

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 (PDMS) 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°, 可以极大程度的延缓结冰时间和加速冰霜融化。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风沙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 光热效应 自清洁

中图分类号: TB33/V25 **文献标识码:** A **文章编号:**

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, 冬季结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结冰问题。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, 其中较有代表性是运用光热超疏水表面进行防除冰, 其原理涉及两个关键概念: 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。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 1000W/m², 规定为一个太阳光照度^[6]。Jiang^[7] 等在 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。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 1000W/m², 规定为一个太阳光照度。Wu^[8] 等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^[9] 等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, 五分钟后温升可达到 85 °C。Li^[10] 等以具有光热效应的 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 分钟后温升可达到 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。

1 实验部分

基金项目: 民航局教育人才项目 (项目号 MHJY051)

作者简介: 庞杰, 男, 1984 年生, 硕士, 副教授, 主要从事飞机电热防除冰方向研究, 四川 广汉 618307, 电话: 15883836969, E-mail: pangjie@cafuc.edu.cn

1.1 实验试剂与仪器

四氧化三铁粉末 ($45\mu\text{m}$)；聚二甲基硅氧烷主体剂；聚二甲基硅氧烷固化剂；二氧化硅粉末 (60nm)；无水乙醇 (99%)；乙酸乙酯，分析纯 (99%)；砂纸 (1000目)。超声波清洗机 (3.2 L 120 W)；喷枪 (HD-150 0.3 mm)；制冷台；红外摄像机 (E30)；真空干燥箱 (DZF-6210AB)；接触角测量仪 (GYJJ-12)；模拟光照灯 (100-300w)；高清摄像机 (R6)；制冷箱 ($-20^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$)。

1.2 涂层制备

将铝板用砂纸打磨，去除表面氧化层，超声波清洗 10 分钟，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 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 分钟。将 Fe_3O_4 和无水乙醇进行 1: 1 混合搅拌均匀，并用超声波分散 30 min，分散均匀，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 和无水乙醇按比例 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 固化两个小时，固化温度为 150°C 。固化完成后，在室温下自然冷却。制备流程如图 1 所示。

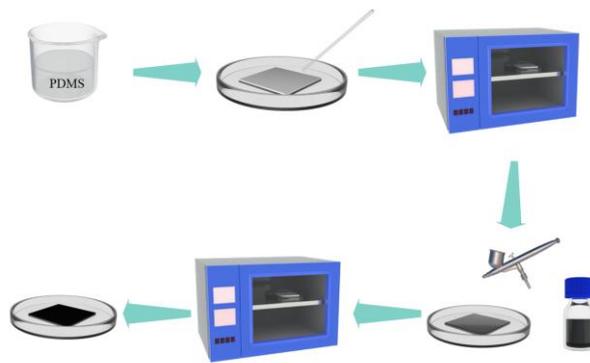


图 1 涂层制备流程。

Fig.1 Coating Preparation Process.

1.3 测试与表征:

表面形貌分析：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。

润湿性能测试：用光学接触角测量仪测量水滴在表面接触角 (CA)，水量为 3ul；其次测量滚动角 (WA)，水量为 6ul。WA 和 CA 的测量过程中，需选取五个不同位置，取其平均值，以全面评估涂层的润湿性能。

抗冰性能测试：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°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。

光热性能测试：将不同试样放入分别放在制冷台上，温度为 -10°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。

自清洁性能测试：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 60ml

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。

涂层稳定性测试：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。

2 结果与讨论

2.1 FPD 和 FSPD 表面微观结构表征

如图 2 所示，在对 FPD 和 FSPD 进行不同倍数的扫描电镜表征中，图中清晰展现了它们的表面形貌和尺寸特征。

观察图 a 和图 d 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^{错误！未找到引用源。}。在图 b 和图 e 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 c 和图 f 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。这一详尽的特征结果揭示了 FSPD 相较于 FPD 在不同尺度下的表面特性差异。

