doi:10.6043/j.issn.0438-0479.202003055

相分离法制备具有超亲水和水下超疏油性能的 SiO_2 多孔涂层

杨金川[1]，黄雅熙[1,2*]

（1. 厦门大学材料学院，福建 厦门 361005；2. 福建省特种先进材料重点实验室（厦门大学），福建 厦门 361005）

摘要：以硅溶胶和环氧树脂为原料，利用相分离法制备出具有超亲水性能和水下超疏油性能的海绵状 SiO_2 多孔涂层，同时探讨了毛细作用对海绵状多孔涂层超亲水性能和水下超疏油性能的影响。毛细作用使水滴在三维贯通的多孔涂层表面迅速扩张，并形成一层水膜，水膜的存在使得海绵状多孔涂层容易实现超亲水和水下超疏油。该制备方法操作简单、灵活，适用于不同形状、不同材质的基底，并且通过调节相分离过程可以制得具有不同孔径的涂层，可应用于多种材料的超亲水和水下超疏油处理。

关键词： SiO_2 多孔涂层；超亲水；水下超疏油；毛细作用；相分离

中图分类号：TB 321　　**文献标志码：** A

超亲水和水下超疏油涂层具有防雾[1-2]、防油污[3-4]、油水分离[5-6]、自清洁[7-8]等作用，在玻璃制品、水下防污和油田开发等领域有着广阔的应用潜力。超亲水涂层一般是指水能够在其表面完全铺展开，接触角等于 0 º或接近于 0 º的涂层材料[9]。但是 Drelich 等[10]认为，由于一些材料表面存在-OH 基团，在不具备特殊表面结构的情况下就能够实现水滴在表面的完全铺展。因此，为了与这一类材料区分开来，在制备超亲水材料的过程中，将其定义为具有粗糙结构，并且水能在其表面完全铺展开的材料。

以具有亲水化学性质的材料为原料，通过制备具有粗糙结构表面的方式制备超亲水涂层的方法，按其实现超亲水的机理主要可分为两大类：一类是不具有孔洞结构的粗糙表面，主要包括利用溶胶-凝胶法[11-12]、气相沉积法[13-14]、层层自组装法[15-16]等制得的具有微纳结构的粗糙涂层，按照 Wenzel 理论[17]所描述，通过增大固液接触面积放大亲水效果以实现超

收稿日期：2020-03-17　　录用日期：2020-04-21
基金项目：福建省科技重大专项（2014HZ0005）
*通信作者：yaxihuang@xmu.edu.cn

厦门大学学报（自然科学版）

亲水；另一类是多孔粗糙表面，主要包括利用相分离法[18-19]、模板法[20-21]、电化学法[22-23]等制得多孔涂层，水滴在毛细作用下进入孔洞内部，形成完全浸润的 Cassie 模型[24]。

SiO_2 材料具有本征亲水、透光性好、化学稳定性好、热稳定性好等特点[25-26]，是制备超亲水涂层的理想材料之一。迄今为止，已有大量利用 SiO_2 材料制备超亲水涂层的报道，但是相关文献基本为直接利用 SiO_2 纳米颗粒构成粗糙的超亲水表面[27-32]或利用 SiO_2 纳米颗粒连接为网络状的多孔超亲水表面[33-35]。关于具有一体化的、坚固的网络骨架的 SiO_2 超亲水涂层的报道较少，主要为利用刻蚀法刻蚀玻璃得到的多孔超亲水涂层[36-38]，而刻蚀法对基底选择的限制比较大，不利于超亲水涂层的应用。相分离法是制备具有多孔结构超亲水涂层的另一种行之有效的方法：通过引入非溶剂或利用升温、通电、紫外照射等方式造成溶液中不同成分间出现溶解度差异，从而产生不同成分的分相，去除其中的某一相或多相后可以得到多孔材料。以 SiO_2 为原料，通过相分离法可以在不同基底上制备具有坚固网络骨架的多孔涂层，制得的无机多孔涂层在超亲水和水下超疏油领域具有很大的应用潜力。

本文以硅溶胶和环氧树脂为原料，利用相分离法制备了一种海绵状 SiO_2 多孔涂层，通过研究相分离过程，调节影响相分离的参数，制得具有不同孔径的涂层，制得的 SiO_2 多孔涂层同时具有超亲水和水下超疏油性能。该种多孔涂层制备方法可以方便、灵活的对不同形貌、不同材质基底进行涂膜，对超亲水和水下超疏油涂层的工业化应用有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

正硅酸乙酯、硅烷偶联剂 KH-560、硝酸、无水乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；环氧树脂(EX-614B)，长濑精细化工公司。

1.2 仪　器

磁力搅拌器(RCT basic, ICK)，匀胶机(KW-4B, 北京赛德思电子有限公司)，超声清洗机(JP-020, 深圳洁盟超声波清洗机有限公司)，鼓风干燥箱(DHG-9076A, 上海精宏实验设备有

厦门大学学报（自然科学版）

限公司)，箱式高温炉(KSL-1200X-A1，合肥科晶有限公司) ，接触角测量仪(JCY-4，上海方瑞有限公司)，扫描电子显微镜(SU-70, Hitachi)，红外光谱仪(is 10, ThermoFisher)，热重分析仪(TG209F1, Netzsch)，紫外可见分光光度计(Lambda 750S, Perkin Elmer)。

