

稳定超疏水性表面的理论进展*

王奔¹⁾²⁾ 念敬妍²⁾ 铁璐²⁾ 张亚斌¹⁾²⁾ 郭志光^{1)2)†}

1) (湖北大学, 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

2) (中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

(2012年11月21日收到; 2013年3月29日收到修改稿)

自然界中很多动植物都具有稳定的超疏水性, 它们既拥有高接触角, 又拥有低滚动角, 且能长期稳定存在. 通过对它们的研究, 发现表面的润湿性与表面的化学成分、表面的几何形貌有关, 并且表面几何结构的影响更为显著, 甚至可以实现由亲水性表面向超疏水转变. 虽然目前在这个领域已经有大量的实验验证了表面粗糙结构的重要作用, 但是对于表面微纳米结构对表面疏水性机理的理论研究还并不完善. 本文详细介绍了超疏水表面的基本理论及其适用性、接触角滞后现象, 分别从经典理论和能量的观点探讨了润湿状态转化发生的条件, 重点介绍了通过仿生理念对表面几何形貌的优化设计, 包括单尺度和多尺度表面结构对于设计稳定超疏水表面的作用. 最后, 对超疏水理论的不足和未来发展进行了展望.

关键词: 超疏水, 仿生, 接触角, 滞后

PACS: 68.03.Cd, 68.08.Bc, 65.40.gp

DOI: 10.7498/aps.62.146801

1 引言

润湿性作为固体表面的重要特征之一, 是指固体界面由固-气界面转变为固-液界面的现象. 固体的润湿性通常用接触角的大小来衡量, 所谓接触角是指液滴在固-液接触边缘的切线与固体平面间的夹角. 超疏水表面为静态接触角大于 150° 的表面. 但是单一的静态接触角不足以用来描述表面的润湿性, 判断一个表面的润湿效果时, 还应该考虑到它的动态过程, 一般用动态接触角或滚动角来衡量. 滚动角的定义为固体表面缓慢倾斜时放置在表面上的液滴在重力作用下开始移动时的临界倾斜角. 滚动角的大小也代表了液滴在固体表面的滞后现象. 一般来说超疏水表面应该既具有较大的静态接触角又具有较小的滚动角.

自然界中存在着大量生物超疏水性表面, 例如荷叶^[1]、水稻叶^[2]、水黾腿^[3]、孔雀羽毛^[4-6]、壁虎脚掌^[7]、蝉翼^[8,9]、蝴蝶翅膀^[10-12]、蚊子复眼^[13]等(图1). 研究发现固体表面的润湿性主要由两个

因素决定: 表面的化学组成和表面的粗糙度^[14-16]. 所以, 制备仿生超疏水的表面, 可以通过降低表面自由能或增大表面粗糙度的方法. 目前仿生超疏水表面的制备方法很多, 主要是通过以下两种途径: 一是在疏水表面上增大表面粗糙度^[17-20]; 二是在粗糙的表面上修饰低表面能物质^[21-25], 且后者渐渐成为主流. 近年来, 由于超疏水表面在防污染^[26]、防腐^[27]、防雪^[28]、抗结冰^[29]、抗氧化^[30]、自清洁^[31]等方面存在着巨大的应用价值, 引起了人们极大的兴趣.

目前人们对超疏水现象的研究, 其主要目的是为了制备具有稳定超疏水性的仿生表面^[32-34]: 液滴在固体表面不仅要获得高接触角(大于 150°), 而且还要有低滚动角(小于 5°), 此外这种超疏水性还能长期稳定存在. 经典 Wenzel 模型^[35]和 Cassie-Baxter (CB)^[36]模型都认为固体表面的粗糙度可以增强表面的疏水性, 但是两者的内在机理却不一样, 前者是通过固-液接触面的增加来实现表观接触角的增大, 后者则是通过减少固-液接触面积来增大

* 国家自然科学基金(批准号: 50902047, 31070155, 11172301)和中国科学院“百人计划”项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zguo@licp.cas.cn

表观接触角. 由于液滴对粗糙表面上凹槽的填充程度存在差异, 使得两种模型下的接触角滞后相差甚远. 同时我们可以看到, 液滴在基底表面呈现 CB 润湿状态的材料更为研究者所接受, 因为它所呈现的不仅仅是较大的静态接触角, 同时还具有较小的滚动角. 在这种接触模式下, 液滴易于自由滚动, 轻松带走表面污物, 实现表面的自清洁功能, 这是真正意义上的超疏水. 而 Wenzel 模型所呈现出的虽然有较大的静态接触角, 但是同时也有较大的接触角滞后. 在这种状态下, 水滴难以自由滚动, 不具自清洁功能. 此外, 想要这种超疏水性稳定存在, 即制备稳定的具有 CB 状态的超疏水表面, 需阻止由 CB 向 Wenzel 状态的转化. 此外, 研究表明, 表面粗糙结构的多尺度效应对实现稳定的超疏水性有着重要的作用 [37].

为了解润湿现象的形成机理和本质, 指导超疏水表面的制备, 基于大量的实验结果, 人们对其进行了定量的研究, 建立起很多理论模型以解释润

湿性: 从 Young's 方程 [38] 到 Wenzel 模型和到 CB 模型, 再到分级理论和接触角滞后理论等. 此外, 还有很多其他的模型被陆续提出来, 例如具有微纳米复合结构的柱沟槽模型 [39]、倒抛物线模型 [40]、倒梯形模型 [41] 等. 尽管这些理论模型已经被用于阐明超疏水表面的制备原则, 但是他们都仅限于解释一些特殊的情形, 而且当中包含了许多经验参数, 并不能广泛适用. 因而在使用以前, 往往需要对已有模型加以改进. 研究者们渴望能够建立起一套完备的、具有广泛适用性的超疏水理论, 用来定量地解释结构和性能之间的关系. 本文详细介绍了关于制备稳定超疏水表面在理论方面的进展, 特别强调了经典理论的适用性和局限性、接触角滞后、Wenzel 和 CB 状态间的转化 (特别是 CB 状态保持稳定的热力学条件), 同时分别建立单尺度和多尺度下的几何模型, 阐明几何尺度对于制备稳定超疏水表面的重要意义. 最后针对超疏水研究领域的重点难点问题提出其未来可能的发展方向.

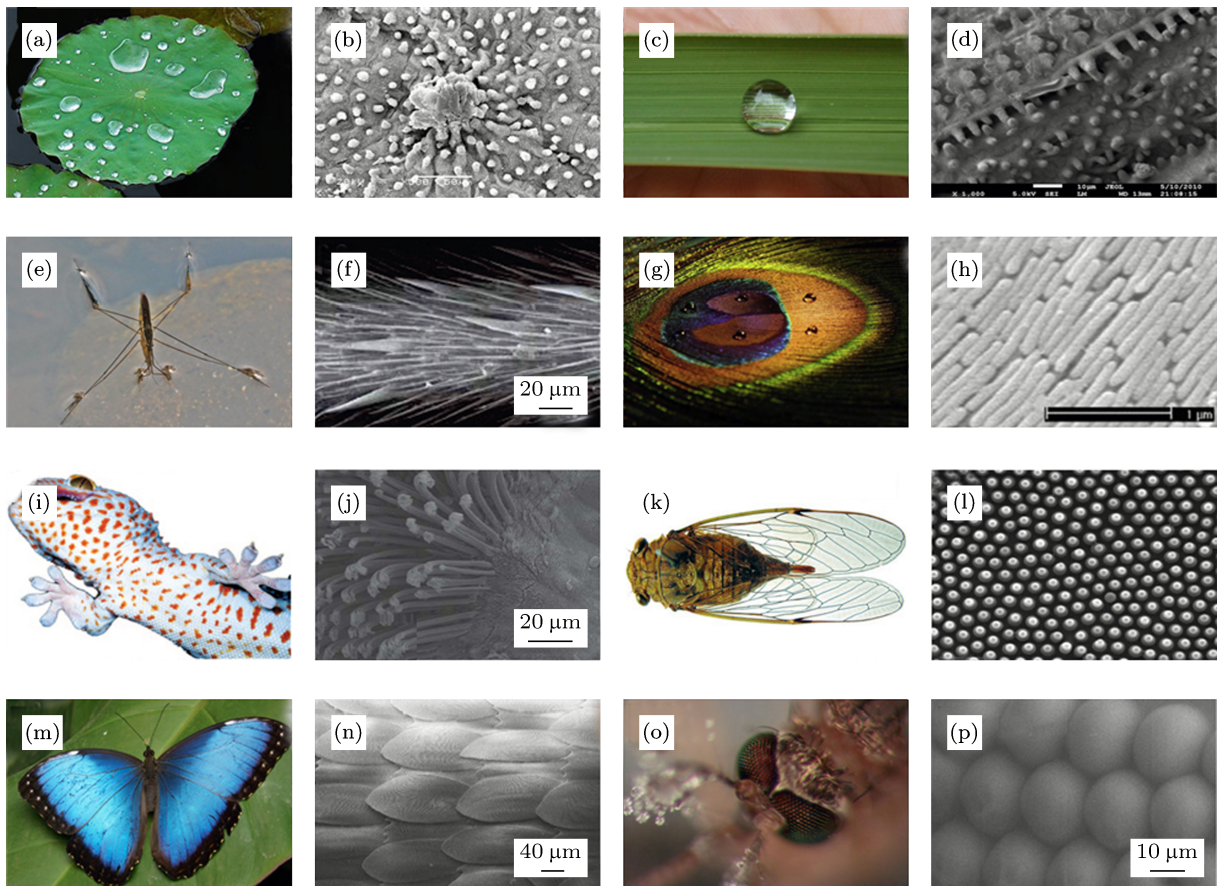


图1 自然界中具有超疏水性的动植物及其扫描电子显微镜 (SEM) 图 (a, b) 荷叶; (c, d) 水稻叶; (e, f) 水龟腿 [3]; (g, h) 孔雀羽毛 [5,6]; (i, j) 壁虎脚掌 [7]; (k, l) 蝉翼 [9]; (m, n) 蝴蝶翅膀 [10]; (o, p) 蚊子复眼 [13]

2 超疏水表面的基本理论

2.1 光滑表面 ——Young's 方程

液体在固体表面的接触角, 是描述固体表面润湿性的基本参数. 它的大小直接决定了表面润湿性的大小, 当接触角小于 90° 时, 固体表面是亲水的; 当接触角大于 90° 时, 固体表面是疏水的; 特别地, 当接触角超过 150° 时, 就认为固体表面是超疏水的^[42,43]. 从能量的角度来说, 液滴在固体表面上, 整个体系总是趋于试图减小体系的表面自由能, 接触角的大小主要由固体表面自由能决定; 从动力学角度讲, 它是固 - 液 - 气三相接触线处三种不同界面张力之间合力的结果 (图 2). 因而可以用两种方法来分析液体在固体表面的接触角. 从动力学的观点来考虑, 在理想光滑的表面上, 当液滴在固体表面达到平衡状态时, 由于界面张力在水平方向的分力平衡 (图 2), 可直观地导出 Young's 方程^[39]:

$$\cos \theta_0 = (\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LA}, \quad (1)$$

其中 θ_0 表示光滑表面的接触角, γ_{SA} , γ_{LA} 分别表示固体和液体表面的表面张力, γ_{SL} 表示固 - 液界面的界面张力.

