

## 多功能CeO<sub>2</sub>/纤维素纳米纤维复合超疏水涂层的制备与性能

樊鑫炎 黄俊雅 杨炎晓 宋丽丽 王永贵 肖泽芳 王海刚 谢廷军

### Fabrication and properties of multifunctional CeO<sub>2</sub>/cellulose nanofibers composite superhydrophobic coating

FAN Xinyan, HUANG Junya, YANG Yanxiao, SONG Lili, WANG Yonggui, XIAO Zefang, WANG Haigang, XIE Yanjun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220622.002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 功能化纳米TiO<sub>2</sub>/环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能

Preparation and properties of functionalized nano-TiO<sub>2</sub>/epoxy resin superhydrophobic anticorrosive composite coating

复合材料学报. 2021, 38(12): 3971–3985 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.001>

#### 聚乙二醇改性纳米纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene glycol-modified cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol composite hydrogel

复合材料学报. 2017, 34(4): 708–713 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160819.001>

#### 超疏水表面制备方法的比较

Comparison of methods for fabricating superhydrophobic surface

复合材料学报. 2021, 38(2): 361–379 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200715.001>

#### 纳米纤维素-聚吡咯/天然橡胶柔性导电弹性体的制备与性能

Preparation and characterization of cellulose nanofibers-polypyrrole/natural rubber flexible conductive elastomer

复合材料学报. 2018, 35(10): 2612–2623 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171130.001>

#### 聚对苯二甲酸乙二醇酯滤料超疏水表面的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene terephthalate filter material with superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(12): 3017–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.003>

#### 共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

复合材料学报. 2021, 38(10): 3236–3246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220622.002

# 多功能 $\text{CeO}_2$ /纤维素纳米纤维复合超疏水涂层的制备与性能



分享本文

樊鑫炎, 黄俊雅, 杨炎晓, 宋丽丽, 王永贵\*, 肖泽芳, 王海刚, 谢延军

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 自然界超疏水现象因独特的润湿性能被广泛关注, 超疏水涂层的制备与应用尤为迫切。采用硝酸铈六水合物( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )共沉淀法于纤维素纳米纤维(CNFs)表面合成二氧化铈( $\text{CeO}_2$ ), 通过十八烷基三甲基硅氧烷(OTMS)对其进行疏水改性, 喷涂构筑得到超疏水涂层。探讨了CNFs、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和OTMS不同质量比对超疏水涂层形貌和疏水性能的影响。结果表明: CNFs和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比为1:5和1:7涂层具有实现超疏水特性的微/纳结构, 其中CNFs、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和OTMS质量比为1:5:10涂层接触角为 $(159.7 \pm 1.1)^\circ$ , 滚动角为 $(5.7 \pm 1.8)^\circ$ , 经过 $150^\circ\text{C}$ 高温处理3 h和UV照射36 h后接触角仍大于 $150^\circ$ , 同时具有良好的pH稳定性和一定的力学强度。涂层应用于玻璃、纸、木材和海绵等基体均可构筑超疏水表面并赋予其优异的自清洁性能, 其中超疏水玻璃涂层对UV-A和UV-B紫外透过率分别为12.6%和0.1%, 超疏水海绵吸油效率达94%左右。该超疏水涂层有望被用作保护材料并且拓展了稀土金属氧化物在纤维素基超疏水涂层领域的应用。

**关键词:** 超疏水; 纤维素纳米纤维; 二氧化铈; 涂层; 原位合成; 紫外屏蔽

**中图分类号:** TB332      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3851(2023)05-3002-16

## Fabrication and properties of multifunctional $\text{CeO}_2$ /cellulose nanofibers composite superhydrophobic coating

FAN Xinyan, HUANG Junya, YANG Yanxiao, SONG Lili, WANG Yonggui\*, XIAO Zefang, WANG Haigang, XIE Yanjun

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** The superhydrophobic phenomenon in nature has attracted more attention due to its unique wettability. It is urgent that the preparation and application of superhydrophobic coating. Cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) was in situ synthesized on the surface of cellulose nanofibers (CNFs) by co-precipitation method using cerium nitrate hexahydrate ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), following modified by octadecyltrimethoxysilane (OTMS) and the coating was constructed by spraying method. It investigated the effects of different mass ratios of CNFs,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and OTMS on coating morphology and hydrophobicity. The results show that the coatings consisting of CNFs, and  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with the mass ratios of 1:5 and 1:7 can construct the micro/nanostructure contributing to achieving superhydrophobic properties. When the mass ratios of CNFs,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and OTMS is 1:5:10, the coating static contact angle is  $(159.7 \pm 1.1)^\circ$  and the sliding angle is  $(5.7 \pm 1.8)^\circ$ . Its static contact angle can remain greater than  $150^\circ$  after the  $150^\circ\text{C}$  heating for 3 h and UV illumination for 36 h, meanwhile, possesses excellent pH stability and certain mechanical durability. When applied to glass, paper, wood, sponge, and other substrates, superhydrophobic surfaces can be constructed with excellent self-cleaning performance. The UV transmittance of superhydrophobic glass coating

收稿日期: 2022-05-09; 修回日期: 2022-06-05; 录用日期: 2022-06-11; 网络首发时间: 2022-06-23 09:08:38

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220622.002>

基金项目: 国家自然科学基金(31901247)

National Natural Science Foundation of China (31901247)

通信作者: 王永贵, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: [wangyg@nefu.edu.cn](mailto:wangyg@nefu.edu.cn)

引用格式: 樊鑫炎, 黄俊雅, 杨炎晓, 等. 多功能  $\text{CeO}_2$ /纤维素纳米纤维复合超疏水涂层的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 3002-3017.

FAN Xinyan, HUANG Junya, YANG Yanxiao, et al. Fabrication and properties of multifunctional  $\text{CeO}_2$ /cellulose nanofibers composite superhydrophobic coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 3002-3017(in Chinese).

to UV-A and UV-B is 12.6% and 0.1%, respectively. The oil absorption efficiency of the superhydrophobic sponge is about 94%. This superhydrophobic coating is expected to use as a protective material and extends the application of rare earth metal oxide in the cellulose-based superhydrophobic coating field.

**Keywords:** superhydrophobic; cellulose nanofibers; cerium dioxide; coating; in-situ synthesis; UV-shielding

超疏水现象作为一种自然界特殊的润湿现象备受关注,如荷花叶片、苎麻叶片、水黾腿部绒毛等<sup>[1]</sup>,基于这一现象而制备的超疏水材料已经被用于金属防腐<sup>[2-3]</sup>、油水分离<sup>[4-5]</sup>、抗菌<sup>[6-8]</sup>、防污<sup>[9]</sup>、防雾<sup>[10]</sup>等领域。超疏水涂层的制备方法可以分为自上而下(如光刻、模板法、等离子体处理、蚀刻等)和自下而上(如化学气相沉积、电化学沉积、层层自组装法、溶胶凝胶法等)两大类<sup>[11]</sup>,其中,自下而上的方式以其可控灵活的特点被广泛应用。

一般来讲,微纳粗糙结构的构造及低表面能物质的覆盖是实现超疏水的两大条件。纤维素作为一种绿色天然可再生高分子材料,主要贮存在植物体内,不同方法得到的纤维素、纤维素衍生物拥有便于构造微纳结构的形貌及易于化学改性的官能团,因此纤维素常被应用于自下而上制备超疏水涂层<sup>[12-15]</sup>。其中纤维素纳米晶(CNCs)<sup>[16]</sup>和纤维素纳米纤维(CNFs)<sup>[17-18]</sup>是应用最广泛的两类纤维素模块。Pegah等<sup>[19]</sup>酯化改性CNCs并将其自组装成氟化纳米纤维素酯纳米颗粒,通过旋涂制得超疏水涂层。不同于CNCs,利用长径比大的CNFs网络调整化学改性构造一定粗糙度常导致制备过程繁琐复杂、性能单一<sup>[20]</sup>。通过改变SiO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[22-23]</sup>等无机金属氧化物生长条件形成的纳米颗粒、纳米棒、纳米片等在CNFs表面额外构造粗糙度是一种便捷的办法。Chen等<sup>[24]</sup>利用SiO<sub>2</sub>纳米颗粒增加CNFs表面的粗糙度制备得到的超疏水表面表现出优异的防污性能。此外,无机金属氧化物本征功能(如抑菌、磁性<sup>[25]</sup>等)的引入也进一步拓展了CNFs基超疏水涂层额外应用领域。

稀土金属氧化物二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)属于镧系过渡金属,在紫外屏蔽等领域取得重要的研究进展<sup>[26]</sup>。Wu等<sup>[27]</sup>将聚乳酸(PLA)和CeO<sub>2</sub>共混热压成型膜,2wt%CeO<sub>2</sub>加入使PLA膜在UV-A紫外透过率仅为0.47%,显著提高了PLA膜的紫外屏蔽性能。此外,CeO<sub>2</sub>通过不同的可控合成方式可以得到纳米团簇、八面体、立方体和棒<sup>[28]</sup>,独特的微观形貌和表面丰富的一OH为其在超疏水领域的应用提供了条件。Li等<sup>[29]</sup>采用水热法制备开放式纳米CeO<sub>2</sub>管,在酸碱盐等环境下均表现出良好的超疏水性能。Wei等<sup>[30]</sup>在ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>多孔陶瓷

基体表面原位生长花状CeO<sub>2</sub>,浸涂1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)制得超疏水表面,接触角为162°。Zhang等<sup>[31]</sup>300℃高温煅烧得到CeO<sub>2</sub>颗粒,通过热压烧结得到多层结构的坚固超疏水CeO<sub>2</sub>表面。然而,复杂苛刻的合成方式及特定基体的选择常常限制了CeO<sub>2</sub>在超疏水领域的应用<sup>[32]</sup>,利用温和的手段构造具有纳米CeO<sub>2</sub>粗糙结构的超疏水涂层更具应用价值。

本文采用温和的共沉淀法,区别于CeO<sub>2</sub>物理共混CNFs,制得的涂层表面纳米颗粒易团聚而导致疏水能力差的特点,通过Ce<sup>3+</sup>与CNFs表面的—COO<sup>-</sup>和—OH相互作用,将CeO<sub>2</sub>纳米颗粒和纳米棒牢固的生长于CNFs表面,十八烷基三甲基硅氧烷(OTMS)修饰后采用简便的喷涂法构筑多功能超疏水涂层。通过改变各组分不同质量比来调整涂层微观形貌和疏水性,涂层通过机械磨损、高温、UV照射和不同pH等条件对其进行稳定性研究,最后将超疏水涂层应用于不同基体拓展使用领域。这一“原位合成+OTMS修饰”两步通用合成方法为纳米纤维素基稀土金属氧化物复合超疏水涂料制备提供新策略。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

杨木粉(实验室自制,筛网孔径尺寸为0.250~0.425 mm),杨木收集自黑龙江省哈尔滨市帽儿山东北林业大学实验林场;十八烷基三甲基硅烷(OTMS, 90%)和2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基(TEMPO, 98%)均购自阿拉丁化学有限公司;硝酸铈六水合物(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.99%)、NaBr(99%)和NaClO溶液(含6%~14%活性氯)均购自上海麦克林生化有限公司;NaOH(96%)购自天津市东丽区天大化学试剂厂;醋酸(HAc, 99.5%)购自天津市富宇精细化工有限公司;NaClO<sub>2</sub>(80%)购自天津大茂化学试剂厂。

