

参赛队员姓名：雍启乐

指导教师姓名：于英钗

学校：北京八中

班级：高三15班

省份：北京

国别：中国

题目：防细雾玻璃的制备与性能探究

2022 S.-T. Yau High School Science Awards
仅用于2022年成洞中学科学奖公示

防细雾玻璃的制备与性能探究

雍启乐

摘要：玻璃应用广泛，例如，工作各种光学设备镜头（显微镜镜头、摄像机镜头等）、近视眼镜等。在湿度高，环境温度变化剧烈或者在下雨的天气下使用的时候，由于雾滴冷凝或者雨水附着，在玻璃表面形成许多半球形透镜结构，影响了光的折射路线，从而导致玻璃表面不再透明。这一缺点严重限制玻璃在高端设备，高附加值装置中的使用。

目前有多种防雾策略。第一种是超疏水玻璃。当雨滴落在该玻璃表面时会沿着滑落，从而防雾。但是这种这种方法只能针对直径达到毫米数量级的大液滴，多数是针对雨滴。对于达到几微米直径的细雾，这种方法并不能发挥效果，这是因为重力小无法滚动。另一个缺点是，当这种表面在空气中长时间暴露以后，由于灰尘的沉积，这种材料会失去超亲水能力。液滴滴落在这种污染的疏水表面，由于灰尘与玻璃有一定粘附力，而水滴与灰尘又有很强的粘附力，从而导致液滴很容易粘在玻璃上。失去了防雾能力。

另一种超亲水。水接触角接近 0° 。即使有水滴滴落在这种表面上，也会迅速铺展成水膜。这种防雾策略，在商业上已经有相关产品推广，多是汽车玻璃，可以在雨天保持玻璃的透明效果。但是这种玻璃同样无法对超细雾滴产生防雾效果。小液滴凝聚成球趋势更加明显，从而无法像大液滴那样铺展，影响了超亲水玻璃的防雾效果。

对于细雾的防雾是一个很重要的课题，特别是在当前疫情环境下，大家对此深有体会。呼出的湿气导致眼镜不透明。不同于大液滴，小

液滴由于表面张力的原因，更加难以铺展或者脱离玻璃表面。对于呼吸或者冷凝过程中产生的这种细雾，当前的两种主流防雾策略，均不能达到理想的效果。为了解决目前防雾玻璃不能对细雾产生理想效果的难题，我设计了一种无机有机复合纳米颗粒溶胶。具体地，通过在颗粒表面引入聚乙烯基吡咯烷酮，由于这类分子具有极强的亲水性质，显著提高了对微小液滴的防雾效果。通过这种方式得到的防雾玻璃，可以具备防止细雾的能力。

关键词：防雾、玻璃、细雾、聚乙烯基吡咯烷酮

目录

| | |
|---------------------------|----|
| 第 1 章 前言 | 5 |
| 1.1 防雾玻璃的分类与概述 | 5 |
| 1.2 超亲水的理论知识简介 | 8 |
| 1.3 超亲水表面制备方法汇总 | 9 |
| 1.4 防雾课题来源与基本研究思路概述 | 11 |
| 第 2 章 制备防雾玻璃 | 13 |
| 2.1 引言 | 13 |
| 2.2 制备二氧化硅纳米粒子溶胶 | 14 |
| 2.2.1 实验材料清单 | 14 |
| 2.2.2 实验仪器清单 | 14 |
| 2.2.3 实验步骤 | 14 |
| 2.2.4 实验材料表征与讨论 | 15 |
| 2.3 制备复合二氧化硅溶胶 | 16 |
| 2.3.1 引言 | 16 |
| 2.3.2 实验材料 | 16 |
| 2.3.3 实验仪器 | 16 |
| 2.3.4 实验步骤与材料表征 | 17 |
| 2.4 附着层纳米涂层的制备与讨论 | 18 |
| 2.5 制备和分析防雾涂层 | 20 |
| 2.5.1 引言 | 20 |
| 2.5.2 实验部分 | 21 |
| 2.6 本章小结 | 23 |
| 第 3 章 防雾性能测试 | 25 |
| 3.1 表面浸润性测试（接触角分析） | 25 |
| 3.2 防细雾测试 | 26 |
| 3.3 显微镜观察防雾机理 | 28 |
| 3.4 本章小结 | 34 |
| 第 4 章 课题创新与展望 | 36 |
| 第 5 章 参考文献 | 37 |
| 第 6 章 致谢 | 38 |

第1章 前言

1.1 防雾玻璃的分类与概述

由于液滴在光学玻璃镜头表面的附着，往往会导致这些镜头变得不透明，无法发挥应有的作用。这是由于玻璃的接触角在 $30-70^\circ$ 之间，液滴在这些镜头表面呈现出半球状，光线经过液滴的折射与反射作用后，无法按照原定路径进入人们的视野^[1]。特别是数量较多的液滴附着时，光散射导致了表面不透明，呈现出半透明或者雾状，常见的两个例子是温差或高湿度导致的气态水冷凝（图一），在玻璃表面形成细雾状^[2]。例如，当人们戴口罩时，呼吸过程中产生的具有大量水分的气体，会沿着口罩吹向玻璃。当玻璃的温度不太高时，玻璃表面饱和的水汽就会冷凝，在玻璃上形成一层紧密排列的微小液滴，称之为雾^[3]。这种现象还会出现在浴室和胃肠镜中。洗澡时，浴室中的空气湿度迅速升高，而且被加热形成湿热空气。湿热的空气遇到温度还没有来得及上升的镜子时，就会冷凝起雾，造成漫反射，从而镜子无法正常反射物体。胃肠镜常常用于观察胃肠中的组织异常，当胃肠镜置于人体内湿热肠道或胃里时，胃肠镜也会由于冷凝而无法正常观察。大棚蔬菜棚，常常由于内外温差，导致液滴在膜表面冷凝，降低了光的透过率，从而影响植物光合作用，限制了农作物产量。另一类常见的水滴影响玻璃正常反射或折射的情况是雨滴。例如汽车窗玻璃，当下雨的时候，由于车窗玻璃本身对水的粘附力比较大，雨滴将会残留在表面，影响视野，危害行车安全。摄像机镜头和房屋窗户也是很常见的生活场景，下雨会导致视线模糊。

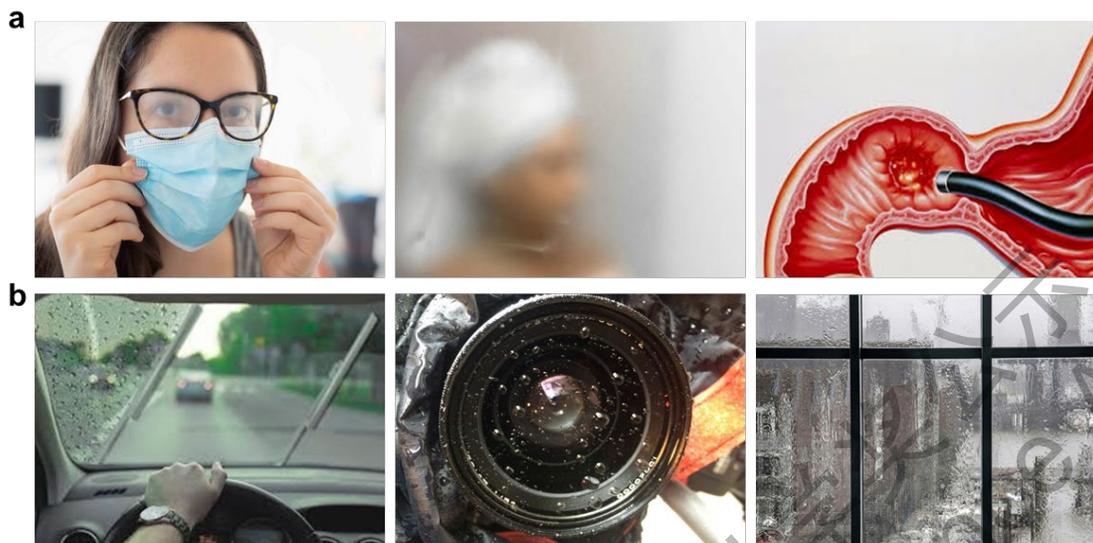


图 1 玻璃起雾现象对人类生活的影响。a 疫情期间口罩的使用，会导致呼吸产生的湿空气在眼镜表面冷凝，影响透明度。浴室和胃肠镜由于玻璃与湿空气环境的明显的温度差，引起空气冷凝镜表雾化，影响视野。b 雨滴造成的“起雾”现象给人们生活带来的不便。下雨导致车窗玻璃视野模糊。摄像机雨天附着雨滴，影响摄影效果。家庭窗户在下雨的时候，由于大量液滴的出现，造成阻挡了人们的视野。（图片来自网络）

从上述描述可以发现，生活中玻璃起雾现象，对人类的工作活动和日常生活造成了巨大困扰。到目前为止，人类已经开发了如下几类防雾策略。

第一种高分子表面活性剂^[4]。表面活性剂是一种两性的分子，它的一端具有亲水的官能团，例如羟基羧基等，这类官能团可以通过氢键相互作用，与水更好的结合。它的另一端是疏水的官能团，比较典型的是烷基链，这类官能团排斥水，亲近玻璃。该分子将疏水端附着在玻璃表面亲水端向外，从而防雾。然而，由于活性剂分子和玻璃之间

仅仅是分子间相互作用，而不是稳定的化学键连接，所有经过多次雨水冲刷以后，分子会随水流失，最终失去防雾能力。

第二种是电加热的防雾方式^[5]。在浴室等狭小的镜体表面，内置加热装置，使得镜子表面温度升高。随着温度升高，镜子表面的饱和湿度增加，表面的空气可以容纳更多的水分，显著提高了水分子凝结的难度，从而达到明显的防雾效果。这种防雾方式对于大小液滴均能产生明显的效果，性能比较稳定。但是由于采用了电加热方式，比较耗费能源。特仅仅可以用于少量的小面积玻璃表面，无法大规模应用，不能更普遍地解决玻璃起雾的问题，使用场景极为有限。

