> 基超疏水薄膜, 在获取微米-纳米二重粗糙结构实现超疏水性的同时, 如何保持玻璃良好的透明性以及膜层的耐磨性、持久性, 是需要重点研究的方向。

### 参考文献:

- [1] RAO A V, LATTHE S S, NADARGI D Y, et al. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method[J]. Journal of colloid and interface science, 2009, 332(2): 484-490.
- [2] 吴亚平, 李辛庚, 米春旭, 等. 输电线路超疏水防覆冰涂层研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 51-59.  
WU Ya-ping, LI Xin-geng, MI Chun-xu, et al. Progress in



- superhydrophobic anti-icing coating for transmission line[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 51-59.
- [3] MOHAMED A M A, ABDULLAH A M, YOUNAN N A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review[J]. Arabian journal of chemistry, 2015, 8(6): 749-765.
- [4] MEHMOOD U, AL-SULAIMAN F A, YILBAS B S, et al. Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: A critical review[J]. Solar energy materials and solar cells, 2016, 157: 604-623.
- [5] CANNAVALE A, FIORITO F, MANCA M, et al. Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses[J]. Building and environment, 2010, 45(5): 1233-1243.
- [6] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. Advanced materials, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [7] LI S, LI H, WANG X, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J]. Journal of physical chemistry B, 2002, 106(36): 9274-9276.
- [8] AYTUG T, SIMPSON J T, LUPINI A R, et al. Optically transparent, mechanically durable, nanostructured superhydrophobic surfaces enabled by spinodally phase-separated glass thin films[J]. Nanotechnology, 2013, 24(31): 315602.
- [9] MENG J, LIN S, XIONG X. Preparation of breathable and superhydrophobic coating film via spray coating in combination with vapor-induced phase separation[J]. Progress in organic coatings, 2017, 107: 29-36.
- [10] BRAVO J, ZHAI L, WU Z, et al. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles[J]. Langmuir, 2007, 23(13): 7293-7298.
- [11] SHANG Q, ZHOU Y. Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging[J]. Ceramics international, 2016, 42(7): 8706-8712.
- [12] AMIGONI S, ELISABETH T D G, DUFAY M, et al. Covalent layer-by-layer assembled superhydrophobic organic-inorganic hybrid films[J]. Langmuir, 2009, 25(18): 11073-11077.
- [13] JINDASUWAN S, NIMITTRAKOOLCHAI O, SUJAR-IDWORAKUN P, et al. Surface characteristics of water-repellent polyelectrolyte multilayer films containing various silica contents[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 5001-5005.
- [14] DENG X, MAMMEN L, ZHAO Y, et al. Transparent, thermally stable and mechanically robust superhydrophobic surfaces made from porous silica capsules[J]. Advanced materials, 2011, 23(26): 2962-2965.
- [15] CHEN Y, ZHANG Y, SHI L, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging[J]. Applied physics letters, 2012, 101: 033701.
- [16] ZHANG L, XUE C, CAO M, et al. Highly transparent fluorine-free superhydrophobic silica nanotube coatings[J]. Chemical engineering journal, 2017, 320: 244-252.
- [17] AHSAN M S, DEWANDA F, LEE M S, et al. Formation of superhydrophobic soda-lime glass surface using femto-second laser pulses[J]. Applied surface science, 2013, 265: 784-789.
- [18] FARSHCHIAN B, GATABI J R, BERNICK S M, et al. Laser-induced superhydrophobic grid patterns on PDMS for droplet arrays formation[J]. Applied surface science, 2017, 396: 359-365.
- [19] JI Y, KIM S, KWON O P, et al. Easy fabrication of large-size superhydrophobic surfaces by atmospheric pressure plasma polymerization with non-polar aromatic hydrocarbon in an in-line process[J]. Applied surface science, 2009, 255(8): 4575-4578.
- [20] HAN D, MOON S Y. Development of superhydrophobic surface on glass substrate by multi-step atmospheric pressure plasma treatment[J]. Thin solid films, 2015, 587: 34-38.
- [21] KONTZIAMPASIS D, BOULOUSIS G, SMYRNAKIS A, et al. Biomimetic, antireflective, superhydrophobic and oleophobic PMMA and PMMA-coated glass surfaces fabricated by plasma processing[J]. Microelectronic engineering, 2014, 121: 33-38.
- [22] DHERE S L, LATTHE S S, KAPPENSTEIN C, et al. Transparent water repellent silica films by sol-gel process[J]. Applied surface science, 2010, 256(11): 3624-3629.
- [23] MARMUR A. The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability[J]. Langmuir, 2004, 20(9): 3517-3519.
- [24] KWOK D Y, NEUMANN A W. Contact angle measurement and contact angle interpretation[J]. Advances in colloid & interface science, 1999, 81(3): 167-249.
- [25] ONER D, MCCARTHY T J. Ultrahydrophobic surfaces: Effects of topography and length scales on wettability[J]. Langmuir, 2000, 16(20): 7777-7782.
- [26] CAO L. Superhydrophobic surface: Design, fabrication, and applications[D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2010.
- [27] 崔晓松, 姚希, 刘海华, 等. 超疏水表面微纳结构设计及制备及润湿行为调控(I)[J]. 中国材料进展, 2009, 28(12): 41-52.
- CUI Xiao-song, YAO Xi, LIU Hai-hua, et al. Superhydrophobic surfaces: Design and fabrication of micro/nano-microtextures and tuning of wetting behavior[J]. Materials China, 2009, 28(12): 41-52.



