

表面功能化

铝表面超疏水复合涂层的制备及其表面性能

卢硕¹, 沈士泰², 张小雨¹, 卫国英¹, 朱本峰^{1*}

(1. 中国计量大学 材料与化学学院, 杭州 310018;

2. 徐工集团工程机械股份有限公司, 江苏 徐州 221000)

摘要: **目的** 通过在纯铝表面构筑超疏水涂层, 优化金属铝表面, 并强化其应用性能。**方法** 采用阳极氧化法在铝表面构筑具有纳米孔洞的 Al_2O_3 薄膜, 再利用全氟癸基三乙氧基硅烷修饰表面, 得到超疏水复合涂层, 并研究氧化电位和表面修饰时间对纳米结构的构筑及疏水性能的影响, 研究超疏水复合涂层表面润湿性、防污、自清洁和抗结冰性能。**结果** 控制阳极氧化条件, 在氧化电位为 16~18 V、氧化时间为 1 h 时, 得到 1~2 μm 的“花瓣”聚集叠加成的多级粗糙结构。通过 6 h 的表面修饰, 得到了接触角为 163.6° 的超疏水性复合膜层。进一步对该超疏水膜层的性能进行分析发现, 经超疏水膜层修饰后铝具有优异的防污性能; 相较于纯铝, 经超疏水膜层修饰后铝片的电化学阻抗模值高达 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而电流密度仅为 $1.81 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$; 在高温和低温环境下, 超疏水膜层均能保持超疏水性能; 经砂纸来回打磨 200 cm 后, 膜层的接触角仍大于 150°。**结论** 经阳极氧化纯铝得到具有多级粗糙结构的阳极氧化膜, 并通过表面修饰可制备接触角高达 163.6° 的超疏水性复合膜层。该超疏水复合涂层具有优异的耐腐蚀性、自清洁性、耐污染性, 以及良好的耐蚀性、机械稳定性和抗结冰性等。

关键词: 金属铝; 阳极氧化; 微纳结构; 超疏水; 自清洁

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0318-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.026

Preparation and Properties of Superhydrophobic Coatings on Aluminum

LU Shuo¹, SHEN Shi-tai², ZHANG Xiao-yu¹, WEI Guo-ying¹, ZHU Ben-feng^{1*}

(1. College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. Xugong Construction Machinery Co., Ltd., Jiangsu Xuzhou 221000, China)

ABSTRACT: Aluminum and aluminum alloy have the characteristics of high strength, low density and good mechanical properties, so it has great application value in aviation, medicine, navigation, energy and daily life. However, the wear resistance of aluminum and aluminum alloy is poor and the surface of aluminum alloy is easy to be damaged. The static contact angle of the superhydrophobic material surface is greater than 150°, and the rolling contact angle is less than 10°. The rapid rolling of water droplets on the surface of superhydrophobic material makes the superhydrophobic material have self-cleaning, waterproof, antifouling, drag reduction, antibacterial, oil-water separation, corrosion prevention, chemical

收稿日期: 2022-10-20; 修订日期: 2023-02-24

Received: 2022-10-20; Revised: 2023-02-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52171083); 浙江省大学生科技创新活动计划 (2021R409014)

Fund: General Program of National Natural Science Foundation of China (52171083); Zhejiang Provincial Science and Technology Innovation Program for College Students (2021R409014)

引文格式: 卢硕, 沈士泰, 张小雨, 等. 铝表面超疏水复合涂层的制备及其表面性能[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 318-325.

LU Shuo, SHEN Shi-tai, ZHANG Xiao-yu, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobic Coatings on Aluminum[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 318-325.

*通信作者 (Corresponding author)

shielding and other properties. These excellent surface properties make superhydrophobic materials show attractive prospects in self-cleaning, surface corrosion, oil-water separation and anti-icing. Therefore, the surface of aluminum metal is roughed through chemical modification, and the aluminum surface is covered with a layer of superhydrophobic film layer, which is expected to improve the performance of pure aluminum, make it more suitable for application environment.

In order to improve the surface performance of aluminum, this paper constructed an anodized Al_2O_3 film with nano-porous holes on the surface of aluminum by anodic oxidation. Then, the surface was modified with low surface energy substances to obtain a superhydrophobic composite coating. The effects of oxidation potential and surface modification time on the construction and hydrophobic properties of the nanostructures were studied, and the effects of different modification time on the wettability, antifouling, self-cleaning and anti-icing properties of the superhydrophobic composite coating were also studied. It was found that anodic oxidation film layers with different surface morphologies were obtained with different anodic oxidation potentials. When the oxidation potential was 16-18 V and the oxidation time was 1 h, "petals-like" structure with about 1-2 μm were accumulated and superimposed into multistage rough structures. The surface wettability of the composite film was regulated by surface modification for different times. A new nanoscale substructure was generated by modification of low surface energy material. When the modification time was 6 h, the superhydrophobic composite film with a contact angle of 163.6° was obtained. The performance of the superhydrophobic film was further analyzed. It was found that the aluminum modified by the superhydrophobic film had excellent antifouling performance, and the dust and sewage could automatically roll off the surface of the superhydrophobic aluminum sheet. This indicated that the superhydrophobic modification endowed the aluminum sheet with excellent antifouling and self-cleaning functions. Compared with pure aluminum, the electrochemical impedance modulus of aluminum modified by superhydrophobic film was as high as $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the current density was only $1.81 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, indicating that the aluminum sheet modified by low surface energy material had excellent anticorrosion performance. The superhydrophobic coating maintained superhydrophobic properties at low temperature of -10°C and 160°C , indicating that it had excellent resistance to high and low temperatures. After polishing 200 cm with sandpaper, the contact angle of the film was still greater than 150° , indicating that the superhydrophobic composite film had excellent mechanical stability.