第三种超疏水涂层^[6]。在自然界，为了维持更好的清晰的视野，很多动物进化出了具有明显的超疏水复眼。例如蚊子或者蜻蜓，由于需要在有水的高湿度地方生活或者产卵，有强烈的眼睛防雾需求，眼睛形成了超疏水的特点。这类复眼往往表面具有微纳米复合结构，运动中的蚊子或蜻蜓，在接触或撞击到小雾滴的情况下，由于复眼表面对水分子的超低粘附力，水滴无法在复眼表面附着，从而具有了防雾能力。受到这种微纳米复合结构的启发，科学家们开发了多种超疏水防雾玻璃，当时在商业化的过程中面临一些很大的挑战。一个是这种表面在空气中长期使用的时候，容易沉积灰尘，灰尘的存在会大大削弱表面的拒水能力。另一个问题是，这种表面可以通过弹开或者重力来去除表面的大液滴，但是对于冷凝产生的小雾滴，并没有明显的效果，因为小雾滴重力太小，无法自动脱离镜体表面。

第四种方法是超亲水防雾剂，这种防雾剂往往是二氧化硅纳米颗粒的溶胶溶液^[7]。将这种溶胶溶液涂在玻璃表面，在溶液逐渐干燥的过程中，纳米颗粒逐渐附着在玻璃表面，颗粒之间富含的硅羟基，会脱

水形成硅氧硅化学键，从而紧密结合在一起形成超亲水的涂层，这种涂层非常牢固，可以长期使用。这一类玻璃的表面，液滴接触以后会迅速铺展，从而产生一层均匀的薄膜，这类薄膜不会明显影响光的折射路径，从而具备了防雾的能力。但是，由于表面残留的硅羟基数量有限，而且在空气中不是很稳定，亲水性能尚有欠缺。对雨滴可防雾。但是，由于表面张力的作用，小雾滴本身收缩成球状的趋势更加明显，这就导致了，小雾滴在这种玻璃表面不能完全铺展成没有弧度的液膜，妨碍了这种玻璃对于小雾滴的防雾效果。目前的产品，对这类雾滴并没有很好的效果，超亲水的防雾眼镜，仍然难以广泛推广。

综合上述描述，我可以知道，虽然有了多种防雾玻璃，但是都有很明显的缺点，这些缺点包括：能耗高，防雾能力无法长期保持，对于细小液滴不能产生好的效果。这些特点限制了他们的使用。制备一种能够克服上述缺点的防雾玻璃，将具有很好的市场价值。

1.2 超亲水的理论知识简介

当一滴水落在固体材料表面时，由于表面张力的驱动，水滴会产生不同程度的铺展，形成一定的形状^[8]。为了定义这种形状，人们提出了接触角这个概念（图 2）。如图所示，沿着液滴和固体的交接处边缘做一条切线，这条切线与固体表面之间的夹角，称之为接触角，用 θ 表示。接触角 θ 接近 0 度时，由于水滴完全铺展，形成一层没有弧度的薄膜，称之为超亲水。通过化学途径，改变材料表面的化学组成，提高亲水成分的比例，就可以获得超亲水表面。根据这种经验，人类往往通过化学处理和增加一些微纳米粗糙结构，来获得超亲水的表面。

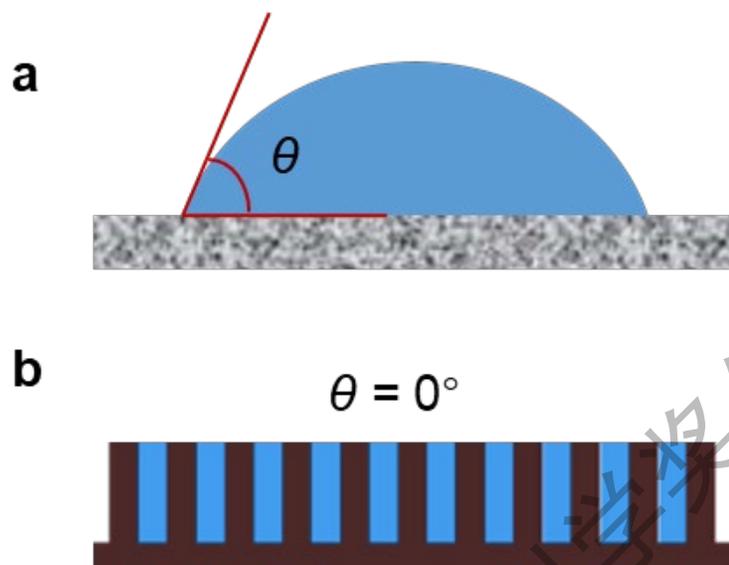


图 2 接触角的定义与理论知识。a 接触角示意图。b 超亲水表面的定义。

1.3 超亲水表面制备方法汇总

目前来说，科学家们已经开发出了多种多样的超亲水表面制备方法，主要包括氧等离子体处理，共价键或离子键的化学修饰，电化学氧化还原的方法处理等。接下来我将一一介绍。

第一种是氧等离子体处理策略，在等离子体处理机等设备内部（图 3），可以通过高电压放电的方式产生等离子体，等离子体中产生了具有很高活性的离子或者高活性的自由基^[9]。这种高活性的自由基或者离子，可以攻击材料表面的化学分子，打断这些分子的化学键，就可以将高活性成分接到材料表面了。含有氧原子的高活性等离子体，可以进一步结合空气中的水分子，通过化学反应形成羟基。羟基是一种常见的强亲水基团，可以将很多材料的接触角降到 0° ，例如高分子材料聚丙烯聚乙烯等。但是这种亲水处理方式并不持久，形成的羟基在空气中只能稳定几个小时，并没有直接使用的价值。更普遍的，是作为化学修饰的中间过程。

第二种是静电纺丝^[10]。将高分子溶于有机溶剂，例如将醋酸纤维素溶于二氯甲烷或三氯甲烷，形成具有一定粘度的溶液。将这种溶液浇灌到具有针尖的针筒中，对针尖施加几千伏的高压电。在电场的作用下，由于电场力诱导，液滴发生形变成锥形，锥形的尖端会在电压诱导下，以丝状的方式喷射到原先铺设好的基底上，例如铝箔。由于形成的是纤维状的网络结构，这种结构富含多孔形状，具有很高的粗糙度。当水滴遇到这种材料时，由于毛细力的作用，会迅速铺展，接触角很容易达到 0° 。但是，这种方法有几个局限性，首先是静电纺丝受温度、湿度、溶液浓度、分子类型、电压高低等的影响很大，产品品质不稳定。其次是适用范围极其有限，得到的薄膜不透明，一般是作为纺织品。

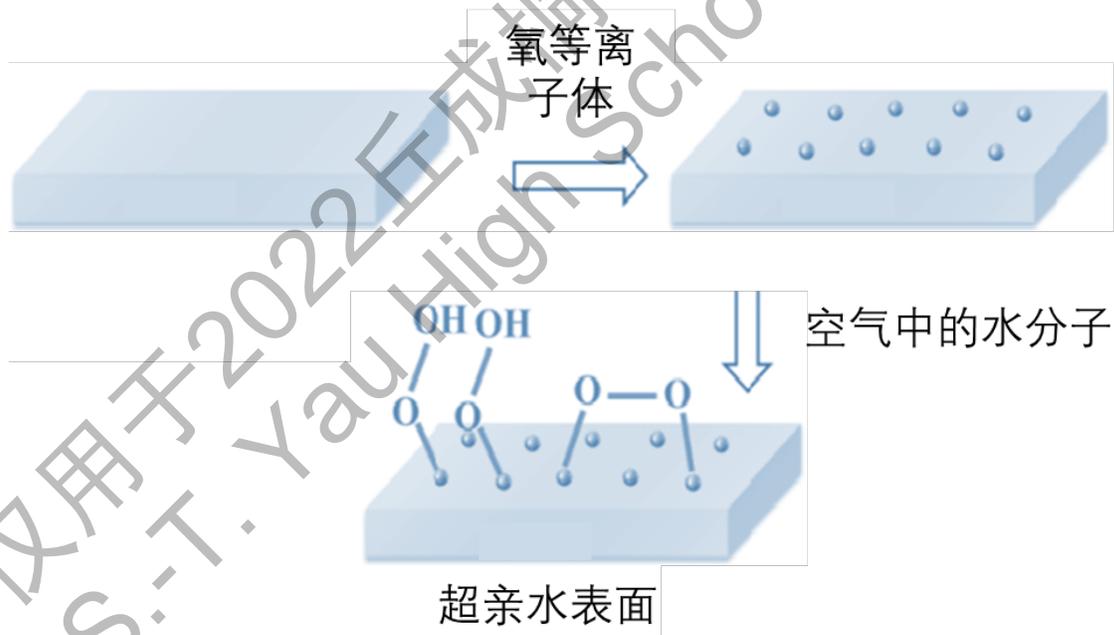


图3 氧等离子体示意图。

第三种方法是电化学沉积与腐蚀。溶液中的离子，例如铜离子、银离子，可以在阴极表面还原成粗糙的铜单质或者银单质。这种方法只能用于导电材料的修饰，一般是金属。无法用于玻璃表面。

最后一种方法是溶胶凝胶法。这类方法，往往是通过前驱体水解获得纳米溶胶体系，一般是二氧化硅或者二氧化钛等。这类溶胶溶液涂在玻璃表面以后，由于在空气中硅羟基或者钛羟基脱水缩合键合，形成牢固的涂层。由于施工方式简单，这类方法已经应用于车窗玻璃等领域，具有很广阔的前景。但是目前，这种方法仍然有一些明显的局限性，例如这种表面对微小的细雾，所具有的防雾效果有限，无法应用于眼镜玻璃等表面。

1.4 防雾课题来源与基本研究思路概述

自从 2019 年发生新冠疫情以来，戴口罩作为一种重要的防疫措施，成了人们生活中的日常现象。然而，这也给戴眼镜的同学造成了很多困扰。我注意到，当我在呼吸的时候，呼出的湿气会沿着口罩吹到我的眼镜上，这时，由于湿气冷凝，眼镜表面产生的雾滴，会导致我的眼镜发白、模糊、不能正常透光。我通过跟老师交流意识到，这是一种有趣的光学界面现象。当玻璃表面布满微小液滴时，由于液滴引起的光散射，原来的折射路径发生变化，变得杂乱无序。外界的光源经过漫反射到达我的眼镜的时候，已经不再与原光源一致，从而导致我无法看清楚外面的物体，无法清晰成像。为了解决这个问题，我进行了文献调研，了解到目前的几种玻璃防雾方式。我认为，超亲水防雾是这几种防雾方式里最环保、有应用前景的方式。所以以此为基础，我进行了深入的了解。

