

适用于玻璃幕墙的 TA-CNTs/SiO₂ 黑色透明超亲水涂层及性能

谭春雨^{1,2}, 叶向东^{1,2*}, 郝长青¹, 李冀¹, 王权岱³

(1. 西安建筑科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 西安理工大学 机械与精密仪器工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 将单宁酸改性碳纳米管 (TA-CNTs)、树枝状纳米 SiO₂ 溶胶、正硅酸乙酯 (TEOS) 水解液制成分散液, 通过喷涂工艺将其喷涂到载玻片上, 经室温固化后得到具有自清洁、防雾效果的 TA-CNTs/SiO₂ 黑色透明涂层载玻片。采用 FTIR、TEM、TG 对改性前后的碳纳米管进行了表征, 通过 SEM、AFM、XPS 对涂层形貌和元素组成进行了表征和测试, 采用接触角测量仪和紫外-可见分光光度计探究了 TA-CNTs 和 TEOS 水解液质量对涂层接触角 (CA) 的影响以及单位面积涂层中 TA-CNTs 质量对涂层透光率的影响, 并对涂层进行了防雾、自清洁和耐磨性评价。结果表明, 当 TEOS 水解液为 6.00 g、TA-CNTs 为 0.16 g 时, 制备的涂层具有超亲水性 (CA=2.5°)、优异的自清洁和防雾效果, 其承受 120 次摩擦实验后仍保持超亲水性, 表现出一定的耐磨性。TA-CNTs 的加入使涂层表面更为粗糙, 有利于减少光反射, 从而降低光污染。此外, 当单位面积涂层中 TA-CNTs 质量为 2.0×10⁻³ g/cm² 时, 涂层的透光率降至 60%, 此时涂层在保持一定透明度的同时具有隐私性。

关键词: 玻璃幕墙; 超亲水; 自清洁; 防雾; 透光率; 碳纳米管; 功能材料

中图分类号: TU59; TB383; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2622-08

Preparation and properties of TA-CNTs/SiO₂ black transparent super-hydrophilic coating for glass curtain wall

TAN Chunyu^{1,2}, YE Xiangdong^{1,2*}, XI Changqing¹, LI Ji¹, WANG Quandai³

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Technology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 3. School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China)

Abstract: TA-CNTs/SiO₂ black transparent coated slides with self-cleaning and anti-fogging effects were obtained from slides sprayed with the dispersion of tannic acid modified carbon nanotubes (TA-CNTs), dendritic nano SiO₂ sol and ethyl orthosilicate (TEOS) hydrolysates and cured at room temperature. The carbon nanotubes before and after modification were characterized by FTIR, TEM and TG, the morphology and elemental composition of the coating were analyzed by SEM, AFM and XPS. The influence of mass of TA-CNTs and TEOS hydrolysate on the contact angle (CA) of the coating as well as the mass of TA-CNTs in the coating with a unit area on the light transmittance of the coating were explored *via* the contact angle measuring instrument and UV-Vis spectrophotometer, and the anti-fogging performance, self-cleaning property and wear resistance of the coating were evaluated. The results showed that, when the mass of TEOS hydrolysate and TA-CNTs was 6.00 g and 0.16 g respectively, the coating displayed super-hydrophilicity (CA was 2.5°) and excellent self-cleaning and anti-fogging effects. After 120 times of friction experiments, the coating still maintained super-hydrophilicity and showed certain wear resistance.

收稿日期: 2023-02-12; 定用日期: 2023-04-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230087

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51775431); 陕西省教育厅重点实验室科学基金项目 (17JS072); 陕西省自然科学基金面上项目 (2019JM-566)

作者简介: 谭春雨 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 422536562@qq.com。联系人: 叶向东 (1970—), 男, 教授, E-mail: 1661961898@qq.com。

The addition of TA-CNTs made the coating surface rougher, which was conducive to reduction of light reflection and pollution. Moreover, when the mass of TA-CNTs in the coating per unit area was 2.0×10^{-3} g/cm², the light transmittance of the coating decreased to 60%, and the coating could keep privacy while maintaining certain transparency.

Key words: glass curtain wall; super-hydrophilicity; self-cleaning; anti-fogging; light transmittance; carbon nanotubes; functional materials

玻璃幕墙因其优美的外观及良好的透明性被广泛应用于现代建筑中, 但其在推广应用中暴露出一些问题。首先, 与普通白玻璃相比, 目前常用于玻璃幕墙的玻璃包括镜面玻璃、镀膜玻璃等^[1], 尽管具有更好的隐私性和遮光性, 但需要经过抛光、磁控溅射^[2]、化学沉积^[3]等工艺进行处理, 导致其生产成本远高于普通白玻璃, 而且可能因为其表面过于光滑平整而形成镜面反射对周围环境造成严重的光污染^[4-5]; 其次, 玻璃幕墙还容易因为内外温差导致空气中的水分在其表面凝结起雾, 降低其表面的能见度, 影响使用效果^[6-7]; 最后, 玻璃幕墙现在最大的问题是空气中的灰尘、油脂等污染物容易附着在其表面上而影响美观和视线^[8], 通过人工方式进行清洗的难度和价格都十分高^[9]。

