玻璃表面微结构的构建及其雾度和 亲疏水性的调节

王金磊,李刚,杨扬,金克武,鲍田

(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:目的 提高蒙砂玻璃的雾度以及调控其表面的亲疏水性。方法 通过在酸蚀液中添加不同浓度的 KCI, 可控调节蒙砂玻璃表面微纳结构,并利用光学轮廓仪对表面形貌和粗糙度进行表征分析。通过分光光度仪 对蒙砂玻璃的雾度、透过率进行测试,并使用接触角测量仪对其亲疏水性进行分析评价。**结果** 通过调节酸 蚀液中 KCI 的加入量,得到具有不同表面微结构及表面粗糙度的蒙砂玻璃。酸蚀液中 KCI 的加入,可以实 现不损失玻璃透过率的同时,将蒙砂玻璃的雾度提高1个数量级,从4.23%提高至73.11%。酸蚀液中加入 质量分数 20%的 KC1, 可实现蒙砂玻璃表面较好的亲水性, 接触角达 20.9°, 而玻璃原片的接触角仅为 47.5°。 在蒙砂玻璃表面涂覆十三氟辛基三乙氧基硅烷,100 ℃下热处理 30 min,可实现蒙砂玻璃较强的疏水性, 对水的接触角达到 124.3°。 结论 酸蚀液中加入 KCI 可以实现酸蚀蒙砂玻璃表面微结构的构建, 并且通过控 制 KCI 的加入量,提高蒙砂玻璃的透过率和雾度,实现较好的亲水性。用低表面能物质十三氟辛基三乙氧 基硅烷成功对具有一定表面微结构的蒙砂玻璃进行修饰,将蒙砂玻璃由亲水性变为较强的疏水性。

关键词:酸蚀液;表面微结构;雾度;亲水性;疏水性;蒙砂玻璃;透过率

中图分类号: TQ630.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)07-0165-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.016

Construction of Glass Surface Microstructure and Adjustment of Its Haze and Hydrophilicity/Hydrophobicity

WANG Jin-lei, LI Gang, YANG Yang, JIN Ke-wu, BAO Tian

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

ABSTRACT: The work aims to improve the haze of frosted glass and control its surface hydrophilicity and hydrophobicity. The micro- and nano-structure of frosted glass surface was controlled by adding different concentrations of KCl into the etching solution. The surface morphology and roughness were characterized and analyzed by optical profilometer. The haze and transmittance of frosted glass were measured by spectrophotometer, and the hydrophilicity and hydrophobicity of frosted glass

收稿日期: 2020-09-24; 修订日期: 2020-12-30 Received: 2020-09-24; Revised: 2020-12-30

基金项目:安徽省科技重大专项(201903a05020017)

Fund: Major Science and Technology Projects in Anhui Province (201903a05020017)

作者简介:王金磊(1989-),男,硕士,工程师,主要研究方向为玻璃表面功能薄膜与涂层。

Biography: WANG Jin-lei (1989—), Male, Master, Engineer, Research focus: functional film and coating on glass surface.

引文格式:王金磊,李刚,杨扬、等. 玻璃表面微结构的构建及其雾度和亲疏水性的调节[J]. 表面技术,2021,50(7):165-171.

WANG Jin-lei, LI Gang, YANG Yang, et al. Construction of glass surface microstructure and adjustment of its haze and hydrophilicity/ hydrophobicity[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 165-171.

were analyzed and evaluated by contact angle measuring instrument. The frosted glass with different surface microstructure and surface roughness was obtained by adjusting the amount of KCl in the etching solution. The KCl in the etching solution can increase the haze of the frosted glass by one order of magnitude, from 4.23% to 73.11%, without decreasing the glass transmittance. By adding 20% KCl into the etch solution, the surface of the frosted glass was hydrophilic, with a contact angle reducing to 20.9°, while the contact angle of the original glass was only 47.5°. The surface of frosted glass was coated with 1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n-octyltriethoxysilane and heat-treated at 100 °C for 30 min to realize the strong hydrophobicity of the frosted glass and the contact angle of water reaching 124.3°. The surface microstructure of etched glass can be constructed by adding KCl into the etching solution, and the transmittance and haze of frosted glass can be improved by controlling the amount of KCl, so as to achieve better hydrophilicity. The low surface energy substance 1H,1H,2H,2H-Tridecafluoro-n-octyltriethoxysilane was used to modify the surface microstructure of the frosted glass, and the hydrophilic frosted glass could be changed into a strong hydrophobic glass.