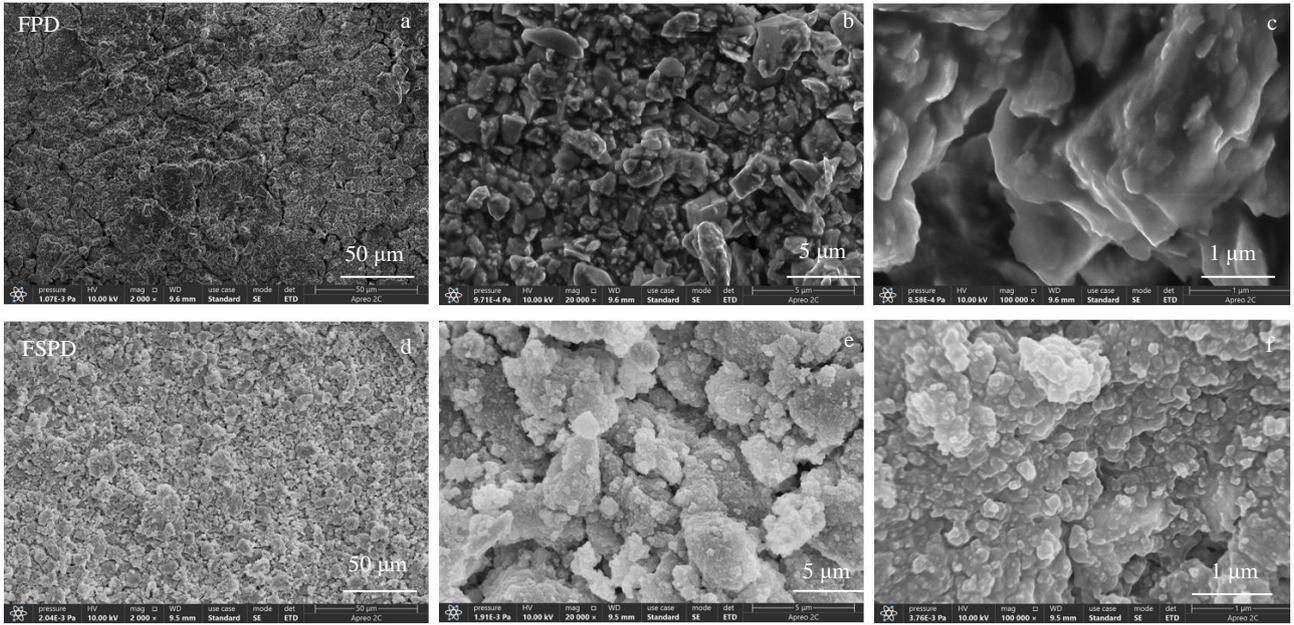


图 2 FPD 和 FSPD 的不同放大倍数的 SEM 图。

Fig.2 SEM images of FPD and FSPD at different magnifications.

2.2 润湿性能测试

接触角测量结果如图所示，可以看出 PDMS、FPD 和 FSPD 的疏水性依次增强，其中 FSPD 表现出卓越的疏水性能，其接触角 (CA) 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(SA)达到 5°，轻微倾斜便可使水滴滚落。

通过 SEM 形貌分析可知，SiO₂ 的引入明显增加了微纳米结构的粗糙度，从而有效提升了涂层的疏水性能。

将三块样品分别置入水中对比观察，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 3 水滴在 PDMS、FPD 和 FSPD 的静态接触角图。

Fig.3 Static contact angle diagrams of water droplets on PDMS, FPD, and FSPD.

