

微纳复合结构表面稳定润湿状态及转型过程的热力学分析

吴兵兵 吴化平 张征 董晨晨 柴国钟

Thermodynamic analysis of stable wetting states and wetting transition of micro/nanoscale structured surface

Wu Bing-Bing Wu Hua-Ping Zhang Zheng Dong Chen-Chen Chai Guo-Zhong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 176801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.176801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

壁面材质和温度场对熔融硅润湿角的影响

[Effect of temperature field and different walls on the wetting angle of molten silicon](#)

物理学报.2015, 64(11): 116801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116801>

微液滴在超疏水表面的受迫振动及其接触线的固着-移动转变

[Stick-slip transition of a water droplet vibrated on a superhydrophobic surface](#)

物理学报.2014, 63(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216801>

纳米颗粒吸附岩心表面的强疏水特征

[The strong hydrophobic properties on nanoparticles adsorbed core surfaces](#)

物理学报.2012, 61(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.216801>

纳米颗粒水基分散液在岩心微通道中的双重减阻机制及其实验验证

[Dual drag reduction mechanism of water-based dispersion with hydrophobic nanoparticles in core microchannel and experimental verification](#)

物理学报.2012, 61(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.146801>

微纳复合结构表面稳定润湿状态及转型过程的热力学分析*

吴兵兵 吴化平[†] 张征 董晨晨 柴国钟

(浙江工业大学机械工程学院, 特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江省重点实验室, 杭州 310014)

(2014年12月15日收到; 2015年4月29日收到修改稿)

自然界中的微纳复合结构超疏水表面由于其独特的润湿性质引起了人们的广泛关注, 大量实验研究表明了仿生人工微纳复合结构表面润湿性能的优越性, 然而液滴在微纳复合结构表面的润湿状态和转型过程的理论研究还并不完善. 本文首先用热力学方法分析了液滴在微纳复合结构表面可能存在的所有状态(四种稳定润湿状态和五种亚稳态到稳定态转型中的过渡态), 推导出了相应的能量表达式及表观接触角方程; 基于最小能量原理, 确定液滴在微纳复合结构表面的稳定状态, 较以往模型相比, 能够更好的预测已有的实验结果; 其次研究了微纳结构尺寸对稳定润湿状态和亚稳态到稳定态转型过程的影响; 最后提出了微纳复合结构表面设计原则, 即确定“超疏水稳定区”尺寸范围, 为超疏水表面的制备提供理论依据.

关键词: 微纳复合结构表面, 润湿状态, 能量势垒, 超疏水稳定性

PACS: 68.08.Bc, 68.35.Md, 68.35.Rh

DOI: 10.7498/aps.64.176801

1 引言

自然界中很多超疏水表面都具有多级微纳复合结构, 这些表面具有很多特殊性质, 例如荷叶表面具有自清洁的性能^[1,2](高接触角和低滞后性), 玫瑰花叶表面具有吸收水分的功能^[3](高接触角和高滞后性), 壁虎脚上的分形结构具有很强的黏附性^[4,5](高接触角和高滞后性)等; 这些独特性质已经引起了人们的广泛关注, 大量人工仿生多级微纳结构的研究开始兴起. Yang小组^[6]通过湿法刻蚀和表面改性的方法, 在铝片表面制备出仿荷叶微纳复合结构, 该表面具有很好的自清洁效果. Bhushan等^[7]通过模板法和自主装法得到微纳复合结构表面, 该表面与玫瑰花叶一样具有高接触角和高滞后性.

液滴在固体表面的润湿行为依赖于表面粗糙度和化学组分. 在理想光滑表面的本征接触角 θ_0

可以用 Young 方程^[8]描述:

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}},$$

这里 γ_{SV} , γ_{SL} 和 γ_{LV} 分别表示固-气界面, 固-液界面和液-气界面的界面张力.

液滴在一级微结构表面(仅有微米结构或仅有纳米结构)存在两种润湿状态, 一种是描述液滴完全浸入微结构时的状态, 即 Wenzel 状态^[9], Wenzel 状态的表观接触角 θ_W 可以用如下方程表示:

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_0,$$

这里 r 是粗糙度因子, 表示实际的润湿面积与其投影面积的比值.

另外一种描述液滴置于微结构顶端, 没有浸入的状态, 即 Cassie-Baxter(CB)状态^[10], CB 状态的表观接触角 θ_{CB} 表示如下:

$$\cos \theta_{CB} = f \cos \theta_0 + f - 1,$$

* 国家自然科学基金(批准号: 11372280, 51205355, 51275447)和浙江省教育厅项目(批准号: Y201432142)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wuhuaping@gmail.com

这里 f 为固液面积分数, 表示液滴与基底接触面中固液接触面积占总接触面积的百分数.