现在常用的镜面玻璃主要是通过抛光处理得到的, 先通过金刚砂等磨料将普通玻璃板研磨后, 再使用氧化锡或氧化铈等材料来进行抛光, 使其表面十分光滑平整, 但在抛光过程中会产生大量的抛光废料, 其中包含许多金属元素难以回收, 是一种极大的浪费^[10-11]。镜面玻璃用于幕墙装饰是通过形成镜面反射来减少光线对室内的影响, 但其对周围环境会造成光污染, 严重的话甚至会危害到人体健康^[12-13]。具有减反增透、隐私性或者隔热性等复杂功能的镀膜玻璃一般都是采用磁控溅射或化学沉积等方法来进行处理的, 通过在玻璃表面镀上不同的材料来实现不同功能。苏峰荣^[14]以锡和铈为基本材料, 通过磁控溅射的方法在普通白玻璃表面镀上合适厚度的掺铈二氧化锡层, 得到了淡蓝色低反射镀膜玻璃, 可以避免高反射带来的光污染, 并且透光率维持在 65% 左右。孔晶等^[15]通过真空蒸发镀膜技术在普通白玻璃表面先后镀上 1 层 MgF₂、2 层 Al₂O₃-MgF₂ 和 4 层 Al₂O₃-H₄-Al₂O₃-MgF₂ 后得到了具有减反射功能的镀膜玻璃。ZAMBRANO 等^[16]通过磁控溅射在玻璃基底上镀上多层 TiO₂ 和 SiO₂ 膜后得到了具有减反增透功能的镀膜玻璃。鲍思权等^[17]以钛酸异丙酯、单丁基三氯化锡等为反应前驱体, 通过气相化学沉积法在普通白玻璃表面先后镀上 TiO₂ 层和氟掺杂二氧化锡层 (SnO₂:F, FTO) 得到了具有反射红外功能的镀膜玻璃。这些镀膜玻璃虽然能够实现相应的功能, 但磁控溅射、化学沉积等表面处理方

法对设备以及技术有着极高要求, 导致其成本比较昂贵, 重要的是它们都不具备自清洁、防雾效果。蔡安江等^[18]使用亲水性 SiO₂ 粒子和聚氨酯树脂混合制备了透明超亲水涂层, 其虽然具有较好的防雾和自清洁性, 但无法有效降低玻璃表面透光率, 以此制备的涂层载玻片并不适合应用到玻璃幕墙中。以一种简单、低成本的工艺直接在普通空白载玻片基底上制备具有低透光率同时能够实现自清洁防雾的幕墙玻璃非常必要。碳纳米管 (CNTs) 不仅具有独特的纳米结构、导电性和优异的力学性能^[19], 还对可见光具有良好的吸收性^[20], 也常用于制备具有减反射的自清洁涂层^[21]。CHEN 等^[22]将 CNTs/SiO₂ 纳米粒子添加剂与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物共混, 制备了自清洁超疏水涂层, 其水接触角为 152.5°。YUAN 等^[23]将核壳结构聚苯胺/功能化碳纳米管 (PANI/fCNTs) 复合材料与 SiO₂ 纳米粒子添加到乙烯-氟乙烯基质 (ETFE) 中构建特殊结构, 再使用 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷 (POTS) 进行表面修饰后制备了超疏水自清洁涂层。这些 CNTs 涂层具有较好的自清洁性, 但透光性极差, 不能应用到玻璃幕墙上。

因此, 本文拟以芬顿法氧化 CNTs 后引入单宁酸 (TA) 进行修饰来提高其分散性, 然后与树枝状纳米 SiO₂ 溶胶、正硅酸乙酯 (TEOS) 水解液混合均匀, 再通过低成本的喷涂工艺把溶液喷涂到白玻璃基底上, 最后经室温固化制得黑色透明超亲水涂层。CNTs 的加入可以使涂层表面粗糙度提高, 从而进一步降低亲水角, 并且降低透光率、提高隐私性, 同时赋予涂层良好的耐摩擦性。以期通过这种工艺简单、设备要求低的方法大规模制备涂层载玻片并应用于玻璃幕墙, 使其具有防雾、自清洁性能的同时具有隐私性, 有效解决当下幕墙玻璃存在的问题。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TEOS、无水乙醇, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; CNTs (内径 5~8 nm, 长度 5~10 μm), 中国科学院成都有机化学有限公司; TA, AR, 天津市大茂化学试剂厂; 树枝状纳米 SiO₂ 溶胶 (平均粒

径 89 nm, 固含量 25%), 山东百特新材料有限公司; 过氧化氢 (质量分数 30%), AR, 天津市凯通化学试剂有限公司; 浓盐酸 (质量分数 35%), AR, 四川西陇科学有限公司; FeCl₂ (质量分数 99%), AR, 上海众何化学科技有限公司; R6111A 铁红, 浙江圳轩基彩科技有限公司; 去离子水, 自制; 载玻片 (76 mm×26 mm×1.2 mm), 盐城市恒泰玻璃仪器厂。

w-71 喷枪 (下壶口径 1.5 mm), 德国黑客公司; Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; 209 F1 型热重分析仪 (TG), 德国耐驰仪器制造有限公司; SHZ-D 型循环水式真空泵, 上海邦西仪器科技有限公司; JC2000CS 型接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; UV-2600i 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司; JSM IT800 型扫描电子显微镜 (SEM)、JSM-1400 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; Dimension Icon 型原子力显微镜 (AFM), 德国布鲁克公司。

1.2 制备方法

1.2.1 CNTs 的表面修饰

将 1.00 g CNTs、20.00 g FeCl₂ 和 50.00 g 去离子水置于烧杯中, 磁力搅拌 10 min, 超声分散 0.5 h, 然后加入适量浓盐酸调节 pH 至 3, 并滴入 110.00 g 过氧化氢, 持续搅拌 4 h。结束后加入去离子水稀释后进行抽滤, 反复 3 次, 最后置于 80 °C 真空干燥箱中 12 h, 得到 1.05 g 羟基化 CNT。参照文献[24] 将上述制得的羟基化 CNTs 和 0.60 g TA 加入 90.00 g 去离子水中, 磁力搅拌 2 h, 超声分散 30 min 后, 加入去离子水稀释后进行抽滤, 重复 3 次, 洗去未参与反应的 TA, 最后在 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 得到 1.45 g 单宁酸改性碳纳米管 (TA-CNTs)。