KEY WORDS: etching solution; surface microstructure; haze; hydrophilicity; hydrophobicity; frosted glass; transmittance

玻璃具有良好的光学透明度、优异的机械强度和耐久性等特点,被广泛应用在显示^[1]、光学^[2]、微纳米技术^[3]等领域。随着 5G 新技术的快速发展,电子产品中对玻璃的性能要求越来越苛刻,在该背景之下,AG^[4-7]、AR^[8-9]、AF^[10]、超疏水^[11-13]、超亲水^[14]等功能玻璃应运而生。为实现这些功能,通常采用光刻^[8]、激光刻蚀^[15]等大型设备辅助或模板法^[16-18]构建不同的表面微结构^[19-20]。例如,近期王德辉等人^[21]为超疏水表面创造微结构铠甲,解决了超疏水表面机械稳定性不足的问题。这为表面微结构在疏水方面的应用提供了强大的理论基础。

然而,这些新技术带来新发现的同时,由于其设备价格昂贵、生产流程复杂等缺点,限制了玻璃新功能的发展和实际应用。采用酸蚀法制备蒙砂玻璃,具有价格低廉、工艺简单、强度和耐久性好等优势,可极大拓宽蒙砂玻璃的应用范围。但是,如何利用液相酸蚀法进行非等向蚀刻,并最终实现表面微结构的控制,具有十分重要的研究价值。

近年来,随着电子显示的快速发展,研究人员在酸蚀法制备防眩抗反射玻璃方面的研究取得了一定的进展^[22-25]。高雾度蒙砂玻璃的制备通常采用喷砂法,但喷砂法制备的蒙砂玻璃表面强度和耐久性较差,严重限制了其应用。由于酸蚀产生的沉淀物附着在玻璃表面,形成腐蚀阻挡层,酸蚀会存在自停止性,因此酸蚀法制备蒙砂玻璃的雾度相对较低,普遍<5%^[26-27],而如何利用酸蚀法制备高雾度玻璃十分困难。如果在实现微结构的调控、雾度大幅提高的同时,能够进一步赋予其利用先进设备方法才能实现的性能(如折射率、亲疏水性等)调控,具有非常好的市场需求和应用价值。

本文采用低成本、常规的酸蚀法制备蒙砂玻璃,研究酸蚀过程中氟化物和氟硅酸盐沉淀的特殊性,通过添加 KCI 进行表面微结构的控制和性能调控。结果表明,通过构建表面微结构,在实现可见光增透的同时,实现了蒙砂玻璃雾度和亲疏水性的调节。

1 试验

1.1 酸蚀液的制备

制备一定配比的酸蚀液,其中氢氟酸:浓硫酸: 氟化氢铵:硫酸铵:水=3:3:6:1:16,向酸蚀液中加入不同质量分数(0%、7%、14%、20%、25%)的 KCI,制备不同的酸蚀液。玻璃原片对照样品为 Ref.。

1.2 蒙砂玻璃的制备

所使用的玻璃为普通钠钙硅玻璃,其组分为: SiO₂ 71.0% ~ 72.5%, Al₂O₃ 0.6% ~ 1.2%, 7.5% CaO ~ 9.5%, 3.0% MgO ~ 4.5%, R₂O 13.0 ~ 14.0%。用表面活性剂洗涤普通钠钙硅玻璃表面的灰尘,再用去离子水冲洗,烘干待用。用石蜡或耐酸油墨等对玻璃进行单面封装保护。将封装好的玻璃垂直浸入酸蚀液中,在室温条件下酸蚀一定时间后取出,迅速放入装有去离子水的水槽中浸泡,并冲洗。去除封装石蜡或耐酸油墨,烘干后,得到洁净的蒙砂玻璃。

