中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 5 期: 1432 ~ 1456
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

表面疏水处理在化学工程领域的应用和研究进展

毛乐鑫[1], 卫胜[1], 曹建琳[1*], 王佳琪[1], 脱永笑[1*], 杨朝合[1], 陈德[1,2], 冯翔[1*]

1. 中国石油大学(华东)重质油全国重点实验室, 青岛 266580
2. 挪威科技大学化学工程学院, 特隆赫姆 NO-7491
*通讯作者, E-mail: caojianlin@upc.edu.cn; xiangfeng@upc.edu.cn; yxtuo@upc.edu.cn

收稿日期: 2026-01-01; 接受日期: 2026-02-19; 网络版发表日期: 2026-04-30
国家自然科学基金青年基金B类项目(编号: 22322814)和国家自然科学基金联合基金重点项目(编号: U25A20600)资助

摘要 在化学工程领域复杂工况下, 针对由水引发的催化活性衰减、工业装备腐蚀、低温工况设备结冰等核心问题, 通过表面疏水处理技术可以精准调控材料表面润湿性, 从源头强化了催化剂的选择性与长效稳定性、有效缓解了金属装备腐蚀及低温结冰问题, 已成为推动催化反应性能提升、化工功能材料改性、金属装备长效防护等关键领域技术升级的核心技术. 本文系统综述了化学工程领域表面疏水处理技术的研究进展, 将其核心实现路径归纳为三类: 化学修饰法、物理结构法以及物理-化学复合法, 并围绕上述三类技术路径, 深入阐释了其基本原理、技术特征、典型化工应用案例与研究现状, 明确未来疏水处理技术应面向耐久性强化、环境友好性提升与规模化制备经济性优化协同发展的方向稳步推进.

关键词 表面改性, 疏水处理, 化学修饰, 物理调控, 工程应用

1 引言

现代工程技术已转向高精度、高稳定性、长服役周期的发展阶段, 材料表面性能已成为制约装备可靠性与技术升级的关键瓶颈, 对材料表面进行定向疏水处理的需求在各个工程领域日益凸显[1~4]. 在化学工程领域, 复杂工况下亲水性催化剂或亲水性基材等诱发的各类问题, 已成为制约工艺效率提升、威胁装备运行安全、影响工业系统稳定性的核心瓶颈, 贯穿于催化反应、装备防护等多个关键应用场景. 而开展针对性的疏水处理, 能够大幅缓解上述技术痛点. 与此同时, 基于不同场景的工况特征与应用目标, 对疏水表面的结构、性能及稳定性也提出了差异化的要求. 在化学反应与催化过程中, 亲水性多相催化剂的水敏感性已成为制约其工业化应用的核心障碍. 这是由于反应体系中的液态水或水蒸气易在催化剂表面凝结形成致密水膜, 不仅包覆催化剂颗粒、遮蔽活性位点, 还会大幅降低反应物向活性中心的传质效率; 此外, 水分子的吸附还可能诱发活性相劣化或组分流失, 导致催化剂发生不可逆失活. 针对这一技术痛点, 设计兼具高效疏水导湿、活性位点精准防护, 且能够耐受反应温度、压力及介质腐蚀的疏水改性策略, 是解决亲水性催化剂对水敏感问题、推动其工业化应用的关键. 在工业低温工况下(如油气输送管道、换热器、风电装备等化工相关高价值装备应用场景中), 亲水性表面对水分子的强吸附作用会加速冰核形成与生长, 引发管

引用格式: Mao L, Wei S, Cao J, Wang J, Tuo Y, Yang Z, Chen D, Feng X. Application and research progress of surface hydrophobic treatment in chemical engineering. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1432–1456, doi: 10.1360/SSC-2026-0001

© 2026 《中国科学》杂志社

道冰堵、换热器换热效率下降等问题，对化工连续生产的安全稳定运行构成严重威胁. 针对该场景，亟需研发兼具优异低温稳定性、机械耐磨性与一定自修复能力的疏水表面，使其在耐受低温环境下磨损、冲击等力学载荷的同时，保持长效疏水性能，从而有效抑制冰核生成与生长. 在海洋化工与工业金属装备防护场景中，亲水性金属材料易因海水、工业电解液等介质的附着而发生电化学腐蚀，导致化工反应釜、输送管道、海洋油气平台构件等关键装备出现腐蚀失效甚至短路故障，显著增加设备维护成本与安全风险. 因此，需开发具备优异耐介质渗透性、长效防腐性能与良好环境适应性的疏水表面，在抵御高盐环境、电解质溶液长期侵蚀的同时，保证疏水涂层与金属基材间的结合强度与界面稳定性. 上述由亲水特性衍生的技术痛点以及不同工况下对疏水表面的差异化性能要求, 既彰显了表面疏水处理技术的实际应用价值, 也推动了该技术的持续探索与体系化发展, 其研究历程的逐步迭代与实现方法的系统分类也在此过程中不断明晰.

通常，水接触角大于90°的表面被视为疏水表面; 而当接触角大于150°时, 则称为超疏水表面[5], 关于疏水和超疏水表面的研究最早可以追溯到20世纪初期. 1907年，Ollivier等[6]发现由烟灰、石松粉与三氧化二砷组成的复合表面能使液滴呈球形状态并具有抗润湿特性，这一发现使超疏水表面的制备进入研究人员的视野. 1953年, Bartell与Shepard[7]通过精密刻槽工艺成功制备出具有微米级金字塔结构的石蜡表面，显著提升了石蜡表面疏水性，证实了可通过主动调控表面物理形态强化疏水性，打破了早期通过依赖天然材料或简单物理混合的方式实现疏水性的局限, 为后续“结构调控改善润湿性”提供了方法支撑. 1976年，Reick[8]采用疏水气相二氧化硅颗粒与树脂黏合剂复合的方式, 制备出具备一定耐磨性的超疏水表面，突破了早期疏水材料极易磨损、难以实用的瓶颈，为推动后续超疏水技术的实用化进程奠定了基础. 20世纪末至21世纪初, 疏水表面的研究和制备进入快速发展阶段[9], 研究人员逐渐拓展出多种制备技术与优化策略. 1996年, Onda等[10]利用烷基烯酮二聚体熔融冷却自组装的方式, 构筑出分形粗糙结构, 该表面显示出高达174°的水滴接触角，为超疏水表面的制备提供了全新的技术路径. 1997年，Tsujii等[11]首先通过阳极氧化工艺制备出具有分形粗糙结构的铝表面, 随后进行氟化物改性, 成功制备出兼具超疏水性与超疏油性的超双疏铝表面. 该研究系统性地确立了“物理结构构建与化学修饰协同作用”的疏水表面制备逻辑, 使这一兼具实用性与普适性的策略从早期的零散探索走向规模化关注，成为后续疏水表面制备的核心技术路径之一. 2001年，江雷团队[12]报道纳米级垂直取向碳纳米管薄膜具备超双疏特性，明确了纳米尺度结构在调控表面浸润性中的关键作用, 为疏水处理技术开辟了“纳米结构精准设计”的新维度，推动该技术向精细化调控方向发展. 当前, 随着现代工业的快速发展, 传统疏水表面已难以满足复杂工况要求，因此对环境友好、多功能且耐用的疏水表面的研究具有重要的理论与现实意义[13~17]. 依据作用机理与技术路线的不同，现有疏水表面的制备技术可划分为化学修饰法、物理结构法及物理-化学复合法三大类别. (1) 化学修饰法以定向调控基材表面化学组分、构建低表面能界面为核心思路，其中表面硅烷化修饰凭借键合稳定性高、改性参数易调节的特质，可满足严苛服役环境下的高性能疏水需求[18]; 酸酯类疏水接枝则依托良好的生物相容性与绿色环保属性, 成为绿色化工与环保催化领域的主流选择[19,20]; 化学包覆法以全维度壳层包覆为设计核心，通过构筑与基材紧密结合的致密防护层，实现核心材料的长效保护与多功能集成[21]; (2) 物理结构法的核心在于构建特定的表面微观形貌，以截留空气层形成气膜，通过大幅降低固-液两相接触面积赋予基材优异的疏水或超疏水特性，主要技术手段包括喷涂疏水防护涂层[22]以及直接构建微纳粗糙结构[23]等; (3) 物理-化学复合法以“化学改性-物理构形双效协同”为设计内核，通过整合两类技术的核心优势[24]，或提出新型复合工艺与功能材料体系[25,26]，有效突破了单一技术在功能单一性与服役耐久性方面的固有短板. 未来，疏水处理技术将朝着耐久性强化、环境友好化、功能集成化及与工业化深度融合的方向演进. 本文围绕上述三类核心技术路径，系统综述其技术原理与性能特点，梳理该技术在化学工程领域多场景的应用现状与研究进展, 以期为该技术的后续研发与产业化落地提供理论参考与实践借鉴(图1).

2　化学修饰法

化学修饰法是通过改变材料表面化学组成与结

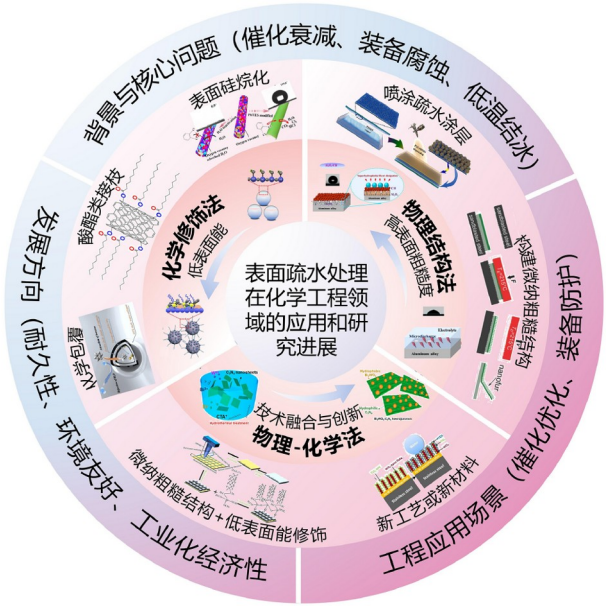


图 1 (网络版彩图)表面疏水处理方法的分类与应用

Figure 1 (Color online) Classification and applications of surface hydrophobic treatment methods.

构，引入低表面能基团或经化学反应形成低表面能疏水包覆层，进而提升材料疏水性的方法. 实现疏水处理的核心机理可归纳为3个方面: (1) 通过引入烷基、氟烷基等低表面能基团, 调控表面能与界面张力, 将接触角由亲水态提升至疏水甚至超疏水状态，从热力学上抑制水分子铺展与连续水膜形成; (2) 利用非极性修饰基团与极性水分子间仅存在微弱范德华力，且基于“相似相溶”原理产生热力学排斥，弱化水分子吸附与结合, 使其以离散液滴存在; (3) 通过共价键、离子键等强作用将疏水基团牢固接枝，或形成致密包覆层, 既保障疏水结构长期稳定，又形成物理屏障阻隔水分子渗透，同时降低产物吸附能，实现疏水与功能协同. 根据疏水试剂类型及反应机制可将常用化学修饰法分为3大类, 分别是表面硅烷化修饰、酸酯类疏水接枝与化学包覆法.

2.1 表面硅烷化修饰

通过合理的分子设计，硅烷类疏水试剂能够凭借其稳定的键合能力、灵活的调控性以及广泛的基材兼容性在稳定赋予基材疏水性的同时保证活性位点不受影响，因而被广泛应用于化学反应工程领域的各种疏水处理过程中[27]. 例如，三乙氧基氟硅烷(TEFS)可利用稳定的O–Si–F键取代材料表面羟基赋予材料疏水性，且无过长碳链，可避免沸石孔道堵塞，在制备疏水性分子筛时具有显著优势. 据报道, 以三乙氧基氟硅烷修饰的Y型沸石为载体的二氧化钛(TiO_2)催化剂在异丙醇水溶液降解反应中，光催化活性显著优于未修饰载体的TiO_2催化剂. 通过对催化剂化学结构的分析，Kuwahara等[28]发现，TEFS修饰在实现了分子筛的表面疏水化改性的同时最大限度地保留了其微孔结构的热稳定性与大比表面积，同时还优化了材料在水溶液中对有机分子的选择性吸附能力，进而显著增强水相有机物的光催化降解效率. 为解决传统疏水膜处理复杂高盐废水时易润湿、污染及孔道堵塞的问题，Ding等[29]采用全氟癸基三乙氧基硅烷对聚偏氟乙烯基膜进行硅烷化接枝改性. 修饰过程未破坏膜的海绵状孔结构，同时使膜表面形成超疏水与疏油特性. 相较于未修饰基膜，其抗湿润性、耐污染性及膜蒸馏处理稳定性均显著提升，在处理含盐及含表面活性剂的含油乳液时截留率不低于99.9%. 为明确硅烷接枝的规律，Sirikittikul等[30]以β沸石(BEA)为研究对象，采用八种不同碳链长度的氧硅烷、氯硅烷对其进行疏水改性，发现硅烷以共价接枝的形式负载于BEA表面. 接枝密度可通过硅烷浓度、烷基链长度进行调控，在一定浓度范围内，接枝密度随硅烷浓度的提高和烷基链中碳原子数的减少而增大. 当采用硅烷接枝BEA填充膜时，由于二氧化碳与烷基层之间具有较高的吸附系数，二氧化碳渗透性得到显著提升，而氧气和乙烯渗透系数保持不变. 为强化渗透汽化膜对低浓度三氯乙烯(TCE)水溶液的分离性能，Ning等[31]采用十八烷基三氯硅烷(OTS)对全硅沸石(silicalite-1沸石)进行接枝改性，并将制备出的改性颗粒填充至聚二甲基硅氧烷(PDMS)基体中，成功构筑OTS-silicalite-1/PDMS/聚偏氟乙烯(PVDF)复合膜. 在30 °C、100 mL/min流速及30 kPa渗透侧负压条件下，该膜对0.3 mg/L TCE水溶液的分离因子达124，总通量为261 g/(m^2 h)，且连续运行50 h后仍维持良好的稳定性. 此外，Liao等[32]通过硅烷偶联剂3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性纳米二氧化硅，再与甲基三甲氧基硅烷协同改性纤维素纳米纤维，调控二者配比后自然流延成膜. 其中甲基三甲氧基硅烷在纤维表面构建低表面能有机硅层，改性纳米二氧化硅优化薄膜粗糙度，可使薄膜接触角达159°，且具有良好的热稳定性与力学性能.

对于沸石的疏水化处理，外表面硅烷化能在不降低内部Brönsted酸位点密度的前提下提高疏水性，避免酸位点流失. 基于此, Zapata等[33]通过利用不同碳链长度的烷基硅烷(C_2~C_{18})对超稳Y型(USY)沸石进行共价接枝解决了沸石在高温液态水中晶体骨架易坍塌的问题，实现了高温下催化液相中醇类脱水及间甲酚与异丙醇的烷基化反应. 为避免共缩合功能化后的有序介孔硅材料(如SBA-15)在二次衍生化制备多功能催化剂过程中因碱性条件导致硅氧烷键断裂、介孔有序性丧失及官能团流失的问题, Crisci等[34]研究设计了新型有机硅烷3-[3-(三甲氧基硅基)丙硫基]丙烷-1-磺酸(TESAS), 并通过共缩合的方法将其均匀嵌入SBA-15型二氧化硅介孔硅骨架中制得具有良好疏水性和高有机硅烷负载量的TESAS-SBA-15材料. 表征结果确认TESAS通过稳定T_3位点成功锚定于SBA-15骨架中，既避免了功能官能团位点流失，又保持了二维六方有序结构的稳定存在. 为解决糠醇树脂聚合后疏水、难以与亲水性二氧化硅模板兼容的问题, Yao等[35]采用γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对二氧化硅纳米粒子进行疏水处理. 改性后二氧化硅与聚糠醇相容性显著提升，成功作为硬模板制备出介孔炭球. 该炭球在1,2-二氯乙烷催化裂解中抗积炭能力突出，120 h运行活性下降速率远低于微孔炭球.

为了避免原位生成的亲水性过氧化氢(H_2O_2)从沸石催化剂活性位点扩散流失导致的甲烷选择性氧化制甲醇过程效率低下、产物甲醇易过度氧化等问题, Xiao等[36]通过将AuPd合金纳米颗粒封装于SiO_2后再转化为MFI沸石骨架，再经硅烷化修饰构建疏水外壳，成功制备出具有抗团聚与浸出特性的AuPd@ZSM-5-R催化剂(R代表有机基团、ZSM-5是MFI型拓扑结构分子筛) (图2a). 得益于疏水外壳的分子围栏效应，AuPd@ZSM-5-C_{16}在甲烷氧化制甲醇反应中表现出优异性能. 其疏水壳层可阻隔H_2O_2通过，因而在以H_2O_2为氧化剂时甲烷产率极低(图2c)；而在H_2与O_2反应体系中，该催化剂能够富集原位生成的过氧化氢并促进甲烷扩散，实现局部高活性氧物种浓度与快速反应动力学，催化活性显著提升(图2d). 性能测试表明，AuPd@ZSM-5-C_{16}在甲烷转化率为17.3%时甲醇选择性达92%，甲醇产率为91.8 mmol/(g_{AuPd} h)，且在连续9次循环后仍保持高催化活性(图2b). 为了改善氯代挥发性有机化合物(CVOCs)催化燃烧过程中催化剂出现的稳定性和耐水性差的问题, Wu等[37]通过蒸发诱导自组装法制备介孔$TiCeO_x$载体，随后负载Ru并利用苯基三乙氧基硅烷(PhTES)进行表面疏水改性，制得Ru/Ti-CeO_x-*X*Ph系列催化剂(图2e)，PhTES形成的超疏水层有效阻隔了水分子对氧空位的占据，使得催化剂在含水条件下对邻二氯苯(*o*-DCB)的转化率仍能保持87%以上, 显著优于未改性催化剂(图2f).