1.2.2 TA-CNTs/SiO₂ 复合涂层的制备

将 3.50 g TEOS、10.00 g 无水乙醇置于烧杯中, 磁力搅拌 20 min 后, 滴入酸水 (由 2.00 g 去离子水和 0.06 g 浓盐酸配制), 调节 pH 至 2.5 左右, 然后在 55 °C、700 r/min 条件下持续搅拌 4 h, 得到 TEOS 水解液, 记为涂层分散液 A。

取 6.00 g 上述 TEOS 水解液、2.00 g 树枝状纳米 SiO₂ 溶胶和 0.16 g TA-CNTs 于烧杯中, 搅拌 30 min 后, 得到涂层分散液 C。将其倒入喷枪中, 在距离载玻片 50 cm 处喷涂 3~5 s, 喷涂完后室温下固化制得涂层, 记为涂层 C。每个涂层分散液均喷涂 4 个载玻片。保持其他条件不变, 通过调节 TA-CNTs 和 TEOS 水解液的质量制备其他涂层, 方法同上, 具体涂层分散液的组成见表 1。

1.3 表征方法和性能测试

文中如无其他说明, 用于表征和性能测试的涂

层均为涂层 C。

表 1 涂层分散液的组成
Table 1 Composition of coating dispersion

溶液	TEOS 水解液/g	树枝状纳米 SiO ₂ /g	TA-CNTs/g
A	6.00	2.00	0
B	6.00	2.00	0.08
C	6.00	2.00	0.16
D	6.00	2.00	0.24
E	6.00	2.00	0.32
F	3.00	2.00	0.16
G	9.00	2.00	0.16
H	12.00	2.00	0.16
I	15.00	2.00	0.16

1.3.1 碳纳米管的改性表征

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法进行 FTIR 测试, 波数范围 4000~500 cm⁻¹。TG 测试: 采用 TG 在 25~800 °C 范围内, N₂ 气氛下, 升温速率 10 °C/min 对处理前后的 CNTs 进行表征。

1.3.2 形貌表征

对涂层表面进行喷金处理, 通过 SEM 观察其表面形态。通过 EDS 对涂层中元素种类和质量分数进行分析。通过 TEM 对树枝状纳米 SiO₂ 的形貌以及 CNTs、TA-CNTs 在水中的分散情况进行表征。通过 AFM 对涂层的表面粗糙度进行测量。

1.3.3 润湿性测试

采用接触角测量仪, 在室温下用 2 μL 水滴对涂层表面的接触角 (CA) 进行测试, 每个样品测 3 次, 取平均值作为测量值。

1.3.4 透光率测试

通过紫外-可见分光光度计对不同涂层的透光率进行测试, 收集 350~800 nm 范围内的透射光谱。

1.3.5 防雾测试

将空白载玻片和涂层载玻片置于热水蒸气上方 10 s 后立即移至室温下拍照记录。

1.3.6 自清洁测试

把油、灰尘、水的混合物作为污染物, 分别滴在空白载玻片和涂层载玻片上, 再用水滴缓慢冲洗, 观察污染物的去除情况。

1.3.7 耐磨性测试

用 100 g 砝码包裹着丝绒布放在涂层样片上, 匀速移动样片, 直至离开砝码, 计为 1 次, 每 10 次测 1 次接触角。

2 结果与讨论

2.1 TA-CNTs 的 FTIR 和 TG 分析

CNTs 在水中或有机溶剂中分散性较差, 易于团

聚成束或者相互缠绕^[25], 通常需要进行表面改性来提高分散性。取 1 g TA-CNTs 或 CNTs、50 mL 去离子水于烧杯中, 高速搅拌 30 min, 得到质量浓度为 0.02 g/L 的均匀分散液, 通过静置处理观察 CNTs 和 TA-CNTs 在水中的分散情况, 结果如图 1 所示。

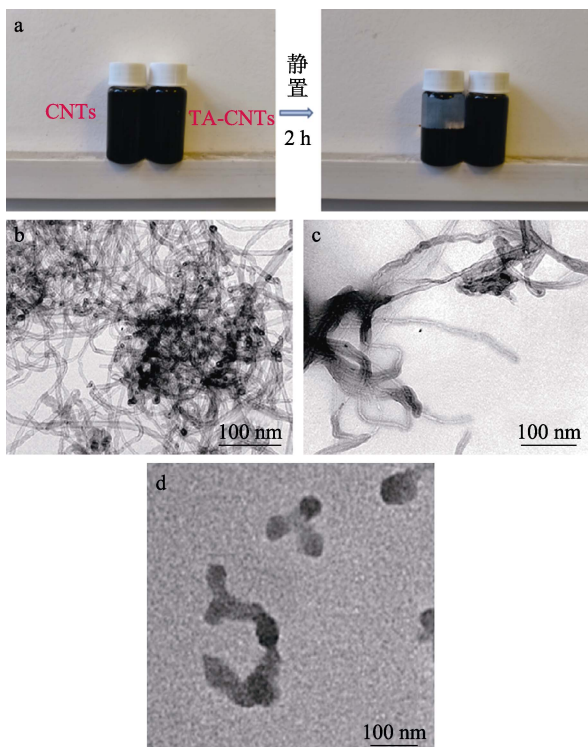


图 1 CNTs 和 TA-CNTs 水分散液的照片 (a); CNTs (b)、TA-CNTs (c) 和树枝状纳米 SiO₂ (d) 的 TEM 图
Fig. 1 Photos of dispersion of CNTs and TA-CNTs (a); TEM images of CNTs (b), TA-CNTs (c) and dendritic nano SiO₂ (d)

由图 1a 可以看到, CNTs 分散好后静置 2 h 又会慢慢地向下沉淀, 而 TA-CNTs 依然能够分散均匀。这是因为, CNTs 间易发生缠绕团聚, 如图 1b 所示; 而 TA-CNTs 表面引入了更多的亲水基团, 使其在水中的分散性得到了提高, 如图 1c 所示; 图 1d 是树枝状纳米 SiO₂ 的 TEM 图。