从能量的角度考虑, 不管是液体, 还是固体, 表面原子或者分子的能量总是高于内部同种原子或者分子的能量. 液体的流动性使得液体总是试图减小其表面积, 从而降低整体的能量, 使整体处于更稳定的状态. 人们定义表面自由能 (表面张力) 来定量地描述液体和固体表面的性质, 用符号 γ 来表示, 它在数值上等于在恒温下一定量的液体或固体增加单位面积的表面所要做的表面功^[44], 单位是 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 或者 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 物理意义为单位面积的能量大小或者是单位长度力的大小. 液体与固体表面的接触, 从宏观上看, 是两个旧表面的消失和一个新界面的形成; 从微观上看, 是大量分子间作用力共同作用的结果, 它试图减小体系的能量, 整个润湿过程服从能量最小原理. 一般来说, 固 - 气, 液 - 气, 固 - 液这三者的界面张力是不同的. 从热力学角度来说, 润湿现象想要发生, 必须服从以下不等式:

$$\gamma_{SA} \geq \gamma_{SL} \geq \gamma_{LA}.$$

由几何关系可知, 一个半径为 R 的液滴在理想的固

体表面上 (呈球缺状) 的体积 V 为

$$V = \frac{\pi R^3}{3} (1 - \cos \theta_0)^2 (2 + \cos \theta_0). \quad (2)$$

液滴与空气接触部分 (不包括底面横截面) 的面积 S 为

$$S = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta_0). \quad (3)$$

因此, 液滴的吉布斯自由能可表示为^[45]

$$G = \gamma_{LA} S - \pi (R \sin \theta_0)^2 (\gamma_{SA} - \gamma_{SL}). \quad (4)$$

假设液滴的体积保持不变, 即 V 恒定, 把 (2) 和 (3) 式代入 (4) 式中可得:

$$G = \left[\frac{9\pi V^2}{(1 - \cos \theta_0)(2 + \cos \theta_0)^2} \right]^{1/3} \times [2\gamma_{LA} - (\gamma_{SA} - \gamma_{SL})(1 + \cos \theta_0)], \quad (5)$$

此时, G 仅是变量 θ_0 的函数. 等式两边对 θ_0 求导得:

$$\frac{dG}{d\theta_0} = 2 \left[\frac{9\pi V^2}{(1 - \cos \theta_0)^4 (2 + \cos \theta_0)^5} \right]^{1/3} \times (\gamma_{SA} - \gamma_{SL} - \gamma_{LA} \cos \theta_0) \sin \theta_0. \quad (6)$$

当 $\frac{dG}{d\theta_0} = 0$ 时, 吉布斯自由能 G 取得最小值, 此时有:

$$\gamma_{LA} \cos \theta_0 = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}, \quad (7)$$

因此, 从能量的观点也得到了 Young's 方程^[38], 验证了其正确性. 等式两边同除以 γ_{LA} 可得 (1) 式.

Young's 方程不考虑实际固体表面粗糙结构和化学多相性等因素的影响. 当 $\theta_0 = 0$ 时, 表面完全润湿, 根据 Young's 方程, 这种情况发生在固体表面自由能 (γ_{SA}) 极大, 或液体表面自由能 (γ_{LA}) 极小的情况下, 即具有低表面能的液体在具有高表面能的固体表面上. 当 $\gamma_{SA} > \gamma_{SL}$ 时, $0^\circ < \theta_0 < 90^\circ$, 固体材料表面亲水; 当 $\gamma_{SA} < \gamma_{SL}$ 时, $90^\circ < \theta_0 < 180^\circ$, 固体材料表面疏水. 根据 Young's 方程, 固 - 液界面张力仅在 $\theta_0 < 90^\circ$ 时比固体表面张力小, 也就是发生在液体能够润湿固体的情况下; 但是 $\gamma_{SL} > \gamma_{SA}$ 却能发生在 $\theta_0 > 90^\circ$, 此时固 - 液接触面积将会减少, 由于 γ_{LA} 是一个大小一定的正值, 这种不润湿行为将会使液体的表面/界面能减到最小. 因此, 接触角的大小实际上是固 - 液和液 - 气的接触面积最优化的结果. Young's 方程 (1) 和 (7) 是在假定基底是完全光滑、各向同性以及刚性的情况下给出的, 但是,

实际上绝对光滑的理想表面是不存在的, 大部分固体表面都具有一定粗糙结构. 因此, 液滴在实际表面上的润湿情况是 Young's 方程所不能解释的, 必须了解和掌握表面粗糙结构对液滴接触角的影响.

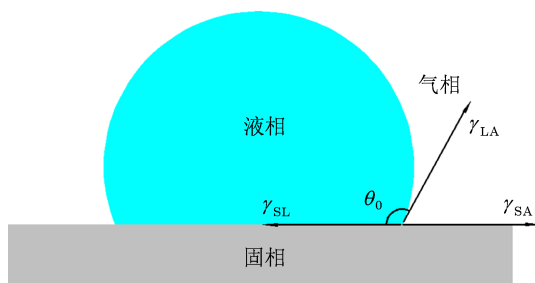


图2 液滴在光滑固体表面的受力分析和 Young's 模型

2.2 粗糙表面 ——Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型

在工农业领域, 受材料的合成和加工精度的限制, 很难把材料表面加工到绝对光滑, 材料表面总会存在着粗糙结构, 当粗糙结构达到一定限度后, Young's 方程会给润湿性的计算带来很大误差, 此时已不再适用. 因此, 对于粗糙表面, 必须考虑表面粗糙结构所带来的影响. 为了定量地表征表面的粗糙结构, Wenzel^[35] 首次在润湿现象中引入了表面粗糙度的概念. 在 Young's 方程的基础上, 他综合考虑了粗糙度对于润湿性的影响, 建立的 Wenzel 模型可以定量地计算液滴在均匀粗糙表面上接触角大小. 而且, 最近几年, 越来越多的实验结果也表明, 即使不考虑表面化学组成, 改变固体表面的粗糙度也可以显著地改变表面的润湿性.

为了获得表面粗糙度, 需考虑固体表面的“实际面积”和“投影面积”, 后者是前者在其接触平面上的投影值. 对于理想的光滑固体表面, 实际面积等于其投影面积; 对于实际固体表面, 由于粗糙度的存在, 实际面积一定大于投影面积. 表面粗糙度与这两者有关, 可表示为^[36]

$$r = \frac{\text{实际面积}}{\text{投影面积}},$$

其中 r 表示固体表面的粗糙度, 它是无量纲的常数, 且 $r > 1$. 特别地, 当 $r = 1$ 时, 即固体表面是光滑的, 此时 Wenzel 方程就还原成 Young's 方程. 在粗糙表面上, 随着 r 的增大, 表面实际面积增大, 固体表面自由能增大. Wenzel 将粗糙度 r 和 Young's 方程相

结合, 得到了 Wenzel 方程, 从而定量地描述了固体表面粗糙结构对于其润湿性的影响^[36]. 但是从能量角度讲, Wenzel 状态对应于完全接触润湿的情况 (图 3(a)). 显而易见, 对于表面上的液滴来说, 表面粗糙度提供了额外的固 - 液接触面积, 因此增加了表面自由能的大小. Wenzel 方程可表述为^[36]

$$\cos \theta_W = \frac{r(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LA}} = r \cos \theta_0, \quad (8)$$

其中 θ_0 表示本征接触角 (Young's 接触角), θ_W 表示表观接触角 (Wenzel 接触角). 在 Wenzel 方程中, 由于 $r > 1$, 若 $\theta_0 < \pi/2$, 则 $\theta_W < \theta_0$, 此时, 粗糙度 r 的引入增强了表面的亲水性; 若 $\theta_0 > \pi/2$, 则 $\theta_W > \theta_0$, 此时, 粗糙度 r 的引入将增强表面的疏水性^[46]. 由此可见, 粗糙度因子可以放大固体表面的亲水 (疏水) 性: 对于亲水的表面, 粗糙因子会使表面更亲水; 对于疏水的表面, 粗糙因子会使表面更疏水^[47,48].