硅烷类疏水修饰虽具备键合稳定、适配性广等显著优势, 但其生物毒性与难降解性的固有缺陷, 限制了其在绿色催化、环境治理等对环保要求较高场景的规模化应用. 基于此, 开发环境友好型疏水修饰路径成为化学修饰法的重要发展方向，酸酯类疏水接枝便是其中最具代表性的细分技术.

2.2　酸酯类疏水接枝

酸酯类疏水接枝以环境友好为核心优势，通过天然有机酸或酯类试剂实现疏水接枝，从源头规避了污染问题，弥补了硅烷化修饰在绿色场景中的应用空白. 例如，Razavi等[38]选用天然有机酸(肉桂酸与肉豆蔻酸)，通过液相沉积法在多种基底表面实现化学接枝. 得益于长脂肪链较强的非极性，肉豆蔻酸修饰表面能获得更高的水接触角(165°)和更佳的耐久性. 此外，Agrawal等[39]利用棕榈酸的亲水端(–COO–)与ZnO表面羟基键合将其接枝到ZnO纳米颗粒表面，实现了表面的超疏水性. 与之相比，Sabry等[40]则采用双水热法合成氧化锌并结合油酸(OA)修饰，在直接构建微纳粗糙结构的基础上，借助OA的羧基与ZnO键合形成–COO–键，将水接触角提升至162°±2°，实现了更为优异的疏水效果. Van Cleve等[41]采用不同碳链长度的有机膦酸(C_1PA~C_{18}PA)对γ-Al_2O_3进行修饰，结果表明修饰后样品能够显著延缓γ-Al_2O_3在水热环境中的水热相变过程并稳定金属活性位点，烷基链越长抑制效果越显著. 除此之外，Lv等[42]选用十二烷基膦酸通过形成P–O–Al键使其在Al_2O_3载体表面构建稳定的疏水层并将Pd负载在Al_2O_3-PA载体上(图3a). 研究结果表明，该疏水结构不仅能够抑制Pd颗粒的团聚，还能在苯酚与蒽醌的加氢反应中抑制Al_2O_3的水合并促进产物脱附, 显著提升催化剂活性和稳定性. 酸酯类疏水接枝在开发高效、可重复使用的油水分离材料方面同样发挥着重要的作用. Olabintan等[43]通过碱氧化与月桂酸酯化两步法将月桂酸通过共价键稳定接枝于碳纳米管表

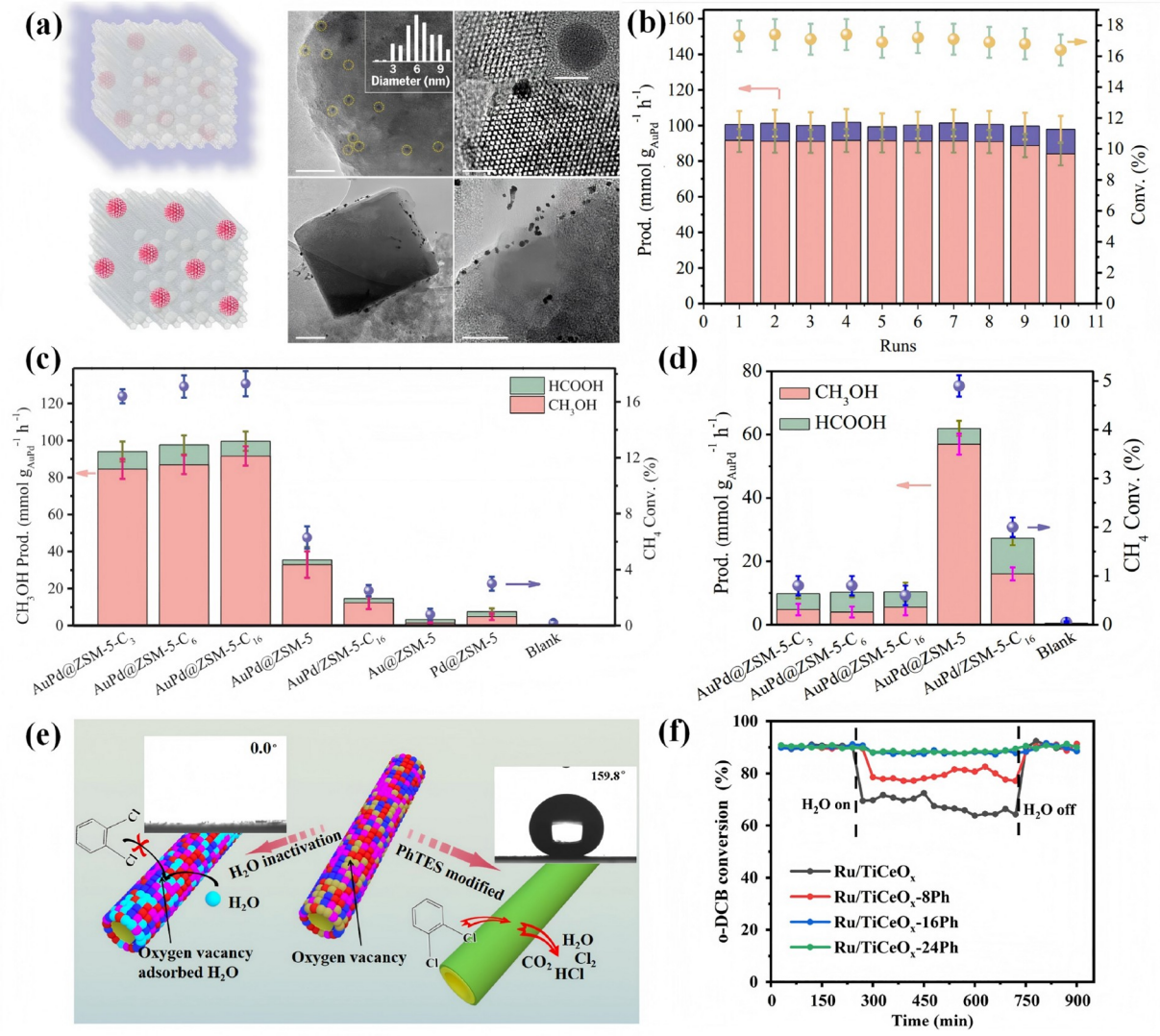


图 2 (网络版彩图) (a) AuPd@ZSM-5-R与AuPd/ZSM-5催化剂的结构模型与透射电子显微镜(TEM)图像. (b) AuPd@ZSM-5-C16催化剂用于甲烷选择性氧化的循环稳定性测试. (c) 不同催化剂在H_2与O_2条件下甲烷氧化性能测试结果. (d) 不同AuPd催化剂以H_2O_2为氧化剂的甲烷氧化性能测试结果[36]. (e) 超疏水Ru/TiCeO$_x$-*X*Ph催化剂的反应机理图. (f) Ru/TiCeO$_x$-*X*Ph催化剂在*o*-DCB初始转化率为90%时的耐水性[37]

Figure 2 (Color online) (a) Models and transmission electron microscope (TEM) images of the AuPd@ZSM-5-R and AuPd/ZSM-5 catalysts. (b) Recycle tests of AuPd@ZSM-5-C_{16} for CH_4 selective oxidation. (c) Data characterizing the oxidation of methane with H_2 and O_2 over various catalysts. (d) Results of performance tests characterizing the methane oxidation with H_2O_2 as oxidant over various AuPd catalysts [36]. (e) Mechanism diagram of superhydrophobic Ru/TiCeO$_x$-*X*Ph catalysts. (f) H_2O resistance of Ru/TiCeO$_x$-*X*Ph catalysts at 90% initial conversion of *o*-DCB [37].

面(图3b, c). 结果表明, 该材料兼具月桂酸长链烷基赋予的疏水亲油特性与多孔碳管的高比表面积优势, 对多种油类及有机溶剂表现出达自身质量20.5~33.5倍的高吸附容量, 并在5次循环使用后仍保持优异吸附性能, 展现出良好的可重复使用性与应用潜力.

在传统催化过程中, 酸酯类疏水分子的接枝策略对提高催化稳定性同样起着至关重要的作用. 本团队[44]采用不同浓度(1~6 mM)硬脂酸对Pt/Al_2O_3催化剂进行表面接枝改性, 制备了系列疏水型Pt/Al_2O_3催化剂(图4a). 表征结果显示, 改性后催化剂晶体结构仍保持完整(图4b), 且表面疏水基团数量随硬脂酸浓度升高而增多(图4e). X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析显示, 硬脂酸在接枝浓度低于2 mM时主要通过R–O–Al键锚定于载体表面, 浓度

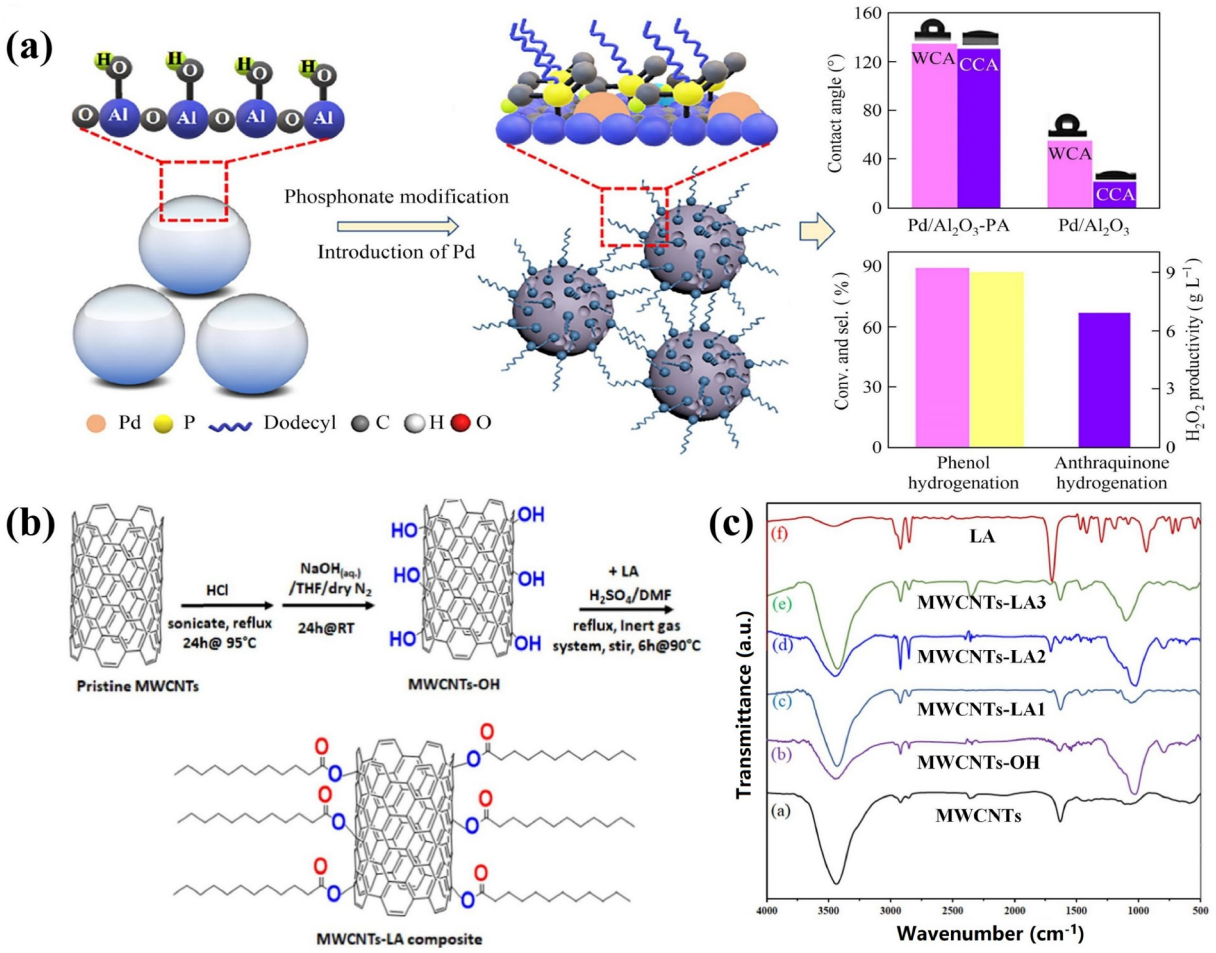


图 3　(网络版彩图) (a) Pd/Al_2O_3-PA催化剂的可能结构及该催化剂上蒽醌加氢与苯酚加氢的反应过程示意图[42]. (b) 月桂酸接枝多壁碳纳米管(MWCNT-LA)合成示意图. (c) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)[43]

Figure 3　(Color online) (a) Possible schematic structure of the Pd/Al_2O_3-PA catalyst, and the schematic conversion of anthraquinone hydrogenation and phenol hydrogenation over the Pd/Al_2O_3-PA catalyst [42]. (b) Schematic of MWCNT-LA synthesis. (c) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) [43].

过高则会生成R–O–Pt物种削弱CO活化能力(图4d). Pt/Al_2O_3-2 mM催化剂在160 °C时CO残留浓度仅为7.3 ppm, 且可在140 °C下稳定运行100 h, 远优于未改性催化剂(图4c). 催化剂性能提升的主要原因是硬脂酸烷基链有效抑制了水膜形成, 同时适宜的接枝浓度避免了活性位点被覆盖, 保障了Pt对CO的吸附与活化能力.

酸酯类疏水接枝与硅烷类疏水修饰均遵循基团接枝与分子键合的核心逻辑, 虽能实现高效疏水改性, 但仍局限于单一官能团的表面修饰, 难以满足高温、强腐蚀等苛刻工况下的多元功能需求. 为此, 化学修饰法进一步迭代, 发展出以完整壳层包覆为核心的新型路径——化学包覆法, 实现了疏水性能与多元功能的协同集成.

2.3　化学包覆法

化学包覆法跳出单一官能团改性的局限, 以“完整壳层包覆”为核心设计理念, 通过构建与基材紧密结合的致密包覆层实现疏水改性, 兼具结构调控灵活、键合稳定且可同步集成多元功能的特点. 该方法不仅能高效构筑疏水界面, 通过合理调控还可适配高温、酸碱等苛刻环境及催化、油水分离等复杂应用场景, 还进一步拓展了化学修饰法的适用范围. 例如, Bayer等[45]利用溶液浇铸或浸涂工艺, 通过2-氰基丙烯酸乙

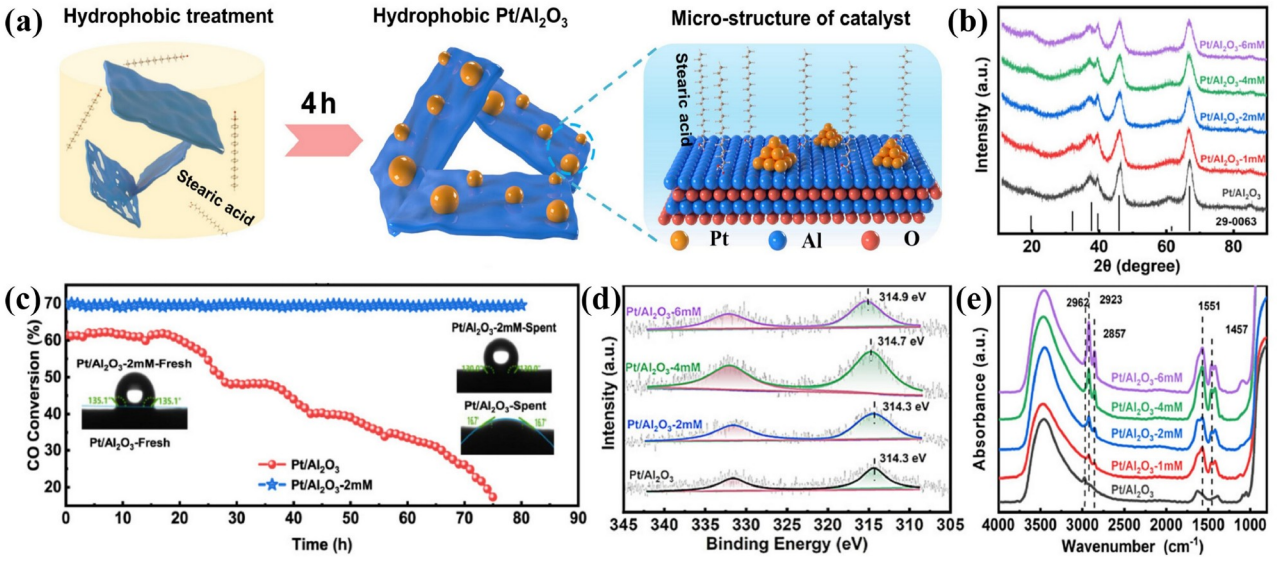


图 4　(网络版彩图) (a) 疏水型Pt/Al_2O_3的制备示意图. (b) 未处理及疏水型Pt/Al_2O_3催化剂的X射线衍射图谱(XRD). (c) 疏水型催化剂在140 °C下的稳定性(空速=40000 mL/(h g_{cat})). (d) Pt 4d的X射线光电子能谱. (e) 未处理及疏水型Pt/Al_2O_3催化剂的傅里叶变换红外光谱图谱[44]

Figure 4　(Color online) (a) Schematic of the preparation of hydrophobic Pt/Al_2O_3. (b) X-ray diffraction pattern (XRD) of untreated and hydrophobic Pt/Al_2O_3 catalysts. (c) The stability at 140 °C for hydrophobic catalyst (space velocity=40000 mL/(h g_{cat})). (d) XPS spectra of Pt 4d. (e) FTIR spectra of untreated and hydrophobic Pt/Al_2O_3 catalysts [44].