采用 FTIR 对 CNTs、TA-CNTs 和 TA 进行了测试, 结果见图 2。由图 2 可知, 在 3435 cm⁻¹ 附近 CNTs 和 TA-CNTs 都出现了一 OH 较宽的伸缩振动吸收峰, 但 TA-CNTs 的吸收峰透过率远强于 CNTs, 这是因为, CNTs 经过氧化、单宁酸改性后, 表面引入了大量的—OH, 在 1719 cm⁻¹ 出现了 C=O 键的伸缩振动吸收峰、1184 cm⁻¹ 附近出现了邻苯二酚/邻苯三酚的酚基伸缩振动吸收峰、783 cm⁻¹ 附近出现了苯环中 C—H 键的伸缩振动吸收峰^[26], 这些伸缩振动吸收峰在 TA 的 FTIR 谱图中可以观察到, 但在 CNTs 的 FTIR 谱图中并未出现, 可初步说明改性成功。

图 3 为 CNTs 和 TA-CNTs 的 TG 曲线。

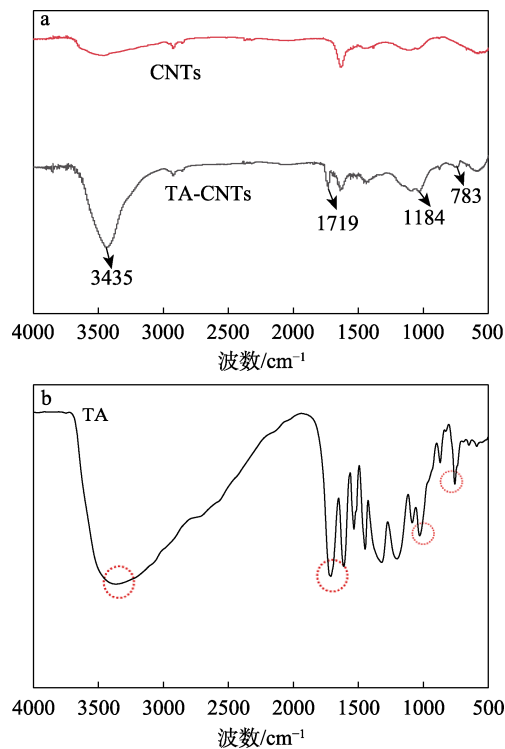


图 2 CNTs、TA-CNTs (a) 和 TA (b) 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of CNTs, TA-CNTs (a) and TA (b)

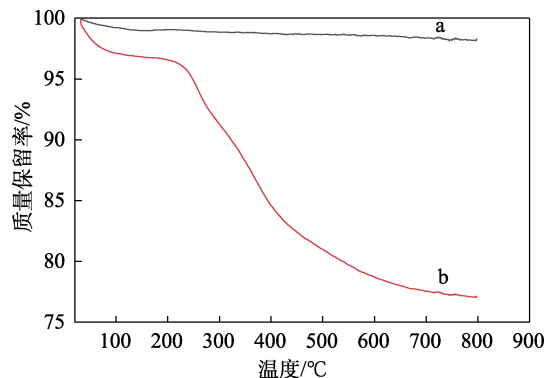


图 3 CNTs (a) 和 TA-CNTs (b) 的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of CNTs (a) and TA-CNTs (b)

由图 3 可见, 当温度达到 800 °C 时, CNTs 和 TA-CNTs 的质量损失率分别为 1.81%、22.95%, TA-CNTs 的质量损失远大于 CNTs, 这是由附着在 CNTs 表面的 TA 发生热分解引起的, 可以证明 CNTs 表面确实存在 TA。

2.2 涂层表面形貌分析

图 4 为空白载玻片和涂层载玻片放在印有 ABCDE 白纸上的照片。由图 4 可以发现, 涂层载玻片表面呈现黑色, 这是由均匀分散在涂层内部的 TA-CNTs 引起的, 但仍能够透过涂层清晰地识别白纸上的 ABCDE, 说明涂层具有一定的透明度

采用 SEM 和 AFM 对涂层载玻片的表面形貌进行了观察, 结果如图 5 所示。



图 4 空白载玻片 (a) 和涂层载玻片 (b) 放在印有 ABCDE 白纸上的照片

Fig. 4 Photographs of blank slide glass (a) and coated slide glass (b) on white paper printed with ABCDE

