

金属锌与 PTFE 改性建筑陶瓷表面的 润湿性能研究

萧礼标¹, 姚蔚², 刘一军¹, 汪庆刚¹, 李凯凯², 吴洋¹, 陆龙生²

(1. 蒙娜丽莎集团股份有限公司, 广东 佛山 528211;

2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510641)

摘要: **目的** 结合金属锌和聚四氟乙烯 (PTFE) 改性技术, 制备具有微纳复合结构表面的超疏水、防污染、自清洁建筑陶瓷。**方法** 基于现有工业陶瓷生产方法, 在陶瓷釉料中掺入质量分数为 60% 的金属锌粉, 通过高温烧结在陶瓷表面构建微纳复合结构, 随后在其表面喷涂 PTFE 涂料进行低表面能处理, 从而制得超疏水性建筑陶瓷。利用扫描电镜和光学轮廓仪, 观察陶瓷表面微纳形貌。通过 X 射线能谱仪, 对陶瓷表面的化学元素组成进行分析。使用光学测量系统, 测量水滴在陶瓷表面的静态接触角和滚动角。根据测试结果分析 5 种烧结温度对陶瓷表面微纳结构和润湿性能的影响。**结果** 随着烧结温度的升高, 陶瓷表面的均方根粗糙度 (S_q) 先增大后减小, 对应的疏水性能先增强后减弱。在 1 000 °C (保温 10 min) 烧结温度下, S_q 达到最大值, 为 $(17.52 \pm 2.54) \mu\text{m}$, 表现出最优的超疏水性能, 其静态接触角和滚动角分别为 165.6° 和 8.2°, 并且该表面展示出良好的防污能力和耐磨性。**结论** 液滴与陶瓷表面接触时, 由金属锌粉烧结形成的微纳复合结构和低表面能的 PTFE 起耦合协同作用, 陶瓷表面与液滴形成固-液-气三相复合接触的 Cassie-Baxter 状态, 即阻隔的空气垫阻碍液体浸入微纳复合结构之中。随着陶瓷表面粗糙度的增加, 气-液接触面积增加, 从而使疏水性能得到提升。

关键词: 金属锌; PTFE; 建筑陶瓷; 烧结温度; 微纳复合结构; 超疏水表面

中图分类号: TU523; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0360-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.034

Surface Wettability of Building Ceramics Modified by Zinc Metal and PTFE

XIAO Li-biao¹, YAO Wei², LIU Yi-jun¹, WANG Qing-gang¹, LI Kai-kai², WU Yang¹, LU Long-sheng²

(1. Monalisa Group Co., Ltd., Guangdong Foshan 528211, China; 2. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT: The pollution of building ceramics has grown to be a significant issue in people's lives. Interestingly,

收稿日期: 2021-11-09; 修订日期: 2022-07-27

Received: 2021-11-09; Revised: 2022-07-27

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目 (2019A1515011530)

Fund: Natural Science Foundation of Guangdong Province (2019A1515011530)

作者简介: 萧礼标 (1975—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为建筑陶瓷材料。

Biography: XIAO Li-biao (1975-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: architectural ceramic materials.

通讯作者: 陆龙生 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面功能结构先进制造。

Corresponding author: LU Long-sheng (1981-), Male, Doctor, Professor, Research focus: advanced manufacturing of surface functional structures.

引文格式: 萧礼标, 姚蔚, 刘一军, 等. 金属锌与 PTFE 改性建筑陶瓷表面的润湿性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 360-368.

XIAO Li-biao, YAO Wei, LIU Yi-jun, et al. Surface Wettability of Building Ceramics Modified by Zinc Metal and PTFE[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 360-368.

superhydrophobic surfaces offer new possibilities for anti-fouling strategies. This work aims to construct micro-nano composite microstructured surfaces through metal zinc and polytetrafluoroethylene (PTFE) modification technology for building ceramics to achieve superhydrophobic, anti-fouling, and self-cleaning performance. Based on the production method of industrial ceramics, the ceramic glaze was mixed with metal zinc with a mass ratio of 60%, and the micro-nano composite structure was constructed on the ceramic surface by high-temperature sintering. Then, the surface was sprayed with PTFE coating for a low surface energy treatment, so as to obtain superhydrophobic building ceramics. A scanning electron microscope and optical profiler were used to observe the micro-nano morphology of the ceramic surface, X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) was employed to analyze the chemical element composition of the surface, and an optical measurement system was utilized to measure the static contact angle and rolling angle of water droplets (6 μL in volume) on the ceramic surface. According to the experimental results, the effects of five sintering temperatures (i.e., 925 $^{\circ}\text{C}$, 950 $^{\circ}\text{C}$, 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 1 025 $^{\circ}\text{C}$, and 1 050 $^{\circ}\text{C}$) on the micro-nano structures and wettability of the ceramic surface were analyzed. Results show that during the sintering process, a small part of the potassium feldspar, calcite, kaolin, and other components in the glaze composition formed a molten state, while most of them remained in the original state. The granular metal zinc powder was partially oxidized and then deposited on the surface of other unreacted glaze components under the action of gravity. At the same time, the ceramic body is exhausted a lot during the sintering process, so a large number of cracks and hole structures are formed on the surface of the glaze layer. Besides, the EDS analysis indicates that the ceramic surface is mainly composed of elements Zn and O, where the atomic percentage of Zn and O were 68.55% and 15.50%, respectively, and there was a small amount of F element. In addition, as the sintering temperature increased, the root-mean-square roughness (S_q) of the ceramic surface first increased and then decreased, and the hydrophobic properties of the surface showed the same trend. At the sintering temperature of 1 000 $^{\circ}\text{C}$ (holding for 10 min), S_q reaches the maximum value of (17.52 \pm 2.54) μm , showing the excellent superhydrophobic property, where the static contact angle and rolling angle were 165.6 $^{\circ}$ and 8.2 $^{\circ}$, respectively. Moreover, the as-prepared ceramic surface exhibits good anti-fouling properties to stain liquids and outstanding abrasion resistance through multiple abrasion test cycles. The related mechanisms have been demonstrated that when the droplet is in contact with the ceramic surface, the micro-nano composite structure formed by sintering metal zinc powder and PTFE with low surface energy play a coupling and synergist effect, resulting in a Cassie-Baxter state of solid-liquid-gas composite between the ceramic surface and the water droplet, that is, the blocking air cushion hinders the liquid immersion into the micro-nano composite structures. As the surface roughness of the ceramic surfaces, the gas-liquid contact area increases, thereby improving the hydrophobicity. This study will raise promising prospects for anti-fouling applications in the building ceramic industry.

