

# 光催化型超疏水自清洁涂层研究现状

张应轩, 鲁湔湔\*, 葛倩倩, 陈健, 张晓青

(重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074)

**摘要:** 光催化型超疏水自清洁涂层是在超疏水涂层的基础上通过物理、化学方法复合光催化材料获得光催化性能, 使涂层可以在光照作用下将有机附着物进行分解并通过超疏水表面达到自清洁的效果。本文对国内外光催化型超疏水自清洁涂层的构建方式进行总结, 将其归纳为表面构造法、共混法、包覆法 3 类, 构造方法的不同对涂层性能的影响方面也有所区别。与单一功能的超疏水涂层相比光催化型超疏水自清洁涂层更能解决实际应用中所面临的问题。此外, 本文对光催化型超疏水自清洁涂层的相关性能进行了横向对比, 对影响涂层性能较为关键的耐久性能进行了整体的整理分析, 并归纳了目前研究当中的光催化型超疏水自清洁涂层的机械耐磨性、耐腐蚀性、耐冲击性和自愈性能, 分析了其耐久性提升机制。最后, 对光催化型超疏水自清洁涂层未来的应用前景进行了展望, 建议从超疏水-光催化协同作用机制、基底结合强度提升、成本控制和复合涂层自修复等方面对光催化型超疏水自清洁涂层进行研究。

**关键词:** 超疏水与光催化; 复合涂层; 结合方式; 耐久性; 自清洁

**中图分类号:** U414; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)12-0298-17

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.12.025

## Overview of Photocatalytic Superhydrophobic Self-cleaning Coatings

ZHANG Ying-xuan, LU Zhen-zhen\*, GE Qian-qian, CHEN Jian, ZHANG Xiao-qing

(College of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

**ABSTRACT:** Photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings are gaining more and more attention due to their wide and practical application prospects and excellent performance. Photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings are based on superhydrophobic coatings with photocatalytic materials compounded by physical and chemical methods to obtain photocatalytic properties, so that the coatings can decompose organic adhesives under the action of light and achieve self-cleaning effects through the superhydrophobic surface. In recent years, with more and more scholars conducting research on photocatalytic superhydrophobic self-cleaning superhydrophobic coatings, photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings have received unprecedented development. And after continuous improvement, the preparation technology of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings has become increasingly mature.

The article summarized the research status of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings at home and abroad, and classified them into three types: surface construction method, co-blending method, and coating method according to their

收稿日期: 2022-09-18; 修订日期: 2023-03-02

Received: 2022-09-18; Revised: 2023-03-02

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目 (CSTB2022NSCQ-MSX0779, CSTC2019JCYJ-MSXMX0556); 重庆市研究生科研创新项目 (CYS22395)

Fund: The General Program of Chongqing Natural Science Foundation (CSTB2022NSCQ-MSX0779, CSTC2019JCYJ-MSXMX0556); The Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (CYS22395)

引文格式: 张应轩, 鲁湔湔, 葛倩倩, 等. 光催化型超疏水自清洁涂层研究现状[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 298-314.

ZHANG Ying-xuan, LU Zhen-zhen, GE Qian-qian, et al. Overview of Photocatalytic Superhydrophobic Self-cleaning Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(12): 298-314.

\*通信作者 (Corresponding author)

construction methods. The photocatalytic superhydrophobic coatings constructed by the surface construction method could remove pollutants efficiently and had good superhydrophobic properties and were easy to prepare, but the surface layer was too weak, which made the mechanical wear resistance of the coating generally poor and cannot maintain efficient photocatalytic and superhydrophobic properties for a long period of time, and only the superhydrophobic surface obtained by laser etching of the substrate surface showed high mechanical wear resistance. Due to the complicated preparation process, it was difficult to prepare large-area photocatalytic superhydrophobic coatings by the surface construction method; the coatings prepared by the co-blending method could be specially enhanced by material modification to improve the overall durability of the coating, which expanded the application scope of the coating; at the same time, the layer structure could give the coating certain mechanical wear resistance and chemical stability. However, material modification and layer structure construction were complicated, and the preparation of coatings by blending method mainly relied on material properties to ensure coating performance, so it was difficult to enhance the durability of coatings by preparation method alone; The photocatalytic superhydrophobic coatings constructed by coating method had good self-healing properties and mechanical wear resistance, but the response process was long and stability was insufficient, which seriously affected their practical use. It was found that the photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings were better than the single-function superhydrophobic coatings in solving the problems faced in practical applications.

The paper also indicated the development direction and research focus of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings in the future. In addition, the performance of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings was compared horizontally, and the durability performance, which was the key factor affecting the performance of the coatings, was analyzed. The mechanical wear resistance, corrosion resistance, impact resistance and self-healing properties of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings under study were summarized, and their durability enhancement mechanisms were analyzed. The mechanism of constructing a coating with excellent chemical stability was that the material on the surface of the coating would not react violently with strong acids or bases or prevent chemical solutions from immersing inside the coating; It was necessary to construct a hierarchical structure with chemically stable materials to ensure the chemical stability of the coating; The mechanism for constructing photocatalytic superhydrophobic coatings with excellent impact resistance was the same as that for constructing coatings with high mechanical wear resistance, and the rough structure of the coatings should be stable enough; The coating contained materials with pro- and anti-diffusion conversion function under UV irradiation, so that the coating could be self-healed by the pro- and anti-diffusion conversion of the materials under light; The coating could be self-healed by replenishing the materials in the damaged area through microcapsules; The coating structure could be made to have a stable repair structure to ensure that the coating can be self-healed under specific environment.

Finally, the future application prospects of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coatings were prospected, and research was suggested in terms of superhydrophobic-photocatalytic synergistic mechanism, substrate bonding strength enhancement, cost control and composite coating self-healing.

**KEY WORDS:** superhydrophobic and photocatalytic; composite coating; construction methods; durability; self-cleaning

通常将水接触角(WCA)大于 $150^\circ$ 、滚动角(SA)小于 $10^\circ$ 的表面定义为超疏水表面,水滴落到超疏水涂层表面随即散为水珠状自动滚落。超疏水涂层的制备具体可以通过两个途径实现:(1)利用微纳米颗粒构造粗糙表面结构,在其表面涂覆低表面能物质;(2)选择低表面能物质作为基底,在此基底上构造粗糙的表面结构。

在实际应用过程中,污染物对超疏水涂层的耐久性有较为明显的影响。无机污染物多是以微粒的形式附落在涂层表面,一般对涂层表面性能不造成永久性损伤,对涂层耐久性影响较小,通常可以在水珠的黏附作用下携带滚落。而有机污染物多是附着于涂层表

面,难以通过水珠的携带作用实现自清洁,因其附着于涂层表面而破坏粗糙结构导致表面逐渐丧失自清洁性能。为解决涂层在受到有机附着物污染后超疏水性和耐久性大幅降低的问题,研究者们提出了将光催化材料添加到超疏水涂层构建具有多重功能且耐久性更好的光催化型超疏水自清洁涂层,即通过涂层当中的光催化材料实现对有机附着污染物的分解从而提升涂层耐久性。目前提升涂层耐久性的基本思路大致有4种:(1)通过改变基础材料的种类以提高涂层本身的耐磨性;(2)通过制备自修复材料实现涂层的主动修复来提高涂层的耐久性;(3)通过提高涂层和基底的黏结力以提高涂层的机械耐磨性;(4)在超疏

水的基础上有效结合其他功能性材料增加多功能协同作用。光催化型超疏水复合涂层的构建即是通过第四种方法,将光催化材料添加到超疏水涂层中,利用光照进行光催化反应从而将表面附着的有机污染物进行分解,以提升涂层的耐久性。如 Segundo 等<sup>[1]</sup>提出通过在建筑材料中添加光催化材料使其能够在各种环境条件下以恒定的水平去除污染物,达到自清洁的目的从而提升涂层耐久性;Trávníčková 等<sup>[2]</sup>表示在超疏水涂层中加入光催化材料  $\text{TiO}_2$  可以做到有效处理藻类对涂层的破坏,从而保证涂层的超疏水性能,提升了涂层的耐久性;Calia 等<sup>[3]</sup>发现在超疏水涂层中加入  $\text{TiO}_2$  胶体悬浮液可以对涂层表面的有机附着物进行光催化分解从而有效提升涂层及石材的耐久性;梁丽芸等<sup>[4]</sup>对超耐候建筑外墙涂料做了研究,在  $\text{SiO}_2$  材料中加入  $\text{TiO}_2$ ,通过增加涂层光催化性能降解有机附着物来增加外墙涂料的耐久性。

同样的,还有其他学者<sup>[5-12]</sup>进行了一系列的光催化型超疏水复合涂层多领域应用的研究。经研究发现,与单纯的超疏水涂层相比,光催化材料的加入使得光催化型超疏水涂层拥有了光催化性能。由于光催化材料具有化学性质稳定、氧化还原性强、成本低、使用寿命长等优点,所以在理论上其加入超疏水涂层后可以在不影响涂层超疏水性能的情况下有效提供化学稳定性和自清洁性。光催化性能的增加使涂层功能更能解决实际应用中所面对问题,耐久性更好。文章从制备方法、涂层性能及耐久性方面对光催化型超疏水复合涂层的最新研究进展进行了归纳,总结了目前光催化型超疏水复合涂层的制备方法及其不同涂层的作用机制,对比了不同方法所制备的光催化型超疏水复合涂层的性能差别,分析出涂层的最佳制备方法,并分析了涂层达到最佳超疏水及光催化性能的作用

机制,列举了光催化型超疏水涂层存在的问题和面对的挑战,并对未来研究方向进行了展望。

## 1 光催化材料与超疏水涂层复合

### 1.1 光催化材料的引入

光催化材料包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdS}$  等多种氧化金属物及硫化金属物等半导体材料。在光照作用下,光催化材料价带中的电子将被激发跃迁到导带,在价带上留下相对稳定的空穴,纳米材料中的缺陷和悬键会俘获电子或空穴使其分别扩散到微粒表面,产生强烈的氧化还原势,在不消耗  $\text{TiO}_2$  等光催化材料的情况下将有机物降解为气体和水,从而去除表面有机污染物。光催化材料引入超疏水涂层后,其作用方式有两种:通过增强超疏水涂层的粗糙程度从而增强疏水性;通过添加光催化材料赋予的光催化性能来提升涂层的功能性。

### 1.2 复合涂层作用机制

当涂层表面的 WCA 大于  $150^\circ$  时,涂层即拥有了超疏水性能。水滴滴落在该涂层表面上会以球状的形式存在,可以快速滚动并将颗粒状无机污染物黏附带走。光催化型超疏水涂层的作用机制是首先利用光催化作用将有机附着型污染物分解成水、无毒气体及其他无毒盐离子,由涂层上的分解水和自然降水共同作用,以水珠的形式黏附微尘及其他颗粒状无机污染物自然滚落,至此,有机污染物得到了分解且涂层上的水及其他无机污染物也在超疏水作用下携带滚落,最终达到自清洁的效果和提升涂层耐久性的目的。关于光催化型超疏水自清洁涂层的具体作用机制如图 1 所示。