### 1.2 纤维素的提纯

以杨木粉为原料,采用传统NaClO<sub>2</sub>法进行纤维素的提纯<sup>[33]</sup>。4 g杨木粉在130 mL蒸馏水中搅拌均匀,加入1 mL HAc和1.34 g NaClO<sub>2</sub>在75℃恒温蒸煮5 h,每隔30 min搅拌一次并重新加入1 mL HAc和1.34 g NaClO<sub>2</sub>,产物经抽滤并调节

pH=7, 完成第一次木质素脱除, 获得综纤维素; 综纤维素加入到 50 mL (2wt%) NaOH 溶液中, 在 90℃ 恒温蒸煮 2 h, 30 min 搅拌一次, 产物经抽滤并调节 pH=7, 完成第一次半纤维素脱除; 第二次木质素脱除同条件下处理 1 h, 第二次半纤维素脱除在 5wt%NaOH 溶液中蒸煮 2 h, 产物经抽滤并调节 pH=7, 80℃ 烘箱烘干制得纤维素备用。

### 1.3 CNFs 的制备

室温下, 将 5 g 纤维素分散于 500 g 蒸馏水中, 随后加入 0.08 g TEMPO、0.5 g NaBr 和 74.4 mL NaClO 溶液, 调节 pH 值在 10 左右, 反应 1.5 h 后离心并调节 pH=7。0.45wt% 的 TEMPO 氧化纤维素水悬浮液置于超声波细胞粉碎机 (JY99-II DN, 宁波新芝生物科技股份有限公司) 中 80% 功率下超声 1 min, 得到的 CNFs 水悬浮液在 4℃ 左右保存。

### 1.4 CNFs 表面原位合成二氧化铈 ( $\text{CeO}_2/\text{CNFs}$ )

一定质量的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于 10 mL 蒸馏水中, 加入 CNFs 含量为 0.1 g 的上述悬浮液, 75℃ 搅拌反应 1 h, 加入 10 mL 1 mol/L NaOH 溶液继续反应 4 h, 室温搅拌 24 h, 离心获得产物, 洗涤数次。改变 CNFs 与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  质量比 (1:1、1:3、1:5 和 1:7), 产物分别命名为  $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$  ( $X=1, 3, 5$  和 7)。

### 1.5 $\text{CeO}_2/\text{CNFs}$ 超疏水涂层的制备

0.1 g  $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$  分散到 50 mL 95wt% 乙醇中, 加入一定量的 OTMS 在 50~60℃ 反应 9 h, 离心获得产物, 洗涤数次, 改变  $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$  与 OTMS 的质量比 (1:5、1:10 和 1:15), 产物分别命名为  $Y\text{-O-CeO}_2/\text{CNFs-X}$  ( $Y=5, 10$  和 15), 见表 1。将 10 mL (1 mg/mL) 的  $Y\text{-O-CeO}_2/\text{CNFs-X}$  用

表 1  $Y\text{-O-CeO}_2/\text{纤维素纳米纤维 (CNFs)-X}$  复合材料配方

Table 1  $Y\text{-O-CeO}_2/\text{cellulose nanofibers (CNFs)-X}$  composite formulations

	Mass ratio	Sample
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{CNFs}$	1:1	$\text{CeO}_2/\text{CNFs-1}$
	3:1	$\text{CeO}_2/\text{CNFs-3}$
	5:1	$\text{CeO}_2/\text{CNFs-5}$
	7:1	$\text{CeO}_2/\text{CNFs-7}$
	$X:1$	$\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$
OTMS: $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$	5:1	5-O- $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$
	10:1	10-O- $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$
	15:1	15-O- $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$
	$Y:1$	$Y\text{-O-CeO}_2/\text{CNFs-X}$

Notes:  $Y$ —Mass ratio of OTMS to  $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X}$ ;  $X$ —Mass ratio of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to CNFs.

喷涂 (RH-CP 0.3, 佛山南海惠玮五金有限公司) 喷涂到不同基体表面 (玻璃、木材、纸和海绵等) 100℃ 加热干燥 24 h (图 1)。

### 1.6 纤维素纳米纤维物理共混二氧化铈 ( $\text{B-CeO}_2/\text{CNFs}$ ) 疏水涂层的制备

$\text{CeO}_2$  制备方式同  $\text{CeO}_2/\text{CNFs-5}$ , 用等体积蒸馏水代替 CNFs 分散液。产物全部加入到 CNFs 含量为 0.1 g 的 0.45wt% 悬浮液 (CNFs 质量为 0.1 g) 搅拌均匀, 离心获得产物, 洗涤数次, 命名为  $\text{B-CeO}_2/\text{CNFs}$ 。O-B- $\text{CeO}_2/\text{CNFs}$  及涂层制备与 10-O- $\text{CeO}_2/\text{CNFs-5}$  相同。

### 1.7 材料表征

#### 1.7.1 形貌

采用扫描电子显微镜 (SEM, EM-30 Plus, 韩国酷赛姆公司) 对产物及涂层的微观形貌进行表征; 采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100, 日本电子株式会社) 对产物的微观形貌进行表征。

#### 1.7.2 化学结构

采用傅里叶变换显微红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iN10, 美国赛默飞世尔科技公司) 对产物的官能团结构进行分析; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国赛默飞世尔科技公司) 对产物的元素价态结构进行分析。

#### 1.7.3 晶体结构及结晶度

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰帕纳科公司) 对产物的物相结构及结晶度进行表征。纤维素的结晶度指数 (CrI) 如下式所示:

$$\text{CrI} = \frac{I_{200} - I_{\text{am}}}{I_{200}} \quad (1)$$

其中:  $I_{200}$  为大约  $2\theta=22.6^\circ$  (200) 峰的强度;  $I_{\text{am}}$  为大约  $2\theta=18.0^\circ$  无定型区的强度。

#### 1.7.4 润湿性

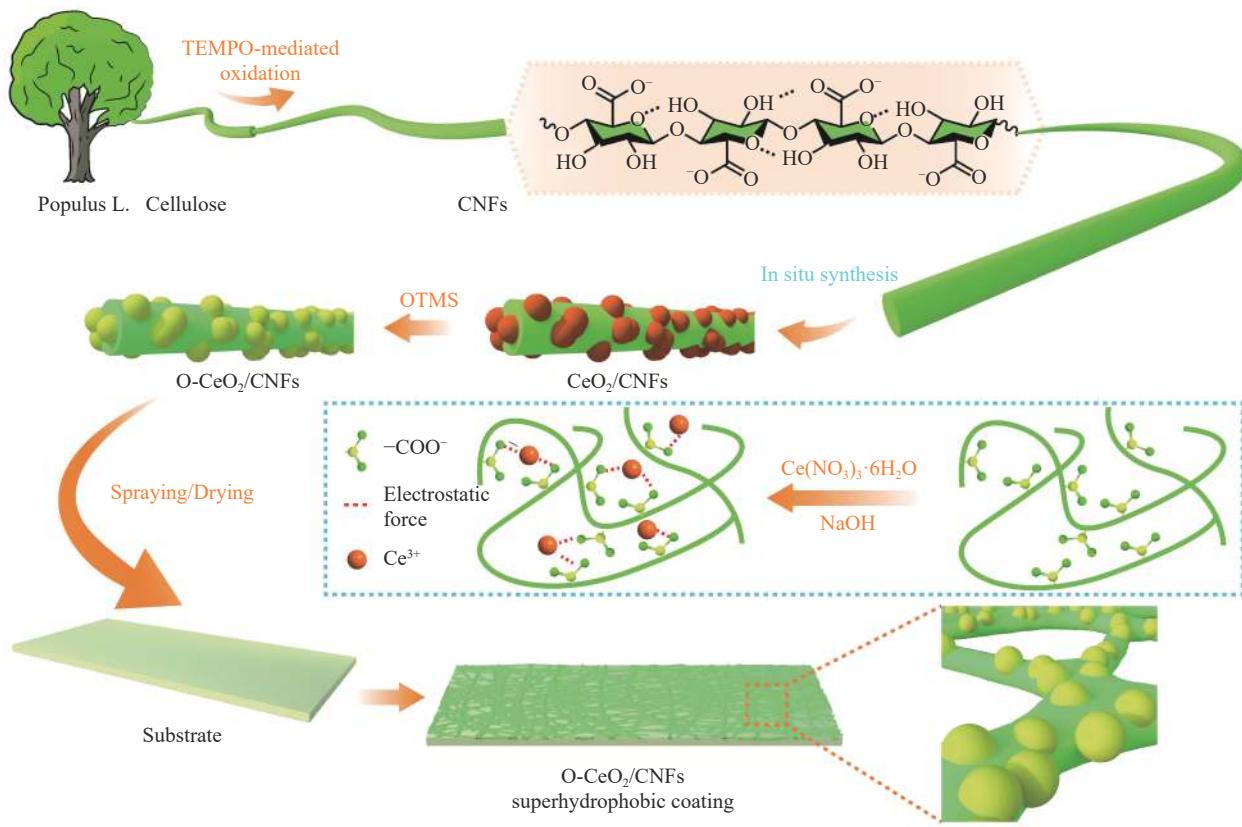
采用接触角测量仪 (Attension Theta, 瑞典百欧林科技有限公司) 测量涂层接触角和滚动角, 5  $\mu\text{L}$  和 15  $\mu\text{L}$  的液滴分别用于测量接触角和滚动角, 取 5 个不同位置测量取平均值作为最终值。

#### 1.7.5 机械稳定性

超疏水玻璃涂层 (7.6 cm×2.6 cm) 负重 50 g 砝码倒扣紧贴于 04#号砂纸表面, 对玻璃施加一个平行于砂纸表面的力, 横纵方向各缓慢推动 10 cm 完成一次磨损, 重复 10 次。

#### 1.7.6 液滴冲击

采用高速摄像机 (I-SPEED 230, 英国 IX



TEMPO—2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl; OTMS—Octadecyl trimethoxysilane

图 1 O-CeO<sub>2</sub>/CNFs 超疏水涂层的制备示意图Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of O-CeO<sub>2</sub>/CNFs superhydrophobic coating

Cameras) 观察 6 μL 的液滴从 10 cm 滴落。

### 1.7.7 紫外屏蔽

紫外透过率用紫外可见分光光度计 (UV-Vis, TU-1950, 北京普析通用仪器公司) 测量。紫外光在 UV-A 区域的平均透过率  $T(\text{UV-A})$  和 UV-B 区域的平均透过率  $T(\text{UV-B})$  如下式所示<sup>[34]</sup>:

$$T(\text{UV-A}) = \frac{\sum_{315 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} T_\lambda \Delta_\lambda}{\sum_{315 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} \Delta_\lambda} \quad (2)$$

$$T(\text{UV-B}) = \frac{\sum_{280 \text{ nm}}^{315 \text{ nm}} T_\lambda \Delta_\lambda}{\sum_{280 \text{ nm}}^{315 \text{ nm}} \Delta_\lambda} \quad (3)$$

其中,  $T_\lambda$  和  $\Delta_\lambda$  分别是波长对应的透光率和测量波长区间。

### 1.7.8 油水分离性能

10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 改性的海绵 (1.8 cm × 1.8 cm × 0.5 cm) 浸在染有苏丹 I 的正己烷/水混合物中, 取出混合物并称重, 重复 3 次实验取平均值。质量吸附容量  $k$  (g g<sup>-1</sup>) 如下式所示:

$$k(\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \quad (4)$$

其中,  $M_0$  和  $M_1$  分别是原始海绵的质量和吸油后的质量。

吸附效率  $R(\%)$  如下式所示:

$$R(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100\% \quad (5)$$

其中,  $W_0$  和  $W_1$  分别是油/水混合物中油的质量和海绵吸附油的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 O-CeO<sub>2</sub>/CNFs 的微观形貌