1.3 表面形貌表征及性能测试

使用光学轮廓仪(Zeta-inst, Zeta-20)进行表面形貌的表征。使用台式分光光度仪(X-rite, Color i7)测试雾度。利用紫外-可见-红外分光光度计(Hitachi, U-4100)测试蒙砂玻璃的光学透过率。采用傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet, IS10)测试分析低表面能物质的修饰状况。利用接触角测量仪(Powereach, JC2000-D1)测试与水的接触角。

2 结果及分析

2.1 酸蚀液中 KCI 的浓度对蒙砂玻璃表面 结构的影响

酸蚀过程中, 会产生难溶的氟化物或硅酸盐沉

淀,这些沉淀附着在玻璃表面,为酸蚀构建蒙砂表面结构提供了一种自模板,并且盐类的选择、浓度等因素直接影响玻璃酸蚀后的表面形貌和腐蚀深度。由于钾盐在酸蚀体系中具有较好的溶解度,而酸蚀玻璃后产生的氟硅酸钾却是极难溶性物质,这种巨大的溶解度差异有助于酸蚀蒙砂玻璃表面微结构的调控。基于上述溶解度差异巨大、易构建表面结构的思想,在酸蚀玻璃液中加入不同量的 KCI,进行表面结构的调

控。对得到的样品进行形貌表征分析和三维成像,如图 1 和 2 所示。未加入 KCl 时,形成毫米级岛状结构,如图 1a 所示;随着 KCl 的增加,岛状结构逐渐相连,形成不均匀的表面结构,如图 1b、c 所示;当 KCl 加入量超过 20%时,蒙砂玻璃表面岛状结构连成一体,如图 1d、e 所示。为形象直观展示不同 KCl 含量的酸蚀体系对玻璃表面微结构的调控,图 1f 从宏观角度上模拟了蒙砂玻璃表面微结构的调控。

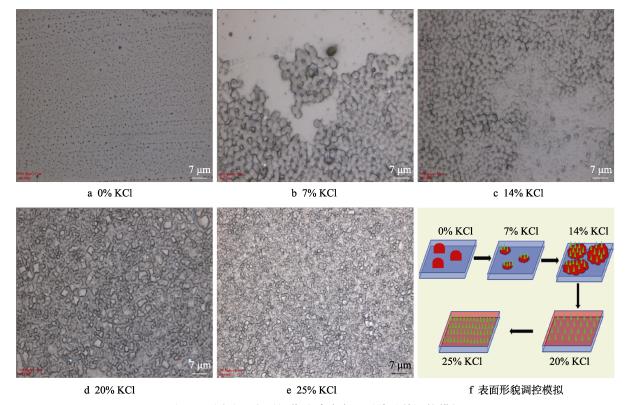


图 1 不同酸蚀液所得蒙砂玻璃表面形貌及其调控模拟

Fig.1 (a—e) The surface morphology of frosted glass obtained by different acid etching solutions and (f) simulation diagram of the formation process of frosted glass surface morphology

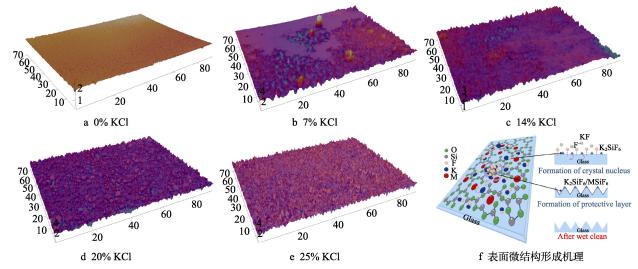


图 2 不同酸蚀液所得蒙砂玻璃表面三维成像和表面微结构形成机理

Fig.2 (a—e) Three-dimensional imaging of the surface of frosted glass obtained by different acid etching solutions and (f) mechanism diagram of the formation of microstructures on frosted glass surface

