

超疏水涂层应用研究进展

丁晓杰¹, 梁秋鸿², 陈杜刚^{*1}

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;

2. 江西晨光新材料股份有限公司, 江西 九江 332500)

摘要:超疏水涂层, 即水的接触角(WCA) $>150^\circ$, 并且滑动角(SA) 或者是接触角滞后(CAH) $<10^\circ$ 的固体表面, 凭借其独特的浸润性有望在航空航天、海洋工程、电子工程和新能源等先进工业领域实现规模化应用。然而, 其高度依赖的低表面自由能和微纳米级粗糙结构极易受到机械磨损, 且难以耐受强紫外线辐射和化学腐蚀等环境因素的考验, 导致其耐久性成为制约工业化应用的瓶颈。针对这一问题, 重点关注有潜力大规模应用的喷涂法制备超疏水涂层, 从超疏水的理论基础出发, 详细介绍了涂层在防污与自清洁、防冰与除冰、油水分离、防雾和防腐等领域的应用现状, 随后, 聚焦于提升超疏水涂层耐用性这一关键问题, 从赋予材料自修复能力、构建多层次微纳米结构、引入保护性结构、增强树脂交联密度以及添加层状或刚性材料等 5 个角度, 系统总结和归纳了近年来本领域的研究进展。最后, 还对超疏水涂层商业化进程的阻碍和未来的研究方向分别进行了分析和展望。旨在为超疏水涂层技术的进一步发展和最终工业化应用提供参考。

关键词:超疏水; 机械强度; 耐久性; 自修复; 微纳结构

中图分类号: O647.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)05-0009-12

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0056

Research Progress in Applications of Superhydrophobic Coatings DING Xiao-jie¹, LIANG Qiu-hong², CHEN Du-gang^{*1}

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Jiangxi Chenguang New Material Co., Ltd., Jiujiang 332500, China)

Abstract: Superhydrophobic coatings characterized by a water contact angle (WCA) $>150^\circ$ and a sliding angle (SA) or contact angle hysteresis (CAH) $<10^\circ$, hold promise for large-scale applications in advanced industrial fields such as aerospace, marine engineering, electronic engineering, and new energy due to their unique wettability. However, their strong reliance on low surface free energy and micro-nano scale roughness makes them highly susceptible to mechanical wear and difficult to withstand environmental factors such as strong ultraviolet radiation and chemical corrosion, leading to durability issues. Addressing this problem, this review focuses on the potential of spray methods for large-scale production of superhydrophobic coatings. Starting from the theoretical basis of superhydrophobicity, it detailed the current applications of these coatings in areas such as anti-fouling and self-cleaning, anti-icing and de-icing, oil-water separation, anti-fogging, and corrosion prevention. Subsequently, concentrating on the critical issue of enhancing the durability of superhydrophobic coatings, it systematically summarized and categorized recent research progress in the field from five perspectives, including endowing materials with self-healing capabilities, constructing multi-level hierarchical micro-nano structures, introducing protective structures, enhancing cross-linking density, and adding layered or rigid materials. Additionally, it analyzed and forecast the obstacles to the commercialization of superhydrophobic coatings and future research directions. This review aims to provide a reference for the further development and eventual industrial application of superhydrophobic coating technology.

Key words: superhydrophobicity; mechanical strength; durability; self-healing; micro-nano scale

随着现代工业的快速发展, 材料表面功能化技术在各领域的战略价值日益凸显。在航空航天领域, 飞行器表面防冰除冰技术直接关乎着飞行安全; 在海洋工程领域, 船舶防污涂层可显著降低维护成本并提升航行效率; 在电子设备领域, 防水防污涂层能有效延长设备使用寿命; 在新能源领域, 防冰涂层可降低风力发电维护成本, 而自清洁

涂层则能提升太阳能光伏面板的发电效率。然

收稿日期: 2025-03-20; 修回日期: 2025-03-26

基金项目: 湖北省中央引导地方科技发展专项项目 (2024EIA057)

作者简介: 丁晓杰(2000-), 男, 山东青岛人, 硕士生, 主要研究方向为硅基超疏水材料。

通讯作者: 陈杜刚, E-mail: dg.chen@163.com。

而,传统涂层技术很难满足这些特殊需求。在此背景下,超疏水涂层凭借其独特的表面浸润特性而备受瞩目,其对水的强烈排斥作用在上述领域展现出广阔的应用前景。

超疏水表面是指水的接触角(WCA) $>150^\circ$, 并且滑动角(SA)或者是接触角滞后(CAH) $<10^\circ$ 的固体表面^[1]。自然界中,许多生物表面展现出天然的超疏水特性,其中“出淤泥而不染”的荷叶和能持久保持水分的玫瑰花瓣尤为典型。研究表明,荷叶表面的超疏水特性源于其表面双层级粗糙度,即微米级的突起和纳米级的凹凸,以及低表面能蜡质层覆盖的协同作用,具有较高的接触角,较低的滚动角,使得水滴在表面形成近乎完美的球形,能轻易地滚动并带走灰尘和污垢,从而表现出优异的自清洁性能。而玫瑰花瓣则与之不同,尽管水的接触角超过 150° ,但它对水却表现出了很高的粘附力,即使把花朵倒过来,上面的水珠也不会滚动或者掉落,这种差异是由于在其微米级乳突表面存在着纳米级的褶皱。受这些自然生物结构的启发,研究人员通过喷涂法^[2,3]、溶胶-凝胶法^[4,5]、静电纺丝法^[6,7]、模板法^[8]、电化学沉积^[9]等技术陆续开发出了各种各样的超疏水涂层。除了防污和自清洁^[10]之外,超疏水涂层还在防冰与除冰^[11]、油水分离^[12]、防雾^[13]、防腐^[14,15]等多个工业领域展现出巨大应用潜力。当前,实验室里可以轻易选用不同种类的材料,通过相匹配的工艺,精确调控固体表面性质,以满足各个尖端领域的应用需求,但是超疏水涂层在工业上的大规模应用仍面临诸多挑战。其中,耐久性不足是主要瓶颈,尤其是在机械磨损、紫外线辐射和化学腐蚀等恶劣环境下的稳定性较差,严重限制了其使用寿命。因此,通过优化材料体系和涂层的制备工艺提升其耐久性和稳定性,成为本领域亟待解决的关键问题。

本综述聚焦于如何提高超疏水涂层耐久性这一问题,系统梳理了近年来的相关研究(图1),首先简要介绍了超疏水现象的理论基础;其次详细阐述了具有巨大商业化潜力的喷涂法制备超疏水涂层的应用场景;然后重点分析了超疏水涂层在应用中面临的耐久性挑战,并深入探讨了具体解决方案;最后对本领域未来的研究方向进行了展望。需说明的是,本文重点关注喷涂法构筑的超疏水涂层及其应用,其它方法构建的超疏水表面可参考已发表的相关综述。

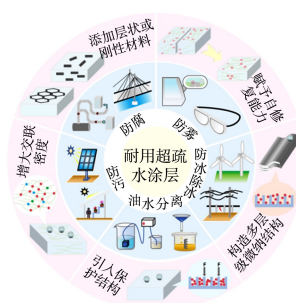


图1 超疏水涂层应用领域及耐久性提升方案

Fig.1 Applications and feasible solutions for enhancing durability of superhydrophobic coatings