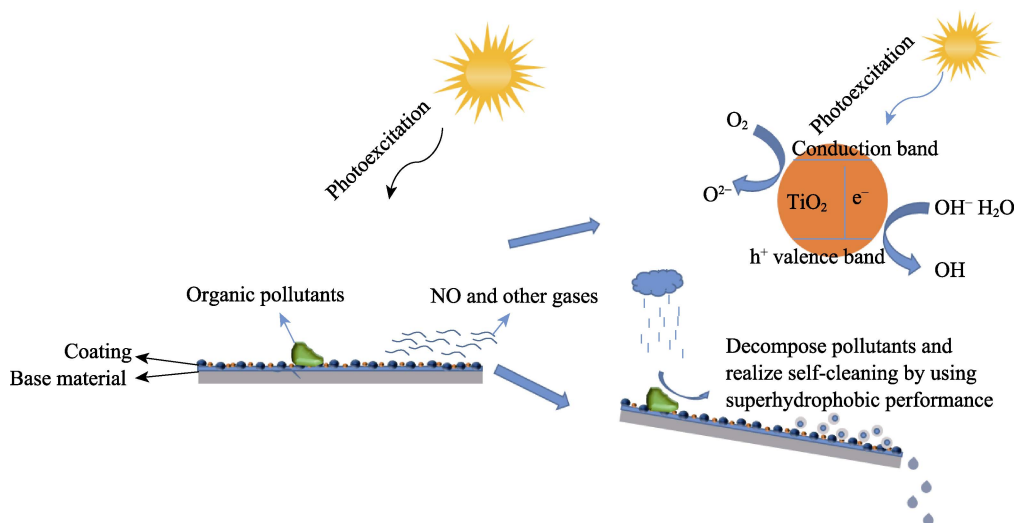


图 1 光催化型超疏水自清洁涂层作用机制

Fig.1 Action mechanism of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coating

## 2 光催化型超疏水复合涂层构建方法及其作用机制

针对不同的基底材料, 可以利用不同的方法制备光催化型超疏水复合涂层, 本文根据不同的涂层制备方法进行了总结, 大致可以分为几种方法: (1) 表面构造法; (2) 共混法; (3) 包覆法。

### 2.1 表面构造法

该方法通过对基材表面进行表面刻蚀、微纳结构构建、涂覆低表面能物质等一系列的物理或化学修饰, 从而使得涂层表面获得超疏水性能; 在具有超疏

水性能的同时加入具有光催化性能的半导体材料, 使得表面同时具有光催化性能<sup>[13-14]</sup>。表面构造法制备光催化型超疏水自清洁涂层机理如图 2 所示。通过在基材表面一系列的物理及化学操作, 使其同时具备了光催化性能和超疏水性能。通过表面构造法所构筑的光催化型超疏水表面的性能、结构及作用机制如表 1 所示。

该方法所构建的光催化型超疏水自清洁表面由于拥有较高的粗糙度且可以直接与有机污染物进行接触, 从而可以实现对有机污染物的高效分解以及无机污染物的快速去除; 但是仅依靠表面构造法所构建的光催化型超疏水涂层过于薄弱, 使得涂层机械耐磨性普遍较差, 无法做到长时间保持高效的光催化性

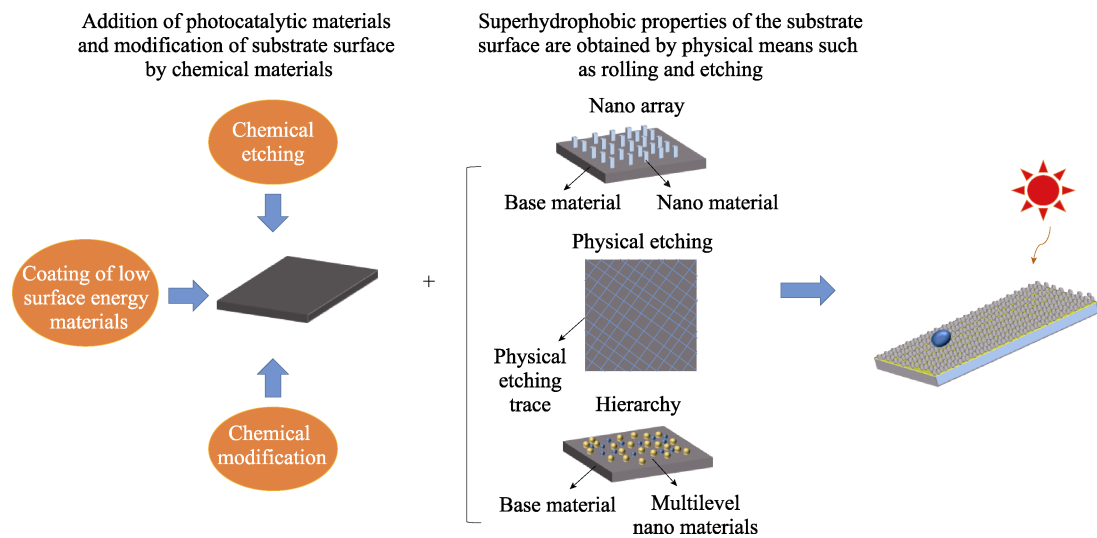


图 2 表面构造法制备光催化型超疏水自清洁涂层机制  
Fig.2 Mechanism for preparation of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coating by surface construction method

表 1 通过表面构造法构建的光催化型超疏水自清洁表面  
Tab.1 Photocatalytic superhydrophobic self-cleaning surface constructed by surface construction method

涂层名称/材料成分	表面结构/制备方法	WCA/(°)	$\frac{C_0 - C}{C_0} / \%$	作用机理
氟聚合物/层状双氧化物 (LDO) <sup>[13]</sup>	不均匀球型层状结构/改性、喷涂	>150	苯甲酸: 22~24	球型 LDO 为表面提供粗糙度, 结合氟聚合物所提供低表面能和黏合力, 为涂层提供超疏水性能, ZnO 提供光催化能力
ZnO/硅片 (Si) <sup>[14]</sup>	双尺寸粗糙表面层状结构/刻蚀、涂覆	≈ 157	亚甲基蓝: 90	以飞秒 (fs) 激光脉冲照射硅(Si)晶片获得双尺寸粗糙度表面提供粗糙度以获得超疏水性, 在表面涂覆 ZnO 材料以提供光催化性能
超疏水 TiO <sub>2</sub> 纳米阵列 <sup>[15]</sup>	均匀阵列结构/模型构造	155±2	罗丹明 B: 95	超疏水纳米阵列的低表面能和粗糙的表面微观结构特征为光催化系统提供了超疏水性能, 而 TiO <sub>2</sub> 则提供了光催化性能
超疏水异质结构 (PDMS/TiO <sub>2</sub> ) <sup>[16]</sup>	三层异质结构表面/浸润、刻蚀、轧制	≈ 153		利用低表面能物质和纳米颗粒材料制备超疏水异质结构表面, 获得超疏水性能, 通过光催化材料如 TiO <sub>2</sub> 等提供光催化性能。

注: 表中 WCA 代表的是涂层表面接触角;  $\frac{C_0 - C}{C_0}$  是降解的污染物浓度与初始污染物浓度的比值, 代表光催化性能。

能和超疏水性能,唯有通过激光刻蚀基材表面获得的超疏水表面表现出较高的机械耐磨性;同时由于制备工艺较为复杂,难以通过表面构造法实现大面积的光催化型超疏水涂层制备。

## 2.2 共混法

该方法通过简单的材料改性及共混获得同时具有光催化与超疏水性能的复合涂层,可分为一步共混法和分步材料改性再混法,其共混法制备光催化型超疏水自清洁涂层机理如图 3 所示。

其中,一步共混法是通过物理共混的方式将各类材料混合获得涂层分散液,再将其沉淀在基材上获得光催化型超疏水涂层<sup>[17]</sup>。该方法制备光催化型超疏水复合涂层操作简单,组分浓度容易控制,较适用于工业制备,但该方法所制备的涂层性能过于依赖材料本身的性能,且杂化材料中的有机或无机组分容易发生聚集,相分离现象比较严重,致使涂层耐久性普遍较差<sup>[18-22]</sup>。

而分步材料改性再混法则是通过提高涂层组成材料的性能从而提升涂层综合应用性能。首先,将光催化或超疏水材料进行改性从而提升材料本身性能,再将各种改性后的材料进行共混复合制备涂层溶液。根据改性材料的不同可分为:超疏水材料改性再混法、光催化材料改性再混法、材料复合改性再混法。

超疏水材料改性再混法是通过提高复合涂层中的超疏水材料进行改性,从而使超疏水材料获得更好的超疏水性能及与光催化材料搭配使用的稳定性,以提升涂层的耐久性。最常用的改性材料是氟化物和硅氧烷类材料等低表面能物质及惰性材料,常用的改性方

法是掺杂、重结晶和煅烧等<sup>[23-25]</sup>。通过超疏水材料改性再混法构建的光催化型超疏水复合涂层具有较好的超疏水性并增加了涂层功能性,可以有效降低涂层表面能、保证微纳结构的稳定性、提升涂层机械耐磨性,从而提高涂层耐用性。但是该种方法的改性过程较为复杂,涂层制备较为繁琐,具体应用有待简化<sup>[26-27]</sup>。

光催化材料改性再混法则是主要通过贵金属元素沉积、掺杂、复合等方式对复合涂层当中的光催化材料进行改性从而提升涂层的吸附能力、增加光催化材料的电子-空穴分离效率、拓宽吸收光谱等,使光催化材料的降解效率得以提升<sup>[25]</sup>。通过该方法所构建的光催化型超疏水复合涂层具有稳定的光催化性能,同时由于金属粒子的加入增加了涂层表面粗糙度,提升了超疏水性能。但是由于光催化性能的提升,使得其对低表面能物质的分解能力增加,若处理不当容易造成超疏水性能的减弱<sup>[28-33]</sup>。

通过构建具有微纳米结构的层次化表面,保护纳米结构,并通过微观结构提供粗糙度,是新型功能材料的一个研究领域。传统纳米结构的比表面积较低,超疏水稳定性较弱,不能实现高光催化效率和持续的自清洁效果,且低表面能氟化物对环境有负面影响。因此,材料复合改性法是一种实用有效且绿色的构建方法<sup>[34]</sup>。由于纳米材料的粒径有所不同,故通过将同性材料复合使用,改变纳米颗粒材料的颗粒不均匀程度以增加比表面积。该种方式不但可以通过粗糙度的改变提升涂层的超疏水性能,而且比表面积的增加可以有效提升涂层的光催化效果<sup>[35-36]</sup>。在同性材料进行复合后,再通过其他材料加以辅助,共混搅拌后完成涂层制备。通过材料复合改性法构建的光催化型超疏

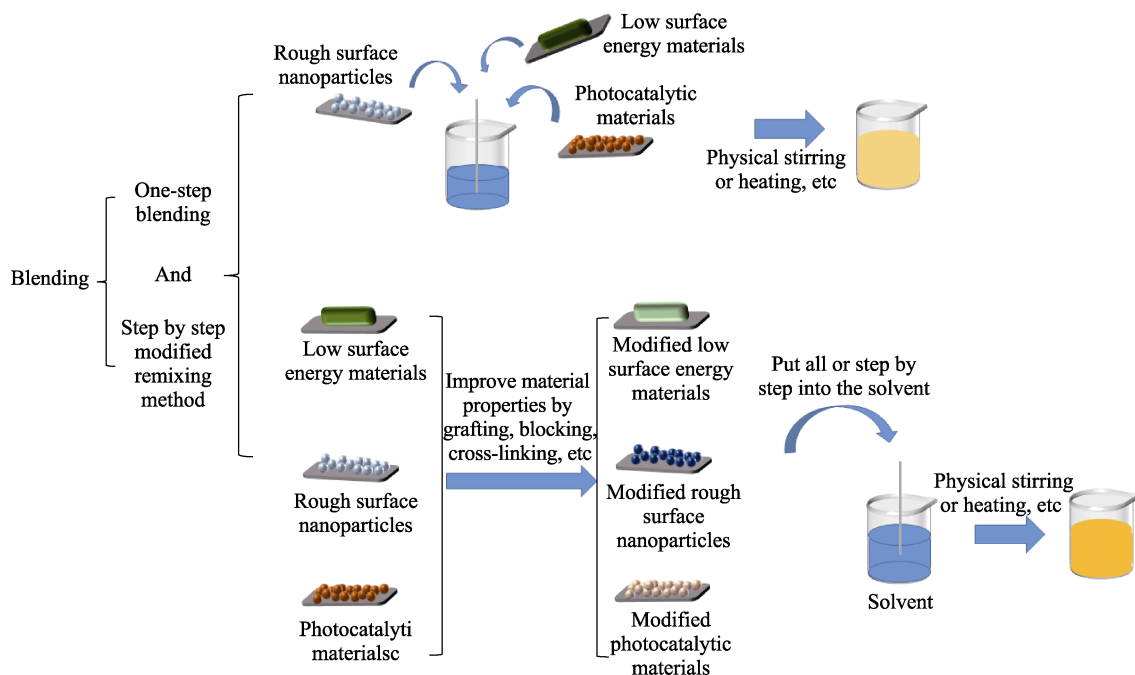


图 3 共混法制备光催化型超疏水自清洁涂层机制

Fig.3 Mechanism for preparation of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coating by co-blending method