经过 TEMPO 氧化及超声机械处理后, 纤维素从宽度 100~200 μm 的纤维状 (图 2(a)) 转变为单根纤维宽度在几百 nm 的网络结构 (图 2(b)), 比表面积增大, 这为随后纳米 CeO<sub>2</sub> 的原位合成提供了更多的位点。如图 2(c)~2(e) 所示, CNFs 表面附着有大量的球形纳米颗粒及长度在 50 nm 左右纳米棒, 图 2(f) 中 0.27 nm 和 0.31 nm 的晶格条纹分别对应着 CeO<sub>2</sub> 的 (200) 和 (111) 晶面<sup>[35]</sup>, 表明 CeO<sub>2</sub>/CNFs 的成功合成, 同时清晰的晶格条纹证

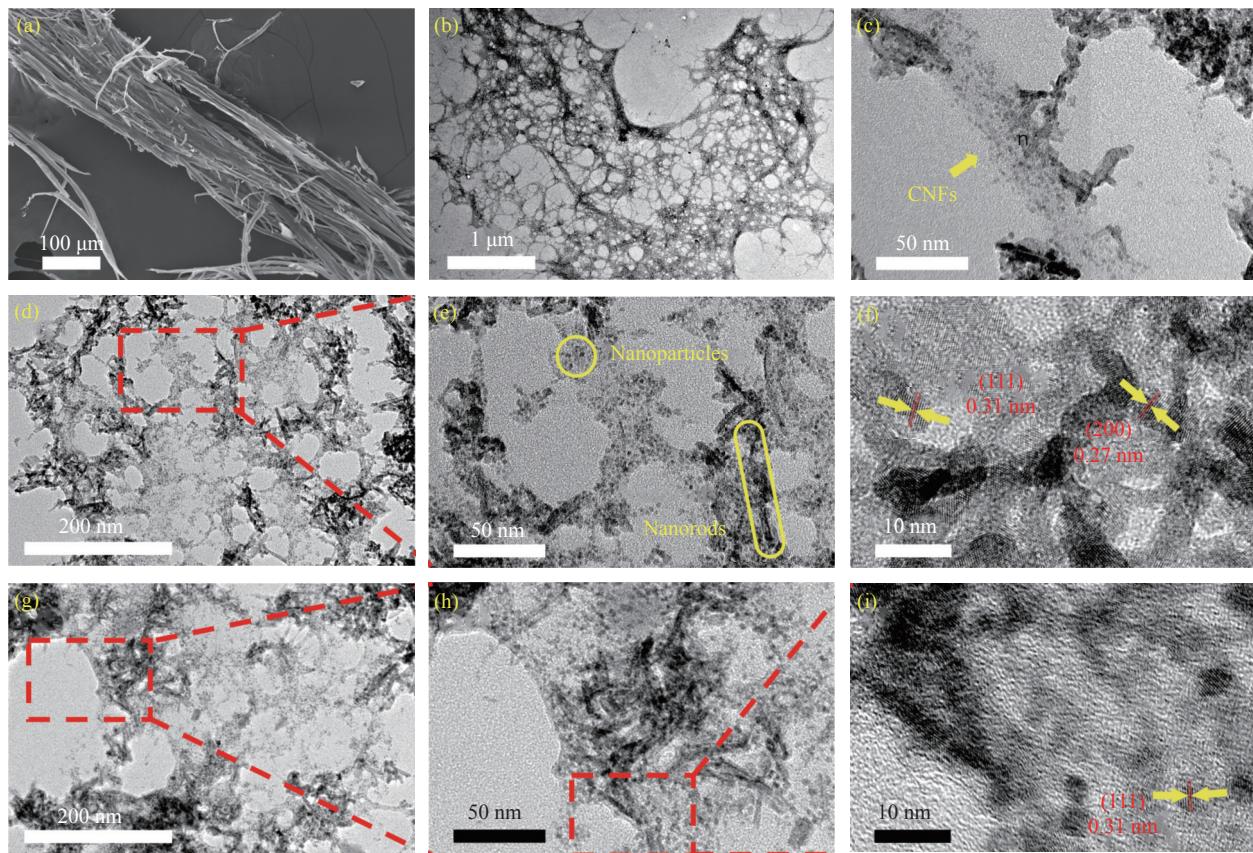


图 2 (a) 纤维素的 SEM 图像; (b) CNFs 的 TEM 图像; CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 ((c)~(f)) 和 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 ((g)~(i)) 不同分辨率 TEM 图像

Fig. 2 (a) SEM image of cellulose; (b) TEM image of CNFs; TEM images of CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 ((c)~(f)) and 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 ((g)~(i)) with different resolutions

明 CeO<sub>2</sub> 结晶度良好。经过 OTMS 低表面能处理后 (图 2(i)), O-CeO<sub>2</sub>/CNFs 表面相比于 CeO<sub>2</sub>/CNFs (图 2(f)) 变模糊且出现灰色部分, 这是由于 OTMS 在 CeO<sub>2</sub>/CNFs 表面水解缩聚产生<sup>[36]</sup>, 0.31 nm 晶格条纹对应的 (111) 晶面表明 CeO<sub>2</sub> 的晶体结构并

未受硅烷化影响, 确保超疏水涂层具有紫外屏蔽作用。

## 2.2 XRD

图 3 为各样品的 XRD 图谱。如图 3(a) 所示, 木粉在  $2\theta=15.1^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $22.6^\circ$  和  $34.5^\circ$  出现衍射峰,

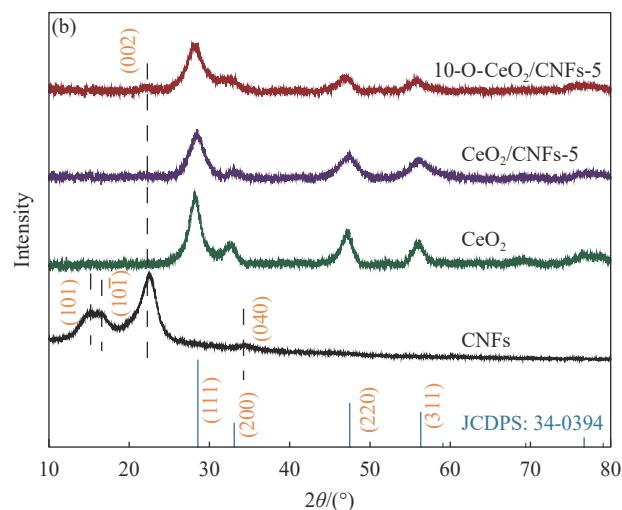
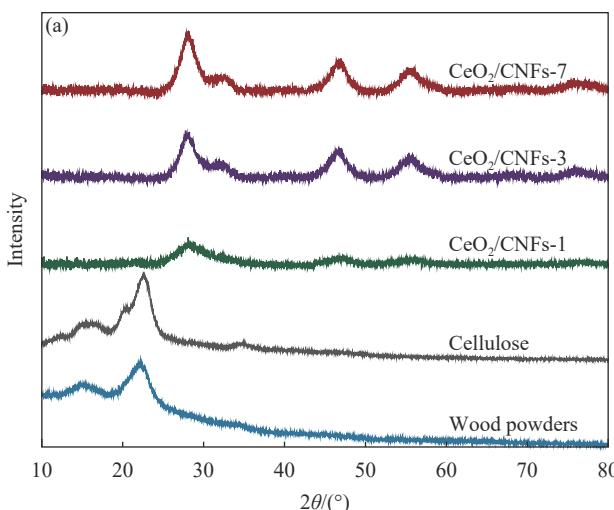


图 3 各样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples

它们分别对应于纤维素的(101)、(101)、(002)和(040)晶面<sup>[37]</sup>。木粉经过化学处理后木质素和半纤维素组分的消失, 纤维素的结晶度由39.1%增加到69.7%, TEMPO氧化后CNFs结晶度(64.3%)小于纤维素, 这是由于纤维素表面—COO<sup>−</sup>增加, 便于机械开纤化处理破坏氢键结合致纤维素结晶区发生一定程度破坏<sup>[38]</sup>, 但增大了纤维素的比表面积, 便于后续CeO<sub>2</sub>的原位生长, 对微米尺度纤维素到CNFs纳米尺度形貌变化做进一步解释。如图3(b)根据标准卡片JCPDS: 34-0394, CeO<sub>2</sub>在 $2\theta=28.6^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 和 $56.3^\circ$ 处的衍射峰对应于CeO<sub>2</sub>的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。相比于纯CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/CNFs-1的衍射峰较宽而弱, 这是由于CNFs模板的存在导致CeO<sub>2</sub>的均匀分布且晶粒较小导致CeO<sub>2</sub>低的结晶度<sup>[39]</sup>。由于Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O比例的增加, CNFs表面大量的CeO<sub>2</sub>生长使结晶度得到进一步提高<sup>[29]</sup>, CeO<sub>2</sub>/CNFs-1到CeO<sub>2</sub>/CNFs-7中CeO<sub>2</sub>的衍射峰变得尖。在10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5的XRD图谱上可以发现在 $2\theta=22.6^\circ$ 处较弱的CNFs衍射峰, 这是由于CNFs表面大量的CeO<sub>2</sub>纳米颗粒, 导致CNFs比例相对下降, 综上证明了CeO<sub>2</sub>/CNFs的成功合成, 同时也表明在OTMS改性后, CeO<sub>2</sub>晶体结构未改变, 与TEM结果相印证。

### 2.3 化学结构表征

图4为各样品的FTIR图谱。纤维素的FTIR图谱中, 木粉中 $1731\text{ cm}^{-1}$ 处对应的半纤维素木聚糖中C=O的伸缩振动吸收峰,  $1592\text{ cm}^{-1}$ 和 $1503\text{ cm}^{-1}$ 处对应的木质素苯环骨架伸缩振动吸收峰已基本消失, 表明经过化学处理大部分的木质

素和半纤维素均从木粉中去除, 与纤维素提纯过程中结晶度提高的XRD结果相印证。 $2891\text{ cm}^{-1}$ 处—CH伸缩振动吸收峰、 $1370\text{ cm}^{-1}$ 处—CH<sub>2</sub>和—OCH面内弯曲振动吸收峰和 $895\text{ cm}^{-1}$ 处C<sub>1</sub>振动吸收峰, 均为纤维素的特征峰<sup>[40]</sup>。CNFs在 $1604\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧酸钠(—COONa)的C=O伸缩振动吸收峰<sup>[41]</sup>, 表明TEMPO氧化的CNFs成功制备。CeO<sub>2</sub>/CNFs-5在 $1558\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个宽峰, 这是由于CeO<sub>2</sub>在 $1558\text{ cm}^{-1}$ 处小峰与CNFs的 $1604\text{ cm}^{-1}$ 处峰相互叠加导致, 也证明CNFs表面CeO<sub>2</sub>的存在。10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5中 $2920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2850\text{ cm}^{-1}$ 处明显的吸收峰均来源于OTMS, 为C—H伸缩振动峰<sup>[42]</sup>, 表明CeO<sub>2</sub>/CNFs表面被OTMS成功修饰。关于OTMS成功修饰到CeO<sub>2</sub>/CNFs表面形成化学键不容易说明, 由于Si—O—Si的FTIR图谱所处的峰位在 $779\text{ cm}^{-1}$ 、 $1029\text{~}1130\text{ cm}^{-1}$ 和 $1297\text{ cm}^{-1}$ 处Si—O—Si的吸收峰<sup>[43]</sup>与CNFs的指纹区特征吸收峰重合, FTIR难以解释OMTS与CNFs的反应情况。

为了进一步的研究O-CeO<sub>2</sub>/CNFs复合物制备过程中各组分化学键结合变化, 进行了如图5所示的XPS分析。图5(a)中纤维素XPS全谱的C元素含量相比于木粉明显下降, 如图5(c)所示纤维素的C1s中 $284.6\text{ eV}$ 处对应的C—C/C—H峰面积占比明显下降, 这是由于木质素和半纤维素结构中大量的C—C破坏, 而大量纤维素结构中的C—O—C/C—OH保留。CNFs在 $1071.84\text{ eV}$ 处出现N1s峰, 这是来源于TEMPO氧化后存在的羧酸钠中的Na<sup>+</sup>。