1 超疏水理论模型及形成条件

Young's 方程是固体表面润湿性的理论基础^[16],如图2a所示,固体表面与液体润湿程度可以用接触角 θ 来表示(公式1)。在完全光滑的固体表面上,液滴的形状由固—液—气三相接触面的表面张力共同决定。

$$\cos\theta = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})/\gamma_l \quad (1)$$

式中, γ_{sg} 、 γ_{sl} 、 γ_l 分别为固-气、固-液、液-气两相的界面自由能。

接触角(θ)是判定固体表面润湿性的重要标准。当接触角 $<90^\circ$ 时,表面表现出亲水性;当接触角 $>90^\circ$ 时,表面具有疏水性;特别地,当接触角 $>150^\circ$ 时,表面表现出超疏水性。在固液性质不变的情况下,接触角是一个定值。然而,在实际应用中,完全光滑的表面并不存在,接触角不仅与固液性质(表面张力)有关,还受到表面粗糙程度的影响。基于 Young's 方程,Wenzel、Cassie 和 Baxter 分别针对不同粗糙程度的表面进行了修正^[17],进一步完善了表面润湿理论。

如图2b所示,Wenzel 在 Young's 方程的基础上提出了 Wenzel 模型,其基于两个假设:一是固体表面粗糙度对表面积没有影响;二是相对于液滴体积,固体表面的粗糙度可以忽略。该模型假设粗糙表面的空隙被液滴完全填满,因此液滴在 Wenzel 模型下的固体表面上无法滚动。

Cassie-Baxter 模型是 Wenzel 模型的进一步补充和扩展。Cassie 与 Baxter 在研究自然界中的超疏水表面后,提出了气穴模型。他们认为接触面不仅存在固相和液相接触界面,还存在气相和固相接触界面(图2b)。Cassie-Baxter 模型中的表面粗糙结构尺寸较小,甚至远小于液滴尺寸,疏水表面的凹槽中留有空气柱,液滴未完全填满凹槽,

于高效节能建筑、智能家居系统和汽车等领域。

Li 等^[35]使用钯纳米颗粒修饰碳纳米管(CNTs),制备出 Pd-CNTs,然后将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)、全氟辛基三乙氧基硅烷(POT)分散到溶剂中,喷涂于硅片表面后固化成膜,制备出导电超疏水涂层。PDMS 与 POT 降低涂层表面能,这些组分的加入可构建微纳米结构,使涂层具有超疏水性能,可降低传感器对使用环境湿度的敏感性。Pd-CNTs 不仅参与构建微纳米结构,其中的钯纳米颗粒还可感应氢气、碳纳米管具有导电性,检测到氢气时产生并传递电信号,可应用于氢气传感器中,同时,PDMS 与 POT 对传感器的影响很小,涂层的自清洁性又能除去传感器表面灰尘,可确保监测的准确性。

2.2 防冰与除冰

覆冰会对飞机、风力叶片、输电线路等的运行造成很大的影响,若对表面进行超疏水涂层处理,落在表面的冰晶会因自身重力或气流影响而迅速滑落,使得冰晶无法在表面成形、累积,从而避免事故发生。此外,不少研究人员将超疏水涂层与光热材料或相变材料相结合,还可赋予涂层主动除冰的能力^[36-39]。

Cheng 等^[40]以天然纤维素为原料,通过化学修饰合成了含有咪唑阳离子的疏水纤维素衍生物(CITf),并且将一维多壁碳纳米管(MWCNT)与二维还原氧化石墨烯(rGO)分散于其中,通过三者的协同作用,获得 3 组分纳米分散体,如图 3b 所示。由于分散体中不同形状和大小的各种纳米

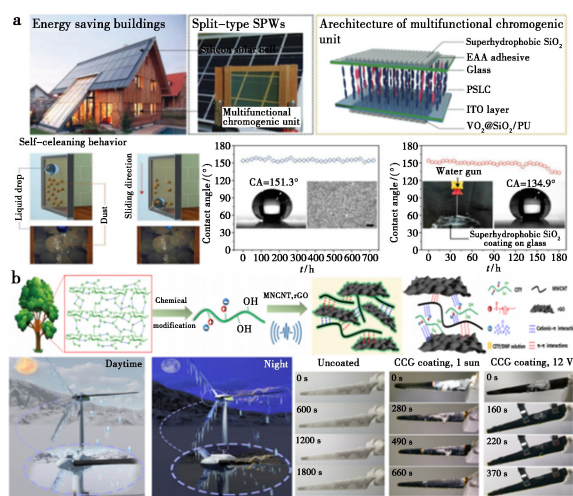
结构和 CITf 的粘合作用,通过简单的喷涂工艺就能从内到外自发形成具有自相似微纳米结构的超疏水涂层,使得涂层表现出卓越的机械稳定性。此外,由于 MWCNT 和 rGO 具有很强的光吸收性和高导电性,具有优异的光热和焦耳热性能,能同时提供被动防冰和主动除冰效果,可以实现风力发电机在阳光和低电压条件下的全天候防冰。

Guo 等^[41]使用十六烷基三甲氧基硅烷将多壁碳纳米管(MWCNTs)进行低表面能改性,之后与环氧树脂相结合,采用喷涂的方式制备了具有微纳米结构的涂层。水滴与涂层结合力较小,可实现防冰性能;并且涂层中的 MWCNTs 不仅具有光热性能还具有一定的电热性能,光照与通电都会使涂层产生一定的热量,达到除冰的目的。将涂层在风力涡轮机叶片表面进行防冰除冰模拟实验,结果表明,该涂层延迟结冰时间较长,除冰速度较快,白天可通过阳光除冰,夜晚或阴天可通电进行除冰,实现涂层全天候防冰除冰。

2.3 油水分离

水分离作为一项重要的环境治理技术,其传统分离机制主要依赖于重力驱动,利用水相和油相在表面润湿性上的本质差异实现分离。大多数超疏水表面是疏水和亲脂的,允许油性液体通过并阻止水相通过,从而实现高效的油水分离。随着工业含油废水排放量的增加和海上溢油事故的频发,开发高效的油水分离技术已成为当前环境工程领域亟待解决的关键问题^[42-44]。而许多传统的油水分离方法,如浮选、离心和过滤等,普遍存在工艺流程复杂、能耗高、分离效率有限等局限性。因此,可控润湿性新材料的开发对油水分离领域有着重要意义。

Gao 等^[45]通过电喷雾技术制备的聚偏氟乙烯(PVDF)/SiO₂复合微球,用于油水分离的超疏水涂层,如图 4a 所示。PVDF 因其低表面能和优异的化学稳定性被选为基体材料,而 SiO₂ 纳米颗粒则用于在 PVDF 微球表面构建微纳结构,形成了具有层次结构的微纳表面,从而增强涂层的超疏水性能。将复合微球喷涂在滤纸上,可以实现重力驱动的油水分离,且在多次循环使用后仍能保持较高的分离效率。进一步增加 PVDF 浓度,可制备出自支撑膜,该膜不仅具有高通量和高效率的油水分离能力,还能吸附多种油类,展现出良好的可回收性,可用于工业含油废水的处理以及废油回收。



a. 智能光伏窗户的应用; b. 风力涡轮机叶片防冰除冰

图 3 超疏水涂层在自清洁与防冰除冰中的应用^[34,40]