KEY WORDS: metal aluminum; anodic oxidation; micro/nano structure; superhydrophobic; self-cleaning

金属铝具有良好的导电性、导热性、可加工性、力学性能和吸音性能等,使其在航空航天、工业及日常生活中得到广泛应用^[1]。在干燥空气中铝表面会形成致密的氧化膜,它具有较好的耐腐蚀能力,但在含有腐蚀介质的水中氧化膜会被破坏,从而发生腐蚀,这会严重影响铝材的使用寿命^[2]。

近年来,针对超疏水表面结构的研究越来越多^[3]。超疏水材料表面的静态接触角大于 150° 、滚动接触角小于 10° ,水滴在超疏水材料表面快速滚动,使得超疏水材料具有自清洁^[4-5]、防水^[6]、防污^[7]、减阻^[8]、抗菌^[9]、油-水分离^[10-11]、防腐蚀^[12]、化学屏蔽^[13-15]等性能。这些优异的表面性能使超疏水材料不仅在自清洁、表面防腐、油水分离与防结冰等领域前景广阔^[16],还可在一定程度上解决环境问题和能源问题^[17]。

为了使金属铝适应更加复杂的服役环境,满足新基建中铝材的应用拓展需求^[18],科研工作者对铝表面进行了不同处理,获得了不同粗糙结构的超疏水表面,扩展了铝材的应用性能。Huang 等^[19]在 A6061 表面通过磷酸恒电流阳极氧化结合硬脂酸和硝酸锌电沉积的方法制备了接触角为 160° 的超疏水表面,其机械稳定性比采用传统阳极氧化结合低表面能浸渍

修饰法制备的超疏水表面的机械稳定性更好。Zang 等^[20]在 6061 铝合金表面采用阳极氧化方法构筑了蜂窝状孔针微结构,经月桂酸改性后,其表面接触角达到 160° ,且具有优异的热稳定性、力学稳定性和耐腐蚀性。Liu 等^[21]在铝合金基底上通过一步阳极氧化法,制备出接触角很高的超疏水表面,具有很好的防污自清洁性能。郑顺丽等^[22]采用阳极氧化法在铝合金表面构建了粗糙结构,并经十四酸修饰,成功制备出接触角为 155° 的超疏水表面,该膜层不仅具有良好的力学性能,还表现出优异的耐腐蚀性能。

文中采用脉冲阳极氧化法对纯铝进行表面处理,构筑具有一定粗糙度的微纳结构表面,再通过化学表面修饰,制备具有超疏水性能的表面,并对纯铝超疏水表面性能进行研究。

1 实验

1.1 材料

实验所用原料如表 1 所示,选用 70 mm×15 mm 的铝片作为基体,将其放在 1 mol/L 的 NaOH 溶液内浸泡 2 min,用去离子水冲洗后放入稀硫酸溶液中浸

表 1 实验所用试剂
Tab.1 Experimental reagents

Number	Chemical reagents	Solution concentration	Manufacturer
1	H ₂ SO ₄	110 mL/L	Shanghai Lingfeng Chemical Reagents Co., Ltd.
2	C ₄ H ₆ O ₆	25 g/L	Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd.
3	C ₂ H ₂ O ₄	50 g/L	Hangzhou Gaojing Fine Chemical Co., Ltd.
4	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	9 g/L	Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd.
5	C ₁₆ H ₁₉ F ₁₇ O ₃ Si	10 g/L	Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd.

泡 2 min, 再用去离子水冲洗, 吹干后置于恒温干燥箱中备用。

1.2 复合膜制备

复合膜的制备如图 1 所示, 先对样品进行预处理, 包括酸洗和碱洗, 以除去样品表面的污渍和氧化物。再将样品放入配置好的电解液中进行阳极氧化, 得到具有粗糙表面的铝片。最后将阳极氧化后的样品放入全氟癸基三乙氧基硅烷乙醇溶液中浸泡一定时间, 取出烘干, 即得到超疏水复合涂层。

1) 阳极氧化。以样品为阳极, 以 2024 铝合金为阴极, 采用占空比为 40%、频率为 30 Hz 的脉冲电压对样品进行阳极氧化, 在铝片表面构筑微纳米粗糙结构。

2) 表面改性。用无水乙醇将全氟癸基三乙氧基硅烷稀释至 1%, 将阳极氧化后的样品浸入全氟癸基三乙氧基硅烷乙醇溶液 (1%) 中 2~6 h 后取出, 用去离子水冲洗干净, 放入烘箱中, 在 40 °C 下烘干。

1.3 复合膜表面结构及性能分析

采用冷场发射扫描电子显微镜 (SU8010FE-SEM) 对不同氧化电压及表面改性时间的样品表面形貌进行分析, 分辨率为 1.0 nm (15 kV)、1.3 nm (1 kV)。