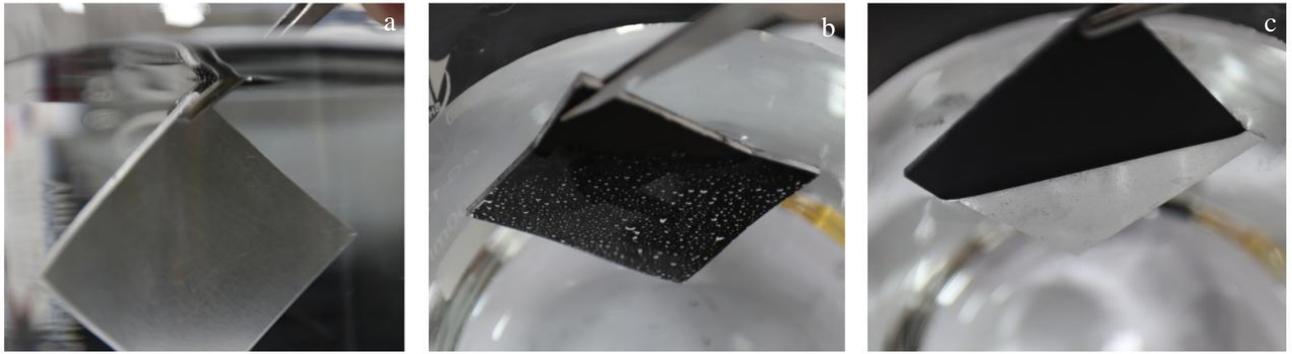


图4 PDMS、FPD 和 PDMS 在水中成像图。

Fig.4 Images of PDMS, FPD, and PDMS in water.

2.3 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 A 为 PDMS 涂层，B 为 FPD 涂层，C 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，530s 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，造成此结果可以从粗糙度和传热系数方面解释。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]。

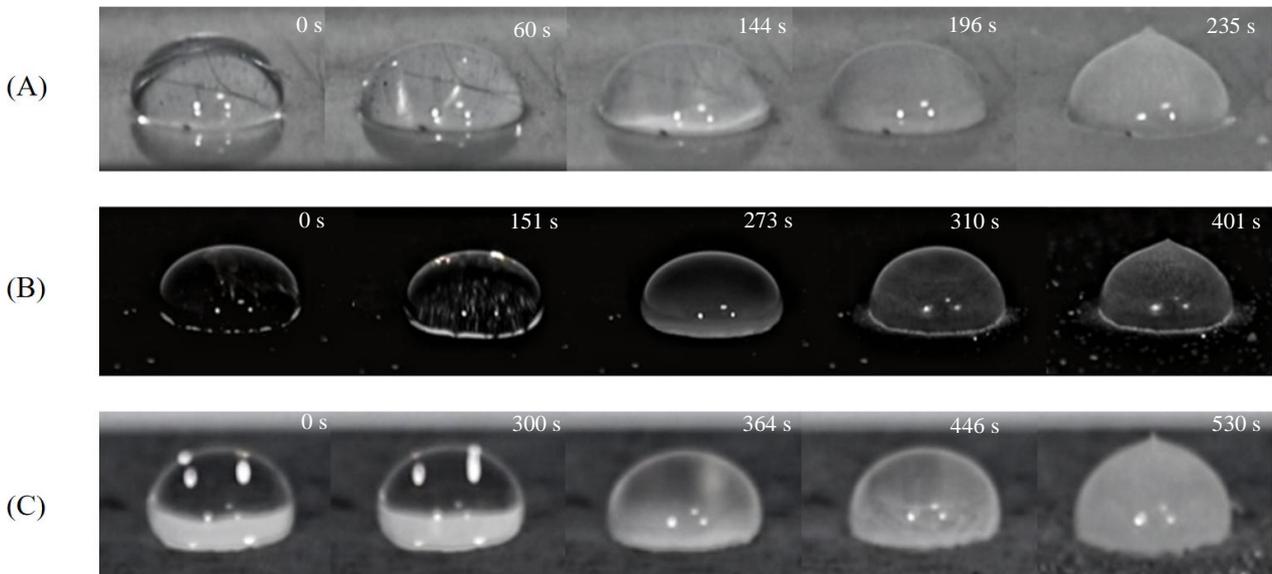


图5 PDMS、FPD 和 FSPD 水滴到完全结冰的过程。

Fig.5 The process of water droplets completely freezing on PDMS, FPD, and FSPD.