酯单体在纤维素材料表面的原位聚合构建了聚氰基丙烯酸乙酯(PECA)聚合物壳层. 该方法可在保持纤维素网络结构完整的基础上, 通过掺杂不同类型的功能颗粒, 赋予纤维素材料疏水性、磁性、发光特性以及抗菌特性. Feng等[46]结合静电纺丝技术与化学气相沉积工艺(CVD), 成功制备出核壳结构超疏水碳纤维. 他们在静电纺丝过程中加入氧化煤, 既增大了纤维直径, 又抑制了后续CVD过程中的纤维交联. CVD工艺则以沥青为碳源, 在纤维表面形成石墨化碳壳层, 与核部无定形碳共同构建高粗糙度核壳结构. 材料展现出优异的油水分离能力与自清洁性能, 在97 °C高温、强酸强碱及饱和盐溶液中均能保持稳定, 且经120天腐蚀环境考验后仍维持超疏水特性, 显示出卓越的环境适应性.

在含湿气或水相催化反应体系中, 水分诱导的活性位点失活及传质效率受限是制约催化剂性能提升的核心瓶颈. 近年来, 通过构筑疏水微环境调控界面作用, 进而提升催化剂稳定性与反应效率的策略已得到广泛认可并逐步成熟. 例如, 在水相硝基苯加氢反应中, Ni/TiO_2催化剂常因Ni与水反应生成$Ni(OH)_2$而迅速失活. 为解决此问题, Lin等[47]通过在催化剂表面构建疏水碳包覆层, 成功制备了(Ni/TiO_2)@C-11%催化剂. 该碳层能有效阻隔水与Ni活性位点的接触, 从而抑制$Ni(OH)_2$的生成. Shi等[48]以正硅酸四乙酯(TEOS)与异丁基三甲氧基硅烷(IBMS)为硅源包裹Au纳米颗粒并结合HF刻蚀, 成功构建出具有疏水壳层的Au@IB-YSN蛋黄-壳型纳米反应器. 该催化剂在水相硝基芳烃还原反应中表现出显著优于亲水催化剂的活性, 且反应速率与底物疏水性呈正相关. 研究表明, 其介孔壳层结构不仅为反应物传输提供通道, 更通过疏水作用实现有机底物的特异性富集, 从而有效提升催化效率. Tian等[49]将Pt纳米颗粒负载于中空ZSM-5分子筛中, 随后包覆OTS, 成功构建了具有双壳结构的Pt@O-ZSM-5@OTS复合催化剂(图5a). 表征结果显示, OTS层完整包覆催化剂外表面且未影响Pt颗粒分散性(图5b, c), 同时适当控制OTS包覆量还可保持孔道可及性(图5d). 疏水壳层有效阻隔了水蒸气并促进苯分子优先吸附(图5e, f), 使催化剂能够在170 °C、10 vol%水蒸气条件下将85%的苯转化率稳定维持120 h, 显著优于未改性样品(图5g). Li等[50]基于席夫碱反应与晶格匹配原理, 提出“插头-插座锚固”策略, 在MOF-5表面构建了稳定的NTU-COF疏水壳层(图5h). 疏水壳层有效阻隔了水分子与金属配位键的接触, 从而抑制配

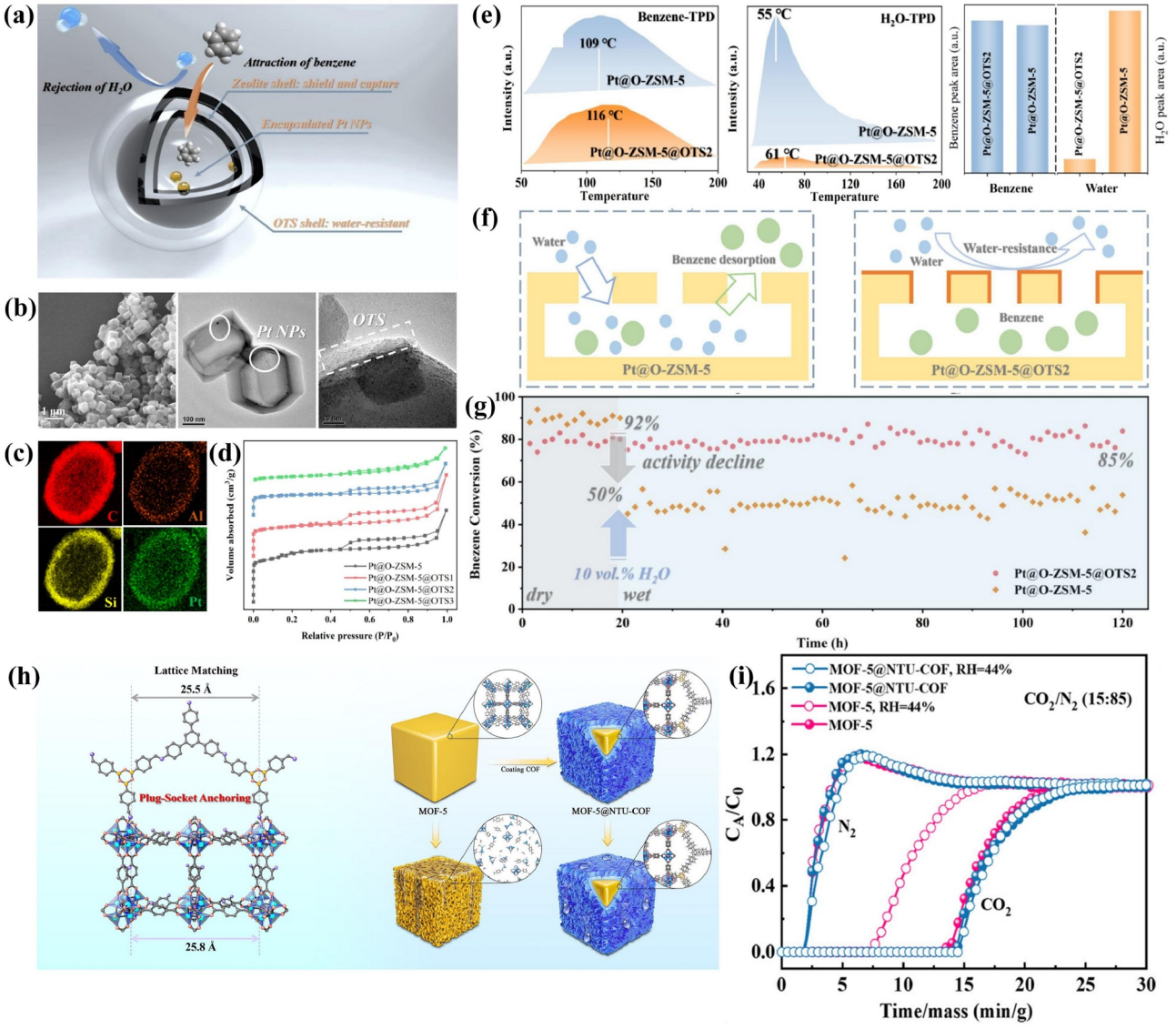


图 5　(网络版彩图) (a) Pt@O-ZSM-5@OTS双壳层结构示意图. (b) Pt@O-ZSM-5@OTS_2的透射电子显微镜图像. (c) 能量色散X射线光谱(EDX)元素分布图. (d) N_2吸附-脱附等温线. (e) 不同催化剂的苯-TPD、H_2O-TPD及相应的苯与水的脱附峰面积(TPD为程序升温脱附). (f) Pt@O-ZSM-5和Pt@O-ZSM-5@OTS_2的竞争吸附机理示意图. (g) Pt@O-ZSM-5和Pt@O-ZSM-5@OTS_2在170 °C、10 vol% H_2O条件下的抗水蒸气性能测试[49]. (h) 在MOF-5上构建疏水多孔壳层的“插头-插座式锚定”策略示意图. (i) 298 K、1 bar条件下, 潮湿环境中MOF-5与MOF-5@NTU-COF对CO_2/N_2的实验穿透曲线[50]

Figure 5　(Color online) (a) Schematic illustration of the dual-shell Pt@O-ZSM-5@OTS. (b) TEM images of Pt@O-ZSM-5@OTS_2. (c) Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) elemental mapping images. (d) N_2 adsorption-desorption isotherms. (e) Benzene-TPD, H_2O-TPD, and the corresponding peak areas of desorbed benzene and H_2O for different catalysts (TPD is temperature-programmed desorption). (f) Schematic illustration of the competitive adsorption mechanism of Pt@O-ZSM-5 and Pt@O-ZSM-5@OTS_2. (g) Water vapor resistance at the presence of 10 vol% H_2O over Pt@O-ZSM-5 and Pt@O-ZSM-5@OTS_2 under 170 °C [49]. (h) “Plug-Socket Anchoring” strategy for the construction of a hydrophobic porous shell on MOF-5. (i) Experimental breakthrough curves for CO_2/N_2 on MOF-5 and MOF-5@NTU-COF under humid conditions at 298 K and 1 bar [50].

体置换反应, 并进一步防止框架结构坍塌. 性能测试结果表明, MOF-5@NTU-COF在44%湿度条件下表现出优异的CO_2/N_2分离性能(图5i), 且经历4次循环后仍保持稳定分离容量.

在费托合成反应体系中, 反应生成的水分子会引发催化剂活性位点氧化、金属颗粒烧结及副反应加

剧, 这是制约催化剂长效稳定运行的核心瓶颈之一. 因此, 通过构建疏水界面阻隔水分子与催化剂活性中心的直接接触, 已成为提升费托合成催化剂稳定性与选择性的关键技术路径. 例如, 为避免铁基费托合成(FTS)催化剂的碳化铁活性相在应用过程中被反应生成的水氧化为Fe_3O_4, Xu等[51]在Fe@Mn纳米颗粒表面通过水解沉积形成SiO_2壳层, 随后利用三甲基氯硅烷进行壳层硅烷化处理, 成功制备了Fe@Mn@*x*Si-c催化剂(图6a~c). 研究表明, 适中的壳层厚度(如Fe@Mn@0.2Si-c)能有效稳定催化剂的碳化铁活性相并维持CO的可及性(图6d, e). 该疏水策略可增强催化剂C-C偶联能力, 促进长链烯烃的生成(图6f), 其疏水壳层还通过抑制水分子吸附, 削弱了水煤气变换(WGS)副反应的发生(图6g). 针对钌基费托合成催化剂易因奥斯特瓦尔德熟化和颗粒迁移聚结发生烧结失活的现象, Liu等[52]以多巴胺为碳源制备了以碳包覆TiO_2为载体的高抗烧结钌基催化剂Ru/TiO_2@CDA (图6j). 表征结果表明, 碳包覆层通过减少催化剂表面羟基数量有效阻断了奥斯特瓦尔德熟化路径, 使Ru纳米颗粒在200 °C热处理后仍保持初始尺寸. 与未处理催化剂相比, 该催化剂在费托合成反应中的催化稳定性和选择性均得到进一步提升, 其CO转化率在80 h内稳定维持在84%以上(图6h), C_{5+}和C_{15+}选择性分别达85.3%和57.3% (图6i).

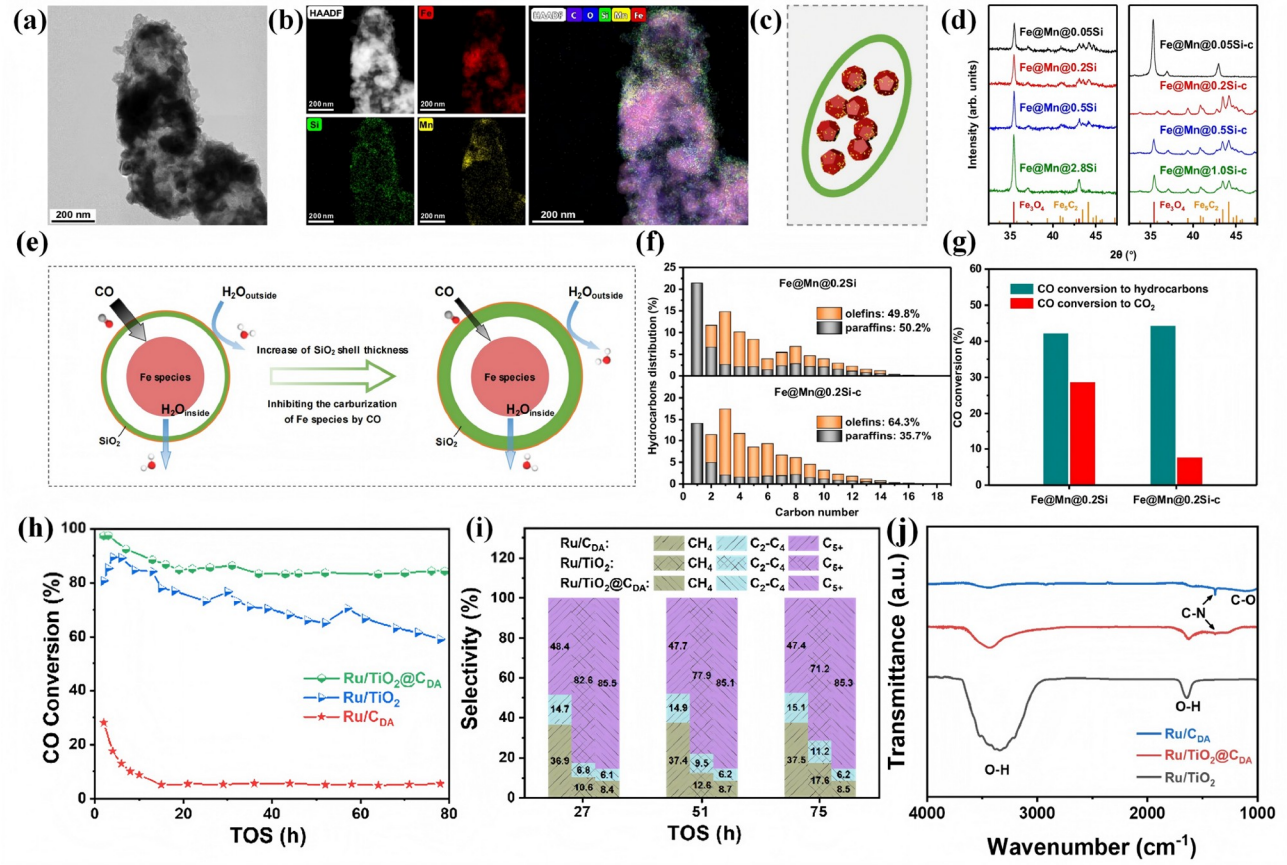


图 6 (网络版彩图)反应后Fe@Mn@0.2Si-c催化剂的(a) TEM图、(b) 能量色散能谱(EDS)元素面分布图和(c) 结构模型. (d) 反应后各催化剂的XRD图. (e) FTS反应过程中亲水型催化剂上CO与H_2O的扩散模型. (f) Fe@Mn@0.2Si与Fe@Mn@0.2Si-c催化剂的烃类产物分布. (g) Fe@Mn@0.2Si与Fe@Mn@0.2Si-c催化剂的CO转化率[51]. (h) CO转化率随反应时间的变化曲线. (i) 产物选择性随反应时间的变化曲线. (j) 催化剂的傅里叶变换红外光谱图[52]

Figure 6 (Color online) (a) TEM image, (b) EDS elemental mapping, and (c) structural model of the spent Fe@Mn@0.2Si-c catalyst. (d) XRD patterns of the spent catalysts. (e) Diffusion model of CO and H_2O on the hydrophilic catalysts during the FTS reaction. (f) Hydrocarbons distribution of the Fe@Mn@0.2Si and Fe@Mn@0.2Si-c catalysts. (g) CO conversion of the Fe@Mn@0.2Si and Fe@Mn@0.2Si-c catalysts [51]. (h) CO conversion as a function of time on stream (TOS). (i) Selectivity as a function of the TOS. (j) FTIR spectra of the catalysts [52].

化学修饰法凭借分子层面的可设计性与界面调控的灵活性, 已成为疏水处理领域的核心基础技术, 其中表面硅烷化修饰、酸酯类疏水接枝及化学包覆法三大技术路径, 分别以“基团接枝高效疏水”、“绿色分子键合”、“完整壳层多功能集成”为核心设计理念, 形成优势互补的技术体系. 具体优缺点对比见表1. 未来, 化学修饰法的发展应聚焦于环境友好、结构稳定的新型疏水试剂研发, 同时通过精准调控的界面工程与选择性接枝策略, 进一步拓展其在提升催化选择性、稳定性及催化效率方面的应用, 并推动技术规模化落地.

3　物理结构法

化学修饰法通过精准调控表面化学组成实现疏水处理, 但该方法的功能拓展依赖分子设计, 难以兼顾机械稳定性等额外需求. 与之相比, 物理结构法无需改变基材表面化学特性, 主要通过构筑微纳复合粗糙形貌, 遵循Cassie-Baxter模型截留稳定空气层, 形成“固-气-液”三相界面, 大幅减少固液接触面积, 降低界面黏附力, 使水滴难以铺展而呈球形, 奠定疏水基础. 该方法的显著优势在于能最大程度保留基材的本体化学性质, 并常通过结构设计获得额外的机械或光学等功能. 依据实现形式, 物理结构法主要分为两大类: 表面涂层构筑和微纳粗糙结构设计.