采用能谱仪 (EDS, OXFORD X-max 50) 对改性后铝片表面的化学元素进行定性和定量分析。采用接触角测量仪 (SL200B) 测试涂层表面的接触角。在室温下, 采用悬滴法, 用微量注射器将 5 μ L 水缓慢滴在样品表面, 再分析测试样品与水滴的接触角。之后重新在原来表面上选择区域进行测试, 平行测量 3 次, 求其平均值, 得到最终的接触角。采用高速摄像机 (I-SPEED 230, 英国 IX Cameras) 观察 6 μ L 的液滴从 4 cm 高处滴落并回弹的过程。采用电化学工作站 (CHI660e) 测量铝片的极化曲线 (Tafel) 和交流阻抗曲线 (EIS)。电化学工作站采用三电极体系, 以样品为工作电极, 以纯度为 99.90% 的金属铂片为对电极, 以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。样品的工作面积选取 1 cm², 电解质选用质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液, 在室温下测试。在极化曲线测试中, 极化扫描速率为 1 mV/s, 电压扫描范围为相对开路电位 ± 0.4 V。在电化学阻抗谱测试中, 测试的频率为 10⁻²~10⁵ Hz, 交流激励信号幅值为 5.0 mV。在防污、自清洁测试中, 采用室外的沙土混合物模拟尘土污染。首先, 将样品倾斜, 使其与水平面的角度为 20°, 将沙土混合物均匀散布在样品表面, 缓慢滴加 20 μ L 的水到

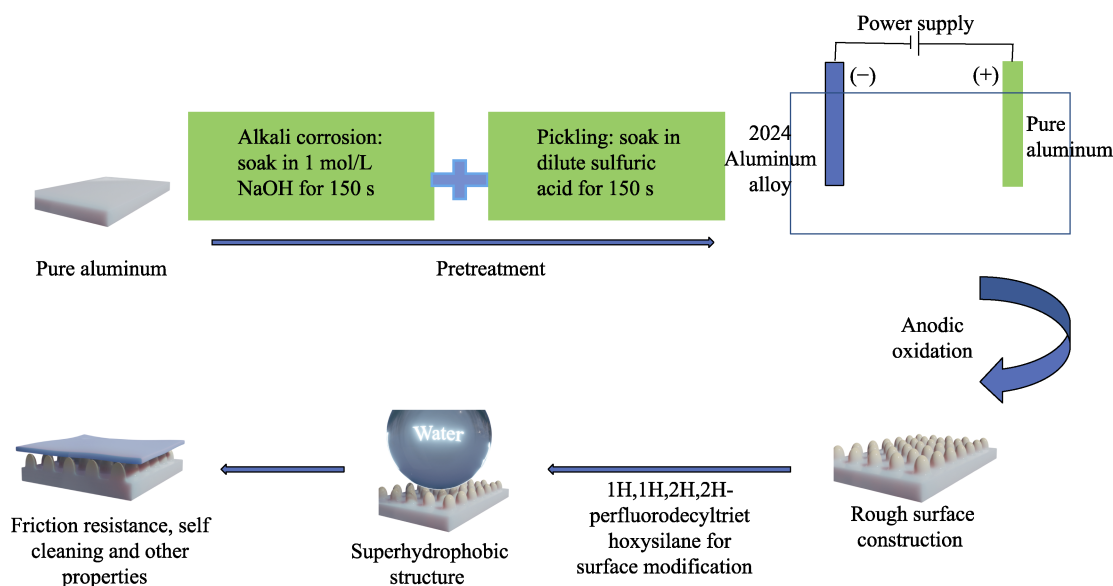


图 1 复合膜制备工艺流程

Fig.1 Process flow chart of composite film preparation

样品表面, 通过水滴的滚落带走样品表面的沙土, 使其实现自清洁。根据样品表面沙土的遗留情况判断样品的自清洁能力。将样品浸入由沙子和土壤组成的污水中, 静置 60 s 后取出, 根据表面情况判断其防污能力。在抗结冰性能测试中, 将温度控制在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 对样品表面进行抗结冰实验。将制冷台的温度调至所需温度, 取样品置于制冷台上, 将一滴体积为 $5\text{ }\mu\text{L}$ 的水滴落在样品中间位置, 记录水滴结冰所用时间。在耐高温测试中, 将样品放到烘箱里, 加热至一定温度并保温不同时间, 随后取出, 测量其接触角变化情况。在耐摩擦测试中, 将样品测试面朝下, 放在 1200 目的金相砂纸上, 并在样品上施加 9.8 N 的载荷。样品以 2 cm/s 的速度向前和向后各移动 20 cm , 记为 1 个耐摩擦循环, 随后使用接触角测量仪检测其表面润湿性的变化情况。

2 结果与分析

2.1 铝表面复合膜组成及微结构

为了解铝阳极氧化及复合后的表面微结构, 采用扫描电子显微镜对不同氧化电压及不同表面修饰时间后的微观形貌进行了观测。其中, 在阳极氧化电压为 $12\sim 18\text{ V}$ 时铝片的表面形貌如图 2a~c 所示, 可以清楚地看到, 增大阳极氧化电压后, 得到的阳极氧化铝膜层表面越来越粗糙。特别是阳极氧化电压为 $16\sim 18\text{ V}$ 时, 阳极氧化膜表面类似“花朵”, $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的“花瓣”聚集叠加成多级结构, 该结构可为超疏水薄膜的制备提供良好的粗糙结构。

采用全氟癸基三乙氧基硅烷乙醇溶液对阳极氧化电压为 $16\sim 18\text{ V}$ 的样品表面进行疏水改性, 在不同改性时间下样品的表面形貌如图 2d~f 所示。全氟癸