根据所了解的文献，我发现二氧化硅溶胶是一种很有应用潜力的材料，通过简单的涂覆和晾干，就可以在玻璃表面形成防雾涂层，非常有利于大规模制备和生产。我也了解到，目前的二氧化硅溶胶具有一个很明显的缺点，有待于解决。那就是，亲水性不足，导致其对冷凝产生的细雾，防雾效果不理想，限制了这种材料的进一步应用。

我通过查阅文献，进一步发现聚乙烯基吡咯烷酮是一种亲水性很好的高分子，所制备的高分子膜，非常有利于水滴铺展。

所以，为了进一步提高二氧化硅纳米粒子涂层的亲水性，我通过表面聚合的方式，将乙烯基吡咯烷酮聚合在二氧化硅纳米颗粒表面。然后通过构建双涂层的方式，将这种纳米粒子牢固地吸附在玻璃表面，从而得到可以长期使用的，能够同时防细雾和防大液滴的玻璃。

第2章 制备防雾玻璃

2.1 引言

溶胶凝胶法，例如，钛酸四丁酯，经过水解以后可以得到二氧化钛纳米溶胶，这种溶胶可以涂在玻璃或者硅片表面，具有特殊的光学催化性质。在本实验中，我选择了类似的化学品，硅酸四乙酯。这是由于硅酸四乙酯经过水解以后（如图 4），可以形成硅羟基官能团，硅羟基之间互相接触以后，可以脱水缩合反应形成二氧化硅溶胶。为了加速硅酸四丁酯水解，可以向溶液中加入一定浓度的盐酸，促进反应的进行。

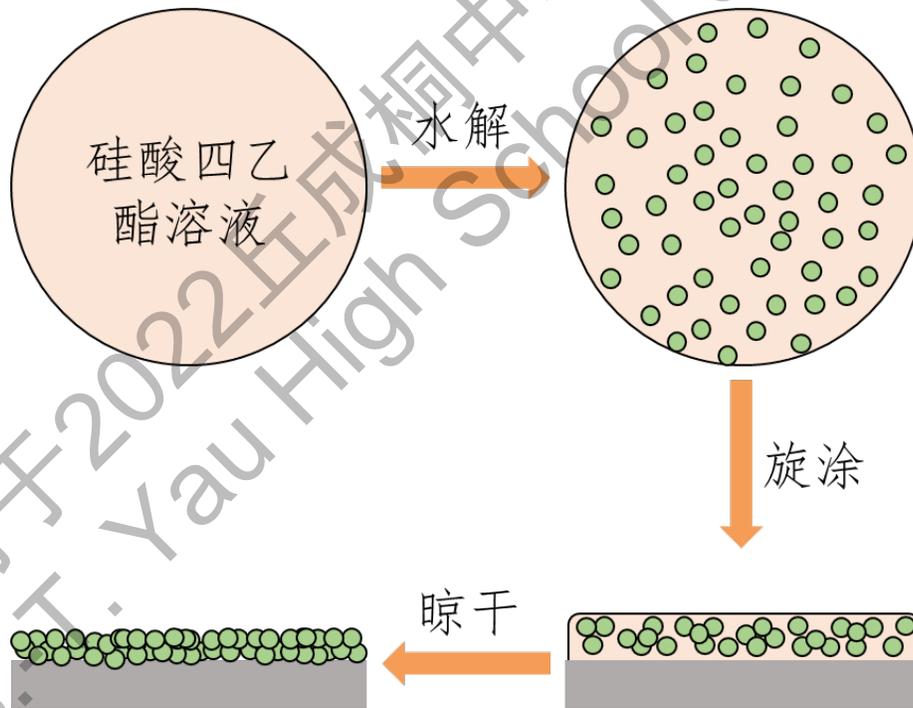


图 4 二氧化硅涂层步骤。将溶胶溶液滴加到玻璃表面，溶剂挥发以后，二氧化硅表面的硅羟基，与玻璃表面的硅羟基，在互相接触以后，会进一步脱水缩合，从而形成牢固的纳米涂层。

之所以这种涂层跟玻璃的附着力比较强，是因为其中的化学键合。二氧化硅纳米粒子表面的硅羟基具有很高的活性，可以发生聚合反应，颗粒和颗粒之间形成的硅氧硅化学键，使的纳米粒子之间可以紧密结合。经过食人鱼洗液清洗的玻璃，表面会裸露出硅羟基，可以跟二氧化硅溶胶颗粒聚合，同样形成牢固的硅氧硅化学键。从而纳米粒子涂层可以在玻璃表面附着，而不会脱落。

2.2 制备二氧化硅纳米粒子溶胶

2.2.1 实验材料清单

| | |
|---------|---------|
| 硅酸四乙酯 | 阿拉丁 |
| 无水乙醇 | sigma |
| 纯水 | Milli-Q |
| 盐酸（分析纯） | sigma |

2.2.2 实验仪器清单

| | |
|------------------|-----------|
| 磁力搅拌器（HS-7） | IKA 公司 |
| 恒温水浴锅（L-H8-GB） | 亿能科技 |
| 磁力搅拌热台（MS7-H550） | 大龙科技 |
| 分析天平（MS-T） | 梅特勒-托利多公司 |

2.2.3 实验步骤

配制质量分数 5%硅酸四乙酯乙醇溶液。加入体积占比 4%盐酸，盐酸浓度 0.01M。发生的化学反应如图 4 所示。首先硅酸四乙酯的酯键在盐酸的作用下与水发生化学反应，形成四个硅羟基官能团。硅羟基缩聚成二氧化硅。

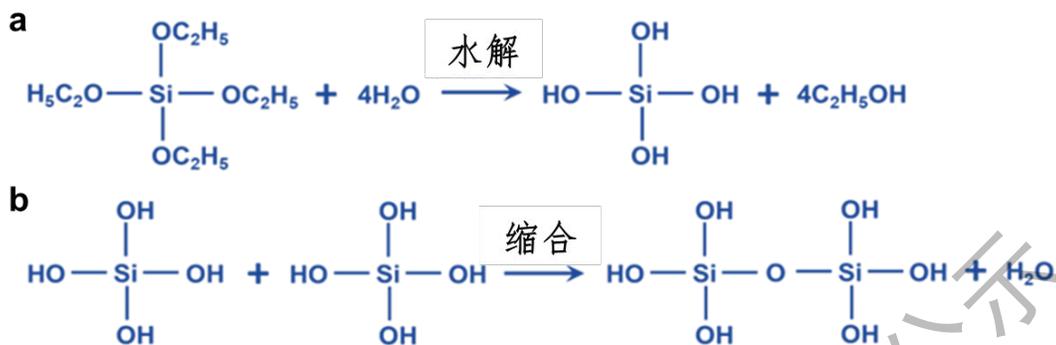


图 5 溶胶形成过程中发生的化学反应。水解后的硅羟基具有很高的活性，可以互相结合，脱水后形成硅氧硅化学键，也就是二氧化硅。

2.2.4 实验材料表征与讨论

采取 X 射线光电子能谱。原子不同壳层的激发所需要的能量是不一样的，内层的电子受原子核的束缚最严重，而外层，特别是价电子更容易被激发。另一方面，不同原子的最内层价电子，也就是 1s 轨道上的电子，被激发的能量也是不一样的，因为它们具有不一样的原子核。分析激发电子所需能量能推断原子。我将溶胶涂布在铜片表面，晾干以后，做 X 射线光电子能谱分析，发现该纳米粒子具有硅元素和氧元素（图 5）。

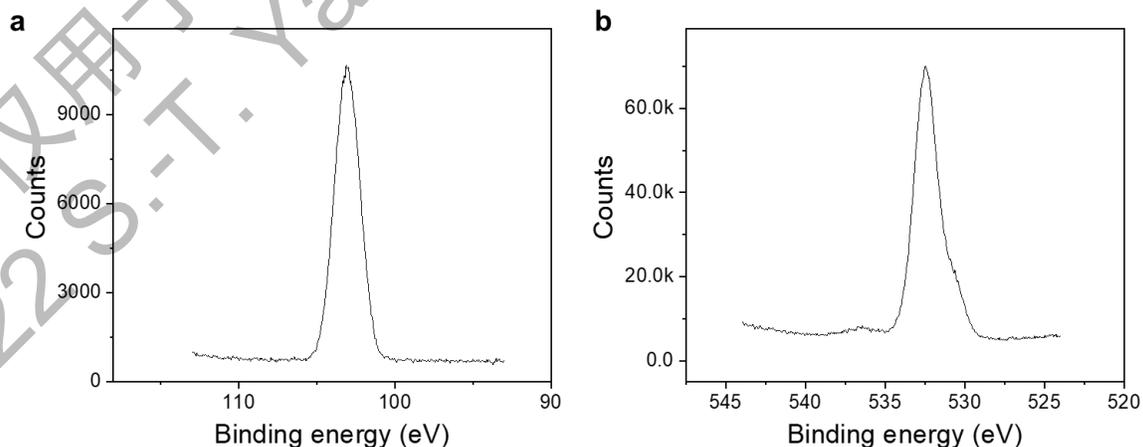


图 6 X 射线光电电子能谱。103.5 eV 处为硅原子的吸收峰位置。532.5 eV 处为氧原子的吸收峰。

2.3 制备复合二氧化硅溶胶

2.3.1 引言

为了提高二氧化硅纳米溶胶的亲水性，使之更好的促进微小液滴铺展，我制备了复合溶胶，可以同时具有良好的缩聚能力，可以跟玻璃很好的附着，又能够具备高分子亲水链。我选择将聚乙烯基吡咯烷酮聚合到二氧化硅纳米粒子表面，以达到我的试验目标。