从微观角度上,图 2a 显示,未添加 KCI 进行酸蚀后,蒙砂玻璃表面呈现无规则的凹凸形状;而加入微量 KCI 后,蒙砂玻璃表面结构发生较大突变,出现纳米尺寸的锯齿结构组成的微米/毫米级岛状结构,如图 2b、c 所示;随 KCI 加入量的增加,突起结构更加均匀致密。图 2d 三维成像图显示,当 KCI 加入量达到 20%时,这种锯齿状结构层次明显,尺寸均匀。但酸蚀液中存在过量 KCI 时,蒙砂玻璃表面纳米锯齿结构逐渐密集,尺寸略有下降,如图 2e 所示。

整个酸蚀蒙砂玻璃的形成过程和原理如下:由于体系中加入了大量的 KCl,在玻璃未浸入时,酸蚀液体系内发生了 KCl+HF→KF+HCl 反应。根据文献[28]报道,KF 的溶解度为 32.8 g/100 g。溶液中所添加的钾盐量使得 KF 处于高浓度,但未形成沉淀的状态。

将钠钙硅玻璃浸入酸蚀液后,玻璃表面迅速与酸 蚀液反应,反应过程如下:

 $SiO_2+HF \rightarrow SiF_4 \uparrow +H_2O$

 $(NH_3)_2SO_4+HF\rightarrow NH_3F+H_2SO_4$

 $CaO+HF\rightarrow CaF_2\downarrow + H_2O$

Na₂O+HF→NaF+ H₂O

K₂O+HF→KF+ H₂O

极短时间内,金属的氟化物并未产生沉淀,而是溶于酸蚀液中。由于氟硅酸盐与氟化物之间存在溶解度差异,氟化硅的产生促使反应进一步进行:

 $SiF_4+KF \rightarrow K_2SiF_6 \downarrow$

 $SiF_4+NaF\rightarrow Na_2SiF_6\downarrow$

 $SiF_4 + NH_3F \rightarrow (NH_3)_2SiF_6 \downarrow$

由于 K₂SiF₆与 KF 相比,溶解度更低,相差 2 个数量级,因此酸蚀液中溶解度大的 KF 迅速生成 K₂SiF₆沉淀,并在玻璃表面形成孤岛状的氟硅酸钾晶体。结合表 1 和图 1f,分析不同 KCl 浓度下得到具有不同表面结构样品的原因,即低浓度的 KCl 体系在酸蚀初始阶段,形成的氟硅酸钾较少,不足以在玻璃表面形成完整的网络腐蚀阻挡,导致宏观腐蚀性差异,易形成毫米级岛状结构;而高浓度的 KCl 体系在

酸蚀初始阶段,迅速形成完整的网络状阻挡层,酸蚀后,蒙砂玻璃表面形成均匀的微结构。在微观角度上,通过图 2f 可直观模拟微结构的形成过程。这种自模板的酸蚀体系,促使玻璃表面形成均匀的锯齿状蒙砂结构。但过量的 KCl 存在, K_2SiF_6 产生的同时,KF晶体也大量产生,大量的成核不利于保护层尺寸的增长,锯齿状结构变得更加密集。为进一步研究 KCl 加入量对蒙砂表面结构的影响,对所得样品进行表面粗糙度的分析。由表 2 可见,KCl 的引入使 $Ra(0.0529\rightarrow0.1683)$ 、 $Rz(0.2876\rightarrow0.6742)$ 明显提高,过量的KCl 导致 Ra、Rz 下降。因此,适量 KCl 的存在,有助于构建高粗糙度的玻璃表面结构。

表 1 各离子在酸蚀体系中的溶解度
Tab.1 Solubility of each ion in the acid etching system

Ion	HF_2^-	SiF_6^{2-}
K+	32.8	0.6
Ca^{2+}	0.0056	NA
Na	3.7	1.2
NH ₃	75.8	14.4

表 2 不同样品的粗糙度 Tab.2 Roughness of different samples

Sample no.	Ra	Rz	Rpv	Rku
Ref.	0.0383	0.1873	0.2013	2.320
I (0%)	0.0529	0.2876	0.4776	3.94
II (7%)	0.1683	0.6742	0.9961	2.896
Ⅲ (14%)	0.1891	0.6987	1.191	3.366
IV (20%)	0.1926	0.9052	1.292	3.428
V (25%)	0.1126	0.5387	0.7404	2.655

