

Fe₃O₄/SiO₂光热超疏水涂层制备及防除冰性能研究

庞杰, 王晓鹏, 谢磊, 邱文礼, 周俊杰, 岳越

(中国民用航空飞行学院, 四川 广汉 618307)

摘要: 固体表面积冰问题对工业领域和人类生活造成了重大影响, 因此研究新型防除冰材料具有重要意义。本研究在铝板表面采用低表面能的聚二甲基硅氧烷作为粘合剂, 分别喷涂 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/SiO₂ 分散液, 形成具有光热效应的疏水涂层。Fe₃O₄ 提供光热效应并在涂层表面形成一定的微纳米粗糙结构, 同时加入 SiO₂ 修饰后, 疏水性进一步增强, 接触角可达到 155°, 可以极大程度地延缓结冰时间并加速冰霜融化。在一个太阳光照度下, 温升达到 71.8 °C。此外, 该涂层具有自清洁能力, 能够有效避免严重污染, 并展现出了一定的抗沙土冲击能力以及良好的机械稳定性, 为防冰材料的发展提供了新的方向。

关键词: 四氧化三铁; 二氧化硅; 超疏水; 除冰性; 光热效应; 自清洁

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)08-2118-07

1 引言

冬季的雪雾和冰雨不仅给交通运输系统带来了巨大的挑战, 还对城市基础设施、能源供应以及环境可持续性产生了深远影响^[1]。特别是在寒冷地区, 冰雪积聚和降水冻结对道路安全和交通流畅性构成了严重威胁。随着气候变化的不断加剧, 冬季积冰事件的频率和强度正在逐渐增加, 需要有效的防除冰方法应对冬季积冰问题。传统的防除冰方法, 如盐撒布、机械除冰和热力除冰, 虽然在一定程度上有效, 但也存在环境污染、能耗高昂以及交通拥堵等一系列问题^[2]。因此, 寻求更加高效、环保的防除冰方法变得至关重要。

近年来, 一些新型的防除冰方法受到诸多学者的讨论, 其中较有代表性的是运用光热超疏水表面进行防除冰, 其原理涉及 2 个关键概念: 光热效应和超疏水性。光热效应是指当材料吸收光能时, 会产生热能, 使表面温度升高。这个局部升温可以迅速融化附着在表面的冰雪, 从而防止其积聚^[3]。超疏水性是表面的一种特性, 表现为水滴在表面上呈现出高接触角, 通常大于 150°。这意味着水滴在表面上无法牢固附着, 而是以珠状形式滚动, 从而滑脱表面^[4]。超疏水性表面具有微纳米级别的特殊结构, 使水分子无法与其表面相互作用, 从而也可以实现一定自洁和抗污能力。过去一些学者仅仅使用具有光热效应的表面进行防除冰, 虽能加快冰的融化, 但是当失去光照, 由于表面疏水性不足, 往往会导致二次结冰^[5]。将光热表面和超疏水性结合起来使用, 既减少了能源消耗, 也消除了对环境的不利影响。世界气象组织 1981 年公

布, 太阳光经过云层散射和折射后到达地面的辐射强度为 1000 W/m², 规定为一个太阳光照度^[6]。Jiang 等^[7]在乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)表面用喷涂法制备碳化硅/碳纳米管的超疏水涂层, 其表面形成微纳米的粗糙结构, 水滴在表面接触角高达 161°, 在一个太阳光照度下, 涂层温度迅速升高, 光热转化效率高达 50%, 具有良好的光热效应。Wu 等^[8]用未完全燃烧的蜡烛烟灰构造光热超疏水表面, 未完全燃烧的颗粒形成了一定程度的微纳米结构, 同时黑色的蜡烛烟灰也具有天然的光吸收能力, 在一个太阳光照强度下, 温升可达到 53 °C。Xie 等^[9]用模板法构建具有微阵列结构的超疏水表面, 然后在表面上喷涂一层碳粉, 从而增加了光热效应, 在一个太阳光照度下, 5 min 后温升可达到 85 °C。Li 等^[10]以具有光热效应的 TiN 纳米粒子作为基底, 然后将具有疏水性的 SiO₂ 颗粒涂覆在基底表面, 从而构建了具有光热效应的超疏水表面, 一个太阳光照度下, 10 min 后温升可达到 45 °C。诸多学者大多采用碳基材料作为光热剂, 虽有不错的光热响应, 但是也存在的成本高昂、制备困难等问题。而具有光热效应的 Fe₃O₄ 成本较低、制备简单且具有较好的稳定性。