1.3 海绵状多孔涂层的制备

1.3.1 环氧改性硅溶胶的制备

以硝酸为催化剂采用水解−缩聚法[39-40]制备环氧改性硅溶胶：首先将正硅酸乙酯、硅烷偶联剂 KH-560 和无水乙醇按照质量比 2:1:5 进行混合搅拌 5 min，再向其中按照混合液与硝酸质量比 3.4:1 逐滴加入 0.21%（体积分数）的稀硝酸，搅拌水解 2 h，制得溶胶，再超声处理 2 h 后置于室温中老化 3~4 周，制得环氧改性硅溶胶。

1.3.2 多孔涂层的制备

采用相分离法制备 SiO_2 多孔涂层：将环氧树脂与环氧改性硅溶胶配置成均匀溶液，置于磁力搅拌器上搅拌 10 min，然后超声分散 60 min；取清洗烘干后的玻璃片置于匀胶机上，滴加配置好的溶液，以 600 r/min 的速度旋涂 10 s；然后将涂膜后的玻璃置于鼓风干燥箱中预固化 30 min，再升温至 180 ℃固化 120 min；将固化后的样品置于高温箱式炉中以 4 ~ 5 ℃/min 的速率升温至 400 ℃并保温 30 min 以去除有机成分，然后随炉自然冷却至室温得到多孔涂层。

2 结果与讨论

2.1 环氧改性硅溶胶的表征

在硅溶胶的配置过程中，利用硅烷偶联剂 KH-560 进行表面改性，以获得跟环氧树脂相容性更好的环氧改性硅溶胶。改性前后硅溶胶的红外图谱如图 1 所示，与未改性的硅溶胶相比，除了 SiO_2 的 Si−O 振动外，KH-560 改性硅溶胶在 857 cm^{-1} 附近出现环氧基团的反对称伸缩振动振动，在 2 978 cm^{-1} 附近出现环氧基团中 C−H 的对称伸缩振动，分别在 2 943

厦门大学学报(自然科学版)

和 2 886 cm^{-1} 处出现亚甲基基团中 C−H 的反对称和对称伸缩振动[41-42]，证明改性成功。环氧基团的改性对提高硅溶胶的性能具有重要意义，环氧基团改性后的硅溶胶比未改性的硅溶胶分散性更好，并且与环氧树脂具有较好的相容性，提高了溶胶在制备过程中的稳定性。

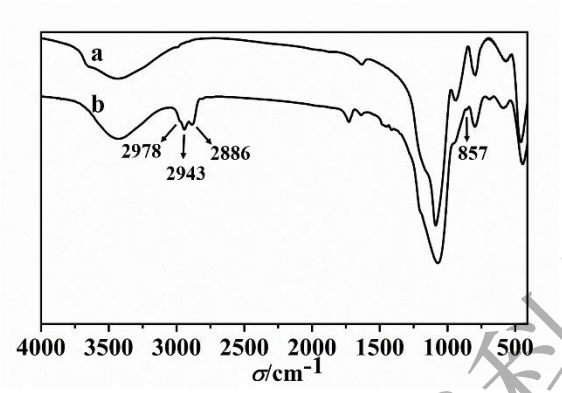


图 1 未改性硅溶胶(a)与环氧改性酸性硅溶胶(b)的 FT-IR 图谱

Fig. 1 The FT-IR spectra of silica sol (a) and epoxy-modified silica sol (b)

2.2 环氧树脂−硅溶胶体系的相分离过程

在含有聚合物成分的硅溶胶体系中，随着反应条件的变化引发聚合反应和溶胶-凝胶转变，利用这两个过程，通过调节反应状态可以制得具有不同形貌的多孔材料[43]。相分离进程受聚合物成分聚合度大小的影响，体系的吉布斯自由能变化可用 Flory-Huggins[44-45]方程描述：

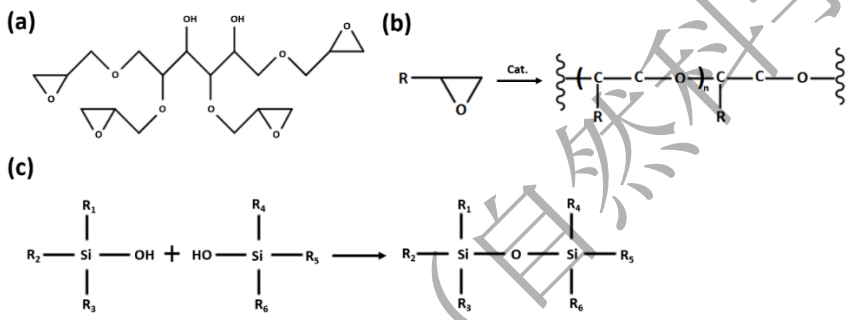
$$\Delta G \propto RT[(\varphi_1/P_1)\ln\varphi_1 + (\varphi_2/P_2)\ln\varphi_2 + \chi_{12}\varphi_1\varphi_2], \quad (1)$$