KEY WORDS: metal zinc; PTFE; building ceramics; sintering temperature; micro-nano composite structure; superhydrophobic surface

近年来, 荷叶、稻叶等超疏水叶片表面(超疏水指接触角大于 150 $^{\circ}$ 、滚动角小于 10 $^{\circ}$)引起了科研工作者强烈的研究兴趣^[1-3]。经研究发现, 叶片表面的微纳复合结构和低表面能的蜡质层是产生超疏水现象的 2 个决定性因素^[4-5]。受此启发, 研究者通过直接调节低表面能材料的粗糙度或在构建微纳复合结构后用低表面能物质进行修饰来制造超疏水表面^[6-8]。液体排斥性是一个重要的表面特性, 它具有的诸如自清洁^[9-10]、抗结冰^[11-12]、防雾^[13-14]等广泛的工业应用前景。华南地区温暖潮湿, “回南天”时, 室内铺设的瓷砖吸附空气中的水蒸气而造成大量的水珠黏附于表面, 易导致真菌、细菌的滋生, 影响人们的身体健康。因此, 急需开发一种具备疏水自清洁等功能的陶瓷来解决上述问题。

众所周知, 玻璃和陶瓷表面具有亲水性, 而赋予玻璃和陶瓷表面疏水性则需要在其表面构建微纳结

构和调控表面能^[15]。目前, 已经报道了多种技术在玻璃和陶瓷制备超疏水表面。例如, Jia 等^[16]通过火焰喷涂法在陶瓷表面制得纳米级改性二氧化硅涂层, 经改性后的陶瓷表现出优异的超疏水性, 其接触角大于 150 $^{\circ}$, 滑动角度低于 5 $^{\circ}$ 。Lin 等^[17]采用飞秒激光在玻璃表面加工出微米级阵列圆形凹坑和纳米级波纹的二级复合结构, 再经氟硅烷修饰而达到超疏水效果, 同时保证了透光性能。透明的超疏水玻璃表面表现出强大耐用的防水性、抗撞击性、耐磨性和热稳定性。Xu 等^[18]采用退火、HF 酸刻蚀和 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷改性相结合的方法, 成功制备了超疏水微晶陶瓷表面。通过 4H 铅笔划擦测试, 超疏水微晶陶瓷表面已经展示出了优异的耐用性。目前研究主要集中在玻璃和特种陶瓷表面, 在建筑陶瓷上的研究却很少, 且无法应用于陶瓷的大规模生产。

本研究基于工业化陶瓷生产工艺, 通过在普通釉

料中添加金属锌粉,改变最高烧结温度(即 925、950、1 000、1 025、1 050 °C)的方式来调节陶瓷表面的微纳复合结构形貌,并结合聚四氟乙烯(PTFE)进行低表面能处理,以获得超疏水的建筑陶瓷。

1 试验

1.1 陶瓷样品制备

试验采用的陶瓷素胚取自广东省蒙娜丽莎集团有限公司。试验使用的釉料干物质组成(以质量分数计)为:金属锌粉 60%,钾长石 20%,石英 10%,方解石 5%,高岭土 3%,氧化铝 1.4%,羧甲基纤维素 0.3%,三聚磷酸钠 0.3%。金属锌粉购置于北京佳铭铂业有限公司,颗粒直径为 48 μm ,纯度为 99.5%。钾长石、方解石、高岭土等主要釉料成分的化学组成见表 1,石英、氧化铝、羧甲基纤维素、三聚磷酸钠均为工业级原料,由蒙娜丽莎集团有限公司提供。聚四氟乙烯涂料为美国杜邦公司生产的 SF660 型,溶剂为丁酯,聚四氟乙烯固含量为 60%,黏度为 250 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

釉料干物质与水以 3:2 的质量比混合,于氧化铝球磨机中以 200 r/min 的转速球磨 10 min,制得均匀液态釉料。以空压喷涂的方式,将液态釉料均匀喷涂于陶瓷素胚表面,喷涂量为 150 g/m^2 。喷涂釉料的陶瓷素胚在箱式电炉中分别以最高温度 950、975、1 000、1 025、1 050 °C 进行烧制,炉腔内部保温时间均为 10 min。烧结过程中,炉腔内部的升温速度为 40 °C/min(600 °C 以下)和 5 °C/min(600 °C 以上),保温结束后进行自然冷却。在烧制成的陶瓷表面以空气喷涂的方式喷涂 PTFE 涂料,喷涂量为 40 g/m^2 。喷涂后的陶瓷放置于 100 °C 的烘箱中加热 30 min,使陶瓷表面的 PTFE 涂料固化。

表 1 釉料主要成分的化学组成及烧损率
Tab.1 The chemical composition and burning loss rate of some glazes

Materials	Burning loss rate	Content/%				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Potash feldspar	0.73	69.38	16.51	0.60	9.36	3.42
Calcite	39.13	4.25	1.92	54.21	0.27	0.22
Kaolin	0.09	54.6	44.32	0.35	0.38	0.10

1.2 性能测试与材料表征

采用德国 ZEISS 公司的场发射扫描电子显微镜(SEM, EVO 10)和美国 RTEC 公司的 3D 光学轮廓仪对陶瓷表面形貌进行表征。通过 X 射线能谱仪(EDS)分析表面元素及相对含量。使用中国宁波新边界科学仪器有限公司的 OSA200T-P1 型光学测量系统对陶瓷表面润湿性能(包括静态接触角、滚动角)

进行分析,其中静态接触角采用座滴法测量,滚动角采用倾斜板法测量,并通过在陶瓷样品表面随机选取 6 个位置进行测量取平均值来降低误差。测量介质为去离子水,液滴大小为 6 μL ,测量环境温度和相对湿度分别为 25 °C 和 75%。