本研究选择聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为粘合剂, 这种具有低表面能的材料在防除冰领域具有广泛应用, 将 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/SiO₂ 分散液喷涂在 PDMS 表面, 形成微纳米级的粗糙结构, 提高了涂层的防除冰性能。采用扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌, 用接触角测量仪测定了水滴在涂层表面的接触角。搭建实验平台, 对涂层

收稿日期: 2024-08-14

基金项目: 民航局教育人才项目(MHJY051)

作者简介: 庞杰, 男, 1984年生, 硕士, 副教授, 中国民用航空飞行学院, 四川 广汉 618307, E-mail: pangjie@cafuc.edu.cn

的防冰性能和光热除冰性能进行全面的评估。这一综合性的研究旨在开发和优化新型的防除冰材料,为未来的应用提供有力支持。

2 实验

本实验中,四氧化三铁粉末($45\ \mu\text{m}$)提供光热性,通过聚二甲基硅氧烷主体剂和聚二甲基硅氧烷固化剂混合得到粘合剂,二氧化硅粉末($60\ \text{nm}$)提供疏水性,无水乙醇(99%)和乙酸乙酯(分析纯,99%)作为溶剂。使用1000#砂纸进行表面打磨处理,超声波清洗机(3.2 L, 120 W)对铝板进行超声波清洗,用喷枪(HD-150 0.3 mm)进行喷涂操作。通过制冷台模拟结冰过程,红外摄像机(E30)进行温升测试,真空干燥箱(DZF-6210AB)进行真空干燥,接触角测量仪(GYJJ-12)测试表面接触角,使用模拟光照灯(100~300 W)模拟太阳光照,高清摄像机(R6)记录水滴相变过程,制冷箱($-20\sim 20\ ^\circ\text{C}$)进行防冰试验。

将铝板用砂纸打磨,去除表面氧化层,超声波清洗10 min,去除表面污染物,然后用无水乙醇进行冲洗,最后在氮气流中进行烘干。

将PDMS主体剂和固化剂按质量比10:1的比例混合,并加入50 mL乙酸乙酯搅拌均匀形成PDMS溶液。用口径0.3 mm喷枪与铝板表面成 45° 夹角将溶液均匀喷涂在铝板表面,放入真空干燥箱预固化10 min。将 Fe_3O_4 和无水乙醇按质量比1:1混合搅拌均匀,并用超声波分散30 min,喷涂在预固化的铝板上,得到 Fe_3O_4 和PDMS的混合涂层,记为FPD。然后将 Fe_3O_4 、 SiO_2 和无水乙醇按质量比1:8:1的比例混合,用超声波分散30 min,喷涂在预固化的铝板上,记为FSPD。将FPD和FSPD固化2 h,固化温度为 $150\ ^\circ\text{C}$ 。固化完成后在室温下自然冷却。制备流程如图1所示。

通过电子显微镜对表面的微观结构和尺寸进行表征,以深入了解并揭示涂层表面的细致特征。用光学接触角测量仪测量水滴在表面接触角(CA),水量为 $3\ \mu\text{L}$;其次测量滚动角(SA),水量为 $6\ \mu\text{L}$ 。SA和CA的测量过

程中,需选取5个不同位置,取其平均值,以全面评估涂层的润湿性能。

通过试样之间的对比观察涂层延缓水滴结冰的时间来检测抗冰性能。将不同试样放入冰柜中,设置温度为 $-15\ ^\circ\text{C}$,相对湿度设置为30%左右,用摄像机记录不同试样上水滴从液态完全变为固态的时间。将不同试样分别放在制冷台上,温度为 $-10\ ^\circ\text{C}$,相对湿度设置为30%,待其结成一层冰霜,然后用模拟光照灯距试样25 cm处,在一个太阳光照度下,用摄像机记录并观察化霜时间。搭建泡沫隔热平台,将模拟光照灯放置距试样表面25 cm处,在一个太阳光照度下,用红外摄像机观察表面温升情况。

将一定量的绿色粉笔粉末撒到带有涂层的试样上并且倾斜 30° 放置,用注射器将60 mL去离子水垂直于水平面注射到涂层表面,观察水滴和涂层表面粉末的流向从而验证自清洁能力。通过使用喷砂枪垂直于涂层表面25 cm处进行不同质量的沙土冲击,冲击过后再次测量接触角和滚动角,观察其角度的变化,从而验证涂层稳定性。

3 结果与讨论

3.1 FPD和FSPD表面微观结构表征

观察图2a和图2d的形貌,FPD表面呈现出密布的粗糙颗粒,使得其减小了水滴与涂层表面的接触,呈现出一定的疏水性。而FSPD的颗粒感更为细密,这可归因于 SiO_2 的添加进一步增加了其表面的粗糙度,从而有助于提升疏水性^[11]。在图2b和图2e的形貌中,FSPD相对于FPD呈现出更深的凹坑结构,光线可以在凹坑内部多次折射,进而优化对光的贮存效果。而在图2c和图2f的形貌下,进一步放大了FPD和FSPD的颗粒,显然FSPD表面不同大小颗粒相互结合,更为细密,呈现出微纳米级的粗糙结构,疏水性更好。这一详尽的表征结果揭示了FSPD相较于FPD在不同尺度下的表面特性差异。