Wenzel 方程揭示了均匀粗糙表面上表观接触角与本征接触角之间的关系, 但是对于非均匀表面, 表面由多种化学成分组成, Wenzel 方程失效. 1944 年, Cassie 和 Baxter^[36] 为了定量地考虑表面多相性的影响, 引入了相面积分数 (f) 的概念. 相面积分数指的是非均匀表面上每一相 (组分) 的接触面积占总接触面积的百分比. 假设固体表面由 n 种不同相组成, 第 i 相的固体表面自由能、固 - 液界面自由能及其相面积分数分别为 $\gamma_{i,SA}$, $\gamma_{i,SL}$ 和 f_i , 它们分别满足以下条件:

$$f_1 + f_2 + \cdots + f_n = 1, \quad \gamma_{SA} = \sum_i^n f_i(\gamma_{i,SA}),$$

$$\gamma_{SL} = \sum_i^n f_i(\gamma_{i,SL}),$$

此时液滴在固体表面上将形成复合接触, 满足 Cassie-Baxter 方程^[45]:

$$\cos \theta_{CB} = \sum_i^n f_i(\gamma_{i,SA} - \gamma_{i,SL})/\gamma_{LA} = \sum_i^n f_i \cos \theta_i, \quad (9)$$

若复合表面仅由两种不同组分组成, 液滴对于每一组分的本征接触角分别为 θ_1 , θ_2 , 每一组分占总面积的百分数分别是 f_1 , f_2 , $f_1 + f_2 = 1$. 则 CB 方程 (9) 可写成^[37]:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2, \quad (10)$$

其中, 如果粗糙表面的凹槽内有空气滞留, 表面上液滴位于由基底和空气组成的复合表面上, 不能够

填满凹槽, 表面由固、气两相组成, 因而形成复合接触, 如图 3(b) 所示 (荷叶效应). 此时液滴的实际接触面积由液滴与固体基底的接触面积以及液滴与凹槽中滞留的液体的接触面积两部分组成. 其中液滴与空气的本征接触角为 180° , 达到平衡时的表现接触角为 [37]

$$\cos \theta_{CB} = f_{SL} \cos \theta_0 + f_{SL} - 1, \quad (11)$$

这里 f_{SL} 表示固 - 液接触面积所占的百分数, 称此时的 CB 方程为稳态下的 CB 方程. 若引入被润湿部分的粗糙因子 r_f (润湿部分的实际面积与投影面积的比值), 还可得到液滴处于亚稳态的 CB 方程:

$$\cos \theta_{CB} = r_f f_{SL} \cos \theta_0 + f_{SL} - 1, \quad (12)$$

这个方程表明了固体表面的润湿性是表面粗糙度和表面各化学组分共同作用的结果. 若 $f_{SL} = 1$, 即凹槽内的空气被液滴填满, 方程还原成 Wenzel 方程 (8). 若 $r_f = 1$, 则方程还原成稳态的 CB 方程 (11).

若表面的凹槽内没有空气滞留, 被液体填满, 则表面上液滴位于基底和液体组成的复合界面上,

表面由固、液两相组成, 亦形成复合接触, 如图 3(c) 所示 (玫瑰花瓣效应). 因为液 - 液接触的接触角为 0, 此时 CB 方程可变形为 [49,50]

$$\cos \theta_{CB} = f_{SL} \cos \theta_0 + 1 - f_{SL}, \quad (13)$$

方程 (13) 和 Wenzel 方程一样, 液滴渗透到孔洞里面, 形成均匀表面. 但是它们是不同的, 区别在于方程 (13) 适用于超亲水的粗糙固体表面, 平衡时液滴渗透到三相线 (固、液、气三相的接触线) 以外的区域, 形成所谓的“渗透的 Cassie 润湿”现象. 而 Wenzel 方程适用于一般亲水 (疏水) 区, 平衡时液滴不会渗透到三相线以外的区域.

根据 CB 方程 (12), 当液滴不能完全渗透而处于复合接触状态时, 粗糙度对亲水性 (疏水性) 有放大的作用, 而固 - 液的面积分数 f_{SL} 与表现接触角呈反相关, 液 - 气的面积分数 f_{LA} 与表现接触角呈正相关. 保持粗糙度不变, 不管对于亲水表面还是疏水表面, 表现接触角总是随着液 - 气所占的面积分数 f_{LA} 的增加而增加, 当 f_{LA} 趋向于 1 时, θ_{CB} 将趋向于 180° .

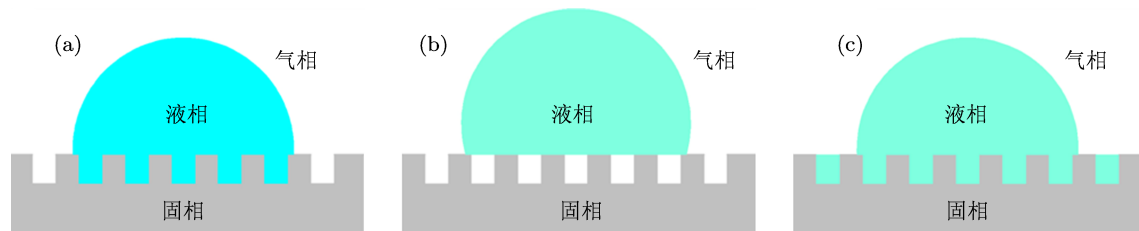


图 3 液滴在粗糙表面的几种模型 (a) Wenzel 模型; (b) Cassie-Baxter 模型; (c) 渗透状态下的 Cassie 模型

从上面的分析可以看出, 不管是 Wenzel 模型还是 CB 模型, 它们都只适用于液滴相对表面突起结构尺度足够大的情形. 和 Young's 方程相比, Wenzel 模型 [36] 将理想光滑表面上的润湿情况扩展到均匀粗糙表面上. 他引入了表面粗糙度的概念, 使人们认识到粗糙结构对于调控表面润湿性的重要意义. 此时固体表面的表现接触角不仅与固体本身的物理性质 (本征接触角 θ_0) 有关, 而且还与表面的几何形貌 (粗糙度 r) 有关. 而 Cassie 和 Baxter 则在 Wenzel 模型的基础上, 通过引入相面积分数的概念, 将均匀粗糙表面扩展到更一般的不均匀粗糙表面上. 粗糙度和相面积分数实际上是对一个真实表面的表面形貌特征的量化. 表面形貌特征对于实现表面超疏水性的作用, 甚至超过了表面化学成分.

值得注意的是, Wenzel 方程仅适用于热力学稳定的平衡状态. 然而, 由于表面的不均匀性, 液滴在表面上铺展时要克服一系列由于表面起伏不平所造成的能垒, 当液滴的振动能小于这种能垒时, 液滴不能达到完全润湿的 Wenzel 平衡状态, 而是处于亚稳平衡状态 [51]. 此外, 在恒温恒容下, 系统达到平衡时吉布斯自由能达到最小值, 此时吉布斯自由能对表现接触角的导数为 0, 但是在真实粗糙表面上, 研究发现液滴的接触角取值只要介乎于一个特定的区间内 (即前进角和后退角之间), 液滴都能保持平衡状态, 系统自由能对于表现接触角求导都应为 0. 而根据 Wenzel 和 CB 理论, 液滴表现接触角只有在满足 (8) 式或 (10) 式时, 才到达最小的吉布斯自由能, 只有此时自由能对表现接触角的导数才为 0. 所

由 Wenzel 和 CB 方程只适用于理想的粗糙表面, 表现接触角有惟一值, 而真实粗糙表面上总是存在着一系列的表观接触角.

2.3 接触角滞后理论

在研究超疏水表面的实际应用时, 除了静态接触角以外, 还应该考虑水滴在表面上的动态接触角. 前面已经讨论过在理想的光滑表面, 润湿系统趋于平衡态, 液滴只有一个接触角, 而在粗糙或者化学异质的表面上, 润湿现象可能出现亚稳态, 此时液滴的接触角在一个范围内变化, 也就对应着一系列的表观接触角, 其中的极大值和极小值被称为是液滴的前进接触角 (简称前进角, θ_{adv}) 和后退接触角 (简称后退角, θ_{rec})^[52-54] (图 4). 通常来说前进角能反映表面的疏水程度 (对应着固体表面上的低表面能区), 后退角能反映亲水程度 (对应于固体表面上的高表面能区). 接触角滞后通常被认为是前进角与后退角的差值^[45,55]. 例如一些无机固体, 由于具有较高的表面能 (如表面带有含氧官能团), 容易吸附一些低表面能的物质而形成复合表面, 从而造成液体在这种表面的接触角滞后现象. 尽管 Wenzel 和 CB 模型都可以解释表面粗糙度能使疏水表面的接触角增大的现象, 但处于这两种润湿状态下的液滴的接触角滞后却相差甚远. Johnson 和 Dettre^[56] 研究发现, 当表面粗糙度相对较小时, 液滴处于 Wenzel 润湿状态, 随着粗糙度的增大, 接触角滞后明显增大; 然而, 当粗糙度超过某特定值后, 接触角滞后反而迅速降低, 这是因为液滴在表面上呈现出 CB 复合润湿状态. 与 Wenzel 状态相比, 液滴处于 CB 状态下的接触角滞后要小得多, 这是因为粗糙结构中所截留的空气减小了液滴与固体表面的黏附力^[57].

从前面可以看到, 滚动角是衡量表面超疏水性的重要标准之一. 而接触角滞后的大小与液滴在表面的滚动角有直接的关系: 滚动角小, 则接触角滞后小, 滚动角大, 则接触角滞后大. Furnidge^[58] 在 1962 年提出了关于滚动角与接触角滞后现象之间的经验方程式:

$$F = (mg \sin \alpha) / \omega = \gamma_{LA} (\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}), \quad (14)$$

式中, F 表示液滴周长上单位长度的线性临界力, 用以使液滴在固体表面产生运动, m 表示液滴的质量,

g 表示重力加速度, α 表示滚动角, ω 表示水滴的宽度. 由 (14) 式可见, 液滴的滚动角直接取决于接触角滞后, 接触角滞后越小, 滚动角也越小. 这使人们逐渐认识到接触角滞后的重要性, 甚至比单纯的静态接触角对表面润湿性的影响更大^[59,60]. McCarthy 等^[61] 采用氯硅烷对玻璃表面进行硅烷化处理, 所得的表面尽管与水的接触角较小, 但是水滴在其表面上却易于滚动. 由于 m/ω 的值会随着接触角的改变而改变, 所以相同大小的接触角滞后其滚动角不一定相等, 因此, 液滴的接触角滞后与滚动角并不等同. 正确认识和评价某个拥有不同接触角的表面的滚动性质, 最好是直接比较滚动角本身. 滚动角小有利于液滴的运动, 如果大的话需要较大的外力或倾斜角才能使液滴运动并滚落, 再不然只有通过蒸发的方式脱离固体表面.