如图5(d)CNFs的O1s所示, 位于 $530.87\text{ eV}$ 处对应的C=O峰面积比, 相比于纤维素明显增加, 也证明了TEMPO氧化成功, 上述结果均与FTIR表征结果一致。CeO<sub>2</sub>/CNFs-5在 $880\text{~}930\text{ eV}$ 范围内出现Ce3d的峰<sup>[44]</sup>, O1s和C1s的同比明显下降, 这是由于在CNFs表面CeO<sub>2</sub>的存在导致来自于纤维素的C、H元素比例的下降, 相比于CNFs, CeO<sub>2</sub>/CNFs-5在C1s中的 $291.36\text{ eV}$ 处的羧酸钠中C=O明显向高结合能位置移动, 这可能是由于Ce<sup>3+</sup>与—COO<sup>−</sup>作用所导致。更进一步解释OTMS硅烷与CeO<sub>2</sub>/CNFs表面的结合情况对涂层的机械强度研究具有重要意义。如图5(b)所示, CeO<sub>2</sub>/CNFs-5在 $101.43\text{ eV}$ 处的峰对应Si—C, 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5的Si2p经分峰拟合, 在 $102.27\text{ eV}$

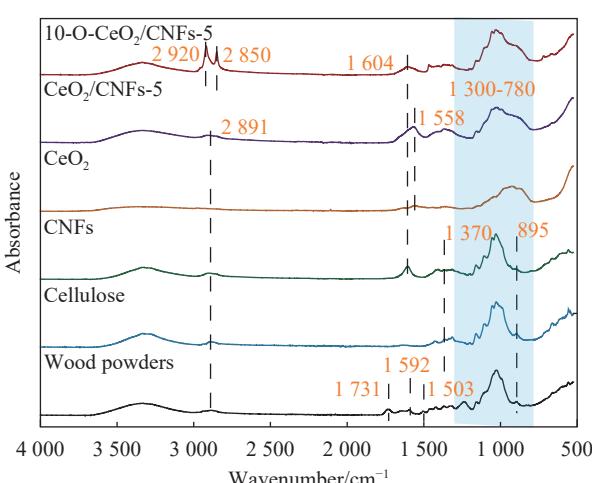


图4 各样品的FTIR图谱

Fig. 4 FTIR spectra of samples

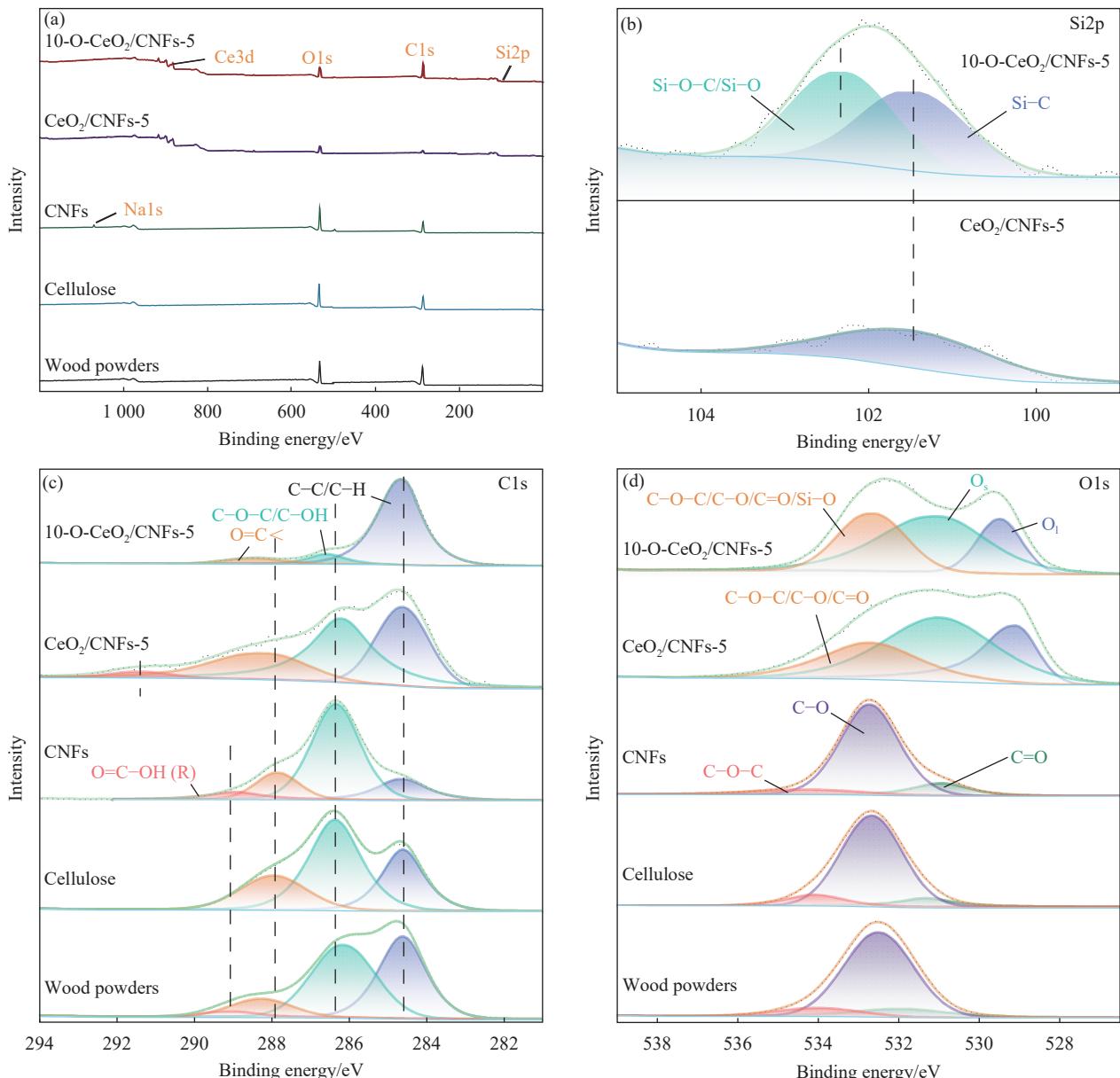


图 5 (a) 各样品的 XPS 图谱; (b) CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 和 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 的 Si2p 高分辨图谱; (c) C1s 图谱; (d) O1s 图谱

Fig. 5 (a) XPS survey spectra of samples; (b) High-resolution spectra of Si2p of CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 and 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5; (c) High-resolution spectra of C1s; (d) High-resolution spectra of O1s

处出现的新峰，对应 Si—O—C/Si—O，这是由于 OTMS 的 Si—O—CH<sub>3</sub> 水解成 Si—O—H 后与 CNFs 表面的—OH 反应生成 Si—O—C。此外，10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 的 O1s 在 532.62 eV 对应峰面积比例增加，是大量 OTMS 的 Si—O 引入所导致。

#### 2.4 超疏水涂层形貌及润湿性

CeO<sub>2</sub>、CNFs 和 OTMS 共同构造了涂层的微纳结构，调整三者的比例对超疏水涂层构筑具有重要影响。当 OTMS 占比为 0 时，如图 6(a) 所示，CNFs 与 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 比为 1:1 对应的 CeO<sub>2</sub>/

CNFs-1-Glass 涂层较平坦仅有少量的纤维状突起，这是由于喷涂法将 CeO<sub>2</sub>/CNFs-1 喷涂到玻璃基体表面，即使涂层有一定量的 CeO<sub>2</sub> 存在，但在重力作用和随后加热环境下 CNFs 表面大量的氢键作用导致 CeO<sub>2</sub>/CNFs-1 自组装聚集成膜。随着 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 比例的增加，CNFs 与 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 比为 1:5 对应的 CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass(图 6(c)) 涂层表面出现大量微米尺度的突起，大量生长在 CNFs 表面的 CeO<sub>2</sub> 破坏了 CNFs 之间氢键结合，产生局部区域的纤维素片层结构突起。CeO<sub>2</sub>/

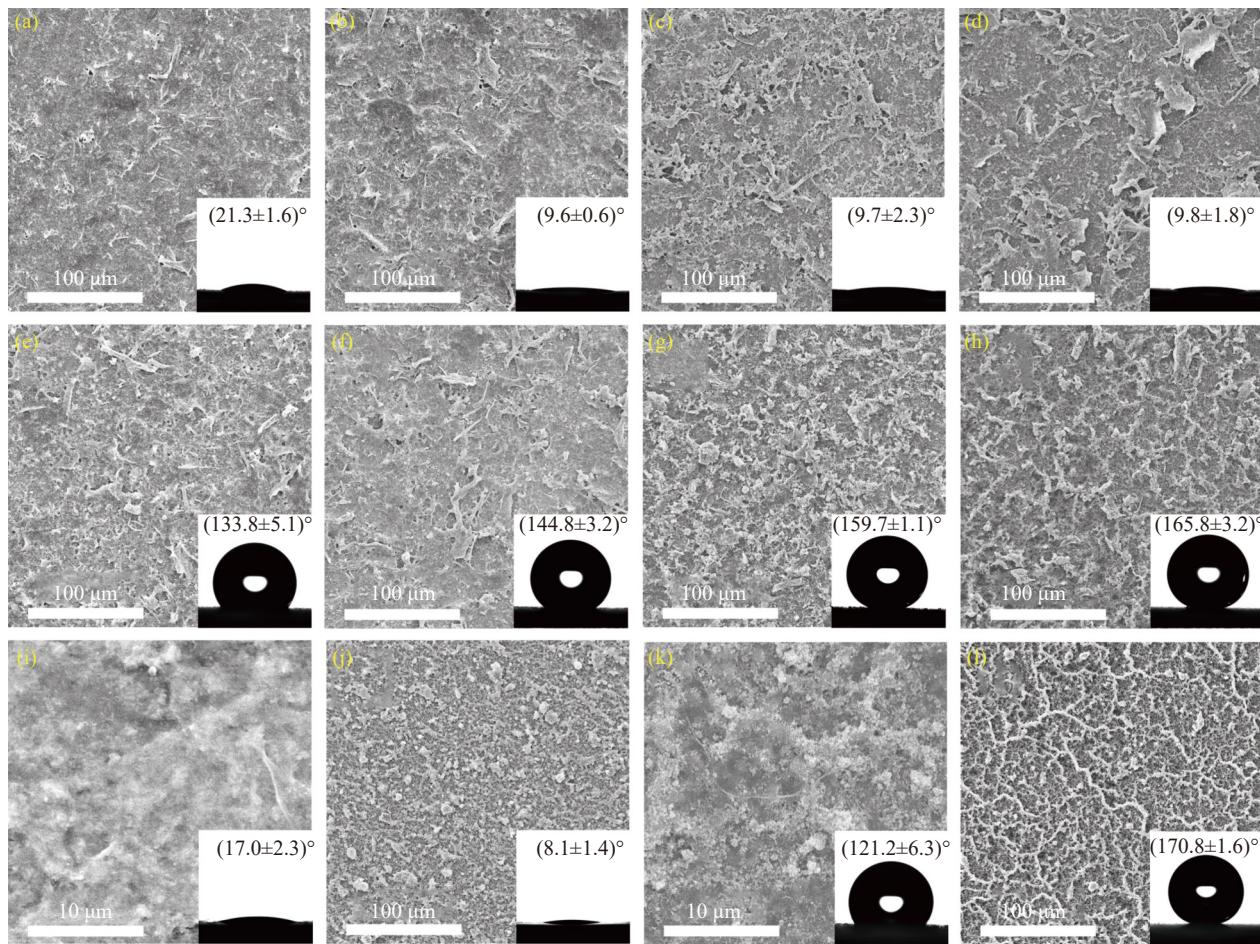


图 6 ((a)~(d))  $\text{CeO}_2/\text{CNFs-X-Glass}$  ( $X=1, 3, 5$  和  $7$ ) 的 SEM 图像; ((e)~(h))  $10\text{-O-}\text{CeO}_2/\text{CNFs-X-Glass}$  ( $X=1, 3, 5$  和  $7$ ) 的 SEM 图像; ((i)~(l))  $\text{CNFs-Glass}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Glass}$ 、 $\text{O-B-CeO}_2/\text{CNFs-Glass}$  和  $\text{O-CeO}_2\text{-Glass}$  的 SEM 图像