2.3.2 实验材料

| | |
|-----------|---------|
| 硅酸四乙酯 | 阿拉丁 |
| 无水乙醇（分析纯） | sigma |
| 纯净水 | Milli-Q |
| 盐酸（分析纯） | sigma |
| KH-570 | 阿拉丁 |
| 乙烯基吡咯烷酮 | 百灵威 |
| 过氧化氢（分析纯） | sigma |
| 浓硫酸（分析纯） | sigma |
| 玻璃片（载玻片） | 北京玻璃厂 |
| 二苯甲酮 | 百灵威 |

2.3.3 实验仪器

| | |
|-------------|-----|
| 超声清洗机 | 飞利浦 |
| 磁力搅拌器（HS-7） | IKA |

| | |
|-------------------|-----------|
| 恒温水浴锅 (L-H8-GB) | 亿能 |
| 烘箱 (FD56-720) | 德国 Binder |
| 磁力搅拌热台 (MS7-H550) | 大龙 |
| 分析天平 (MS-T) | 梅特勒-托利多 |
| 光学显微镜 (TiO-2) | 尼康 |

2.3.4 实验步骤与材料表征

质量分数 5% 硅酸四乙酯乙醇溶液, KH570 质量分数为 2%, 质量分数 4% 盐酸, 盐酸浓度 0.01M。充分搅拌过夜后, 然后加入乙烯基吡咯烷酮, 质量分数 5%。二苯甲酮为乙烯基吡咯烷酮质量的 1%。紫外灯引发聚合, 时间为 2 小时。

我进一步对制备的溶胶进行了元素分析, 将通过上述步骤得到的溶液, 涂覆在玻璃表面, 用酒精和清水洗去没有参与化学反应乙烯基吡咯烷酮, 然后利用 X 射线光子能谱进行元素分析。发现新合成的纳米粒子表面具有新产生的氮元素, 证明二氧化硅颗粒表面成功接枝了聚乙烯基吡咯烷酮。

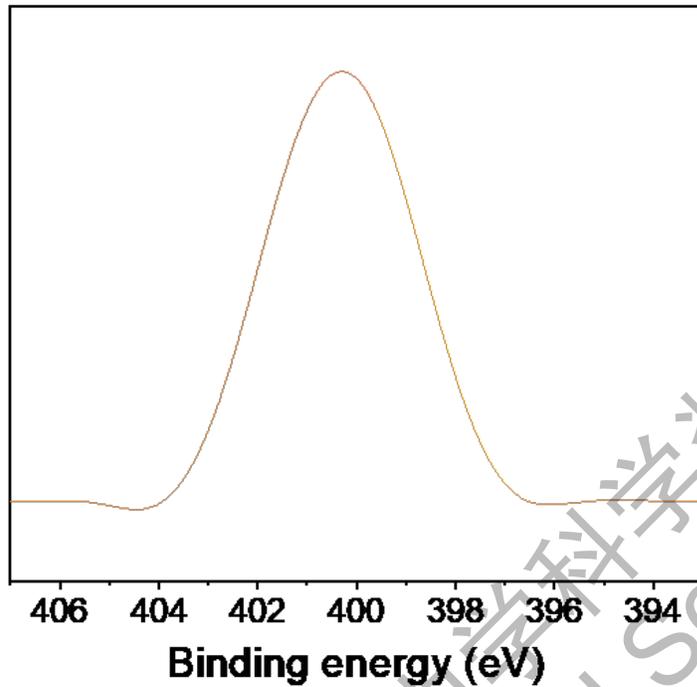


图 7 X 射线光电子能谱。

2.4 附着层纳米涂层的制备与讨论

为了提高复合纳米粒子与玻璃的附着力，我首先在玻璃表面构建一层由纯的二氧化硅纳米粒子制备的涂层。通过旋涂方法，我将溶液滴加在玻璃表面，转速设定为 1000 转/分钟，这样可以使得附着层更加均匀。这种附着层，能够与玻璃和防雾涂层牢固结合，从而提高我的防雾纳米粒子在玻璃表面附着力。



图 8 食人鱼洗液实物照片

为了去除玻璃表面的油污和其他附着的污染物，我首先对玻璃进行彻底清洁。第一步使用普通洗洁精，去除大部分吸附的有机物，用水冲洗干净后，进一步使用食人鱼洗液清洗。清除这些有机物以后，玻璃表面固有的硅羟基可以暴露出来，有很高的反应活性。食人鱼作为一种硅片或玻璃的清洗剂，具有广泛的用途。

由于具有强腐蚀性，食人鱼洗液的制备和使用过程必须完全按照操作流程进行。逐滴加入纯度为 30% 的过氧化氢溶液到分析纯硫酸（图 8）。为了避免溶液温度过高引起剧烈沸腾，在滴加的过程中要仔细观察，发现剧烈产生的气泡的时候要停止滴加，直到产生的气泡的过程比较温和。如图 8 所示，食人鱼溶液是透明的。过氧化氢浓硫酸体积比 3:7，滴加完毕以后，将晾干的玻璃片缓慢放入洗液中，加热至沸腾（图 9）。十分钟以后可以关掉加热台，温度降低至烧杯壁温热之后，可以将玻璃片取出，用去离子超纯水冲洗，去掉表面的浓硫酸和过氧化氢。

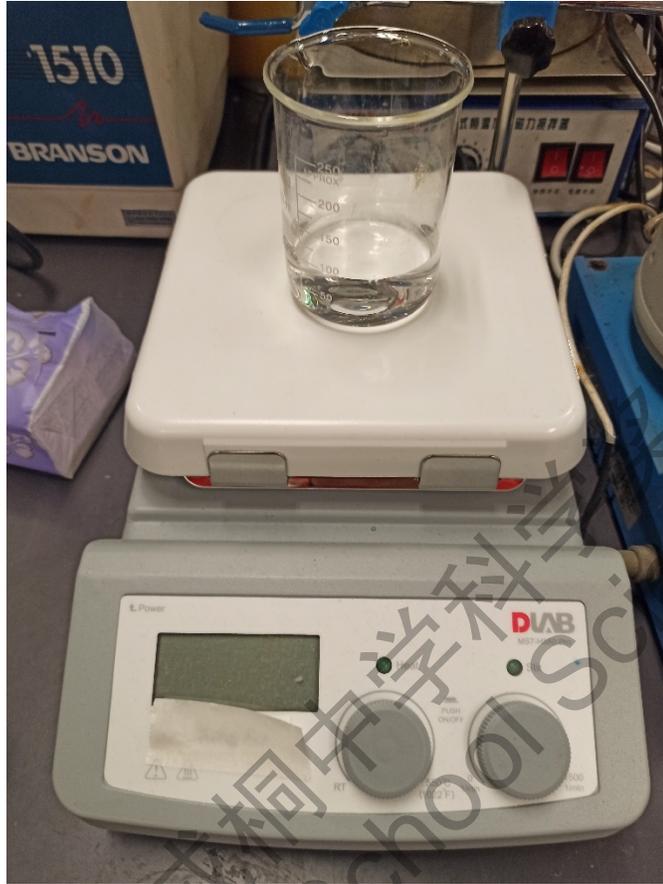


图 9 利用热台准备加热食人鱼洗液的实物照片。

上述玻璃片经过晾干以后，就可以进行下一步，制备附着层。我首先用分析纯的酒精将之前制作的将上述制作的二氧化硅溶胶溶液稀释 20 倍。将稀释后的二氧化硅溶胶，滴加到洗净晾干后的玻璃片上进行旋涂，转速为 1000 转每分钟。就可以在玻璃表面形成附着层。

2.5 制备和分析防雾涂层

2.5.1 引言

在材料表面制备纳米薄膜的方式多种多样，例如静电喷涂法，提拉法，旋涂法等，各有优劣。

静电喷涂是一种工业上常用的镀膜方式。静电喷涂根据静电吸附力的相互作用，将粉末吸附在要镀膜的基底上，经过加热以后，粉末融化然后流平，就可以形成均匀的薄膜。具体过程是，喷杯内的粉末，在经过电晕放电区的时候，会被带上电荷，一般是负电荷。为了形成电场，一般选用的材质是导电金属等。另一个局限是，粉末必须是干燥状态，经过高温加热后可以融化流平，才可以成膜。导致我的试验，无法使用这种方法。

提拉法。将需要镀膜的材质，控制材质向上移动的速度，当材料离开溶液，进入空气中后，材料表面的溶液会逐渐晾干蒸发成膜。如果提拉速度很慢，就可以得到较厚的镀膜。该方法操作复杂，膜厚和镀膜质量受所处的外界环境影响很大，特别是温度和湿度等，直接影响溶剂的挥发。

旋涂。将含有固体物的溶液，滴加到需要镀膜的材质表面，转动旋涂机，以预定的速度加速和减速运行。在离心力的作用下，溶液旋转的时候，离心力会首先将溶液在材质表面匀开，溶液偏离材质中心，逐渐向材质边缘移动。离心力将多余的甩开。而材质表面的溶液，会继续挥发，干燥以后就可以得到均匀的薄膜。当转速较快的时候，由于离心力较大，溶液会以更快的速度向边缘移动，并大量的脱离材质。这样材质表面残留的溶液就会变少，晾干以后膜更薄。粘度的影响也很大，当粘度比较大的时候，溶液与材质表面的粘附力更大。受到离心力的时候，膜更难脱离材质表面，最后剩余在材质表面的溶液更多，膜更加厚。

2.5.2 实验部分

我选择了旋涂的方法制备防雾薄膜。用一次性塑料滴管，取大约 1 毫升复合溶胶溶液，滴加在玻璃上，用滴管摊平以后，启动旋涂机。设置转速为 1000 转每分钟，共 3 分钟。得到防雾玻璃。