Fig.3 Applications of superhydrophobic coatings in self-cleaning and anti-icing/de-icing^[34,40]

Hu 等^[46]将氟化乙烯丙烯、聚偏氟乙烯、超细聚氨酯和疏水性 SiO_2 纳米颗粒混合喷涂在经过蚀刻的镍泡沫上,形成超疏水涂层。聚氨酯的加入增强了涂层与基底的结合力,提高了涂层的稳定性和耐久性。通过将涂层镍泡沫折叠成空心盒并结合外部泵,构建了连续油收集装置,实现了高效的油水分离。在连续 7 d 的油水分离模拟实验中,涂层仍保持较高的静态水接触角,表现出优异的耐久性。

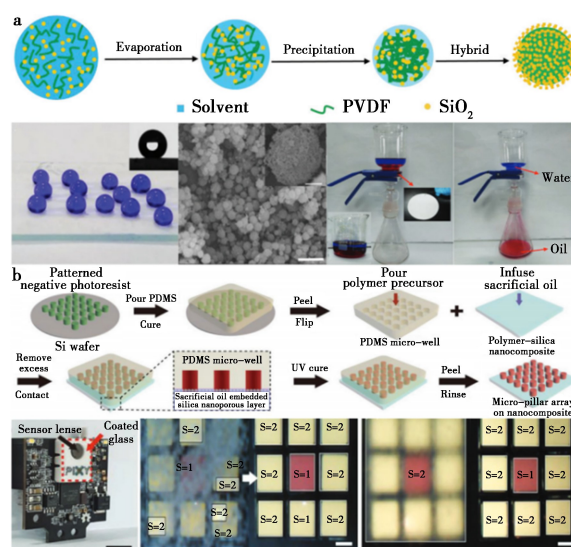
Li 等^[47]采用了聚乙烯基硅氧烷(PVS)聚合物和纳米氧化铝颗粒的混合涂层来处理棉织物。PVS 聚合物作为主要的涂层材料,提供了低表面能的基础,而纳米氧化铝颗粒则用于增加表面粗糙度。通过化学交联作用,PVS 和纳米氧化铝颗粒在棉纤维表面形成了均匀的涂层,这种涂层不仅提高了织物的疏水性,还显著增强了其机械性能和耐久性。经过 PVS 和纳米氧化铝处理的棉织物表现出优异的超疏水/超亲油性能,并且在多次洗涤和磨损后仍能保持稳定的疏水性能。这种织物在油水分离实验中表现出高达 99% 的分离效率,并且具有良好的自清洁能力。

2.4 防雾

通过在表面构建微纳分级结构,使水滴形成高接触角和低滚动角,从而促使表面凝结的水滴迅速滚落。这一特性可有效防止水滴在表面的附着和聚集,避免因雾滴对光的散射和反射而导致的视线模糊现象。在实际应用中,超疏水涂层的防雾特性已被广泛应用于多个重要领域。例如,在汽车挡风玻璃、眼镜片、太阳能电池板等光学器件表面,超疏水涂层可以有效防止雾气的形成,保持良好的透光性和视觉清晰度。此外,结合超疏水涂层的自清洁性能,可通过滚落的水滴带走表面灰尘,进一步提升防雾效果。

Yoon 等^[48]报道了一种新型的“湿式超疏水防雾涂层”,通过结合超疏水性和吸湿性,实现了防雾、抗反射和自清洁的多重功能,如图 4b 所示。底层由壳聚糖和羧甲基纤维素组成的聚合物-二氧化硅纳米复合材料,通过层层组装技术形成多层薄膜,作为亲水储库,能够吸收水分子并抑制反射。顶层则是由全氟聚醚构成的低表面能微柱阵列,通过两步光刻技术转移到底层上,形成超疏水表面,使水滴迅速滚落并带走污染物。这种设计不仅有效防止水滴在表面形成,避免光线散射,保持光学透明性,还通过水滴的滚动实现自清

洁。该涂层在 $-20 \sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的宽温度范围内保持约 90% 的透光率,还有优异的防雾性能和机械耐久性。



a.油水分离;b.玻璃防雾

图 4 超疏水涂层在油水分离和防雾的应用^[45,48]

Fig.4 Applications of superhydrophobic coatings in oil-water separation and anti-fog^[45,48]

2.5 防腐

耐腐蚀超疏水涂层通过低表面能化学组分与微纳复合结构的协同作用,构建了多重防护体系。其一,低表面能特性赋予涂层超疏水性能,显著降低腐蚀介质(如水、电解质)的浸润与附着;其二,微米-纳米级分级粗糙结构通过“荷叶效应”增强疏水性,并利用滚动水滴的自清洁功能持续清除表面污染物;其三,涂层致密的物理屏障可有效阻隔腐蚀因子渗透。这种“疏水阻隔-自清洁-物理屏蔽”的协同机制,使其在海洋重腐蚀环境、工业强腐蚀场景及基础设施领域中展现出长效防护能力。

Zhang 等^[49]通过将聚氨酯(PU)预聚物与环氧树脂改性的氨基封端聚二甲基硅氧烷(APT-PDMS)结合,利用可扩展的雾化喷涂方法制备了超疏水涂层,如图 5 所示。聚氨酯通过链延伸反应形成具有微/纳米结构的颗粒,提供表面粗糙度;APT-PDMS 作为低表面能物质,赋予涂层疏水性;环氧树脂则增强了涂层与基底的附着力。通过高压雾化喷涂,PU 颗粒在基底表面形成多尺度的微/纳米结构,实现了涂层超疏水性,并且其通过弹性变形吸收冲击能量,防止摩擦过程中的断裂,从而赋予涂层良好的机械稳定性。在防腐蚀

测试中,涂层能够有效保护混凝土中的钢筋免受模拟海水的腐蚀,腐蚀防护效率可达 98.1%,能够适应复杂的海洋环境和工业应用场景。

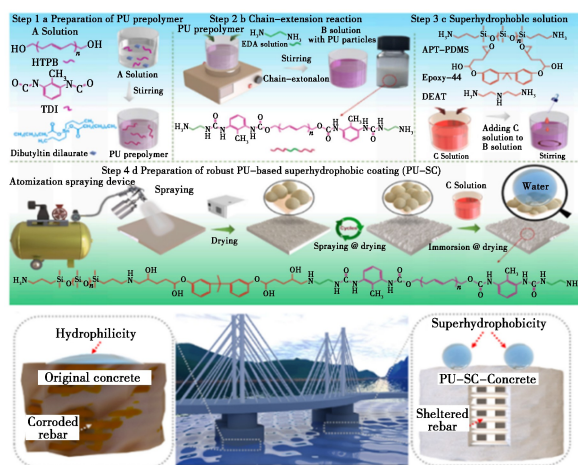


图 5 超疏水涂层在防腐领域的应用^[49]