3.2 润湿性能测试

接触角测量结果如图3所示,可以看出PDMS、FPD和FSPD的疏水性依次增强,其中FSPD表现出卓越的疏

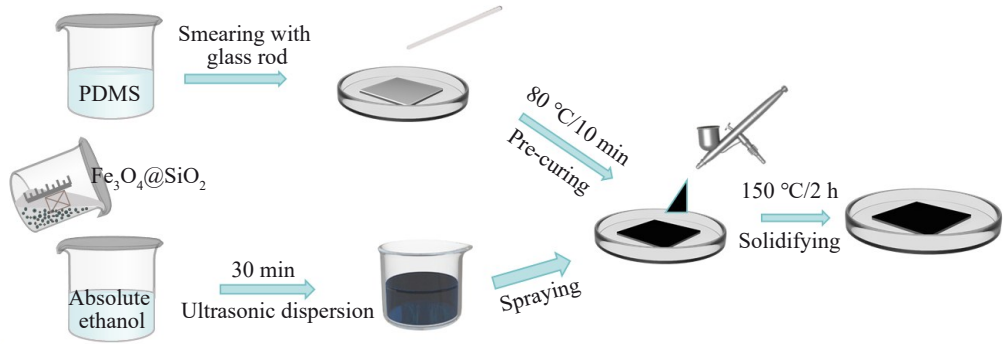


图1 涂层制备流程

Fig.1 Preparation process of coating

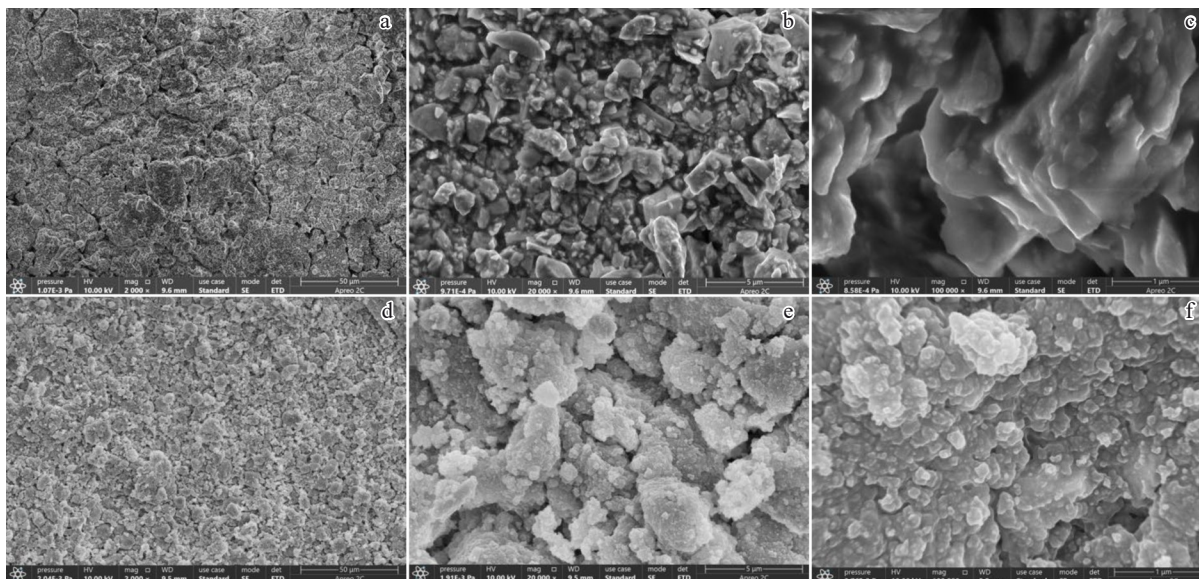


图2 FPD和FSPD的SEM照片

Fig.2 SEM images of FPD (a–c) and FSPD (d–f) at different magnifications

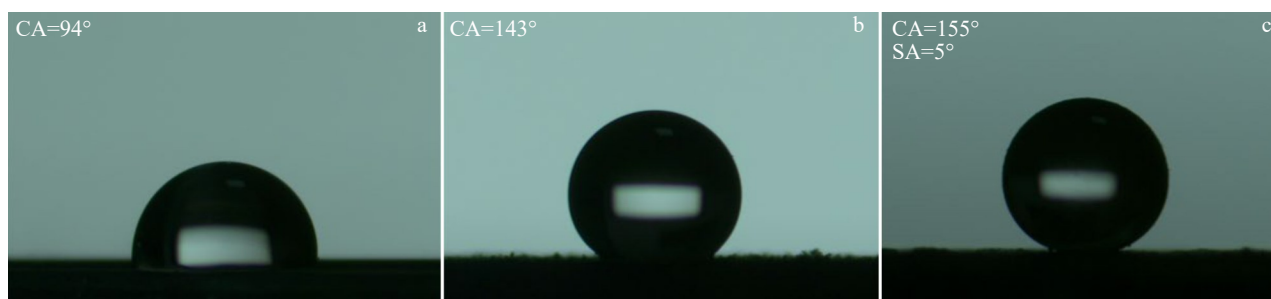


图3 水滴在PDMS、FPD和FSPD的静态接触角

Fig.3 Static contact angle diagrams of water droplets on PDMS (a), FPD (b), and FSPD (c)

水性能,其接触角可达到 155° ,相比于PDMS和FPD水滴更像是竖立在涂层表面,其滚动角达到 5° ,轻微倾斜便可使水滴滚落。

通过SEM形貌分析可知, SiO_2 的引入明显增加了微米结构的粗糙度,从而有效提升了涂层的疏水性能。将3块样品分别置入水中对比观察,如图4,可以看到

PDMS无明显变化,FPD表面有微量气泡,FSPD表面出现了银镜光泽。这是由于疏水表面对气层进行了捕获,使表面附着了大量的气泡。疏水性越强,对气泡的捕获能力越强,当表面达到超疏水时,涂层在水中气泡会布满表面,由于光线的反射效应,则会出现银镜光泽^[12]。由此也可证明FSPD的疏水性最强,FPD次之,PDMS最弱。