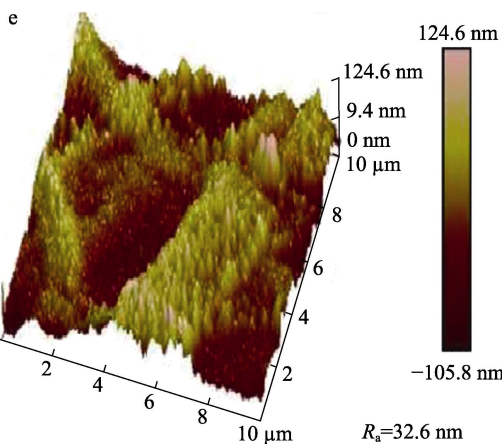
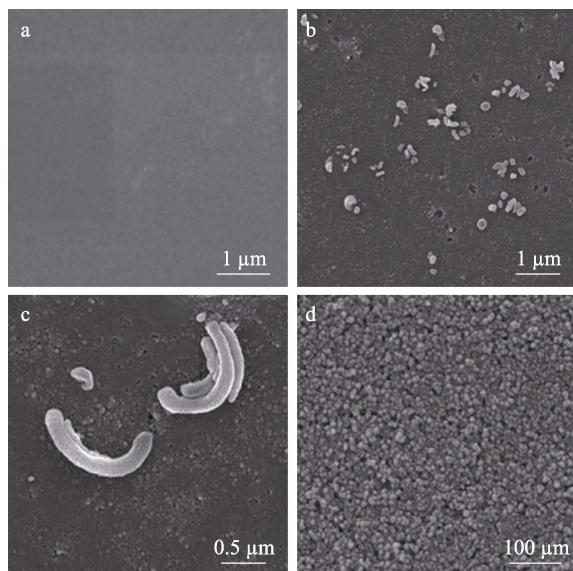
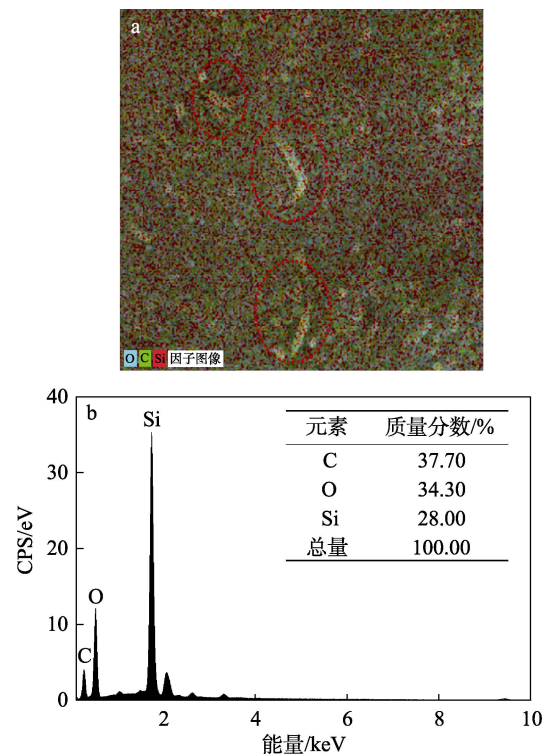


图 5 空白载玻片 (a) 和涂层载玻片 (b~d) 的 SEM 图; 涂层载玻片的 AFM 图 (e)

Fig. 5 SEM images of blank slide glass (a) and coated slide glass (b~d); AFM image of coated slide glass (e)

由图 5a 可以看出, 空白载玻片表面光滑整洁。由图 5b~d 可以发现, 涂层载玻片表面出现许多明显凸起, 这是由镶嵌在涂层中的 TA-CNTs 及树枝状纳米 SiO₂ 和 TEOS 水解液固化后形成的一种微纳粗糙结构, 这种微纳粗糙结构有利于降低涂层的接触角。由图 5e 可知, 涂层的表面粗糙度 (R_a) 为 32.6 nm。

进一步对涂层凸起部分进行 EDS 能谱测试, 结果如图 6 所示。



a—EDS 分层图像; b—EDS 元素分析

图 6 涂层的 EDS 谱图

Fig. 6 EDS images of coating

从图 6a 可以看出, 凸起部分主要是 C 元素, 说明涂层中凸起部分是 TA-CNTs。由图 6b 可知, 涂层主要由 C、O、Si 3 种元素组成, 质量分数分别为 37.70%、34.30% 和 28.00%, 其中, C 元素质量分数最高, 进一步证实涂层中凸起是由 TA-CNTs 和 SiO₂ 组成。

2.3 涂层润湿性影响因素分析

涂层表面润湿性主要取决于表面粗糙度和化学性质, 通常采用接触角来表征涂层的润湿性^[27], 根据 WENZEL 理论^[28], 微纳粗糙结构可以使亲水表面更加亲水。图 7 为含有 R6111A 铁红的水滴落在空白载玻片和涂层载玻片上的状态照片。由图 7 可知, 水滴落在空白载玻片上时呈半球状, 接触角为 36.2°, 这是由于玻璃表面本身含有的亲水基团 (—

OH) 具有亲水性; 而水滴落在涂层载玻片上时完全展开成一层水膜, 接触角降至 2.5°。这是由于 TA-CNTs 表面存在许多亲水基团及形成的微纳粗糙结构使涂层亲水性远强于空白载玻片。

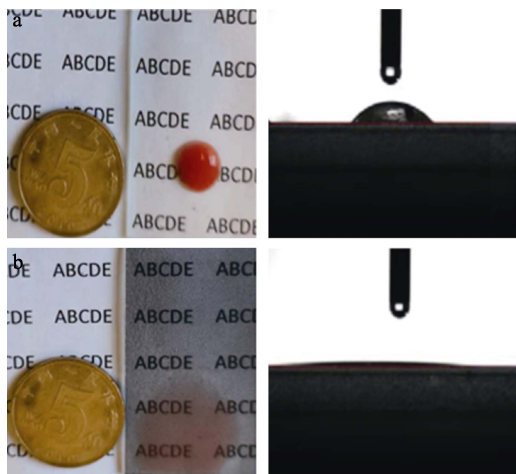


图 7 水滴落在空白载玻片 (a) 和涂层载玻片 (b) 上的状态照片

Fig. 7 Photos of state diagram of water drops on blank slide glass (a) and coated slide glass (b)

为探究亲水基团含量与微纳粗糙结构对涂层亲水性的影响, 按照 1.2.2 节实验方法, 分别控制 TA-CNTs 和 TEOS 水解液的质量来观察涂层接触角的变化, 结果见图 8。