2 结果及分析

2.1 表面形貌和化学组成分析

微纳复合结构对于构建超疏水表面起着至关重要的作用^[19-20]。本研究在釉料干物质中添加 60% 的金属锌粉,利用釉料中不同组分在不同烧结条件下的氧化程度和熔点差异,在陶瓷表面构建微纳复合结构。分别选取 3 种烧结温度(950、1 000、1 050 °C)下的经 PTFE 处理的陶瓷样品来研究其表面形貌与最高烧结温度之间的联系。

如图 1a 所示,在 950 °C 烧结温度下,陶瓷表面零星分布着不规则的凸起结构(尺寸约 50 μm)和长条裂纹。进一步地,从图 1b 中可以观察到陶瓷表面存在大量的 1~15 μm 的孔洞结构,并在这些孔洞结构周围,密布着微米级和纳米级颗粒,如图 1c 所示。图 1d 展示了该表面的 3D 轮廓形貌,存在少量凸起,最大高度为 32.3 μm 。通过 SEM 图像观察可知,950 °C 的烧结条件下,釉料组成中的钾长石、方解石、高岭土等组分少部分形成熔融态,而绝大部分保持原有状态,颗粒状金属锌粉被部分氧化并在重力作用下向下沉积于未反应的其他釉料组分表面。同时陶瓷坯体在烧结过程中大量排气,使得釉层表面形成了大量的裂纹和孔洞结构。如图 1e 所示,由 EDS 能谱分析可知,该样品表面主要为 Zn 和 O 元素,Zn 元素的原子数分数为 68.55%,O 元素的原子数分数为 15.50%,并存在少量 F 元素。

在 1 000 °C 烧结温度下制得的陶瓷样品表面形貌发生较大变化。如图 2a 和图 2b 所示,该表面布满类似荷叶状的不规则凸起结构,并且每个大的凸起结构由粒径为 5~20 μm 的颗粒堆叠形成。从图 2c 可观察到,陶瓷样品表面密布着微米级和纳米级颗粒,相较于 950 °C 烧结温度下制得的陶瓷样品,其颗粒在结构上趋向于圆润化。从图 2d 的陶瓷样品表面 3D 轮廓形貌图中可以看出,陶瓷表面部分区域存在类似“山脉状”聚集凸起,凸起的最大高度为 111.4 μm 。通过 SEM 图像观察可知,随着最高烧结温度的上升,釉料组成中的钾长石、方解石、高岭土等组分进一步形成熔融态。同时釉料中的金属锌粉已经被进一步氧化并在重力作用下不断下沉并沉积在其他釉料组分表面,从而在样品表面形成了高低不平的类似荷叶状的微突起结构。图 2e 为陶瓷样品表面 EDS 能谱分析,其表面主要元素组成与 950 °C(保温时间 10 min)的烧结温度下制得的陶瓷样品表面相似。

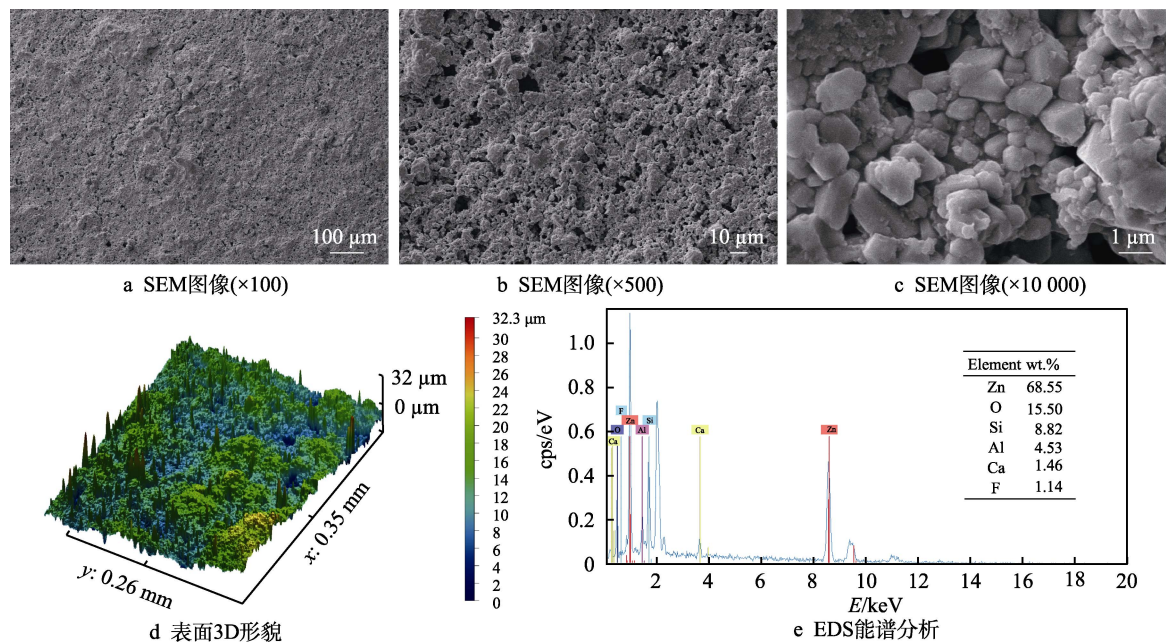


图 1 950 °C 烧结温度下陶瓷的表面形貌和元素组成
Fig.1 Surface morphology and elemental composition of ceramics sintered at 950 °C: a) SEM images (×100); b) SEM images (×500); c) SEM images (×10 000); d) 3D surface topography; e) EDS analysis