3.1　表面涂层构筑

表面涂层构筑多采用喷涂、沉积、涂覆等工艺, 通过在基材表面形成低表面能覆盖层实现疏水性, 为化学工程领域多场景疏水化需求提供了多元化技术路径. 以陶瓷膜为例, 其孔径调控依赖于烧结过程, 而该过程往往需在高温或高压条件下进行, 导致难以在精准调控膜孔径的同时完成疏水改性. 为实现无需烧结且能同时获得小孔径和高疏水性的陶瓷膜制备过程, Huang等[53]在氧化铝陶瓷基底上涂覆氟化SiO_2/Al_2O_3纳米颗粒凝胶, 构建了约32 μm厚的超疏水固体层. 涂层通过1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS)接枝获得超疏水性(图7a), 同时堆积结构形成了亚微米级孔道(图7b). 该疏水陶瓷膜在处理3.5 wt%氯化钠溶液时渗透通量达29.3 L/(m^2 h), 且能够稳定运行2 h无泄漏现象(图7c). 此外, Lei等[54]为解决聚二甲基硅氧烷与光固化树脂相容性差的问题, 将合成的含PDMS链段的超支化聚硫氨酯加入聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯涂料中, 并混合活性稀释剂与光引发剂后涂布, 经紫外光固化制得涂层. 超支化结构改善相容性, 聚二甲基硅氧烷链段在表面富集形成低表面能界面, 实现疏水疏油, 兼具优异易清洁性、耐磨性与高透光性, 且能耐受5000次棉布摩擦.

依托超疏水表面的突出性能优势及表面涂层技术广泛的基材适配性, 研究者开发了多种复合疏水涂层制备策略, 旨在拓展其实际场景应用. Cao等[55]以聚偏氟乙烯与改性SiO_2纳米颗粒为原料, 通过静电喷涂法成功制备了KH570-OTS@SiO_2/PVDF超疏水涂层. 该涂层初始水接触角达155°, 经600次磨损后仍保持超疏水特性. Zhu等[56]结合静电喷涂与热固化工艺制备了PSU-CNTs-FEP纳米复合材料(聚砜-碳纳米管-氟化乙烯丙烯共聚物, PCFn)涂层, 该涂层呈现仿生金色球形

表 1　化学修饰法分类及对比

Table 1　Classification and comparison of chemical modification methods

类型	原理	优点	缺点	应用场景	文献
表面硅烷化修饰	通过共价接枝作用负载于基材表面, 以稳定的Si–O键取代材料表面羟基构建疏水层. 此外, 可通过调控硅烷浓度和烷基链长度调节接枝密度	键合稳定、调控灵活; 不破坏基材微孔结构, 保留活性位点与热稳定性	生物毒性较强, 难降解, 制约规模化应用		[33,34,36,37]
酸酯类疏水接枝	以天然有机酸或酯类为试剂, 通过其亲水端(–COO–、P–O–等)与基材表面羟基键合, 引入长脂肪链实现疏水改性	环境友好, 采用天然试剂, 从源头规避污染; 稳定活性位点, 可用于提高催化选择性与催化稳定性	机械耐久性与耐高温性能不足	催化材料稳定性和选择性以及催化效率的提升; 油水分离材料的制备等	[41~44]
化学包覆法	通过在核心材料外部构建疏水壳层, 借助壳层的微孔限域与界面阻隔效应, 抑制水分子接触核心材料	可精准保护核心功能材料, 提升其水稳定性; 疏水壳层对核心材料结构破坏小	制备工艺复杂, 规模化制备成本较高; 壳层结构精准调控难度大		[46~48,50]

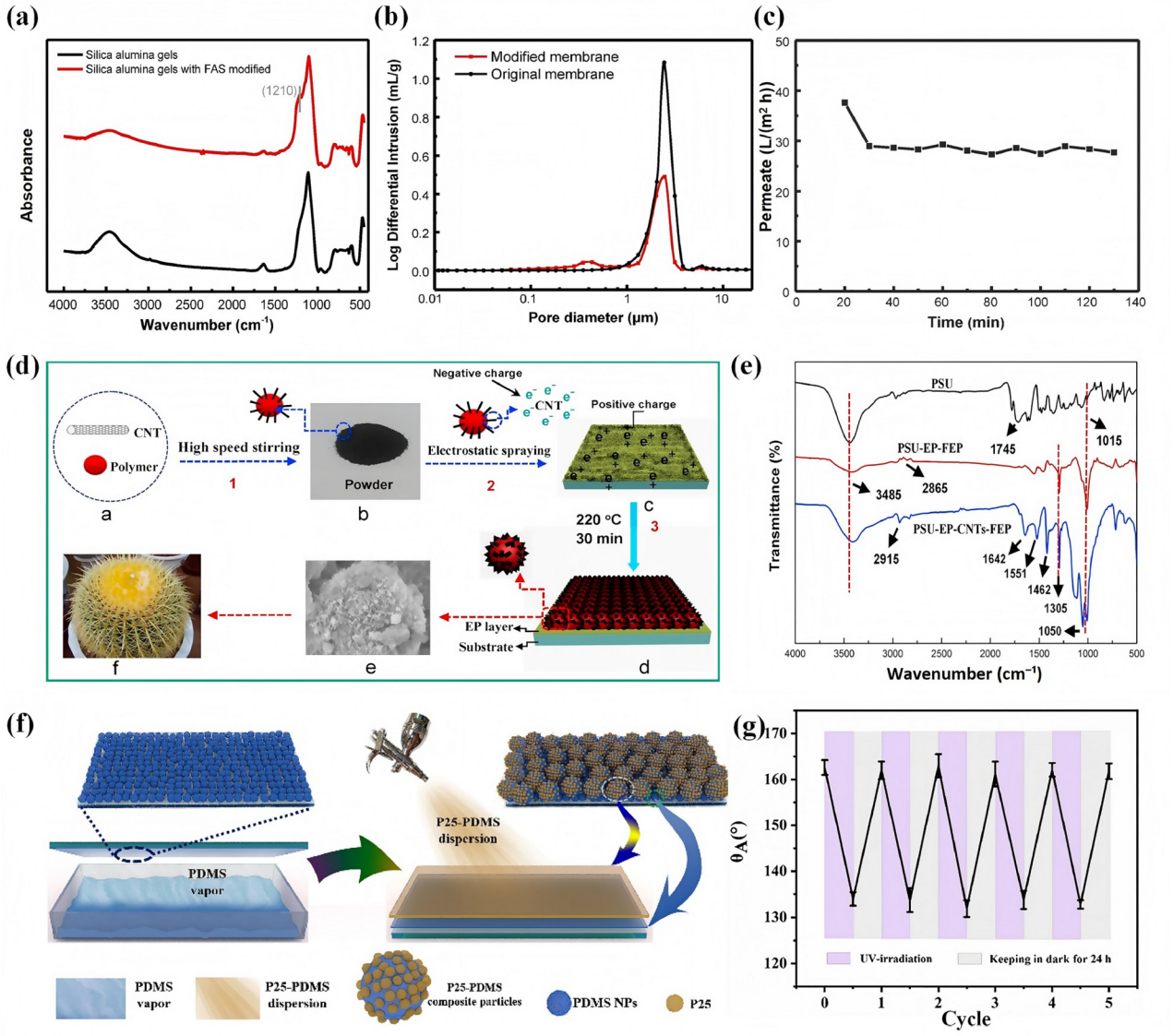


图 7 (网络版彩图) (a) 硅铝凝胶与氟烷基硅烷改性硅铝凝胶的傅里叶变换红外光谱. (b) 未改性氧化铝膜与凝胶涂覆后氧化铝膜的孔径分布图谱. (c) 进料流速1 L/min、进料为3.5 wt%氯化钠溶液、进料温度70 °C条件下, 膜蒸馏渗透通量随时间的变化曲线[53]. (d) PCFn涂层的制备示意图. (e) 不同涂层的傅里叶变换红外光谱[56]. (f) 超疏水玻璃的制备过程示意图. (g) P25-P2@玻璃在紫外光(UV)照射后于黑暗中放置并经历5次循环的表面润湿性变化[60]

Figure 7 (Color online) (a) FTIR absorbance spectra of silica-alumina gel and FAS-modified silica-alumina gel. (b) Pore size distribution of the unmodified alumina membrane and the alumina membrane coated with gel. (c) MD permeate flux as a function of time with a feed flow rate of 1 L/min, 3.5 wt% NaCl solution, and a feed temperature of 70 °C [53]. (d) Schematic fabrication process of PCFn coating. (e) FTIR spectra of different coatings [56]. (f) Schematic illustration of the fabrication process of superhydrophobic glass. (g) The changes in surface wettability of P25-P2@Glass after UV irradiation and then kept in the dark with 5 cycles [60].

仙人掌微纳结构(图7d, e)并具备自清洁效果. 多组分的协同效应显著提升了涂层的力学性能与导热性能并对腐蚀介质具有多重阻隔作用, 使涂层可耐受500 °C高温、50次沙粒冲击及酸碱腐蚀环境. Tyagi等[57]采用放电涂覆(EDC)工艺在低碳钢表面沉积Cu+MoS_2+WS_2+hBN复合粉末, 成功制备出兼具高硬度与疏水性的涂层. 其中, EDC过程中原位生成的碳化钨(WC)、碳化硼(BC)、氮化钨(WN)等硬质相提升涂层硬度, MoS_2、WS_2、hBN等润滑组元在降低摩擦系数的同时赋予材料低表面能特性. Cui等[58]采用环氧树脂作为底

层黏合剂结合含氟碳树脂(FEVE)、改性SiO_2及酚胺胶的混合液顶层构建了氟碳树脂-纳米二氧化硅复合超疏水表面. 涂层具备防腐、防冰及自清洁功能, 且在使用受损后可通过热处理或局部重喷涂实现功能修复. Chen等[59]通过表面施胶工艺在纸张表面形成淀粉基复合黏合层, 随后喷涂六甲基二硅氮烷(HMDS)改性的SiO_2纳米颗粒, 制备了具有自清洁功能和一定耐久性的超疏水纸. 样品水接触角达162°, 可耐受13次500 g载荷刮擦、100次弯曲循环及5天高湿环境测试(30 °C, 90%相对湿度(RH)). Zhu等[60]首先通过热处理利用PDMS纳米颗粒构建底层纳米结构, 再喷涂PDMS/TiO_2混合分散液形成分层体系(图7f), 制备了具有可逆润湿性与稳定性的透明超疏水涂层. PDMS赋予涂层低表面能及高黏附性, 与TiO_2共同构建的微纳结构协同实现超疏水性, TiO_2的光响应特性使涂层经紫外/黑暗处理时可实现润湿性可逆切换(图7g).

在实际应用场景中, 持续的低温与高湿条件极易导致防护涂层性能衰减. 随着涂层制备技术的持续发展和性能不断优化, 研究人员展开了一系列探索与研究以实现极端环境(如油气输送长期低温环境、海洋化工高湿环境、户外强紫外暴露等)下的长效防冰防护. 例如, Hou等[61]采用喷涂法制备出具有类荷叶微纳结构的PVDF-HFP/SiO_2/CNTs复合防冰涂层(图8a, b), 其核心优势在于广谱基材适配性与结构稳定性. FTIR分析证实SiO_2与酸化CNTs通过氢键或酯化反应稳定结合(图8c), 涂层经磨损、水冲、胶带剥离及冻融循环后仍保持性能稳定(图8f), 展现出优异的工程应用潜力. 涂层可将铝基材表面结冰延迟时间延长至300 s以上(图8d), 冰黏附强度降至10 kPa以下(图8e). Hong等[62]通过一步沉淀聚合法, 以六氯环三磷腈与六氟双酚A为单体, 在三乙胺催化作用下发生缩聚反应, 制备出含–CF_3基团的聚磷腈(PHC)微球; 随后利用氢键作用将其与PDMS复合, 构建了耐紫外老化的有机-无机复合涂层体系(图8g), 经2 h紫外照射后仍能维持结构与性能稳定. 防冰性能测试结果表明, 该结构在−15 °C、70%湿度环境下, 表面水滴的结冰时间延长至1472 s, 为裸铝基底的50倍(图8i). −25 °C时冰黏附强度为60 kPa, 较裸表面降低近80%(图8h).

此外, Wu等[63]通过共聚反应合成氟化硅基共聚物(FSC) (图9a), 并将其与疏水二氧化硅纳米颗粒进行均匀混合, 随后采用喷涂工艺在基材表面构建出FSC/SiO_2-F复合涂层(图9b). 该涂层在2.5 kPa压力下经80次砂纸磨损循环后接触角仅下降3.72%, 且受损后可通过二次喷涂快速修复至161° (图9c). 防冰性能测试结果显示, 涂层在−20 °C下的水滴结冰时间为1765 s (图9d), 冰黏附强度低至68.1 kPa, 经20次冻融循环后, 冰黏附强度仍保持稳定. Xi等[64]首先通过高速氧燃料(HVOF)喷涂技术制备具有分级微纳粗糙结构的WC-12Co涂层, 随后利用压力雾化喷枪喷涂疏水SiO_2低表面能材料. 该工艺通过不同涂层的协同作用在钢基材表面形成稳定气膜层, 既减少固-液接触面积, 又抑制界面热传递, 最终提升防冰与脱冰性能. 所得涂层水接触角达154.3°±3.0°, 表面水滴结冰时间延长至1206.4 s, 在−15 °C下的冰剪切强度仅为0.201 MPa, 综合抗冰性能显著优于未处理的钢基材. 最新的研究进展中, 顺应大数据快速发展趋势, Zhang等[65]开发了全流程机器学习框架(FPMLF). 该研究通过大语言模型辅助数据提取(LLM-ADE), 从2315篇文献提取217组参数构建数据集, 结合算法构建预测模型并不断结合预实验优化工艺参数, 成功使超疏水防结冰涂层的结冰延迟时间较裸基底提升30倍, 且大面积涂层性能均一.

超疏水涂层在延缓结冰、降低冰黏附强度方面的突出表现, 源于其“阻断水分与基底直接接触”的核心特性, 这一关键机制同样为金属腐蚀防护提供了突破性解决方案. 金属腐蚀的本质多与水分介导的电化学反应相关, 而超疏水涂层通过构建致密气膜阻隔腐蚀介质(水、离子等)渗透, 从源头抑制腐蚀进程. 例如, Liu等[66]以含六水合硝酸铈与肉豆蔻酸的乙醇溶液为沉积液, 利用一步电沉积技术在Mg-Mn-Ce镁合金表面构建了高效防腐超疏水涂层. 涂层将镁合金在多种腐蚀介质中的腐蚀电流密度降低超过两个数量级, 并在宽pH范围(3~13)和高浓度NaCl溶液(0~5 mol/L)中保持稳定的超疏水状态. 此外, 涂层在1.3 kPa压力下经400目砂纸磨损后, 接触角仍高于150°, 展现出良好的综合稳定性. Zheng等[67]利用硝酸镁与硬脂酸的乙醇溶液通过一步电沉积法在镁合金表面成功构建出以硬脂酸镁为主要成分的超疏水涂层. 该涂层腐蚀电流密度低至3.74×10^{-8} A/cm^2, 在3.5 wt% NaCl溶液中浸泡一周后仍保持超疏水状态, 且制备过程仅需30 min. Zou等[68]通过等离子体电解氧化与电沉积两步法在铝合金表面成功构建了Al_2O_3/十六酸铈复合涂层(图10a).