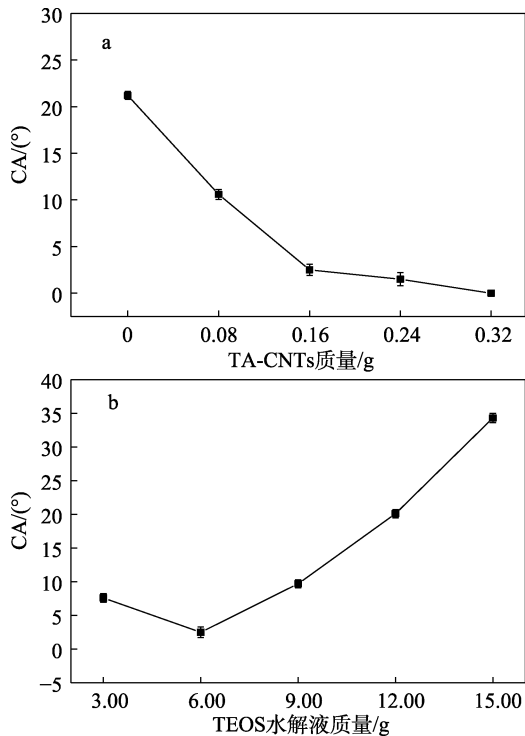


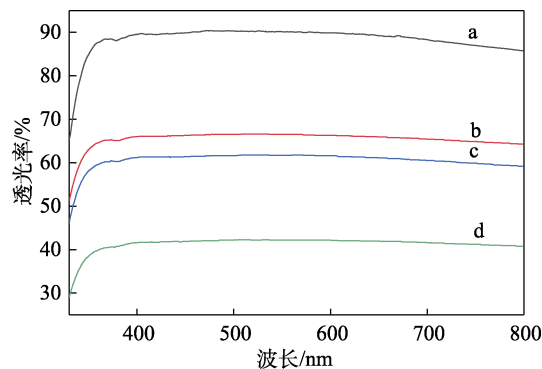
图 8 TA-CNTs (a) 和 TEOS 水解液质量对涂层接触角的影响

Fig. 8 Effects of TA-CNTs (a) and TEOS hydrolysis mass on contact angle of coating

由图 8a 可知, 随着 TA-CNTs 质量的增加, 涂层的接触角逐渐减小。这是因为, TA-CNTs 的加入使涂层中的亲水基团增多, 亲水性增强, 但 TA-CNTs 的加入会对涂层的透光率有影响, 所以选取 TA-CNTs 的质量为 0.16 g。由图 8b 可知, 随着 TEOS 水解液质量的增加, 涂层接触角先减小后增大, 当 TEOS 水解液质量为 6.00 g 时, 涂层接触角最小, 为 2.5°。这是因为, TEOS 水解液和涂层中的树枝状纳米 SiO₂、TA-CNTs 相互交联成膜, 同时水解生成的微小颗粒有利于涂层构造粗糙结构, 从而提高了亲水性。但当 TEOS 水解液质量过多时, 水解产物会覆盖涂层中的微纳粗糙结构, 使涂层接触角增大。

2.4 TA-CNTs 对涂层透光率的影响

高透光率的玻璃幕墙会给使用者造成许多困扰, 并不实用, 通过调节涂层中 TA-CNTs 质量可以使空白载玻片达到和镀膜玻璃一样降低透光率的效果, 其中, 由 TA-CNTs 质量分别为 0、0.08、0.16、0.24 g 制得的涂层载玻片对应的单位面积内涂层中 TA-CNTs 质量分别为 0、1.0×10⁻³、2.0×10⁻³、3.0×10⁻³ g/cm², 对应的涂层载玻片的透光率曲线如图 9 所示。



a—0 g/cm²; b—1.0×10⁻³ g/cm²; c—2.0×10⁻³ g/cm²; d—3.0×10⁻³ g/cm²
图 9 单位面积内涂层中 TA-CNTs 质量对涂层透光率的影响

Fig. 9 Effect of mass of TA-CNTs in coating per unit area on light transmittance of coating

由图 9 可知, 当涂层中没有 TA-CNTs 时, 其透光率可以达到 88%左右, 具有良好的透光性; 当单位面积涂层中 TA-CNTs 质量达到 1.0×10⁻³ g/cm² 时, 涂层透光率出现了明显下降, 说明 TA-CNTs 具有良好的吸光性, 可以大幅减少玻璃的透光率, 进而减少光污染; 当单位面积涂层中 TA-CNTs 质量达到 2.0×10⁻³ g/cm² 时, 涂层的透光率降至 60%, 此时涂层在保持一定透明度的同时具有隐私性; 而当单位面积涂层中 TA-CNTs 质量达到 3.0×10⁻³ g/cm² 时, 涂层的透光率低至 41%, 这可能是由于单位面积涂层中 TA-CNTs 的质量过高导致出现团聚, 使透光率大幅下降, 应该尽可能避免这种情况发生。

2.5 涂层的防雾性能

气温或环境的变化容易导致透明材料表面凝结起雾,能见度下降^[29],影响使用效果。图 10 是空白载玻片和涂层载玻片的防雾性能测试。

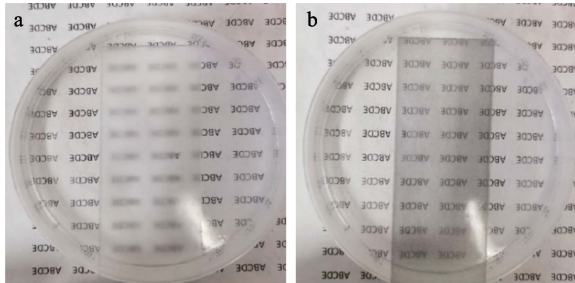


图 10 空白载玻片 (a) 和涂层载玻片 (b) 的防雾性能照片

Fig. 10 Antifog test of blank slide glass (a) and coated slide glass (b)

由图 10 可知,涂层载玻片具有良好的防雾性。在水蒸气环境下,空白载玻片上出现明显水雾,已无法看清背后字母;而涂层载玻片仍能够识别背后的字母。这是因为,雾气会以小水珠的形式依附在空白载玻片基底上,使入射光线发生严重折射,影响视线,而涂层载玻片因其表面超亲水性可以使凝结的小水珠铺展成水膜,减少光线折射带来的影响,从而实现防雾。