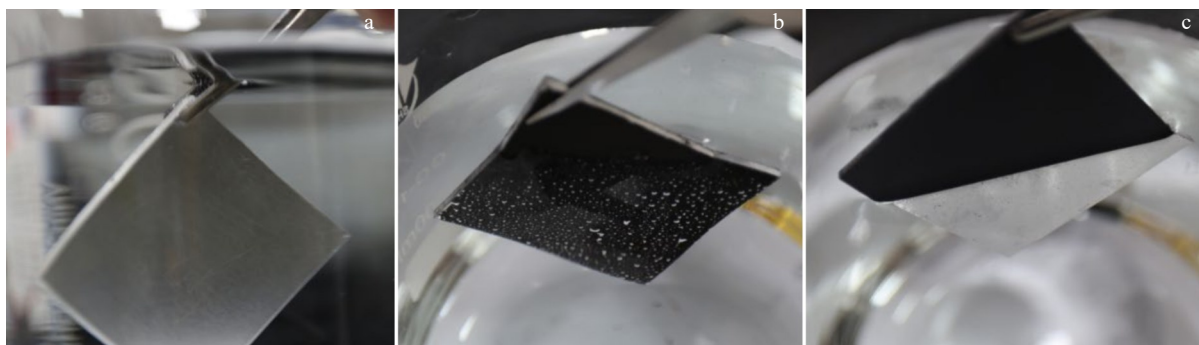


图4 PDMS、FPD和FSPD在水中成像图

Fig.4 Images of PDMS (a), FPD (b), and FSPD (c) in water

3.3 抗冰性能

将FSPD、FPD和PDMS 铝板依次放入温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为30%的冰柜中,分别滴入 $30\text{ }\mu\text{L}$ 的水滴,用摄像机对结冰过程进行记录。完全结冰以水滴形成冰尖为判断条件。结冰过程如图5所示,图5a为PDMS涂层,5b为FPD涂层,5c为FSPD涂层,PDMS涂层60 s无明显变化,144 s时底部开始结冰,196 s时水滴变得不再透明,直到235 s时水滴完全结冰形成冰尖。FPD涂层273 s时发生突变开始结冰,310 s时水滴开始变得浑浊,401 s完全结冰,完全结冰时间相对比PDMS涂层延迟166 s。FSPD涂层364 s水滴开始结冰,446 s时水滴浑浊、不透明,530 s时完全结冰,形成冰尖。FSPD完全结冰时间相较FPD延迟129 s,较PDMS延迟295 s,这一结果可以从

粗糙度和传热系数的差异来解释。PDMS涂层较为平坦,液滴与表面的接触面积较大,冰的形成始于固液界面处产生的自发异质成核,并从底部到顶部逐渐生长。FPD涂层由于表面是粗糙的微纳米结构,与表面接触存在着一定的空气间隙,传热系数低于PDMS,延缓了结冰时间。FSPD涂层粗糙度更大,使得液滴与涂层表面形成微小气垫,传热系数变得更小,所以延缓结冰最明显^[13]。