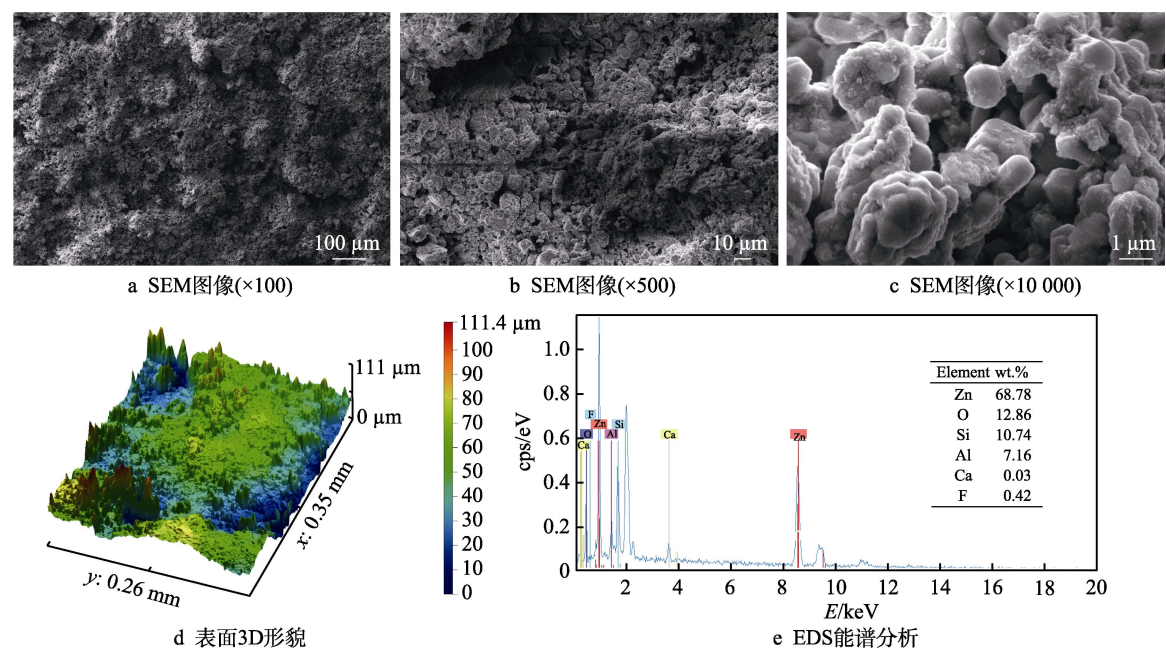


图 2 1 000 °C 烧结温度下陶瓷表面形貌和元素组成
Fig.2 Surface morphology and elemental composition of ceramics sintered at 1 000 °C: a) SEM images (×100); b) SEM images (×500); c) SEM images (×10 000); d) 3D surface topography; e) EDS analysis

随着烧结温度的提升,制得的陶瓷表面结构发生了进一步变化。在 1 050 °C 的烧结温度下,陶瓷样品表面仍有大量微凸起存在,但微凸起的高低落差明显降低,如图 3a 和图 3b 所示。由进一步放大的图 3c 可见,组成凸起的微纳颗粒由之前的圆润状为主,转变为以不规则块状结构为主。图 3d 为 3D 形貌图,显示该陶瓷表面呈“阶梯”结构状,最高点为 67.9 μm。通过 SEM 图像观察可知,在 1 050 °C 下,釉料中钾

长石、方解石、高岭土等组分进一步熔融,熔融的釉料组分在重力作用下向下沉积,使样品表面凸起的高低落差减小。图 3e 为陶瓷样品表面的 EDS 能谱分析,其表面主要元素组成与 950 °C 和 1 000 °C 的烧结温度下制得的陶瓷表面相似。

2.2 表面润湿性能及机理分析

5 种不同烧结温度 (即 925、950、1 000、1 025、

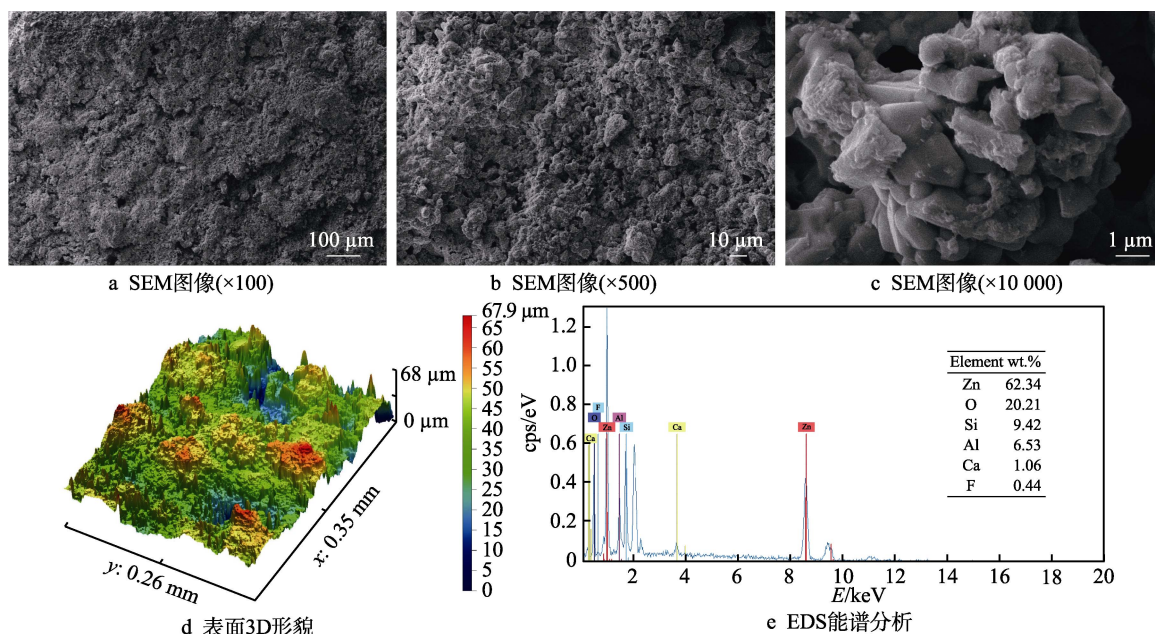


图3 1050℃烧结温度下陶瓷表面形貌和元素组成

Fig.3 Surface morphology and elemental composition of ceramics sintered at 1050 °C: a) SEM images ($\times 100$); b) SEM images ($\times 500$); c) SEM images ($\times 10\,000$); d) 3D surface topography; e) EDS analysis