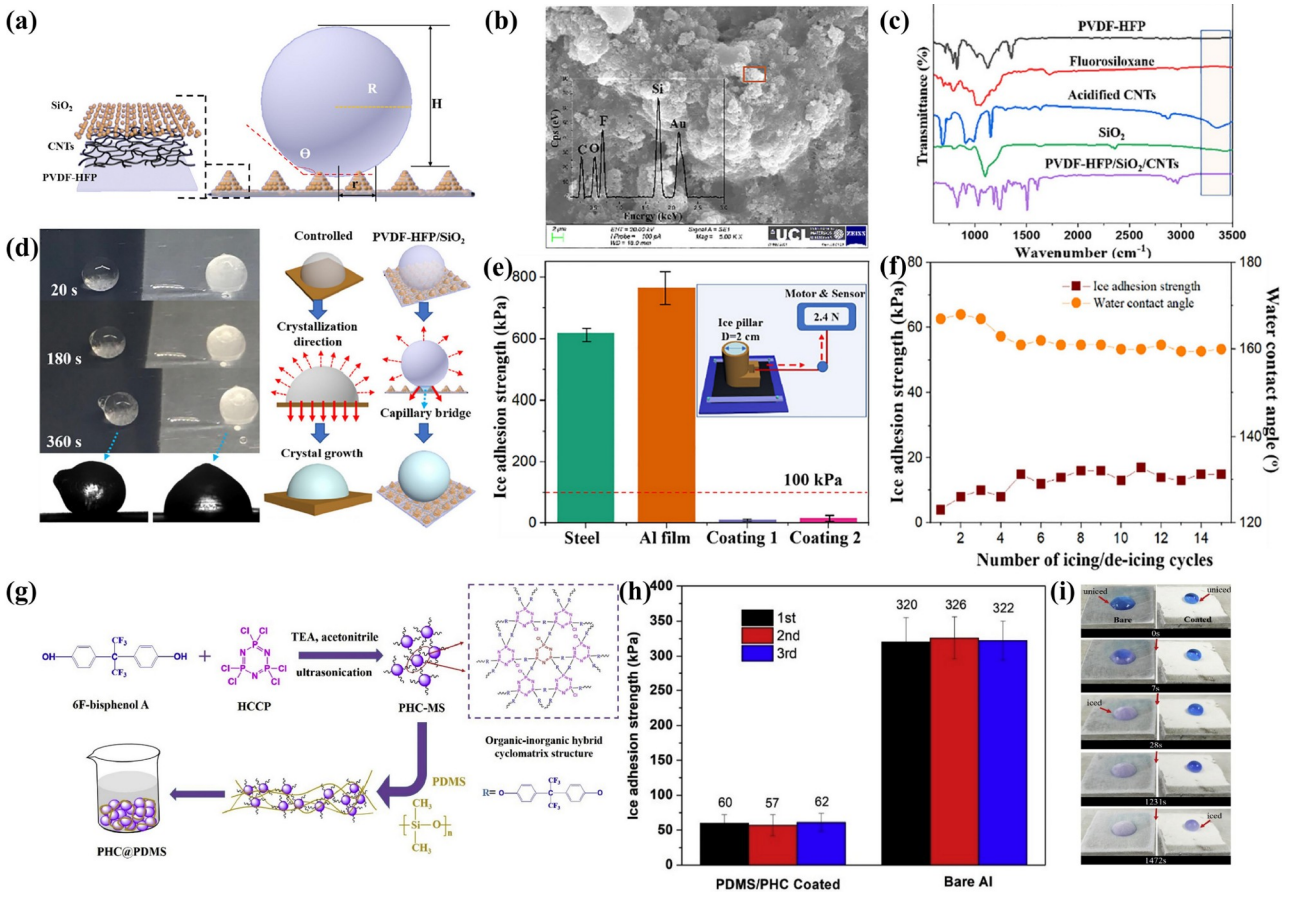


图 8 (网络版彩图) (a) 超疏水表面上水滴的接触模型. (b) PVDF-HFP/SiO_2/CNTs涂层的表面形貌扫描电子显微镜图像. (c) PVDF-HFP/SiO_2/CNTs涂层及其组成成分的傅里叶变换红外光谱. (d) 未涂层与纳米复合涂层铝基材的防冰性能及结冰过程对比. (e) 不同样品表面的冰黏附强度. (f) 超疏水涂层的冰黏附强度与水接触角(WCAs)随结冰/除冰循环次数的变化[61]. (g) PHC/PDMS超疏水涂层的制备示意图. (h) 纯铝基材与PHC/PDMS涂层的冰黏附强度对比图. (i) 静态防冰实验示意图[62]

Figure 8 (Color online) (a) Contact model of a water droplet on a superhydrophobic surface. (b) Scanning electron microscope (SEM) images of the surface morphology of PVDF-HFP/SiO_2/CNTs coatings. (c) FTIR spectra of PVDF-HFP/SiO_2/CNTs coating and its raw materials. (d) Comparison of anti-icing performance and icing processes between uncoated and nanocomposite-coated aluminum substrates. (e) Ice adhesion strength of different sample surfaces. (f) Changes of the ice adhesion strength and water contact angle (WCAs) on the superhydrophobic coatings with the number of icing/deicing cycles [61]. (g) Schematic illustrates the fabrication of the PHC/PDMS superhydrophobic (SH) coating. (h) Image of the ice adhesion strength of pure Al and the PHC/PDMS coating. (i) Image of the static anti-icing experiment [62].

其中, Al_2O_3层提供多孔粗糙结构和高热辐射率, 十六酸铈层则赋予涂层低表面能特性(图10b), 最终实现了超疏水、防腐、散热与机械稳定性的多功能协同提升. 性能测试表明, 涂层使铝基材腐蚀电流密度降低两个数量级, 使5 W 发光二极管(LED)工作温度下降9.3 ℃, 且经40次磨损后接触角仍保持150°左右. Shen等[69]基于绿色化学理念, 通过分层喷涂生物基聚氨酯乳液、KH550溶液及全氟硅烷改性碳纳米管分散液, 成功构建了具有微纳分级结构的超疏水复合涂层(图10c, d, f). 性能测试结果表明, 涂层水接触角达156.9°, 黏附力低至11 μN (图10g), 在pH=1~13的酸碱环境中保持稳定的超疏水性(图10e), 防腐效率达95.2% (图10h). 他们分析发现, 改性碳纳米管所形成的致密微观气垫层是性能提升的关键, 它同时发挥了阻隔腐蚀介质与赋予表面自清洁功能的双重作用.

3.2 微纳粗糙结构设计

物理结构法疏水化处理策略的思路除表面涂层构筑外, 还可以从直接改变材料表面的物理形貌入手. 微纳粗糙结构设计通过构建特定形貌的粗糙表面, 可显

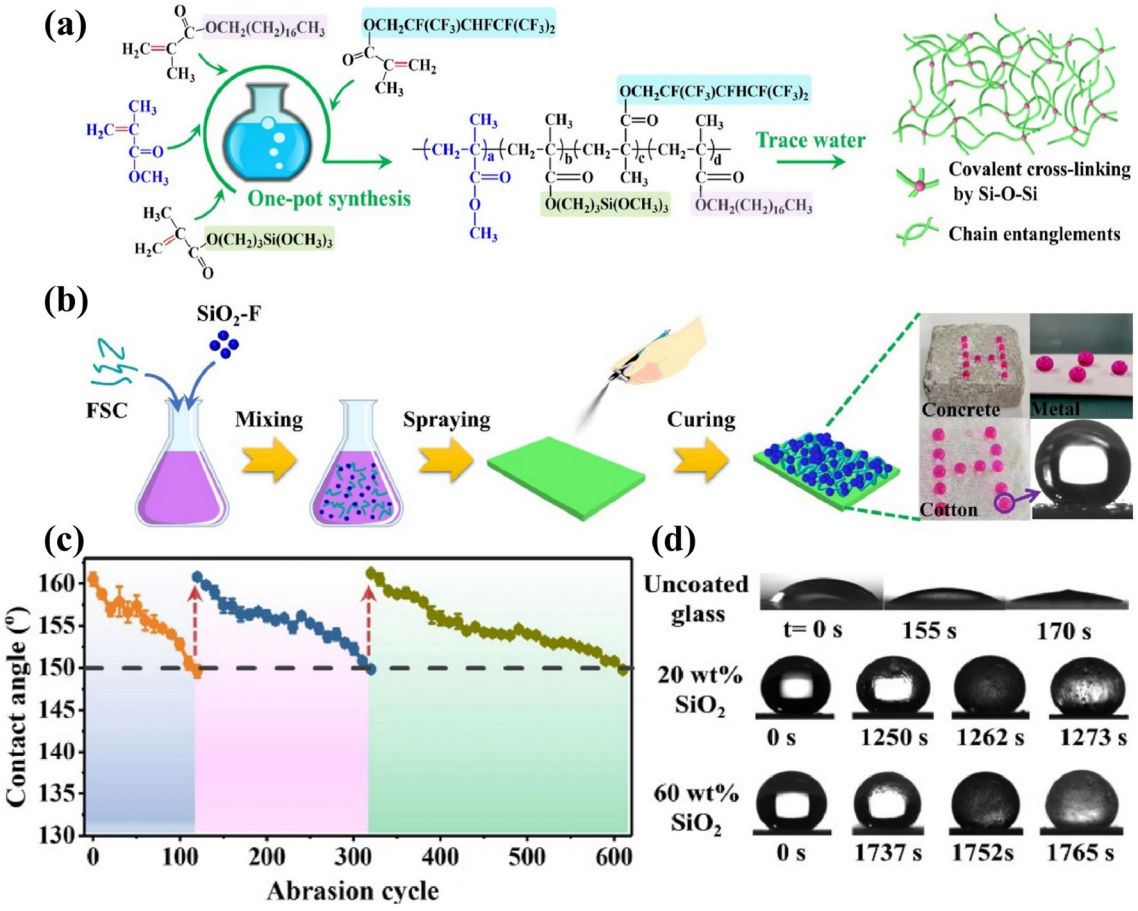


图 9　(网络版彩图) (a) FSC的通用合成路线示意图. (b) 在多种基底上构筑防冰表面的喷涂法示意图. (c) 重复磨损-喷涂过程中涂层水接触角的变化情况. (d) −20 °C下2 μL水滴在未处理表面与FSC/SiO_2-F涂覆表面的动态结冰过程[63]

Figure 9　(Color online) (a) Schematic illustration of the general synthesis route of FSC. (b) Schematic illustration of spray-coating approach to construct anti-icing surface on various substrates. (c) The variation of water contact angles of the coating during the process of repeated abrasion and spraying. (d) The dynamic icing process of 2 μL water droplets on the untreated surface and FSC/SiO_2-F coated surface at −20 °C [63].

著提升表面空气截留能力, 大幅降低固-液实际接触面积, 进而有效诱导材料表面形成疏水乃至超疏水特性. 基于该原理, 研究者开展了多元化的表面疏水化改性探索. 例如, Yan等[70]在硅橡胶硫化过程中利用直接复制法复刻高功率皮秒激光在模具钢表面形成的微纳结构形貌, 制得具有微纳复合结构的超疏水硅橡胶. 该模具钢模板具备良好的复用性, 经50次使用后硅橡胶接触角仍保持在150.2°±2.1°. Wang等[71]利用激光刻蚀在铝合金管表面制作了网格状模板, 经PDMS填充固化后获得具有微米级粗糙结构的柔性管(图11a). 表征分析结果显示其表面存在微米级凸起与疏水官能团(图11b), 使材料呈现优异的超疏水性. Zheng等[72]采用飞秒激光加工与双层纳米涂层喷涂相结合的方法, 在钛合金表面成功构建具有微纳分级结构的复合超疏水表面(MN-S). 涂层经水浸泡、150 °C保温以及航空煤油浸泡测试后均无起泡、脱落现象, 接触角始终保持在140°以上. 在防冰方面, 其冰拉应力与剪切力较未处理表面分别降低约52.78%、58.24%, 展现出良好的防冰性能与实际应用潜力.

激光加工技术虽能以高精度制备多种微纳粗糙形貌, 但其设备成本高昂、大面积加工效率偏低的短板, 严重制约了其规模化工程应用. 为此, 研究人员聚焦“低成本、高效率、功能适配”的核心需求, 开发了一系列无需依赖激光加工技术的替代性疏水表面制备方案. 例如, Qiu等[73]以花生叶为天然模板, 将质量比为10:1的PDMS与固化剂混合液进行真空除泡后浇注在

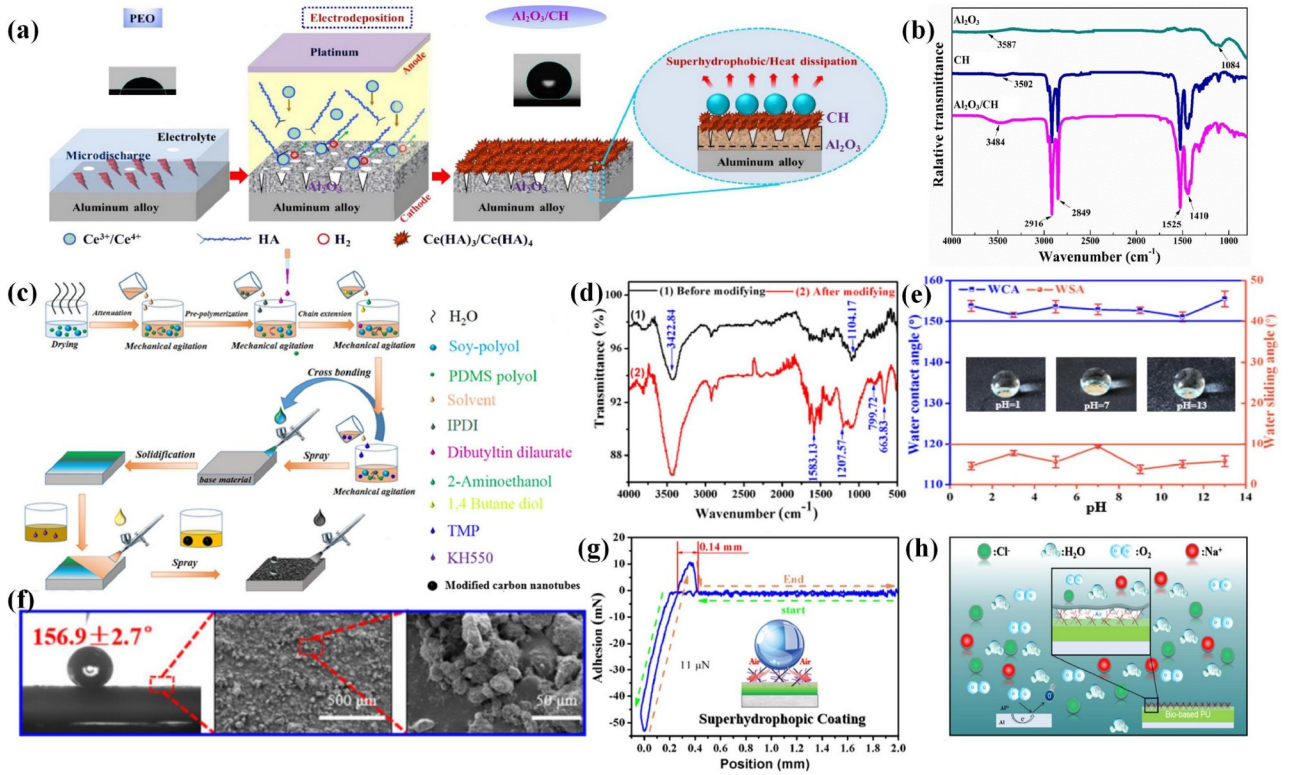


图 10 (网络版彩图) (a) 等离子体电解氧化与电沉积工艺示意图. (b) Al_2O_3涂层、CH涂层及Al_2O_3/CH复合涂层的FTIR光谱[68]. (c) 生物基超疏水涂层合成示意图. (d) 碳纳米管材料改性前后的FTIR光谱. (e) 生物基超疏水涂层浸入不同pH溶液3 h后的WCA与水表面张力(WSA). (f) 生物基超疏水复合涂层的SEM图像. (g) 超疏水涂层上水附着力随样品位置变化曲线. (h) 防腐机制模型[69]

Figure 10 (Color online) (a) Schematic illustration of the PEO and electrodeposition process. (b) The FTIR spectra of Al_2O_3, CH and Al_2O_3/CH layers [68]. (c) Schematic diagram of synthesizing the bio-based superhydrophobic coatings. (d) FTIR spectra of carbon nanotube materials before and after modifying. (e) WCA and WSA of the bio-based superhydrophobic coatings after immersing in different pH solutions for 3 h. (f) SEM images of the bio-based superhydrophobic composite coating. (g) Water adhesion force on the superhydrophobic coatings as a function of sample position. (h) The corresponding anticorrosion mechanism model [69].

其表面, 经60~70 °C固化剥离得花生叶反结构模板, 利用氟硅烷修饰后进行二次复形制得具有类花生叶表面结构的PDMS样品. 产物表面水接触角达135°±3°, 经180°翻转水滴仍不滚落, 兼具疏水与高黏附性. 此外, 热压工艺也是研究人员利用模板复制法构筑表面微纳粗糙结构时的常用技术手段. Wei等[74]通过碳纳米管填充并结合2000目丝网模板复刻技术在硅橡胶表面构建出均匀的凹凸微结构, 随后结合热压硫化与表面喷涂工艺优化成功制备出兼具导电性与超疏水性的硅橡胶复合材料(图11c, d). 材料电阻率仅1.31×10^3 Ω m, 且在200%拉伸与500次扭转后仍保持良好导电状态. 硅橡胶复合材料表面微结构还能延缓热传导, 使其在−20 °C下结冰时间延长41.46%. 受水生植物表面结构启发, Vüllers等[75]以聚碳酸酯为原料, 以喷砂钢板为结构化模板, 通过结合热压印与热拉制工艺制备出具有微纳米绒毛结构的柔性超疏水薄膜(图11e, f). 薄膜表面特殊的表面结构有效调控了光传播行为, 使薄膜在可见光区透光率高于85%, 反射率低于4%. 类似的研究, Xu等[76]以金属筛网为模板并结合热压工艺成功在经疏水二氧化硅纳米颗粒改性后的碳纤维复合材料表面构建了多级微纳结构(图11g). 复合材料在−15 °C下的表面水滴结冰时间为1043 s, 冰黏附强度仅24 kPa, 表面冰层可通过自然力自动脱附. 经历30次结冰-除冰循环后, 其冰黏附强度仍保持在50 kPa以下, 展现出良好的自除冰能力与使用稳定性.