3.4 光热性能

3.4.1 光热除冰霜

分别将PDMS、FPD和FSPD放置在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的制冷台上30 min,待其结霜,打开光照模拟灯,在一个太阳光照度($1000\text{ W}/\text{m}^2$)下观察涂层表面化霜情况,并记录过程。结果如图6所示。图6a为PDMS涂层,320 s时涂层表面

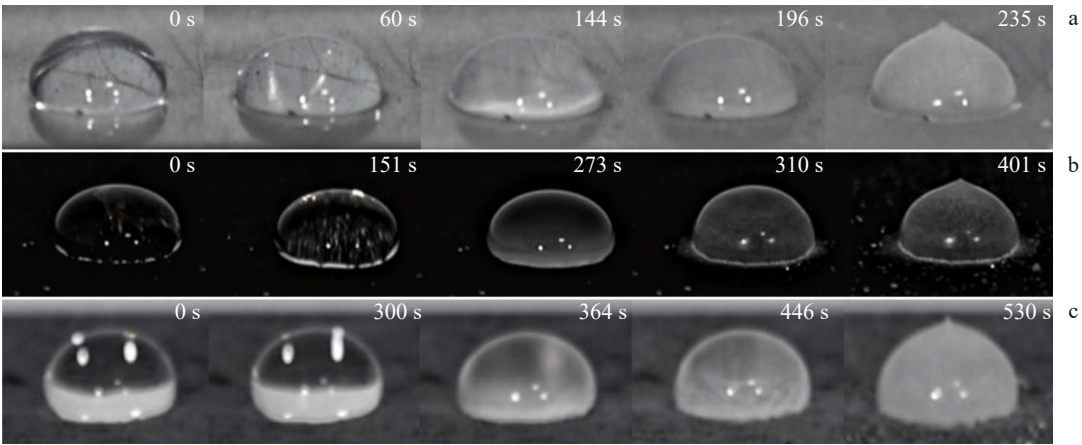


图5 PDMS、FPD和FSPD水滴到完全结冰的过程
Fig.5 Processes of water droplets completely freezing on PDMS (a), FPD (b), and FSPD (c)

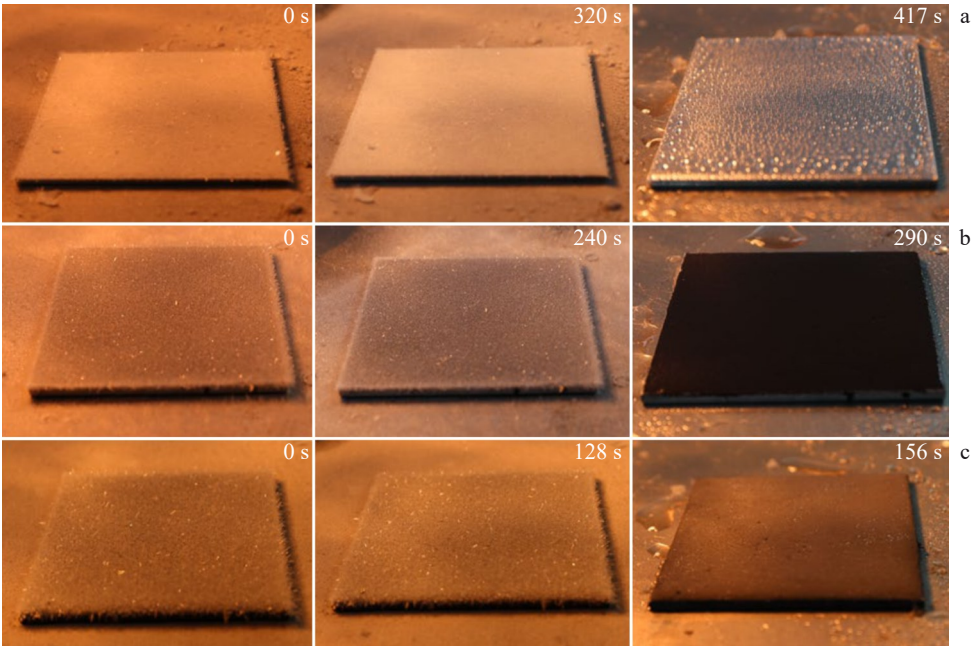


图6 PDMS、FPD和FSPD完全化霜为水的过程
Fig.6 Processes of frost completely melting to water on PDMS (a), FPD (b), and FSPD (c)

的霜层有轻微融化迹象,417 s时完全化为水。图 6b 为 FPD 涂层,240 s 表面冰晶有轻微融化迹象,290 s 完全化霜为水。图 6c 为 FSPD 涂层,128 s 表面霜层轻微融化,156 s 后完全化霜为水。