2.4 光热性能

2.4.1 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 分钟，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 A 为 PDMS 涂层，320 s 时涂层表面的霜层有轻微融化迹象，417 s 时完全化为水。

图 B 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 c 为 FSPD 涂层，128 s 表面霜层轻微融化，156 s 后完全化霜为水。

2.4.2 光热温升情况。

在室温维持在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的条件下，我们将 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 分钟的光照后，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 十分钟后达到 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 SiO₂ 的引入，SiO₂ 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。

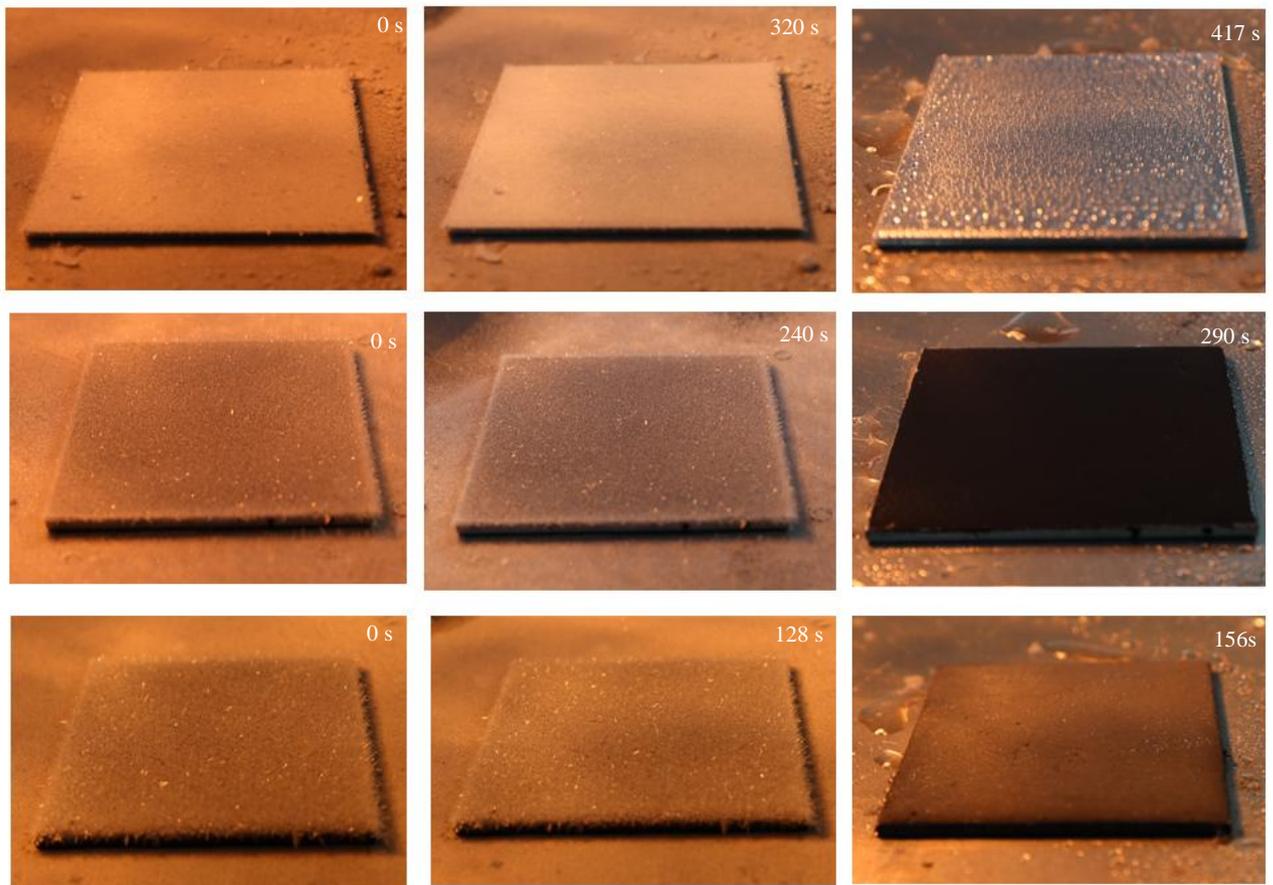