固体表面的润湿性不仅由其静态接触角决定, 还与接触角滞后有关. 为了研究复合界面上的接触角滞后, 需要考虑其影响因素, 例如黏附滞后、表面粗糙度和表面不均匀性等. 黏附滞后的产生是因为表面不均匀导致能量的耗散, 所以通常把两个结合在一起的表面分开所需的能量大于将这两个分开的表面结合在一起所需的能量^[62,63]. 表面不均匀性包括了表面的化学缺陷 (包括污点, 表面瑕疵等) 和物理缺陷 (表面不规则性), 正是由于这些因素的存在, 液滴在固体表面上的接触角可以在前进角和后退角之间广泛存在. 即使表面的粗糙结构可以被控制在分子尺度, 也不能完全消除接触角滞后^[64]. 通常假设接触角滞后由黏附滞后和表面粗糙度的影响共同决定^[65-67]. 黏附滞后与固-液接触面积的大小成正比, 其黏附功 (用 ΔW 表示) 可表示为 $\Delta W = r f_{SL} \Delta W_0$, 其中 ΔW_0 表示光滑表面上的黏附功. 表面粗糙结构的影响主要是粗糙结构边缘可以在一定程度将液滴钉住, 用 H_r 表示其对滞后的影响, 结合方程 (7) 和 (10), 前进角和后退角的余弦的差可写为^[57]

$$\begin{aligned} & \cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec} \\ &= \frac{\Delta W}{\gamma_{LA}} = \frac{r f_{SL} \Delta W_0}{\gamma_{LA}} \\ &= r f_{SL} (\cos \theta_{adv0} - \cos \theta_{rec0}) + H_r, \quad (15) \end{aligned}$$

其中 $\cos \theta_{adv0}$ 和 $\cos \theta_{rec0}$ 分别表述光滑表面上的前进角和后退角.

当液滴的固-液接触面积分数 (f_{SL}) 很小时, 接

触角很大 ($\cos \theta \approx -1 + (\pi - \theta)^2$, $\sin \theta \approx \theta - \pi$) 而接触角滞后很小 ($\cos \theta_{adv0} \approx \theta \approx \cos \theta_{rec0}$), 所以 (15) 式可简化为 [66,67]

$$\pi - \theta = \sqrt{2f_{SL}(r \cos \theta_0 + 1)}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \theta_{adv} - \theta_{rec} &= r f_{SL} \frac{\cos \theta_{adv0} - \cos \theta_{rec0}}{-\sin \theta} \\ &= r \sqrt{f_{SL}} \frac{\cos \theta_{rec0} - \cos \theta_{adv0}}{\sqrt{2(r \cos \theta_0 + 1)}}, \quad (17) \end{aligned}$$

从 (16) 和 (17) 式可以看出, 对于完全浸润的状态, $f_{SL} = 1$, 增大粗糙度 r , 接触角滞后也随之增加; 而在复合接触状态下, f_{SL} 远小于 1, 此时 f_{SL} 越小则接触角越大, 且接触角滞后越小. 可见复合界面对于液滴形成高接触角和低滚动角十分重要, 有利于形成稳定的超疏水表面 [57].

实际上, 除了由黏附滞后、表面粗糙度和表面不均匀性等引起的接触角滞后, 固-液-气三相接触线对液滴的滚动角也有重要的影响 [68,69]. 所谓三相接触线, 是指液体与固体表面相接触时, 固、液、气三相接触处所形成的一条或是多条空间曲线. 接触线的形状会与固体表面的微观几何形状有关, 可以分为连续的和不连续的. 通常, 当接触线连续时, 液滴在固体表面不易滚动, 滚动角较大; 反之, 当接触线不连续时, 液滴易于滚动, 滚动角较小.

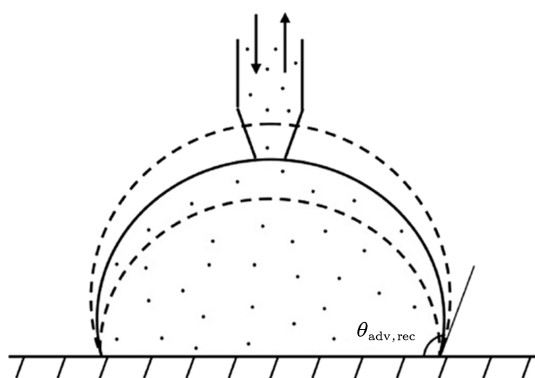


图 4 液滴在固体表面上的前进角 (θ_{adv}) 和后退角 (θ_{rec}) [70]

2.4 两种模型之间的转化及复合状态的稳定性

如前所述, Wenzel 模型和 CB 模型都认为固体表面的粗糙度可以增强表面的疏水性, 但是两者的内在机理却不一样, 前者是通过固-液接触面的增加来实现表观接触角的增大, 而后者则是通过减少固-液接触面积来增强表观接触角的. 由于液滴对

粗糙表面上凹槽填充程度的差异, 使得两者模型下的接触角滞后相差甚远. 前面已经提到, CB 模型因其具有较小的接触角滞后而更为材料研究者所青睐, 在这种接触模式下, 液滴可实现自由滚动, 具有自清洁功能. 而在 Wenzel 模型下, 虽然也可呈现出较大的静态接触角, 但同时也有较大的接触角滞后, 在这种状态下, 水滴难以自由滚动, 不具自清洁功能.

液滴形成的方式不同也会导致所处的润湿状态不同, 通过饱和蒸汽在表面冷凝所得到的一般是 Wenzel 完全润湿状态; 如果粗糙度足够大, 通过滴落的方式可得到处于 CB 复合润湿状态的液滴. 在一定条件下, 如受压力 [71]、振动 [72,73]、电场作用 [74,75] 等, CB 模型可以向 Wenzel 模型发生转化, 而且这种转化也可随着液滴的蒸发 [76] 自发发生; 在另一些条件下, 如对导体基底施加短电流脉冲 [77,78]、CB 状态处于热力学稳定状态下的基底振动 [79]、加热基底或者利用激光加热液滴 [80] 等, 可以使 Wenzel 模型向 CB 模型转化, 但是这种转化的发生需要施加外界条件, 无法自发进行. 两种状态发生转化的临界点是 $\theta_W = \theta_{CB}$, 即 [81]:

$$r \cos \theta_C = f_{SL} \cos \theta_C + f_{SL} - 1, \quad (18)$$

也即

$$\cos \theta_C = \frac{f_{SL} - 1}{r - f_{SL}}, \quad (19)$$

其中 θ_C 称临界接触角. 由于 $f_{SL} < 1 < r$, 所以 $-1 < \cos \theta_C < 0$, $\theta_C > 90^\circ$. Quéré 等 [81] 给出了表观接触角 θ 与本征接触角 θ_0 之间的函数关系, 并得到两种状态发生转化的临界接触角 (图 5). 他们认为如果组成该表面疏水材料的本征接触角 (θ_0) 满足: 当 $90^\circ < \theta_0 < \theta_C$, 则液体与固体接触部分所包含的空气不稳定, CB 模型容易向 Wenzel 模型转化而处于介乎两种状态之间的亚稳态; 当 $\theta_0 > \theta_C$ 时, 液体与固体接触的凹槽中有比较稳定的束缚空气层, 此时液滴处于稳定的 CB 状态. 因为对于某种特定材料来说, 其本征接触角 θ_0 一定, 因此, 要想得到稳定的自清洁超疏水表面, 可以调控表面的几何结构使临界角 θ_C 尽可能小. 当固-液界面所占比例 f_{SL} 足够小, 或者气-液界面所占比例足够大时, 接触角可达 150° 以上而处于超疏水状态. 同样也可以修饰低表面能物质使 θ_0 尽可能大. 例如我们研究小组利用原位生长法在织物和海绵表面

上生长过渡金属氧化物和单质, 未经硫醇修饰时水滴的接触角为 0° , 经硫醇修饰后接触角达 150° 以上 [82].

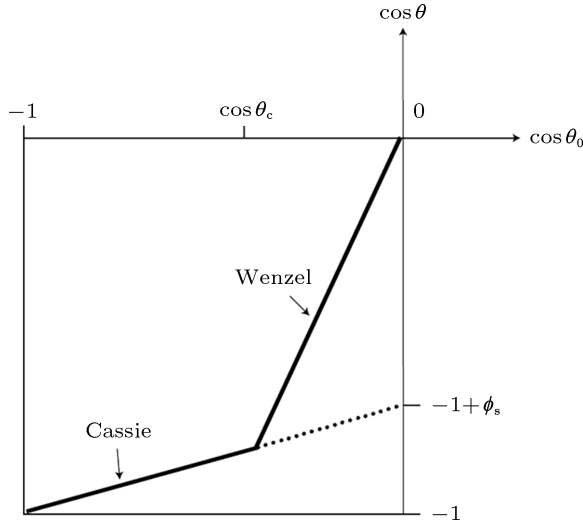


图5 两种模型中表观接触角 θ 与本征接触角 θ_0 ($\theta_0 > 90^\circ$) 的关系图象 [81]

为了制备稳定的超疏水表面, 使水滴能在表面上处于稳定的 CB 状态, 需要避免接触模式向 Wenzel 的转化. 以上直接由 Wenzel 和 CB 模型出发, 通过引入临界接触角的概念, 推导出本征接触角 (θ_0) 与表面形貌特征 (f_{SL} , r) 所满足的不等式关系. 另外, Yeomans 等 [83] 通过限定位移边界条件和速度边界条件, 利用格子 - 玻尔兹曼方法分别对施加重力场、蒸发等方式导致的润湿状态由 CB 向 Wenzel 转化做了动态的动力学模拟. Koishi 等 [84] 利用分子动力学模拟了 Wenzel 和 CB 状态相互转化的动态过程. 从热力学的角度看, 稳定的 CB 状态就是整个体系的吉布斯自由能在 CB 状态下取到最小值. 液滴在固体表面的吉布斯自由能可以表示为 [85]

$$G = \gamma_{LA}A_{LA} + \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{SA}A_{SA}, \quad (20)$$