Fig. 6 ((a)~(d)) SEM images of  $\text{O-CeO}_2/\text{CNFs-X-Glass}$  ( $X=1, 3, 5$  and  $7$ ); ((e)~(h)) SEM images of  $10\text{-O-}\text{CeO}_2/\text{CNFs-X-Glass}$  ( $X=1, 3, 5$  and  $7$ ); ((i)~(l)) SEM images of  $\text{CNFs-Glass}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Glass}$ ,  $\text{O-B-CeO}_2/\text{CNFs-Glass}$  and  $\text{O-CeO}_2\text{-Glass}$

CNFs-7-Glass(图 6(d))涂层表面的片层结构更加明显, 由于亲水性  $\text{CeO}_2$  的增加, 导致复合涂层的 $-\text{OH}$ 增加, 接触角由  $(21.3\pm1.6)^\circ$  减小到了  $(9.8\pm1.8)^\circ$ 。

如图 7(a) 和图 7(b) 所示, OTMS 比例增加使  $\text{O-CeO}_2/\text{CNFs-1-Glass}$  和  $\text{O-CeO}_2/\text{CNFs-3-Glass}$  涂层接触角增大, 但涂层形貌没有明显变化, 由于较低含量的  $\text{CeO}_2$  涂层粗糙结构不足以满足超疏水的要求(图 6(e) 和图 6(f)), 任意 OTMS 比例接触角均小于  $150^\circ$ 。当 CNFs 与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$  比为  $1:5$ , 如图 7(c) 所示,  $5\text{-O-CeO}_2/\text{CNFs-5-Glass}$  的接触角为  $(158.4\pm2.4)^\circ$ , 滚动角为  $(21.6\pm7.1)^\circ$ , 涂层对液滴黏附性较大。OTMS 比例增加, 使  $10\text{-O-CeO}_2/\text{CNFs-5-Glass}$ (图 6(g))涂层的凸起结构变得密集, 极大的提高了涂层的疏水性, 如图 7(c) 所示, 接触角为  $(159.7\pm1.1)^\circ$ , 滚动角为  $(5.7\pm1.7)^\circ$ , 涂层为低黏附超疏水表面, 保证了涂层的自清洁

性能得以实现。相比于  $10\text{-O-}\text{CeO}_2/\text{CNFs-5-Glass}$  涂层, 更大 OTMS 占比制得的  $15\text{-O-}\text{CeO}_2/\text{CNFs-5-Glass}$  涂层的接触角为  $(163.9\pm2.0)^\circ$ , 滚动角为  $(9.8\pm4.6)^\circ$ , 超疏水性能无大幅度提升。

如图 7(d) 所示, 对于  $\text{O-CeO}_2/\text{CNFs-7-Glass}$  涂层, 随着 OTMS 比例的增加, 涂层疏水性能变化趋势与  $\text{O-CeO}_2/\text{CNFs-5-Glass}$  相同,  $10\text{-O-CeO}_2/\text{CNFs-7-Glass}$ (图 6(h))涂层表面出现与  $\text{O-CeO}_2\text{-Glass}$ (图 6(l))类似条型隆起, 这种结构进一步减小液滴与表面的接触面积, 接触角达  $(165.8\pm3.2)^\circ$ , 滚动角为  $(2.6\pm0.6)^\circ$ 。综上表明, CNFs 与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$  比为  $1:5$  和  $1:10$  的涂层具备能实现超疏水的结构特征, 增加 OTMS 占比能改变超疏水涂层的黏附性,  $10\text{-O-}\text{CeO}_2/\text{CNFs-5-Glass}$  和  $10\text{-O-}\text{CeO}_2/\text{CNFs-7-Glass}$  均为低黏附性超疏水涂层, 尽管  $10\text{-O-}\text{CeO}_2/\text{CNFs-7-Glass}$  超疏水

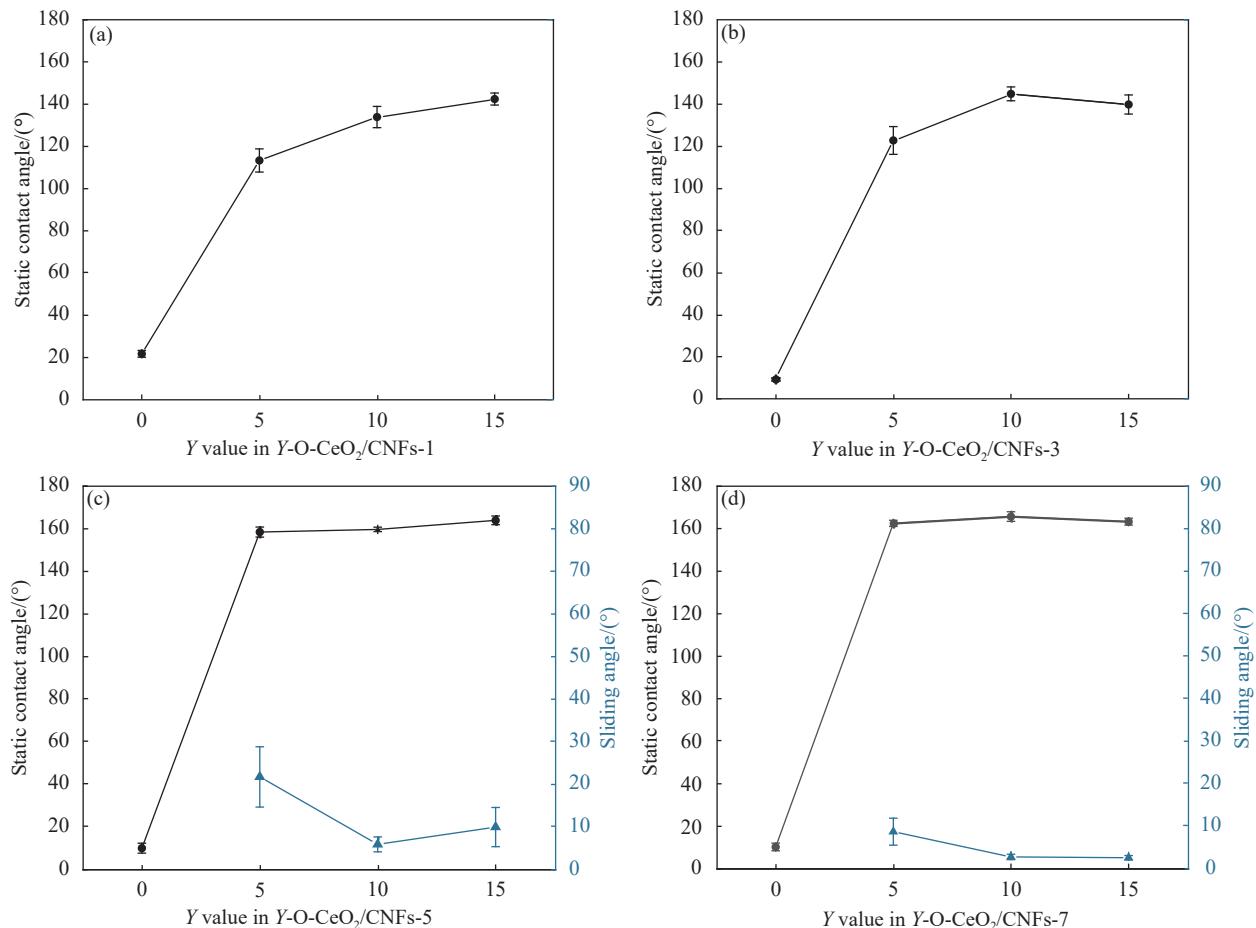


图 7 Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-1-Glass (a)、Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-3-Glass (b)、Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass (c) 和 Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-7-Glass (d) ( $Y=0, 5, 10$  和  $15$ ) 的接触角和滚动角

Fig. 7 Static contact angle and sliding angle of Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-1-Glass (a), Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-3-Glass (b), Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass (c), and Y-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-7-Glass (d) ( $Y=0, 5, 10$ , and  $15$ )

性能更佳，但相比于 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 无大幅度提升。因此，选用 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 进行后续实验。

为了研究 CeO<sub>2</sub> 原位生长 CNFs 对涂层形貌和疏水性的影响，利用 CeO<sub>2</sub> 与 CNFs 共混制备与 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 相同组分含量的 O-B-CeO<sub>2</sub>/CNFs-Glass 涂层。图 6(i) 为 CNFs 自组装形成薄片层结构，CeO<sub>2</sub> 部分区域聚集形成微米级的颗粒 (图 6(j))。一个有趣的现象，相比于松散的 CeO<sub>2</sub> 涂层，经过 OTMS 修饰后的 CeO<sub>2</sub> 涂层表面有条形隆起网络结构 (图 6(l))，接触角达  $(170.8 \pm 1.6)^\circ$ 。将 CeO<sub>2</sub> 与 CNFs 两者共混进行 OTMS 修饰以后的表面 (图 6(k)) 与图 6(g) 表面粗糙的形貌不同，有大量 CeO<sub>2</sub> 颗粒聚集在平坦的纤维素基体表面，纤维素部分区域未被 CeO<sub>2</sub> 颗粒所覆盖，这极大程度影响了 OTMS 修饰的均匀性，接触角仅为  $(121.3 \pm$

$6.3)^\circ$ 。从而表明通过 Ce<sup>3+</sup> 与 CNFs 表面  $-\text{COO}^-$  相互作用原位生长的 CeO<sub>2</sub> 均匀分布对 CNFs 基超疏水涂层粗糙度的构筑及超疏水的实现有重要作用。同时，原位生长赋予的 CNFs 与 CeO<sub>2</sub> 之间稳定的结合力，也使涂层具有一定的机械稳定性。

## 2.5 耐候性能

超疏水涂层的耐候性能在使用过程中有重要意义。10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 超疏水涂层制备过程中已经在  $100^\circ\text{C}$  进行了  $24\text{ h}$  的加热处理，为了探究在更高温度下表面润湿性的影响，如图 8(a) 所示，对涂层热稳定性进行研究，测试其在  $150^\circ\text{C}$  和  $200^\circ\text{C}$  下的接触角变化，结果表明，在  $150^\circ\text{C}$  加热  $1\text{ h}$  后接触角有轻微减小，这可能是加热条件下 OTMS 分子链伸缩所导致，进行连续  $3\text{ h}$  的加热处理后，涂层接触角始终保持在  $150^\circ$  以上，对润湿性影响不大。 $200^\circ\text{C}$  条件加热  $1\text{ h}$  后接