Fig.5 Application of superhydrophobic coatings in the field of corrosion protection^[49]

Ye 等^[50]采用一步化学接枝法将氨基聚笼型倍半硅氧烷(POSS)与氧化石墨烯(GO)结合,制备了超疏水的 POSS-GO 纳米片。这种纳米片不仅改善了 GO 在有机溶剂中的分散性,还通过低表面能特性减少了涂层与腐蚀介质的接触面积。将 POSS-GO 纳米片引入环氧树脂后,纳米片能够填充涂层中的缺陷,增加涂层的致密性,并通过超疏水性进一步阻碍腐蚀介质的渗透。纳米片还增强了涂层与基底的附着力,进一步提升了防腐性能。添加 0.5% POSS-GO 的环氧复合涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 50 d 后,展现出最高的腐蚀电位(-0.38 V vs. SCE)和最低的腐蚀电流密度($1.05 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$),表现出优异的防腐能力。

3 超疏水涂层提高耐用性方案

尽管超疏水涂层在上述的工业场景中表现出了优异的性能,但由于其对表面精细微纳结构的高度依赖,使得其在实际应用中的耐磨性表现较差,制约了超疏水涂层的大规模应用。在目前的研究中,提高超疏水涂层耐用性的思路主要包括以下几个方面,一是赋予涂层自修复能力,即涂层表面有轻微磨损后,依靠物理化学机制能自动修复;二是构造自相似的整体结构,表层磨损后,露出的新表面同样具有低表面能和粗糙度;三是提高表面的硬度和耐磨性,使之机械强度增大。具体地讲,有以下几种方案。

3.1 赋予自修复能力

具有自修复能力的超疏水涂层可在机械磨损下能够自发或在一定外力作用下恢复超疏水能力。这种自修复能力可通过材料内部的化学或物理机制实现,自修复涂层主要分为外援型自修复和本征型自修复两种类型。

3.1.1 外援型自修复

外援型自修复涂层主要是在涂层中添加包裹修复剂的微胶囊、形状记忆材料等物质,使超疏水涂层在受到机械磨损时,通过一些动力(如温度、pH、光等)引发微胶囊释放修复剂或形状记忆聚合物来恢复涂层的结构,维持超疏水性能。

Yu 等^[51]开发了一种具有三重防腐功能的双层涂层。ZIF-8 金属-有机框架材料被十八烷基磷酸(OPA)修饰并封装了缓蚀剂 2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(AMT),形成超疏水纳米容器。这些纳米容器被嵌入形状记忆聚合物(SMP)中,形成智能涂层,并通过喷涂 OPA 修饰的 ZIF-8 获得第二层超疏水涂层。这种涂层通过超疏水层的低表面能和特殊粗糙度实现对水的隔离,从而阻止腐蚀介质的侵入;同时, SMP 的形状记忆功能能够在物理损伤后实现自修复,而纳米容器中的缓蚀剂 AMT 则能在酸性环境中智能释放,进一步增强防腐性能。涂层在受损后能够在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下实现自修复,且修复后的涂层仍保持超疏水性。

Li 等^[52]通过将氟化改性硅胶废弃物、十八烷基三甲氧基硅烷(OTMS)改性的 SiO_2 颗粒、近红外光(NIR)响应微胶囊与聚苯乙烯泡沫废弃物混合,成功制备了超疏水涂层。其中,聚苯乙烯泡沫废弃物作为粘结剂,为涂层提供机械稳定性;氟化改性硅胶废弃物和 OTMS 改性 SiO_2 颗粒作为超疏水填料,赋予涂层低表面能和微纳结构;而 NIR 光响应微胶囊则通过光热效应释放氟化烷基链,实现涂层的快速自修复。实验结果表明,该涂层不仅具有优异的超疏水性(接触角达 153.7°),还能在近红外光照射下 10 min 内快速修复受损的超疏水性,并且在机械磨损、化学腐蚀和紫外光照等恶劣条件下表现出良好的耐久性。

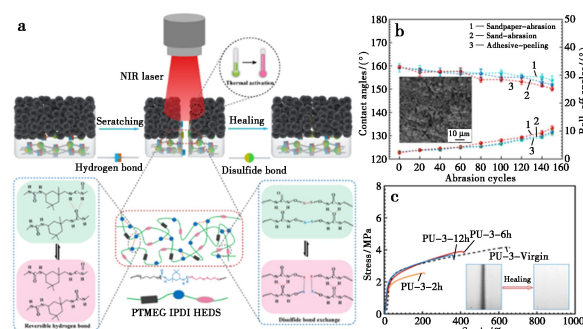
3.1.2 本征型自修复

本征型自修复无需额外添加修复剂或催化剂,破损的表面通过外部刺激(如光、热、pH 等)依靠自身体系中的动态可逆共价键或物理相互作用来实现损伤的自修复功能,从而维持涂层的基本性能。共价键类的自修复主要有二硫键^[53]、

Diels-Alder (DA) 反应^[54]、亚胺键^[55]等,而非共价键类的自修复主要有氢键^[56]、金属配位键等。

共价键自修复核心是可逆共价键在特定条件下实现断裂与重组,达到涂层修复目的。二硫键是一种较弱的共价键,键能较低,能够在较温和的条件下(如室温或较低温度)实现化学键的裂解和重组,这种特性使得二硫键在材料自修复过程中不需要极端的温度或压力条件,降低了修复成本和能耗;DA 反应是一种高度可逆的 4+2 环加成反应,通过调整温度可以实现正反应和逆反应的动态平衡,这种可逆性使得材料能够在不同温度下多次修复,具有良好的重复使用性;亚胺键是由伯胺与醛或酮的羰基发生缩合反应形成的动态共价键,在适当的条件下(如温度、pH 等),亚胺键可以发生可逆的水解或重排反应,这种动态可逆性使得材料在受到损伤时,断裂的亚胺键能够重新形成,从而实现自修复。

Li 等^[57]通过设计和合成具有不同软硬段比例的自修复聚氨酯(PU),并将其与聚多巴胺(PDA)包覆的花状 ZnO 复合颗粒结合,制备了智能超疏水涂层,如图 6 所示。聚氨酯作为界面增强层,提供了机械稳定性,其自修复机制来源于动态氢键和二硫键的重组与交换;而 PDA 包覆的 ZnO 颗粒则作为疏水层,具有一定的微纳结构,赋予涂层超疏水性能和光热效应,能够在 NIR 光照射下快速升温并触发 PU 的自修复过程。这种涂层不仅在室温下表现出优异的超疏水性和机械稳定性,还能在 NIR 光刺激下实现快速自修复,并且在受损后能够恢复其超疏水性能。



a. 涂层自修复机理示意图; b. 涂层的耐候性效果图及表面 SEM 照片; c. 自修复效果图

图 6 具有自修复功能的超疏水涂层^[57]

Fig.6 Self-healing superhydrophobic coatings^[57]