1050 °C)下,经PTFE处理的陶瓷表面的润湿性和粗糙度变化趋势如图4所示。图4a显示:随着烧结温度的不断升高,陶瓷表面的静态接触角从 $(152.3\pm 2.8)^\circ$ 增加至 $(165.5\pm 2.0)^\circ$ 再降低到 $(158.5\pm 3.2)^\circ$,而滚动角的变化趋势则与静态接触角相反,先从 $(28.4\pm 2.1)^\circ$ 降低至 $(8.2\pm 1.2)^\circ$ 又上升至 $(21.8\pm 2.7)^\circ$ 。图4b为陶瓷表面粗糙度变化趋势,可知随着烧结温度的提高,陶瓷样品的表面粗糙度先上升后下降,表面均方根粗糙度(S_q)从 $(3.67\pm 0.35)\mu\text{m}$ 增加至 $(17.5\pm 2.54)\mu\text{m}$,再降低至 $(11.47\pm 2.93)\mu\text{m}$ 。结果表明,不同烧结温度下陶瓷表面的润湿性和结构形貌存在密切的联系,陶瓷表面的静态接触角随着粗糙度的增加而增加,滚动角随着粗糙度的增加而减少。

为了进一步研究陶瓷表面的微纳结构特征、

PTFE低表面能处理与润湿性的关系,选取在1000 °C的烧结温度下,掺杂金属锌釉料陶瓷作为样品A,经PTFE喷涂处理掺杂金属锌釉料陶瓷作为样品B,普通陶瓷作为样品C,经PTFE喷涂处理的普通陶瓷作为样品D来进行进一步的试验分析。如图5a所示,样品A的静态接触角为 0° ,表现出超亲水状态;样品B由于经PTFE处理后突变为超疏水状态,其静态接触角为 $(165.5\pm 2.2)^\circ$ 。样品C表现出亲水性,其静态接触角为 $(50.6\pm 5.0)^\circ$;经PTFE处理后,样品D的静态接触角增加至 $(136.0\pm 3.1)^\circ$,达到疏水状态。此外,样品B表现出较低的滚动角,为 $(8.2\pm 1.2)^\circ$,其余3个样品上的水滴均黏附于表面,无法滚动。如图5b所示,水、酱油、牛奶、奶茶等液滴在4种不同陶瓷表面上表现出不同的润湿状态。在样品A表面,4种

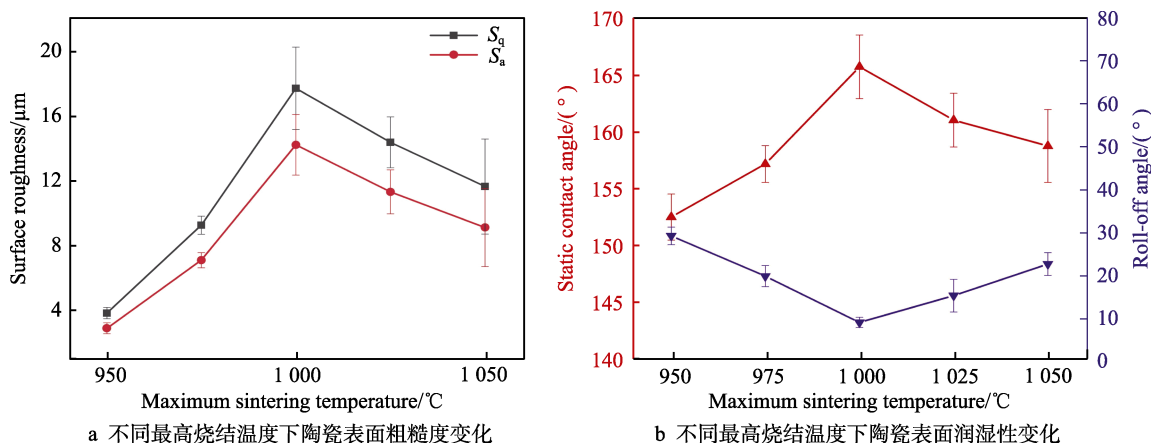


图4 陶瓷表面的粗糙度(a)和润湿性(b)随烧结温度的变化情况

Fig.4 Changes of surface roughness (a) and wettability (b) of ceramics at different sintering temperatures

不同类型的液滴吸附至陶瓷釉层内部,而同样属于亲水性的样品 C 表面,4 种液滴铺展开来并有部分混合。在疏水性的样品 D 表面,4 种液滴稍有扩散,呈下部宽上部窄的形态,而在超疏水的样品 B 表面,4 种液滴以圆球状的形态树立,并未扩散开来。

从以上分析可以发现,4 种不同类型的陶瓷表面在润湿性方面表现出多样性。一般来说,物体表面润湿性是由粗糙度和化学成分 2 个关键因素共同决定^[21]。粗糙度对物体表面润湿性的影响可以用 Wenzel 和 Cassie-Baxter 模型来分析解释。在 Wenzel 模型中,固体表面的表观接触角 θ_w 可以由关系式(1)表示^[22]。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

(1)

式中: r 是粗糙度系数, θ 是理想光滑表面上的本征接触角。由式(1)可知,物体表面的固有润湿状态会随着粗糙度的增加而增强。对于亲水材料(本征接触角 $\theta < 90^\circ$),表观接触角 θ_w 会随着粗糙度的增加而减小,即亲水表面变得更加亲水;对于疏水材料(本征接触角 $\theta > 90^\circ$),表观接触角 θ_w 会随着粗糙度的增加而增大,即疏水表面变得更加疏水。陶瓷釉层是通过烧结热处理生产的,表面的玻璃化基质是亲水性的,因此样品 A 和样品 C 都表现出亲水性^[15]。而从表 2 中可以得出,样品 A 的 S_q 和平均粗糙度(S_a)均大于样品 C 的,由于表面粗糙度对润湿性的放大功能,样品 A 表面与水的静态接触角比样品 C 的更低。

表 2 4 种陶瓷样品表面粗糙度

Tab.2 Surface roughness of four kinds of ceramic samples

Samples	$S_q/\mu\text{m}$	$S_a/\mu\text{m}$
A	17.87±3.26	14.44±2.15
B	17.52±2.54	14.04±1.87
C	3.14±0.24	2.44±0.15
D	4.58±0.75	3.39±0.56

经 PTFE 喷涂处理后,样品 B 和样品 D 的表面能降低,在粗糙度相较于之前没有发生明显变化的情况下,从亲水性转变成疏水性,但二者的疏水状态有所差异。如图 5c 所示,由于表面并不存在由金属锌粉烧结而成的微纳复合结构,样品 D 表面的润湿模式属于 Wenzel 模型,液滴完全浸润固体表面,形成一种非复合式浸润状态,虽然 PTFE 改性使陶瓷表面呈现出疏水性,但由于液滴与表面微结构完全接触,其运动需要克服较大的势能,因此液滴黏附于样品表面,无法滚动。对于样品 B,由金属锌粉烧结形成的微纳复合结构和低表面能的 PTFE 起耦合协同作用,使样品 B 表面的润湿模式属于 Cassie-Baxter 模型。如图 5d 所示,当液滴与表面接触时,微纳复合结构

