

埃洛石-TiO₂ 气凝胶/有机硅树脂功能涂层的制备及性能

蒋成凤¹ 刘洪丽^{1*} 李 慧²

(1.天津城建大学材料科学与工程学院,天津 300384;

2.天津市京建建筑防水工程有限公司,天津 300400)

摘 要 以低表面能的有机硅树脂为成膜基材,埃洛石/TiO₂ (HNTs/TiO₂)复合气凝胶为填料,采用喷涂工艺制备 HNTs-TiO₂ 气凝胶/有机硅树脂功能涂层。通过扫描电镜(SEM)和水接触角仪(WAC)对涂层的微观形貌和疏水效果进行表征,以甲醛溶液模拟污染物,对涂层的光催化进行研究。结果表明:当有机硅树脂和 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶质量比为 100:3时,接触角(CA)达到了 156°,滚动角(SA)为 3°,具有良好的超疏水性;当有机硅树脂和 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶质量比为 100:3时,30min 内对甲醛的降解率达到 55%。

关键词 埃洛石/TiO₂ 复合气凝胶,有机硅树脂,超疏水,光催化

Preparation and property of HNTS-TiO₂ aerogel/silicone resin functional coating

Jang Chengfeng¹ Li Hongli¹ Li Hui²

(1.School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384;

2.Tianjin Jingjian Building And Waterproof Engineering Co., Ltd., Tianjin 300400)

Abstract The low surface energy silicone resin was used as the film-forming substrate, and the HNTs/TiO₂ composite aerogel was used as the filler. The HNTs-TiO₂ aerogel/silicone resin functional coating was prepared by spraying process. The microscopic morphology and hydrophobic effect of the coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and water contactometry (WAC). The photocatalysis of the coating was studied by simulating the pollutants with formaldehyde solution. The results showed that when the mass ratio of silicone resin to HNTs-TiO₂ composite aerogel was 100:3, the contact angle (CA) reached 156°, the rolling angle (SA) was 3°, and it had good super-hydrophobicity. When the mass ratio of silicone resin to HNTs-TiO₂ composite aerogel was 100:3, the degradation rate of formaldehyde reached 55% within 30min.

Key words HNTs/TiO₂ composite aerogel, silicone resin, super-hydrophobicity, photocatalysis

近年来,由于具有自清洁、防污等优异性能的超疏水涂层受到了广泛关注。用于制备超疏水涂层的原料种类繁多,如 Kim 等^[1]以聚四氟乙烯为基材采用化学沉积法制备超疏水透明涂层;Gao 等^[2]以环氧树脂为基材制备用于油水分离的超疏水滤纸等。有机硅树脂以环保、高强度、耐高温、耐氧化和抗辐射等特性而著称^[3],基于这种特性,将有机硅树脂用于建筑涂层中,不仅环保而且耐用。运用有机硅树脂这种潜力材料,作为低表面能材料来制备超疏水

涂层。

TiO₂ 纳米材料以优异的电气、光学和光催化性能,取得了广泛的应用如染料敏化太阳能电池^[4]、水分离、高折射光学,氧化半导体,氧传感器,有机物降解^[5]。TiO₂ 材料最有吸引力的应用之一是作为用于去除有害有机物质的光催化剂,由于其在紫外光(UV)下的强氧化和还原能力辐射,在防污和环境方面的应用得到重视。TiO₂ 气凝胶具有高孔隙率、高比表面积等优点,可使 TiO₂ 的功能性得到更充

基金项目:天津市北辰区科技创新专项项目(KJ CX-SJZ-CXY-2017-006)

作者简介:蒋成凤(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向绿色化学建材。

联系人:刘洪丽(1971-),女,博士,教授,硕士研究生导师,主要研究方向绿色化学建材。

分的利用。近年来,在光伏电池和表面玻璃等领域需要材料既具有光催化又具有超疏水性能,人们对此开始了广泛的研究^[6-8]。

本研究采用喷涂工艺,以有机硅树脂为基材,埃洛石/TiO₂(HNTs/TiO₂)复合气凝胶为填料,制备具有超疏水和光催化性能的功能涂层,考察不同复合气凝胶添加量对涂层疏水性能和甲醛降解率的影响。

1 实验部分

1.1 原料

埃洛石(HNTs),产地湖北宜昌;钛酸四丁酯(TBT)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),天津科威化学试剂有限公司;冰乙酸、甲基三乙氧基硅烷(MTES,分析纯)、无水乙醇(EtOH,分析纯)、氨水(分析纯),天津市百奥泰科技发展有限公司;异辛基三乙氧基硅烷(IBTES,分析纯),天津金海华兴科技发展有限公司;去离子水(分析纯),自制。