基三乙氧基硅烷中含有 3 个活泼的 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 基团, $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 基团水解, 形成了硅羟基, 与阳极氧化铝膜上的活性羟基脱水缩合, 通过化学键接枝至基底表面。此外, 不同全氟癸基三乙氧基硅烷的硅羟基间可以相互缩合连接, 进一步促进了全氟癸基三乙氧基硅烷在基底表面的成膜。从图 2d~f 可以看出, 经修饰后样品表面覆盖了新涂层, 孔洞变小, 且更加密集。修饰时间越长, 样品表面的涂层越厚, 阳极氧化铝的结构越不明显。说明阳极氧化和全氟癸基三乙氧基硅烷的修饰改变了原来的形貌, 吸附上来的全氟癸基三乙氧基硅烷在阳极氧化铝表面相互连接缩合, 得到了颗粒状的疏水改性纳米颗粒 (图 2f)。新生成的纳米颗粒形成了纳米级结构, 与微米级的多层“花瓣”结构阳极氧化层共同使新表面形成多级微纳粗糙结构。

通过 EDS 分析研究了涂层的表面化学组成, 并深入分析了全氟癸基三乙氧基硅烷和氧化铝形成多孔膜的结合方式。将样品在不同电压下阳极氧化 1 h 后, 再用全氟癸基三乙氧基硅烷对其进行表面修饰 6 h , 所得样品的 EDS 全谱图如图 3a~c 所示, 在涂层表面检测到的 Al、O、F、C 元素分别对应 1459.1 、 531.1 、 686.1 、 286.1 eV 处的结合峰。从图 3a~c 可以看出, 样品表面含有 Si、F, 表明铝表面成功被全氟癸基三乙氧基硅烷覆盖。随着电压的增大, 样品表面 Si 的含量逐渐增大, 说明氧化电压越高, 膜层表面越粗糙, 越有利于全氟癸基三乙氧基硅烷的附着。样品在 $16\sim 18\text{ V}$ 电压下阳极氧化 1 h 后, 再用全氟癸基三乙氧基硅烷对其进行表面修饰, 经不同时间后所得样品表面的元素含量如图 3d 所示。从图 3d 可以看出, 随着修饰时间的延长, 样品表面的 C、O、F 含量都少量增加, 表明浸泡时间越长, 表面修饰效果越好。

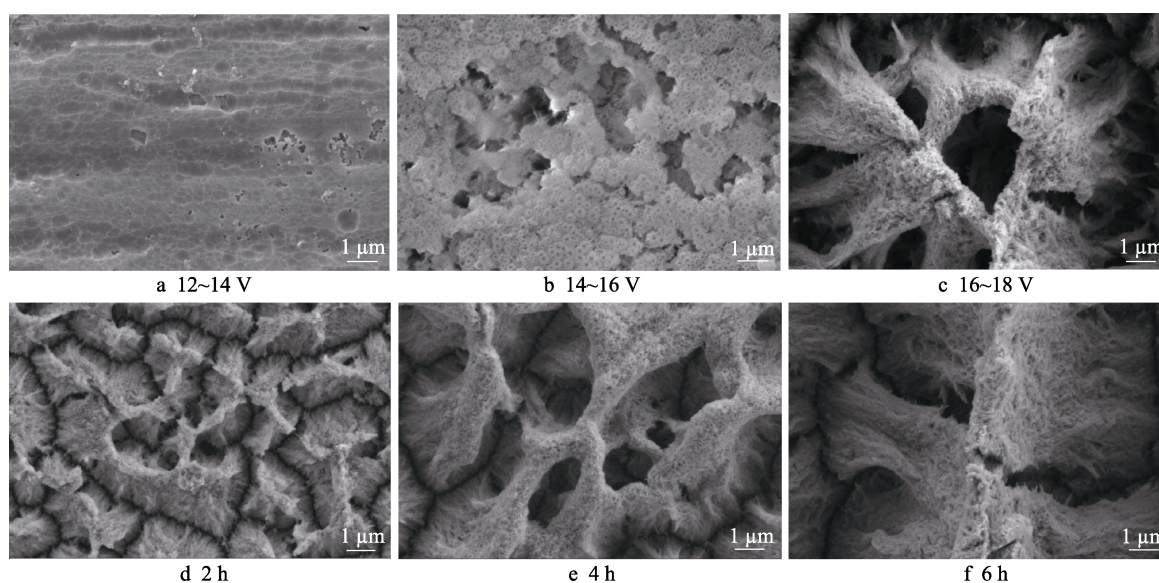


图 2 不同电压下阳极氧化后铝片表面和改性不同时间后的铝片表面 SEM 图

Fig.2 SEM images of surface of aluminum sheet after anodization at different voltages and aluminum sheet surface after modification for different time