其中根据几何关系有:

$$A_{LA} = 2\pi R^2(1 - \cos \theta) + (1 - f_{SL})\pi R^2 \sin^2 \theta,$$

$$A_{SL} = \pi R^2 r_f f_{SL} \sin^2 \theta,$$

$$A_{SA} = A_{\text{total}} - \pi R^2 r_f f_{SL} \sin^2 \theta,$$

以上各式中 A 是指界面面积, R 是指液滴半径, θ 是指液滴的表观接触角, A_{total} 是指固体表面的总面积. 由于半径 R 的液滴在固体表面呈球缺体, 液滴

体积 V 恒定, 它们之间存在以下数学关系:

$$R^2 = \left(\frac{3V}{\pi}\right)^{2/3} (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)^{-2/3}. \quad (21)$$

联立 (20) 和 (21) 式可得无量纲化的吉布斯自由能为 [85]

$$\begin{aligned} G^* &\equiv \frac{G}{\gamma_{LA}\pi^{1/3}(3V)^{2/3}} \\ &= (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)^{-2/3} \\ &\quad \times [2 - 2\cos \theta - \Phi(f_{SL})\sin^2 \theta], \end{aligned} \quad (22)$$

其中 $\Phi(f_{SL}) = r_f f_{SL} \cos \theta_0 + f_{SL} - 1$. 值得注意的是 A_{total} 是常数, 不会影响无量纲化的吉布斯自由能取极值, 故取 $A_{\text{total}} = 0$. 另外, 润湿部分的粗糙度 r_f 与 f_{SL} 有关, $r_f = r_f(f_{SL})$. 此时 (1) 式中 G^* 是关于自变量 f_{SL} 和 θ 的函数. 分别对 f_{SL} 和 θ 取一阶偏导等于 0, 即 $\frac{\partial G^*}{\partial f_{SL}} = 0$ 且 $\frac{\partial G^*}{\partial \theta} = 0$, 即 [85]:

$$\cos \theta = \Phi, \quad (23)$$

$$\frac{d(r_f f_{SL})}{df_{SL}} = -(\cos \theta_0)^{-1}, \quad (24)$$

且有二阶偏导

$$\frac{\partial^2 G^*}{\partial f_{SL}^2} \cdot \frac{\partial^2 G^*}{\partial \theta^2} - \frac{\partial^2 G^*}{\partial \theta \partial f_{SL}} > 0,$$

即有不等式:

$$\frac{d^2(r_f f_{SL})}{df_{SL}^2} > 0. \quad (25)$$

以上 (23)—(25) 式是液滴处于 CB 状态的充分非必要条件, 当 $d^2(r_f f_{SL})/df_{SL}^2 = 0$ 时, 须单独讨论液滴在固体表面是否在 CB 状态下取得系统吉布斯自由能的最小值 [85].

3 构造粗糙固体表面几何模型

液滴在表面的润湿性主要由表面化学成分和表面形貌两方面决定. 化学成分对润湿性的影响有限, 单纯由修饰低表面能物质而获得的接触角大小不超过 $\approx 120^\circ$, 所以表面几何形貌在超疏水行为中起决定作用. 微米结构在表面的排列直接影响到液滴的运动趋势, 纳米结构对获得具有高静态接触角的超疏水表面起着重要作用, 而微纳米复合的分级结构可以有效地降低水滴在材料表面的滚动角 [86]. 最近研究表面, 蘑菇形微米结构和微纳米复合结构甚至可以在亲水性物质上实现超疏水性 [87,88].

3.1 单尺度模型

在仅考虑粗糙表面微米突起的情况下,影响表面润湿性的因素除了微米突起的几何形状和尺度以外,还有液滴和固体的化学性质,外界条件等.液体和固体自身的化学性质影响液滴的本征接触角;外界条件作用包括声、光、电、热、振动、压强等,对于表面润湿性有很大影响,甚至可以通过人为控制外界条件来调控液滴的超疏水行为^[89,90].表面的几何形状和尺度的影响是通过控制表面微米突起的尺度和间距的大小实现.

对于粗糙的固体表面,要想精确地模拟水滴在固体表面的润湿行为,最重要的是建立起符合固体表面形貌特征的几何模型.结构决定性能,通过 SEM 对自然界中具有超疏水性的动植物表面观察(图 1)发现,它们往往具有粗糙的、各自不同的表面几何形貌,甚至差异很大.所以寻找建立符合粗糙表面形貌特征的几何模型十分必要.通过对这些具有超疏水性的动植物表面的研究发现,液滴在其表面上往往倾向于形成具有空气垫的固-液-气三相复合接触模型,液滴在表面上除了具有高接触角,还能实现液滴低滚动角,使表面具有抗污和自清洁的功能.人们对这种 CB 复合接触建立模型,并根据其空气垫结构存在机理的不同将模

型分成两大类:凹槽结构模型和凸起结构模型(图 6).凹槽结构模型认为固体基底内形成许多封闭的孔洞,这些孔洞是独立的,随着基底上液滴液面的下降,增加了孔洞内气体压强,直到达到力的平衡^[91].而凸起结构模型认为表面各凸起间的大气是相连通的,由于固、液、气之间界面张力的共同作用而引起空气捕获^[91,92],一般类似倒梯形或者蘑菇形结构更容易形成空气捕获从而形成稳定的超疏水表面,甚至可以实现利用亲水性物质构筑超疏水表面^[46,87,93-95].例如对梯形柱状结构而言(图 7),当 $\beta < 90^\circ$,液滴在这种粗糙结构上较难保持复合接触;当 $\beta > 90^\circ$ 时,液滴可以较好地保持复合接触,形成空气截留.这和亲水基底材料上设计楔形粗糙结构从而实现超疏水性有相同的道理. Marmur^[94]建立的球形微米突起模型,认为球形突起的下半部分比上半部分更有利于形成空气截留,并给出了形成复合界面的条件.

凹槽结构模型由于其形成的表观接触角相比于凸起结构模型明显要小,因此凸起结构模型逐渐成为人们关注的重点.以下对四种不同的凸起结构模型进行分析和比较,针对表面微米结构突起,分别是圆柱形、被截去顶部的圆锥体、抛物体和半球体.

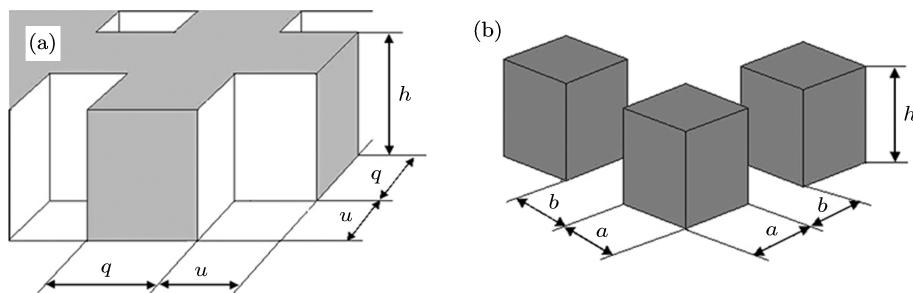


图 6 (a) 凹槽结构模型; (b) 凸起结构模型^[91]

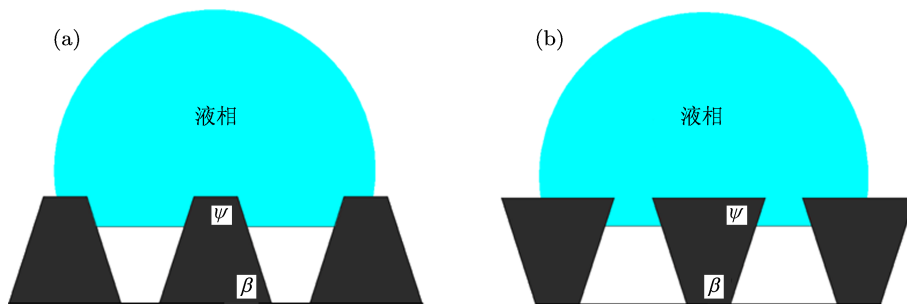


图 7 (a) 梯形柱状结构, $\psi > 90^\circ$ 和 $\beta < 90^\circ$; (b) 倒梯形柱状结构, $\psi < 90^\circ$ 和 $\beta > 90^\circ$

假设表面是由一个个正方形晶胞组成, 每个晶胞上有一个微米突起, 晶胞的边长设为单位长度 1. 每个突起的底面圆半径设为 R ($R < 1$), 突起高度设为 h , 如图 8 所示.

圆柱形 对于具有圆柱形微米突起的表面 (图 8(a)), 完全润湿状态对应于突起和基底底部全部被润湿, 而复合接触状态下, 液 - 气接触面只可能位于圆柱顶部, 而不会位于顶部到底部之间的区域^[96]. 其理由是: 因为液滴相对于微柱足够大, 所以微柱之间的液面几乎是平面, 与圆柱侧面相互垂直, 意味着液滴与微柱之间的局部接触角是 90° , 所以在微柱侧面不可能形成稳定的大于 90° 的接触角, 而只有在圆柱微柱的顶部才能稳定存在, 此时 $r_f = 1$, $f = \pi R^2$, 此时对应的 Wenzel 和 CB 方程分别变为^[96]

$$\cos \theta_W^C = (1 + 2\pi R h) \cos \theta_0, \quad (26)$$

$$\cos \theta_{CB}^C = \pi R^2 (1 + \cos \theta_0) - 1. \quad (27)$$

被截去顶部的圆锥体 对于突起是被截去顶部的圆锥体, 顶圆半径是 R_1 . 此时突起被液体润湿的面积由圆锥体顶圆和部分侧面所组成, 大小为 $\pi R^2 + \pi(R + R_1)s$, 其中 s 是指斜高 (图 8(b)). 同圆柱形突起一样, 液滴只能驻留在圆锥体顶面上. 此时对应的 Wenzel 和 CB 方程分别写为^[96]

$$\cos \theta_W^T = \left\{ 1 + \pi(R + R_1) \left[\sqrt{(R - R_1)^2 + h^2} + R_1 - R \right] \right\} \cos \theta_0, \quad (28)$$

$$\cos \theta_{CB}^T = \pi R_1^2 (1 + \cos \theta_0) - 1. \quad (29)$$

抛物体 对于由抛物体状突起构成的表面 (图 8(c)), 对应的 Wenzel 和 CB 方程可分别写成^[40]

$$\cos \theta_W^P = \left\{ 1 + \pi R^2 \left[\frac{(1 + 4(h/R)^2)^{3/2} - 1}{6(h/R)^2} - 1 \right] \right\} \cos \theta_0, \quad (30)$$

$$\cos \theta_{CB}^P = \frac{\pi}{2} \left(\frac{R^2}{h} \right)^2 \left[\frac{5}{6 \cos^2 \theta_0} - \frac{\cos \theta_0}{3} - \frac{1}{2} \right] - 1. \quad (31)$$