Wen 等^[58]通过喷涂含有亚胺键交联的聚二甲甲基硅氧烷基超分子聚合物(I-PDMS)和 SiO₂ 纳米颗粒(SiO₂-NPs)的溶液,制备了一种超疏水涂

层。这种涂层不仅具有优异的机械稳定性,还能在常温甚至零下温度(-30 °C)实现自修复功能。I-PDMS 作为主要的疏水组分提供了低表面能,而 SiO₂-NPs 则提高了涂层的表面粗糙度,使涂层具有超疏水性。亚胺键的动态性使得涂层在受损后能够通过单体的自由扩散和重新聚合实现自修复。这种涂层在极端环境条件下(如低温、化学腐蚀)仍能保持超疏水性和机械稳定性,为实际应用中的自修复超疏水材料开发提供了新的思路。

非共价键自修复主要是靠聚合物中的氢键、配位键、 π - π 相互作用等来实现的,这些相互作用在材料损伤后能够重新排列和结合,从而实现自修复功能。例如,含有氢键的聚合物网络在受到损伤时,断裂的氢键可以重新形成,使材料恢复其结构和性能。许多研究将非共价键自修复与共价键自修复结合,从而增强涂层自修复能力,提高超疏水涂层耐用性。

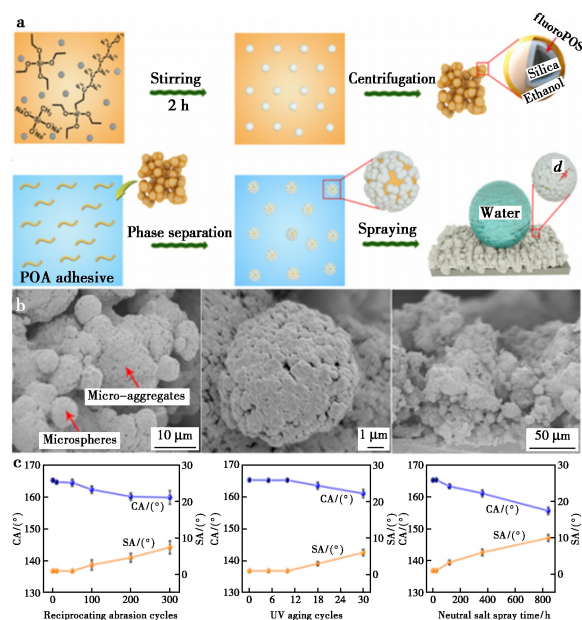
Song 等^[59]利用聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和含有动态氢键的 4-氨基-4-羟甲基-6-甲基嘧啶(UPy)构建聚氨酯主链,形成高密度的氢键网络。随后将经过聚多巴胺和 UPy 改性的氧化石墨烯纳米片(GDU)引入聚氨酯中,通过氢键与聚氨酯分子链相互作用,形成类似蜘蛛丝的交织网络结构,显著增强了材料的机械性能和自修复效率。最后通过在聚氨酯表面喷涂疏水改性的碳黑,构建了微纳粗糙结构,实现了超疏水性能。PTMEG 提供柔性链段以增强延展性,IPDI 用于交联形成聚氨酯网络,UPy 通过丰富的氢键供体和受体位点与聚氨酯分子链及 GDU 形成动态氢键,赋予材料自修复能力。GDU 不仅提供了额外的氢键交联点,还通过其片状结构增强了材料的力学性能。

Zhang 等^[60]在铝基底表面构建一种具有光热效应的自修复超疏水涂层,纳米 ZnO 提供了微纳粗糙结构,增强了涂层的超疏水性;硅基超分子材料中的动态氢键和配位键赋予涂层良好的机械性能和自修复能力,能够在加热或光照下重新形成;氟烷基硅烷修饰的聚多巴胺微球则通过低表面能降低涂层的润湿性,并通过光热转换将太阳能转化为热能,促进涂层的自修复过程。这种涂层不仅实现了物理和化学损伤的双重修复,还具备快速自修复能力和较低的修复温度,为铝基材料在复杂环境下的应用提供了新的思路。

3.2 构造多层级微纳米结构

微纳米结构是实现表面超疏水的必要条件,然而,单一级别的微纳结构较为脆弱,经历机械磨损后很快失效,导致涂层耐用性较差,多层级微纳米结构不仅增加了超疏水表面增加了微纳米结构的厚度,还增加了粗糙度,提升了超疏水性能。表面的微纳米结构变得更加复杂,可在一定程度上延长超疏水涂层的使用寿命,通常是在已有一定微纳结构的表面上再喷涂微纳米颗粒,使得结构层次更加丰富,磨损前后的涂层具有相似的粗糙度,不仅维持了涂层超疏水性,还提升了超疏水表面的耐用性。

Wei 等^[61]通过将二氧化硅核/壳微球进行氟化改性,之后与聚烯烃粘合剂混合,然后喷涂到基材上,涂层表面形成具有近似各向同性的三层分层微/微/纳米结构,增加了表面粗糙度,降低了涂层表面能,实现了超疏水性能,如图 7 所示。涂层经历磨损后,新暴露的表面与原始表面结构相似,可维持涂层的超疏水性能,一定程度上延长了使用寿命。在应用实验中该涂层表现出优异的抗穿刺性、机械强度和耐候性,由于涂层制备的成本相对较低,实现了全天候 5G 天线罩高效防雨涂料的规模化制备、推广和实际应用。



a. 涂层构建示意图; b. SEM 图像; c. 耐候性效果图
图 7 具有微/微/纳米结构的超疏水涂层^[61]

Fig.7 Superhydrophobic coatings with micro/micro/nano structures^[61]

Mao 等^[62]将有机金属框架 MOFs 沉积于凹凸棒石纳米棒中,然后进行降低表面能的氟化过

程,之后与改性聚酯粘合剂混合,通过非溶剂诱导相分离形成微聚集体,涂膜并室温固化后,制备出具有 3 层微/纳/纳米结构的坚固光热超疏水涂层,这种多层相似微纳米结构以及纳米材料的增强作用提高了涂层的机械稳定性。当表面被磨掉一层时,由于下层微纳结构与被磨掉的表层相似,涂层仍具有超疏水性能,可继续使用。

3.3 引入保护结构

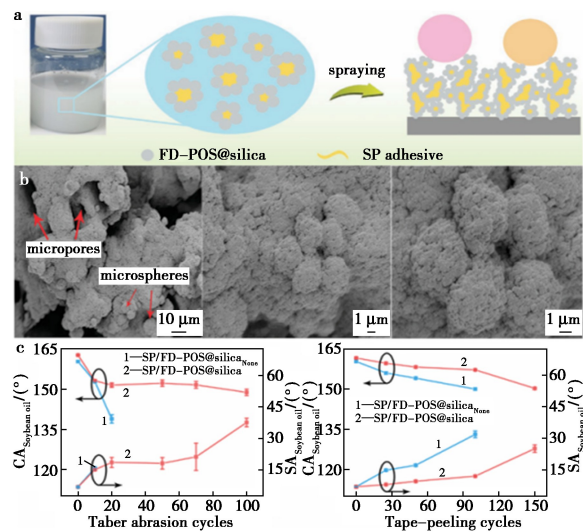
超疏水涂层的微纳米结构可以通过构造保护结构提高耐用性。通过特定材料或结构设计,为微纳米结构提供一种保护外壳或骨架,这种结构可以分散涂层中纳米颗粒所受到的应力,减弱外部的机械磨损,显著提升微纳米结构的稳定性和耐久性,同时保持涂层的超疏水特性。