2.2 表面润湿性

在不同浸泡时间下所得样品的接触角如图4所示。所有样品表面都达到了疏水状态,且随着浸泡时

间的延长,样品表面的疏水效果越好。在浸泡6 h后,样品表面的接触角达到 163.6° 。

通过液滴撞击实验能够更直观地了解样品表面的疏水性能。如图5所示,在表面修饰时间分别为2、

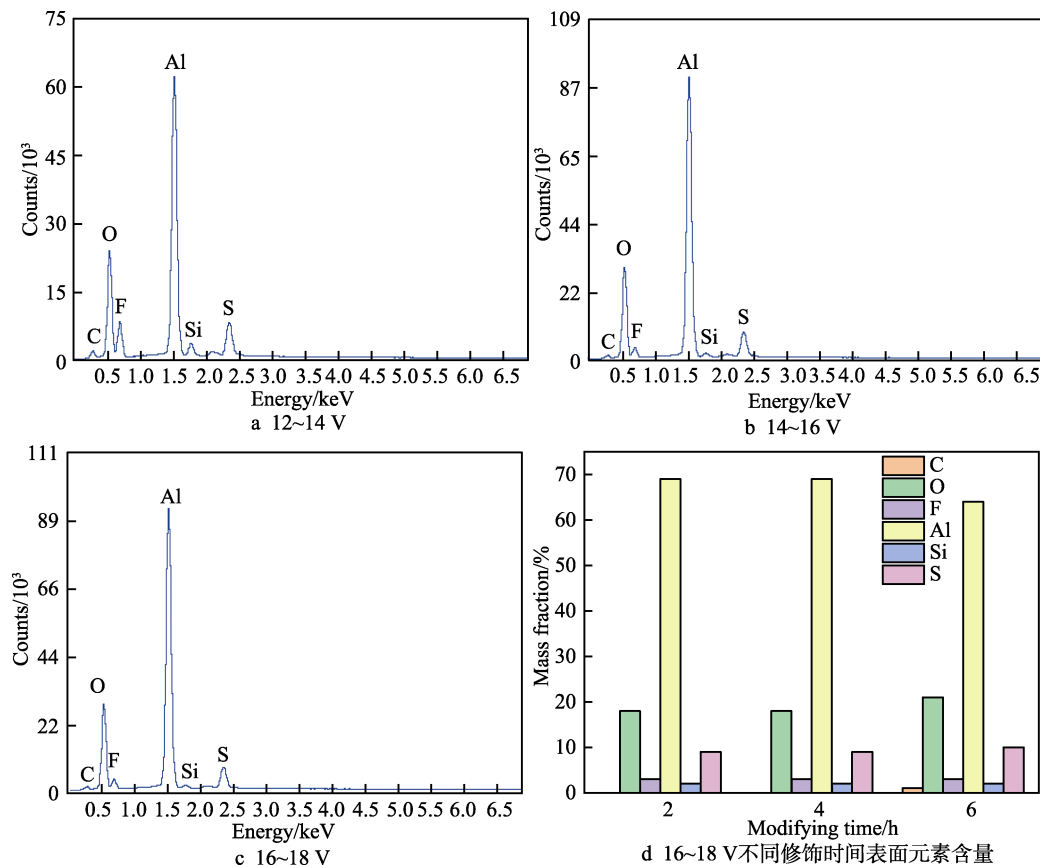


图3 不同氧化电压下样品的EDS图及经不同表面修饰时间后表面的元素含量

Fig.3 EDS images of samples under different oxidation voltages: a) 12-14 V; b) 14-16 V; c) 16-18 V; d) surface element content of 16-18 V sample with different surface modification time

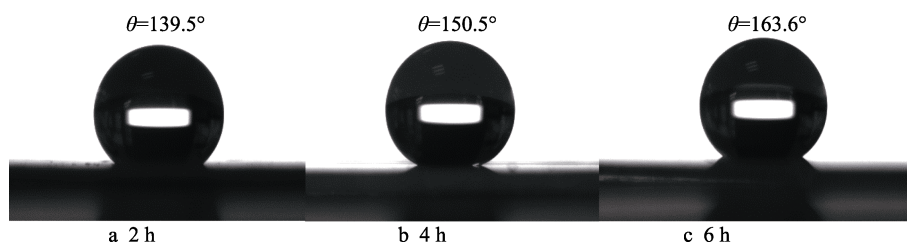


图4 在16~18 V下经2~6 h表面修饰后样品的接触角示意图

Fig.4 CA diagram of 16-18 V sample with different surface modification time of 2-6 h

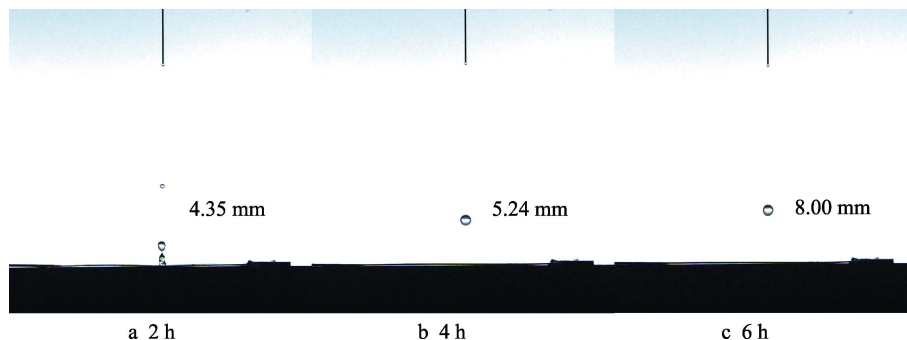


图5 表面液滴撞击照片

Fig.5 Photograph of surface droplet impact

4、6 h 时, 液滴从 4 cm 高处坠落, 重力势能转化为动能, 液滴落到样品表面快速分散为圆饼状, 表面部分张力消散, 另一部分转化为动能, 使液滴快速收缩, 完全反弹。由于超疏水涂层的低黏附性, 表面未出现黏滞液滴, 表面疏水性能良好。在表面修饰时间为 6 h 时, 样品液滴反弹高度较高, 样品的疏水性能最好。由此, 在后续实验中, 进一步研究在 16~18 V 氧化电位下阳极氧化 1 h 后再经全氟癸基三乙氧基硅烷表面修饰 6 h 后的纯铝样品的表面性能。