水涂层具有灵活性,能够在不影响整体性能的同时对光催化性能和超疏水性能进行提升。但是该方法构建涂层的过程较为复杂、均匀度难以把握,严重影响涂层的构建质量。

现有的光催化型超疏水复合涂层一般是从涂层单一性能或双性能两个方面着手进行研究,但往往难以实现对光催化性能和超疏水性能的总体提升。具体通过共混法构建的光催化型超疏水涂层如表 2 所示,其展示了通过共混法构建的光催化型超疏水涂层的性能、结构及作用机制。

表 2 通过共混法构建的光催化型超疏水自清洁涂层

Tab.2 Construction of photocatalysis superhydrophobic self-cleaning coating by co-blending method

涂层名称/ 材料成分	表面结构/ 制备方法	WCA/(°)	$\frac{C_0-C}{C_0}/\%$	作用机理
一步共混法 <sup>[17-22]</sup>	单层粗糙表面结构/ 层次化结构/共混、喷涂	150~163	罗丹红: 94 罗丹明 B: 100 尼罗红: 100 亚甲基蓝: 59~100	利用纳米 TiO <sub>2</sub> 颗粒等光催化材料提升表面粗糙度及提供光催化作用; 采用 PDMS 等低表面能物质降低涂层表面能并增加黏附性, 配以所构造的粗糙表面使得涂层具有超疏水性能
超疏水材料改性再混法 <sup>[23-27]</sup>	多级粗糙表面结构/ 网络多孔表面结构/ 共混、喷涂	145~169	亚甲基蓝: 38.7~93 甲醛: 68 罗丹明 B: 94.8	超疏水材料的改性可以提升涂层超疏水性能或增加吸附性等, 使其更加有效配合光催化材料从而提供优异光催化性能
光催化材料改性再混法 <sup>[28-33]</sup>	层状网络多孔结构/ 均匀排列粗糙表面结构/ 双尺度粗糙度表面结构/共混、喷涂	150~170	油酸: 100 亚甲基蓝: 90~96.7 甲基橙: 94 罗丹明 B: 100	光催化材料的改性使得光催化材料的带隙能量降低, 金属-半导体界面参与了产生的空穴和电子的分离, 同时金属粒子的加入增加了涂层的比表面积, 使得涂层的光催化性能得以提升; 光催化材料和超疏水材料配以低表面能物质共同作用赋予了涂层超疏水性能
材料复合改性再混法 <sup>[34-36]</sup>	层状复合纳米结构/ 多尺寸簇状结构/共混、喷涂、溅射	150~154	亚甲基蓝: 92~94	涂层的表面粗糙度增加, 配以低表面能物质使得涂层超疏水性能增加; 光催化材料赋予涂层光催化性能

注: 表中 WCA 代表的是涂层表面接触角;  $\frac{C_0-C}{C_0}$  是降解的污染物浓度与初始污染物浓度的比值, 代表光催化性能。

综上所述,通过共混法所构建的涂层可以通过材料改性实现对涂层某相应性能进行专项提升,达到提升涂层整体耐久性的目的,拓展了涂层应用范围。同时,可以通过层状结构赋予涂层一定的机械耐磨性和化学稳定性。但材料改性和层状结构构造较为复杂,且共混法制备涂层主要依靠材料特性保证涂层性能,较难仅依靠制备方法实现提升涂层耐久性的目的。

2.3 包覆法

通过对微纳米颗粒进行一定的表面包覆,使颗粒表面获得新的物理、化学及其他功能,从而大大改善粒子的分散性及与其他物质的相容性。包覆机制主要有如下几种观点。

- 1) 库仑静电引力相互吸引机制。这种观点可理解为包覆剂带有与基体表面相反的电荷,靠库仑引力使包覆剂颗粒吸附到被包覆颗粒表面<sup>[37]</sup>。
- 2) 化学键机制。通过化学反应使基体和包覆物之间形成牢固的化学键,从而生成均匀致密的包覆

层。包覆层与基体结合牢固,不易脱落,但需要基体表面具备一定的官能团<sup>[38]</sup>。

3) 过饱和度机制。这种机制从结晶学角度出发,认为在某一 pH 值下,有异相物质存在时,如果溶液超过它的过饱和度就会有大量的晶核生成并沉积到异相颗粒表面形成包覆层,此时晶体析出的浓度低于溶液中无异相物质时的浓度<sup>[39]</sup>。

表面包覆技术有效地解决了微纳米级材料团聚这一难题。在光催化与超疏水结合涂层的研究中常用的包覆法包括溶胶-凝胶包覆法、沉淀包覆法、微胶囊化包覆法等。

溶胶-凝胶法包覆的工艺流程是: 首先将改性剂前驱体溶于水(或有机溶剂)形成均匀溶液,溶质与溶剂经水解或醇解反应得到改性剂(或其前驱体)溶胶; 再将经过预处理的被包覆颗粒与溶胶均匀混合,使颗粒均匀分散于溶胶中,溶胶经处理转变为凝胶,在高温下煅烧得到外表面包覆有改性剂的粉体,从而实现粉体的表面改性。溶胶-凝胶法制备的包覆复合粒子具有纯度高、化学均匀性好、颗粒细小、粒径分布窄

等优点<sup>[40-41]</sup>。但通过该方法制备涂层在工业中影响因素过多且制备过程略显繁琐,不具有大规模制备条件,所制备的涂层的耐化学稳定性较差且涂层机械耐磨性稍显不足。

而沉淀包覆法是指向含有粉体微纳米级颗粒的溶液中掺入沉淀剂材料,或者加入可以引发反应体系中沉淀剂生成的物质,使改性离子发生沉淀反应,在颗粒表面析出,从而对颗粒进行包覆。沉淀反应包覆往往是在纳米粒子表面包覆无机氧化物,可以便捷地控制体系中的金属离子浓度及沉淀剂的释放速度和剂量,特别适合对微纳米粉体进行无机改性剂包覆<sup>[42]</sup>。该方法构建的光催化型超疏水涂层由于沉淀作用使得光催化材料和超疏水材料可以很好地结合而不会相互抑制,使其具有较好的机械耐磨性,可以有效提升涂层的耐久性,且制备相对简便,拥有较广泛的应用范围。但是通过该方法制备涂层的材料比较局限,无法做到多类材料的泛用。

微胶囊化包覆法则是在粉体表面覆盖均质且有一定厚度薄膜的一种表面改性方法。通过将超疏水材料及光催化材料包裹在微胶囊内部,微胶囊通过 UV、pH 或双重刺激响应使得内部材料得以释放,从而达

到涂层损伤自修复的效果,以达到实现提升涂层耐久性的目的。通常制备的微胶囊粒子大小在 2~1 000  $\mu\text{m}$ ,壁材厚度为 0.2~10  $\mu\text{m}$ 。微胶囊可改变囊芯物质的外观形态而不改变它的性质,也可控制芯物质的放出条件,对在相间起反应的物质可起到隔离作用以备长期保存。微胶囊包覆材料作用必须满足两个关键点:获得低表面能材料的水基分散体;引发愈合的响应机制,确保在外部环境下长时间愈合<sup>[43]</sup>。通过包覆法制备光催化型超疏水自清洁涂层的相关作用机制如图 4 所示。

多数光催化超疏水涂料遭受各种环境的影响会受到损伤,使得涂层失去超疏水性和光催化性,而微胶囊包覆技术可以做到自修复。通过微胶囊包覆法制备的光催化型超疏水涂层可经刺激响应释放修复材料来赋予涂层优异的自修复性能,通过主动方式实现涂层的自修复从而提升涂层的耐久性。但是该方法制备的涂层耐磨性有限且构筑较为繁琐,无法实现长时间的自修复作用,目前无法满足实际应用。

具体通过包覆法构建的光催化型超疏水涂层如表 3 所示。表 3 列举了通过包覆法所构建的涂层的性能、结构及作用机制。

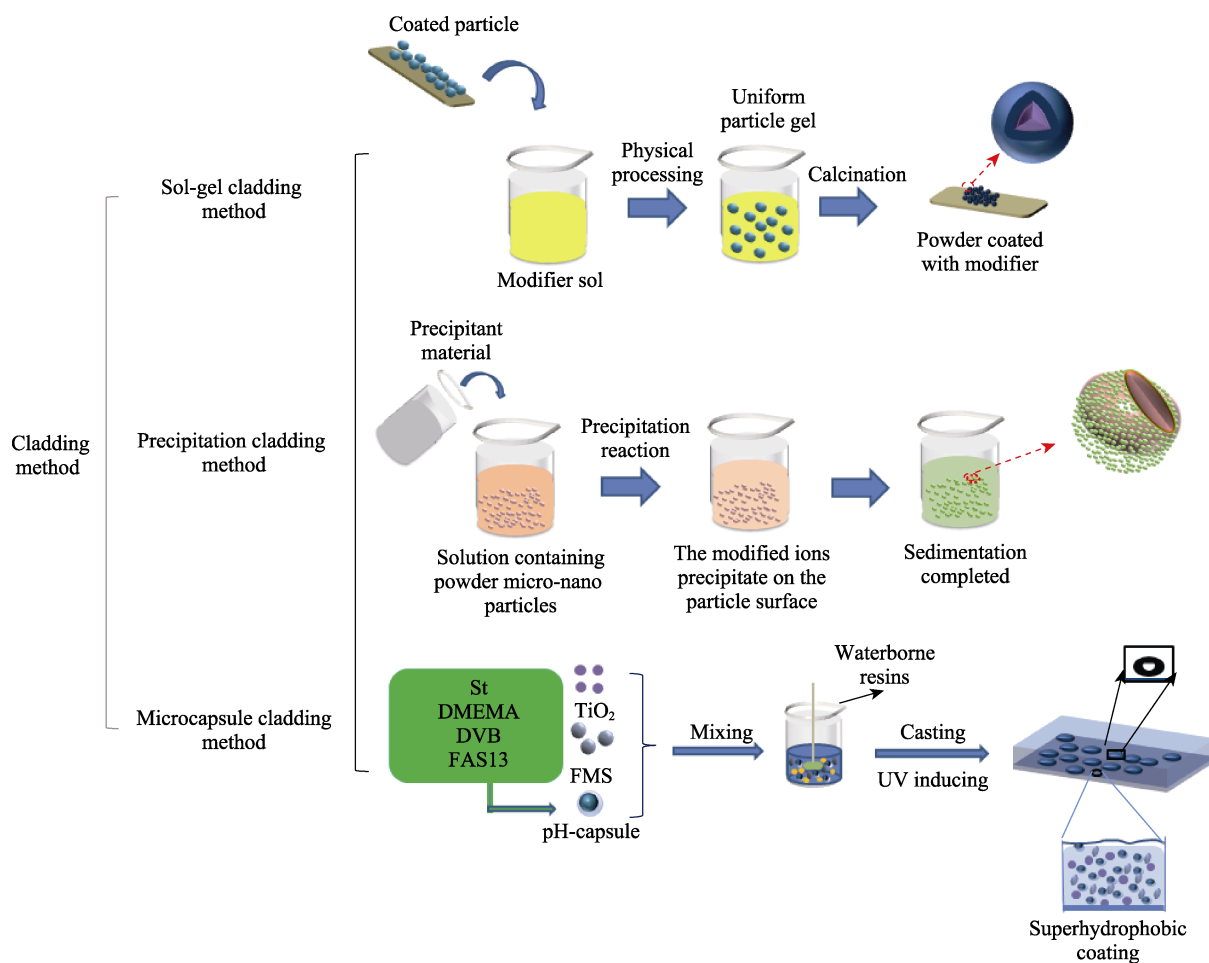


图 4 包覆法制备光催化型超疏水自清洁涂层机制图<sup>[44]</sup>

Fig.4 Mechanism for preparation of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coating by coating method<sup>[44]</sup>