式中，ΔG 为体系的吉布斯自由能，R 为气体常数，T 为溶液温度，φ_i (i=1,2)为任一组分的体积分数，P_i (i=1,2)为任一组分的聚合度，χ_{12} 为组分间相互作用参数。本文利用具有良好水溶性和反应活性的环氧树脂 EX-614B 作为聚合物成分，其结构式如图 2(a)所示。对于环氧树脂−硅溶胶体系，在预固化加热过程中同时发生环氧树脂的聚合和硅溶胶的溶胶-凝胶转变(反应机理如图 2(b)~(c)所示)，体系的吉布斯自由能 ΔG 增加，体系趋于不稳，并最终导致相分离。

选取环氧树脂与硅溶胶质量比 3:15，经 80 ℃ 预固化后的涂层为研究对象，通过比较不同温度热处理后涂层表面形貌变化和热分析考查热处理温度对多孔涂层的影响。如图 3 中

厦门大学学报（自然科学版）

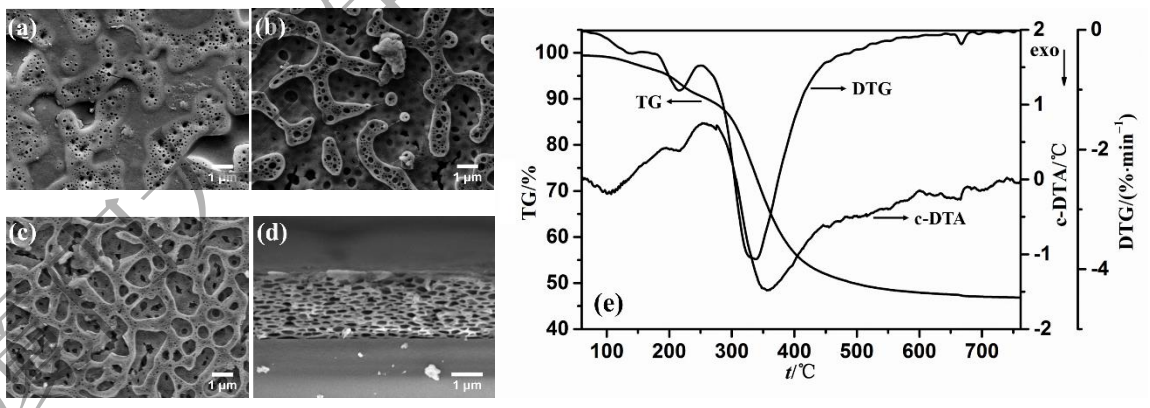
的 SEM 图所示，在 180 ℃固化后，得到环氧树脂−SiO_2两相交错的复合涂层，除溶剂挥发形成的孔洞外，涂层表面趋于平整(图 3(a))。为了得到 SiO_2多孔涂层，需要进一步热处理以去除涂层中的环氧树脂。以 80 ℃预固化后的涂层进行热分析测试，如图 3(e)所示：在加热至约 350 ℃时，涂层出现一个大的失重台阶，并伴随着放热反应，而此之后，失重趋于平缓，并且没有其他吸/放热效应。根据热分析结果，膜层经 400 ℃保温处理 30 min 足以去除涂层中的有机成分，得到 SiO_2多孔涂层。如图 3(a)~(d)所示，300 ℃热处理后，涂层中的环氧树脂已经大部分被去除，400 ℃热处理后得到具有三维孔洞结构的海绵状 SiO_2多孔涂层。



(a) EX-614B 的化学结构式；(b) 环氧树脂聚合反应；(c) 硅溶胶缩合反应.

图 2 环氧树脂化学式及反应机理

Fig. 2 Chemical formula of epoxy and chemical reaction mechanisms



(a) 180 ℃；(b) 300 ℃；(c) 400 ℃；(d) 400 ℃处理涂层的横截面；(e) 多孔涂层的热分析 (TG-DTA).

图 3 不同热处理温度制得多孔涂层的 SEM 图及涂层的热分析(TG-DTA)曲线

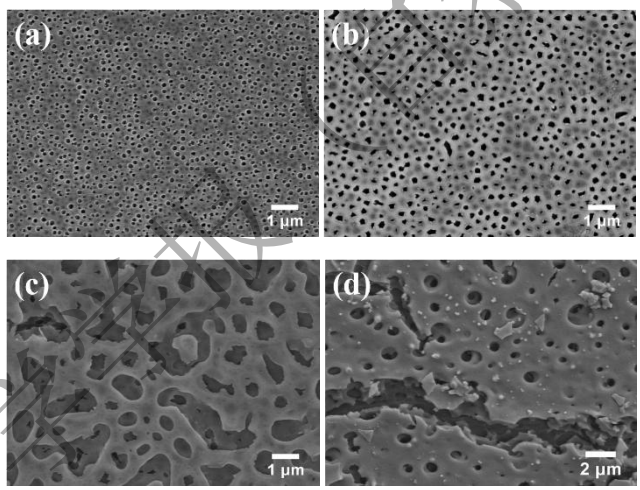
Fig. 3 SEM images of porous coatings prepared with different temperatures and the thermal analysis curves (TG-DTA) of the coating

2.3 相分离过程的影响因素

由式(1)可知，影响相分离进程的主要因素为环氧树脂的聚合度 P_i 和两相的体积分数 φ_i。因此，为了研究环氧树脂-硅溶胶体系的相分离过程，分别对两相的质量比和反应温度进行探讨。