2.6 涂层的自清洁性能

具有自清洁效果的涂层载玻片能很好地解决玻璃幕墙难清洗的问题。按照 1.3.6 节实验方法,对涂层载玻片的自清洁效果进行了测试,结果如图 11 所示。

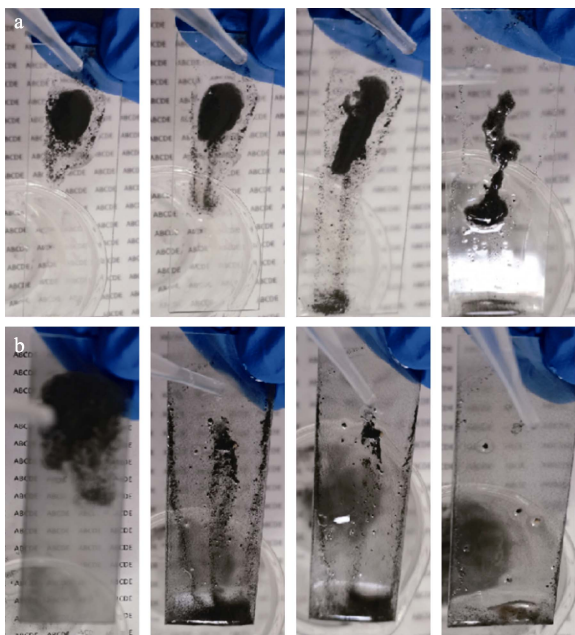


图 11 空白载玻片 (a) 和涂层载玻片 (b) 的自清洁测试
Fig. 11 Self cleaning test of blank slide glass (a) and coated slide glass (b)

由图 11 可知,当水滴滴在空白载玻片上时,因污染物与基底之间的黏附作用无法带走全部的污染物;而当水滴滴在涂层载玻片上时,该表面对水的高亲和性使水滴迅速展开成一层水膜并渗透到涂层载玻片与污染物之间,减弱了两者间的黏附力,从而在水滴下滑的过程中能够更轻松地把污染物带走,实现自清洁。

2.7 涂层的耐磨性

涂层的耐磨性对于实际应用具有重要影响^[30],图 12 为摩擦次数对涂层接触角的影响。

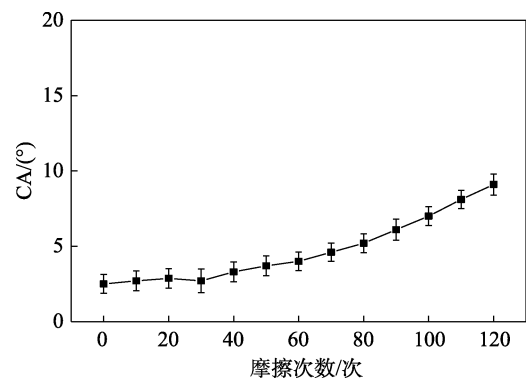


图 12 摩擦次数对涂层接触角的影响
Fig. 12 Effect of friction times on contact angle of coating

由图 12 可知,摩擦前 40 次时,涂层接触角变化不大,继续摩擦时,接触角开始明显上升,但直到 120 次时,涂层仍能保持超亲水性,说明涂层具有一定的耐磨性,这可能是由于 TEOS 酸性水解液中的硅羟基和 SiO₂ 表面的硅羟基、TA 表面的酚羟基等活基团之间发生交联反应形成网状结构,增加了各成分之间的交联程度,因此提高了涂层的耐磨性。

3 结论

经芬顿法氧化和 TA 修饰制得的 TA-CNTs 具有良好的分散性,然后将其与树枝状纳米 SiO₂ 溶胶、TEOS 水解液混合均匀,通过低成本的喷涂工艺将其喷涂到载玻片上,制得了 TA-CNTs/SiO₂ 复合涂层。当 TEOS 质量为 6.00 g、TA-CNTs 质量为 0.16 g 时制备的涂层综合效果最好,接触角为 2.5°,透光率为 60%,其超亲水性使涂层具有较好的防雾和自清洁功能,在有效降低透光率的同时保证一定的透明度。且涂层承受 120 次摩擦后仍能保持超亲水,具有一定的耐磨性。TA-CNTs/SiO₂ 黑色透明超亲水涂层对设备要求低、工艺简单,能以低成本的方式大规模制备出适合于玻璃幕墙的涂层玻璃。

参考文献:

[1] ZHANG G S, CAI Z L, CHEN Z R, *et al.* Optimization of energy saving measures for glass curtain wall of super high rise buildings in