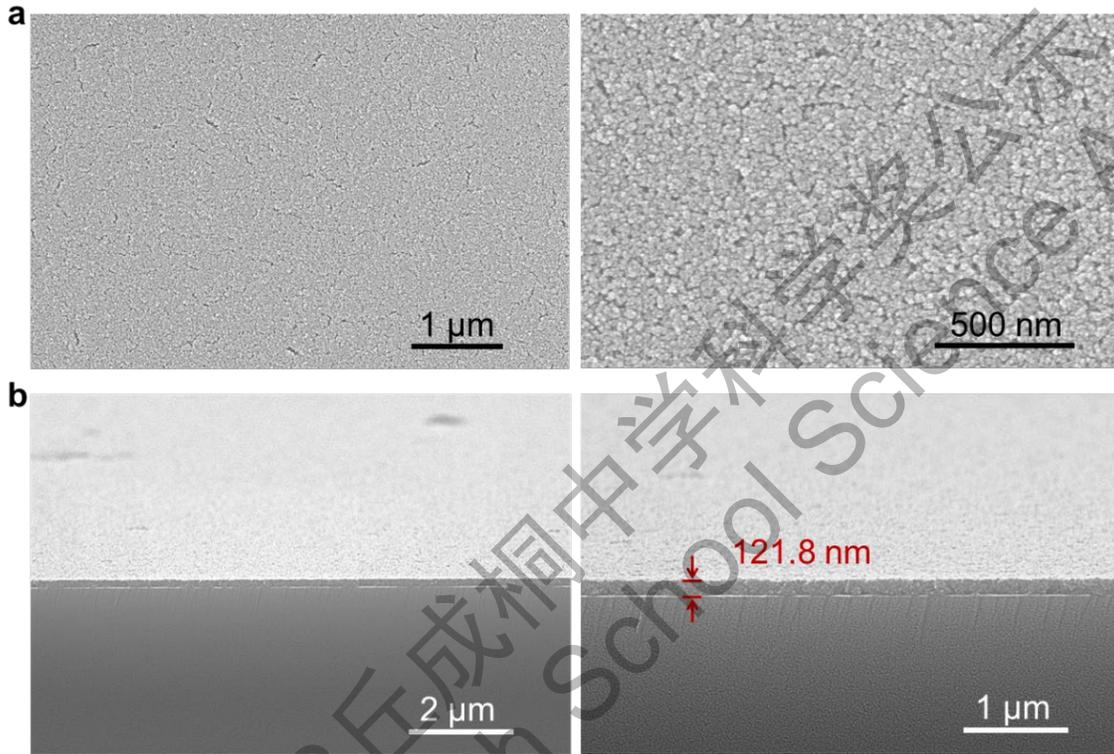


图 10 电子显微镜。a) 样品的正面照片，包括低倍和高倍。b) 涂层的横截面图片。包括低倍和高倍拍摄照片。涂层的厚度大约 121.8 纳米。

为了初步了解我制作的防雾玻璃，我首先选择了电子显微镜进行细微结构的观察。电子显微镜是一种高效的纳米材料观察手段，可以用于观察几个纳米尺度的极其细微结构，使用起来简单高效可靠。为了便于观察，需要先在材料表面喷金处理，一般是黄金或者铂等。这些元素由于比较容易地，在电子束的作用下，激发出俄歇电子，从而被广泛应用于电子显微镜观察的前处理过程。在我的试验中，选择的是黄金靶材。本实验使用了两种样品台，一种是普通的平面样品台，可以观察样品的正面形貌。另一种是具有 90 度直角结构的样品台，能

够将样品竖起来，从而便于观察其横截面结构。我设置了加速电压，15 千伏，电流设置为 5 微安。

从图 10 的实验结果，我可以发现，防雾玻璃表面具有很好的平整性，表面均匀分布着纳米颗粒。整体的膜的厚度是 121.8 纳米。值得注意的是，材料表面的平整性对于维持材料本身的透明度非常重要，越粗糙的材料，由于光的漫反射，越会变得不透明，表面发白。膜的厚度也非常重要。当表面涂层过厚的时候，容易发生皴裂，也更容易脱离，不利于防雾玻璃的耐久实用。我得到的防雾涂层，同时具备良好的平整性和厚度，对其防雾性能有很好的作用。

2.6 本章小结

本章主要介绍了如下工作：

1) 获得二氧化硅溶胶。

2) 制备有聚乙烯基吡咯烷酮的二氧化硅颗粒。由于 KH570 是一种具有端基烯烃的分子，另一端是硅氧烷。经过水解以后，硅氧烷可以跟水解后的硅酸四乙酯进行脱水缩合，这样二氧化硅纳米溶胶表面就引入了不饱和化学键烯烃。烯烃在光引发剂二苯甲酮的作用下引发聚合，与同样具有不饱和烯烃的乙烯基吡咯烷酮发生聚合反应。通过这种方式，就把亲水的聚乙烯基吡咯烷酮分子链固定到了二氧化硅表面。

3) 由于二氧化硅表面具有丰富的硅氧键，可以跟玻璃表面的硅氧化学键脱水缩合，牢固附着在玻璃表面上。另一方面，它也可以跟同样具有硅氧化学键的复合溶胶脱水缩合。所以，二氧化硅纳米颗粒，是一种理想的附着层材料。

4) 利用上述得到的高分子复合溶胶，我进一步制备了防雾玻璃的防雾层。得到的复合溶胶旋涂在已经有了附着层的玻璃表面，晾干以后就可以得到了防雾玻璃。我进一步利用电子显微镜表征了所获得的防雾玻璃，发现我得到的表面具有纳米级的平整度，表面纳米颗粒排列均匀。而且我得到的涂层很薄，只有 120 多纳米，是一种很理想的涂层。

仅用于2022丘成桐中学科学奖公示
2022 S.-T. Yau High School Science Awards

第3章 防雾性能测试

3.1 表面浸润性测试（接触角分析）

接触角表征液体在固体表面铺展能力。通过设计特定的光路，拍摄液滴在固体表面的侧面形状轮廓，经过图形分析软件，就可以得到接触角的数值。通过针尖，可以精确定量，将 2 微升的小液滴滴加在玻璃表面。为了展示我的性能，选择了没有处理的玻璃，商业化的防雾玻璃，进行了对比。如图 11，可以发现，普通玻璃的接触角很大，接近 48.6 度，液滴呈现出明显的球状。商业化玻璃接触角已经很小，但是液滴仍然有弧度。而使用我的防雾玻璃，接触角达到非常接近 0 度，彻底消除了液滴的弧度，非常有利于防雾。

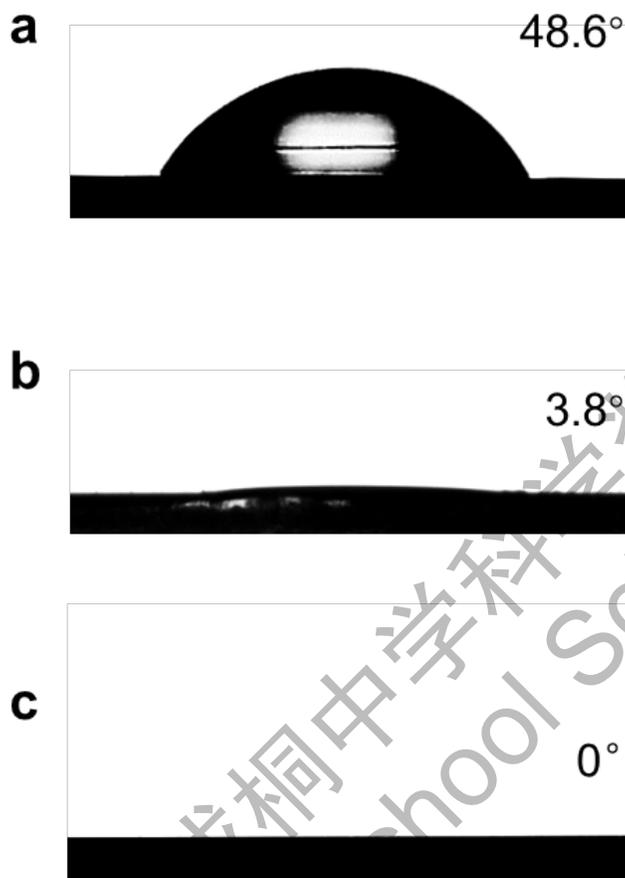


图 11 接触角分析。a 普通玻璃表面。b 商业化防雾玻璃表面水滴照片 c 我制备的防雾玻璃的液滴照片。液滴的弧度完全消失。

3.2 防细雾测试

本文着重解决商业化防雾玻璃防止细雾能力差的问题。为了进行对比，首选需要选择细雾的来源。我选择了使用超声雾化机，这种设备可以制备几微米到几十微米直径的细雾。

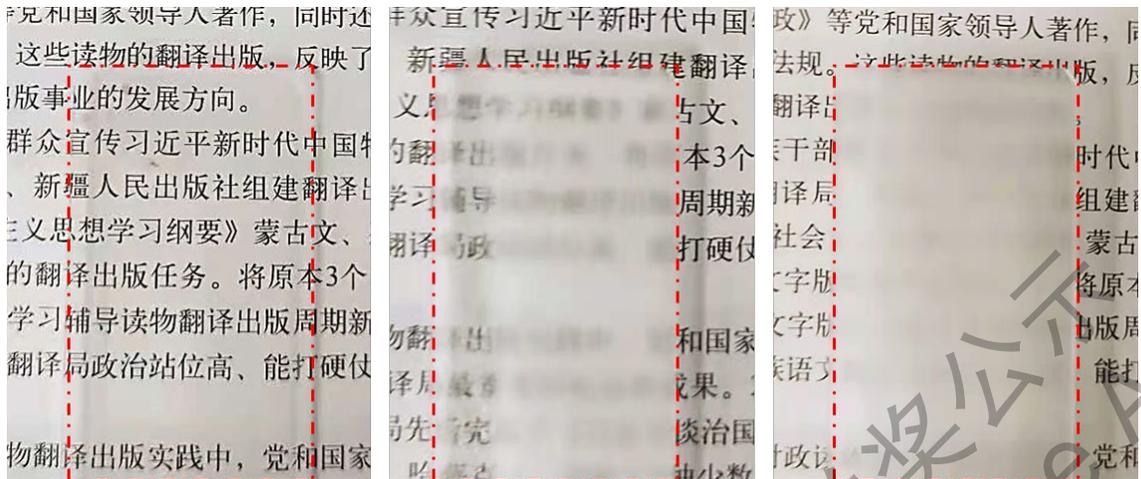


图 12 防细雾测试。从左到右依次是 我的防雾玻璃、商业化的防雾玻璃、普通玻璃。

我进行了实物测试。取我的防雾玻璃，用超声雾化装置喷出来的细雾进行喷洒，从图 12 可以发现，我的玻璃可以从始至终保持透明状态，课本上的文字可以透过玻璃清晰看到。而商业化的防雾玻璃，虽然仍然保持一定的透光率，但是文字已经无法完全低清晰读出。相比较而言，普通玻璃表面完全雾化，什么都看不到。