2.3.1 环氧树脂与硅溶胶质量比的影响

为了探究两相体积分数对-硅溶胶体系相分离结果的影响，在预固化温度为 80 ℃的条件下，本文比较了不同的环氧树脂和硅溶胶质量比对膜层形貌的影响。图 4 为不同环氧树脂添加比制得多孔涂层的表面 SEM 图，当环氧树脂与硅溶胶的质量比($m_E : m_S$)在 1:15 ~ 4:15 的范围变化时，随着环氧树脂添加比的升高，多孔涂层孔径逐渐增大。当 $m_E : m_S > 3:15$ 时，由于有机成分增多，在热处理过程中涂层出现开裂。



(a) 1:15; (b) 2:15; (c) 3:15; (d) 4:15.

图 4 不同环氧树脂与硅溶胶质量比制得多孔涂层的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the porous coatings prepared with different weight ratios of epoxy and silica sol

2.3.2 温度的影响

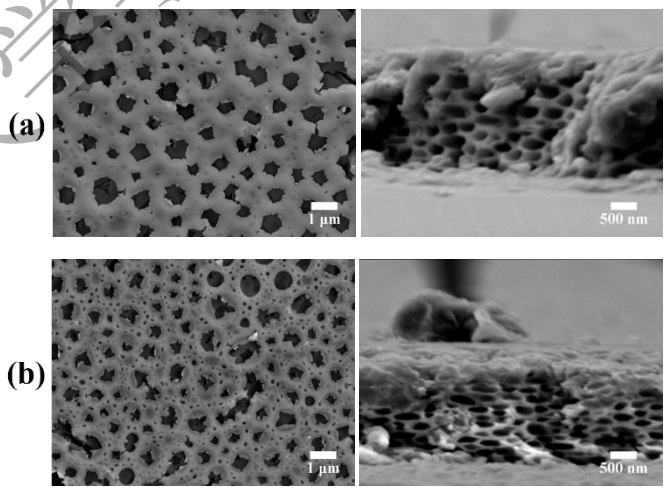
在预固化过程中，随着温度上升，同时发生环氧树脂的聚合和硅溶胶的凝胶转变并引发相分离，制得涂层的形貌和性能受到预固化阶段温度的影响。因此，在保持环氧树脂与硅溶胶质量比为 3:15 的条件下，本文对不同预固化温度制得涂层的微观形貌进行了考察，

厦门大学学报(自然科学版)

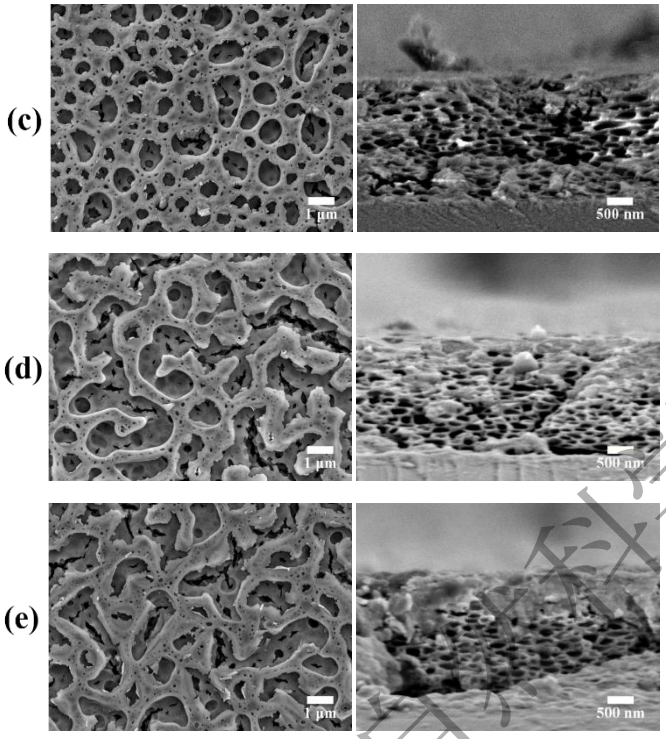
结果如图 5 所示。在预固化过程中，涂层外表面温度变化较内部更快，能更直接地反映温度对相分离过程的影响。如表面 SEM 图所示，随着预固化温度从 30 ℃升高到 180 ℃，多孔膜表面形貌逐渐由孤立多孔形貌向双连续多孔形貌转变，这是由于在高温时凝胶转变较为迅速，随着温度的升高，凝胶网络将涂层分隔为不同的区域，各区域成分间无法进行扩散，两相的形貌被固定。低温时环氧树脂形成孤立相，当温度较高时形成环氧树脂连续相，不同预固化温度下制备的涂层表面形貌差异较大。涂层内部温度变化较表面更慢，有足够的时间发生环氧树脂相的粗化，环氧树脂连续相全部分裂为孤立相并进一步的粗化长大[43]。如横截面 SEM 图所示，预固化温度从 180 ℃到 30 ℃，粗化的时间变长，孤立环氧树脂相的尺寸逐渐变大，经热处理去除有机成分后，预固化温度为 30 ℃时制得的涂层内部孔洞尺寸最大。