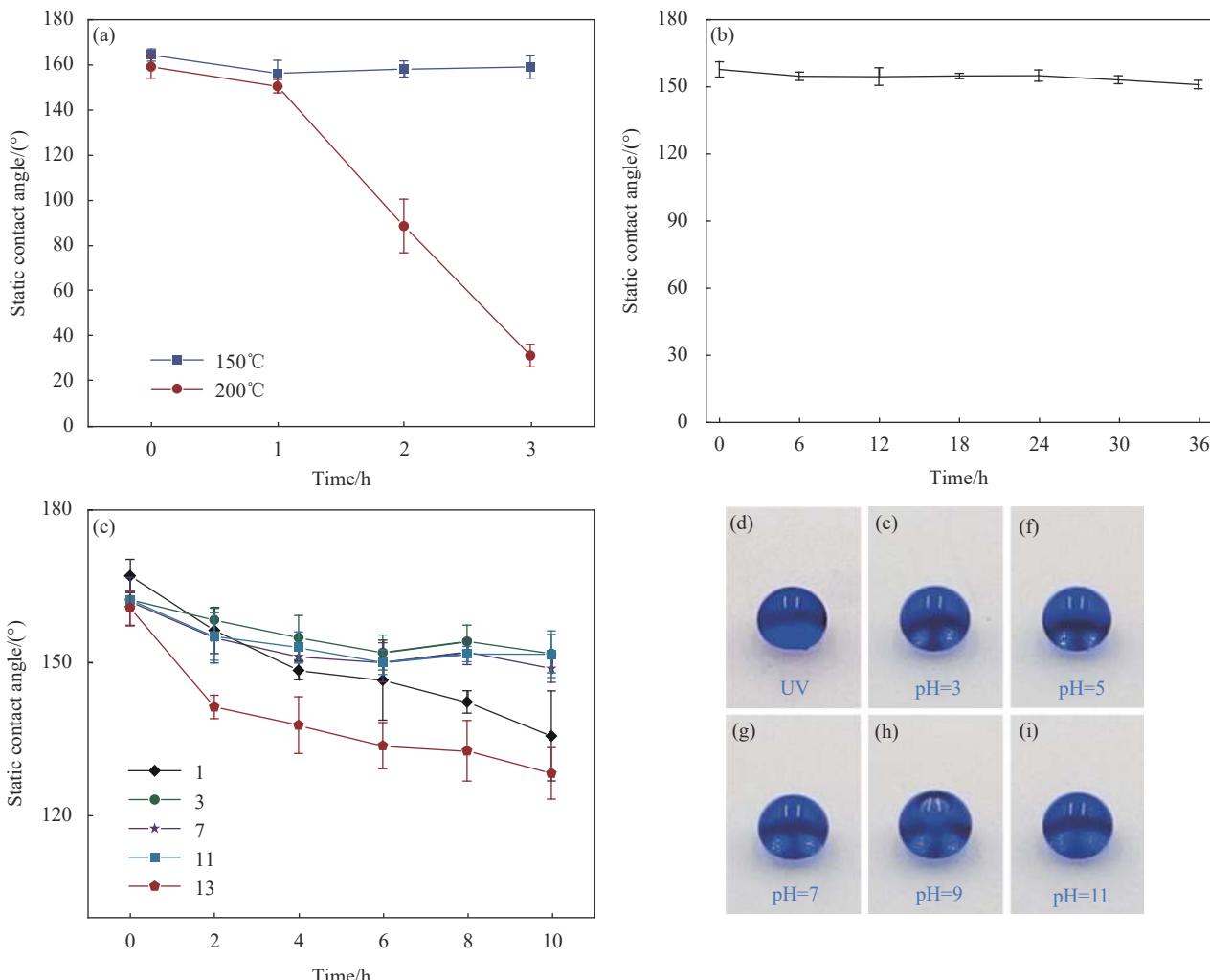


图 8 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 在不同温度 (a)、UV 辐照 (b) 和不同 pH 值 (c) 处理一定时间后接触角变化; ((d)~(i)) 在 UV 处理 36 h 和不同 pH 下处理 10 h 滴有亚甲基蓝的涂层照片

Fig. 8 Change of static contact angle under different temperatures (a), UV illumination (b) and different pH treatment (c) of 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass for a certain time; ((d)~(i)) Photographs of the coating with methylene blue droplets after treated with UV for 36 h and different pH for 10 h

触角下降到了  $(150.5 \pm 3)^\circ$ ，加热 2 h 后接触角下降到  $(88.4 \pm 11.9)^\circ$ ，表面由超疏水转变为亲水，这是由于 200°C 处理导致 CNFs 和 OTMS 的分解<sup>[45-46]</sup>。超疏水涂层对紫外线的耐受能力也是实际使用中一个重要因素，如图 8(b) 所示，1 mW·cm<sup>-2</sup> 紫外辐照 36 h 后，接触角从  $(157.8 \pm 3.4)^\circ$  降为  $(151.0 \pm 1.9)^\circ$ ，疏水性能良好，这可能归因于 CeO<sub>2</sub> 的紫外吸收作用。

在不同 pH 条件下对超疏水涂层浸泡不同时间后发现，由于酸碱溶液对涂层的一定侵蚀作用，在浸泡 10 h 后涂层接触角均呈现下降趋势 (图 8(c))，pH=1 和 pH=13 的超疏水涂层经过 10 h 浸泡，接触角均小于 150°，而在 pH 值为 3、7 和 11 浸泡 10 h 后，接触角均大于 150°。如图 8(d)~图 8(i)，经过 UV 处理 36 h 和不同 pH 下处理 10 h

的涂层表面亚甲基蓝液滴仍保持球形，疏水性能良好，进一步证明涂层具有一定的化学稳定性。

## 2.6 机械稳定性

在实际使用中，超疏水表面容易受到各种物理损伤，评价超疏水涂层表面机械稳定性具有重要意义。如图 9(a) 所示，随着磨损次数的增加，涂层接触角数值整体呈下降趋势，在经历 8 次磨损试验 (磨损距离 160 cm) 后，接触角均大于 150°；在经历 10 次 (磨损距离 200 cm) 磨损试验后，表面接触角为  $(143.2 \pm 0.9)^\circ$ ，表面疏水性良好。在反复与砂纸摩擦 200 cm 后，位于超疏水涂层表面顶部的微纳结构由原来的疏松 (图 9(b)、图 9(c)) 变得紧实且平坦 (图 9(d)、图 9(e))，这导致了涂层整体微纳粗糙结构面积下降，使接触角出现了下

降。由于 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 超疏水涂层是由 CeO<sub>2</sub>/CNFs 网络结构缠绕自组装及 OTMS 长链烷烃之间的分子间作用力构筑, 这保持了 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 纳米复合物结构的完整性, 三大组

分的紧密结合使多次磨损后顶层未与底层部分脱离, 由此产生的高度差使涂层底层部分仍有大量未被破坏且保持有完整的微纳结构, 确保涂层未完全丧失疏水性。

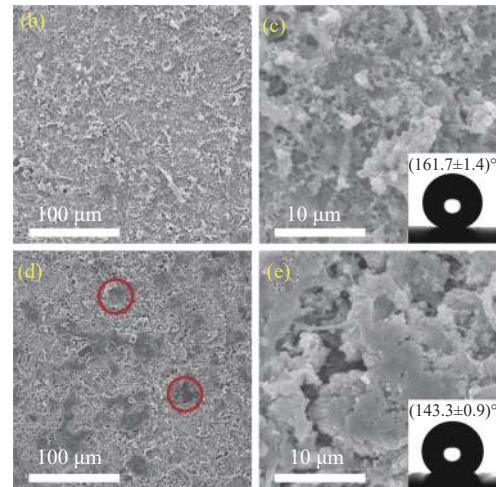
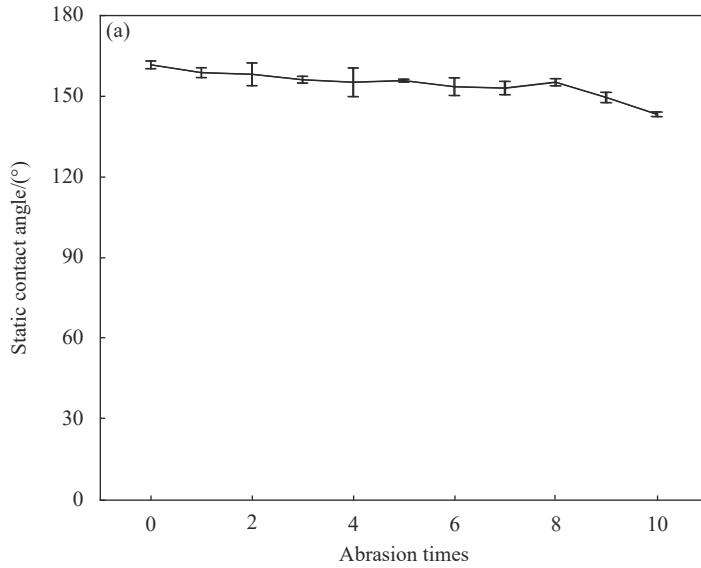


图 9 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 在不同磨损次数下接触角 (a) 及磨损 10 次前 ((b), (c)) 和后 ((d), (e)) 的 SEM 图像

Fig. 9 Static contact angle (a) of 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass under different abrasion cycles and SEM images of coating before ((b), (c)) and after ((d), (e)) 10 abrasion cycles

## 2.7 超疏水涂层在不同基体的功能应用

### 2.7.1 疏水性能

喷涂法制备的超疏水涂层方便快捷, 以玻璃、纸、木材和海绵为基体, 研究 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5

对于多种基体的适应性。如图 10(a)~10(d) 所示, 液滴在不同的基体表面均呈现球形且接触角均高于 155°(图 10(f)), 这表明利用喷涂法制备的超疏水涂层对多种基体均适用。水滴撞击可以更直观的了

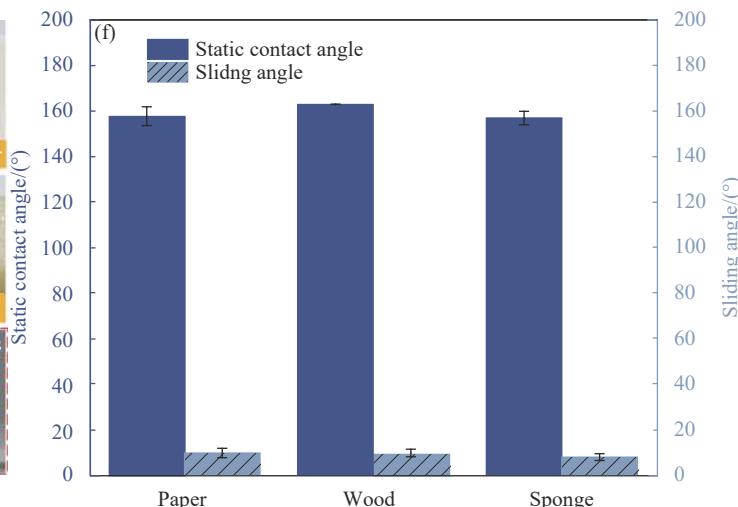
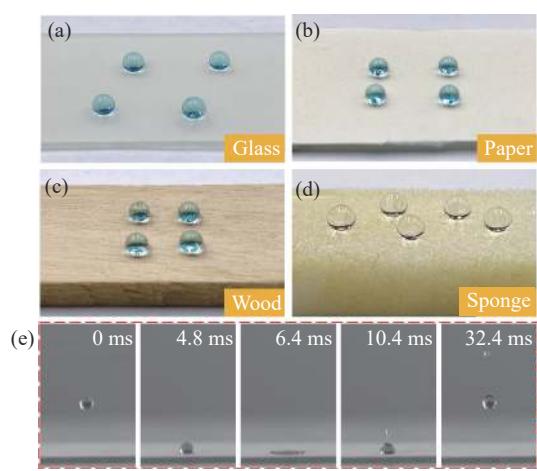


图 10 球形亚甲基蓝液滴在 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass (a)、10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper (b)、10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Wood (c) 和水滴在 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Sponge (d) 表面照片及其接触角和滚动角 (f); (e) 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 表面液滴撞击照片

Fig. 10 Photographs of spherical methylene blue aqueous dye on the surface of 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass (a), 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper (b), 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Wood (c), and water droplets on the surface of 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Sponge (d) as well as static contact angle and sliding angle (f); (e) Photographs of water droplet impact on the 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass surface