半球体 对于表面由半球形突起组成 (图 8(d)), 此时有 $h = R$, 固体表面的粗糙度为 $r^H = 1 + \pi R^2$, Wenzel 方程可写为^[96]

$$\cos \theta_W^H = (1 + \pi R^2) \cos \theta_0. \quad (32)$$

要想获得 CB 方程, 需要知道液 - 气界面在垂直于基底表面方向的具体位置. 考虑到系统的吉布

斯自由能达到最小值时液滴最稳定, 由几何关系得到润湿部分的粗糙度 $r_f^H = \frac{2(1 - \cos \alpha)}{\sin^2 \alpha}$, 固 - 液界面面积分数 $f_{SL}^H = \pi R^2 \sin^2 \alpha$, 代入稳定 CB 状态下吉布斯自由能一阶导数为 0 的条件 ((24) 式) 有:

$$\begin{aligned} \frac{dr_f^H f_{SL}^H}{df_{SL}^H} &= \frac{d \left[\frac{2(1 - \cos \alpha)}{\sin^2 \alpha} \pi R^2 \sin^2 \alpha \right]}{d(\pi R^2 \sin^2 \alpha)} \\ &= \frac{1}{\cos \alpha} = -\frac{1}{\cos \theta_0}. \end{aligned} \quad (33)$$

因此, 液 - 气界面在 $\cos \alpha = -\cos \theta_0$ (即 $\alpha = \pi - \theta_0$) 时, 达到平衡状态, 所以此时的 CB 方程可写成:

$$\cos \theta_{CB}^H = \pi R^2 (1 + \cos \theta_0)^2 - 1. \quad (34)$$

另外, 对于单尺度的方柱体模型, 将在下节中介绍, 对应于分级模型中的一级结构. 这几种单尺度几何模型代表了对超疏水表面建模的几种具体情况, 大部分自然超疏水表面和人工制备的超疏水表面, 都可以简化成以上几何模型中的一种或几种. 由以上几何模型所变形的 Wenzel 和 CB 方程可以看出, 微米结构纵横比 (h/R) 对表观接触角的影响: 高的纵横比能进一步放大表观接触角, 并且增大由复合润湿状态向完全润湿接触转化所需的能垒, 使得转化难以发生, 呈现稳定的超疏水状态^[97]. 另外, Yamamoto 等^[91] 运用热力学理论研究了三维柱状结构表面与腔型结构, 讨论了不同几何因素 (柱高 h , 柱宽 a , 柱间距 b) 对超疏水性的影响, 结果表明, 较大的 b/a 和较大的 h 能够实现较大的接触角, 并形成复合接触, 实现超疏水性.

基于经典的 Wenzel 模型和 CB 模型, 研究者在设计粗糙表面结构时认为液滴在粗糙表面上接触角的大小与液滴同粗糙表面的实际接触面积有关, 所设计的表面几何形貌在固体表面处处相同. Gao 和 McCarthy^[92] 从实验上证明了表观接触角的大小只是由三相线附近区域的粗糙度决定, 而不是与液滴下的所有区域有关. 他们认为三相线在解释前进角、后退角和滞后现象中起着重要作用. Nosonovsky 和 Bhushan^[46] 建立了局部粗糙度和接触角的关系, 讨论了固液接触面、微结构尖端边缘和复合界面的影响, 认为半球形顶部柱状阵列结构与锥体阵列结构为最优化的表面微观粗糙结构 (如图 9), 其最大接触角可以接近 180° . 他还建立了广义的 Wenzel 方程和广义的 CB 方程, 此时的表观接触角由三相线处的局部粗糙度决定, 与三相线以内区域的粗糙度无关^[98].

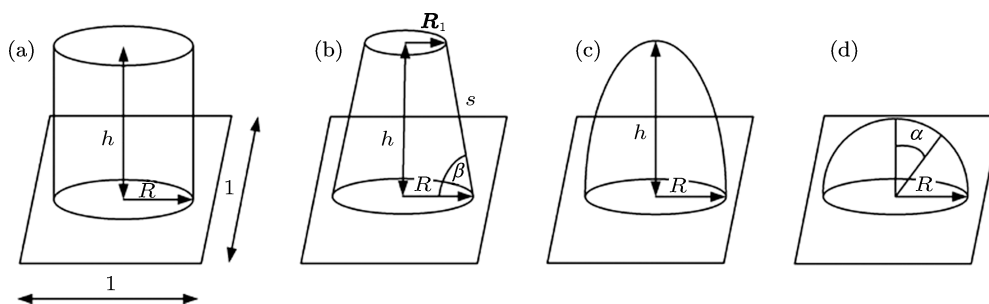


图8 固体表面上的单个晶胞内4种不同突起模型结构 (a) 圆柱体; (b) 被截去顶端的圆锥体; (c) 抛物体; (d) 半球体^[96]

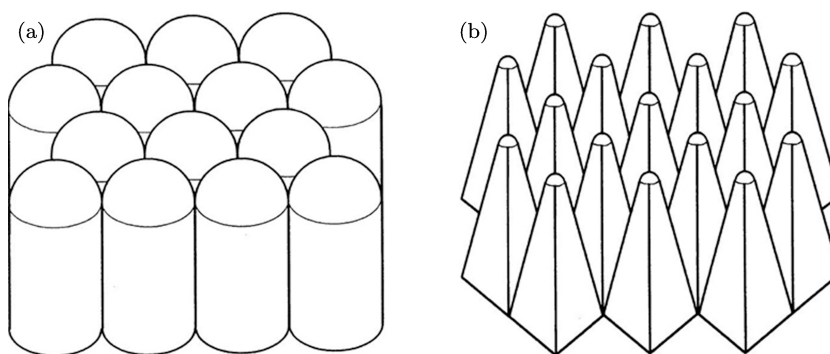


图9 最优化的粗糙表面结构 (a) 半球形顶部柱状阵列结构; (b) 锥体阵列结构^[46]

3.2 多尺度效应

Wenzel 和 Cassie-Baxter 模型主要是从单一尺度角度探讨表面的润湿行为, 即只考虑液滴的平均润湿行为. 文献 [99, 100] 认为荷叶表面的超疏水性是由表面上微米乳突状结构和表面蜡质层共同作用的结果. Jiang 等^[101] 发现在荷叶表面微米的突起结构上还存在着纳米结构, 并认为这种微纳米分级结构才是实现表面超疏水性的根本原因(图 10). Koch 等^[102] 在实验上研究并对比了仅有微米结构、仅有纳米结构与具有微纳米复合结构表面的超疏水效果. 结果表明, 仅有微米结构或纳米结构的表面也能表现出超疏水性, 但具有微纳米复合结合的分级结构表面可表现出更大的接触角($\sim 170^\circ$)和更小的接触角滞后与滚动角, 使表面的超疏水性更强. Patankar 等^[39] 根据荷叶表面上该结构构建了一种“具有微纳米复合结构的柱沟槽模型”(图 11), 认为这样的多级结构更有利于实现超疏水特性, 通过理论分析给出一级结构的 Wenzel 方程和稳态下的 CB 方程分别为^[39]

$$\cos \theta_W = \left(1 + \frac{4A_1}{a_1/H_1}\right) \cos \theta, \quad (35)$$

$$\cos \theta_{CB} = A_1(1 + \cos \theta) - 1, \quad (36)$$

其中 $f_{SL} = A_1 = 1/[(b_1/a_1) + 1]^2$ 为一级结构下固-液界面所占的面积分数. 对于二级结构, 只需变换下角标为 2 即可.

对于分级尺度大于 2 的情况, 根据固体表面呈现出的随机性、多尺度性和自仿射性, 需要用分形理论 (fractal theory) 来分析, 这个概念最早是由 Mandelbrot 用于描述复杂的不规则图形的^[103]. 对于自然仿生超疏水表面, 例如荷叶等, 除了可以用上述的分级理论计算其粗糙因子外, 由于表面的阶层结构非常类似于 Koch 曲线所描述的分形结构, 因此也可利用分形结构方程来计算. 在 Koch 曲线中, 用 D 表示三维分形维数, 其值 $D = \log(4)/\log(3) + 1 = 2.2618595$, 通过变换粗糙度因子 r , 可得分形表面的完全浸润模型和复合接触模型分别是^[104]

$$\cos \theta_W = (L/l)^{D-2} \cos \theta, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \cos \theta_{CB} &= f_{SL} r \cos \theta + f_{SL} - 1 \\ &= f_{SL} (L/l)^{D-2} \cos \theta - f_{LA}, \end{aligned} \quad (38)$$

其中 $(L/l)^{D-2}$ 表示表面粗糙度因子, L 和 l 分别表示分形结构表面上的上限和下限的极限尺度. 其比值 (L/l) 为 3^n , n 值是分形级数, 由具体的分形结构来决定, n 值增大则表面粗糙度因子也增大. 因此, 如果上限极限尺度 L 一定, 则随着 n 值的增大, l 值将减小.