2.2 酸蚀液中 KCI 的浓度对雾度和透过率 的影响

对不同 KCl 浓度下的酸蚀玻璃进行雾度测试,结果如图 3a 所示。在未加入 KCl 的情况下,蒙砂玻璃的雾度为 4.23%。通过增加 KCl 的含量,可提高蒙砂

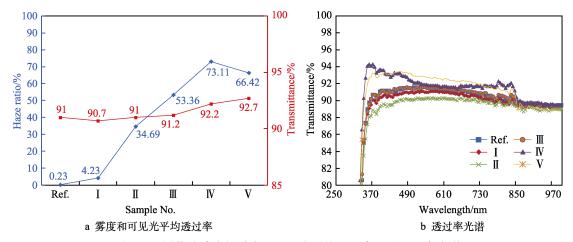


图 3 不同蒙砂玻璃的雾度和可见光平均透过率以及透过率光谱

Fig. 3 (a) Haze and average visible light transmittance and (b) transmittance spectrum of different frosted glasses

玻璃的雾度。在加入 7% KCl 时,雾度提高了 1 个量级,达到 34.69%。随着加入量的增加,蒙砂玻璃的雾度可以高达 73.11%。而加入过量的 KCl,蒙砂玻璃的雾度有所下降。这是因为过多引入 KCl,在酸蚀过程中瞬间产生大量的 K₂SiF₆和 KF 沉淀附着在玻璃表面,沉淀成核过多,酸蚀表面结构细化,Ra 和 Rz 减小,不利于雾度的提高。为进一步研究蒙砂玻璃的光学性能,对所制备的样品进行光透过率谱图研究。图 3b 表明,大量 KCl 的存在,构建一定粗糙度的表面微结构,有利于玻璃的增透,在 400 nm 波长附近增透效果更加明显。因此,所采用的这种酸蚀体系,在提高透过率的同时实现了雾度的调控,为其广泛的应用提供了实验和理论依据。

2.3 酸蚀液中 KCI 的浓度和低表面能物质 对接触角的影响

在光伏盖板玻璃的应用中,消除眩光并增加可见 光透过率不仅降低了光污染,而且可以实现光伏效率 的提高。在其应用中,还有一个十分棘手的问题:在 下雨天气时,由于玻璃具有一定的亲水性,表面形成 的水滴造成光的散射,不利于光伏效率的提高。因此, 构建高亲水性表面,有利于液滴的铺展;构建高疏水性表面,在风力和水滴自身重力的作用下,雨滴会迅速滴落,有利于提高太阳能电池的发电效率。Wenzel方程 $^{[29]}$ 对 粗 糙 表 面 润 湿 状 态 的 描 述 为: $\cos\theta_{\text{rough}} = r\cos\theta_{\text{flat}}$ 。其中 θ_{rough} 和 θ_{flat} 分别为粗糙表面的接触角和光滑表面的接触角,r 为粗糙度因子。增加亲水性表面(即 $\theta_{\text{flat}} < 90^{\circ}$)的粗糙度,当粗糙因子,增大时, θ_{rough} 会减小,即对于亲水性表面,增大粗糙度,会提高表面的亲水性;而增加疏水性表面(即 $\theta_{\text{flat}} > 90^{\circ}$)的粗糙度, θ_{rough} 会增大,粗糙表面的疏水性更强。因此,构建一定的粗糙表面,可有效实现高亲水性和高疏水性的调控。