解表面疏水性能, 从图 10(e)可以清晰的看到液滴从 10 cm 高度坠落, 重力势能转化为动能, 液滴落到玻璃涂层表面快速分散为圆饼状, 表面张力一部分消散, 另一部分转化为动能, 使液滴快速收缩完全反弹, 由于超疏水涂层的低黏附性, 表面未出现黏滞液滴, 涂层疏水性能良好。

### 2.7.2 自清洁

在实际使用中, 超疏水涂层会受到灰尘等污染, 基于低黏附超疏水现象, 滚动的水珠可实现涂层的自清洁。如图 11 所示, 以粉笔灰为灰尘模

拟物, 将未处理纸与喷涂 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper 分别倾斜置于表面皿中, 表面撒有蓝色粉笔灰, 连续滴落水珠。由于普通纸的亲水性, 在水滴与粉笔灰的接触瞬间润湿纸表面, 两者黏附在一起, 而对于 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper, 水滴经过粉笔灰的同时带走表面污染物, 液滴呈蓝色, 被污染的涂层表面出现明显的通路, 经过数次滴加表面实现完全自清洁, 与未处理纸对比鲜明, 由于 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 低的黏附力展现出优异的自清洁效果。

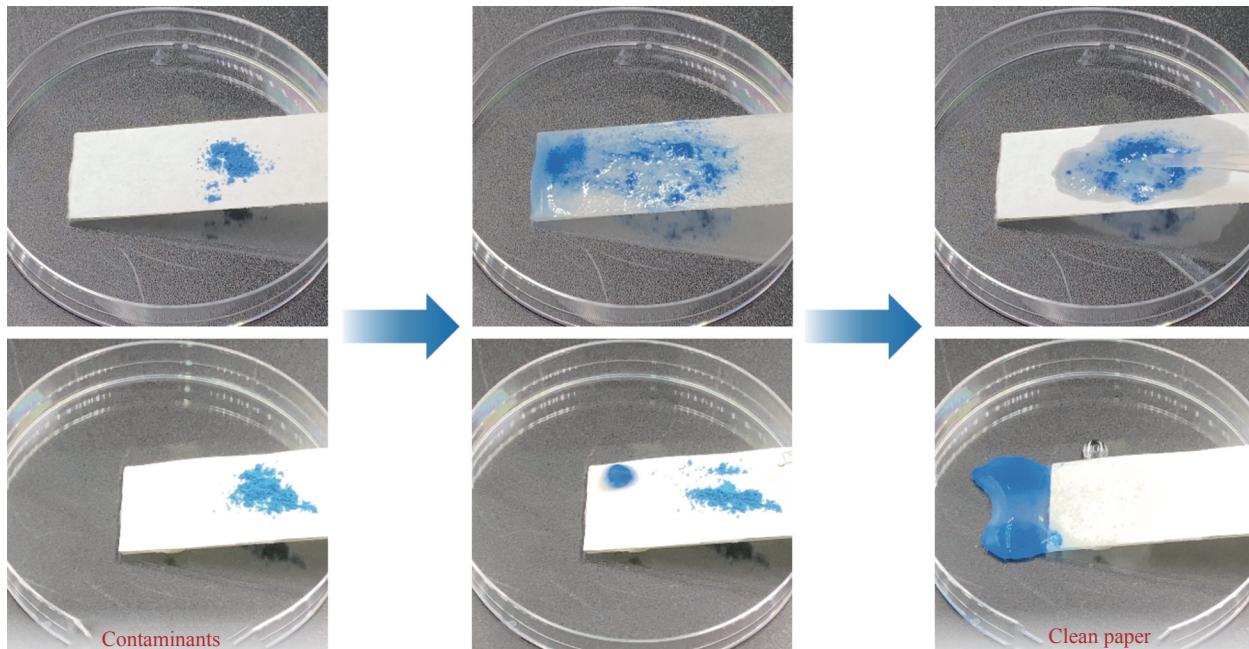


图 11 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper 自清洁过程

Fig. 11 Self-cleaning process of 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper

### 2.7.3 紫外屏蔽性能

紫外线 (UV-A, 315~400 nm 和 UV-B, 280~315 nm) 对材料表面, 尤其是有机物基体等有负面影响, 如长期紫外线的照射通常导致木材表面老化。具有紫外屏蔽性能的超疏水涂层, 能够拓展材料在实际户外环境的使用范围。其中, 不同透光度的材料对紫外光的透过、吸收和反射作用不同, 首先以高透光率 (可见光) 的玻璃 (400~780 nm 平均光透过率 89.8%) 作为基体评估超疏水涂层的紫外屏蔽性能。图 12(a) 中, CNFs-Glass 相比于未改性玻璃的紫外线透过率下降, 粗糙度提高对紫外光进行一定程度的反射紫外线, 透过率随波长变化趋势与未改性玻璃相近, 无紫外屏蔽性能。对于 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 而言, 在 280~400 nm

范围内紫外线透过率明显下降, 如图 12(b) 所示 UV-A 和 UV-B 紫外线透过率分别为 12.6% 和 0.1%, 相比于未改性玻璃的紫外线透过率分别减小了 84.5% 和 99.8%, 一方面这是 CNFs 的大比表面积通过增加纳米尺度晶粒 CeO<sub>2</sub> 生长提高了紫外光反射的效率, 另一方面 CeO<sub>2</sub> 半导体本征对光子的吸收激发电子跃迁共同赋予涂层紫外屏蔽性能<sup>[27]</sup>。

为了评估 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 超疏水涂层对于低透光率 (可见光) 基体的紫外屏蔽适用性, 选择纸 (400~780 nm 平均光透过率 13.7%) 作为基体。如图 12(c) 所示, 尽管在 280~400 nm 范围内透光率相对较低, 但改性后的纸的紫外线透过率随波长变化趋势同玻璃基体 (图 12(a)), 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper 的 UV-A 和 UV-B 紫外线透过率明显

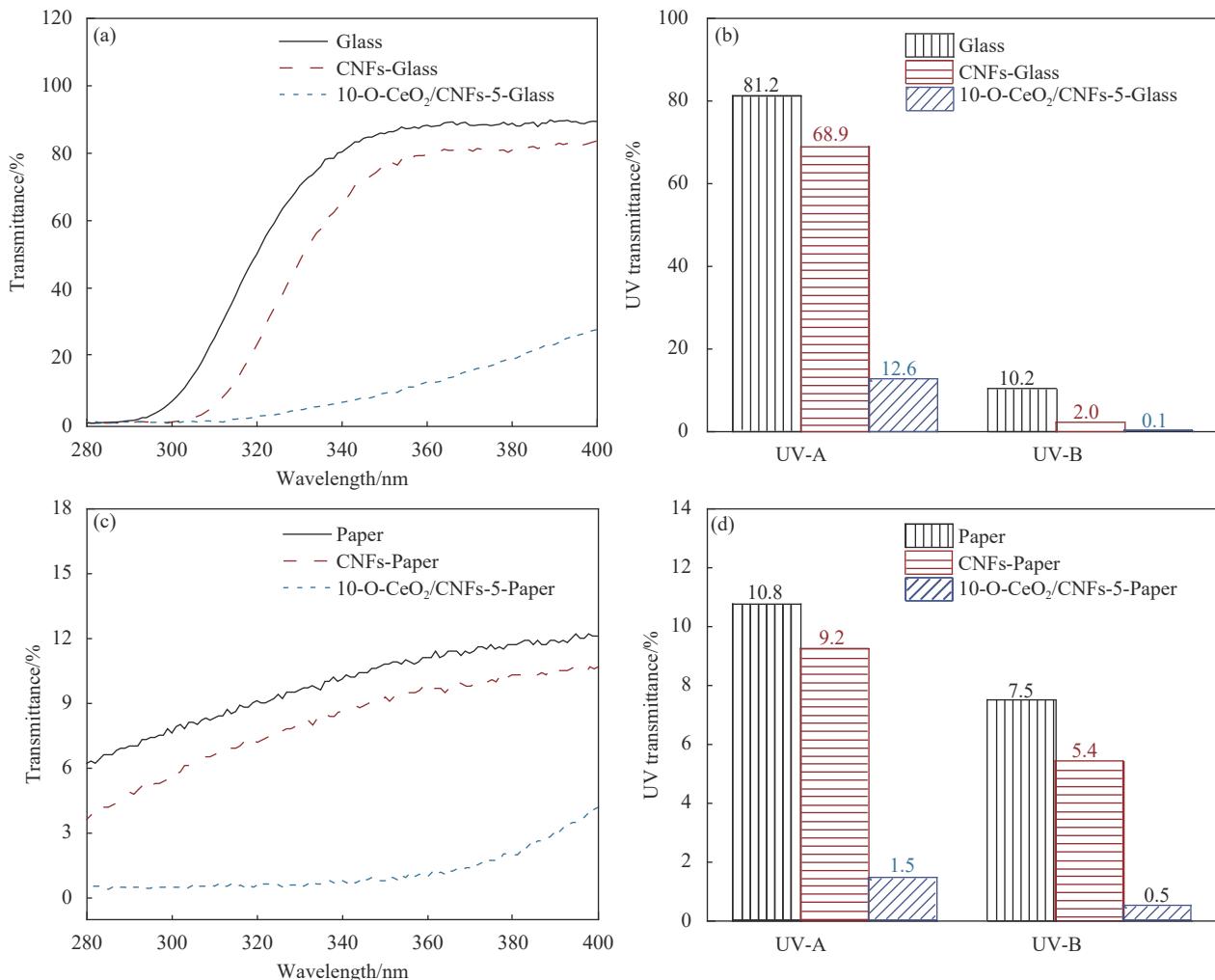


图 12 Glass、CNFs-Glass 和 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass 的 (a) 紫外线透过率曲线和 (b) 紫外线透过率; Paper、CNFs-Paper 和 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper 的 (c) 紫外线透过率曲线和 (d) 紫外线透过率

Fig. 12 UV transmittance curves (a) and UV transmittance (b) of Glass, CNFs-Glass, and 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Glass; UV transmittance curves (c) and UV transmittance (d) of Paper, CNFs-Paper, and 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Paper

下降, 分别为 1.5% 和 0.5%, 相比于未改性纸的紫外线透过率分别减小了 86.1% 和 93.3% (图 12(d))。综上表明, 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 超疏水涂层本征的紫外屏蔽性能来自于 CeO<sub>2</sub>, 并且对于不同透明度的基体不会影响其性能, 涂层具有一定的应用价值。

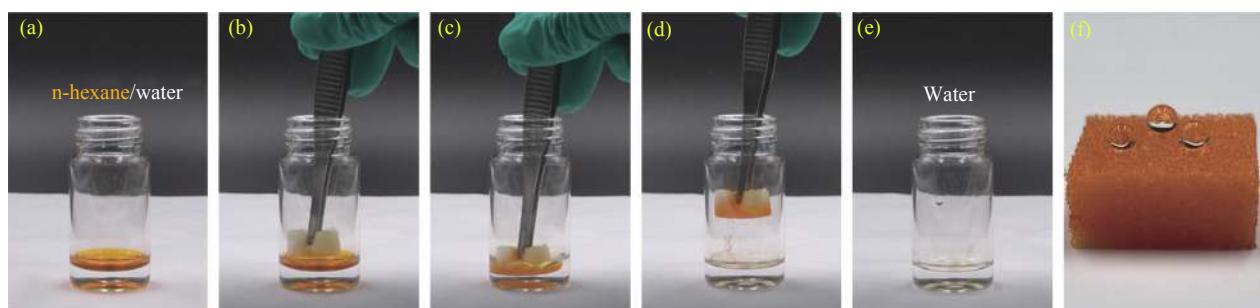


图 13 ((a)-(e)) 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Sponge 正己烷/水分离过程; (f) 油水分离后的海绵表面润湿性