2.3 自清洁性和防污性

为了探究样品超疏水涂层的自清洁性能(图 6), 采用室外的沙土混合物模拟尘土污染^[23]。当水滴落在超疏水涂层表面上时会凝结成水滴, 并因其自身的重力而沿样品的倾斜方向滑下。水滴在滑动过程中可以带走砂土, 并在样品表面形成清晰的路径(图 6)。超疏水涂层具有纳米粗糙结构和较低的表面能, 这不仅减小了污染物与表面之间的接触面积, 也使水滴无

法停留在表面。当水滴在试样表面滚动时, 很容易带走污染物, 从而达到自清洁的目的。水滴将沙土带走, 全程仅用时 0.2 s, 说明样品具有良好的自清洁性能。

金属表面的污渍污染也是应用中需要解决的重要问题。防污测试可以表征涂层是否能在污水中保持干净, 不被污染。将样品浸入由沙子和土壤组成的污水中, 静置 60 s 后取出, 根据表面情况判断其防污能力^[24]。从图 7 可以看到, 所制备的超疏水涂层在浸泡前后其表面未发生变化, 都保持着较高的清洁度。这是因为超疏水涂层的纳米结构有助于在液体和膜层之间形成空气隔膜, 从而表现出对液体排斥的效果。同时, 涂层表面具有疏水基团, 表面的其他污染物无法在表面停留, 会随着样品离开污水而被带走。

2.4 耐腐蚀性能分析

通过电化学工作站, 对超疏水复合涂层的电化学腐蚀性能进行表征。纯铝, 在 16~18 V 下阳极氧化后

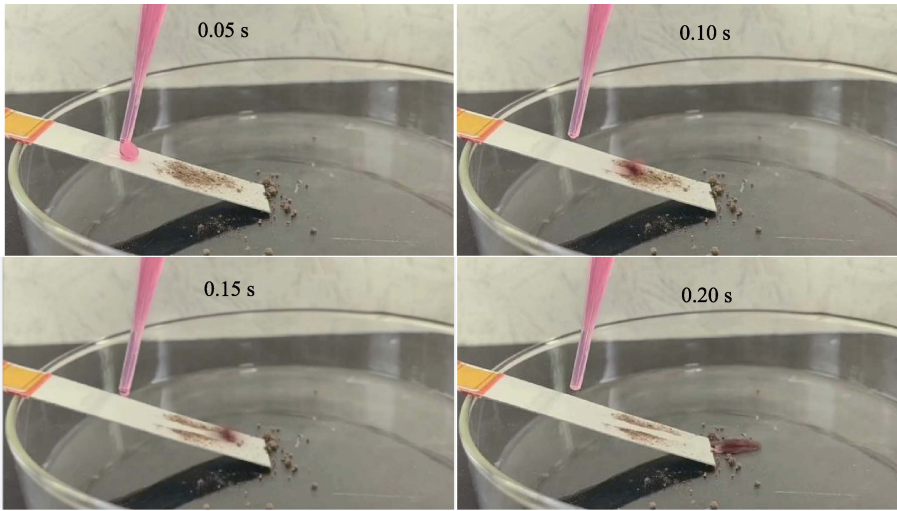


图 6 超疏水涂层的自清洁测试
Fig.6 Self-cleaning test of superhydrophobic coating

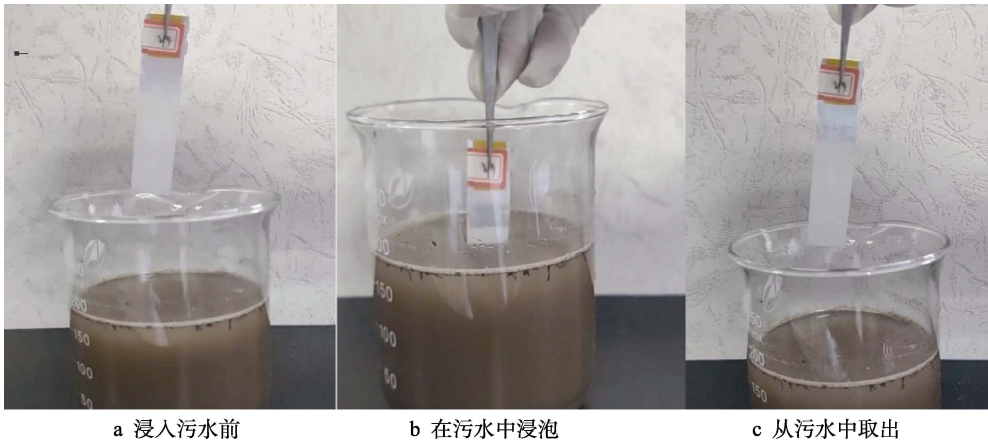


图 7 超疏水涂层的防污实验
Fig.7 Antifouling experiment of superhydrophobic coating: a) before immersion in sewage; b) immersion in sewage; c) removal from sewage

的铝片,在 16~18 V 下阳极氧化后经全氟癸基三乙氧基硅烷乙醇溶液表面改性 6 h 后的铝片的极化曲线如图 8a 所示。 E_{corr} 反映材料的腐蚀倾向,其数值越大说明材料越不易被腐蚀^[25]。 I_{corr} 反映腐蚀速率的快慢, I_{corr} 越大,电化学腐蚀速率越快^[26]。由图 8 可知,相较于纯铝和阳极氧化后的纯铝片,经过表面改性后的超疏水复合涂层明显具有更大的腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度,表明经阳极氧化后再通过超疏水表面修饰的纯铝的耐腐蚀性较好、腐蚀速率较慢。