表 3  通过包覆法构建的光催化型超疏水自清洁涂层  
Tab.3 Mechanism for construction of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coating by coating method

涂层名称/ 材料成分	表面结构/ 制备方法	WCA/(°)	$\frac{C_0-C}{C_0}/\%$	作用机理
溶胶-凝胶包覆法 <sup>[40-41]</sup>	单层粗糙表面结构/共混、旋涂	160~167	罗丹明 B：/ 刃天青：100	通过溶胶-凝胶法使得超疏水或光催化材料发生包覆改性，光催化材料和超疏水材料的耐久性增加，同时纳米颗粒配合低表面能物质使得涂层具有超疏水性能；光催化材料提供光催化性能
沉淀包覆法 <sup>[42]</sup>	单层粗糙表面结构/共混、旋涂	158.1	甲基橙：98	光催化材料和超疏水材料通过沉淀法完成无机沉淀包覆，纳米颗粒材料配合低表面能物质使得涂层具有超疏水性；光催化材料提供光催化性能
微胶囊化包覆法 <sup>[44-45]</sup>	层状粗糙表面结构/共混、涂覆	155.6~162.6	色拉油：100 罗丹红：100	微胶囊对光催化材料和超疏水材料进行包覆，通过刺激响应使得内部材料进行释放，从而保证涂层的光催化和超疏水性能

注：表中 WCA 代表的是涂层表面接触角； $\frac{C_0-C}{C_0}$  是降解的污染物浓度与初始污染物浓度的比值，代表光催化性能。

综上所述，材料包覆技术的选用，应根据核心粉体、包膜材料的特性，以及改性后复合粉体的应用场合来综合考虑。通过包覆法构建的光催化型超疏水涂层均具有较好的自修复性能以及机械耐磨性，但响应过程较长且稳定性不足，严重影响其实际使用。随着科学技术的发展，超细粉体包覆技术将进一步完善，有望制备出多功能、多组分、稳定性更强的超细复合粒子。

3  光催化型超疏水自清洁涂层性能研究及耐久性提升机制

研究发现，直接构建的单一功能超疏水涂层在经受有机物的污染后其耐久性大幅度降低，而光催化型超疏水复合涂层通过增加光催化材料为超疏水涂层

增添了光催化性能，利用光催化性能分解有机污染物能够在一定的程度上提升涂层的耐久性。同时，为了延长光催化型超疏水复合涂层在实际环境应用中的使用寿命，根据构建涂层的方法和材料的不同，复合涂层可以通过增加特性或提升其他重要性能如机械耐磨性、耐化学腐蚀性等不断提升涂层的耐久性。表 4 罗列了目前研究中的光催化型超疏水复合涂层的各方面性能进行了对比，并且总结了涂层性能的表征方法，为将来探索复合涂层应用的研究方法和材料提供可靠依据。

3.1  自清洁性能

光催化型超疏水自清洁涂层同时具有超疏水特性和光催化特性，涂层的高度疏水性（WCA≥150°，SA≤10°）和光催化分解能力产生了即时自清洁作用，

表 4  光催化型超疏水自清洁涂层性能评价  
Tab.4 Performance evaluation of photocatalysis superhydrophobic self-cleaning coating

涂层制备方法	初始 WCA/(°)	检测溶剂	$\frac{C_0-C}{C_0}/\%$	涂层耐久性检测	性能评价
表面构造法 <sup>[13-16]</sup>	155±2	苯甲酸	22~24	耐冲击性	明显
		亚甲基蓝	90	自愈性	较明显
		罗丹明	95	机械耐磨性	易受损伤
共混法 <sup>[17-21,24-36,46-49]</sup>	>150	罗丹明	74.5~100 59~100	耐腐蚀性	根据混合使用材料的不同，涂层性能表现不同。
		亚甲基蓝		耐冲击性	
		甲基红/橙		自愈性	
		甲醛		机械耐磨性	
包覆法 <sup>[40-45,50-51]</sup>	151.2+10.8	甲基橙	98	自愈性	明显
		刃天青	100	耐腐蚀性	明显
		罗丹红	100		

注：WCA 代表的是涂层表面接触角； $\frac{C_0-C}{C_0}$  是降解的污染物浓度与初始污染物浓度的比值，代表光催化性能。



赋予了涂层优异的自清洁性能。涂层自清洁性能是指涂层在应用时超疏水性和光催化性的集中体现,与无自清洁涂层保护的表面相比,光催化型超疏水自清洁涂层拥有极其优异的抗污能力,附着于涂层表面的污染物可以通过涂层表面水珠滚动携带或通过光催化降解表面有机附着物实现对涂层表面的自清洁,无须人工刻意清洗涂层表面,极大地减少了清洁成本和劳动强度。光催化型超疏水自清洁涂层的自清洁性能通过两种作用机制实现。

1) 通过在涂层表面构筑微纳结构以减少污染物与表面的接触面积,配合使用低表面能材料赋予涂层低表面能,从而使涂层表面污染物与水滴的黏附力大于污染物与涂层的黏附力,达到自清洁的目的。通过 WCA 表现涂层的疏水性能,通过接触角滞后值  $\theta_w$  体现涂层表面对污染物的附着力。通过数值综合表现涂层的超疏水性能,进而评价涂层的自清洁性能<sup>[52]</sup>。

2) 在光照作用下,光催化材料与有机污染物直接接触发生分解反应,电子将从价带移动到导带,从而在价带和导带中产生空穴和电子。空穴将与水反应形成羟基自由基,电子将与周围的氧相互作用产生超氧自由基,自由基的相互作用,将附近的有机污染物分解为水和二氧化碳从而实现对涂层表面的有机污染物的自清洁,并通过有机污染物的降解浓度评价涂层的光催化性能从而表现涂层的自清洁性能。

### 3.1.1 超疏水特性

涂层的超疏水特性是指涂层表面对水滴所表现出的排斥现象,通常情况下通过水接触角检测仪器测量涂层表面的 WCA,结合摄像机捕捉的水滴弹跳行为从而表现涂层的疏水性。如图 5a 所示,当基板倾斜到一定角度并且水滴在这样的倾斜表面上移动时,在液滴运动前方形成的角度称为前进角  $\theta_A$ ,后方角称为后退角  $\theta_R$ 。前进角和后退角之间的差值  $\theta_w$  称为接触角滞后值,又称为滚动角(SA),通常通过滚动角评价涂层的黏附性能。如果 SA 太大,液滴倾向于粘附在涂层表面,SA 越小,黏附性越小,涂层表面水滴将以更加接近球体的形式滚落,污染物越容易清除,如图 5b 所示,涂层可以表现出更好的超疏水自清洁性<sup>[53-56]</sup>。

根据对 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型的研究发现液体在 Wenzel 状态和 Cassie 状态是会发生相互转化的。首先, Wenzel 状态下液滴会将表面的孔隙结构完全填充,而 Cassie 状态下液滴则是部分填充孔隙结构,这就使得当表面的液滴为 Wenzel 状态时,其 SA 就会增加<sup>[57]</sup>。而当表面的液滴受到压力及长时间的抖动后,液滴会从部分填充表面孔隙转变成完全填充孔隙,即由固-液-气的三相接触转变成固-液两相接触。而且液滴在 Wenzel 状态和 Cassie 状态不仅会发生转化,还会出现共同存在的情况<sup>[58-59]</sup>。根据以上 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型的研究发现通过涂

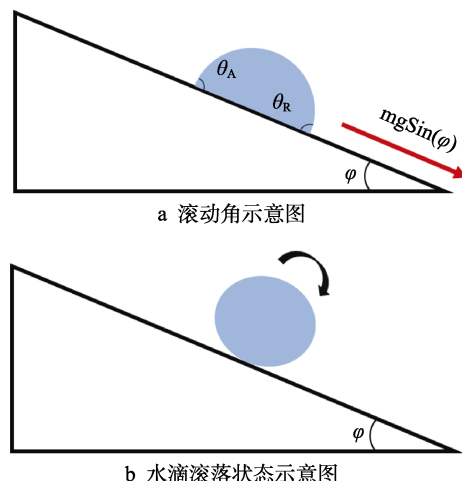


图5 超疏水表面水滴的滚动作用

Fig.5 Rolling effect of water droplets on superhydrophobic surface: a) schematic diagram of sliding angle; b) schematic diagram of water droplet rolling state

层的超疏水性能评价涂层的自清洁能力和抗污染物积聚能力是一种有效的方法。一般情况下研究者通过 WCA 和 SA 的值表现涂层的超疏水自清洁性。同时,根据 IEC 标准 60507<sup>[60]</sup>,在超疏水自清洁试验中,通常使用 1000 g 去离子水中包含 40 g 高岭土颗粒的悬浮液或 40 g/L 由等量的 SiO<sub>2</sub> 颗粒、炭黑、盐和高岭土组成的悬浮液作为模拟污染悬浮液逐滴滴落在涂层表面,观察污染悬浮液是滚落或黏附在涂层表面。或是在涂层表面放置一定量的碳粉或砂土作为模拟污染物,通过将一定量的去离子水逐滴滴落在涂层表面,观察其是否可以做到携带表面污染物滚落而不是黏附在涂层表面。针对以上超疏水自清洁实验列出公式(1)。

$$v = \frac{m_r - m_0}{m_s - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $v$  表示污染残留率;  $m_r$  表示冲洗后质量;  $m_s$  代表沉淀后质量;  $m_0$  代表初始污染物质量。

根据以上计算可以对涂层超疏水自清洁性能做出评价。同时,还可以通过具体的表面粗糙度、范德华力和表面自由能等相关数值评价涂层表面的自清洁性能<sup>[61-62]</sup>。但由于这些数值难以获得,故应用相对有限。本文对比了几种具有代表性的超疏水涂层的 WCA 及 SA,其中 Huang 等<sup>[12]</sup>利用十八烷基异氰酸酯(ODI)改性 TiO<sub>2</sub> 颗粒,然后将改性后的 TiO<sub>2</sub> 与 PDMS 溶于二甲苯溶液制备了 ODI/TiO<sub>2</sub> 涂层;Wu 等<sup>[21]</sup>将六氟钛酸铵——(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 和硼酸——H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 等体积混合,然后加入 CNTs 分散剂液体溶液,在玻璃基片上沉积薄膜,并滴加氟硅烷溶液,干燥得到了超疏水光催化 CNTs/TiO<sub>2</sub> 复合物薄膜;Wang 等<sup>[42]</sup>将 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 分别进行蒸馏分散并在 pH=9 的环境中共混搅拌制备 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料,加入 PDMS 制备完成了 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>@PDMS 涂层;Wang 等<sup>[50]</sup>以 SiO<sub>2</sub> 微粒

和纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒为原料, 通过湿法研磨制备了  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合材料, 然后用十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS) 对其进行表面改性, 制备了  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2@\text{HDTMS}$  超疏水涂层; Tang 等<sup>[63]</sup>在聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 上通过水热法获得  $\text{ZnO}$  纳米柱, 并通过光还原法引入等离子体金纳米粒子 (AuNPs), 从而得到了  $\text{ZnO}/\text{Au}@\text{PDMS}$  表面; Ghashghae 等<sup>[64]</sup>将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶于无水乙醇, 在磁力搅拌下加入  $\text{CuO}$  制备完成了  $\text{PMMA}/\text{CuO}$  超疏水涂层。通过对比这几种涂层的 WCA 及 SA, 可以清晰地发现超疏水涂层优异的超疏水性能。图 6 为对部分涂层的 WCA 和 SA 对比图。