Xu 等^[63]报道了一种基于仿生设计的智能超疏水表面和可穿戴紫外 (UV) 传感器,通过在硅基光敏聚氨酯 (SPPU) 基底上构建微纳结构的防水层和纳米氧化锌 (ZnO) 颗粒来实现。制备过程中,利用紫外光在 SPPU 表面诱导梯度交联,结合热驱动分子链运动,形成规则可控的皱纹结构,作为保护纳米结构的“盔甲”,这种仿生六边形盔甲结构能够显著降低纳米结构在受力时的最大应力,从而增强超疏水表面的机械稳定性。此外, ZnO 的光响应性赋予了 SPPU 薄膜作为可穿戴 UV 传感器的能力,展现出极高的灵敏度。

Wang 等^[64]通过将接近零的收缩超疏水硅气凝胶嵌入到结构类似于规则十二面体的刚性铁镍泡沫中,设计并制造了一种超耐用的全寿命超疏水复合块。铁镍泡沫作为微骨架,提供了高强度的机械支撑和耐磨性;而二氧化硅气凝胶则作为纳米填料,赋予了复合块超疏水性能和低表面能特性。这种结构设计利用了微骨架与纳米填料之间的协同保护作用,使复合块在高压压缩强度和极低的 Taber 磨损率下保持超疏水性能。

Wei 等^[65]利用改性二氧化硅纳米颗粒 (FD-POS@ SiO₂) 和硅改性聚酯 (SP) 粘结剂制备了超疏水涂层,如图 8 所示。FD-POS@ SiO₂ 纳米颗粒通过表面修饰降低表面能,实现超疏水/超疏油性能;而 SP 粘结剂则通过相分离形成微结构,不仅增强了涂层的机械稳定性,还避免了纳米颗粒被粘结剂包裹,从而保持了低表面能特性。相分离还形成了具有自相似结构和保护性微骨架的三级微-微-纳米结构,这种结构有助于捕获空气,进一步增强超疏水/超疏油性能。涂层具有显著的机

机械稳定性,能够承受多次 Taber 磨损和胶带剥离测试。



a.涂层构建示意图;b.SEM 图像;c.疏水效果对比图

图 8 具有“微骨架”保护结构的超疏水涂层^[65]

Fig.8 Superhydrophobic coatings with a “micro-skeleton” protective structure^[65]

3.4 增大交联密度

在一定程度上增大交联密度可使涂层表面的分子链之间连接更加紧密,并且微纳米结构也被包覆得更加严实,提高了涂层的机械强度与耐磨性,延长了超疏水涂层的使用寿命。特别地,具有共价键自修复能力的涂层也会通过动态共价键增加交联点,从而增大交联密度,结合自修复能力,进一步提高了超疏水涂层的耐用性。

Liu 等^[66]利用四足状氧化锌(T-ZnO)的独特三维结构和甲基丙烯酸酯共聚物构建超疏水涂层。T-ZnO 在机械磨损下能够通过光致发光(PL)响应来指示损伤,经过甲基丙烯酸表面修饰后形成超疏水填料,并通过自由基聚合反应与甲基丙烯酸酯共聚物交联,形成各向同性的共交联互穿网络结构,这种结构不仅增大了交联密度、增强了涂层的机械耐久性,还赋予了涂层对损伤敏感的光致发光特性,能够通过非破坏性光致发光检测技术实时监测涂层的早期损伤。

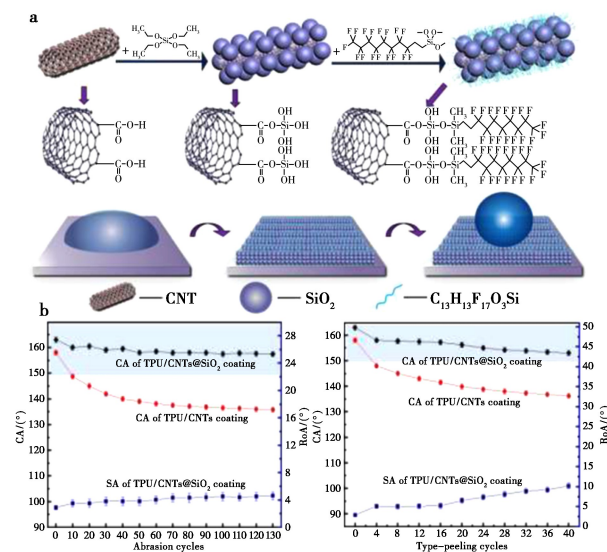
Guo 等^[67]通过简便的喷涂法制备了一种由聚乙烯缩丁醛(PVB)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和十八胺(ODA)组成的超疏水涂层。其中,PVB 与 HDI 交联形成三维聚合物网络,增强了涂层的机械稳定性和与基底的结合力;而 ODA 则通过自聚集形成低表面能的微观粗糙结构,赋予涂层超疏水性能。这种涂层不仅表现出优异的

机械耐久性,即使在砂纸磨损、刀划、胶带剥离等破坏性测试后仍能保持超疏水性,还展现出良好的化学稳定性,能在强碱和盐溶液中保持性能,并在酸性环境中通过简单处理恢复超疏水性。此外,涂层还具有自修复能力,受损后可通过 ODA 分子的迁移和重定向恢复低表面能特性,从而修复超疏水性能。

3.5 添加层状或刚性材料

层状结构材料(如石墨烯、六方氮化硼)层间作用力较弱,具有一定的润滑作用,可在机械磨损时层层之间发生平移,分散摩擦时的应力,可在一定程度上降低机械磨损对超疏水涂层的破坏;刚性材料(如碳纳米管)具有较好的机械稳定性,掺入涂层后使涂层具有类似钢筋混凝土的结构,增强了超疏水涂层的机械稳定性,两种材料均可提高超疏水涂层的耐用性,并且一些改性过的材料还可提高其他方面的性能。

Liu 等^[68]首先利用四乙氧基硅烷在碳纳米管(CNTs)表面原位生长 SiO_2 颗粒,形成 $\text{CNTs}@\text{SiO}_2$ 复合颗粒。随后,这些颗粒通过全氟癸基三甲氧基硅烷进行表面修饰,赋予其低表面能,并分散在热塑性聚氨酯(TPU)基体中,形成超疏水涂层,如图 9 所示。 $\text{CNTs}@\text{SiO}_2$ 颗粒的多级微/纳米结构为涂层提供了粗糙度并增强机械稳定性,此外, SiO_2 的引入增强了 CNTs 与 TPU 基体之间的结合力,使得涂层在机械磨损后仍能保持超疏



a.涂层示意图;b.涂层耐候性对比图

图 9 添加碳纳米管的超疏水涂层^[68]

Fig.9 Superhydrophobic coatings incorporated carbon nanotubes^[68]