激光加工技术需要依赖高昂设备, 热压工艺需要控制温度和压力, 与上述不同, 化学刻蚀法的核心技术逻辑在于通过腐蚀剂与基材的定向作用, 直接构筑

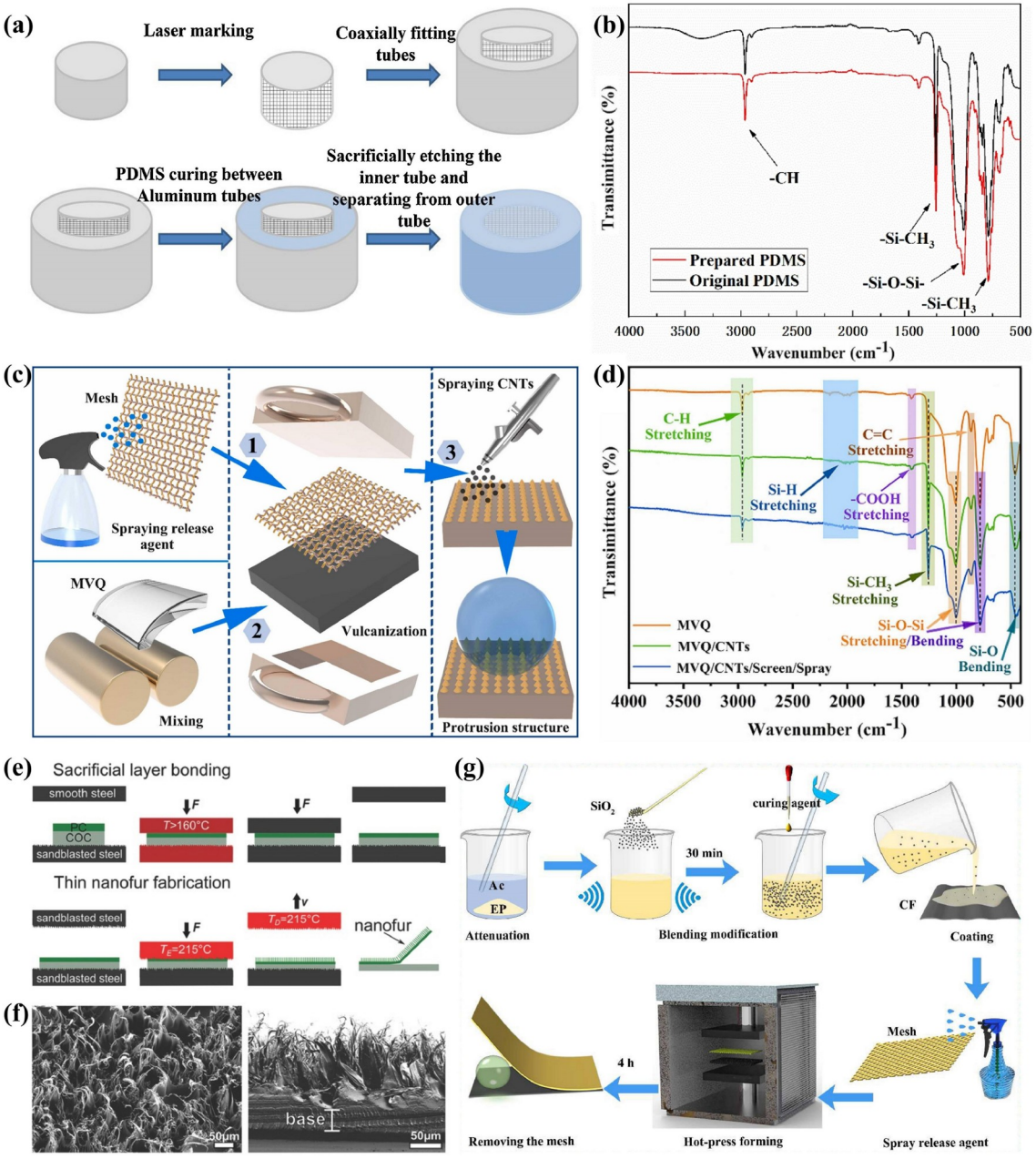


图 11　(网络版彩图) (a) 柔性管制备流程图. (b) 光滑PDMS与所制备PDMS的傅里叶变换红外光谱图[71]. (c) 样品制备工艺流程图. (d) 不同橡胶表面的红外光谱图[74]. (e) 柔性超疏水薄膜制备过程示意图. (f) 纳米绒毛薄膜的表面(左)与截面(右)SEM图[75]. (g) 碳纤维复合材料超疏水表面制备流程[76]

Figure 11　(Color online) (a) The flow chart of flexible tube preparation. (b) FTIR spectra of the smooth PDMS and prepared PDMS [71]. (c) Flow chart of sample preparation process. (d) Infrared spectra of different rubber surfaces [74]. (e) Schematic of the preparation process of flexible superhydrophobic thin films. (f) Surface (left) and cross-sectional (right) SEM images of the thin nanofur film [75]. (g) Flow chart of preparation of superhydrophobic surface of carbon fiber composite [76].

表面微纳粗糙结构, 进而赋予材料疏水性. 凭借工艺流程简洁、成本可控、对复杂基材适配性强等实际优势，该方法目前已成为材料表面微纳粗糙结构构筑的常用技术之一. 例如, Maghsoudi等[77]以经不同浓度盐酸蚀刻后的铝合金为模板，并利用防黏涂层提高模板的复制质量并确保模板复用性，随后在硅橡胶硫化过

程中通过直接复制法将模板的微纳结构精准复刻到橡胶表面. 所制备表面展现出优异自清洁性能, 并可在−25 °C环境下将结冰时间延长至原始样品的3倍以上. Anbarasan等[78]利用三种不同化学蚀刻剂处理铜板制备出超疏水铜表面, 其产生的层级结构铜盐副产物被用作催化剂. 其中经三氯五氟辛基硅烷处理得到的Cu-TCPFOSi体系综合表现最优, 在Cr(VI)和4-硝基苯酚的催化还原中均表现出最高的表观速率常数, 且循环使用5次后仍保持稳定. 其优异性能源于层级结构产生了较大的比表面积, 为反应提供充足活性位点, 同时单取向晶面协同优化电子传输, 从而带来良好的催化性能和循环稳定性.

物理结构法以精准调控材料表面形貌为核心实现疏水改性, 具有制备手段多元化、结构可设计性强等优势, 常用核心技术包括表面涂层构筑及微纳粗糙结构设计, 不同技术手段的具体优缺点对比见表2. 然而, 该类方法的规模化工程应用仍面临诸多挑战: (1) 激光加工等精密制造技术存在设备成本高昂、大面积加工效率偏低的问题, 制约了技术的规模化推广; (2) 所构筑的疏水微纳结构在机械磨损或极端服役环境(如强酸强碱、高温高湿)下易发生结构坍塌或功能失效, 导致疏水性能显著衰减. 针对上述问题, 未来研究应重点聚焦超疏水表面结构稳定性的提升, 如通过引入形状记忆聚合物赋予磨损界面自修复功能, 或开发环境友好型仿生微纳结构体系, 进而推动该技术在可持续化学工程领域的规模化应用与发展.

4 物理-化学复合法

化学修饰法通过调控表面化学组成实现疏水, 其优势在于疏水效果整体较稳定、可通过分子设计集成特定功能; 但短板同样显著, 如硅烷类试剂存在环境毒性, 酸酯类试剂耐久性不足. 与之相比, 物理结构法以形貌调控为核心, 在基材适配性、结构可设计性上优势突出, 但普遍存在长期耐磨损性差、极端环境稳定性不足的问题. 为突破上述单一技术的局限, 物理-化学复合法融合化学修饰“稳定疏水”与物理构筑“结构增效”的核心逻辑, 实现了疏水长效性与多功能性的协同提升, 进而极大地拓展了超疏水表面在化工高端装备防护、极端工业环境适配等领域的应用边界.

4.1 微纳结构-化学协同改性法

微纳结构-化学协同改性法通过“结构构筑-化学修饰”的有序分步策略, 已发展成为构建多功能疏水表面的高效技术路径之一. 该策略首先在基底表面精准构筑微纳级粗糙结构, 再通过化学接枝工艺进行低表面能改性, 有效缓解了功能性与耐久性之间的固有矛盾, 因而作为一种通用型表面改性技术展现出广阔的应用前景. 例如, Liu等[79]通过激光加工结合硬脂酸后改性策略在7075铝合金表面成功构建出圆丘状、方柱状、山脉状三种不同类型的微纳分级结构. FTIR结果证实铝合金表面形成了稳定的羧酸铝键(图12a). 其中, 山脉状结构赋予了表面最佳的防冰性能, 在−15 °C条件下可将表面水滴结冰时间延长至1938 s (图12b). Yang等[80]采用纳秒激光烧蚀使1060铝合金表面形成层级粗糙结构并生成亲水性Al-OH基团, 随后利用(十七氟-1,1,2,2-十四烷基)三乙氧基硅烷(AC-FAS)与Al-OH基团发生化学键合引入低表面能含氟链(图12d). 二者协同作用共同赋予铝表面稳定的超疏水特性, 保障了其在酸碱及3.5 wt% NaCl溶液中的抗腐蚀能力,

表 2 物理结构法分类及对比

Table 2 Classification and comparison of physical structuring methods

类型	原理	优点	缺点	应用场景	文献
表面涂层构筑	通过喷涂, 涂覆, 电沉积等工艺, 将含疏水组分的材料负载于基材表面, 形成低表面能覆盖层从而实现疏水改性	工艺灵活简便, 可规模化操作; 基材适配范围广; 疏水性能易通过涂层组分调控	涂层与基材多为物理结合, 长期使用易脱落, 机械稳定性较差; 涂层过厚可能影响基材本征性能(如催化活性位点被覆盖)	陶瓷膜制备; 海洋和化工领域的合金零部件防腐; 油气输送管道防冰等	[53,61,66,68]
微纳粗糙结构设计	通过激光加工, 模板复刻, 化学蚀刻等工艺在基材表面构建多级微纳粗糙结构, 增强表面空气层截留能力	疏水效果显著, 易通过结构设计实现超疏水; 制备过程相对环保; 疏水性调控精度高, 可定量适配需求	部分工艺规模化制备难度大, 高精度工艺(如激光刻蚀)设备成本高; 微纳结构机械强度低, 易受外力磨损破坏; 复杂结构加工周期长, 工艺参数要求高	超疏水橡胶密封件; 化工领域铝合金疏水管等	[70,71,74,77]

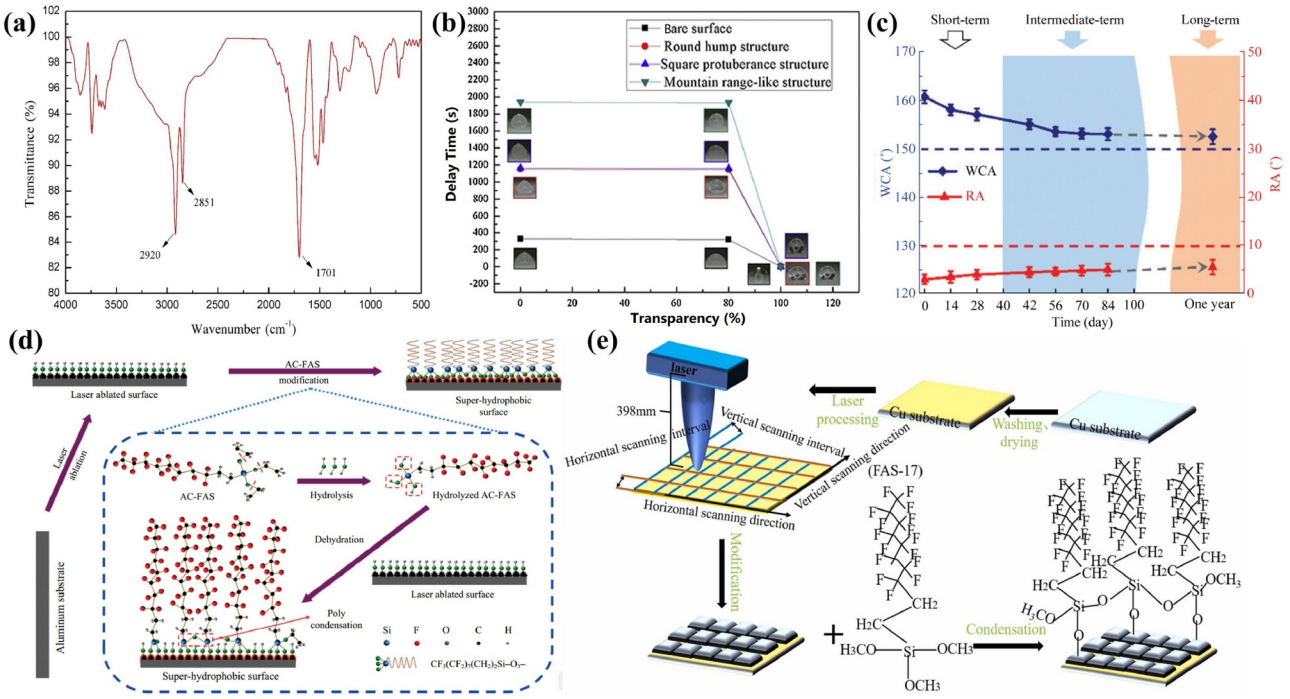


图 12　(网络版彩图) (a) 硬脂酸改性铝合金表面的FTIR光谱. (b) −15 °C下不同表面的结冰延迟时间[79]. (c) Al-80表面在空气中水接触角与滚动角随时间变化关系. (d) 激光烧蚀表面AC-FAS涂层超疏水化生成机制[80]. (e) 激光烧蚀与FAS-17修饰的示意图[82]

Figure 12　(Color online) (a) FTIR spectrum of the Aluminum alloy surfaces modified by stearic acid. (b) Delayed freezing times of ice formation on different surfaces at −15 °C [79]. (c) Time dependence of WCA and RA of Al-80 surface under ambient air. (d) Generation mechanism of the super-hydrophobic surface with AC-FAS coating on laser-ablated surface [80]. (e) Schematic illustration of laser ablation processing and FAS-17 modification [82].

并确保了铝表面即使在环境空气中储存一年仍能维持其超疏水性能(图12c).

此外，采用皮秒激光直写技术结合1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTS)改性的两步法，可在碳纤维增强聚合物表面成功构筑出微纳复合粗糙结构[81]．该表面在−15~200 °C宽温域及腐蚀环境中均保持稳定，并在−6 °C的低温环境中完全排斥水滴，可有效避免积冰．Li等[82]采用紫外激光烧蚀技术调控铜箔表面形貌，并结合十七氟-1,1,2,2-四氢-癸基-1-三甲氧基硅烷(FAS-17)化学改性降低表面能，制备出具有微纳分级结构的改性铜箔样品(图12e)．改性铜箔可在−10 °C环境下将液滴结冰时间延长至9923 s，较原始表面提升250倍以上．此外，铜箔表面还展现出抗菌性能，其表面的纳米绒毛结构可穿透细菌细胞壁并促进铜离子释放，有效抑制大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的生长．Shu等[83]首先通过有限元分析设计出倒金字塔形微纳结构，随后采用纳秒激光在铜表面蚀刻该结构阵列，并通过1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟辛基三乙氧基硅烷(PFOTES)氟化处理与纳米二氧化硅填充构建复合功能表面．该表面在−7 °C环境下可将结霜生长延迟1.75倍，且经50次冻融循环后仍保持稳定超疏水性．Jie等[84]首先采用化学蚀刻与热处理结合的复合工艺在黄铜(H85合金)基体上构建出微纳复合结构，随后经硬脂酸改性形成稳定的超疏水膜层．超疏水表面使黄铜基体在3.5wt% NaCl溶液中的缓蚀效率高达98.7%，且经20天浸泡后仍能保持优异的防护性能．Guo等[85]则通过Fe^{3+}蚀刻结合十八硫醇修饰相结合的策略，成功对铜基表面进行了疏水化处理．疏水表面不仅能够高效分离水中的柴油与三氯甲烷，而且能通过减小固液接触面积将结冰模式从异质成核转为均质成核，结合界面传热延缓效应，最终显著延长结冰时间并抑制冰黏附．Lin等[86]通过激光直写与FAS改性相结合的两步法，在石英玻璃表面构筑出兼具高透光性与超疏水性的功能表面．SEM表征显示激光烧蚀形成的微坑内分

布着丰富的微纳棒、纳米波纹及纳米颗粒. 微坑阵列在保证透光性的同时与FAS协同作用使表面形成稳定Cassie-Baxter状态, 从而实现透光与疏水功能的统一. Wu等[87]将磁性羰基铁放入盐酸-硫酸铜混合液中实现表面粗糙化, 随后负载纳米二氧化钛, 并浸入1-十二硫醇乙醇溶液中进行疏水改性, 得到复合光催化剂. 该催化剂凭借疏水亲油特性突破油水界面阻力, 让污染物充分接触活性位点, 且自身磁性使其便于回收. 性能测试结果显示, 其对石油烃最大去除率可达95%, 循环3次降解率仍有86%, 稳定性良好, 降解效率与回收性均优于传统催化剂.

4.2 其他创新型疏水方案

在物理-化学复合法疏水处理体系中, 除了“先构筑微纳粗糙结构, 后实施化学修饰”这一经典路径之外, 还可通过直接合成、工艺复合或材料复合等多种新型策略实现疏水性与特定功能的集成. 这些多元化的复合路径, 进一步拓展了高性能疏水材料的应用场景. 例如, Zhang等[88]采用溶剂热法成功合成孔径可调的纳米多孔聚二乙烯基苯材料. 材料展现出超疏水-超亲油特性, 能高效地选择性吸附水中有机污染物, 可用于处理有机废水. Guo等[89]采用气溶胶辅助逐层化学气相沉积技术制备了由环氧树脂和PDMS聚合物薄膜组成的超疏水表面. 该表面具备一定的自修复能力, 当表面受损时可通过加热触发修复机制从而恢复被破坏的粗糙结构. Fu等[90]以多孔纤维素为模板, 经CdSe/ZnS量子点浸润和十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)化学气相沉积处理, 成功制备出兼具疏水与发光功能的木质材料(LWF/HDTMS) (图13a). 材料可通过嵌入不同量子点实现多色均匀发光(图13b), 且在紫外、酸碱及潮湿环境中均能保持性能稳定. Xiao等[91]以蜡烛烟灰(CS)为牺牲模板, 通过“PDMS涂覆-CS沉积-500 °C煅烧-HDTMS改性”系列工艺, 在载玻片及玻璃绝缘子表面制备出具有多孔网络结构的超疏水涂层. 该多孔网络结构通过截留空气层可有效延缓涂层表面的传热过程, 将表面水滴结冰时间从229延长至1022 s, 且冻结冰层可自发脱落. 此外, 涂层透明度达88.1%, 在经受机械磨损、酸碱浸泡及120次冻融循环后仍保持超疏水性, 为透明耐用防冰涂层的研发提供了新思路.