玻璃表面相对水滴具有更高的表面能,因此具有一定的亲水性。对设计的不同酸蚀体系下所得的样品进行水接触角测试,结果表明:通过 KCI 用量的调控,增强了玻璃表面的亲水性,与水的接触角从玻璃原片的 47.5°降低至 20.9°,如图 4 所示。在整个调控过程中,也可以明显发现,随 KCI 用量的增加,接触角逐渐减小,但过量的 KCI 却不利于亲水性的提高,这与表面的微结构尺寸和粗糙度有关。较低的水接触角,可以有效减小光的散射,提高玻璃的防雾^[30-31]、防污^[31-32]效果。

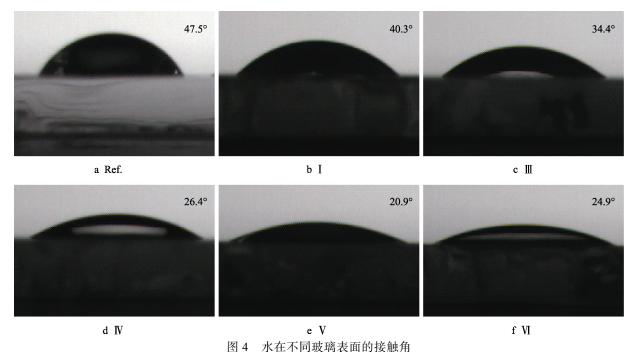


图 4 水性外門圾墒衣画的按触用 Fig.4 Contact angles of water on different glass surfaces

若要将高表面能的玻璃表面变为疏水性,必须借助低表面能物质进行表面修饰处理^[33],再与表面微结构相结合,可实现高疏水效果。十三氟辛基三乙氧基硅烷中的氟原子,其电负性在所有元素中最大,而其范德华原子半径是除氢以外最小的,且原子极化率最低;此外,氟原子与其他元素形成的单键键能比碳原子与其他元素形成的单键键能大,且键长较小;同时,含氟化合物的碳-碳键由于受氟原子空间屏障效应的

保护,其他原子不易侵入,所以更稳定。因此,十三氟辛基三乙氧基硅烷具有耐热性高、化学稳定性好、表面自由能低等优点,是玻璃表面疏水化修饰的理想材料。选取最优亲水性样品Ⅳ,在表面涂覆十三氟辛基三乙氧基硅烷得到样品Ⅵ,之后在 100 ℃下热处理 30 min,可得到表面疏水化的样品Ⅵ。为研究十三氟辛基三乙氧基硅烷对蒙砂玻璃的修饰情况,对样品进行红外吸收光谱分析,如图 5a 所示。图中样品Ⅵ、

的伸缩振动峰)内,吸收峰强度存在差异,可能是热处理减少了样品表面的游离水分子造成。对疏水化处理的蒙砂玻璃进行水接触角测试发现,未构建均匀表面微结构的样品 Ref.水接触角仅为 102.5°,如图 5b 所示。而具有表面微结构的样品 VI 接触角可明显提高至 124.3°,如图 5c 所示。对样品 VII 进行耐候性测试,图 5d 显示,在空气中自然存放 100 d 后,水接触角仍高达 121.5°,接触角未明显下降。因此,蒙砂玻璃上构建表面微结构和进行十三氟辛基三乙氧基硅烷修饰,不仅能提高疏水化效果,而且具有优异的稳定性。

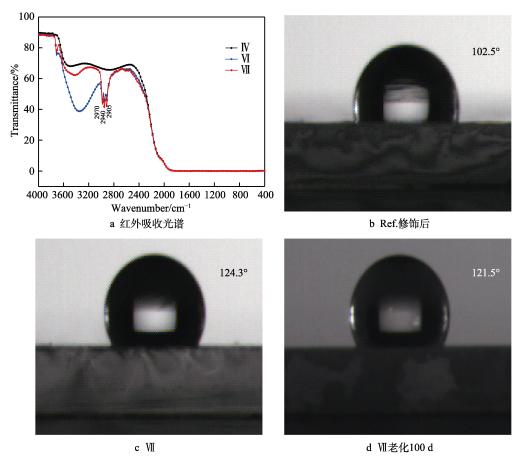


图 5 红外吸收光谱图和不同样品表面疏水化处理后的水接触角

Fig.5 Fourier transforms infrared spectrogram and water contact angles of different samples after surface hydrophobic treatment: a) Fourier transforms infrared spectrogram; b) Ref. after modification; c) VII; d) VII aging after 100 d