图 6 PDMS、FPD 和 FSPD 完全化霜为水的过程。

Fig.6 The process of complete frost melting to water on PDMS, FPD, and FSPD.

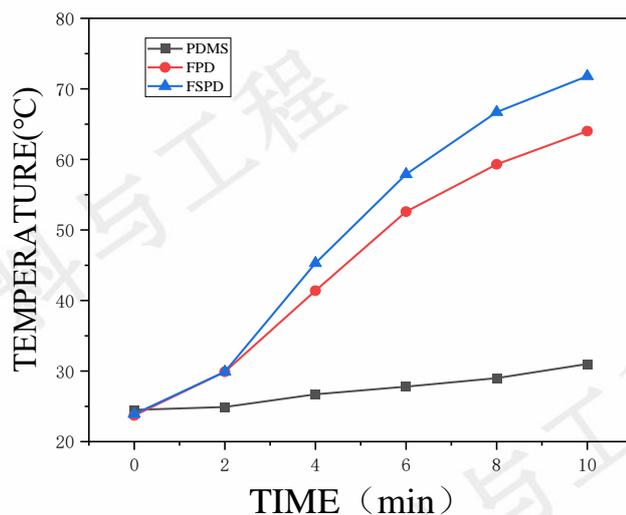


图 7 PDMS、FPD 和 FSPD 的温升折线图。

Fig.7 Temperature rise line graphs of PDMS, FPD, and FSPD.

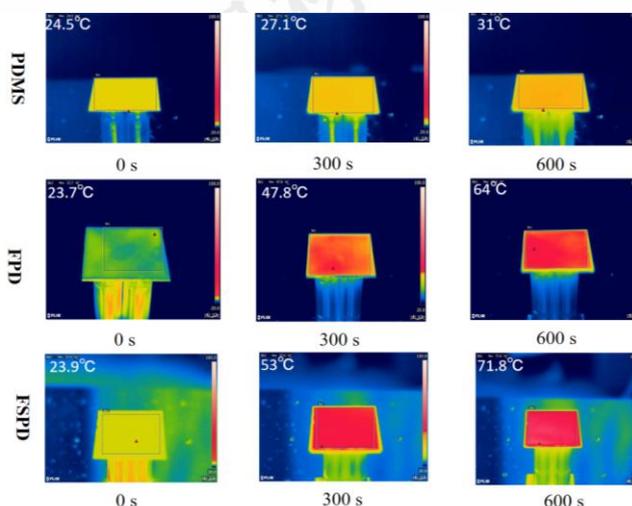


图 8 PDMS、FPD 和 FSPD 的温升红外成像。

Fig.8 Infrared imaging of temperature rise for PDMS, FPD, and FSPD.

2.5 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，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，一分钟后注射完成。图 c 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。

2.6 机械稳定性

考虑到涂层在实际应用过程中不可避免的会受到风沙冲击，涂层的机械稳定性对涂层的耐久时间起着重要影响。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。