Fig. 13 ((a)-(e)) n-hexane/water separation process of 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Sponge; (f) Wettability of sponge surface after oil/water separation

#### 2.7.4 油水分离性能

10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5-Sponge 拥有超疏水超亲油的特点, 在油水分离过程中对油相有更强的吸附效果。如图 13(a)~13(e) 所示, 以染有苏丹 I 的正己烷为油相, 模拟超疏水海绵油水分离过程, 当

干净的超疏水海绵与正己烷接触时, 由于其表面的亲油性, 海绵自身的多孔性和毛细作用力, 迅速将正己烷吸附, 而且自身的疏水性能防止水的进入, 展现出优异的吸油效果。对 0.7 g 染色后的正己烷表现出 94% 左右的吸附效率, 同时质量吸附容量在 15 g·g<sup>-1</sup> 左右。图 13(f) 为油水分离后水滴海绵表面的照片, 表面接触角为 (154±4.5)°, 与分离前(接触角为 (156.8±2.9)°)相比海绵疏水性未发生明显变化。

### 3 结论

(1) 通过改变硝酸铈六水合物 (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) 的含量调节二氧化铈 (CeO<sub>2</sub>) 原位生长于纤维素纳米纤维 (CNFs) 表面的比例, 同时改变十八烷基三甲基硅氧烷 (OTMS) 添加量, 三者共同构筑超疏水涂层发现, 随 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 比例增加, 涂层粗糙度增加, 随 OTMS 比例增加, 涂层疏水性增加。OTMS 任意比例的 O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-1 和 O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-3 涂层接触角均小于 150°; 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 和 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-7 涂层接触角均在 160° 左右, 滚动角小于 10°。

(2) 原位合成制备的超疏水涂层表面被 CeO<sub>2</sub> 均匀覆盖, 相比于物理共混导致涂层 CeO<sub>2</sub> 易聚集的特点, 疏水性效果更佳。10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 涂层在 150°C 加热处理 3 h, UV 照射 36 h 后涂层接触角仍大于 150°, 同时具有良好的 pH 稳定性和一定的力学强度。

(3) 10-O-CeO<sub>2</sub>/CNFs-5 涂层应用于不同基体, 接触角均大于 155°, 均表现良好的疏水性能和自清洁性能。涂层具备的紫外屏蔽效果适用于不同透光度基体, 其中, 超疏水玻璃涂层对 UV-A 和 UV-B 的紫外透过率分别为 12.6% 和 0.1%; 超疏水海绵油吸附效率达 94%, 吸附后仍有良好的超疏水性。

### 参考文献:

- [1] YAN Y Y, GAO N, BARTHLOTT W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 169(2): 80-105.
- [2] HU C, XIE X, REN K. A facile method to prepare stearic acid-TiO<sub>2</sub>/zinc composite coating with multipronged robustness, self-cleaning property, and corrosion resistance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 882: 160636.
- [3] LONG Y, YIN X, MU P, et al. Slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) with superior liquid repellency, anti-corrosion, anti-icing and intensified durability for protecting substrates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126137.
- [4] MA W, LI Y, ZHANG M, et al. Biomimetic durable multifunctional self-cleaning nanofibrous membrane with outstanding oil/water separation, photodegradation of organic contaminants, and antibacterial performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 34999-35010.
- [5] REN J, TAO F, LIU L, et al. A novel TiO<sub>2</sub>@stearic acid/chitosan coating with reversible wettability for controllable oil/water and emulsions separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 232: 115807.
- [6] ZHAO S, YANG X, XU Y, et al. A sprayable superhydrophobic dental protectant with photo-responsive antibacterial, acid-resistant, and anti-fouling functions[J]. *Nano Research*, 2022, 15: 5245-5255.
- [7] GUI L, LIN J, LIU J, et al. Difference and association of antibacterial and bacterial anti-adhesive performances between smart Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> composite surfaces with switchable wettability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134103.
- [8] ZHANG X, LIU S, SALIM A, et al. Hierarchical structured multifunctional self-cleaning material with durable superhydrophobicity and photocatalytic functionalities[J]. *Small*, 2019, 15(34): 1901822.
- [9] SINHA R S, DANGAYACH R, KWON Y N. Surface engineering for anti-wetting and antibacterial membrane for enhanced and fouling resistant membrane distillation performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126702.
- [10] YOON J, RYU M, KIM H, et al. Wet-style superhydrophobic antifogging coatings for optical sensors[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(34): 2002710.
- [11] GUO Z, LIU W, SU B L. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353(2): 335-355.
- [12] WANG T, ZHAO Y. Fabrication of thermally and mechanically stable superhydrophobic coatings for cellulose-based substrates with natural and edible ingredients for food applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120: 106877.
- [13] BAI Z G, BAI Y Y, ZHANG G P, et al. A hydrogen bond based self-healing superhydrophobic octadecyltriethoxy silanol-gel cellulose/silica coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106104.
- [14] ZHU Z, FU S, BASTA A H. A cellulose nanoarchitectonic: Multifunctional and robust superhydrophobic coating toward rapid and intelligent water-removing purpose[J].

- Carbohydrate Polymers**, 2020, 243: 116444.
- [15] 何江, 王大威. 纤维素材料的改性与研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3121-3130.
- HE Jiang, WANG Dawei. Modification and research progress of cellulose materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3121-3130(in Chinese).
- [16] WANG X, GOU X, GUO Z. Robust superhydrophobic polyurea@cellulose nanocrystal coating[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(27): 11739-11745.
- [17] KE W T, CHIU H L, LIAO Y C. Multifunctionalized cellulose nanofiber for water-repellent and wash-sustainable coatings on fabrics[J]. *Langmuir*, 2020, 36(28): 8144-8151.
- [18] 陈黄敬一, 俞娟, 蒋杰, 等. TEMPO氧化修饰的天然多糖纳米纤维增强复合材料及其功能化研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1425-1445.
- CHEN HUANG Jingyi, YU Juan, JIANG Jie, et al. Research progress of TEMPO oxidation modified natural polysaccharide nanofiber reinforced composites and their functionality[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(4): 1425-1445(in Chinese).
- [19] PEGAH K, KING A W T, PARTL G J, et al. Superhydrophobic paper from nanostructured fluorinated cellulose esters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11280-11288.
- [20] 周静, 沈葵忠, 房桂干, 等. 漂白竹浆疏水改性纳米纤维化纤维素的制备和表征[J]. 林业工程学报, 2017, 2(2): 101-106.
- ZHOU Jing, SHEN Kuizhong, FANG Guigan, et al. Preparation and characterization of hydrophobic nanofibrillated cellulose fiber from bleached bamboo pulp[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(2): 101-106(in Chinese).
- [21] ZHAO X, PARK D S, CHOI J, et al. Robust, transparent, superhydrophobic coatings using novel hydrophobic/hydrophilic dual-sized silica particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 347-354.
- [22] XU P, LI X. Fabrication of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> superhydrophobic coating for efficient oil/water separation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105538.
- [23] 李洪峰, 林祥文, 王宏光, 等. 纳米TiO<sub>2</sub>超疏水涂层的制备与性能[J]. *森林工程*, 2021, 37(5): 111-117.
- LI Hongfeng, LIN Xiangwen, WANG Hongguang, et al. Fabrication and properties of nano-TiO<sub>2</sub> superhydrophobic coating[J]. *Forest Engineering*, 2021, 37(5): 111-117(in Chinese).
- [24] CHEN Q, XIONG J, CHEN G, et al. Preparation and characterization of highly transparent hydrophobic nanocellulose film using corn husks as main material[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 158: 781-789.
- [25] 孙晓晗, 郭于田, 龙瑞, 等. 磁性超疏水棉布的制备及应用[J]. *森林工程*, 2019, 35(3): 54-62.
- SUN Xiaohan, GUO Yutian, LONG Rui, et al. Preparation and application of magnetic superhydrophobic cotton cloth[J]. *Forest Engineering*, 2019, 35(3): 54-62(in Chinese).
- [26] XIE S, WANG Z, CHENG F, et al. Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications[J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 313-337.
- [27] WU Y, LIN X, CHEN L, et al. Preparation a skin disease UV protection polylactic acid film and crystallinity, mechanical properties characterization[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103085.
- [28] ZHANG B, HUYAN Y, WANG J, et al. Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles with different morphologies and their properties as peroxidase mimic[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 102: 2218-2227.
- [29] LI X P, SUN Y L, XU Y Y, et al. UV-resistant and thermally stable superhydrophobic CeO<sub>2</sub> nanotubes with high water adhesion[J]. *Small*, 2018, 14(27): 1801040.
- [30] WEI X L, LI N, YI W J, et al. High performance super-hydrophobic ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> porous ceramics coating with flower-like CeO<sub>2</sub> micro/nano-structure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325: 565-571.
- [31] ZHANG C, LI C, SI X, et al. Mechanical durable ceria superhydrophobic coating fabricated by simple hot-press sintering[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529: 147113.
- [32] 何辉, 张忠明, 姜勇刚, 等. 稀土氧化物疏水涂层制备方法的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(S2): 50-55.
- HE Hui, ZHANG Zhongming, JIANG Yonggang, et al. Research progress on preparation methods of rare earth oxide hydrophobic coatings[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(S2): 50-55(in Chinese).
- [33] ABE K, YANO H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber[J]. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1017-1023.
- [34] ZHOU P, LV J, XU H, et al. Functionalization of cotton fabric with bismuth oxyiodide nanosheets: Applications for photodegrading organic pollutants, UV shielding and self-cleaning[J]. *Cellulose*, 2019, 26(4): 2873-2884.
- [35] MOHAMMAD A, KHAN M E, CHO M H, et al. Adsorption promoted visible-light-induced photocatalytic degradation of antibiotic tetracycline by tin oxide/cerium oxide nanocomposite[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 565: 150337.
- [36] JIA S, LU Y, LUO S, et al. Thermally-induced all-damage-healable superhydrophobic surface with photocatalytic performance from hierarchical BiOCl[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 439-448.
- [37] CHEN F F, DAI Z H, FENG Y N, et al. Customized cellulose

- fiber paper enabled by an in situ growth of ultralong hydroxyapatite nanowires[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5355-5365.
- [38] CHEN S, SONG Y, XU F. Highly transparent and hazy cellulose nanopaper simultaneously with a self-cleaning superhydrophobic surface[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 5173-5181.
- [39] LIU Z, ZHENG J, DUAN L, et al. Biomass-assisted synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods for CO<sub>2</sub> photoreduction under visible light[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(4): 4226-4237.
- [40] CHEN W, YU H, LIU Y, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process[J]. *Cellulose*, 2011, 18(2): 433-442.
- [41] WANG Q, XIE D, CHEN J, et al. Facile fabrication of superhydrophobic and photoluminescent TEMPO-oxidized cellulose-based paper for anticounterfeiting application[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(35): 13176-13184.
- [42] WANG J, WANG H, WANG Y, et al. Rapid fabrication of a transparent superhydrophobic coating: Potential application with pollution-free under construction[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(7): 508.
- [43] ZHU Q, CHU Y, WANG Z, et al. Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(17): 5386.
- [44] MATIN A, BAIG U, GONDAL M A, et al. Superhydrophobic and superoleophilic surfaces prepared by spray-coating of facile synthesized cerium(IV) oxide nanoparticles for efficient oil/water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 462: 95-104.
- [45] ZHANG Z, ZHANG X, NIU D, et al. Large-pore, silica particles with antibody-like, biorecognition sites for efficient protein separation[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(22): 4214-4220.
- [46] LICHTENSTEIN K, LAVOINE N. Toward a deeper understanding of the thermal degradation mechanism of nanocellulose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 146: 53-60.