3 结论

- 1)基于氟化钾与氟硅酸钾的溶解度差异,选择在酸蚀体系中加入 KCI,最终在蒙砂玻璃表面构建了一定的微结构。
- 2)通过 KCI 加入量的调控,控制表面微结构的 尺寸和粗糙度,从而实现了蒙砂玻璃对可见光透过率 从 91.0%提高至 92.7%,同时雾度从 0.23%提高至 73.11%,并增强了蒙砂玻璃表面的亲水性。
- 3)利用十三氟辛基三乙氧基硅烷对具有表面微结构的蒙砂玻璃进行修饰,可得到水接触角为124.3°

的疏水性表面。对所得样品进行耐候性测试,空气中存放 100 d 后,样品疏水性未出现大幅衰减,水接触角仍高达 121.5°。综上所述,微结构的调控和用低表面能物质进行表面改性的研究结果,可为具有优异性能的玻璃的表面微结构设计提供一定的实验与理论依据。

参考文献:

[1] 李世宁, 邹凤君, 王丽娟, 等. 适合产业化的显示屏化 学减薄工艺的研究[J]. 液晶与显示, 2016, 31(1): 52-57. LI Shi-ning, ZOU Feng-jun, WANG Li-juan, et al. Res-

- earch on display panel chemical slimming process for industrialization[J]. Chinese journal of liquid crystals and displays, 2016, 31(1): 52-57.
- [2] 蒋亚丝. 光学玻璃进展(10)——近 10 年光学玻璃发展[J]. 玻璃与搪瓷, 2019, 47(3): 46-54. JIANG Ya-si. Progress in optical glass (10)—Developments of optical glasses in the recent decade[J]. Glass & enamel, 2019, 47(3): 46-54.
- [3] 钟建平,王庆康. 三维紧凑型半球凹坑阵列玻璃基在 非晶硅薄膜电池中的应用[J]. 半导体光电, 2013, 34(1): 69-73, 78. ZHONG Jian-ping, WANG Qing-kang. Research on light

trapping of three-dimensional photonic crystal glass substrate used in amorphous silicon thin film solar cells[J]. Semiconductor optoelectronics, 2013, 34(1): 69-73, 78.

- [4] TULLI D, HART S D, MAZUMDER P, et al. Monolithically integrated micro- and nanostructured glass surface with antiglare, antireflection, and superhydrophobic properties[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(14): 11198-11203.
- [5] ROSE T, WOLLERT A. The dark side of photovoltaic—3D simulation of glare assessing risk and discomfort[J]. Environmental impact assessment review, 2015, 52: 24-30.
- [6] EIAMCHAI P, HORPRATHUM M, PATTHANASETTAKUL V, et al. Designs and investigations of anti-glare blue-tint side-view car mirrors[J]. Materials & design, 2010, 31(7): 3151-3158.
- [7] 冯俊元, 万珍平, 汤勇. 液晶显示屏防眩光结构的研究 现状与展望[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 14-25. FENG Jun-yuan, WAN Zhen-ping, TANG Yong. Status and prospect on anti-glare structure of liquid crystal display screen[J]. China surface engineering, 2015, 28(4): 14-25.
- [8] JI S, SONG K, NGUYEN T B, et al. Optimal moth eye nanostructure array on transparent glass towards broadband antireflection[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(21): 10731-10737.
- [9] GARLISI C, TREPCI E, LI Xuan, et al. Multilayer thin film structures for multifunctional glass: Self-cleaning, antireflective and energy-saving properties[J]. Applied energy, 2020, 264: 114697.
- [10] SIRIVIRIYANUN A, IMAE T. Anti-fingerprint properties of non-fluorinated organosiloxane self-assembled monolayercoated glass surfaces[J]. Chemical engineering journal, 2014, 246: 254-259.
- [11] ZHANG Li-zhi, PAN An-jian, CAI Rong-rong, et al. Indoor experiments of dust deposition reduction on solar cell covering glass by transparent super-hydrophobic coating with different tilt angles[J]. Solar energy, 2019, 188: 1146-1155.
- [12] 戈晶晶, 徐壁, 蔡再生. 基于SiO₂及表征气凝胶的玻璃超疏水化改性[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 101-103. GE Jing-jing, XU Bi, CAI Zai-sheng. Superhydrophobic modification and characterization of glass based on SiO₂ aerogels[J]. Surface technology, 2013, 42(2): 101-103.
- [13] 鲍田, 王东. 玻璃表面二氧化硅基超疏水膜的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 156-164.
 BAO Tian, WANG Dong. Research progress in silica-based superhydrophobic thin films on glass[J]. Surface techno-