通过对比不同涂层的 WCA 和 SA 可以发现以上几种涂层均具有良好的超疏水性能。尤其是  $\text{CNTs}/\text{TiO}_2$  复合涂层<sup>[21]</sup>在对比下表现出最好的疏水性能和低污染黏附性, 具有更加优异的超疏水自清洁能力, 这得益于其表面足够的粗糙度以及足够低的表面能。

### 3.1.2 光催化特性

涂层不仅会受到无机污染物的影响, 还会受到有机污染物的破坏, 使其失去超疏水性能, 故实现对有机污染物的自清洁非常重要。通常在光催化型超疏水自清洁涂层中利用光催化性能来评价涂层对有机污染物的自清洁能力。对涂层的光催化特性是通过在有限时间的光照下涂层对有机染料亚甲基蓝、甲基橙、罗丹明 B 及苯酚等模拟污染物的降解浓度来评价涂层的光催化性能。与单纯的超疏水涂层仅可以完成对无机污染物的自清洁相比, 光催化型超疏水复合涂层可以在拥有对无机污染物自清洁能力的同时赋予涂层对有机污染物实现自清洁的能力, 从而完成对环境多种污染物的分解清理, 表现出比单纯超疏水涂层更加优异的自清洁能力。具体表现在: (1) 光催化材料的加入增加了涂层表面的粗糙度, 赋予涂层更好的

超疏水能力和更低的污染物黏附性; (2) 光催化材料的加入使得涂层增加了对有机污染物的清洁性能。Segundo 等<sup>[65]</sup>为了确定在水接触角及光催化效率的显著水平上, 自变量之间是否存在交互作用, 提出了对光催化性能和超疏水性能分别进行方差分析 (因素: 磨损、时间、处理、混合), 从而判定涂层的性能。图 7 是几种光催化型超疏水复合涂层 (WCA 均大于  $150^\circ$ , SA 均小于  $10^\circ$ ) 对同一种模拟污染物——亚甲基蓝染料降解效率的对比图。其中包括 Frysali 等<sup>[14]</sup>利用飞秒激光脉冲 (fs) 辐照硅片, 然后涂覆  $\text{ZnO}$ , 制备完成的 fs-Si/ $\text{ZnO}$  超疏水涂层; Zhou 等<sup>[15]</sup>通过在 PDMS 表面添加超疏水 (SHB)  $\text{TiO}_2$  纳米阵列 (NWs), 从而制备的 PDMS/NWs 超疏水涂层; Alfieri 等<sup>[24]</sup>通过溶胶-凝胶法合成了二氧化钛纳米颗粒和胶体二氧化硅, 并经过氟烷基水性低聚硅氧烷 (DYNA) 功能化, 制备的 Si-F/Ti 涂层; Sabry 等<sup>[25]</sup>将 Ag 掺杂  $\text{ZnO}$  纳米结构 (干粉) 分散在乙醇溶液中, 然后在高速搅拌下加入不同重量的硬脂酸 (SA), 制备的 Ag/ $\text{ZnO}$  涂层; Suresh 等<sup>[30]</sup>以介孔二氧化硅为模板, 以钛酸四异丙酯 (TTIP) 和硝酸铈 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) 为前驱体, 采用水热法合成的氟改性共掺杂二氧化钛 (F/Ti-MC) 涂层; Wang 等<sup>[34]</sup>采用热氧化法合成  $\text{CuO}$  纳米线。采用水热生长法将花状  $\text{ZnO}$  纳米结构与  $\text{CuO}$  纳米线自组装。然后通过 PDMS 接枝得到的功能化超疏水  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  层状复合纳米涂层。根据光催化降解速率系数公式 (2) 可以有效判断上述涂层的实际降解效率, 对比其大小可以判定光催化性能的优劣。

$$v = (C_0 - C) / C_0 / T \quad (2)$$

式中:  $v$  为光催化降解速率;  $C$  为染料降解后浓度;  $C_0$  为染料初始浓度;  $T$  为降解时间。图 7 为几种涂层的光催化性能对比。

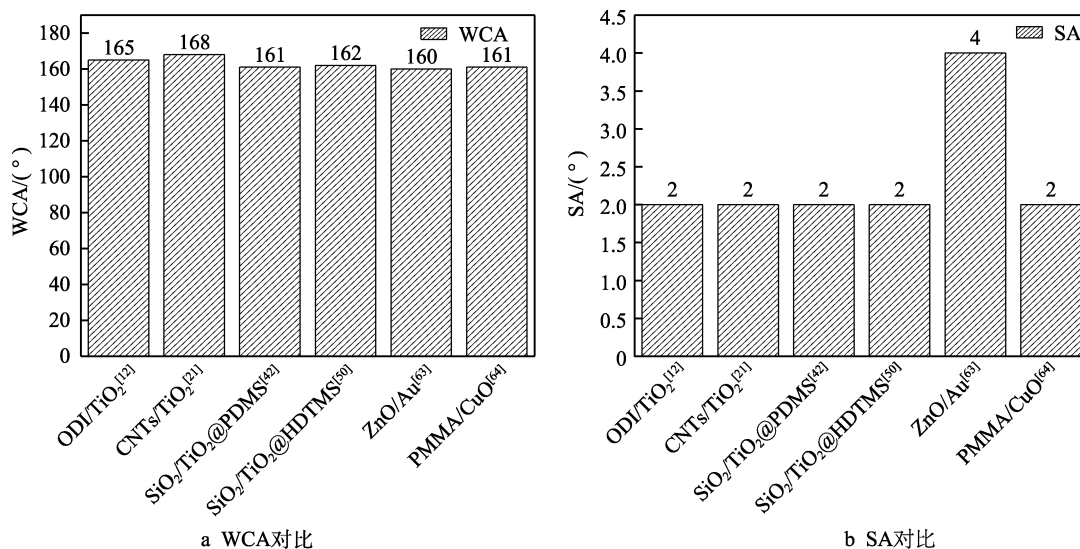


图 6 超疏水性能对比图

Fig.6 Comparison diagram of superhydrophobic performance: a) WCA comparison; b) SA comparison

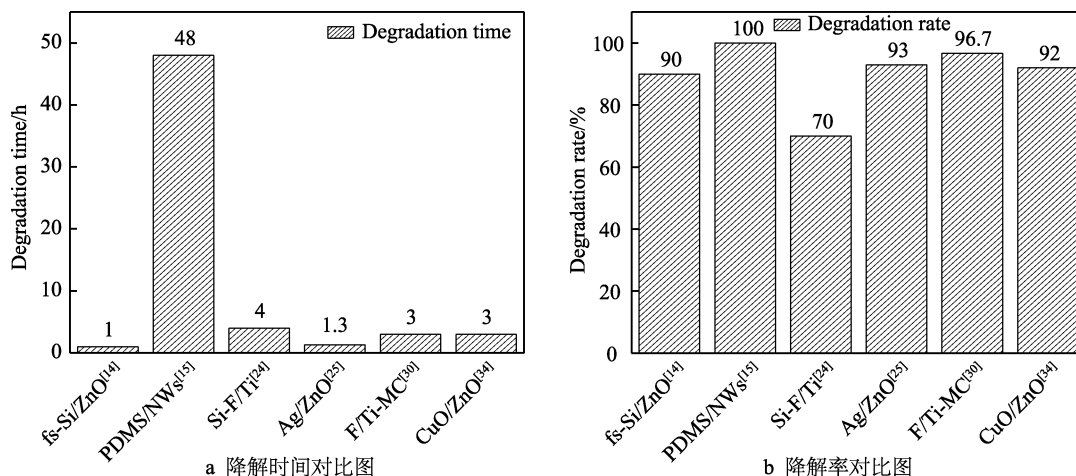


图7 光催化降解效率对比图

Fig.7 Comparison diagram of photocatalytic degradation efficiency: a) comparison diagram of degradation time; b) comparison diagram of degradation rate

由图7可以对比几种涂层的降解效率和降解所用时间,其中PDMS/TiO<sub>2</sub>纳米复合涂层<sup>[15]</sup>具有最佳的污染物降解率,为100%降解,但其降解时间较长,仅通过简单的污染物降解率无法证明该涂层的光催化性能最佳。故需通过光催化降解速率系数计算公式计算涂层降解速率,从而评价涂层光催化性能。分别进行计算后得到 $v^{[14]}=90\text{ \%}/\text{h}$ 、 $v^{[15]}=2.08\text{ \%}/\text{h}$ 、 $v^{[24]}=17.5\text{ \%}/\text{h}$ 、 $v^{[25]}=71.54\text{ \%}/\text{h}$ 、 $v^{[30]}=32.2\text{ \%}/\text{h}$ 、 $v^{[34]}=30.67\text{ \%}/\text{h}$ 。通过光催化降解速率系数的对比发现飞秒(fs)激光脉冲照射后的fs-Si/ZnO涂层<sup>[14]</sup>在以上系列对比中表现出最优异的光催化降解效率,这归因于在硅尖峰上涂覆的ZnO的高比表面积使得涂层的光催化效率增加。

通过对超疏水性能和光催化性能的对比总结发现与单纯的超疏水涂层相比,光催化型超疏水自清洁涂层由于光催化性能的增加以及粗糙度的提升表现出远超纯超疏水涂层且多元化的清洁能力,再通过低表面能物质的作用以及涂层黏附性的降低,使得涂层对污染物的清洁能力大大增加;且由于光催化材料添加的工艺不致过于复杂,故其拥有较好的应用前景,相信在未来光催化型超疏水自清洁涂层可以应用于更多的领域。

### 3.2 耐久性

在实际的应用中,涂层会受到各种各样的环境影响,一般采用酸、碱、油酸、油脂及表面活性剂等作为模拟污染物评估涂层的化学稳定性,利用物理磨损等评估涂层的机械耐磨性,利用水滴冲击涂层以评估涂层的耐水冲击特性,通过光照使得超疏水性能恢复的循环次数评估涂层的自修复性能。而化学稳定性、机械耐磨性、耐水冲击性能及自修复特性均关乎到涂层的使用寿命,因此统称为涂层的耐久性。

#### 3.2.1 机械耐磨性

涂层表面的微纳米粗糙结构是保证涂层超疏水

性能的重要因素,裸露在外易受到损害,故涂层的机械耐磨性将是影响复合涂层耐久性的关键。目前验证涂层的机械耐磨性的方法有两种:(1)通过砂土冲击试验验证机械耐磨性;(2)使用砂纸或砂轮圆盘通过有规律的表面摩擦验证涂层的机械耐磨性。通常将涂层的表面朝下放置在砂纸上,并在100 g/200 g重量的压力下进行研磨,将涂层沿纵向和横向各10 cm的磨损定义为1个循环,并在涂层膜上进行多次循环的机械磨损试验。在每个磨损周期后测量WCA,将涂层磨损后 $WCA \geq 150^\circ$ 的摩擦循环次数表征涂层的机械耐磨性。经研究发现,一般情况下若涂层经过10次摩擦循环后仍能保持超疏水和光催化特性,则表明涂层具有良好的机械耐磨性。Jiang等<sup>[49]</sup>将制备的纳米TiO<sub>2</sub>@F/Si颗粒涂层进行了20次循环,WCA从162°下降到123°,在6次循环内涂层可保持超疏水性,6次循环之后超疏水性能逐渐消失。Zhang等<sup>[57]</sup>制备的低密度聚乙烯(LDPE)/硅纳米丝(SNFs)/TiO<sub>2</sub>-玻璃微珠(GBs)涂层使用可洗性测试仪进行机械磨损测试。在1.5 kPa的压力下用腈手套覆盖的海绵磨损头在被测基底上来回移动,将有效摩擦距离6.5 cm视为1个循环,涂层在经过100次循环后WCA为154°,表现出优异的耐机械磨损性能。同时,Jia等<sup>[19]</sup>利用氯化铋(BiCl<sub>3</sub>)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、柠檬酸和盐酸通过分级组装后制得了BiOCl分级纳米涂层;Zhu等<sup>[22]</sup>通过将双尺寸TiO<sub>2</sub>NPs与环氧树脂(ER)混合,然后接枝1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(PFOS),制备了无机有机超疏水涂料(IOS-PA);Jiang等<sup>[49]</sup>以锐钛矿型TiO<sub>2</sub>纳米粒子为中心粒子,通过正硅酸乙酯(TEOS)和1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(HDFTES)的水解缩合反应,在TiO<sub>2</sub>纳米粒子表面合成了尺寸较小的Si-F纳米粒子,制备了Si-F@TiO<sub>2</sub>涂层。这几种涂层均表现出良好的机械耐磨性。图8对几种涂层耐机械磨损性能进行了横向对比,用更加直观的方式表现涂层的耐机械磨损性。