3.4.2 光热温升情况

在室温维持在 23 °C 左右的条件下,将 PDMS、FPD 和 FSPD 分别置于自行搭建的隔热泡沫上,打开光照模拟灯,光照强度为一个太阳光照度,利用红外摄像机观察表面的温升情况,得到的结果如下图 7、图 8 所示。PDMS 涂层经过 10 min 的光照后,其表面温度仅仅可以达到 31 °C,并且趋于稳定不再变化。而 FPD 和 FSPD 表面都含有具有光热效应的四氧化三铁颗粒,FPD 10 min 后达到 64 °C,同一时间 FSPD 涂层在升至最高温度

71.8 °C,最终趋于稳定。

FPD 和 FSPD 温升差异在于 SiO_2 的引入, SiO_2 有着一定的捕获光的能力,并且引发了涂层的界面效应,增加了其表面粗糙度以及更多的凹坑结构^[14-15]。由陷光原理可知,光线在凹坑内多次反射和折射,增强了光能的吸收和储存^[16]。因此温升效果得到了提升。这一结果不仅突显了涂层在光热效应方面的卓越表现,还为设计和开发新型高效光热材料提供了有价值的参考。

3.5 自清洁性能

在实际生活中,涂层往往难免会受到灰尘或污染物的覆盖,因此其自清洁能力显得尤为关键。为了测试光热超疏水涂层的自清洁效果,用自制的绿色粉笔粉末代替灰尘进行实验。如图 9 所示,将粉末均匀铺洒在涂层表面上,并倾斜放置 30°,随后使用 60 mL 注射器垂直于水平面将水注射在涂层表面,1 min 后注射完成。图 9c 中可以看出粉末会与水滴一同滚落表面,当表面粉末全部滚落,表面仍然保持干燥。这一现象是由于水滴在超疏水涂层上的低粘附性,使得水滴能够轻松滚落并带走表面的污染物。这清晰地展示了 FSPD 涂层有着出色的自清洁性能。自清洁特性不仅提高了涂层的美观度,还增强了其在各种环境条件下的持久性,为实际应用中的广泛使用提供了可靠的基础。