超亲水涂层和水下超疏油涂层在一些光学仪器中有着应用需求[46-47]，而多孔涂层孔径对涂层透光率有较大的影响[48-49]，因此制备合适孔径的多孔涂层将有助于保证涂层的透光率。不同预固化温度制得多孔涂层的透光率如图 6 所示，由于表面和内部孔洞尺寸变化的原因，当预固化温度为 80 ℃时制得的多孔涂层可见光透过率最好，较空白玻璃透光率略有下降。

综上，本文以环氧树脂与硅溶胶质量比 3:15，预固化温度 80 °C 的条件下制得的海绵状多孔涂层进行表面浸润性测试。



厦门大学学报（自然科学版）



(a) 30 ℃；(b) 55 ℃；(c) 80 ℃；(d) 130 ℃；(e) 180 ℃.

图 5 不同预固化温度制得多孔涂层的表面（左）和横截面（右）SEM 图像

Fig. 5 The surface (left) and cross section (right) SEM images of the porous coatings prepared at different pre-curing temperature

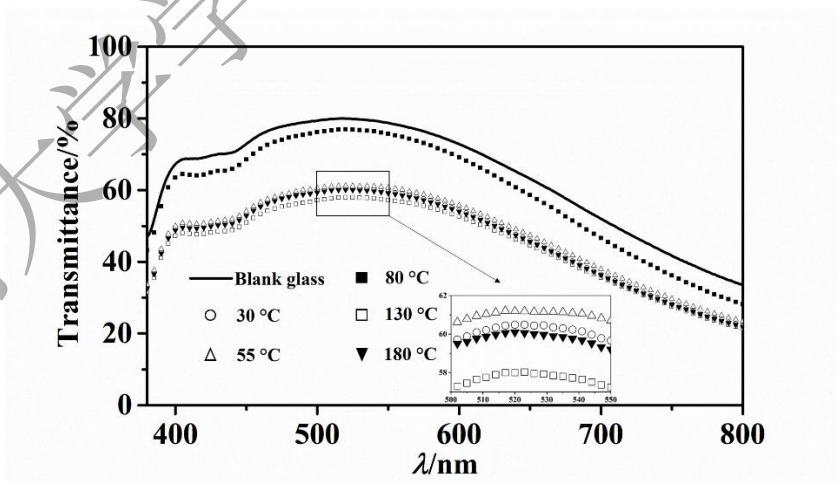


图 6 不同预固化温度下制得多孔涂层的透光率

Fig. 6 Transmittance of the porous coatings prepared at different pre-curing temperature

厦门大学学报（自然科学版）

2.4 海绵状多孔涂层的浸润性能

具有多孔表面的涂层，由于表面粗糙度的增加，表面的实际浸润性与理论浸润性存在差异，可按照 Wenzel 理论[17]和 Cassie 理论[24]进行修正。对于疏水表面而言，如图 7(a)所示，由于毛细作用的存在，不存在完全理想的 Wenzel 模型，其表面浸润状态接近 Cassie 模型，理论水接触角可按照式(2)进行计算：

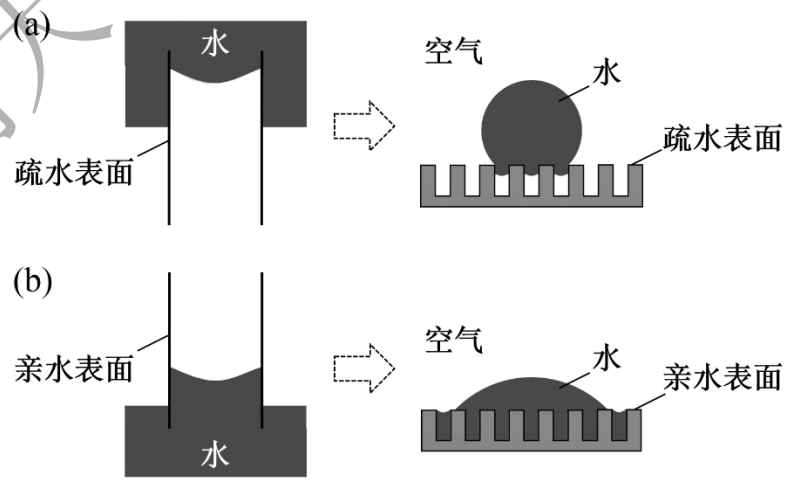
$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 - f_2, \tag{2}$$

式中，θ_c 为按照 Cassie 模型计算的理论接触角，θ_1 为水-固界面接触角，f_1、f_2 分别为多孔涂层表面实际固液、气液所占据的面积分数。由于液滴在毛细作用下难以进入多孔涂层内部，f_1 近似等于涂层表面固体所占面积分数 f_S，f_2 近似等于 $1-f_S$。

但是，对于亲水表面而言，如图 7(b)所示，水在毛细作用下会进入粗糙结构内部[10]，尤其是对于海绵状三维孔洞的材料，水通过互相贯通的孔洞向周围扩展，在多孔涂层表面附近形成一层水膜，使原本的固体-空气-水界面变为固体-水（孔内）-水（孔外）界面，进一步放大了亲水性能。在此条件下的 Cassie 模型表达式可写为：