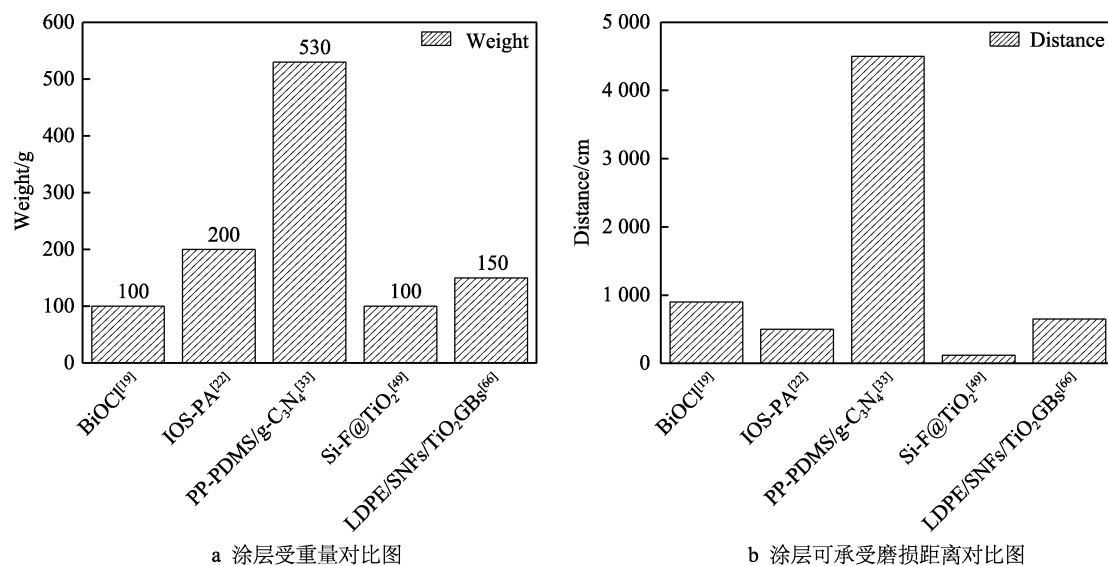


图 8 耐机械磨损性能对比图

Fig.8 Comparison diagram of mechanical wear resistance: a) comparison diagram of coating bearing weight; b) comparison diagram of wear distance of coating

通过以上对比图不难发现 PP-PDMS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层<sup>[33]</sup>可以在更大的压力下进行距离更长的磨损实验而不失去其光催化和超疏水性能,相较于其他几种涂层具有更好的耐磨性。这归因于整体复合材料的整体粗糙微观结构以及由磨损引起的微观和纳米级粗糙表面纹理,配以 PDMS 材料增强了涂层表面的坚固性和超疏水性,使得涂层表现出了更好的机械耐磨性。

由以上分析可知,高机械耐磨性涂层的构筑机制为纳米粒子构建的粗糙表面在常温下含有较高的硬度和强度且含有较好的韧性,须构筑坚固的粗糙结构以及足够的涂层体积以保证涂层的机械耐磨性。

### 3.2.2 化学稳定性

实际应用中,涂层会受到酸、碱等化学腐蚀的影响。在研究中,多采用将涂层浸泡于酸、碱溶液中检测涂层耐腐蚀性能。如 Liu 等<sup>[48]</sup>对比酸、碱、盐腐蚀

硅烷偶联剂 (KH-570) 改性 PDMS/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 超疏水涂层,在酸和盐溶液中浸泡 15 天后,涂层 WCA 大于 150°。但在碱性溶液中浸泡 15 天后,涂层的 WCA 值有所下降,这主要与 PDMS 的弱酸性有关,表明其耐碱腐蚀性能有限。孙晓奇等<sup>[66]</sup>将 PDMS/TiO<sub>2</sub> 涂层在酸、碱溶液中分别浸泡一周后,涂层 WCA ≥ 160° 证明其涂层耐腐蚀性较好。也有研究将涂层通过电化学腐蚀的方式检测其耐腐蚀性能,宋月英等<sup>[17]</sup>制备的 PDMS/AT-TiO<sub>2</sub> 涂层经过电化学腐蚀后可以保持超疏水特性,证明其耐腐蚀性较为优异。一般通过浸泡或者电化学实验后的涂层水接触角来评价涂层的化学稳定性。通过将涂层保持 WCA ≥ 150° 的时间因子作为因变量来评价涂层的耐腐蚀性能。

通过图 9 对比发现 KH-570 改性 PDMS/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层<sup>[48]</sup>在经过 360 h 的酸、盐溶液腐蚀浸泡后仍

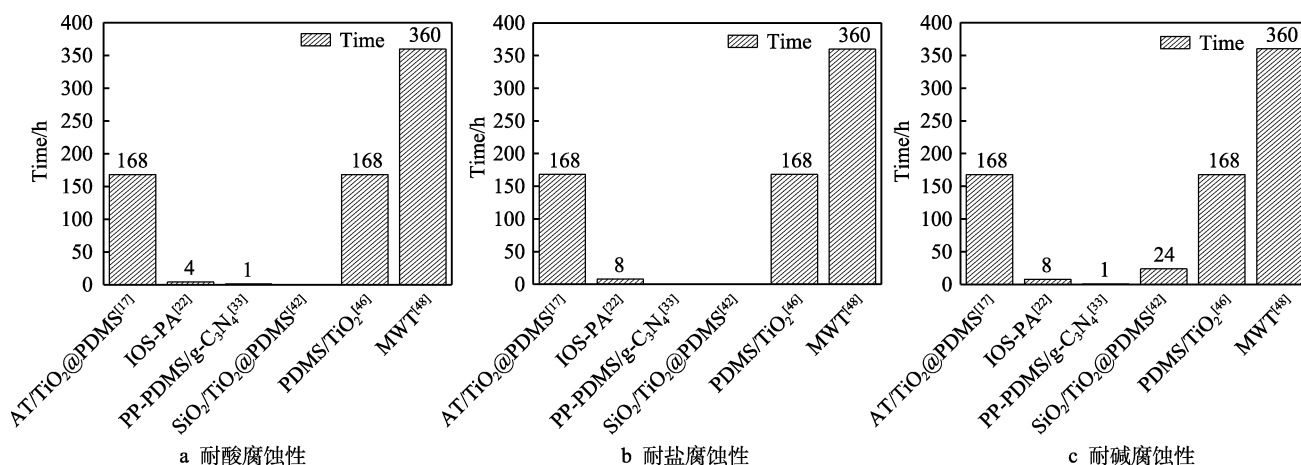


图 9 光催化型超疏水自清洁涂层的化学稳定性

Fig.9 Chemical stability of photocatalytic superhydrophobic self-cleaning coating: a) acid corrosion resistance; b) salt corrosion resistance; c) alkali corrosion resistance

具有超疏水特性,在碱性溶液中涂层的超疏水性能略有下降。这是因为 PDMS 呈弱酸性,部分 PDMS 与碱性溶液会中和成盐,但相较于其他几种涂层仍具有较为突出的耐久性。这是因为:(1)  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  纳米棒(MWT)的引入提供了分层结构,保证了涂层的稳定;(2) 基于 PDMS 的网络互穿结构的形成使得酸碱溶液无法腐蚀涂层内部,因其优异的超疏水性能,酸碱溶液在涂层表面以液滴的形式存在,短时间内无法对涂层造成损害。

通过以上分析发现拥有优异化学稳定性的涂层构筑机制为涂层表面的材料不会与强酸或强碱发生剧烈反应或阻止化学溶液浸入涂层内部。须利用具有化学稳定性的材料构筑层次化结构,从而保证涂层的化学稳定性。

### 3.2.3 耐冲击性能

在实际环境中,雨水冲击和砂石冲击也是对涂层耐久性的 1 个重大考验。通常将具有冲击力的水滴/砂石冲击涂层一定时间或一定次数作为 1 个循环,通过水滴/砂石冲击涂层致使涂层失去超疏水性能或光催化性能的时间或循环次数评估涂层的耐冲击性。如 Wang 等<sup>[42]</sup>将水滴从 50 cm 的高度撞击涂层表面 1 次(每秒 1 MPa 的冲击力),持续 3h 的水冲击定义为 1 个冲击循环,所制备的 PDMS/ $\text{TiO}_2$  涂层可经过 8 个循环测试仍具有良好的超疏水性,证明了优异的耐冲击性能。Zhu 等<sup>[22]</sup>将 15 g 直径为 0.5~2 mm 的沙子从 15 cm 高度落到涂层表面定义为 1 次循环,经过 50 次循环后 IOS-PA 涂层仍具有超疏水性,证明了该涂层拥有优异的耐冲击性。由于验证方法的不同故无法对涂层耐冲击性能做出对比,但应遵守 1 条原则——验证涂层的耐冲击性能应最大可能地还原实际水滴及砂石对涂层冲击所造成的影响。

通过对耐冲击性能的分析发现,构筑具有优异耐冲击性能的光催化型超疏水涂层的机制与构筑具有高机械耐磨性涂层的机制一致,须保证涂层的粗糙结构足够稳定。

### 3.2.4 自愈性能

光催化型超疏水涂层中的光催化材料为复合涂层提供了自愈性,即表面有机物附着对涂层的超疏水性能产生影响,而经过光催化作用使表面有机附着物得到分解、涂层的损坏得以愈合,使其恢复超疏水性能。在实验室中采用污染后的复合涂层在光照下恢复其本身性能的循环次数评估涂层的自愈性能。如 Wang 等<sup>[50]</sup>制备的 HDTMS/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  涂层具有自愈性,涂层的 WCA 为  $157.2^\circ$ 。为检验结合涂层的自愈性,将涂层在紫外线下照射 2 h,涂层的 WCA 下降到  $140.9^\circ$ ,在暗保存 8 h 后会恢复到最初的超疏水状态,并可进行多次循环,表现出较好的自愈性。Chen 等<sup>[44]</sup>通过 pH 响应微胶囊和光催化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子制

备了 UV 和 pH 刺激响应的自修复性超疏水涂层,在 NaCl 水溶液中浸泡 24 h 或 10 次结冰/熔化循环后,表面可以在紫外线照射后恢复到原来的超疏水性,表明了涂层具有优异的自修复能力。Yang 等<sup>[45]</sup>将  $\text{SbCl}_3$  的乙醇溶液与  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的蒸馏水溶液混合,调节溶液 pH 后与聚四氟乙烯加热反应制得不同 pH 下的  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$  微球分级涂层,该涂层表现出良好的自愈效果。图 10 将通过几种涂层对油酸的分解循环次数进行对比更加直观的体现了涂层的自愈性。