在单一微米结构模型中, 加入纳米级结构, 不仅使人们对超疏水表面的模拟更加接近于自然界中超疏水表面的一般情况, 更给材料带来了更多优异的润湿特性. 首先, 对于只具有单尺度粗糙结构的表面来说, 在液滴尺度较大时虽然也可以表现出超疏水性, 但是当液滴很小时却不能形成稳定的超疏水状态, 此时液滴可能被捕获到微米突起之间而形成亚稳态^[105]. 当有纳米结构存在时, 纳米结构能钉住三相线, 即使液滴的尺度很小, 也能有效阻止 CB 状态向 Wenzel 状态发生转化^[37,106,107], 从而拓

宽了超疏水性的疏水范围. 此外, 上节中说到, 单一尺度的微米突起要想在表面形成超疏水表面, 需要高的纵横比 (h/R). 但是当微米突起上存在纳米结构时, 可有效降低单尺度下实现超疏水性所需纵横比的阈值. 最后, 纳米结构也是荷叶等超疏水表面的关键结构, 它除了能增加接触角, 减小接触角滞后, 还能阻止 CB 向 Wenzel 状态发生转化, 增强超疏水状态的稳定性^[108-118]. Herminghaus^[119] 认为材料表面的阶层结构能够使材料表面变得难以被水润湿. 像单尺度结构中的倒梯形、蘑菇形结构一样, 在亲水材料表面构筑阶层结构也能得到疏水表面. 此时表面微结构能够使液滴在表面悬挂, 得到亚稳态的 Cassie 状态. 如果克服从 Wenzel 到 Cassie 状态的势垒, 就可以实现利用亲水材料制备疏水甚至超疏水表面. 这对于扩大制备超疏水材料的应用范围具有重要意义.

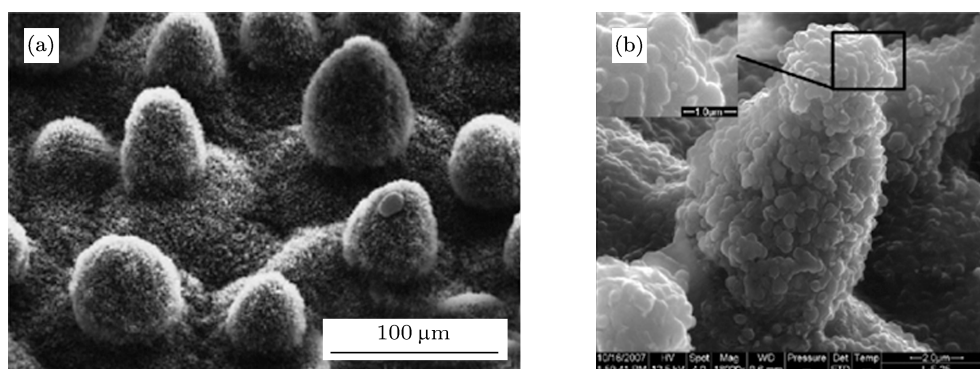


图 10 具有微米分级结构的荷叶表面的 SEM 图 (a) 微米突起结构^[99]; (b) 单个微米突起上的纳米突起结构^[120,121]

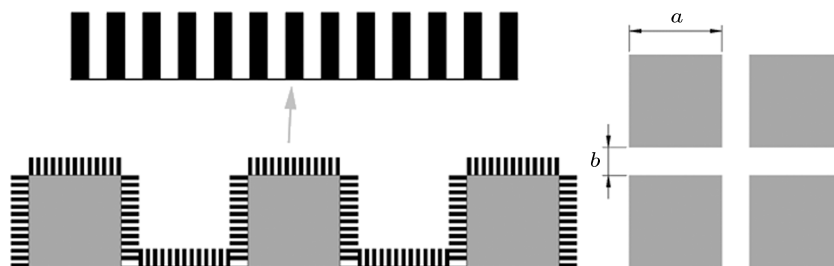


图 11 荷叶表面上“具有微纳米复合结构的柱沟槽模型”

4 总结

超疏水表面常常被用于自清洁和防污, 滴落在超疏水表面上的液滴能够轻松滚落并带走表面的污物. 从宏观上来看, 液滴在固体表面既要有高的静态接触角, 又要有低的滚动角. 从微观角度看, 液

滴在粗糙固体表面不能渗透到微纳米突起之间的空隙之中将空气挤出, 从而形成固 - 液 - 气三相的非均匀接触. 从能量的观点看, 整个系统的表面自由能在形成 CB 复合接触时达到最小值.

本文主要介绍了超疏水表面的经典理论, 以及基于经典理论而分别设计的单尺度和多尺度下的

几何模型. 对于单尺度下的粗糙表面, 表面只有微米级结构, 液滴要想形成稳定的复合接触, 可以降低粗糙表面的表面自由能, 或是增加微米结构纵横比 (h/R). 当微米结构上还有纳米结构存在时, 如荷叶等具有微纳米复合结构自然超疏水材料, 其纳米结构对于形成稳定的超疏水表面起着重要的作用, 不仅增大了静态接触角, 减小了滚动角, 而且降低了单尺度下实现超疏水性所需纵横比的阈值, 最后, 这种微纳米阶层结构还能启发人们利用亲水材料制备超疏水的表面, 扩大超疏水表面的实际应用范围.

然而, 由于超疏水理论还不完善, 对其研究还存在很多问题. 首先, 对于一个固体表面, 表面几何形貌的构建是多样化的. 粗糙度的大小和粗糙结构的形状多种多样, 如何合理设计出最佳的表面粗糙

结构, 还没有统一的认识. 这是超疏水理论研究在关于构建表面几何形貌上的一个核心问题. 另外, 微米甚至纳米级的表面粗糙结构在赋予超疏水表面以优异性能的同时, 也导致了较差的机械性能. 表面微纳米结构很容易被外力损坏而丧失超疏水性, 减少了超疏水表面的使用寿命. 如何开发出耐磨的、具有自修复性的微纳米分级结构的超疏水表面可能是未来超疏水材料的主要研究方向. 最后, 人们在研究固体表面的几何特征时, 往往倾向于建立对称有序的几何模型, 使问题简化. 但是由图 1 和 10 中的 SEM 图可以看出, 实际固体表面的微米和纳米结构, 其排列并不是对称有序排列, 而是呈现出很大的无序性, 所以研究微纳米结构的无序程度对其表面疏水性和稳定性的影响将是未来一个重要的课题.

- [1] Guo Z G, Liu W M 2007 *Plant Science* **172** 1103
- [2] Bixler G D, Bhushan B 2012 *Soft Matter* **8** 11271
- [3] Gao X F, Jiang L 2004 *Nature* **432** 36
- [4] Wang J X, Zhang Y Z, Wang S T, Song Y L, Jiang L 2011 *Acc. Chem. Res.* **44** 405
- [5] Zi J, Yu X D, Li Y Z, Hu X H, Xu C, Wang X J, Liu X H, Fu R T 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **100** 12576
- [6] Liu K S, Jiang L 2011 *Nano Today* **6** 155
- [7] Liu K S, Du J X, Wu J T, Jiang L 2012 *Nanoscale* **4** 768
- [8] Gao X F, Jiang L 2006 *Physics* **35** 559 (in Chinese) [高雪峰, 江雷 2006 物理 **35** 559]
- [9] Sun M X, Watson G S, Zheng Y M, Watson J A, Liang A P 2009 *J. Exp. Biol.* **212** 3148
- [10] Zheng Y M, Gao X F, Jiang L 2007 *Soft Matter* **3** 178
- [11] Binetti V R, Schiffman J D, Leaffer O D, Spanier J E, Schauer C L 2009 *Integr. Biol.* **1** 324
- [12] Liu H H, Zhao Q B, Zhou H, Ding J, Zhang D, Zhu H X, Fan T X 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 10872
- [13] Gao X F, Yan X, Yao X, Xu L, Zhang K, Zhang J H, Yang B, Jiang L 2007 *Adv. Mater.* **19** 2213
- [14] Drelich J, Chibowski E, Meng D D, Terpilowski K 2011 *Soft Matter* **7** 9804
- [15] Zhang Y B, Chen Y, Shi L, Li J, Guo Z G 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 799
- [16] Guo Z G, Zhou F, Hao J C, Liu W M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15670
- [17] Introzzi L, Fuentes-Alventosa J M, Cozzolino C A, Trabattoni S, Tavazzi S, Bianchi C L, Schiraldi A, Piergiovanni L, Farris S 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 3692
- [18] Gong G M, Wu J T, Liu J G, Sun N, Zhao Y, Jiang L 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 8257
- [19] Liang W X, Zhang Y B, Wang B, Guo Z G, Liu W M 2012 *Acta Chim. Sin.* **70** 2393 (in Chinese) [梁伟欣, 张亚斌, 王奔, 郭志光, 刘维民 2012 化学学报 **70** 2393]
- [20] Wang S T, Feng L, Jiang L 2006 *Adv. Mater.* **18** 767
- [21] Wang Z W, Li Q, She Z X, Chen F N, Li L Q 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 4097
- [22] Ishizaki T, Sakamoto M 2011 *Langmuir* **27** 2375
- [23] Gong M G, Xu X L, Cao Z L, Liu Y Y, Zhu H M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1885 (in Chinese) [公茂刚, 许小亮, 曹自立, 刘远越, 朱海明 2009 物理学报 **58** 1885]
- [24] Guo Z G, Liu W M, Su B L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 063104
- [25] Huang Z B, Zhu Y, Zhang J H, Yin G F 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 6821
- [26] Kobayashi M, Terayama Y, Yamaguchi H, Terada M, Murakami D, Ishihara K, Takahara A 2012 *Langmuir* **28** 7212
- [27] Weng C J, Chang C H, Peng C W, Chen S W, Yeh J M, Hsu C J, Wei Y 2011 *Chem. Mater.* **23** 2075
- [28] Li X M, Reinhoudt D, Crego-Calama M 2007 *Chem. Soc. Rev.* **36** 1350
- [29] Mishchenko L, Hatton B, Bahadur V, Taylor J A, Krupenkin T, Aizenberg J 2010 *ACS Nano* **4** 7699
- [30] Jia B Q, Mei Y, Cheng L, Zhou J P, Zhang L N 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 2897
- [31] Guo Z G, Liu W M, Su B L 2011 *J. Colloid Interface Sci.* **353** 335
- [32] Vogler E A 1999 *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **10** 1015
- [33] Gao L, McCarthy T J 2008 *Langmuir* **24** 9183
- [34] Jin M H, Feng X L, Feng L, Sun T L, Zhai J, Li T J, Jiang L 2005 *Adv. Mater.* **17** 1977
- [35] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988
- [36] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [37] Su Y W, Ji B H, Zhang K, Gao H J, Huang Y G, Hwang K 2010 *Langmuir* **26** 4984
- [38] Young T 1805 *Philos. Trans. R. Soc. London* **95** 65
- [39] Patankar N A 2004 *Langmuir* **20** 7097
- [40] Marmur A 2004 *Langmuir* **20** 3517
- [41] Im M, Im H, Lee J H, Yoon J B, Choi Y K 2010 *Langmuir* **26** 17389
- [42] Sarkar D K, Farzaneh M 2009 *J. Adhes. Sci. Technol.* **23** 1215
- [43] Wang S, Jiang L 2007 *Adv. Mater.* **19** 3423
- [44] Adamson A V 1990 *Physical Chemistry of Surface* (New York: Wiley)
- [45] Whyman G, Bormashenko E, Stein T 2008 *Chem. Phys. Lett.* **450** 355