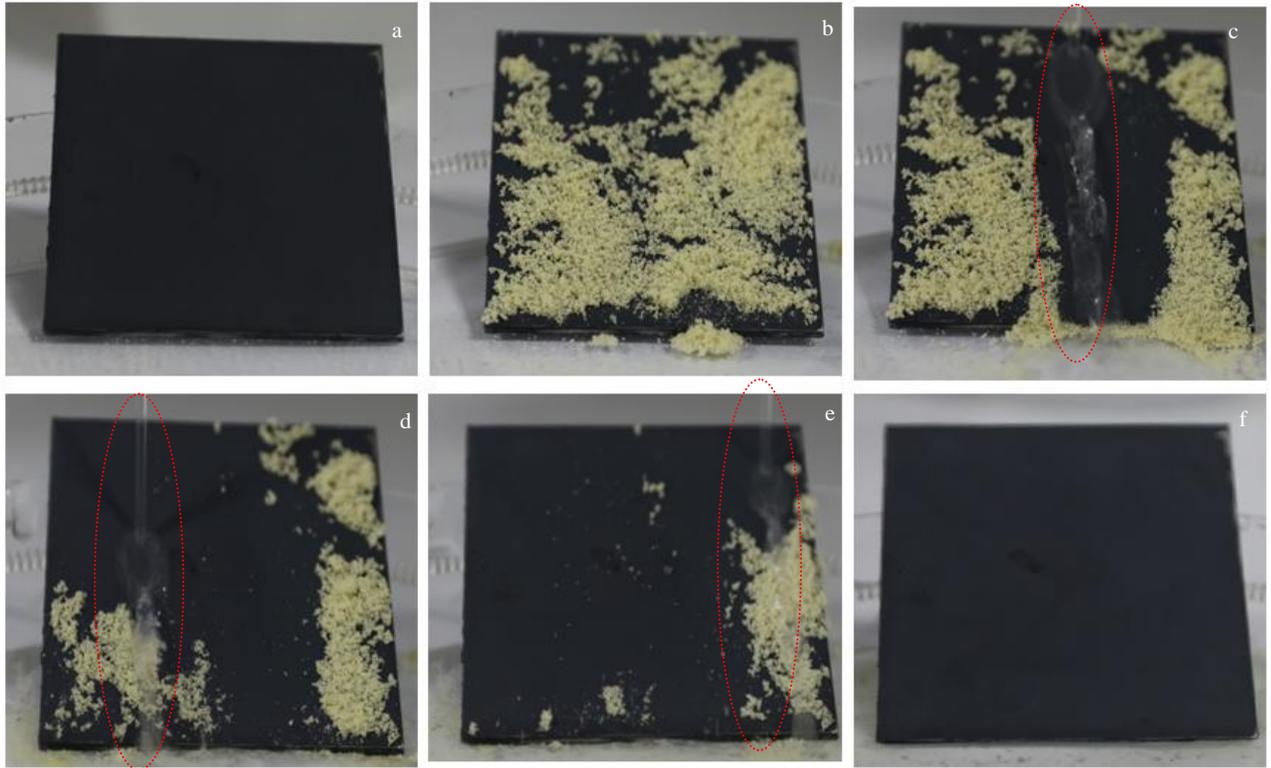


图9 FSPD 自清洁过程。

Fig.9 Self-cleaning process.

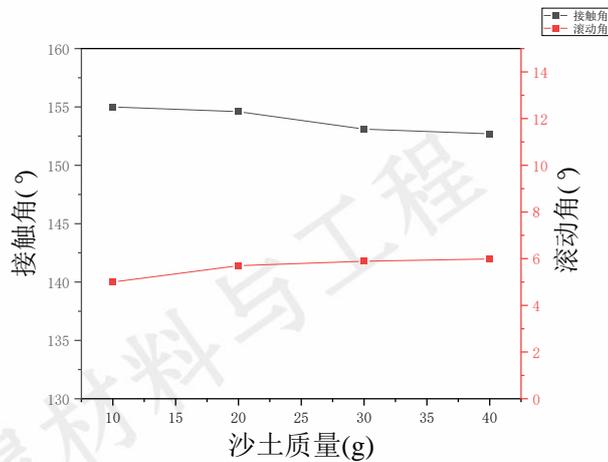


图10 涂层 CA 和 SA 随不同质量沙土冲击的变化情况。

Fig.10 The change in contact angle (CA) and sliding angle (SA) of the coating with the variation in mass sand impact.