在电压 16~18 V 下阳极氧化后的铝片,在 16~18 V 阳极氧化后经全氟癸基三乙氧基硅烷乙醇溶液表面改性 6 h 后的铝片的电化学阻抗谱图如图 8b 所示。研究表明^[27],膜层在低频区($f=0.01$ Hz)的模值越大,说明该膜层的阻抗越大,对应的耐腐蚀性能越好。由图 8b 可见,经表面改性后铝片的阻抗较高,耐蚀性得到明显提高。这是因为超疏水复合涂层的微纳结构中存储了大量空气,这些气囊可以有效阻止侵蚀粒子与涂层的接触,限制水和腐蚀性物质向界面的渗透,从而提高表面的耐蚀性能。

2.5 纯铝表面复合膜的耐久性

为了探究样品在低温下的疏水性能,测试了 -10°C

环境下样品的接触角及结冰时间,实验结果如图 9a 所示。由图 9a 可以看出,随着表面修饰时间的延长,低温接触角和结冰时间逐渐增加。水滴在低温下呈现规则的半球形,在 -10°C 环境下冷冻一段时间后,其表面水滴出现尖尖的凸起,表明水滴已结冰。样品经表面修饰 6 h 后,其低温接触角达到 159.32° ,在 324 s 后结冰,表明超疏水涂层具有良好的耐低温性及抗结冰性。

为了探究在高温下试样的表面润湿性,分别对样品在温度 60、120、160 $^{\circ}\text{C}$ 下的热稳定性进行了研究,并测试样品接触角随时间的变化情况,结果如图 9b 所示。结果表明,样品在不同高温条件下持续加热处理 3 h 后,涂层的接触角始终保持在 150° 以上,表明膜层仍具有很好的疏水性能。加热温度越高,样品表

表 2 样品的腐蚀电位及腐蚀电流
Tab.2 Corrosion potential and corrosion current of samples

Samples	E_{corr}/V	$\lg[J/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]$	I_{corr}/A
Pure aluminium	-0.865	-6.468	2.25×10^{-7}
After anodizing	-0.146	-7.485	3.27×10^{-8}
After surface modification	0.081	-8.742	1.81×10^{-9}

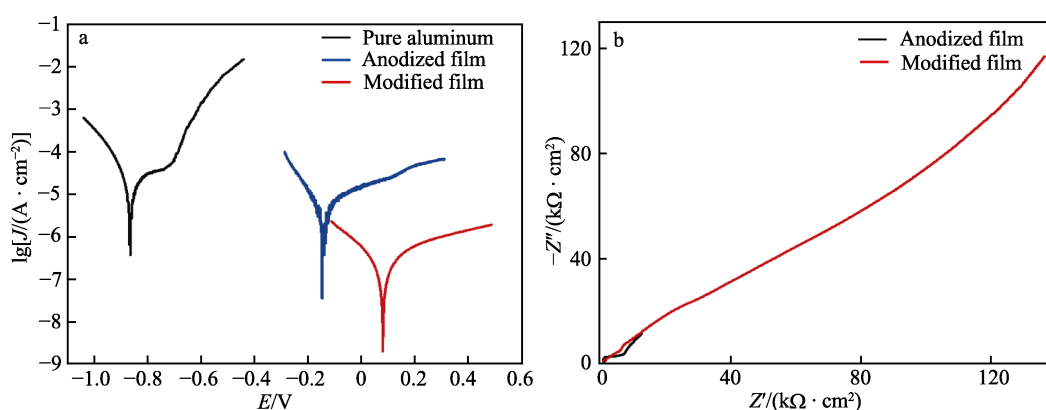


图 8 极化曲线 (a) 和阻抗 (b)
Fig.8 Polarization curve (a) and impedance (b)

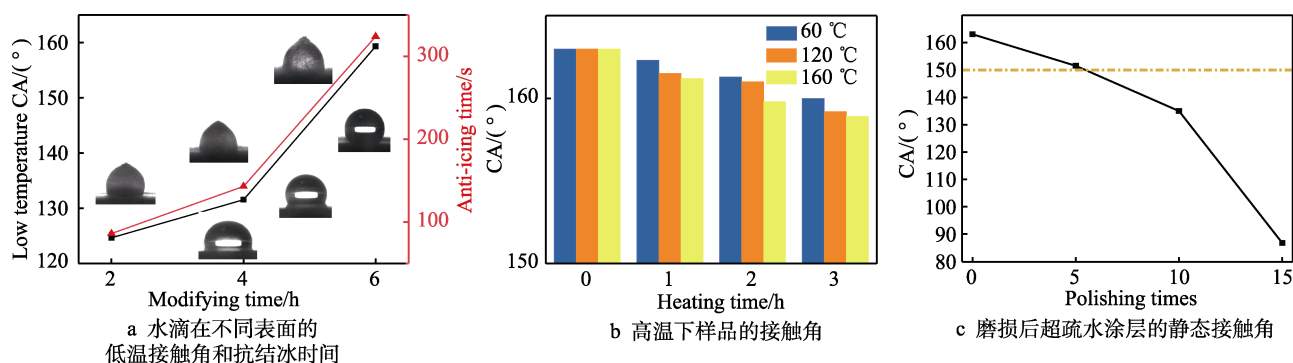


图 9 样品在不同环境下接触角的变化

Fig.9 Change of contact angle of samples in different environments: a) low temperature contact angles and anti-icing time of water droplets on different surfaces; b) contact angles of samples at high temperature; c) static contact angles of superhydrophobic coating after wearing