此外, 通过利用激光加工-化学蚀刻-PDMS沉积复合工艺、模板-退火法、高压超临界CO_2处理等新工艺以及WO_3@TiO_2分级纳米片层、FeW非晶合金等新材料构建疏水表面, 同样为破解工业用金属所面临的“腐蚀介质渗透、疏水性易失效、工艺环保性不足”等问题提供了可行性解决方案, 有望实现金属材料的长效防护. 例如, Yu等[92]提出在覆有FeW非晶合金的不

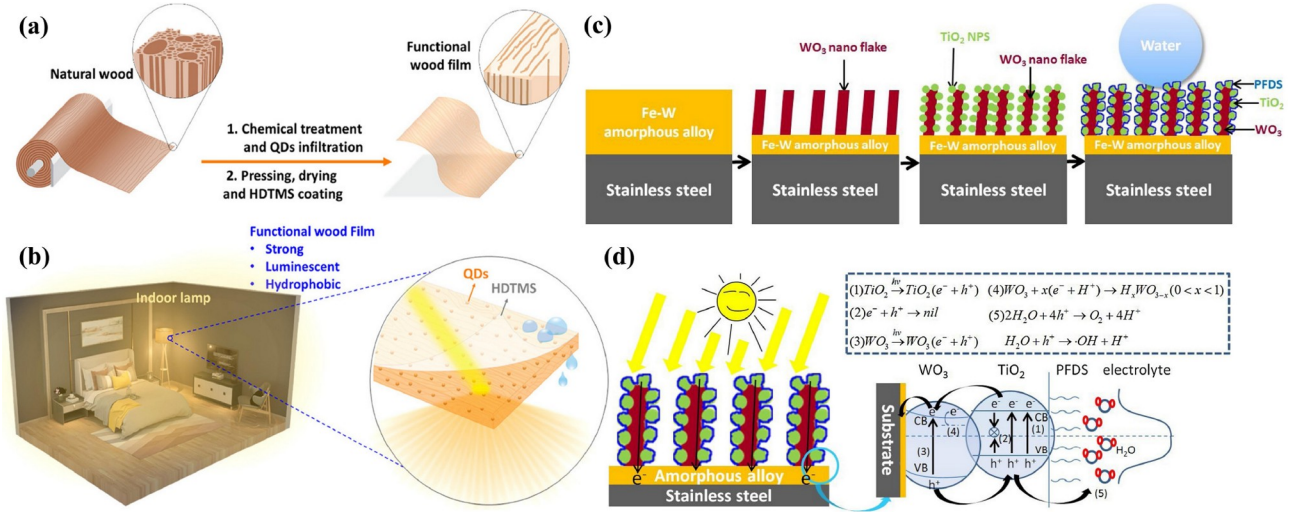


图 13 (网络版彩图) (a) 发光疏水木质功能材料的制备示意图. (b) 功能材料作为室内照明光源的潜在应用场景[90]. (c) 超疏水WO_3@TiO_2纳米复合薄膜制备流程示意图. (d) 光照下超疏水WO_3@TiO_2包覆316不锈钢光生电子转移过程示意图[92]

Figure 13 (Color online) (a) Fabrication of Luminescent and Hydrophobic Wood-Based Functional Materials. (b) Possible applications of this functional material as optical lighting material for interior illumination [90]. (c) Schematic illustration of the fabrication process of superhydrophobic WO_3@TiO_2 nanocomposite film. (d) Schematic diagram of the photo-induced electron transfer process in superhydrophobic WO_3@TiO_2 coated 316 SS under illumination [92].

锈钢表面构建出WO_3@TiO_2分级纳米片层并进一步沉积全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDS)实现不锈钢的疏水防护(图13c). 其中, WO_3@TiO_2异质结通过光生电子转移提供阴极保护(图13d), FeW非晶合金协同抑制局部腐蚀, 最终形成多重协同保护机制, 使不锈钢获得稳定的防腐性能. Li等[93]则采用激光加工-化学蚀刻-PDMS沉积三步复合工艺在铝合金表面构建了层级超疏水结构. 该超疏水结构结合了PDMS涂层持久的低表面能特性和合金中铜元素自然氧化的自修复潜力, 使表面在经历高温破坏导致疏水性丧失后可通过暴露于空气中触发修复机制, 并在150天内自主恢复至超疏水状态. Anagnostopoulos等[94]首先通过模板-退火法制备层级微纳多孔铜, 随后经高压超临界CO_2+H_2O处理进一步提升铜表面疏水性. 超临界CO_2+H_2O处理过程中所生成的CH_2/CH_3接枝基团赋予了材料稳定的疏水性能, 使铜表面能耐受磨损、水冲击及6个月老化测试.

在多相催化与电化学储能领域, 各种新型疏水方案的提出为抑制副反应发生、优化传质效率及强化系统服役稳定性提供了突破性技术路径, 研究人员通过多组分的材料复合、差异化结构的设计构建等进一步拓展了疏水技术的应用边界. 例如, 为抑制5-羟甲基糠醛(HMF)的水合副反应并提高葡萄糖与果糖向HMF的转化效率, Wang等[95]基于理论模拟设计出超疏水介孔酸催化剂P-SO_3H-154, 其超疏水特性可有效隔离水分子与酸性位点的接触, 从而完全抑制HMF水合副反应的发生. 性能测试显示, P-SO_3H-154能促使果糖完全转化, HMF产率达99.0%, 且无副产物生成. 为解决CO_2光还原过程中CO_2传质受限与光生载流子复合严重的问题, Liu等[96]利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰Bi_2WO_6并将其与亲水性C_3N_4进行耦合, 构建了具有润湿性差异化界面的BWO-CN异质结(图14a). 疏水性Bi_2WO_6与亲水性C_3N_4的耦合有效促进了CO_2吸附与传质, 同时驱动了光生电荷的空间分离, 促使电子定向迁移至疏水界面参与CO_2还原, 空穴则流向亲水界面参与H_2O氧化(图14b). 该异质结在水蒸气体系中CO和CH_4产率分别达25.54和7.69 μmol/(h g), 并具备20 h循环稳定性(图14c, d). 为解决CO电还原(CORR)制乙醇选择性低、催化剂稳定性差的问题, Ma等[97]在催化剂合成过程中引入正丁胺、葡萄糖等试剂, 制备出具有正丁胺包覆层的疏水Cu/Cu_2O片状催化剂(图14g, h). 正丁胺疏水层不仅能保护Cu^+不被还原, 而且能够促进CO扩散与吸附, 同时抑制析氢反应. 性能测试结果显示, 该催化剂在2.0 M KOH电解液中CORR生成C_{2+}产物的法拉第效率达93.5% (其中乙醇为68.8%) (图14i), 且连续运行100 h仍保持性能稳定. 为解决析氢反应与电极腐蚀所导致的锌离子电池循环寿命受限的问题, Zhang等[98]设计了“疏水-亲水-疏水”复合隔膜系统. 该系统两侧为PVDF/Ta_2O_5疏水多孔隔膜(PT), 中间为亲水玻璃纤维隔膜(GF) (图14e), 疏水层抑制析氢反应与电极腐蚀, 亲水层保障电解液传输, 有效平衡了电池稳定性与离子传导需求. 使用该隔膜系统组装的Zn||Zn对称电池在5 mA/cm^2条件下的循环寿命达2183 h (图14f), 是传统GF隔膜的18倍, 展现出优异的循环性能.

综合三类技术的特性与应用实践, 不同工况下的技术路径选择可遵循“核心需求-技术特性-场景适配”的逻辑. 对于高温环境(≥150 °C), 可优先选择表面硅烷化修饰或化学包覆法, 凭借稳定化学键与致密壳层保障疏水结构的耐温性与键合牢固度. 低温防冰场景宜采用物理-化学复合法或微纳粗糙结构, 通过结构增效与化学稳定协同延长结冰时间、降低冰黏附强度. 低成本规模化需求适配物理结构法中的表面涂层构筑, 工艺简便且基材适配广. 环保导向场景优先选用酸酯类疏水接枝, 以天然试剂规避污染. 苛刻腐蚀环境可选用化学包覆法或复合法, 通过致密壳层或多重防护阻隔腐蚀介质渗透. 高机械耐久性需求则侧重物理-化学复合法, 整合物理结构强度与化学修饰稳定性以应对磨损、动态工况.

5　总结与展望

表面疏水处理技术通过精准调控材料表面润湿性, 从源头上破解了化学工程领域复杂工况下的多项难题, 包括催化反应中亲水型催化剂活性衰减、工业装置金属构件腐蚀、低温工况下设备表面结冰等, 已成为助力化学工程领域材料改性、催化反应优化、工业装备防护等关键方向技术升级的核心支撑. 本文系统综述了表面疏水处理技术的研究进展, 并将其实现方法归纳为化学修饰法、物理结构法及物理-化学复合法三大类, 三类方法层层递进、互补协同, 构成了覆盖不同应用场景的多元化技术体系. 首先, 化学修饰法聚焦表面化学组成调控, 通过引入低表面能基团或构

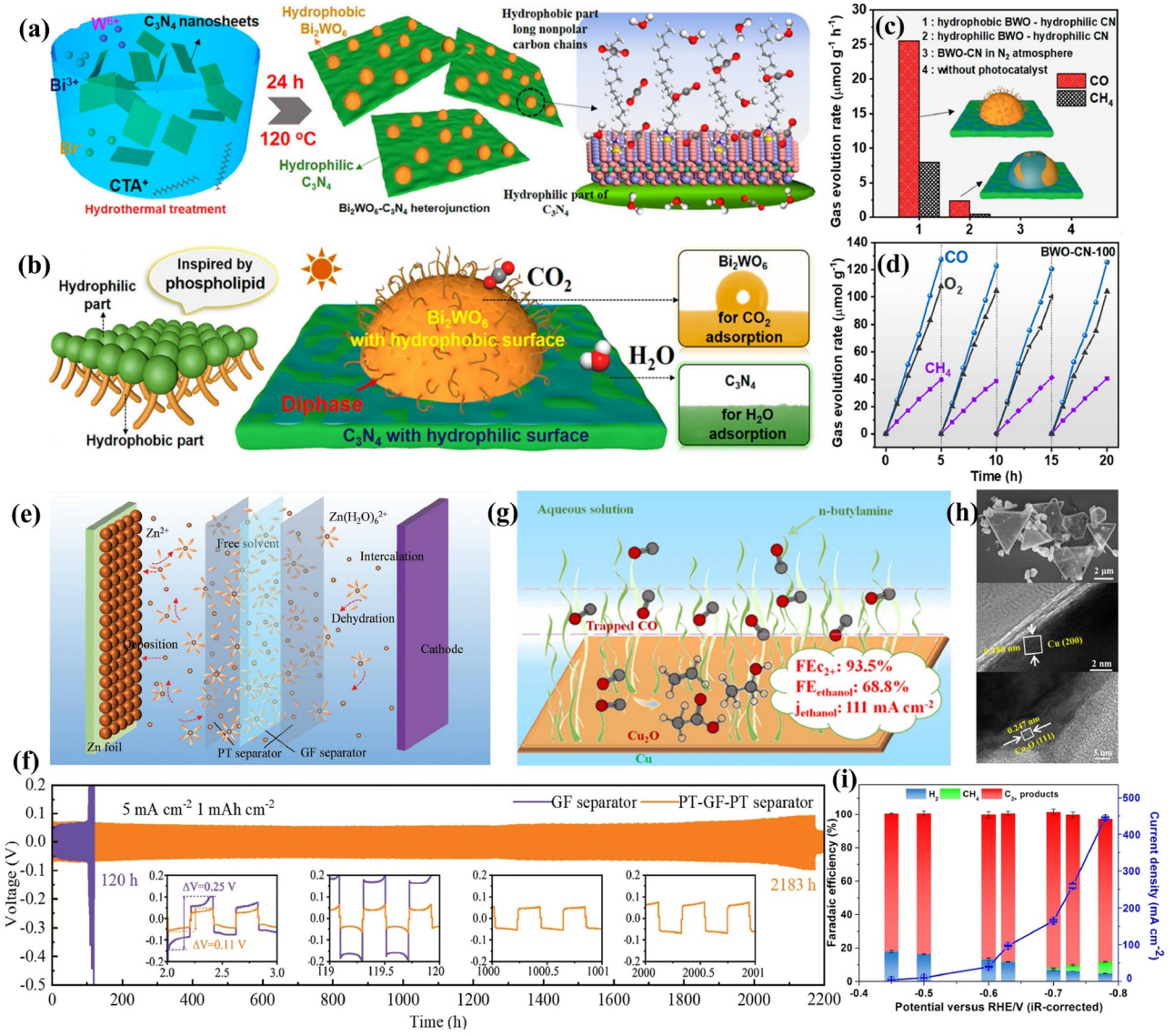


图 14 (网络版彩图) (a) 疏水Bi_2WO_6-亲水C_3N_4异质结的合成策略. (b) 疏水Bi_2WO_6-亲水C_3N_4光催化剂及其表面CO_2与H_2O分布示意图. (c) 不同条件下光催化产率的对比. (d) BWO-CN-100催化剂上CO、CH_4与O_2的循环生成性能[96]. (e) "疏水-亲水-疏水"隔膜体系机理示意图. (f) 5 mA/cm^2与1 mAh/cm^2条件下的恒电流长循环数据[98]. (g) 用于CORR的疏水型Cu/Cu_2O催化剂结构示意图. (h) Cu/Cu_2O-A材料的扫描电子显微镜与透射电子显微镜图像. (i) 在2.0M KOH电解液中, CORR反应的总电流密度及C_1、C_2产物与氢气的法拉第效率随电位变化关系[97]

Figure 14 (Color online) (a) Synthesis strategy of the hydrophobic Bi_2WO_6-hydrophilic C_3N_4 heterojunction. (b) Schematic of the hydrophobic Bi_2WO_6-hydrophilic C_3N_4 photocatalyst and distribution of CO_2 and H_2O. (c) Comparison of production rates in different cases. (d) Cycling production generation of CO, CH_4, and O_2 over BWO-CN-100 [96]. (e) Mechanism diagram of the "hydrophobic-hydrophilic-hydrophobic" separator system. (f) Constant electrical long-cycle data at 5 mA/cm^2 and 1 mAh/cm^2 [98]. (g) Schematic illustration of the hydrophobic Cu/Cu_2O catalyst designed for CORR. (h) SEM and TEM images for Cu/Cu_2O-A. (i) Total current density and Faradaic efficiencies for C_1, C_2 products and hydrogen obtained during CORR in 2.0 M KOH versus applied potential [97].

筑疏水壳层实现精准疏水. 表面硅烷化修饰凭借键合稳定、调控灵活的优势适配苛刻疏水需求; 酸酯类疏水接枝以生物相容性与环境友好性为核心亮点, 主导绿色催化等领域的应用; 化学包覆法则依托壳层包覆的设计理念, 通过实现核心材料防护、功能集成满足复杂场景下的多元需求. 其次, 物理结构法依托表面微观形貌构筑, 通过截留空气层降低固-液接触面积实现超疏水功能. 表面涂层构筑技术可满足规模化改性

需求; 微纳粗糙结构设计则主攻高性能疏水目标, 两类技术分别适配不同应用场景的差异化需求. 最后, 物理-化学复合法(尤其是微纳结构-化学协同改性策略)突破单一技术瓶颈, 凭借灵活的工艺设计与卓越的性能调控能力, 为化学工程领域高端装备防护、环境治理、能源转化等关键方向的技术升级提供了强有力的支撑.

尽管表面疏水处理技术已取得显著进展, 但实际应用过程中仍面临三大核心瓶颈: 一是机械耐久性不足, 疏水表面在磨损、腐蚀等复杂工况下易发生结构坍塌或功能衰减; 二是环境兼容性欠缺, 部分化学修饰试剂(如含氟硅烷)存在潜在生态风险; 三是规模化制备的成本与效率难以平衡, 精密加工技术(如激光刻蚀)设备投入高、大面积改性效率低. 除此之外, 产业化推进过程中还存在中试放大技术缺失、实验室工艺与工业生产线适配性差、产品性能评价无统一行业标准及技术落地后的运维成本偏高等关键现实瓶颈, 这些问题共同制约了技术从实验室研究走向产业规模化应用. 为突破上述限制, 推动技术产业化落地, 未来研究需重点围绕以下3个方向展开:

(1) 开发键合稳定且耐极端环境的新型疏水试剂, 推动非氟、非硅烷化绿色修饰技术的开发, 在降低环境风险的同时保障疏水稳定性; 同步优化试剂的规模化合成工艺, 解决绿色试剂产业化中合成效率低、纯度难以控制的瓶颈, 确保试剂供应的稳定性与经济性, 适应化工产业大规模生产需求.

(2) 构建具有自修复能力的微纳结构, 提升疏水表面在磨损、长期低温、酸碱腐蚀等工况下的长期服役性能; 优化自修复触发条件(如降低修复温度、简化修复流程), 避免复杂修复工艺增加产业化运维成本, 同时攻克自修复结构规模化制备难度大、性能一致性差的难题, 确保其适配工业装备的长期服役需求.