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1. \tag{3}$$

此时多孔膜表面水滴的接触模型由 Cassie 模型向 Wenzel 模型转变，液体与固体的实际接触面积远大于 Cassie 模型的理论接触面积，f_1 的值远远大于表面固体所占面积分数 f_S。如图 8 所示，平整光滑的 SiO_2 涂层水接触角 θ_1 为 51°，而利用亲水的 SiO_2 制得的多孔涂层的水接触角约为 0°，海绵状多孔结构使涂层的亲水性能大大增强。



厦门大学学报（自然科学版）

图 7 疏水(a)和亲水(b)表面的毛细作用及其多孔涂层的水接触模型

Fig. 7 The capillary phenomenon on hydrophobic (a) / hydrophilic surface (b) and the wetting mode on their porous coating

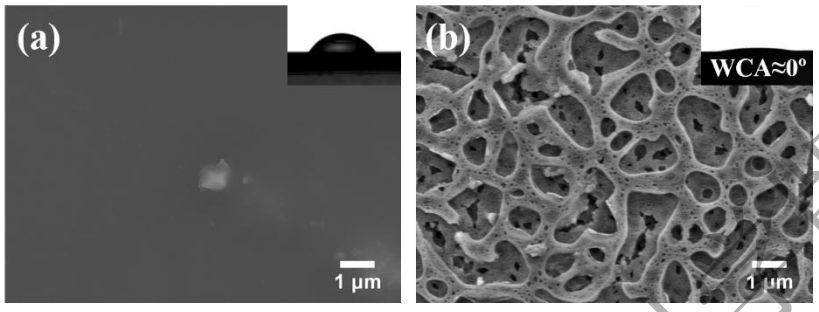


图 8 光滑 SiO_2 涂层(a)和 SiO_2 多孔涂层(b)的 SEM 图像及水接触角

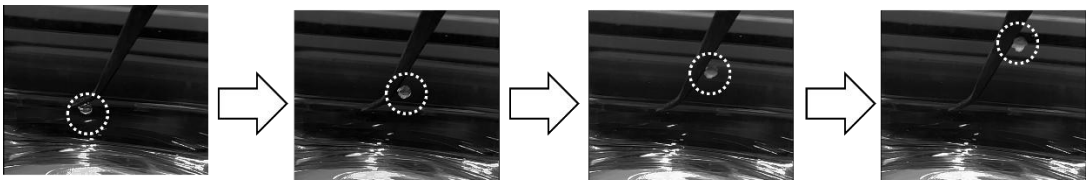
Fig. 8 SEM images and water contact angles of the smooth SiO_2 coating (a) and the SiO_2 porous coating (b)

此外，由于超亲水的海绵状 SiO_2 多孔涂层表面存在毛细作用，水会沿着多孔结构迅速向四周扩展，将涂层置于水中时，多孔涂层表面会迅速地覆盖上一层水膜，从而使涂层表现出超疏油性能。如图 9(a)所示，利用柴油、硅油、甲基三乙氧基硅烷等非水溶性液体进行试验，油滴无法浸润多孔涂层的表面，涂层能起到很好的水下超疏油作用。

本文提供的 SiO_2 多孔涂层制备方法，操作简单方便，可利用喷涂、旋涂、浸涂等多种方式进行涂膜，涂层的适用范围广，可用于具有复杂形状基底的表面涂层。如图 9(b)和(c)所示，将涂层涂覆于金属镊子和弯曲的铁丝表面，涂膜后镊子能将表面的油滴弹开，可用于水下油滴的运输减阻；涂膜后的铁丝可以实现水下油滴运动轨迹的精细操纵，可用于水下油性液体的精细化学反应操作。

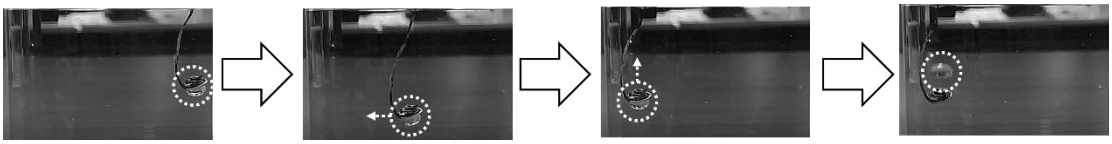
柴油　　硅油　　甲基三乙氧基硅烷

(a) 不同油性液体的水下接触角图像



厦门大学学报（自然科学版）

(b) 具有水下超疏油涂层的镊子



(c) 具有水下超疏油涂层的铁丝

图 9 多孔涂层的水下超疏油性能

Fig. 9 The underwater superoleophobicity of sponge-like SiO_2 porous coatings

3 结 论

本文利用相分离法，以水溶性环氧树脂 EX-614B 和硅溶胶为原料，通过调节反应参数制得具有海绵状多孔结构的 SiO_2 涂层。 在环氧树脂与硅溶胶质量比为 3:15，预固化温度 80 ℃，固化温度 180 ℃，热处理温度 400 ℃ 的条件下制得的多孔涂层具有超亲水和水下超疏油性能，水接触角接近 0°，对柴油等多种油性液体具有水下超疏油性。结合多孔涂层的表面浸润情况分析，多孔涂层表面的水滴在毛细作用下形成水膜，增大了固液接触面积，能够实现超亲水，并且由于水膜的覆盖，涂层能够实现水下超疏油。该 SiO_2 多孔涂层制备方法具有成本低、操纵方便的特点，能够应用于不同的基底，在超亲水和水下超疏油领域有着重要的应用价值。

厦门大学学报（自然科学版）

参考文献：

[1] CEBECI F C, WU Z Z, ZHAI L, et al. Nanoporosity-driven superhydrophilicity: a means to create multifunctional antifogging coatings[J]. Langmuir, 2006, 22(6): 2856-2862.