3.6 机械稳定性

考虑到涂层在实际应用过程中不可避免地会受到沙土冲击,涂层的机械稳定性对涂层的耐久时间起着重要

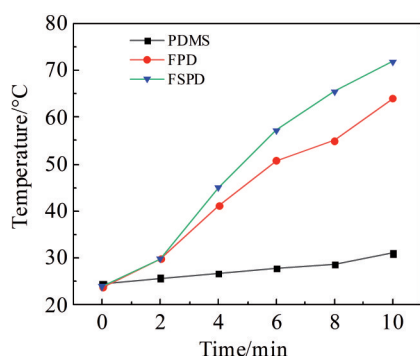


图7 PDMS、FPD 和 FSPD 的温升折线图

Fig.7 Temperature curves of PDMS, FPD, and FSPD

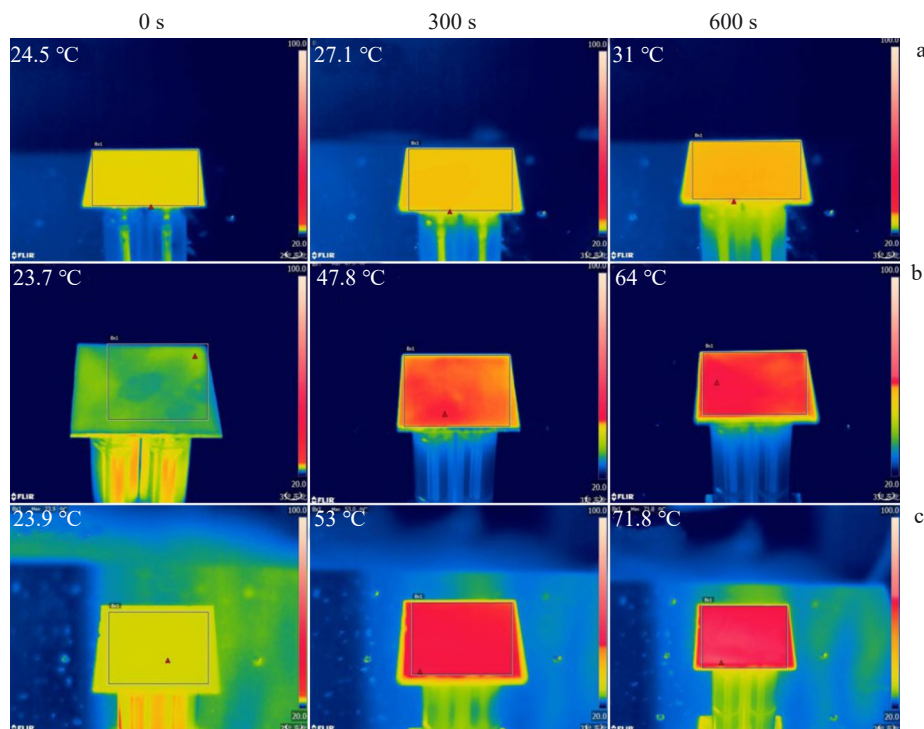


图8 PDMS、FPD 和 FSPD 的温升红外成像

Fig.8 Infrared images of temperature rise of PDMS (a), FPD (b), and FSPD (c)

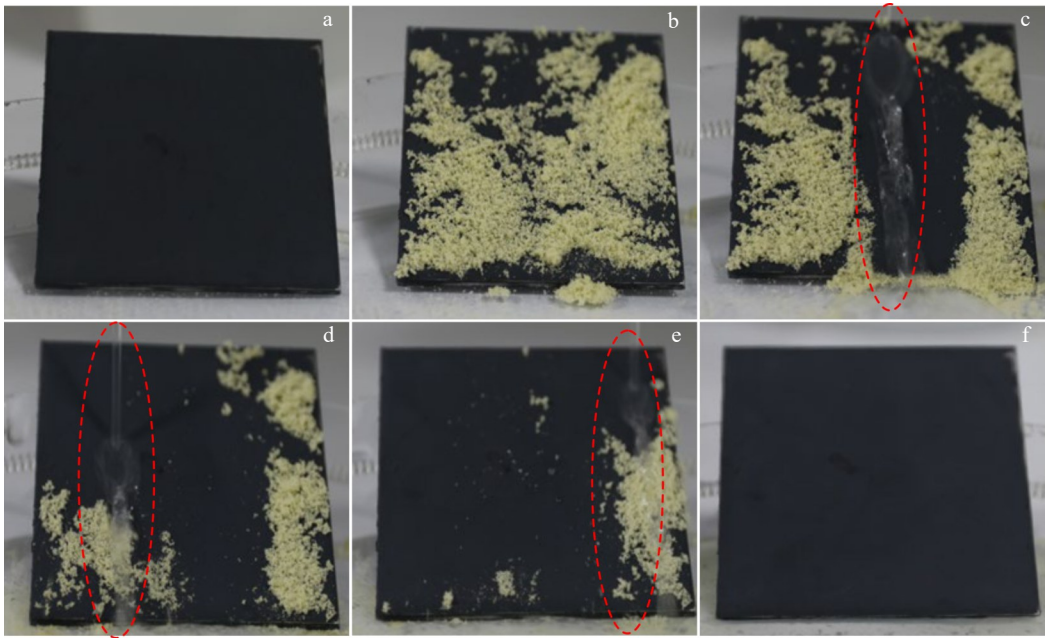


图9 FSPD 自清洁过程

Fig.9 Self-cleaning process of FSPD: (a) initial state; (b–e) process of powder rolling off; (f) ending of self-cleaning

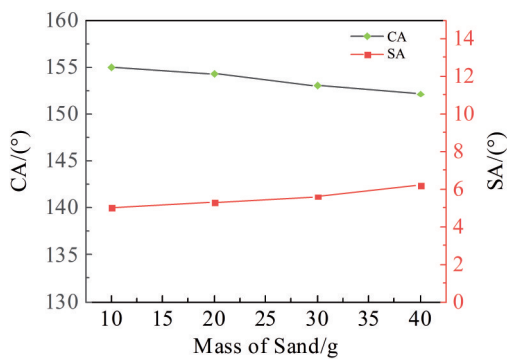


图10 涂层CA和SA随不同质量沙土冲击的变化曲线

Fig.10 Variation curves of contact angle (CA) and sliding angle (SA) of the coating under the impact of different masses of sand

影响。通过使用喷砂枪距离涂层 25 cm 处进行不同质量的沙土冲击,冲击过后通过测量接触角的变化来评估涂层的机械稳定性。

图 10 展示了涂层表面水滴的接触角和滚动角随不同沙土质量冲击变化的曲线。观察曲线可知,随着沙土质量的逐渐增加,涂层的接触角和滚动角出现轻微变化,但仍保持超疏水特性。这表明 FSPD 涂层具有出色的机械稳定性。

4 结 论

1)通过喷枪喷涂的方法制备出了具有光热效应的超疏水表面,喷涂 Fe_3O_4 颗粒使得表面呈现出一定的疏水性,在此基础上加入二氧化硅修饰,接触角高达 155° ,通