与液滴会截留部分空气,形成气垫,导致液滴无法浸润表面,从而形成液滴同时与微纳复合结构和间隙空气接触的复合浸润状态。由于液滴与表面处于复合浸润状态,固-液接触面积较小,液滴移动时需要克服的势能较小,因此滚动角较小。此外,液滴与粗糙固体表面的表观接触面由固-液接触面和液-气接触面共同组成,表观接触角 θ_c 由关系式(2)表示^[23]。

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta - f_2$$

(2)

式中: f_1 和 f_2 分别为复合接触界面中固-液接触界面和气-液接触界面所占的百分数,且 $f_1 + f_2 = 1$ 。随着烧结温度的变化,陶瓷样品表面的结构和粗糙度发生变化,复合润湿模式下的固-液和气-液接触面积发生变化而导致样品表面润湿性的变化。在 5 种烧结温度下,1 000 ℃时样品表面的粗糙度最大,固-液接触面积最小,故表现出最优异的超疏水状态。

2.3 功能性表征

随着科技不断进步,人们对建筑陶瓷的功能性需求不断提升。赋予陶瓷以疏水性能,从而实现其抗污染、自清洁等功能性,对提升人们的日常生活质量有着重要意义。以疏水性最优异的陶瓷样品 B 进行抗黏附和自清洁功能演示。如图 6a 所示,将陶瓷样品 B 浸入龙胆紫染色的水溶液中,随后取出陶瓷样品 B,其表面仍保持干燥,没有任何的水滴残留。超疏水表面上的微纳复合结构在与液体接触时会捕获空气,在表面形成非常薄的空气垫^[24]。因此,陶瓷表面和水之间的接触面积和黏附力显著减小,使得样品表现出抗污染性能。图 6b 展现了陶瓷样品 B 的自清洁性能。将大量的铜粉(作为污染物)分散在以一定角度放置的陶瓷样品 B 表面上,随着水滴缓慢滴到被污染的表面,铜粉被球状的水滴带离,最终表面恢复干净。自清洁功能又称为“荷叶效应”,在超疏水表面,污染物颗粒与表面的黏附力很小,当液体与颗粒接触时,颗粒在液体表面张力的作用下黏附于液体表面,并随液体滚离超疏水表面,实现清洁效果^[25]。

对于日常使用的建筑陶瓷,耐用度是十分重要的性能指标。为研究所制备陶瓷表面的超疏水持久性,以最优样品 B 进行耐磨试验。如图 7a 所示,将样品 B 表面朝下放在 400#砂纸上,并放置 200 g 的砝码作为重物,沿尺子先向右移动 10 cm,再原路向左移动 10 cm 回到原点,整个过程被定义为一个磨损周期。每经历一个磨损周期后,陶瓷样品 B 表面的静态接触角和滚动角如图 7b 所示。经过 20 个磨损周期试验,样品 B 表面的静态接触角从 165.6°降低到 140.2°,滚动角从 8.2°增加到 34.6°,仍保留高的疏水状态。耐磨试验表明,金属锌粉改性后的超疏水陶瓷表明,仿生表面具有优异的耐用性。

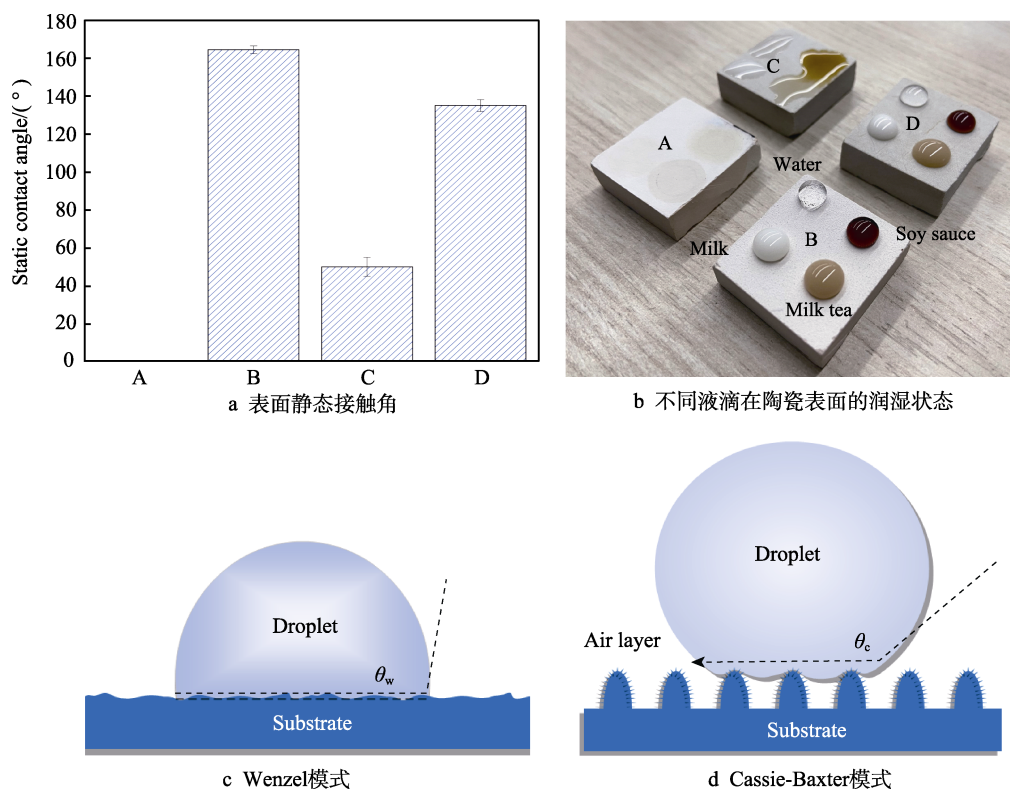


图5 4种不同陶瓷表面的润湿性和理论模型

Fig.5 Wettability and theoretical model of four different ceramic surfaces: a) static contact angle; c) wetting states of different droplet on ceramic surface; c) Wenzel mode; d) Cassie-Baxter mode