最近的研究结果表明, 早期的 Wenzel 和 CB 模型并不能完全解释多级微纳复合结构表面润湿状态的复杂性 [5,6,11,12]. Gong 等 [13] 和 Yu 等 [14] 研究表明, 微纳结构均处于 CB 状态的表面具有高的接触角和低的滞后性; Shirtcliffe 等 [15] 通过实验得出微米结构处于 Wenzel 状态, 纳米结构处于 CB 状态能够增强超疏水性; Gao 等 [16] 的实验结果则表明纳米结构处于 Wenzel 状态, 微米结构处于 CB 状态也能够增强超疏水性. 此外, 一些理论研究也被用来预测微纳复合结构表面润湿状态. Patankar [17] 用传统的 Wenzel 和 CB 模型分析得出纳米结构能增强超疏水性, 但忽视了微米结构的影响; Jeong 等 [18] 用热力学模型预测了液滴浸润或不浸润纳米结构时的两种状态; Sajadinia 等 [19] 和 Cha 等 [20] 对 Jeong 等 [18] 的模型进行了补充, 认为液滴在微纳复合结构表面存在四种稳定润湿状态, 并给出了相应的表观接触角预测方程, 但没有考虑微米结构侧壁的纳米结构对润湿性能的影响. Jiang 等 [21] 则认为在微结构表面有五种状态, 分别是 Wenzel 状态, CB 状态, 荷叶状态, 壁虎状态和 CB 到 Wenzel 转型过程中的过渡态; Bhushan 等 [7] 和 Nosonovsky 等 [22] 认为在微纳复合结构表面, 总共存在着九种润湿状态, 但没有分析每种状态存在的条件, 也没有给出相应的接触角预测方程; Bormashenko 等 [23] 则认为由于分离压力的影响, 使得液滴会首先浸润纳米结构, 实际只存在着六种润湿状态. 可见, 已有的研究都是针对某一种或几种润湿状态进行特定的分析, 对微纳复合结构表面有几种润湿状态存在争议.

实验上已经证明 [24], 液滴放置在粗糙的微结构表面, 并不一定处于热力学能量全局最小状态, 由于能量势垒的存在, 使得液滴可能处于局部能量最小状态 [25], 即亚稳态. 在一级微结构表面, 亚稳态到稳态的转型已经被很好的研究 [26-28]. 对于微纳复合结构表面的润湿转型, Yüce 等 [29] 和 Liu 等 [30] 的实验结果表明, 纳米结构能够延缓微米结构被浸润, Nosonovsky 等 [31] 和 Xue 等 [32] 从力学的角度给出了解释, 他们认为纳米结构在增大本征接触角的同时能够提供更大的毛细力去抵抗液滴对微米结构的浸润; Whyman 等 [33] 从热力学能量势垒的角度认为, 在纳米结构处于 Wenzel 状态, 微

米结构被润湿的转型过程中, 纳米结构能够提供更大的粗糙度, 从而提高液滴浸润微米结构的能量势垒; 然而, 他们仅分析了这一种转型过程, 对其他的转型过程 (例如纳米结构处于 CB 状态, 微米结构被润湿的转型) 并没有从热力学上给出分析. Sajadinia 等 [19] 和 Jeong 等 [34] 的实验结果表明, 微米结构的存在增大了液滴润湿纳米结构的可能性, 但缺乏理论上的解释. 综上, 对液滴在微纳复合结构表面的转型过程在热力学上缺乏更为全面的分析.

基于前面的分析, 本文通过热力学方法探讨了微纳复合结构表面存在的润湿状态, 根据最小自由能原理, 分析每种状态存在的条件, 推导出相应的能量表达式与表观接触角方程, 为了验证模型的正确性, 与已有的实验数据及理论进行对比. 此外, 进一步分析微纳结构对稳定润湿状态、亚稳态到稳定态的转型过程及能量势垒影响, 最后提出增强微纳复合结构表面超疏水稳定性的设计原则.

2 热力学模型的建立

采用 Young 方程、Wenzel 方程和 CB 方程推导中的一般假设 [8-10]:

- (i) 液滴保持球冠状, 液滴与基底接触线是一个圆;
- (ii) 液滴的特征尺寸 (在毫米级) 远远大于微结构的尺寸;
- (iii) 浸入到微结构里面的液体体积相对于整个液滴体积忽略不计;
- (iv) 重力和线张力的影响忽略不计.