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。观察图形可知，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。

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。

3. 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

(2) 所制备的光热超疏水涂层具有优异的抗冰性能，通过对比实验可知，涂层可以极大的延缓结冰时间，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, 通过不同质量的风沙冲击, 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。

4 参考文献

- [1]. XieTingZhen(谢震廷), Wang Hong(王宏) et al. CIESC Journal(化工学报).[J], 2021, 72(11):5840-5848.
- [2]. HuYiming(胡义明). Technology Style.(科技风).[J], 2021, (05):17-18.
- [3]. Li Hhuigui(李回归), XueZhaohua(薛朝华), JiaShuntian(贾顺田) et al. Fine Chemicals.(精细化工).[J], 2021, 38(05):934-940
- [4]. BaZhexin(巴志新), KuangJuan(匡娟), DingYuPing(丁玉萍) et al.. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程).[J], 2022, 51(06):1942-1948.
- [5]. LiangZhenyu(梁镇宇), ZhangShizhong(张世忠), ZhangHongqiang(张宏强) et al. Paint & Coatings Industry(涂料工业).[J], 2022, 52(04):18-23.
- [6]. LiShensheng(李申生). Solar Energy 太阳能.[J], 2003, (04):5-6.
- [7]. Lihua J , Jiajin S , Yifan L , et al.. Surface Coatings Technology[J], 2024, 476130273-.
- [8]. Wu C , Geng H , Tan S , et al.. Materials Horizons.[J], 2020.
- [9]. Zhenting X , Hong W , Meng L , et al . Chemical Engineering Journal [J], 2022, 435(P3):
- [10]. Yang L , Wei M , Seul Y K , et al. Advanced Functional Materials.[J], 2022, 32(25):
- [11]. Yeob J , Hong W S , Koh G W , et al.. Polymers.[J], 2024, 16(2):
- [12]. ZhangNa(张娜). Journal of Shanghai Normal University (上海师范大学).[J], 2011.
- [13]. XuJinping(许津萍), JiaYicong(贾依丛), JiXu(季旭) et al. Surface Technology(表面技术) [J]. 2023.07.28.
- [14]. WuMeisheng(吴美升), HuangJiamu(黄佳木), GaiGuosheng(盖国胜) et al. Green Building(化学建材).[J], 2004, (04):20-23.
- [15]. LiXiaoguang(李晓光), ZhouLiping(邹丽萍), XuLi(许丽莉) et al. Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(S3):144-146.
- [16]. Baipengtao(白鹏涛). Journal of Shenyang University of Technology(沈阳工业大学).[J], 2022.

Preparation of Fe₃O₄/SiO₂ Photothermal Superhydrophobic Coating and Research on Anti-icing Performance.

PANG Jie¹ WANG Xiaopeng² XIE Lei Qiu Wenli ZHOU junjie YUE Yue

(Civil Aviation Flight University of China , GuangHan 618307)

Abstract: The solid surface icing issue has significant impacts on both industrial sectors and human life, hence exploring novel anti-icing materials is of great importance. In this study, PDMS with low surface energy was sprayed onto aluminum plates as a binder. Fe₃O₄ and Fe₃O₄/SiO₂ dispersion liquids were separately sprayed to form photothermal hydrophobic coatings. Fe₃O₄ provides photothermal effects and has a certain rough structure. When SiO₂ 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 sunlight, the temperature rise can reach 7.1.8°C. The self-cleaning ability of this coating ensures it is not heavily polluted and possesses certain resistance to wind and sand impact, demonstrating good mechanical stability.

Key words: Fe₃O₄, SiO₂, Superhydrophobic, anti-icing, photothermal effect, self-cleaning.

Contact: PANG Jie, M.S., Associate Professor, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China, Tel: 15883836969 ,
E-mail: pangjie@cafuc.edu.cn.