[2] YUAN J J, YAN S Y, ZHANG X. Superhydrophilic antifogging broadband antireflective coatings with worm-like nanostructures fabricated by one dip-coating method and calcination[J]. Applied Surface Science, 2020, 506(9): 144795-144803.

[3] LU M, ZHAO J S, TU W P, et al. Combined 'spear and shield': superhydrophilic antimicrobial and antifouling mesh membrane for efficient oil-water separation through facile and environmentally friendly strategy[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2017, 14(1): 243-253.

[4] KOBAYASHI M, TERAYAMA Y, YAMAGUCHI H, et al. Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes[J]. Langmuir, 2012, 28(18): 7212-7222.

[5] ZHANG Z H, LIU Z A, SUN J. Facile preparation of superhydrophilic and underwater superoleophobic mesh for oil/water separation in harsh environments[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019, 40(6): 784-793.

[6] SONG J L, LI S D, ZHAO C L, et al. A superhydrophilic cement-coated mesh: an acid, akali, and organic reagent-free material for oil/water separation[J]. Nanoscale, 2018, 10(4): 1920-1929.

[7] BLOSSEY R. Self-cleaning surfaces - virtual realities[J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 301-306.

[8] 郑建勇，钟明强，冯杰. 基于超亲水原理的自清洁表面研究进展及产业化状况[J]. 材料导报, 2009, 23(14): 42-44.

[9] FENG X J, JIANG L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. Advanced Materials, 2006, 18(23): 3063-3078.

[10] DRELICH J, CHIBOWSKI E. Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control[J]. Langmuir, 2010, 26(24): 18621-18623.

[11] ISMAIL A A. Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO_2 thin film and its photocatalytic properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 149(1): 69-75.

[12] GANJOO S, AZIMIRAD R, AKHAVAN O, et al. Persistent superhydrophilicity of sol-gel derived nanoporous silica thin films[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(2): 25302-25307.

[13] LOPEZ-TORRES D, ELOSUA C, HERNAEZ M, et al. From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces by means of polymeric layer-by-layer films[J]. Applied Surface Science, 2015, 351(8): 1081-1086.

[14] MIRSHEKARI M, AZIMIRAD R, MOSHFEGH A Z. Superhydrophilic stability enhancement of RF co-sputtered $Ti_xSi_{1-x}O_2$ thin films in dark[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(8): 2500-2506.

[15] XU L G, HE J H. Antifogging and antireflection coatings fabricated by integrating solid and

厦门大学学报（自然科学版）

mesoporous silica nanoparticles without any post-treatments[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 3293-3299.

[16] LIN X, YANG M, JEONG H, et al. Durable superhydrophilic coatings formed for anti-biofouling and oil-water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 506(4): 22-30.

[17] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.

[18] SHEN G B, HU Z N, LIU Z Y, et al. Fabrication of a superhydrophilic epoxy resin surface via polymerization-induced viscoelastic phase separation[J]. Rsc Advances, 2016, 6(41): 34120-34130.

[19] HUANG T, HUANG W X, ZHOU C, et al. Superhydrophilicity of TiO_2/SiO_2 thin films: synergistic effect of SiO_2 and phase-separation-induced porous structure[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 213(21): 126-132.

[20] SONG R, LIANG J H, LIN L X, et al. A facile construction of gradient micro-patterned OCP coatings on medical titanium for high throughput evaluation of biocompatibility[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4(22): 4017-4024.

[21] 许海波，张静，黄悦，等. 模板法制备玻璃表面超亲水 SiO_2 纳米柱阵列[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2019, 1070(35): 0438-0479.

[22] YE J M, YIN Q M, ZHOU Y L. Superhydrophilicity of anodic aluminum oxide films: from "honeycomb" to "bird's nest"[J]. Thin solid films, 2009, 517(21): 6012-6015.

[23] LAI Y K, LIN C J, WANG H, et al. Superhydrophilic-superhydrophobic micropattern on TiO_2 nanotube films by photocatalytic lithography[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(3): 387-391.

[24] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(1): 546-551.

[25] TIAN P, GUO Z G. Bioinspired silica-based superhydrophobic materials[J]. Applied Surface Science, 2017, 426(3): 1-18.

[26] ASAY D B, BARNETTE A L, KIM S H. Effects of surface chemistry on structure and thermodynamics of water layers at solid-vapor interfaces[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(6): 2128-2133.

[27] ALAM K, ALI S, SABOOR A, et al. Antireflection, superhydrophilic nano-porous SiO_2 coating based on aerosol impact spray deposition technique for solar PV module[J]. Coatings, 2019, 9(8): 497.