以方柱状微结构为例, 整个系统由体积为 V 的液滴和总面积为 S_{total} 的粗糙表面组成; 各级微结构几何参数定义如图 1 (a). $a_1(a_2)$, $b_1(b_2)$ 和 $h_1(h_2)$ 分别为微米结构 (纳米结构) 的边长、间距和高度.

面积分数 f 能够表示为

$$\text{微米结构: } f_1 = \frac{a_1^2}{(a_1 + b_1)^2}, \quad (1a)$$

$$\text{纳米结构: } f_2 = \frac{a_2^2}{(a_2 + b_2)^2}. \quad (1b)$$

粗糙度因子 r 能够表示为

$$\text{微米结构: } r_1 = 1 + \frac{4a_1h_1}{(a_1 + b_1)^2}, \quad (1c)$$

$$\text{纳米结构: } r_2 = 1 + \frac{4a_2h_2}{(a_2 + b_2)^2}. \quad (1d)$$

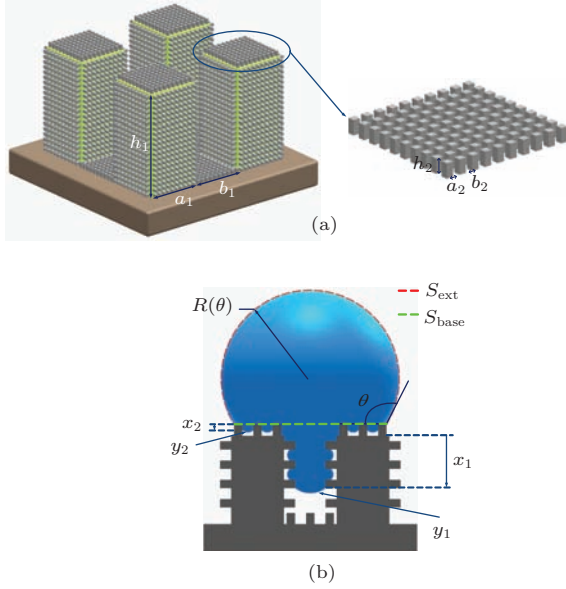


图1 (网刊彩色) (a) 柱状微纳复合结构三维示意图; (b) 一般润湿状态示意图

Fig. 1. (color online) (a) 3D schematic diagram of composite pillars with micro/nanoscale hierarchical roughness; (b) schematic diagram of usual wetting state of a composite drop on the pillar surfaces with micro/nanoscale hierarchical roughness.

同时, 令 S_{ext} 为球冠液滴的外表面积, S_{base} 为液滴与基底的接触面积, $R(\theta)$ 为液滴半径, 如图 1 (b) 所示; 由几何关系可知 $S_{\text{ext}} = 2\pi R(\theta)^2(1 - \cos \theta)$, $S_{\text{base}} = \pi R(\theta)^2 \sin^2 \theta$. 液滴半径 $R(\theta)$ 和表观接触角 θ 的关系为

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

令 $x_1(x_2)$ 为液滴浸入到微米结构 (纳米结构) 里面的高度, $y_1(y_2)$ 为对应弯液面面积与其投影面积的比值, 且认为纳米结构尺度远小于微米结构.

对于如上所述的系统, 其自由能包括界面自由能, 势能和线张力的能量, 这里假定重力和线张力的影响忽略不计^[32,35], 取系统总的自由能 G 为

$$G = \gamma_{\text{LV}} S_{\text{LV}} + \gamma_{\text{SL}} S_{\text{SL}} + \gamma_{\text{SV}} S_{\text{SV}}, \quad (3)$$

其中 S_{LV} , S_{SL} 和 S_{SV} 分别为液-气界面, 固-液界面, 固-气界面的面积.

2.1 微纳复合结构表面润湿状态分析

如图 1 (b) 所示, 当 x_1 和 x_2 取值范围不同时, 液滴在微纳复合结构表面会处于不同的润湿状态.

2.1.1 微纳米结构均处于复合润湿状态 ($0 < x_1 < h_1, 0 < x_2 < h_2$)