- logy, 2019, 48(8): 156-164.
- [14] PARK E J, DOLLINGER A, KIM I H, et al. Fabrication of a transparent and super-hydrophilic window by depositing WOX nanoparticles via magnetron sputtering onto a glass[J]. Surfaces and interfaces, 2017, 8: 8-14.
- [15] GAO Xue-feng, YAO Xi, JIANG Lei. Effects of rugged nanoprotrusions on the surface hydrophobicity and water adhesion of anisotropic micropatterns[J]. Langmuir, 2007, 23(9): 4886-4891.
- [16] ZHANG Lei, XUE Chao-hua, CAO Min, et al. Highly transparent fluorine-free superhydrophobic silica nanotube coatings[J]. Chemical engineering journal, 2017, 320: 244-252.
- [17] DENG Xu, MAMMEN L, ZHAO Yan-fei, et al. Transparent, thermally stable and mechanically robust superhydrophobic surfaces made from porous silica capsules[J]. Advanced materials, 2011, 23(26): 2962-2965.
- [18] CHEN Yu, ZHANG Ya-bin, SHI Lei, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging[J]. Applied physics letters, 2012, 101(3): 033701.
- [19] YIN Xing-xing, MU Peng, WANG Qing-tao, et al. Superhydrophobic ZIF-8-based dual-layer coating for enhanced corrosion protection of Mg alloy[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(31): 35453-35463.
- [20] LONG Yi-fei, YIN Xing-xing, MU Peng, et al. Slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) with superior liquid repellency, anti-corrosion, anti-icing and intensified durability for protecting substrates[J]. Chemical engineering journal, 2020, 401: 126137.
- [21] WANG De-hui, SUN Qiang-qiang, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. Nature, 2020, 582(7810): 55-59.
- [22] WANG Qi, ZHANG Ying-chao, ZHU Dun-zhi, et al. Study on antireflective glass by liquid-phase etching[J]. Procedia engineering, 2012, 27: 1-5.
- [23] 李运涛, 许淑嫱, 谌建初, 等. 蒙砂玻璃的研制与吸光效应的表征[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2016, 52(4): 68-71.LI Yun-tao, XU Shu-qiang, CHEN Jian-chu, et al. Deve-

lopment and absorption effect of agent glass[J]. Journal of northwest normal university (natural science), 2016, 52(4): 68-71.

- [24] 王承遇, 南雪景, 谷秀梅, 等. 熔融磷酸盐对硅酸盐玻璃的侵蚀及用于制备蒙砂玻璃[J]. 玻璃与搪瓷, 2000, 28(6): 18-24.
 - WANG Cheng-yu, NAN Xue-jing, GU Xiu-mei, et al. Melted phosphate attacking on silicate glass and application to fabrication of frosted glass[J]. Glass & enamel, 2000, 28(6): 18-24.
- [25] 李运涛, 李林林, 白文, 等. 高铝玻璃高透蒙砂的制备 工艺研究[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(1): 68-73. LI Yun-tao, LI Lin-lin, BAI Wei, et al. Study on the preparation process of high-ransmittance frosting of high alumina glass[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2018, 36(1): 68-73.

(下转第224页)