面接触角轻微减小, 其原因是在加热条件下全氟癸基三乙氧基硅烷分子链的伸缩。

在实际使用中, 超疏水表面易受到各种物理损伤, 评价超疏水涂层的机械稳定性具有重要意义。将样品测试面朝下放在 1200 目的金相砂纸上, 并在样品上施加 9.8 N 的载荷, 样品以 2 cm/s 的速度往返摩擦^[28]。如图 9c 所示, 在打磨 5 次之后(磨损距离为 200 cm), 接触角稍变化, 但是其接触角仍在 150° 以上, 表现出良好的超疏水性。这是因为所制备的阳极氧化膜层与全氟癸基三乙氧基硅烷良好组合, 并且全氟癸基三乙氧基硅烷被填充在纳米孔洞内部。在磨损过程中, 超疏水涂层具有良好的耐磨性, 仅表面层被磨损。随着打磨次数的增加, 超疏水涂层整体微纳粗糙结构的面积下降, 使得接触角发生了变化, 但仍有大量微纳结构未被破坏, 确保样品未完全丧失疏水性。

3 结论

鉴于目前报道中超疏水涂层应用的局限性, 通过阳极氧化法在铝表面构筑了多孔纳米结构, 并以此为基底膜层, 通过全氟癸基三乙氧基硅烷修饰, 得到了超疏水表面。对超疏水表面的表面化学组成及结合形式进行了深入分析, 并对其应用性能进行了系统测试与评价。主要得出以下结论。

1) 通过调节氧化电位和表面修饰时间对氧化铝表面超疏水膜的结构、形貌及性能进行了调控。确定了最佳的工艺条件: 氧化电位为 16~18 V, 氧化时间为 1 h, 表面修饰时间为 6 h。

2) 以阳极氧化铝为基底, 通过全氟癸基三乙氧基硅烷修饰得到了接触角为 163.6° 的超疏水膜层。

3) 纯铝表面超疏水膜层具有良好的防污性能、自清洁性能、耐高温性能和抗结冰性能, 所得超疏水涂层的耐蚀性能比阳极氧化膜的耐蚀性能更优异。

参考文献:

- [1] LI Xue-wu, ZHANG Qiao-xin, GUO Zheng, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surface with Improved Corrosion Inhibition on 6061 Aluminum Alloy Substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 342: 76-83.
- [2] ANAHID M J, HEYDARNIA H, ALI NIKNAM S, et al. Evaluating the Sensitivity of Acoustic Emission Signal Features to the Variation of Cutting Parameters in Milling Aluminum Alloys: Part A: Frequency Domain Analysis[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2021, 235(10): 1558-1568.
- [3] XING Li-li, ZHOU Qing-qing, CHEN Guo-qiang, et al. Recent Developments in Preparation, Properties, and Applications of Superhydrophobic Textiles[J]. *Textile Research Journal*, 2022, 92(19/20): 3857-3874.
- [4] WAN Jin-ming, XU Jun, ZHU Shi-yun, et al. Flexible Biomimetic Materials with Excellent Photothermal Performance and Superhydrophobicity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 581-590.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] WANG Hai-yang, LIANG Miao-miao, GAO Jian-jing, et al. Super-Hydrophobic Coating Prepared by Mechanical Milling Method[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2022, 19(2): 587-595.
- [8] SELIM M S, EL-SAFY S A, FATTHALLAH N A, et al. Silicone/Graphene Oxide Sheet-Alumina Nanorod Ternary Composite for Superhydrophobic Antifouling Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121: 160-172.
- [9] WANG Zhao-chang, LIU Xiao-jun, JI Jia-wei, et al. Underwater Drag Reduction and Buoyancy Enhancement on Biomimetic Antiabrasive Superhydrophobic Coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40): 48270-48280.
- [10] GAO Dang-ge, ZHAO Zhou-yang, LIU Bin, et al. Research Process of Superhydrophobic Antibacterial Surfaces[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(5): 874-881.
- [11] REN Tong-yan, WANG Yue-chuan, FU Xiao-wei, et al. A Superhydrophobic Material Based on an Industrial Solid Waste for Oil/Water Separation[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2022, 100(8): 1771-1777.
- [12] XIE Ai-ling, YUE Yu-han, AI Xin, et al. Preparation of Superhydrophobic Polyester Fabric Modified by Tea Polyphenols for Oil-Water Separation[J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(2): 162-170.
- [13] YUAN Gan, LIU Yu, NGO C V, et al. Rapid Fabrication of Anti-Corrosion and Self-Healing Superhydrophobic Aluminum Surfaces through Environmentally Friendly Femtosecond Laser Processing[J]. *Optics Express*, 2020, 28(24): 35636.
- [14] HUANG P, SCHWEGLER E, GALLI G. Water Confined in Carbon Nanotubes: Magnetic Response and Proton Chemical Shieldings[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(20): 8696-8700.
- [15] XU Xin-yu, QING Yong-quan, LIU Niu, et al. Microskeleton Magnetic Nanofiller Composite with Highly Reliable Superhydrophobic Protection for Long-Lived Electromagnetic Interface Shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(32): 37039-37050.
- [16] LIU Lei, MA Zhe-wen, ZHU Meng-he, et al. Superhydrophobic Self-Extinguishing Cotton Fabrics for Electromagnetic Interference Shielding and Human Motion Detection[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 132: 59-68.
- [17] YONG Wan, QUAN Zhang, YANG Li. Tribological Performance of Sol-Gel Derived Superhydrophobic Film[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(3): 299.

(下转第 365 页)