水性。这种结构设计不仅赋予涂层优异的机械耐久性,还使其能够在极端化学环境中保持稳定,有效阻挡酸、碱、盐等腐蚀介质的渗透。最终实验结果表明,TPU/CNTs@SiO₂ 涂层展现出极高的水接触角(163°)和极低的滚动角(2.9°),即使在一些破坏性实验后,仍能维持超疏水性,并且在极端温度下表现出良好的稳定性。

Shao 等^[69]报道了一种基于聚四氟乙烯(PTFE)和石墨烯的新型超疏水涂层。PTFE 因其高结晶度和低表面能特性,为涂层提供了基础的疏水性;石墨烯则凭借其优异的机械性能和纳米结构特性,增强了涂层的机械稳定性和表面粗糙度。通过高温处理,PTFE 和石墨烯在涂层表面形成了稳定的微纳米结构,进一步提高了涂层的超疏水性。研究结果表明,该涂层在最优工艺条件下展现出良好的机械耐久性。

4 结论与展望

超疏水涂层因其优异的防水、防覆冰、防污、防腐、自清洁等性能,在航空航天、海洋工程、新能源、电子工程等多个领域展现出巨大的应用潜力。然而,涂层在机械磨损、紫外线辐射和化学腐蚀等恶劣环境下稳定性较差等耐用性问题严重限制了其在实际应用中的大规模推广。本文从超疏水的理论基础出发,介绍了有潜力的工业化应用场景,并就其在应用中面临的耐久性问题展开了详细的探讨,包括赋予涂层自修复能力、构造多层级微纳米结构、引入保护结构、增大涂层交联密度和添加层状或刚性材料 5 个方面来提高涂层的机械强度。

尽管科研工作者们在提高超疏水涂层实用性方面做了大量工作,并取得了十足的进展,但是其商业化进程中仍面临诸多挑战。本领域未来的研究,可从如下几个方面来开展。一是进一步优化材料体系和涂层制备工艺,尽可能降低材料成本,减少具有环境隐患的含氟材料的应用,并简化材料体系,使涂料能通过通用的喷涂、浸涂或是滚涂方式进行大面积施工;二是探索新型的自修复机制和材料,使得自修复进程受环境限制小,在表层磨损后能快速实行修复工作,并延长修复次数,保证表面超疏水性能的快速形成;三是加强超疏水涂层的多功能化研究,使其在满足防水、防污等基本性能的同时,还具备诸如抗菌、抗紫外线、耐高温等附加功能,进一步丰富其应用场景。此外,随

着绿色化学的发展和双碳战略的实施,开发环保型超疏水涂层也将成为未来的重要趋势。通过跨学科合作与创新,超疏水涂层有望在更多领域实现突破,推动相关产业的创新和发展。

参考文献:

- [1] Zhang W, Wang D, Sun Z, Song J, Deng X. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**(6): 4 031-4 061.
- [2] Abu J N, Imran H, Imani S M, Didar T F, Soleymani L. *Adv. Mater. Technol.*, 2022, **7**(10): 2 101 702.
- [3] Liu P F, Yang F W, Zhang R, Zhou H, Wang Y Z, Cheng Y F. *Prog. Org. Coat.*, 2023, **182**: 107 670.
- [4] El F B, Ibrahim A, Dietlin C, Chemtob A, Allonas X, Croutxé-barghorn C. *Prog. Org. Coat.*, 2019, **137**: 105 293.
- [5] Yang M P, Liu W Q, Jiang C, He S, Xie Y K, Wang Z F. *Carbohydr. Polym.*, 2018, **197**: 75-82.
- [6] Xu M Y, Li J, Ren J, Wang J R, Xu L Q, Wang W W, Sun S, Li H, Zhang J H, Wu J X. *Chem. Eng. J.*, 2025, **509**: 161 274.
- [7] Sun X C, Bai L Z, Li J, Huang L L, Sun H B, Gao X L. *Carbon*, 2021, **182**: 11-22.
- [8] Li X J, Gao L K, Wang M, Lv D, He P Y, Xie Y J, Zhan X X, Li J, Lin Z Q. *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**(13): 6 772-6 795.
- [9] Huang Y, Sarkar D K, Chen X G. *Nano-Micro Lett.*, 2011, **3**: 160-165.
- [10] Blossey R. *Nat. Mater.*, 2003, **2**(5): 301-306.
- [11] Wu L S, Liu P, Hua X C, Guo Z G, Liu W M. *Chem. Eng. J.*, 2024, **480**: 147 553.
- [12] Pang Y, Yu Z X, Chen H D, Xiang Q C, Wang Q X, Xie C X, Liu Y C. *J. Hazard. Mater.*, 2022, **434**: 128 833.
- [13] Dou Y Y, Wu C J, Fan Y, Wang Y K, Sun Z, Huang S L, Yang Y B, Tian X L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, **664**: 727-735.
- [14] Zou Y C, Wang Y M, Xu S M, Jin T, Wei D Q, Ouyang J H, Jia D C, Zhou Y. *Chem. Eng. J.*, 2019, **362**: 638-649.
- [15] Jiang Y J, Wang C C, Liu Z, Zhang M H, Zhang J Y, Liu Q, Zhang D J, Liu Y T. *Prog. Org. Coat.*, 2024, **188**: 108 230.
- [16] Makkonen L. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2016, **28**(13): 135 001.
- [17] Rasitha T P, Krishna N G, Anandkumar B, Vanithakumari S C, Philip J. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2024, **324**: 103 090.
- [18] Scarratt L R J, Steiner U, Neto C. *Adv. Colloid Interface*