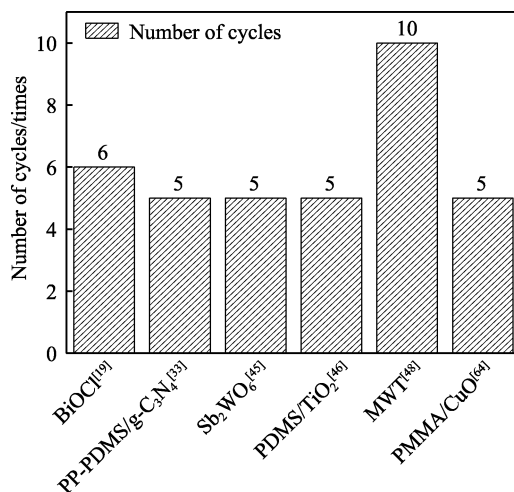


图 10 自愈性能对比图

Fig. 10 Comparison of self-healing performance

由图 10 不难发现,KH-570 改性 PDMS/ $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  (MWT) 涂层<sup>[48]</sup>自修复循环次数最多,具有最佳的自愈性能。这归因于涂层的分层结构以及基于 PDMS 的网络互穿结构,加之涂层具有良好的光催化特性,保证了涂层能够及时分解有机附着物从而满足其耐久性。

通过对自愈性的分析可知,拥有自愈性的光催化型超疏水复合涂层构筑机制为:(1) 通过具有热流动性的低表面能有机物及其他材料来带动光催化及超疏水材料发生迁移从而实现涂层自愈;(2) 涂层中含有在紫外照射下具有亲疏转换功能的材料,通过材料在光照下的亲疏转换实现涂层自修复;(3) 通过微胶囊实现涂层损伤部位材料的补充以实现涂层的自修复;(4) 通过涂层结构使得其具有稳定的修复结构从而保证涂层可以在特定环境下完成自修复。

通过涂层的性能对比发现根据需求的不同可以通过构建涂层方式的不同为涂层带来不同性能的提升,从而从多个方面提升涂层的耐久性及自清洁性。光催化型超疏水涂层的耐久性主要通过以上几种性能来评价,但又不止于此,如利用室外自然环境对涂层进行检验,通过自然光催化分解恢复、雨水砂石冲击等作用于涂层后涂层的性能来表明涂层的耐久性。涂层耐久性是未来光催化型超疏水涂层满足实际应用面临的主要挑战。



## 4 结论及展望

本文通过对现有光催化型超疏水复合涂层研究文献的归纳总结, 将构建光催化型超疏水复合涂层的方法划分为三类, 即表面构造法、共混法和包覆法, 并对其进行了横向对比。同时, 对比了不同方法构建复合涂层的机械耐磨性、化学稳定性、耐水冲击性及自修复性, 从不同的角度对涂层的耐久性进行了评价。经对比发现, 不同方法构建的涂层可以从不同的角度为复合涂层带来某项性能指标的提升, 但难以做到通过 1 种构建方法实现涂层所有性能的提升。目前具体构建涂层的方法与所对应的性能提升及不足如下。

1) 表面构造法: 可以提升涂层自清洁能力, 但所制备涂层具有较低的机械耐磨性。

2) 共混法: 单层构造涂层机械耐磨性较差, 但制备方便。多层构造可以提升涂层的机械耐磨性和化学稳定性, 通过材料改性可以提升材料的自清洁性。但涂层制备较为繁琐, 不具有广泛应用性。

3) 包覆法: 具有较好的机械耐磨性和自愈性, 但响应时间长, 稳定性较差。

由以上可以发现, 涂层的构建方法与涂层的特性及耐久性密切相关, 但又无法综合提升涂层的耐久性, 根据目前的研究现状, 将今后的研究方向总结为以下几点。

1) 研究光催化型超疏水复合涂层的光催化-超疏水的协同作用机制, 获得最佳作用形式。

2) 根据化学键合能的不同, 探索超疏水材料与光催化材料的组合选择。

3) 研究如何增加光催化型超疏水涂层与基底的黏结力。

4) 寻找成本低、制备简便且能够满足性能需求的基本材料和方法以满足实际应用需求。

5) 自修复涂层的修复真空期若受到极端天气的影响会影响其修复情况, 需深入研究在自修复真空期如何保证涂层修复不受外界干扰, 保持自修复的稳定性。

6) 寻找合适的涂层制备方法和光催化材料从而保证光催化材料在不会分解低表面能物质的同时, 可以与表面有机附着物进行分解反应完成自清洁, 实现有效的界面转化。

### 参考文献:

- [1] SEGUNDO I R, FREITAS E, BRANCO V T F C, et al. Review and Analysis of Advances in Functionalized, Smart, and Multifunctional Asphalt Mixtures[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2021, 151: 111552.
- [2] TRÁVNÍČKOVÁ E, PIJÁKOVÁ B, MAREŠOVÁ D, et al. Antifouling Performance of Photocatalytic Superhydrophobic Coatings Against Klebsormidium Alga[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104153.
- [3] CALIA A, LETTIERI M, MASIERI M. Durability Assessment of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Coatings Applied on Limestones to Enhance Building Surface with Self-cleaning Ability[J]. Building and Environment, 2016, 110: 1-10.
- [4] 梁丽芸, 夏正斌, 蓝仁华, 等. 超耐候建筑外墙涂料的研究[J]. 化学建材, 2002(2): 19-21.  
LIANG Li-yun, XIA Zheng-bin, LAN Ren-hua, et al. Study of Super Weatherproof Exterior Wall Coating[J]. Chemical Materials for Construction, 2002(2): 19-21.
- [5] LEE J H, PARK E J, KIM D H, et al. Superhydrophobic Surfaces with Photocatalytic Activity Under UV and Visible Light Irradiation[J]. Catalysis Today, 2016, 260: 32-38.
- [6] XU B, DING J, FENG L, et al. Self-cleaning Cotton Fabrics Via Combination of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> and Superhydrophobic SiO<sub>2</sub>[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 262: 70-76.
- [7] 盛宇, 徐丽慧, 孟云, 等. 用 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶制备超疏水光催化防紫外线织物[J]. 纺织学报, 2019, 40(7): 90-96.  
SHENG Yu, XU Li-hui, MENG Yun, et al. Preparation of Superhydrophobic, Photocatalytic and UV-blocking Textiles Based on SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Aerogels[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(7): 90-96.
- [8] WU B, LU S, XU W, et al. Study on Corrosion Resistance and Photocatalysis of Cobalt Superhydrophobic Coating on Aluminum Substrate[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 330: 42-52.
- [9] NIDO G, OHMS G, VIÖL W. One-Step Deposition of Polyester/TiO<sub>2</sub> Coatings by Atmospheric Pressure Plasma Jet on Wood Surfaces for UV and Moisture Protection[J]. Coatings (Basel), 2020, 10(2): 184.
- [10] ZONG L, WU Y, LI X, et al. The Preparation of Superhydrophobic Photocatalytic Fluorosilicone/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coating and Its Self-cleaning Performance[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2021, 18(5): 1245-1259.
- [11] 朱明发, 辛炳炜. IL-ZnO 超疏水材料的制备及其稳定性研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 92-94.  
ZHU Ming-fa, XIN Bing-wei. Preparation of Superhydrophobic IL-ZnO Nanofilms and Study on Their Stability[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(7): 92-94.
- [12] HUANG Z, GURNEY R S, WANG T, et al. Environmentally Durable Superhydrophobic Surfaces with Robust Photocatalytic Self-cleaning and Self-healing Properties Prepared Via Versatile Film Deposition Methods [J]. J Colloid Interface Science, 2018, 527: 107-116.
- [13] DEÁK Á, JANOVÁK L, CSAPÓ E, et al. Layered Double Oxide (LDO) Particle Containing Photoreactive Hybrid Layers with Tunable Superhydrophobic and Photo-

- catalytic Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 294-302.
- [14] FRYALI M A, PAPOUTSAKIS L, KENANAKIS G, et al. Functional Surfaces with Photocatalytic Behavior and Reversible Wettability: ZnO Coating on Silicon Spikes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(45): 25401-25407.
- [15] ZHOU H, SHENG X, XIAO J, et al. Increasing the Efficiency of Photocatalytic Reactions via Surface Microenvironment Engineering[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(6): 2738-2743.
- [16] HUANG Y, HU Y, ZHU C, et al. Long-lived Multifunctional Superhydrophobic Heterostructure Via Molecular Self-Supply[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(5): 1500727.
- [17] 宋月英, 雷西萍, 刘静, 等. 二氧化钛协同凹凸棒土构筑超疏水表面及其性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2242-2250.
- SONG Yue-ying, LEI Xi-ping, LIU Jing, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobic Surface with Titanium Dioxide and Attapulgite[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(10): 2242-2250.
- [18] ZHANG X, GUO Y, ZHANG Z, et al. Self-cleaning Superhydrophobic Surface Based on Titanium Dioxide Nanowires Combined with Polydimethylsiloxane[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 319-323.
- [19] JIA S, LU Y, LUO S, et al. Thermally-induced All-damage-healable Superhydrophobic Surface with Photocatalytic Performance from Hierarchical BiOCl[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 439-448.
- [20] ZHOU S, DING X, WU L. Fabrication of Ambient-curable Superhydrophobic Fluoropolysiloxane/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings with Good Mechanical Properties and Durability[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(4): 563-570.
- [21] WU Y, ZHOU Z, TUO Y, et al. A Transparent CNTs/TiO<sub>2</sub> Composite Film with Superhydrophobic and Photocatalytic Functions Self-assembled by Liquid-phase Deposition[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149: 522-529.
- [22] ZHU H, HUANG Y, ZHANG S, et al. A Universal, Multifunctional, High-practicability Superhydrophobic Paint for Waterproofing Grass Houses[J]. *NPG Asia Materials*, 2021, 13(1): 47.
- [23] ALEEVA Y, FERRARA V, BONASERA A, et al. Superhydrophobic TiO<sub>2</sub>/fluorinated Polysiloxane Hybrid Coatings with Controlled Morphology for Solar Photocatalysis[J]. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127633.
- [24] ALFIERI I, LORENZI A, RANZENIGO L, et al. Synthesis and Characterization of Photocatalytic Hydrophobic Hybrid TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Coatings for Building Applications[J]. *Building and Environment*, 2017, 111: 72-79.
- [25] SABRY R S, RAHMAH M I, AZIZ W J. A Systematic Study to Evaluate Effects of Stearic Acid on Superhydrophobicity and Photocatalytic Properties of Ag-doped ZnO Nanostructures[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(16): 13382-13391.
- [26] 蒋成凤, 刘洪丽, 李慧. 埃洛石-TiO<sub>2</sub> 气凝胶/有机硅树脂功能涂层的制备及性能[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(1): 76-79.
- JIANG Cheng-feng, LIU Hong-li, LI Hui. Preparation and Property of HNTS-TiO<sub>2</sub> Aerogel/silicone Resin Functional Coating[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(1): 76-79.
- [27] YANG X, ZUO W, LI F, et al. Surfactant-Free and Controlled Synthesis of Hexagonal CeVO<sub>4</sub> Nanoplates: Photocatalytic Activity and Superhydrophobic Property[J]. *Chemistry Open*, 2015, 4(3): 288-294.
- [28] LANTOS E, MÉRAI L, DEÁK Á, et al. Preparation of Sulfur Hydrophobized Plasmonic Photocatalyst Towards Durable Superhydrophobic Coating Material[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 41: 159-167.
- [29] MÉRAI L, VARGA N, DEÁK Á, et al. Preparation of Photocatalytic Thin Films with Composition Dependent Wetting Properties and Self-healing Ability[J]. *Catalysis Today*, 2019, 328: 85-90.
- [30] SURESH S P, LEKSHMI G S, KIRUPHA S D, et al. Superhydrophobic Fluorine-modified Cerium-doped Mesoporous Carbon as an Efficient Catalytic Platform for Photo-degradation of Organic Pollutants[J]. *Carbon*, 2019, 147: 323-333.
- [31] AGRAWAL N, MUNJAL S, ANSARI M Z, et al. Superhydrophobic Palmitic Acid Modified ZnO Nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 14271-14276.
- [32] XIE W, XIAO X, ZHAO Y, et al. Preparation of Hydrophobic SiO<sub>2</sub>@(TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>) Composite Film and Its Self-cleaning Properties[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 14(5): 1147-1158.
- [33] LIU S, WAN W, ZHANG X, et al. All-organic Fluorine-free Superhydrophobic Bulk Material with Mechanochemical Robustness and Photocatalytic Functionality[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123969.
- [34] WANG X, DENG M, ZHAO Z, et al. Synthesis of Superhydrophobic CuO/ZnO Layered Composite Nanophotocatalyst[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 276: 125305.
- [35] RAHMAH M I, SABRY R S, AZIZ W J. Preparation of Superhydrophobic Ag/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Surfaces with Photocatalytic Activity[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(10): 1320-1327.
- [36] RATOVA M, KELLY P J, WEST G T. Superhydrophobic Photocatalytic PTFE-Titania Coatings Deposited by Reactive pDC Magnetron Sputtering from a Blended Powder Target[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 190: 108-113.
- [37] 彭光怀, 张小联, 邱承洲. ATO 包覆 TiO<sub>2</sub> 粉体的包覆