过表征可知, Fe_3O_4 会使得涂层表面呈现一定的粗糙度, SiO_2 的加入,会使表面颗粒感更加细密,凹坑结构增加,粗糙度得到提升,从而疏水性增加,光热效应得到增强。

2)所制备的光热超疏水涂层具有优异的抗冰性能,涂层可以极大地延缓结冰时间,同时也拥有着出色的光热效应,在一个太阳的光照度下,含有冰霜的 FPD 涂层在 290 s 内完全化霜为水,FSPD 涂层仅用 156 s 完全除霜。同时,FPD 涂层可达到 64°C ,FSPD 可达到 71.8°C 。

3)光热超疏水涂层有一定的自清洁能力,因为水珠的低粘附力,在滚落表面时可以带走表面的灰尘保持表面清洁干燥。并且该涂层有一定的机械稳定性,通过不同质量的沙土冲击,涂层的接触角变化微小,仍然保持着超疏水的特性,为实际应用打下良好的基础。

参考文献 References

[1] Xie Zhenting(谢震廷), Wang Hong(王 宏), Zhu Xun(朱 恂) et al. *CIESC Journal*(化工学报)[J], 2021, 72(11): 5840

[2] Hu Yiming(胡义明). *Technology Style*(科技风)[J], 2021(5): 17

[3] Li Huigui(李回归), Xue Zhaohua(薛朝华), Jia Shuntian(贾顺田). *Fine Chemicals*(精细化工)[J], 2021, 38(5): 934

[4] Ba Zhixin, Kuang Juan, Ding Yuping et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(6): 1942

[5] Liang Zhenyu(梁镇宇), Zhang Shizhong(张世忠), Zhang Hongqiang(张宏强) et al. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业)[J], 2022, 52(4): 18

[6] Yao Wanxiang(姚万祥), Li Zhengrong(李峥嵘), Li Cui(李 翠) et al. *Journal of Tongji University*(同济大学学报)[J], 2013, 41(5): 784

- [7] Jiang Lihua, Sun Jiajin, Lin Yifan *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2024, 476: 130273
- [8] Wu C Y, Geng H Y, Tan S C *et al.* *Materials Horizons*[J], 2020, 7: 2097
- [9] Xie Zhenting, Wang Hong, Li Meng *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 435: 135025
- [10] Li Yang, Ma Wei, Kwon Ye Seul *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2022, 32(25): 2113297
- [11] Yeob J, Hong S W, Koh W G *et al.* *Polymers*[J], 2024, 16(2): 297
- [12] Zhang Na(张 娜). *Study and Application of Oxygen Nanobubble Enrichment on Hydrophobic Particle Surface*(氧气纳米气泡在疏水颗粒表面的富集研究及应用)[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2011
- [13] Xu Jinping(许津萍), Jia Yicong(贾依丛), Ji Xu(季 旭) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2023, 52(7): 306
- [14] Wu Meisheng(吴美升), Huang Jiamu(黄佳木), Gai Guosheng(盖国胜) *et al.* *Green Building*(化学建材)[J], 2004(4): 20
- [15] Li Xiaoguang(李晓光), Zou Liping(邹丽萍), Xu Lili(许丽莉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S3): 144
- [16] Bai Pengtao(白鹏涛). *Modeling and Mechanism Analysis of Polarized Light Reflection on Multilayer Coating Surfaces*(多层涂层表面光反射偏振建模与机理分析)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2022

Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Photothermal Superhydrophobic Coating and Its Anti-icing Performance

Pang Jie, Wang Xiaopeng, Xie Lei, Qiu Wenli, Zhou Junjie, Yue Yue
(Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China)

Abstract: The problem of ice accumulation on solid surface has a significant impact on both industrial sectors and human life, so exploring novel anti-icing materials is of great importance. In this study, polydimethylsiloxane with low surface energy was employed onto aluminum plates as a binder. Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ dispersion liquids were separately sprayed to form hydrophobic coatings with photothermal effect. Fe_3O_4 provides photothermal effect and forms a certain micro-nano rough structure on the coating surface. When SiO_2 is added, the hydrophobicity is further enhanced, with a water contact angle reaching 155° . This coating greatly delays the icing time and accelerates frost melting. Under one-sun illumination, the temperature rise can reach 71.8°C . The coating exhibits self-cleaning capability, effectively preventing severe contamination. It also demonstrates certain resistance to windblown sand impact and excellent mechanical stability, thereby providing a new direction for the development of anti-icing materials.

Key words: Fe_3O_4 ; SiO_2 ; superhydrophobicity; anti-icing; photothermal effect; self-cleaning

Corresponding author: Pang Jie, Master, Associate Professor, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, P. R. China, E-mail: pangjie@cafuc.edu.cn