- Sci.*, 2017, **246**: 133-152.
- [19] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, 1997, **202**(1): 1-8.
- [20] Parra-vicente S, Ibáñez-ibáñez P F, Cabrerizo-vílchez M, Sánchez-almazo I, Rodríguez-valverde M Á, Ruiz-cabello F J M. *Colloids Surf., B*, 2024, **236**: 113 832.
- [21] Tian D, Zhang K M, Sun L X, Rong Z H, Zhang D J, Liu L, Wu Y H, Gao C H, Kan Z, Liu Y T. *Compos. Sci. Technol.*, 2025, **264**: 111 111.
- [22] Tian X C, Shaw S, Lind K R, Cademartiri L. *Adv. Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2016, **28**(19): 3 677-3 682.
- [23] Xiang F, He X X, Li Z X. *Carbohydr. Polym.*, 2024, **323**: 121 419.
- [24] Fan J Z, Yang Z Q, Zhang Q, Sun W, Wang L D, Ren Y N, Liu G C. *Prog. Org. Coat.*, 2025, **200**: 109 038.
- [25] Zhang Y F, Zhang L Q, Xiao Z, Wang S L, Yu X Q. *Chem. Eng. J.*, 2019, **369**: 1-7.
- [26] Wu W Z, Han X T, Gong X. *Appl. Energy*, 2024, **375**: 124 099.
- [27] Zhao H, Gao W C, Li Q, Khan M R, Hu G H, Liu Y, Wu W, Huang C X, Li R K. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2022, **303**: 102 644.
- [28] Lei Y H, Jiang B C, Liu H, Zhang F, An Y, Zhang Y L, Yuan Y, Xu J X, Li X F, Liu T. *Prog. Org. Coat.*, 2023, **183**: 107 795.
- [29] Zhou H M, Chen R R, Liu Q, Liu J Y, Yu J, Wang C, Zhang M L, Liu P L, Wang J. *Chem. Eng. J.*, 2019, **368**: 261-272.
- [30] Liu X K, Xu X, Zhang F J, Ge X C, Ji H F, Li Y Q, Lu S R, Wen Z. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**(36): 18 616-18 625.
- [31] Wang T L, Guo Q, Zhang T C, Zhang Y X, Yuan S J. *Prog. Org. Coat.*, 2022, **170**: 106 999.
- [32] Wu Y B, Du J Q, Liu G X, Ma D Z, Jia F R, Klemeš J J, Wang J. *Renewable Energy*, 2022, **185**: 1 034-1 061.
- [33] Liu G Y, Zhao T Z, Fei H L, Li F, Guo W Y, Yao Z L, Feng Z. *Constr. Build. Mater.*, 2023, **409**: 134 084.
- [34] Na Z X, Liang X, Wang H, Yu L, Fan C M, Wang Q, Wang X B, Yang H. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(2): 2 308 312.
- [35] Li X, Gao Z M, Li B, Zhang X M, Li Y, Sun J Q. *Chem. Eng. J.*, 2021, **410**: 128 353.
- [36] Wang B Q, Yu P, Yang Q C, Jing Z M, Wang W H, Li P H, Tong X, Lin F, Wang D H, Lio G E. *Mater. Today Phys.*, 2022, **24**: 100 683.
- [37] Zhao Z H, Zhang Q, Song X D, Chen J, Ding Y T, Wu H, Guo S Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**(2): 3 522-3 533.
- [38] Singh N, Murugadoss V, Younis U, Shoukat T, Eric A, Manasa P, Caputo R, Neogi A, Wang Z. *Chem. Eng. J.*, 2024, **499**: 156 662.
- [39] Deng L, Wang Z, Niu Y, Luo F, Chen Q. *Compos. Sci. Technol.*, 2024, **245**: 110 347.
- [40] Cheng Y H, Wang Y R, Zhang X, Zhang J M, He Z Y, Wang J J, Zhang J. *Nano Res.*, 2023, **16**(5): 7 171-7 179.
- [41] Guo Y, Zhao H B, Zhang C S, Zhao G Q. *Chem. Eng. J.*, 2024, **497**: 154 383.
- [42] Chen J B, Liu P, Guo Z G. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2024, **335**: 103 355.
- [43] Sadler E, Crick C R. *Sustainable Mater. Technol.*, 2021, **29**: e00 321.
- [44] Tao X L, Chen X Y, Cai S, Yan F, Li S Q, Jin S W, Zhu H. *J. Hazard. Mater.*, 2023, **443**: 130 166.
- [45] Gao J F, Huang X W, Xue H G, Tang L C, Li R K. *Chem. Eng. J.*, 2017, **326**: 443-453.
- [46] Hu Y, Zhu Y J, Wang H Y, Wang C J, Li H W, Zhang X G, Yuan R X, Zhao Y M. *Chem. Eng. J.*, 2017, **322**: 157-166.
- [47] Li G Q, Mai Z H, Shu X, Chen D Z, Liu M, Xu W L. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2019, **2**: 254-265.
- [48] Yoon J, Ryu M, Kim H, Ahn G N, Yim S J, Kim D P, Lee H. *Adv. Mater.*, 2020, **32**(34): 2 002 710.
- [49] Zhang H Q, Ju G N, Zhou L, Lu Q, Li X G, Su C H, Zheng X F, Su C Z, Chen B Y, Zhang L N. *J. Cleaner Prod.*, 2024, **469**: 143 161.
- [50] Ye Y W, Zhang D W, Liu T, Liu Z Y, Liu W, Pu J B, Chen H, Zhao H C, Li X G. *J. Hazard. Mater.*, 2019, **364**: 244-255.
- [51] Yu P G, Yu Z X, Guo Y C, Liao K X, Li K, Xia S S, Song Y L. *Langmuir*, 2025, **41**(6): 4 016-4 030.
- [52] Li W, Zhang X H, Yu X F, Wu G, Lei Y, Sun G, You B. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **560**: 198-207.
- [53] Li H, Li S W, Li Q, Chen G Q, Zhao Y, Cai Y J. *Prog. Org. Coat.*, 2023, **175**: 107 362.
- [54] Fortunato G, Van D, Tempel P, Bose R K. *Polymer*, 2024, **294**: 126 693.
- [55] Shen C J, Qiu X Y, Zhang P P, Liu J, Zhang Z K, Dong B W, Liu H L, Huang C Z, Huang J, Cui X. *Chem. Eng. J.*, 2025, **504**: 158 709.

- [56] Bai Z G, Bai Y Y, Zhang G P, Wang S Q, Zhang B. *Prog. Org. Coat.*, 2021, **151**: 106 104.
- [57] Li C Y, Wang P, Zhang D, Wang S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**(40): 45 988-46 000.
- [58] Wen X J, Hong C, Li H L, Xu F C, Li Y, Sun J Q. *Nano Energy*, 2024, **125**: 109 561.
- [59] Song Y H, Li J L, Song G J, Li Z J, Yang X R, Ma F L, Li X R. *Composites, Part B*, 2024, **280**: 111 457.
- [60] Zhang T, Deng J, Zhang L Z. *Prog. Org. Coat.*, 2023, **180**: 107 569.
- [61] Wei J F, Zhang J J, Cao X J, Huo J H, Huang X P, Zhang J P. *Nat. Commun.*, 2023, **14**(1): 2 862.
- [62] Mao M Y, Wei J F, Li B C, Li L X, Huang X P, Zhang J P. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 9 610.
- [63] Xu L Q, Wang D, Wang W W, Lu X Y, Shao S R, Zhang A M, Zhang J H. *Chem. Eng. J.*, 2025, **505**: 159 814.
- [64] Wang S L, Zhao Z M, Yu Q, Li P F, Zhou F, Xu C, Zhao X F, Teng Y C. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(30): 2 403 853.
- [65] Wei J F, Li B C, Tian N, Zhang J J, Liang W D, Zhang J P. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**(43): 2 206 014.
- [66] Liu J J, Li M, Luo C Y, Zhou S, Chen W X. *Chem. Eng. J.*, 2022, **431**: 134 162.
- [67] Guo X J, Huang M C, Xue C H, Wang H D, Bai Z X, Wu Y G, Ma C Q, Shao Z Y, Jiang Z H, Wan L. *Chem. Eng. J.*, 2024, **480**: 148 035.
- [68] Liu Y B, Cao X F, Shi J K, Shen B B, Huang J Y, Hu J, Chen Z, Lai Y K. *Chem. Eng. J.*, 2022, **434**: 134 605.
- [69] Shao W F, Liu D Q, Cao T S, Cheng H F, Kuang J C, Deng Y J, Xie W. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2021, **4**: 521-533.