1.2 实验方法

1.2.1 HNTs-TiO₂复合气凝胶的制备

将一定比例的钛酸四丁酯、无水乙醇、冰乙酸溶液混合均匀倒入三口瓶中,室温下磁力搅拌30min,随即加入一定质量经IBTES改性后HNTs,记为i-HNTs,其与DMF的混合液继续搅拌30min。最后加入少量的水和乙醇的混合液,约30min后形成湿凝胶。所得湿凝胶经老化、溶液置换和超临界乙醇干燥即获得HNTs-TiO₂复合气凝胶。

1.2.2 有机硅树脂的制备

分别称取1.5g IBTES、1.2g MTES和18g EtOH于三口烧瓶中,在室温水浴条件下,磁力搅拌40min,使之充分混合,然后加入1.6g去离子水,继续搅拌15min后,随即缓慢滴加2mL氨水,将温度调至55℃,水浴加热24h并持续搅拌,取出混合溶液,制得有机硅树脂,保存备用。

1.2.3 HNTs-TiO₂复合气凝胶/有机硅树脂超疏水涂层的制备

将备用的有机硅树脂、HNTs-TiO₂复合气凝胶按质量比分别为100:1、100:2、100:3和100:4置于烧杯中,用玻璃棒搅拌,超声60min。将玻璃片在酒精中反复清洗干燥,采用提拉法将玻璃片竖直插入混合液中,静置30s,然后拔出,重复5次,将玻璃片放在室温下干燥15min,再重复提拉,再放入220℃干燥箱中干燥60min,最后制得HNTs-TiO₂

气凝胶/有机硅树脂涂层。在玻璃片上只喷涂一层有机硅树脂,其他操作一样制得有机硅树脂涂层作为对照实验。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800型,日本日立株式会社)观察涂层的微观形貌;采用光学接触角测量仪(JC2000DF型,上海中晨数字技术设备有限公司)对样品的接触角(CA)和滚动角(SA)进行测定;在1m²玻璃样板上刮取2~3mm厚的样品,放置于1m³的甲醛净化实验舱内进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图1为纯TiO₂气凝胶和HNTs-TiO₂复合气凝胶的SEM图。由图可见,纯TiO₂气凝胶具有无序多孔的三维网状“珍珠链”结构,孔径一般小于100nm,是典型的纳米多孔材料;由图还可见,i-HNTs均匀分布在连续的TiO₂气凝胶网络中,形成双网络三维双网络多孔结构,有效地改善了复合气凝胶的机械性能^[9]。

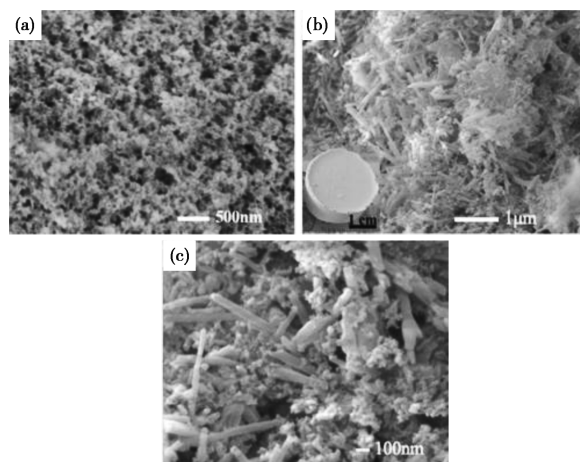


图1 纯TiO₂气凝胶(a)和HNTs-TiO₂复合气凝胶(b—c,图c为高分辨下)的SEM图

2.2 HNTs-TiO₂复合气凝胶含量对涂层微观形貌的影响

HNTs-TiO₂复合气凝胶含量对涂层微观形貌的影响见图2。由图可见,纯有机硅树脂表面没有任何凸起和空隙,表面平坦;当M(有机硅树脂):M(复合气凝胶)=100:1时,涂层表面有少量的气凝胶粒子,表面粗糙度有所增大;随着复合气凝胶所占质量比的提高,当M(有机硅树脂):M(复合气凝胶)=100:2时,涂层表面气凝胶粒子增多且粗糙度

增大。当 $M(\text{有机硅树脂}):M(\text{复合气凝胶})=100:3$ 时,气凝胶粒子均匀分布在涂层表面行成了很多纳米级针状小凸起的微纳粗糙结构。当 $M(\text{有机硅树脂}):M(\text{复合气凝胶})=100:4$ 时,涂层表面的气凝胶粒子相对较致密。