- [46] Nosonovsky M, Bhushan B 2005 *Microsyst. Technol.* **11** 535
- [47] He B, Lee J, Patankar N A 2004 *Colloids Surf. A* **248** 101
- [48] Sakai H, Fujii T 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **210** 152
- [49] Nosonovsky M, Bhushan B 2008 *Langmuir* **24** 1525
- [50] Bhushan B, Nosonovsky M 2010 *Phil. Trans. R. Soc. A* **368** 4713
- [51] Wang B, Zhang Y B, Shi L, Li J, Guo Z G 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 20112
- [52] Cao X P, Jiang Y M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2202 (in Chinese) [曹晓平, 蒋亦民 2005 物理学报 **54** 2202]
- [53] Chibowski E 2003 *Adv. Colloid Interface Sci.* **103** 149
- [54] de Gennes P G, Brochard-Wyart F, Quéré D 2003 *Capillarity and Wetting Phenomena* (Berlin, Germany: Springer) p69
- [55] Tadmor R, Yadav P S 2008 *J. Colloid Interface Sci.* **317** 241
- [56] Johnson R E, Dettre R H 1964 *Adv. Chem. Ser.* **43** 112
- [57] Nosonovsky M, Bhushan B 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 843
- [58] Furmidge G G L 1962 *J. Colloid Sci.* **17** 309
- [59] Mettu S, Chaudhury M K 2011 *Langmuir* **27** 10327
- [60] Hong S J, Chang F M, Chou T H, Chan S H, Sheng Y J, Tsao H K 2011 *Langmuir* **27** 6890
- [61] Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C, Öner D, Youngblood J, McCarthy T J 1999 *Langmuir* **15** 3395
- [62] Hancock M J, Sekeroglu K, Demirel M C 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2223
- [63] Xiu Y, Zhu L, Hess D W, Wong C P 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 11403
- [64] Gupta P, Ulman A, Fanfan S, Korniaikov A, Loos K 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 4
- [65] Bhushan B, Nosonovsky M, Jung Y C 2007 *J. R. Soc. Interface* **4** 643
- [66] Nosonovsky M, Bhushan B 2007 *Microelectron. Eng.* **84** 382
- [67] Nosonovsky M, Bhushan B 2007 *Ultramicroscopy* **107** 969
- [68] Quéré D 2002 *Nat. Mater.* **1** 14
- [69] Quéré D 2004 *Nat. Mater.* **3** 79
- [70] Bhushan B, Jung Y C 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 1
- [71] Forsberg P, Nikolajeff F, Karlsson M 2011 *Soft Matter* **7** 104
- [72] Bormashenko E, Pogreb R, Whyman G, Bormashenko Y, Erlich M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 201917
- [73] Bormashenko E, Pogreb R, Whyman G, Erlich M 2007 *Langmuir* **23** 6501
- [74] Bahadur V, Garimella S V 2007 *Langmuir* **23** 4918
- [75] Guo Z G, Su B L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 082106
- [76] Jung Y C, Bhushan B 2008 *J. Microsc.* **229** 127
- [77] Verplanck N, Galopin E, Camart J C, Thomy V 2007 *Nano Lett.* **7** 813
- [78] Krupenkin T N, Taylor J A, Wang E N, Kolodner P, Hodes M, Salamon T R 2007 *Langmuir* **23** 9128
- [79] Boreyko J B, Chen C H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 174502
- [80] Liu G M, Fu L, Rode A V, Craig V S J 2011 *Langmuir* **27** 2595
- [81] Lafuma A, Quéré D 2003 *Nat. Mater.* **2** 457
- [82] Wang B, Li J, Wang G Y, Liang W X, Zhang Y B, Shi L, Guo Z G, Liu W M 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 1827
- [83] Dupuis A, Yeomans J M 2005 *Langmuir* **21** 2624
- [84] Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, Ebisuzaki T, Zeng X C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 8435
- [85] Marmur A 2003 *Langmuir* **19** 8343
- [86] Bhushan B, Jung Y C, Koch K 2009 *Philos. Trans. R. Soc. A* **367** 1631
- [87] Liu J L, Feng X Q, Wang G F, Yu S W 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 356002
- [88] Whyman G, Bormashenko E 2011 *Langmuir* **27** 8171
- [89] Xia F, Ge H, Hou Y, Sun T L, Chen L, Zhang G Z, Jiang L 2007 *Adv. Mater.* **19** 2520
- [90] Uyama A, Yamazoe S, Shigematsu S, Morimoto M, Yokojima S, Mayama H, Kojima Y, Nakamura S, Uchida K 2011 *Langmuir* **27** 6395
- [91] Yamamoto K, Ogata S 2008 *J. Colloid Interface Sci.* **326** 471
- [92] Gao L C, McCarthy T J 2007 *Langmuir* **23** 3762
- [93] Giljean S, Bigerelle M, Anselme K, Haidara H 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 9631
- [94] Marmur A 2008 *Langmuir* **24** 7573
- [95] Shirtcliffe N J, Mchale G, Newton M I 2011 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **49** 1203
- [96] Bittoun E, Marmur A 2009 *J. Adhes. Sci. Technol.* **23** 401
- [97] Blow M L, Yeomans J M 2010 *Langmuir* **26** 16071
- [98] Nosonovsky M 2007 *Langmuir* **23** 9919
- [99] Barthlott W, Neinhuis C 1997 *Planta* **202** 1
- [100] Neinhuis C, Barthlott W 1997 *Ann. Bot.* **79** 667
- [101] Feng L, Li S H, Li Y S, Li H J, Zhang L J, Zhai J, Song Y L, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B 2002 *Adv. Mater.* **14** 1857
- [102] Koch K, Bhushan B, Jung Y C, Barthlott W 2009 *Soft Matter* **5** 1386
- [103] Mandelbrot B B 1967 *Science* **156** 636
- [104] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, Tsujii K 1996 *Langmuir* **12** 2125
- [105] Fürstner R, Barthlott W 2005 *Langmuir* **21** 956
- [106] Nosonovsky M 2007 *Langmuir* **23** 3157
- [107] Nosonovsky M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 224701
- [108] Lin L, Liu M, Chen L, Chen P, Ma J, Han D, Jiang L 2010 *Adv. Mater.* **22** 4826
- [109] Yao X, Chen Q, Xu L, Li Q, Song Y, Gao X, Quéré D, Jiang L 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 656
- [110] Barthlott W, Schimmel T, Wiersch S, Koch K, Brede M, Barczewski M, Walheim S, Weis A, Kaltenmaier A, Leder A, Bohn H F 2010 *Adv. Mater.* **22** 2325
- [111] Gao L, McCarthy T, J 2006 *Langmuir* **22** 2966
- [112] Yang C W, Hao P F, He F 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 436 (in Chinese) [杨常卫, 郝鹏飞, 何枫 2009 科学通报 **54** 436]
- [113] Tan S X, Lu X Y, Li W, Zhao N, Zhang X L, Xu J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 080502
- [114] Yao X, Xu L, Jiang L 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3343
- [115] Zheng L J, Wu X D, Lou Z, Wu D 2004 *Chin. Sci. Bull.* **49** 1779
- [116] Wu A H F, Cho K L, Liaw I I, Moran G, Kirby N, Lamb R N 2010 *Faraday Discuss* **146** 223
- [117] Xiu Y, Liu Y, Hess D W, Wong C P 2010 *Nanotechnology* **21** 155705
- [118] Shieh J, Hou F J, Chen Y C, Chen H M, Yang S P, Cheng C C, Chen H L 2010 *Adv. Mater.* **22** 597
- [119] Herminghaus S 2000 *Europhys. Lett.* **52** 165
- [120] Wang J, Chen H, Sui T, Li A, Chen D 2009 *Plant Sci.* **176** 687
- [121] Zhang H Y, Li W, Cui D Y, Hu Z W, Xu L 2012 *Colloids Surf. A* **413** 314

Theoretical progress in designs of stable superhydrophobic surfaces*

Wang Ben¹⁾²⁾ Nian Jing-Yan²⁾ Tie Lu²⁾ Zhang Ya-Bin¹⁾²⁾ Guo Zhi-Guang^{1)2)†}

1) (*Ministry of Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

2) (*State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

(Received 21 November 2012; revised manuscript received 29 March 2013)

Abstract

Controlling the wettability of solid surfaces is an important issue that has aroused the increasing interest from both fundamental and practical perspective by tailoring surface morphology and surface chemical compositions. The underlying theories for interpreting wetting phenomena still mainly focus on the Young's equation, the Wenzel equation, and the Cassie-Baxter equation, despite the fact that the wetting phenomena have been studied over the past decades. While there are a lot of experimental studies on wettability of surface roughness, there is still a lack of a thorough analysis of the contributions of micro and nano-scale roughness to wettability behavior despite interesting features these surfaces have. In this article, the basic theories and their applicabilities are addressed in detail, and the mutual transition between Wenzel state and Cassie-Baxter state is described from different viewpoints in general, and from single-scale and dual-scale point of view in particular. The design concept of geometrical model with stable superhydrophobicity is also described, which is based on the typical theories about wettability. Finally, some promising breakthroughs in the theoretical progress are proposed.

Keywords: superhydrophobic, biomimetic, contact angle, hysteresis

PACS: 68.03.Cd, 68.08.Bc, 65.40.gp

DOI: 10.7498/aps.62.146801

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 50902047, 31070155, 11172301), and the "Top Hundred Talents" Program of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: zguo@licp.cas.cn