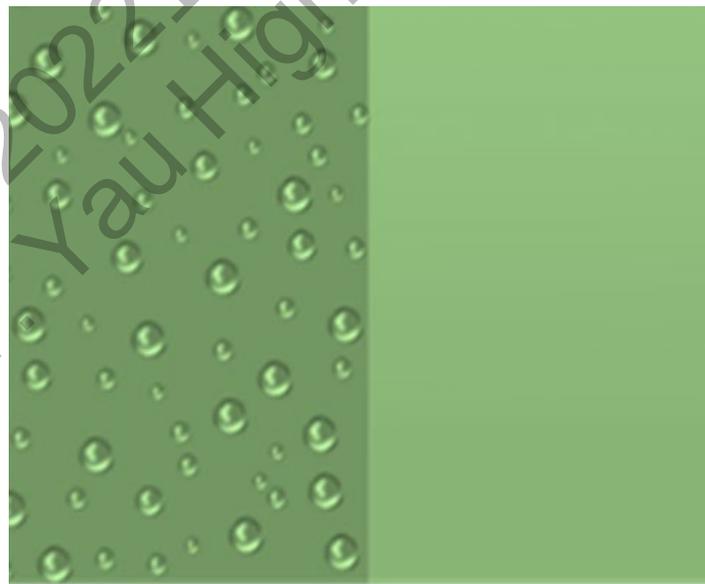


图 13 防雾机理示意图。

从图 13 中可以看出，当液滴在普通玻璃表面呈现液滴状的时候，这种密集的球状的凸起，导致表面粗糙度增加，引起了光的漫反射，文字经过漫反射以后，改变了原先的路径和形状，达到我的眼睛后，光线不在与原先的文字对应。这就导致我看到了不清晰的文字或者完全看不到文字。然而，对于我的防雾玻璃，由于接触角可以达到 0 度，水滴的弧形接近于完全消失，当光线经过水膜发生折射的时候，由于水膜很平整，光路不会被打乱，这也就是为什么，我仍然可以看清楚书本上的文字。

3.3 显微镜观察防雾机理

为了通过实验手段证实我对防雾机理的猜测，我使用显微镜对液滴在三种材料表面的行为进行了观察和视频记录分析。我使用超声雾化超声的微小液滴和喷雾瓶喷雾产生的大液滴对三种玻璃进行喷雾。