- 机理研究[J]. 赣南师范学院学报, 2007, 28(6): 48-51.  
 PENG Guang-huai, ZHANG Xiao-lian, QIU Cheng-zhou. Coating Effect of ATO Coated TiO<sub>2</sub> Powder[J]. Journal of Gannan Normal University, 2007, 28(6): 48-51.
- [38] 李启厚, 吴希桃, 黄亚军, 等. 超细粉体材料表面包覆技术的研究现状[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(1): 1-6.  
 LI Qi-hou, WU Xi-tao, HUANG Ya-jun, et al. Status Quo of Study on Surface Coating Technologies of Ultra-fine Powders[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(1): 1-6.
- [39] 陈加娜, 叶红齐, 谢辉玲. 超细粉体表面包覆技术综述[J]. 安徽化工, 2006, 32(2): 12-15.  
 CHENG Jia-na, YE Hong-qi, XIE Hui-ling. Surface Coating of Superfine Powders[J]. Anhui Chemical Industry, 2006, 32(2): 12-15.
- [40] XIONG J, SARKAR D K, CHEN X G. Ultraviolet-durable Superhydrophobic Nanocomposite Thin Films Based on Cobalt Stearate-Coated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Combined with Polymethylhydrosiloxane[J]. ACS Omega, 2017, 2(11): 8198-8204.
- [41] CRICK C R, BEAR J C, KAFIZAS A, et al. Superhydrophobic Photocatalytic Surfaces through Direct Incorporation of Titania Nanoparticles into a Polymer Matrix by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition[J]. Adv Mater, 2012, 24(26): 3505-3508.
- [42] WANG X, AO W, SUN S, et al. Tunable Adhesive Self-cleaning Coating with Superhydrophobicity and Photocatalytic Activity[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1486.
- [43] 宋健, 刘东志, 张天永. 微胶囊及微胶囊化技术的研究进展[J]. 化工进展, 1999, 1(5): 42-44.  
 SONG Jian, LIU Dong-zhi, ZHANG Tian-yong. Research Progress of Rotating Packed Bed in Mass-transfer and Application[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1999, 1(5): 42-44.
- [44] CHEN K, GU K, QIANG S, et al. Environmental Stimuli-responsive Self-repairing Waterbased Superhydrophobic Coatings[J]. RSC Advances, 2017, 7(1): 543-555.
- [45] YANG C, YANG X, LI F, et al. Controlled Synthesis of Hierarchical Flower-like Sb<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Microspheres: Photocatalytic and Superhydrophobic property[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 39: 93-100.
- [46] WANG Y, HUANG Z, GURNEY R S, et al. Superhydrophobic and Photocatalytic PDMS/TiO<sub>2</sub> Coatings with Environmental Stability and Multifunctionality[J]. Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 561: 101-108.
- [47] ZHU J, XIE J, LU X, et al. Synthesis and Characterization of Superhydrophobic Silica and Silica/titania Aerogels by Sol-gel Method at Ambient Pressure[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 342(1): 97-101.
- [48] LIU G, XIA H, NIU Y, et al. Fabrication of Self-cleaning Photocatalytic Durable Building Coating Based on WO<sub>3</sub>-TNs/PDMS and NO Degradation Performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128187.
- [49] JIANG P, LI Y, ZHANG C, et al. Fabrication of a Superamphiphobic Coating by a Simple and Flexible Method[J]. Particuology, 2018, 39: 33-39.
- [50] WANG X, DING H, WANG C, et al. Self-healing Superhydrophobic A-SiO<sub>2</sub>/N-TiO<sub>2</sub>@HDTMS Coating with Self-cleaning Property[J]. Applied Surface Science, 2021, 567: 150808.
- [51] WANG X, DING H, SUN S, et al. Preparation of a Temperature-sensitive Superhydrophobic Self-cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>@PDMS Coating with Photocatalytic Activity[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 408: 126853.
- [52] MAGHSOUDI K, MOMEN G, JAFARI R, et al. Rigorous Testing to Assess the Self-cleaning Properties of an Ultra-water-repellent Silicone Rubber Surface[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 557-568.
- [53] BHUSHAN B, JUNG Y C, KOCH K. Micro-, Nano-and Hierarchical Structures for Superhydrophobicity, Self-cleaning and Low Adhesion[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2009, 367(1894): 1631-1672.
- [54] ZHU T, CHENG Y, HUANG J, et al. A Transparent Superhydrophobic Coating with Mechanochemical Robustness for Anti-icing, Photocatalysis and Self-cleaning[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125746.
- [55] RAGESH P, GANESH V A, NAIR S V, et al. A Review on 'Self-cleaning and Multifunctional Materials'[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(36): 14773-14797.
- [56] XU X D, CHEN X, YU B, et al. Facile Preparation of Self-cleaning Superhydrophobic Coatings[J]. Integrated Ferroelectrics, 2016, 170(1): 92-99.
- [57] ZHANG X, LIU S, SALIM A, et al. Hierarchical Structured Multifunctional Self-cleaning Material with Durable Superhydrophobicity and Photocatalytic Functionalities[J]. Small, 2019, 15(34): 1901822.
- [58] PARK E J, YOON H S, KIM D H, et al. Preparation of Self-cleaning Surfaces with a Dual Functionality of Superhydrophobicity and Photocatalytic Activity[J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 367-371.
- [59] HE S, SHI J, HUANG J, et al. Rational Designed Structured Superhydrophobic Iron Oxide Surface towards Sustainable Anti-corrosion and Self-cleaning[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 127768.
- [60] RABAJCZYK A, ZIELECKA M, KLAPSA W, et al. Self-cleaning Coatings and Surfaces of Modern Building Materials for the Removal of Some Air Pollutants[J]. Materials, 2021, 14(9): 2161.
- [61] FATEH R, DILLERT R, BAHNEMANN D. Self-cleaning Properties, Mechanical Stability, and Adhesion Strength of Transparent Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-ZnO Coatings on Polycarbonate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2270-2278.
- [62] CARRASCOSA L A M, ZARZUELA R, BADRELDIN

- N, et al. A Simple, Long-lasting Treatment for Concrete by Combining Hydrophobic Performance with a Photo-induced Superhydrophilic Surface for Easy Removal of Oil Pollutants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(17): 19974-19987.
- [63] TANG Y, SUN H, QIN Z, et al. Bioinspired Photocatalytic ZnO/Au Nanopillar-modified Surface for Enhanced Antibacterial and Antiadhesive Property[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125575.
- [64] GHASHGHAEE M, FALLAH M, RABIEE A. Superhydrophobic Nanocomposite Coatings of Poly (Methyl Methacrylate) and Stearic Acid Grafted CuO Nanoparticles with Photocatalytic Activity[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105270.
- [65] SEGUNDO R I, FERREIRA C, FREITAS E F, et al. Assessment of Photocatalytic, Superhydrophobic and Self-cleaning Properties on Hot Mix Asphalts Coated with TiO<sub>2</sub> and/or ZnO Aqueous Solutions[J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 500-509.
- [66] 孙晓奇, 聂教荣, 黄艳芬, 等. 基于纳米 TiO<sub>2</sub> 的具有光催化分解能力的超疏水材料的制备[J]. 化工新型材料, 2014, 42(10): 73-75.
- SUN Xiao-qi, NIE Jiao-rong, HUANG Yan-fen, et al. Preparation of Superhydrophobic Materials with Photocatalytic Decomposition Based on Nano-TiO<sub>2</sub>[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(10): 73-75.

责任编辑: 蓝英侨

(上接第 288 页)

- [74] LI R B, LI K, JIANG C X, et al. Preparation and Thermal Stability of AlCrTaTiZrV-Nitride Diffusion Barrier Layer [J]. Heat Treatment of Material, 2021, 46(9): 216-222.
- [75] QIN H N, ZHANG W Q, LIU Q, et al. Diffusion Barrier Property of High-Entropy Oxide Film Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Electroplating & Finishing, 2022, 41(9): 641-646.
- [76] 崔艳华, 陈鸿, 汪渊, 等. 一种锂离子电池五元高熵氧化物纳米薄膜及其制备和应用: 中国, 107994228B[P]. 2021-04-09.
- CUI Yan-hua, CHEN Hong, WANG Yuan, et al. Lithium Ion Battery Pentabasic High-Entropy Oxide Nano-Film as Well as Preparation and Application Thereof: China, 107994228B[P]. 2021-04-09.
- [77] WANG Kai-dong, NISHIO K, HORIBA K, et al. Synthesis of High-Entropy Layered Oxide Epitaxial Thin Films: LiCr<sub>1/6</sub>Mn<sub>1/6</sub>Fe<sub>1/6</sub>Co<sub>1/6</sub>Ni<sub>1/6</sub>Cu<sub>1/6</sub>O<sub>2</sub>[J]. Crystal Growth & Design, 2022, 22(2): 1116-1122.
- [78] TSAU C H, HWANG Z Y, CHEN S K. The Microstructures and Electrical Resistivity of (Al, Cr, Ti)FeCo-NiO<sub>x</sub>High-Entropy Alloy Oxide Thin Films[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 2015: 1-6.
- [79] MEISENHEIMER P B, WILLIAMS L D, SUNG S H, et al. Magnetic Frustration Control through Tunable Stereochemically Driven Disorder in Entropy-Stabilized Oxides [J]. Physical Review Materials, 2019, 3(10): 104420.
- [80] SHARMA Y, ZHENG Qiang, MAZZA A R, et al. Magnetic Anisotropy in Single-Crystal High-Entropy Perovskite Oxide La(Cr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> Films[J]. Physical Review Materials, 2020, 4: 014404.
- [81] 张智强. 高熵尖晶石氧化物外延薄膜的制备与磁电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 38.
- ZHANG Zhi-qiang. Preparation and Magnetoelectric Properties of High Entropy Spinel Oxide Epitaxial Films [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021: 38.
- [82] ZHAO Shu-qin, WU Heng-yi, YIN Ran, et al. Preparation and Electrocatalytic Properties of (FeCrCoNiAl<sub>0.1</sub>)O<sub>x</sub> High-Entropy Oxide and NiCo-(FeCrCoNiAl<sub>0.1</sub>)O<sub>x</sub> Heterojunction Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159108.
- [83] EINERT M, MELLIN M, BAHADORANI N, et al. Mesoporous High-Entropy Oxide Thin Films: Electrocatalytic Water Oxidation on High-Surface-Area Spinel (Cr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrodes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(1): 717-730.
- [84] SHARMA Y, MUSICO B L, GAO Xiang, et al. Single-Crystal High Entropy Perovskite Oxide Epitaxial Films [J]. Physical Review Materials, 2018, 2(6): 060404.
- [85] BRAUN J L, ROST C M, LIM M, et al. Charge-Induced Disorder Controls the Thermal Conductivity of Entropy-Stabilized Oxides[J]. Advanced Materials, 2018, 30(51): 1805004.
- [86] VLADESCU A, TITORENCU I, DEKHTYAR Y, et al. In Vitro Biocompatibility of Si Alloyed Multi-Principal Element Carbide Coatings[J]. PLoS One, 2016, 11(8): e0161151.

责任编辑: 彭颀