(3) 强化多功能集成设计, 实现疏水与防污、耐腐蚀、催化选择性等特性的协同, 同时兼顾集成工艺的简易性与规模化适配性, 避免因功能集成导致制备成本攀升、工艺复杂度增加.

此外, 需进一步推动中试放大试验破解实验室工艺与工业规模化生产之间的技术鸿沟, 优化工艺参数以适配现有产业生产线, 降低设备投入与运营成本; 同时推动建立疏水表面性能评价与应用的行业标准, 规范疏水产品质量管控, 解决产业化过程中性能一致性差、适配性不足的问题, 从而促进该技术在化学工程领域的实用化进程, 为催化材料与工业装备的性能提升提供持续支撑.

参考文献

1 Liu K, Cao M, Fujishima A, Jiang L. *Chem Rev*, 2014, 114: 10044–10094
2 Wang S, Liu K, Yao X, Jiang L. *Chem Rev*, 2015, 115: 8230–8293
3 Gong X, Xu M, Yuan N, Han B. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1333–1342 (in Chinese) [弓欣蕊, 许梦颖, 袁宁, 韩宝航. 中国科学: 化学, 2019, 49: 1333–1342]
4 Shome A, Das A, Borbora A, Dhar M, Manna U. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 5452–5497
5 Lai YJ, Oh PC, Chew TL, Ahmad AL. *ACS Omega*, 2025, 10: 5172–5192
6 Ollivier H. *Ann Chim Phys*, 1907, 10: 289–321
7 Bartell FE, Shepard JW. *J Phys Chem*, 1953, 57: 211–215
8 Reick FG. Substrate coated with super-hydrophobic layers. US Patent, US-3931428-A, 1976-01-06
9 Yang CW, He F, Hao PF. *Sci Sin Chim*, 2010, 40: 1545–1549 (in Chinese) [杨常卫, 何枫, 郝鹏飞. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1545–1549]
10 Onda T, Shibuichi S, Satoh N, Tsujii K. *Langmuir*, 1996, 12: 2125–2127
11 Tsujii K, Yamamoto T, Onda T, Shibuichi S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36: 1011–1012
12 Li H, Wang X, Song Y, Liu Y, Li Q, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem*, 2001, 113: 1793–1796
13 Liu K, Yao X, Jiang L. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3240–3255
14 Lai YK, Chen Z, Lin CJ. *Sci Sin Chim*, 2011, 41: 609–628 (in Chinese) [赖跃坤, 陈忠, 林昌健. 中国科学: 化学, 2011, 41: 609–628]
15 Wen G, Guo Z, Liu W. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1531–1547 (in Chinese) [文刚, 郭志光, 刘维民. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1531–1547]
16 Lian Z, Zhou J, Ren W, Chen F, Xu J, Tian Y, Yu H. *Int J Extrem Manuf*, 2023, 6: 012008

17 Xu J, Zhang J, Gao W, Meng F, Yang P, Chang H. *Chin J Org Chem*, 2025, 45: 136–150 (in Chinese) [徐晶, 张娟, 高文超, 孟凡会, 杨朋, 常宏宏. 有机化学, 2025, 45: 136–150]

18 Ngo DT, Sooknoi T, Resasco DE. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 237: 835–843

19 Tan M, Tian S, Zhang T, Wang K, Xiao L, Liang J, Ma Q, Yang G, Tsubaki N, Tan Y. *ACS Catal*, 2021, 11: 4633–4643

20 Zhang J, Mao D, Zhang H, Wu D. *Chem Eng J*, 2023, 471: 144461

21 Chen H, Jin Y, Lei L, Ding X, Li X, Wang Y, Sun L, Shen L, Yang M, Wang B. *Appl Surf Sci*, 2018, 462: 149–154

22 Yoon J, Ryu M, Kim H, Ahn GN, Yim SJ, Kim DP, Lee H. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002710

23 Myint MTZ, Kitsomboonloha R, Baruah S, Dutta J. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 354: 810–815

24 Wang Y, Shi Y, Pan L, Yang M, Peng L, Zong S, Shi Y, Yu G. *Nano Lett*, 2014, 14: 4803–4809

25 Wang H, Zhu Y, Hu Z, Zhang X, Wu S, Wang R, Zhu Y. *Chem Eng J*, 2016, 303: 37–47

26 Liu F, Wu Y, Zheng M, Liu Y, Cao S, Qiu Y, Zhao Z, Deng H. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2418911

27 Li L, Li B, Dong J, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13677–13725

28 Kuwahara Y, Kamegawa T, Mori K, Yamashita H. *Chem Commun*, 2008, 39: 4783–4785

29 Ding Q, Dong K, Xiao T, Yang X. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2290–2299 (in Chinese) [丁齐超, 董钶狄, 肖通虎, 杨杏. 中国科学: 化学, 2024, 54: 2290–2299]

30 Sirikittikul D, Fuongfuchat A, Booncharoen W. *Polyms Adv Techs*, 2009, 20: 802–810

31 Ning H. *Ind Water Treat*, 2026, doi: 10.19965/j.cnki.iwt.2025-0696 (in Chinese) [宁慧平. 工业水处理, 2026, doi: 10.19965/j.cnki.iwt.2025-0696]

32 Liao X, Ma D, Zhang Y, Zhang X. *New Chem Mater*, 2026, doi: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.07.008 (in Chinese) [廖旭, 马东升, 张一帆, 张秀梅. 化工新型材料, 2026, doi: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.07.008]

33 Zapata PA, Huang Y, Gonzalez-Borja MA, Resasco DE. *J Catal*, 2013, 308: 82–97

34 Crisci AJ, Tucker MH, Lee MY, Jang SG, Dumesic JA, Scott SL. *ACS Catal*, 2011, 1: 719–728

35 Yao Y, Zhuo H, Xu J, Huang Y, Zhang T. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2263–2272 (in Chinese) [姚雅琪, 卓红英, 徐金铭, 黄延强, 张涛. 中国科学: 化学, 2024, 54: 2263–2272]

36 Jin Z, Wang L, Zuidema E, Mondal K, Zhang M, Zhang J, Wang C, Meng X, Yang H, Mesters C, Xiao FS. *Science*, 2020, 367: 193–197

37 Wu S, Zhao H, Dong F, Ling W, Tang Z, Zhang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 2610–2621

38 Razavi SMR, Oh J, Sett S, Feng L, Yan X, Hoque MJ, Liu A, Haasch RT, Masoomi M, Bagheri R, Miljkovic N. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 11362–11370

39 Agrawal N, Munjal S, Ansari MZ, Khare N. *Ceramics Int*, 2017, 43: 14271–14276

40 Sabry RS, Fahad NK. *J Adh Sci Tech*, 2019, 33: 1558–1571

41 Van Cleve T, Underhill D, Veiga Rodrigues M, Sievers C, Medlin JW. *Langmuir*, 2018, 34: 3619–3625

42 Lv L, Zhao M, Liu Y, He Y, Li D. *Chin J Chem Eng*, 2023, 53: 232–242

43 Olabintan AB, Ahmed E, Al Abdulgader H, Saleh TA. *Diamond Relat Mater*, 2024, 148: 111480

44 Cao J, Mao L, Wang J, Sun Z, Shang J, Zheng X, Li Z, Li W, Zhong G, Tuo Y, Feng X, Yang C, Chen D. *Ind Eng Chem Res*, 2024, 63: 14622–14630

45 Bayer IS, Fragouli D, Attanasio A, Sorce B, Bertoni G, Brescia R, Di Corato R, Pellegrino T, Kalyva M, Sabella S, Pompa PP, Cingolani R, Athanassiou A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 4024–4031

46 Feng S, Luo W, Wang L, Zhang S, Guo N, Xu M, Zhao Z, Jia D, Wang X, Jia L. *Carbon*, 2019, 150: 284–291

47 Lin W, Cheng H, Ming J, Yu Y, Zhao F. *J Catal*, 2012, 291: 149–154

48 Shi S, Wang M, Chen C, Gao J, Ma H, Ma J, Xu J. *Chem Commun*, 2013, 49: 9591–9593

49 Tian J, Wang C, Wu J, Sun D, Li Q. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138351

50 Li J, Liu P, Chen Y, Zhou J, Li J, Yang J, Zhang D, Li J, Li L. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 19707–19714

51 Xu Y, Zhang Z, Wu K, Wang J, Hou B, Shan R, Li L, Ding M. *Nat Commun*, 2024, 15: 7099

52 Liu Y, Li X, Cheng Q, Tian Y, Zhang Y, Ding T, Song S, Song K, Li X. *ACS Catal*, 2024, 14: 10365–10375

53 Huang CY, Ko CC, Chen LH, Huang CT, Tung KL, Liao YC. *Separation Purification Tech*, 2018, 198: 79–86

54 Lei X, Wei M, Wu J, Zhu Y, Li X. *J Funct Polym*, 2026, 39: 61–73 (in Chinese) [雷啸天, 魏梦洁, 吴静, 朱叶, 李小杰. 功能高分子学报, 2026,

39: 61–73]
55 Cao Y, Cheng H, Gu N, Ou K, Wang Z, Liu Q, Guan R, Fu Q, Sun Y. *Mater Chem Phys*, 2023, 301: 127658
56 Zhu Y, Sun F, Qian H, Wang H, Mu L, Zhu J. *Chem Eng J*, 2018, 338: 670–679
57 Tyagi R, Das AK, Mandal A. *Tribol Int*, 2021, 157: 106897
58 Cui C, Li Z, Qi B, Cao Y, Wei J. *Appl Surf Sci*, 2022, 600: 154049
59 Chen G, Zhu P, Kuang Y, Liu Y, Lin D, Peng C, Wen Z, Fang Z. *Appl Surf Sci*, 2017, 409: 45–51
60 Zhu T, Cheng Y, Huang J, Xiong J, Ge M, Mao J, Liu Z, Dong X, Chen Z, Lai Y. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125746
61 Hou Y, Choy KL. *Prog Org Coatings*, 2022, 163: 106637
62 Hong S, Wang R, Huang X, Liu H. *Prog Org Coatings*, 2019, 135: 263–269
63 Wu Y, She W, Shi D, Jiang T, Hao T, Liu J, Zhang Q, You J, Li RKY. *Compos Part B-Eng*, 2020, 195: 108031
64 Xi N, Liu Y, Zhang X, Liu N, Fu H, Hang Z, Yang G, Chen H, Gao W. *Appl Surf Sci*, 2018, 444: 757–762
65 Zhang Z, Liu Y, Chen S, Liu L, Liu J, Hu T, Xiao T, Jiang L, Li X, Li X, Tan X. *Surf Coatings Tech*, 2026, 523: 133235
66 Liu Q, Chen D, Kang Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1859–1867
67 Zheng T, Hu Y, Pan F, Zhang Y, Tang A. *J Magnesium Alloys*, 2019, 7: 193–202
68 Zou Y, Wang Y, Xu S, Jin T, Wei D, Ouyang J, Jia D, Zhou Y. *Chem Eng J*, 2019, 362: 638–649
69 Shen Y, Wu Z, Tao J, Jia Z, Chen H, Liu S, Jiang J, Wang Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 25484–25493
70 Yan Z, Liang X, Shen H, Liu Y. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2017, 24: 1743–1750
71 Wang J, Wu Y, Zhang D, Li L, Wang T, Duan S. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2020, 587: 124331
72 Zheng H, Chang S, Ma G, Wang S. *Energy Buildings*, 2020, 223: 110175
73 Qiu YC, Liu KS, Jiang L. *Sci Sin Chim*, 2011, 41: 403–408 (in Chinese) [邱宇辰, 刘克松, 江雷. 中国科学: 化学, 2011, 41: 403–408]
74 Wei Z, He Q, Zhang F, Dai F. *Sens Actuat A-Phys*, 2023, 350: 114123
75 Vüllers F, Gomard G, Preinfalk JB, Klampaftis E, Worgull M, Richards B, Hölscher H, Kavalenka MN. *Small*, 2016, 12: 6144–6152
76 Xu Y, Li A, Zhang F, He W, Zhen W, Yangyang J, Zhang F, He Q. *Mater Today Chem*, 2023, 29: 101421
77 Maghsoudi K, Momen G, Jafari R, Farzaneh M. *Appl Surf Sci*, 2018, 458: 619–628
78 Anbarasan R, Palanikumar S, Devi AA, Chen PH, Tung KL. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2019, 29: 371–378
79 Liu Y, Li X, Jin J, Liu J, Yan Y, Han Z, Ren L. *Appl Surf Sci*, 2017, 400: 498–505
80 Yang Z, Liu X, Tian Y. *J Bionic Eng*, 2019, 16: 13–26
81 Yang C, Chao J, Zhang J, Zhang Z, Liu X, Tian Y, Zhang D, Chen F. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2020, 586: 124278
82 Li S, Kong L, Liu Y, Huang Y, Chen K, Li Y, Qiao J, Liu H, Luo Y, Li XW, Zhang D. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2022, 639: 128282
83 Shu Y, Lu X, Liang Y, Su W, Gao W, Yao J, Niu Z, Lin Y, Xie Y. *Surf Coatings Tech*, 2022, 441: 128514
84 Jie H, Xu Q, Wei L, Min YL. *Corrosion Sci*, 2016, 102: 251–258
85 Guo J, Yang F, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 466: 36–43
86 Lin Y, Han J, Cai M, Liu W, Luo X, Zhang H, Zhong M. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 9049–9056
87 Wu Y, Gong H. *CIESC J*, 2024, 75: 4555–4562 (in Chinese) [吴云, 龚海峰. 化工学报, 2024, 75: 4555–4562]
88 Zhang Y, Wei S, Liu F, Du Y, Liu S, Ji Y, Yokoi T, Tatsumi T, Xiao FS. *Nano Today*, 2009, 4: 135–142
89 Guo XJ, Xue CH, Sathasivam S, Page K, He G, Guo J, Promdet P, Heale FL, Carmalt CJ, Parkin IP. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 17604–17612
90 Fu Q, Tu K, Goldhahn C, Keplinger T, Adobes-Vidal M, Sorieul M, Burgert I. *ACS Nano*, 2020, 14: 13775–13783
91 Xiao T, Wei K, Wang Y, Jiang L, Xiang P, Li X, Tan X. *Surf Coatings Tech*, 2022, 445: 128717
92 Yu SQ, Ling YH, Wang RG, Zhang J, Qin F, Zhang ZJ. *Appl Surf Sci*, 2018, 436: 527–535
93 Li X, Wang G, Moita AS, Zhang C, Wang S, Liu Y. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 144386
94 Anagnostopoulos A, Nikulin A, Knauer S, Bondarchuk O, Rivero MEN, Lu T, Karkantonis T, Barrio EP, Chorążewski MA, Li Y, Ding Y, Meloni S, Grosu Y. *Appl Surf Sci*, 2023, 632: 157546
95 Wang L, Wang H, Liu F, Zheng A, Zhang J, Sun Q, Lewis JP, Zhu L, Meng X, Xiao FS. *ChemSusChem*, 2014, 7: 402–406
96 Liu Y, Zou R, Chen Z, Tu W, Xia R, Iwuoha EI, Peng X. *ACS Catal*, 2024, 14: 138–147
97 Ma G, Syzgantseva OA, Huang Y, Stoian D, Zhang J, Yang S, Luo W, Jiang M, Li S, Chen C, Syzgantseva MA, Yan S, Chen N, Peng L, Li J,

Han B. *Nat Commun*, 2023, 14: 501
98 Zhang D, Lu H, Duan C, Qin Y, Zhu Z, Zhang Z, Lyu N, Jin Y. *Small*, 2024, 20: 2307357

Application and research progress of surface hydrophobic treatment in chemical engineering

Lexin Mao[1], Sheng Wei[1], Jianlin Cao[1*], Jiaqi Wang[1], Yongxiao Tuo[1*], Zhaohe Yang[1], De Chen[1,2], Xiang Feng[1*]

[1] *State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China*
[2] *Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim NO-7491, Norway*
**Corresponding authors (email: caojianlin@upc.edu.cn; yxtuo@upc.edu.cn; xiangfeng@upc.edu.cn)*

Abstract: Water-induced challenges, including catalyst deactivation, equipment corrosion, and low-temperature icing, severely compromise the efficiency and safety of chemical engineering processes in complex environments. Surface hydrophobic treatment serves as a pivotal strategy that precisely tunes surface wettability, thereby fundamentally enhancing the catalytic selectivity and stability of industrial catalysts. Therefore, surface hydrophobic treatment has become a key driver for improving catalytic performance, modifying functional materials, and ensuring long-term protection of metal equipment. In this review, the state-of-the-art surface hydrophobic treatment technologies are summarized and categorized into three main aspects: (i) Chemical modifications, which utilize low-surface-energy molecules or hydrophobic shells to precisely tune surface energy; (ii) Physical modifications, which employ surface coatings or micro/nano-roughness engineering to trap air layers to minimize the solid-liquid contact area, thus imparting hydrophobic or even superhydrophobic properties; (iii) Physicochemical synergistic modifications, which integrate the advantages of chemical and physical modifications to achieve multifunctionalities, such as wear resistance, anti-icing and antisepsis. These strategies significantly expand their applicability in extreme environments. This review is expected to examine the mechanisms, characteristics, and applications of these surface hydrophobic strategies, as well as highlight that future research should focus on the integration of durability, environmental friendliness, and scalable cost-effectiveness to advance the engineering applications and cutting-edge development of surface hydrophobic treatment strategies.

Keywords: surface modification, hydrophobic treatment, chemical modification, physical regulation, engineering applications

doi: 10.1360/SSC-2026-0001