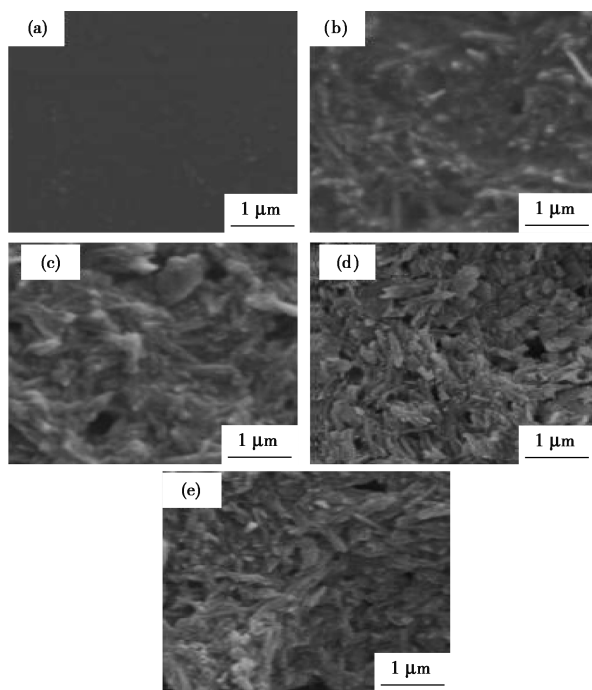


图 2 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量对涂层微观形貌的影响

[(a)100:0;(b)100:1;(c)100:2;(d)100:3;(e)100:4]

2.3 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量对涂层接触角和滚动角的影响

HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量对涂层接触角和滚动角的影响见图 3。由图可见,纯有机硅树脂涂层的水静态接触角为 85°,当 $M(\text{有机硅树脂}):M(\text{复合气凝胶})=100:1$ 和 $100:2$ 时,相应的水静态接触角均小于 114°;随着 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶占比的增大,HNTs-TiO₂ 复合气凝胶/有机硅树脂涂层的水静态接触角也逐渐增大。当 $M(\text{有机硅树脂}):M(\text{复合气凝胶})=100:3$ 时,HNTs-TiO₂ 复合气凝胶/有机硅树脂涂层的接触角=156°,滚动角=3°,在静态和动态上都具备了超疏水性,结合 SEM 图发现涂层表面有大量的微米级凸起形成涂层表面的微纳结构,这时水珠与空气的接触面积占整个接触面也比较大,并且测量其静态接触角达到 156°,完全符合 Cassie 方程^[10-11],涂层表面具有超疏水性;但当 $M(\text{有机硅树脂}):M(\text{复合气凝胶})=100:4$ 时,涂层表面接触角有所下降,主要是因为复合气凝

胶过量添加,涂层表面的气凝胶粒子分布过于致密导致的。

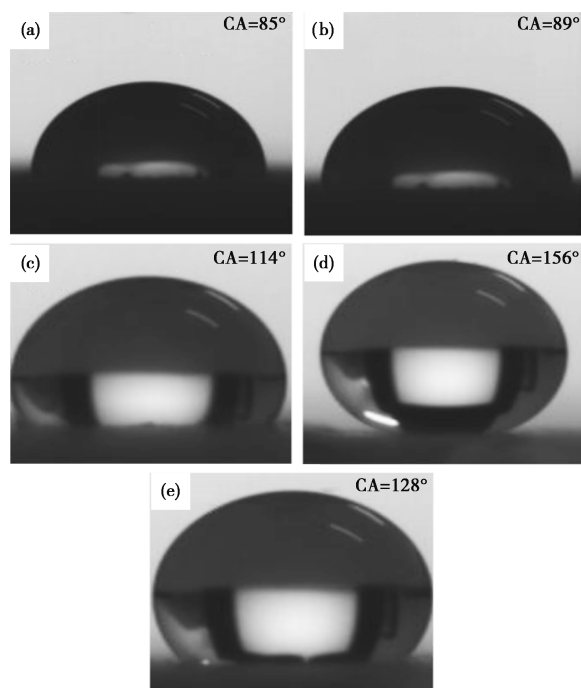


图 3 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量对涂层接触角和滚动角的影响

[(a)100:0;(b)100:1;(c)100:2;(d)100:3;(e)100:4]

2.4 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量对甲醛降解性能的影响

HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量对甲醛降解性能的影响见图 4。由图可见,在日光灯照射下,负载 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶的涂层对甲醛的吸收降解较明显,且在 30min 内降解速率最快,随着时间的延长降解速率逐渐降低。这是由于日光灯可以产生微量的紫外线辐射,使得涂层表面的 TiO₂ 产生大量的羟基自由基进而对被吸附的甲醛进行降解。纯有机硅树脂涂层,在光照条件下 30min 内甲醛也有一定地降解可能是因为甲醛的自然衰减造成的,随着 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量的增加,5 个样品(100:0、100:1、100:2、100:3 和 100:4)在 30min 内甲醛浓度逐渐降低为 1.51mg/m³、1.41mg/m³、1.34mg/m³、1.03mg/m³ 和 0.92mg/m³,其对甲醛的降解率分别为 0.63%、11%、29%、55% 和 58%。当 $M(\text{有机硅树脂}):M(\text{复合气凝胶})=100:1$ 时,相对于纯有机硅树脂涂层,其对甲醛的降解率并未显著增大,结合其 SEM 结果,可能是由于 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量较少,其纳米颗粒大部分被有机硅树脂包裹而阻碍了与甲醛之间的接触。随着