- Guangdong[J]. *Science Discovery*, 2022, 10(4): 114-121.
- [2] CHE X C, WU Z H, DONG G B, *et al.* Properties of all-thin-film glass/ITO/WO₃:H/Ta₂O₅/NiO₂/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 662: 6-12.
- [3] HAN L, LI H N, YAO F, *et al.* Transparent heat insulation coatings with highselective shielding ability designed with novel superstructures of copper sulfide nanoplates[J]. *J Mater Sci*, 2019, 54: 302-312.
- [4] LI H P, LIU Y L, WU C J, *et al.* Design method of green ecological building considering light environmental pollution[J]. *Ekoloji*, 2019, 108: 1301-1306.
- [5] JEONGMIN K, SEOKJEA S, YONGSEONG K. A basic study on anti-reflection coating PV technology for reducing reflected sunlight on the building skin[J]. *Asia-Pacific Journal of Convergent Research Interchange*, 2019, 5(2): 23-30.
- [6] NURAJR N, ASMATULU R, COHEN R E, *et al.* Durable anti-fog films from layer-by-layer molecularly blended hydrophilic polysaccharides[J]. *Langmuir*, 2011, 27(2): 782-791.
- [7] YE L Q, ZHANG S M, WANG Q, *et al.* Mechanically stable single-layer mesoporous silica antireflective coating on solar glass[J]. *RSC Adv*, 2014, 67: 35818-35822.
- [8] GAO Y N (高亚男), LIU J C (刘俊成), DONG B P (董北平). Research progress on adhesion mechanism and self-cleaning of dust on glass surface[J]. *Shandong Ceramics (山东陶瓷)*, 2020, 43(2): 3-8.
- [9] XIAN C J (咸才军), XING Y (邢颖). Application of nano functional coating technology in building energy conservation[J]. *Advanced Materials Industry (新材料产业)*, 2012, (4): 35-41.
- [10] CHENNA R B, THIJS J H V, YANG Y X, *et al.* Recovery of cerium from glass polishing waste: A critical review[J]. *Metals*, 2018, 8: 801.
- [11] AFONSO R G, MARKSSUEL T M, MUJAHID A, *et al.* Effect of the addition and processing of glass polishing waste on the durability of geopolymeric mortars[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2021, 15: e00662.
- [12] SIRENA L, BRUCE A R, ABIGAIL W A, *et al.* The influence of artificial light at night and polarized light on bird-building collisions[J]. *Biological Conservation*, 2020, 241: 108358.
- [13] LI X T (李雪婷), LIU B Y (刘步云), JIN J (金杰). The harm and prevention of light pollution of glass curtain wall[J]. *Cleaning World (清洗世界)*, 2022, 38(3): 92-94.
- [14] SU F R (苏峰荣). On-line light blue low reflection sunlight control coating glass preparation process[J]. *The World of Building Materials (建材世界)*, 2022, 43(6): 94-96.
- [15] KONG J (孔晶), YUAN J M (袁菊懋), YU M Y (余明远), *et al.* Preparation and properties of antireflection coating on sapphire glass[J]. *Electroplating & Finishing | Electroplating Finish*, 2021, 40(1): 30-34.
- [16] ZAMBRANO D F, VILLARROEL R, ESPINOZA-GONZ A, *et al.* Mechanical and microstructural properties of broadband anti-reflective TiO₂/SiO₂ coatings for photovoltaic applications fabricated by magnetron sputtering[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2021, 220: 1-24.
- [17] BAO S Q (鲍思权), JIANG H (姜宏), ZHAO H F (赵会峰), *et al.* Preparation of reflective infrared and self-cleaning multifunctional coated glass[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(11): 3628-3632.
- [18] CAI A J (蔡安江), YAN X R (闫雪蕊), YE X D (叶向东). Preparation and characterization of polyurethane-SiO₂ composite super-hydrophilic transparent coating with self-cleaning and anti-fog[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(1): 191-197.
- [19] RATHINAVEL S, PRIYADHARSHINI K, DHANANJAYA P. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2021, 268: 115095.
- [20] LIU B (刘兵), YANG K (杨凯), WANG Y F (汪岳峰). Study on visible light absorption characteristics of X-type carbon nanotubes[J]. *Optical Instruments (光学仪器)*, 2014, 36(6): 542-545.
- [21] HANAIE H, ASSADIM K, SAIDUR R. Highly efficient antireflective and self-cleaning coatings that incorporate carbon nanotubes (CNTs) into solar cells: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 59: 620-635.
- [22] CHEN B, LV X S, GUO F. Integrated CNTs/SiO₂ nano-additives on SBS polymeric superhydrophobic coatings for self-cleaning[J]. *Surface Engineering*, 2020, 36(6): 601-606.
- [23] YUAN R X, WU S Q, YU P, *et al.* Superamphiphobic and electroactive nanocomposite toward self-cleaning, antiwear, and anticorrosion coatings[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 12481-12493.
- [24] HU T T (户婷婷), WEI Q G (韦群桂), YANG D (杨丹), *et al.* Study on properties of tannic acid modified carbon nanotubes/XNBR thermal conductive composites[J]. *China Rubber Industry*, 2020, 67(4): 258-262.
- [25] XU S H (徐绍红), CHEN Y Y (陈月钰), MA G Y (马国扬), *et al.* Hydrophilic modification of multi walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Xinxiang University (新乡学院学报)*, 2017, 34(12): 31-34.
- [26] WANG L Y (王凌云), TAN K (谭侃), LUO J (罗静). Preparation of photosensitive carbon nanotubes modified by tannic acid and preparation of UV cured AESO composite films[J]. *Imaging Science and Photochemistry (影像科学与光化学)*, 2019, 37(3): 175-184.
- [27] XU L J (许里杰), LU Z Z (鲁演演), ZHOU J T (周建庭), *et al.* Preparation and properties of transparent superhydrophobic SiO₂/Silicone sealant composite coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(7): 1334-1339.
- [28] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle[J]. *Phys Chem*, 1949, 53: 1466-1467.
- [29] THOMPSON C S, FLEMING R A, ZOU M. Transparent self-cleaning and antifogging silica nanoparticle films[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 115: 108-113.
- [30] ZHENG S, LI C, FU Q. Development of stable super-hydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications[J]. *Materials & Design*, 2016, 93: 261-270.

(上接第 2586 页)

- [56] XIA H (夏虹), PENG M M (彭茂民), LIU L (刘丽). Preparation of magnetic chitosan/ZnS: Fe composite nanoparticles and its photocatalytic degradation of malachite green[J]. *Luminescence (发光学报)*, 2019, 40(8): 993-1000.
- [57] SUN L, ZHANG L D, LIANG C H. Chitosan modified Fe⁰ nanowires in porous anodic alumina and their application for the removal of hexavalent chromium from water[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(16): 5877-5800.
- [58] WANG X Y, ZHANG B B, MA J, *et al.* Chitosan modifying nanoscale zero valent iron for tetracycline removal from aqueous solutions: proposed pathway[J]. *Environmental Engineering Science*, 2019, 36(3): 1-10.
- [59] DIVYA C H, JAYA D, NALINI S S. Novel chitosan/PVA/zerovalent iron biopolymeric nanofibers with enhanced arsenic removal applications[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(15): 9430-9442.
- [60] LIU T Y, YANG X, WANG Z L, *et al.* Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers[J]. *Water Research*, 2013, 47(17): 6691-6700.