[28] GENG Z, HE J H, XU L G. Fabrication of superhydrophilic and antireflective silica coatings on poly(methyl methacrylate) substrates[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(6): 1562-1567.

[29] AGHAEI R, ESHAGHI A. Optical and superhydrophilic properties of nanoporous silica-silica nanocomposite thin film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699(16): 112-118.

[30] ZHANG S M, ZHAO X J, WANG P M, et al. Preparation of superhydrophilic silicate coating by sol-gel for double-wavelength broadband antireflective coatings[J]. Journal of Sol-Gel

厦门大学学报(自然科学版)

Science and Technology, 2019, 92(3): 598-606.

[31] LI X Y, HE J H. Superhydrophilic coatings with enhanced transmittance fabricated from solid and mesoporous silica nanoparticles[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014, 28(89): 815-822.

[32] DE CASTRO L D C, LAROCCA N M, PESSAN L A. Towards the development of superhydrophilic SiO_2-based nanoporous coatings: concentration and particle size effect[J]. Thin solid films, 2018, 651(3): 138-144.

[33] LIU X M, DU X, HE J H. Hierarchically structured porous films of silica hollow spheres via layer-by-layer assembly and their superhydrophilic and antifogging properties[J]. Chemphyschem, 2008, 9(2): 305-309.

[34] HUANG W X, CHEN Y F, YANG C X, et al. pH-Driven phase separation: simple routes for fabricating porous TiO_2 film with superhydrophilic and anti-fog properties[J]. Ceramics International, 2015, 41(6): 7573-7581.

[35] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M I, et al. Superhydrophobic to superhydrophilic transitions of sol-gel films for temperature, alcohol or surfactant measurement[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(1): 112-117.

[36] AYTUG T, SIMPSON J T, LUPINI A R, et al. Optically transparent, mechanically durable, nanostructured superhydrophobic surfaces enabled by spinodally phase-separated glass thin films[J]. Nanotechnology, 2013, 24(31): 1-8.

[37] SHAFIEI A, DEHGHANI K. Production of superhydrophilic glass and glaze surfaces by pure water treatment[J]. Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A, 2019, 60(3): 65-72.

[38] DU X, HE J H. Structurally colored surfaces with antireflective, self-cleaning, and antifogging properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 381(11): 189-197.

[39] CHEN K C, TSUCHIYA T, MACKENZIE J D. Sol-gel processing of silica .1. The role of the starting compounds[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 81(12): 227-237.

[40] SHEN K B, YANG H, LIU J, et al. Fabrication and characterization for innate super-hydrophilic SiO_2 thin films[C]. Switzerland: Trans Tech Publications. 2013: 377-381.

[41] CHOI J, HARCUP J, YEE A F, et al. Organic-inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(46): 11420-11430.

[42] JRADI K, LAOUR D, DANEAULT C, et al. Control of the chemical and physical behaviour of silicon surfaces for enhancing the transition from hydrophilic to superhydrophobic surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 374(13): 33-41.

[43] NAKANISHI K. Pore structure control of silica gels based on phase separation[J]. Journal of Porous Materials, 1997, 4(2): 67-112.

[44] FLORY P J. Thermodynamics of high polymer solutions[J]. Journal of Chemical Physics, 1942, 10(1): 51-61.

[45] HUGGINS M L. Theory of solutions of high polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1942, 64(3): 1712-1719.

厦门大学学报（自然科学版）

[46] CHEN W, ZHANG P C, ZANG R H, et al. Nacre-inspired mineralized films with high transparency and mechanically robust underwater superoleophobicity[J]. Advanced Materials, 2020, 32(11):

[47] XU L G, HE J H, YAO L. Fabrication of mechanically robust films with high transmittance and durable superhydrophilicity by precursor-derived one-step growth and post-treatment[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(2): 402-409.

[48] MIE G. Contributions on the optics of turbid media, particularly colloidal metal solutions (translation)[J]. Annalen Der Physik, 1908, 330(23): 387-445.

[49] KARUNAKARAN R G, LU C H, ZHANG Z H, et al. Highly transparent superhydrophobic surfaces from the coassembly of nanoparticles (<= 100 nm)[J]. Langmuir, 2011, 27(8): 4594-4602.

厦门大学学报（自然科学版）

Fabrication of SiO_2 porous coating with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity via phase separation process

YANG Jinchuan[1], HUANG Yaxi[1, 2 *]

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China ; 2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The sponge-like SiO_2 porous coating with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity has been fabricated using a mixture of silica sol and water soluble epoxy resin via phase separation process. The capillary effect on the superhydrophilicity and underwater superoleophobicity of the porous coating has been explored. The capillarity benefits the formation of a water film on the coating surface, and facilities water penetrating into the free space of the three-dimensional porous network, which makes the porous coating superhydrophilic and underwater superoleophobic. Moreover, the visible light transmittance of SiO_2 porous coating can be tuned by adjusting the diameter of pores. The fabrication process of the porous coating is facile and convenient, which can be applied to a variety of substrates with different shapes and components, and has great application potential in the fields of superhydrophilicity and underwater superoleophobicity.

Keywords: SiO_2 porous coating; superhydrophilic; underwater superoleophobic; capillary phenomenon; phase separation.

厦门大学学报（自然科学版）