HNTs-TiO₂ 复合气凝胶比例的增大其裸露在外的 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶越来越多,因此对甲醛的降解率也逐渐增大。

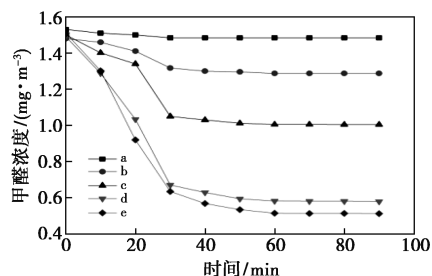


图4 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶含量对甲醛降解性能的影响

(a:100:0;b:100:1;c:100:2;d:100:3;e:100:4)

3 结论

采用 IBTES 改性 HNTs, 然后以 i-HNTs 为原料制备 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶。以 MTES 和 IBTES 经过水解缩聚后制得的有机硅树脂作为低表面能基体材料, 利用 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶来构造表面粗糙度, 采用喷涂工艺制备 HNTs-TiO₂ 气凝胶/有机硅树脂超疏水涂层, 结果发现, 当 M(有机硅树脂):M(复合气凝胶)=100:3 时, 制备的涂层同时具有超疏水所必须的低表面能材料和粗糙结构, 静态上表现出超疏水性, 即接触角达到 156°, 动态上也表现出超疏水性, 即滚动角达到 3°。在日光灯照射下, 负载 HNTs-TiO₂ 复合气凝胶的有机硅树脂涂层对甲醛具有明显的降解作用。

参考文献

[1] Kim H M, Sohn S, Ahn J S. Transparent and super-hydrophobic properties of PTFE films coated on glass substrate using

RF-magnetron sputtering and Cat-CVD methods[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228(8): S389-S392.

[2] Gao Z, Zhai X, Liu F, et al. Fabrication of TiO₂/EP super-hydrophobic thin film on filter paper surface[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 128: 24-31.

[3] 吴宏博, 丁新静, 于敬晖, 等. 有机硅树脂的种类、性能及应用[J]. 纤维复合材料, 2006, 23(2): 55-59.

[4] Afroz M, Dehghani H, Khalili S S, et al. Effects of cobalt ion doped in the ZnS passivation layer on the TiO₂ photoanode in dye sensitized solar cells based on different counter electrodes [J]. Synthetic Metals, 2017, 226: 164-170.

[5] Zouzelka R, Kusumawati Y, Remzova M, et al. Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube-TiO₂ composite layers for pollutant degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 52-59.

[6] Sung S J, Gil E K, Lee S J, et al. Systematic control of nanostructured interfaces of planar Sb₂S₃ solar cells by simple spin-coating process and its effect on photovoltaic properties [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2017, 56 (25): 196-202.

[7] Faustini M, Nicole L, Boissière C, et al. Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(15): 4406-4413.

[8] Wan J J, Rahman H A, Shaari S, et al. Performance degradation of photovoltaic power system: review on mitigation methods[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 876-891.

[9] 刘洪丽, 何翔, 李洪彦, 等. HNTs/SiO₂ 复合气凝胶制备及其性能研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(11): 2277-2282.

[10] Cassie A B D. Wettability of porous surfaces[J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40(1): 546-551.

[11] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8): 988.

收稿日期: 2018-09-04

(上接第 75 页)

[15] Zhao C, Luo H, Chen F, et al. A novel composite of TiO₂ nanotubes with remarkably high efficiency for hydrogen production in solar-driven water splitting[J]. Energy Environment Science, 2014, 7: 1700-1707.

[16] Shanmugam S, Gabashvili A, Jacob D S, et al. Synthesis and characterization of TiO₂@C core-shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(9): 2275-2282.

[17] Zhang D, Xie F, Lin P, et al. Al-TiO₂ composite-modified single-layer graphene as an efficient transparent cathode for or-

ganic solar cells[J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1740-1747.

[18] Low J, Jiang C, Cheng B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts[J]. Small Methods, 2017, 1(5): 1700080.

[19] Wang X, Ni Q, Zeng D. BiOCl/TiO₂ heterojunction network with high energy facet exposed for highly efficient photocatalytic degradation of benzene [J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 590-598.

[20] Bai X, Wang L, Wang Y, et al. Enhanced oxidation ability of g-C₃N₄ photocatalyst via C₆₀ modification[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152-153: 262-270.

收稿日期: 2018-08-15

修稿日期: 2019-10-03