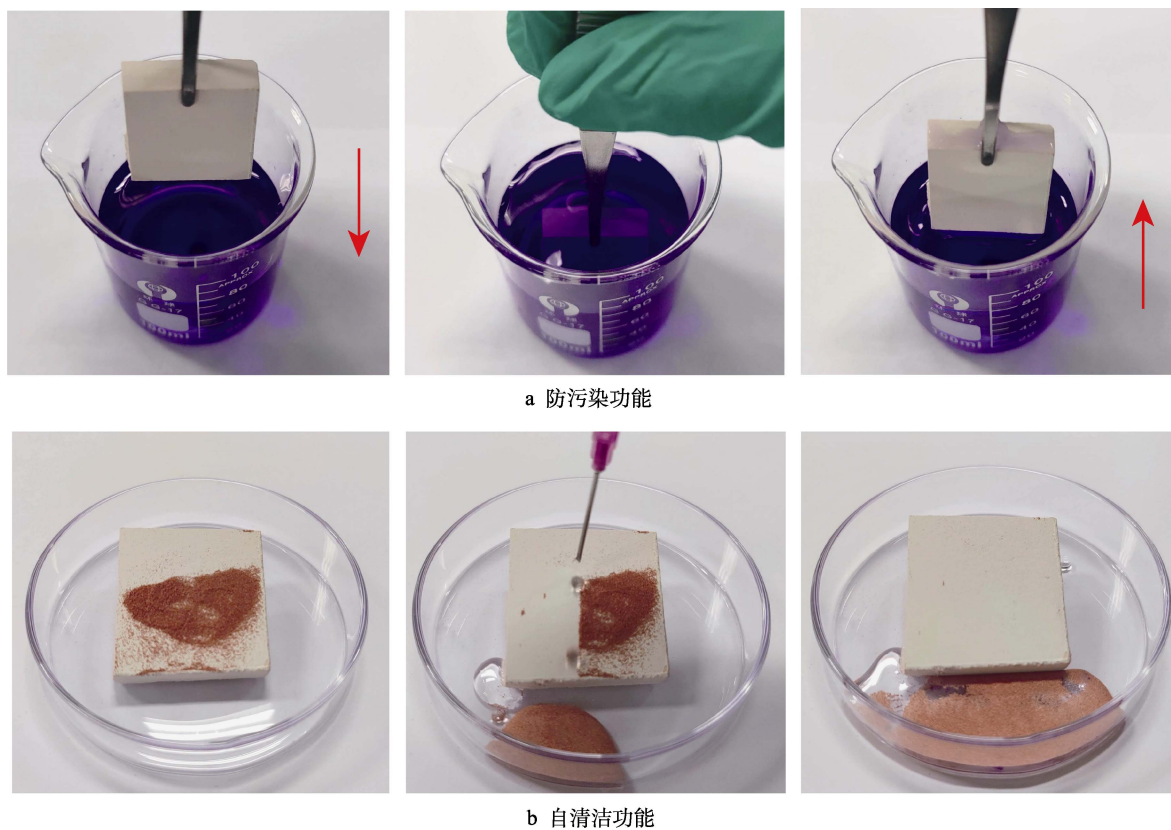


图6 超疏水陶瓷表面防污(a)和自清洁(b)功能演示

Fig.6 Anti-fouling (a) and self-cleaning (b) functions of the superhydrophobic ceramic surfaces

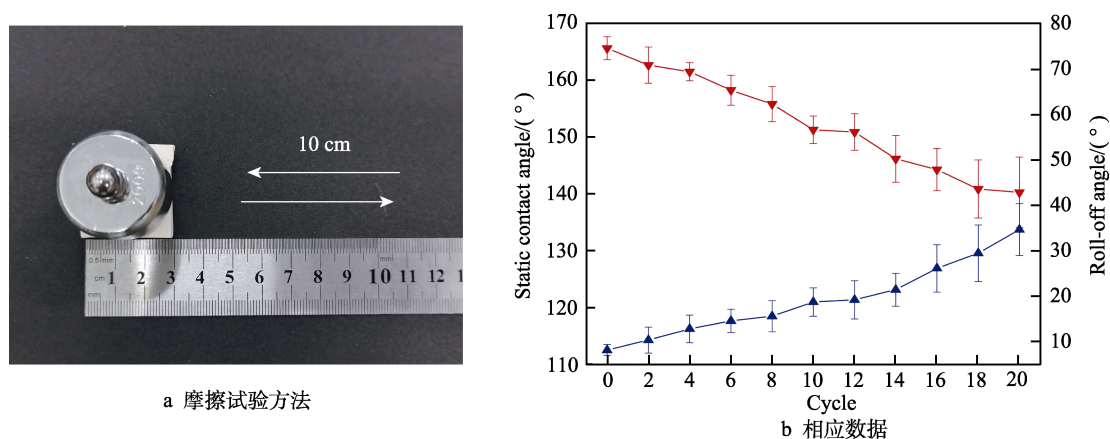


图 7 超疏水陶瓷耐磨性能

Fig.7 Wear resistance of the superhydrophobic ceramic: a) experiment method; b) corresponding data

3 结论

1) 在不同烧结温度下, 添加金属锌粉制得的釉料烧结形成的不同的微纳复合结构形貌。在 1 000 °C (保温 10 min) 的烧结条件下, 制得的陶瓷表面粗糙度最大。

2) 与水滴接触时, 陶瓷表面由金属锌粉烧结形成的微纳复合结构和低表面能的 PTFE 起耦合协同作用, 使陶瓷表面呈超疏水状态, 其静态接触角和滚动角分别为 165.6°和 8.2°。

3) 试验所制备的超疏水陶瓷具有优异的抗黏附、自清洁功能, 经耐磨试验后仍保持疏水状态, 可作为解决日常生活中建筑陶瓷污染问题的一种工业化解方案。

参考文献:

- [1] ZHAO Yu-yan, YU Cun-ming, LAN Hao, et al. Improved Interfacial Floatability of Superhydrophobic/Superhydrophilic Janus Sheet Inspired by Lotus Leaf[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(27): 1701466.
- [2] SONG Mei-rong, HU Duan, ZHENG Xian-fu, et al. Enhancing Droplet Deposition on Wired and Curved Superhydrophobic Leaves[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7966-7974.
- [3] LIU Ke-song, YAO Xi, JIANG Lei. Recent Developments in Bio-Inspired Special Wettability[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(8): 3240-3255.
- [4] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [5] ENSIKAT H J, DITSCHKE-KURU P, NEINHUIS C, et al. Superhydrophobicity in Perfection: The Outstanding Properties of the Lotus Leaf[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011, 2: 152-161.
- [6] LEE S H, DILWORTH Z R, HSIAO E, et al. One-Step Production of Superhydrophobic Coatings on Flat Substrates via Atmospheric Rf Plasma Process Using Non-Fluorinated Hydrocarbons[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(2): 476-481.
- [7] SHI Feng, CHEN Xiao-xin, WANG Li-yan, et al. Roselike Microstructures Formed by Direct in Situ Hydrothermal Synthesis: from Superhydrophilicity to Superhydrophobicity[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(24): 6177-6180.
- [8] DENG Xu, 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.
- [9] 黄梦晨, 薛朝华, 郭小静, 等. PVDF/SiO₂/PDMS 涂层超疏水纺织品性能[J]. *包装工程*, 2021, 42(7): 76-84.
- [10] HUANG Meng-chen, XUE Chao-hua, GUO Xiao-jing, et al. Superhydrophobic Fabrics by Coating with PVDF/SiO₂/PDMS[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(7): 76-84.
- [10] 邢敏, 雷西萍, 关晓琳, 等. 铝合金超疏水表面的构建及其稳定性与自清洁性能研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(9): 152-161.
- [11] XING Min, LEI Xi-ping, GUAN Xiao-lin, et al. Research on Construction of Superhydrophobic Surface of Aluminum Alloy and Its Stability and Self-Cleaning Performance[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(9): 152-161.
- [11] WANG Nan, XIONG Dang-sheng, DENG Ya-ling, et al. Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(11): 6260-6272.
- [12] 闫德峰, 刘子艾, 潘维浩, 等. 多功能超疏水表面的制造和应用研究现状[J]. *表面技术*, 2021, 50(5): 1-19.
- [12] YAN De-feng, LIU Zi-ai, PAN Wei-hao, et al. Research Status on the Fabrication and Application of Multifunctional Superhydrophobic Surfaces[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(5): 1-19.
- [13] SUN Zi-qi, LIAO Ting, LIU Ke-song, et al. Fly-Eye Inspired Superhydrophobic Anti-Fogging Inorganic Nanostructures[J]. *Small*, 2014, 10(15): 3001-3006.
- [14] 弯艳玲, 严灿东, 王博, 等. 微结构几何参数对铝合金

- 表面结冰性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 272-279.
- WAN Yan-ling, YAN Can-dong, WANG Bo, et al. The Influence of Microstructure Geometric Parameters on the Icing Properties of Aluminum Alloy Surface[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 272-279.
- [15] ÖZCAN S, AÇIKBAŞ G, ÇALIŞ AÇIKBAŞ N. Induced Superhydrophobic and Antimicrobial Character of Zinc Metal Modified Ceramic Wall Tile Surfaces[J]. Applied Surface Science, 2018, 438: 136-146.
- [16] JIA Yi, YUE Ren-liang, LIU Gang, et al. Facile Fabrication of Nano-Structured Silica Hybrid Film with Superhydrophobicity by One-Step VAFS Approach[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 405-411.
- [17] LIN Yi, HAN Jin-peng, CAI Ming-yong, et al. Durable and Robust Transparent Superhydrophobic Glass Surfaces Fabricated by a Femtosecond Laser with Exceptional Water Repellency and Thermostability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(19): 9049-9056.
- [18] XU Meng, FENG Yu, LI Zhu-lian, et al. A Novel, Efficient and Cost-Effective Synthesis Technique for the Development of Superhydrophobic Glass Surface[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 1175-1181.
- [19] 张泓筠. 超疏水表面微结构对其疏水性能的影响及应用[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- ZHANG Hong-jun. Influence of Microstructure for Superhydrophobic Surfaces on Superhydrophobicity and Its Application[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2013.
- [20] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1258-1264.
- JIANG Lei. Nanostructured Materials with Superhydrophobic Surface—From Nature to Biomimesis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(12): 1258-1264.
- [21] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [22] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [23] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(0): 546-551.
- [24] LU Long-sheng, YAO Wei, XIE Ying-xi, et al. Study on the Wettability of Biomimetic Stainless-Steel Surfaces Inspired by *Bauhinia Linn.* Leaf[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126721.
- [25] 陈胜. 超疏水表面自清洁效应的表面力学分析[D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- CHEN Sheng. The Surface Force Analysis of Self-Cleaning Effect on Superhydrophobic Surface[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2014.

责任编辑: 万长清

(上接第 359 页)

- [23] DYBKOV V I. Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics[M]. Kyiv: IPMS Publications, 2002
- [24] RAGHAVAN V. Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon)[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009, 30(2): 184-188.
- [25] YOUNG T. III. an Essay on the Cohesion of Fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [26] KEENE B J. Review of Data for the Surface Tension of Pure Metals[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(4): 157-192.
- [27] DE GENNES P G, BROCHARD-WYART F, QUÉRÉ D. Capillarity: Deformable Interfaces[M]. New York: Springer, 2004: 1-31.
- [28] GEOGHEGAN M, KRAUSCH G. Wetting at Polymer Surfaces and Interfaces[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(2): 261-302.
- [29] LU Gui, LIN Lin, HUI Sheng, et al. Dewetting Kinetics of Metallic Liquid Films: Competition between Unbalanced Young's Force and Dissolutive Reaction[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 687: 91-95.
- [30] 梁基谢夫. 金属二元系相图手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 59-623.
- LIAKISHEVN P. Handbook of Phase Diagram of Metal Binary System[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 59-623.
- [31] BAINBRIDGE I F, TAYLOR J A. The Surface Tension of Pure Aluminum and Aluminum Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(8): 3901-3909.
- [32] DREVET B, THOPOULOS N E, NICHOLAS M. Preface[M]. Amsterdam: Elsevier, 1999: 36-43.

责任编辑: 万长清