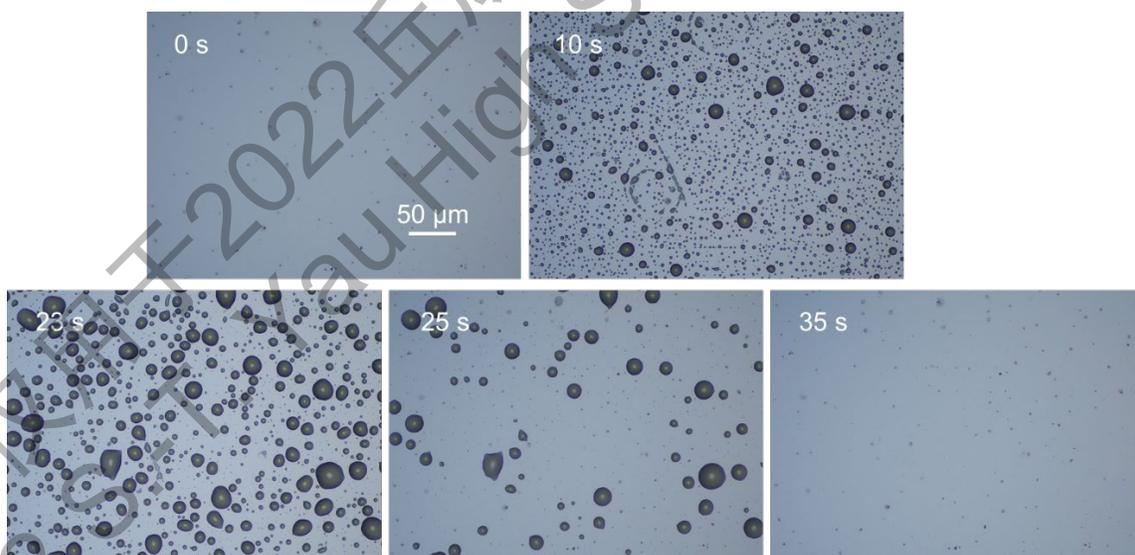


图 14 普通玻璃表面喷洒微小液滴

图 14 表明，在普通的玻璃表面，小至几微米的液滴，大到二十几微米的液滴，均呈现出球状。

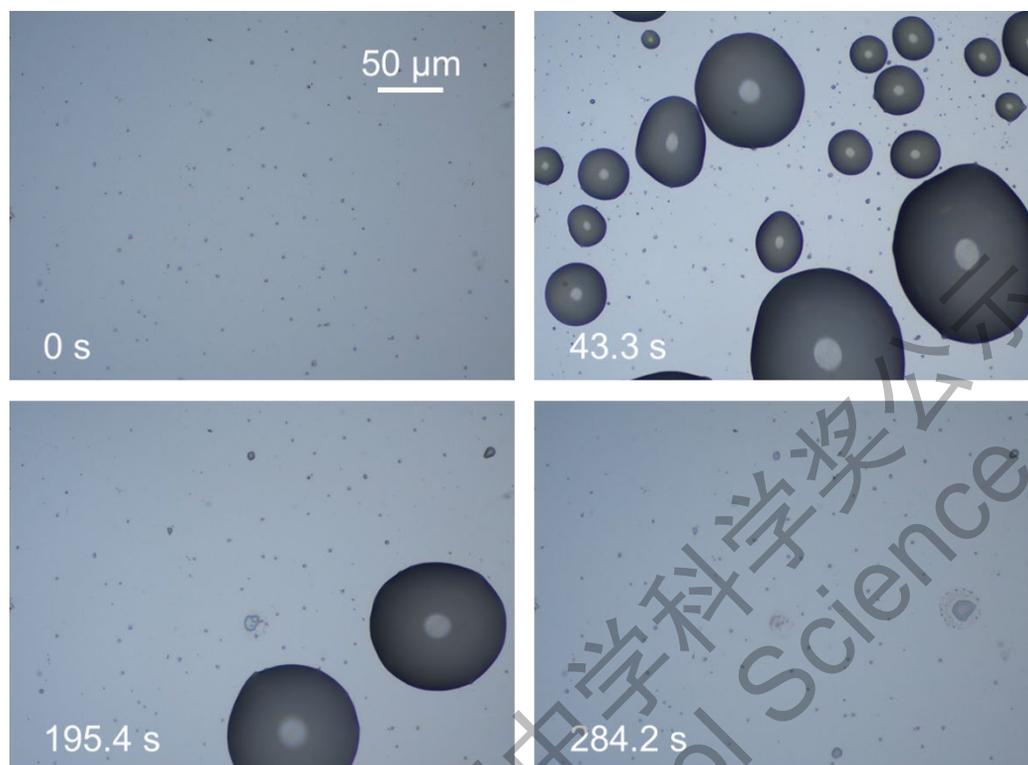


图 15 大液滴在普通玻璃表面。

与小液滴一致的是，大液滴（直径大于 50 微米）也呈现出明显的球状。该实验结果与我的防雾试验一致，这种不够亲水的表面形成的半球状液滴，影响了材料的透明度。

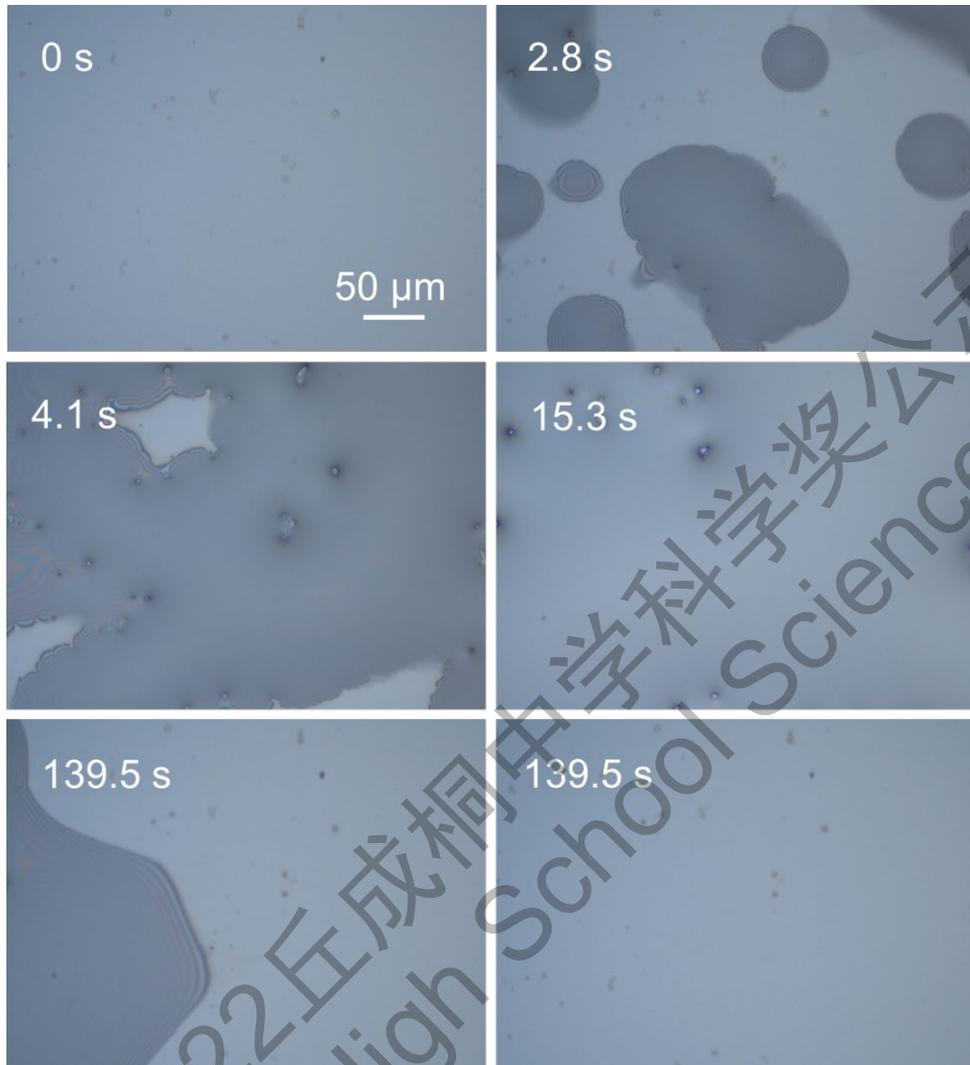


图 16 大液滴在商业化防雾玻璃表面的形态。

为了展示出我防雾玻璃的优良性能，我购买了商业化的防雾玻璃进行试验对比。从图 16 可以发现，喷在该表面上的大液滴，会迅速铺展，在 2.8 秒时，液滴铺展成比较大的液膜片段。进一步喷大液滴后，在 4.1 秒的时候，大液滴形成的液膜片段，连接成片。并最终在 15.3 秒的实行，形成完整的连续的液膜。进一步的光学显微镜录像发现，蒸发的过程中，该表面的水分仍然可以处于铺展的状态，一直以薄膜的状态退浸润，直至最终完全干燥。

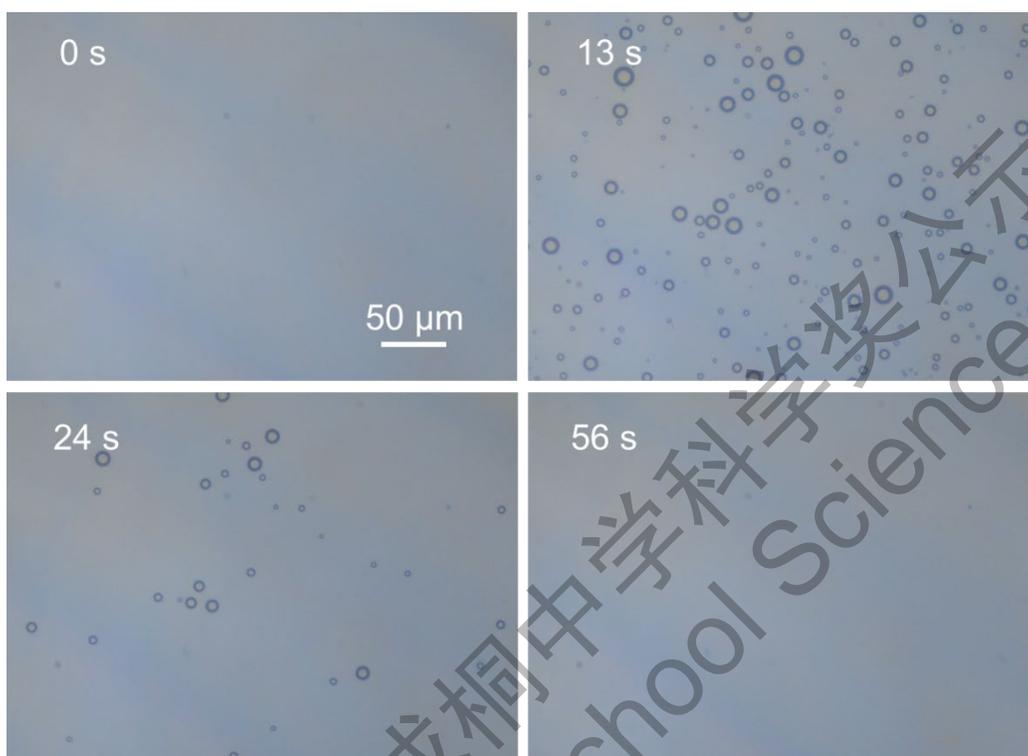


图 17 小液滴在商业化防雾玻璃表面的形态。

不同于大液滴，小液滴在商业化防雾玻璃表现出了完全不同的行为（图 17）。从视频 13 秒，可以发现微小液滴在该表面上并没有明显地铺展，仍然呈现出一定的球状，经过蒸发作用以后，在到达 24 秒的时候，液滴仍然是球状，这就清楚的说明了，为什么商业化防雾玻璃对微小液滴的作用不太明显。

最后，我研究了不同直径液滴在本课题制作的防雾玻璃上的形态。

从图 18，我可以看到，大液滴在我的玻璃上可以迅速铺展形成互相隔离的水膜。进一步喷大液滴以后，由于大液滴越来越多，形成的独立的小液膜越来越密集。并连接起来。在 20 秒的时候，形成了连续的液膜。