- [28] XU Y, FAN W H, LI Z H, et al. Antireflective silica thin films with super water repellence via a sol-gel process[J]. *Applied optics*, 2003, 42(1): 108-112.
- [29] NAKAJIMA A, FUJISHIMA A, HASHIMOTO K, et al. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate[J]. *Advanced materials*, 1999, 11(16): 1365-1368.
- [30] WANG S, LUO S. Fabrication of transparent superhydrophobic silica-based film on a glass substrate[J]. *Applied surface science*, 2012, 258(14): 5443-5450.
- [31] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, et al. Porous superhydrophobic silica films by sol-gel process[J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2010, 130(1-3): 115-121.
- [32] XU J, LIU Y, DU W, et al. Superhydrophobic silica antireflective coatings with high transmittance via one-step sol-gel process[J]. *Thin solid films*, 2017, 631: 193-199.
- [33] 赵高扬, 郅晓, 常慧丽. 玻璃表面超疏水性薄膜制备[J]. *功能材料*, 2007, 38(6): 1034-1036.  
ZHAO Gao-yang, ZHI Xiao, CHANG Hui-li. Preparation of super water-repellent films on glass substrates[J]. *Journal of functional materials*, 2007, 38(6): 1034-1036.
- [34] RAO A V, GURAV A B, LATTHE S S, et al. Water repellent porous silica films by sol-gel dip coating method[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2010, 352(1): 30-35.
- [35] XIU Y, HESS D W, WONG C P. UV and thermally stable superhydrophobic coatings from sol-gel processing[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2008, 326(2): 465-470.
- [36] KAVALE M S, MAHADIK D B, PARALE V G, et al. Optically transparent, superhydrophobic methyltrimethoxysilane based silica coatings without silylating reagent[J]. *Applied surface science*, 2011, 258: 158-162.
- [37] LIU S, LIU X, LATTHE S S, et al. Self-cleaning transparent superhydrophobic coatings through simple sol-gel processing of fluoroalkylsilane[J]. *Applied surface science*, 2015, 351: 897-903.
- [38] MATIN A, MERAH N, IBRAHIM A. Superhydrophobic and self-cleaning surfaces prepared from a commercial silane using a single-step drop-coating method[J]. *Progress in organic coatings*, 2016, 99: 322-329.
- [39] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, et al. Optically transparent superhydrophobic TEOS-derived silica films by surface silylation method[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2010, 53(2): 208-215.
- [40] SHANG H M, WANG Y, LIMMER S J, et al. Optically transparent superhydrophobic silica-based films[J]. *Thin solid films*, 2005, 472: 37-43.
- [41] MAHADIK S A, KAVALE M S, MUKHERJEE S K, et al. Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method[J]. *Applied surface science*, 2010, 257(2): 333-339.
- [42] GURAV A B, LATTHE S S, KAPPENSTEIN C, et al. Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method[J]. *Journal of porous materials*, 2011, 18(3): 361-367.
- [43] WONG J X H, ASANUMA H, YU H. Simple and reproducible method of preparing transparent superhydrophobic glass[J]. *Thin solid films*, 2012, 522: 159-163.
- [44] LI Y, CAI W, CAO B, et al. Two-dimensional hierarchical porous silica film and its tunable superhydrophobicity[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(1): 238-243.
- [45] XIU Y, XIAO F, HESS D W, et al. Superhydrophobic optically transparent silica films formed with a eutectic liquid[J]. *Thin solid films*, 2009, 517(5): 1610-1615.
- [46] LIU S, LATTHE S S, YANG H, et al. Raspberry-like superhydrophobic silica coatings with self-cleaning properties[J]. *Ceramics international*, 2015, 41: 11719-11725.
- [47] BASU B J, HARIPRAKASH V, ARUNA S T, et al. Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2010, 56(3): 278-286.
- [48] BASU B J, KUMAR V D, ANANDAN C. Surface studies on superhydrophobic and oleophobic polydimethylsiloxane-silica nanocomposite coating system[J]. *Applied surface science*, 2012, 261: 807-814.
- [49] 汤继俊, 栗常红. 透明自清洁涂层的制备与表征[J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2009, 23(2): 125-128.  
TANG Ji-jun, SU Chang-hong. Fabrication and character of optically transparent self-cleaning coatings[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology (natural science edition)*, 2009, 23(2): 125-128.
- [50] JIANG Z, FANG S, WANG C, et al. Durable polyorgano-siloxane superhydrophobic films with a hierarchical structure by sol-gel and heat treatment method[J]. *Applied surfaces science*, 2016, 390: 993-1001.