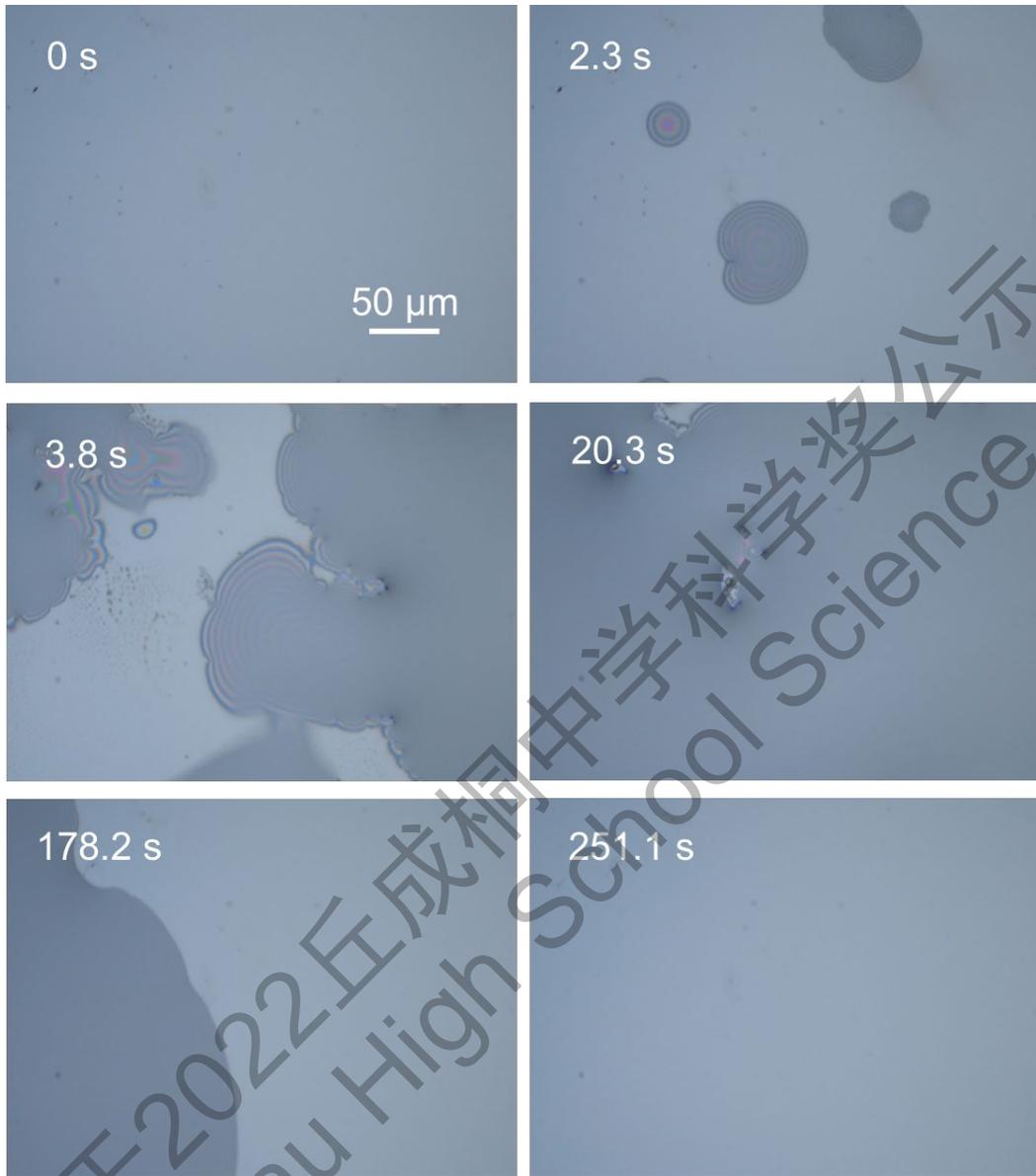


图 18 大液滴在我的防雾玻璃表面。

我继续观察发现，这层连续的液膜，在蒸发的时候，可以一直保持液膜的形态，并没有发现球状的液滴。一直到水分完全干燥（251.1 秒）。

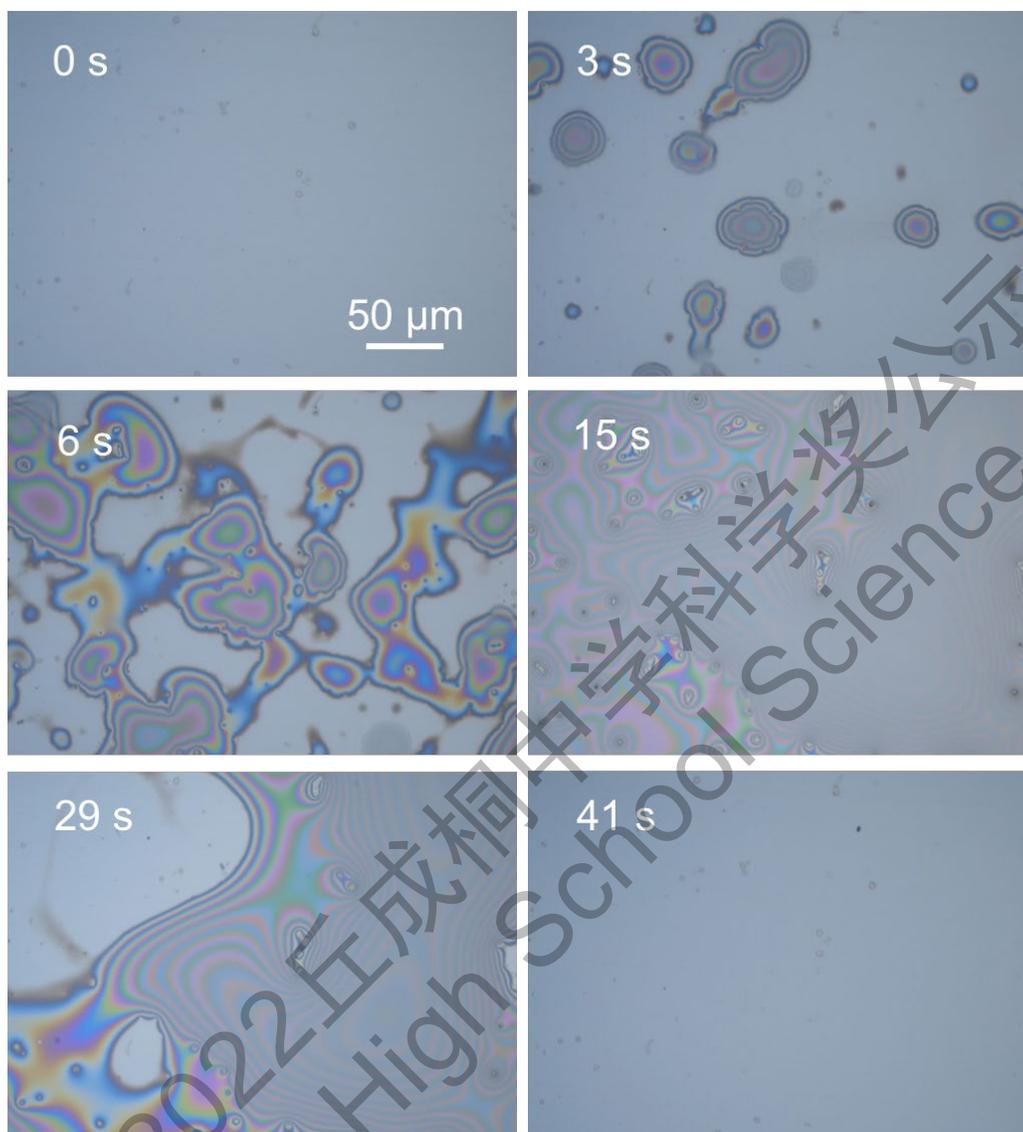


图 19 小液滴在我的防雾玻璃表面。

小液滴在防雾玻璃上的形态和行为，很好地证实了我的玻璃为什么对微小液滴也有很高的铺展能力。从图 19 可以看到微小液滴可以在我的玻璃表面铺展成比较大的水膜。在 6 秒的时候，水膜开始形成连续的液膜。在 15 秒的时候液膜连续起来。我也观察了蒸发过程中，水在我的防雾玻璃表面的行为。到达 29 秒的时候，退浸润的现象开始出现，可以看到此时的水膜仍然很薄。能看到彩色的干涉条纹，说明液膜的

厚度在纳米级，所形成的液膜比大液滴更薄。更薄的水膜，说明水无法在我的玻璃表面呈现出弧度，非常有利于其防雾能力。

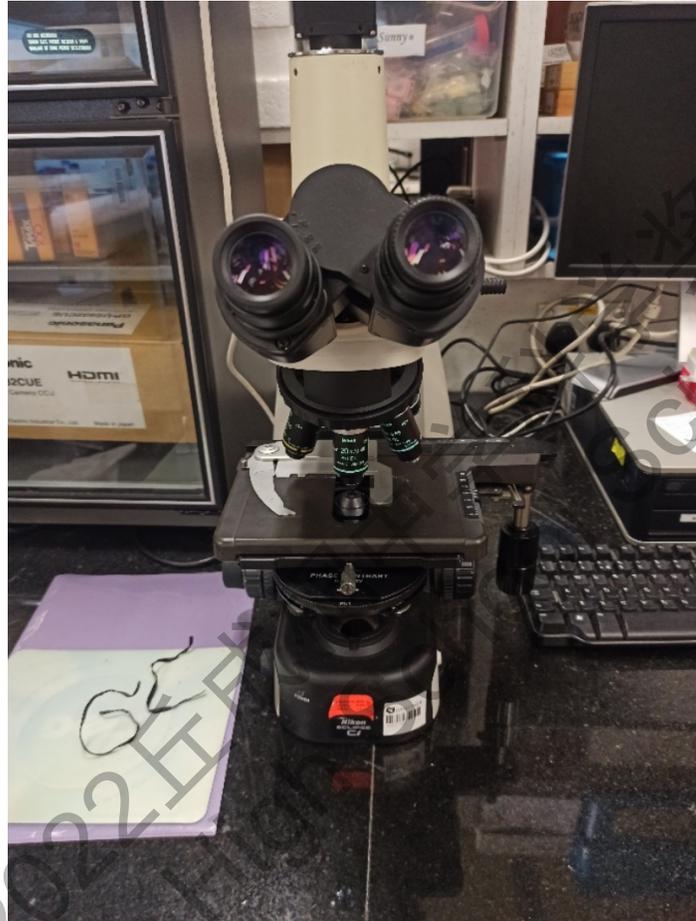


图 20 显微镜观察。

总之，经过上述光学显微镜的观察（图 20），与我的防雾试验完全符合，验证了我的玻璃具有很好的防止细雾的能力。

3.4 本章小结

本章主要表征了防雾玻璃的防雾性能，并且与商业化防雾玻璃以及普通玻璃做出了详细的对比。

首先我通过超声雾化得到的细雾，对三种玻璃的实际防雾能力进行了验证。发现普通玻璃和商业化的玻璃，都不能对细小的雾滴产生明显的防雾效果。

为了解释上述实验结果的内在原因，我进一步进行了光学显微镜观察。发现普通的玻璃对大液滴和小液滴均不具有明显的促进铺展的能力。商业化的防雾玻璃可以有效的促进大液滴铺展，但是对小液滴，效果却不明显。对于我的防雾玻璃，大液滴和微小液滴都可以完全铺展，并没有发现具有弧度的液滴，这就证明了为什么我的玻璃对微小液滴具有显著的防雾效果。

第4章 课题创新与展望

目前商业化的防雾玻璃存在一个明显的缺陷。虽然可以对较大的液滴产生显著的防雾效果。但是随着液滴减小，防雾效果会逐渐变差。针对这一问题，我提出了无机高分子复合纳米溶胶法制备高性能的防雾玻璃。该课题的创新点是：利用高分子聚乙烯基吡咯烷酮的优良的亲水性，将其通过表面聚合的方式修饰在二氧化硅纳米粒子表面，从而得到了具有防细雾能力的防雾玻璃。

该课题的后续计划与展望是：

由于时间有限，该研究尚不够完善。后续的研究包括，涂层与玻璃附着力的具体测试，溶胶纳米粒子的直径分布分析等。需要有一个量化的指标，以便于推广该技术。

第5章 参考文献

- [1] 杨卧龙, 纪献兵, 徐进良. 从自然到仿生到实际应用的超亲水表面[J]. 化学进展, 2016, 28(6):763-772.
- [2] 冯晓明. 耦合仿生防雾表面的设计制造及其性能研究[D]. 吉林:吉林
大学, 2019.
- [3] 李啸, 艾玲, 张景, 等. 透明防雾材料[J]. 化学进展, 2018, 30(6):864-
871.
- [4] 梁邦. 基于两性离子聚合物超亲水表面的制备及应用研究[D]. 合肥:
中国科学技术大学, 2019.
- [5] 康红军. 基于 TiO₂ 的微纳米结构表面构筑及浸润性研究[D]. 哈尔滨:
哈尔滨工业大学, 2018.
- [6] FU Z, LIU M, XU J, et al. Surface modification of linear low-density
polyethylene film by amphiphilic graft copolymers based on poly (higher a-
olefin)-graft-poly (ethylene glycol)[J]. Journal of applied polymer science,
2010, 119(10):1111-1121.
- [7] YANG W L, JI X B, XU J L. Superhydrophilic surfaces:From nature to
biomimetics to application[J]. Progress in chemistry, 2016, 28(6):763-772.
- [8] CROCE G, D'AGARO P, DELLA M F. Numerical simulation of glass
fogging and defogging[J]. International journal of computational fluid
dynamics, 2005, 19(6):437-445.
- [9] SCHNEIDER H, NIEGISCHE N, MENNIG M. Hydrophilic coating
materials[M]. US:Springer, 2004.
- [10] 徐玺. 超亲水功能材料的制备与应用研究[D]. 重庆:西南大学, 2019.

第6章 致谢

本报告的开展，最初是由于我在生活中观察到的现象。自从新冠病毒疫情开始，我有了一个新的烦恼。每当戴口罩的时候，每次往外呼出气体的时候，我的眼镜上总会有一层雾，听课的时候总会有一些不方便。为了解决这个问题，我开始查资料，了解这里面的原因，并向于我的高中化学教师于英钗老师寻求帮助。

非常感谢于英钗老师给我的无偿无私帮助。于老师一直很支持我的研究工作。从最初的对课题一无所知，到最后逐渐熟悉和掌握研究内容，这其中离不开于老师自始至终的关心和支持。于老师总是在我受到挫折的时候给予我鼓励。在我不知所措的时候，与我一起搜集文献，为我提供了丰富的知识支持。在她的帮助下，我逐渐确立了研究内容和研究课题，取得研究成果。

感谢南京仿生纳米功能材料实验室的王海师兄对我实验上的支持，王师兄无偿指导我的实验，帮我了解实验室的安全规则，教我实验仪器的使用以及数据分析等，使我从刚进实验室时的茫然无知到最后对科学实验有了逐步深入的了解。在师兄的指导下，我独立进行了化学合成、合成结果分析、论文写作等内容。师兄师姐们对我进行了实验上的具体指导，使我受益匪浅。