当微纳米结构均处于复合润湿状态时, 系统总自由能 G_{comp} 为

$$\begin{aligned} G_{\text{comp}} &= \gamma_{\text{LV}} \left[S_{\text{ext}} + (1 - f_1)y_1 S_{\text{base}} \right. \\ &\quad \left. + f_1(1 - f_2) \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) y_2 S_{\text{base}} \right] \\ &\quad + \gamma_{\text{SL}} f_1 f_2 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) \left(1 + \frac{4x_2}{a_2} \right) S_{\text{base}} \\ &\quad + \gamma_{\text{SV}} \left[\left(1 - f_1 + \frac{4(h_1 - x_1)}{a_1} f_1 \right) r_2 S_{\text{base}} \right. \\ &\quad \left. + f_1 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) \left(1 - f_2 + \frac{4(h_2 - x_2)}{a_2} \right) S_{\text{base}} \right. \\ &\quad \left. + r_1 r_2 (S_{\text{total}} - S_{\text{base}}) \right] = \gamma_{\text{LV}} S_{\text{ext}} \\ &\quad + C_{\text{comp}} \gamma_{\text{LV}} S_{\text{base}} + \gamma_{\text{SV}} S_{\text{total}} r_1 r_2, \quad (4) \end{aligned}$$

其中,

$$\begin{aligned} C_{\text{comp}} &= - \left[f_1 f_2 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) \left(1 + \frac{4x_2}{a_2} \right) \cos \theta_0 \right. \\ &\quad \left. + f_1(f_2 - 1) \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) y_2 + (f_1 - 1)y_1 \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

2.1.2 纳米结构处于复合润湿状态, 微米结构处于完全润湿状态 ($0 < x_2 < h_2, x_1 = h_1$)

当纳米结构处于复合润湿状态, 微米结构处于完全润湿状态时, 系统总自由能 G_{comp1} 为

$$\begin{aligned} G_{\text{comp1}} &= \gamma_{\text{LV}} [S_{\text{ext}} + r_1(1 - f_2)y_2 S_{\text{base}}] \\ &\quad + \gamma_{\text{SL}} r_1 \left(f_2 \left(1 + \frac{4x_2}{a_2} \right) \right) S_{\text{base}} \\ &\quad + \gamma_{\text{SV}} \left[r_1 r_2 (S_{\text{total}} - S_{\text{base}}) \right. \\ &\quad \left. + r_1(1 - f_2) S_{\text{base}} + r_1 f_2 \frac{4(h_2 - x_2)}{a_2} S_{\text{base}} \right] \\ &= \gamma_{\text{LV}} S_{\text{ext}} + C_{\text{comp1}} \gamma_{\text{LV}} S_{\text{base}} + \gamma_{\text{SV}} S_{\text{total}} r_1 r_2, \quad (6) \end{aligned}$$

其中,

$$C_{\text{comp1}} = - \left[r_1 f_2 \left(1 + \frac{4x_2}{a_2} \right) \cos \theta_0 + r_1(f_2 - 1)y_2 \right]. \quad (7)$$

2.1.3 微米结构处于复合润湿状态, 纳米结构处于完全润湿状态 ($0 < x_1 < h_1$, $x_2 = h_2$)

当微米结构处于复合润湿状态, 纳米结构处于完全润湿状态时, 系统总自由能 $G_{\text{comp}2}$ 为

$$\begin{aligned} G_{\text{comp}2} &= \gamma_{\text{LV}} [S_{\text{ext}} + (1 - f_1)y_1 S_{\text{base}}] \\ &+ \gamma_{\text{SL}} r_2 \left(f_1 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) \right) S_{\text{base}} \\ &+ \gamma_{\text{SV}} \left[r_1 r_2 (S_{\text{total}} - S_{\text{base}}) \right. \\ &\left. + r_2 (1 - f_1) S_{\text{base}} + r_2 f_1 \frac{4(h_1 - x_1)}{a_1} S_{\text{base}} \right] \\ &= \gamma_{\text{LV}} S_{\text{ext}} + C_{\text{comp}2} \gamma_{\text{LV}} S_{\text{base}} + \gamma_{\text{SV}} S_{\text{total}} r_1 r_2, \end{aligned} \quad (8)$$

其中,

$$C_{\text{comp}2} = - \left[r_2 f_1 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) \cos \theta_0 + (f_1 - 1) y_1 \right]. \quad (9)$$

2.1.4 微纳结构均处于完全湿润状态 ($x_1 = h_1$, $x_2 = h_2$)

当液滴完全浸润微米和纳米结构时, 如图 2(d), 这里称为 W-W 状态, 此状态下自由能 $G_{\text{W-W}}$ 为

$$\begin{aligned} G_{\text{W-W}} &= \gamma_{\text{LV}} S_{\text{ext}} + \gamma_{\text{SL}} r_1 r_2 S_{\text{base}} \\ &+ \gamma_{\text{SV}} r_1 r_2 (S_{\text{total}} - S_{\text{base}}) \\ &= \gamma_{\text{LV}} S_{\text{ext}} + C_{\text{W-W}} \gamma_{\text{LV}} S_{\text{base}} \\ &+ \gamma_{\text{SV}} S_{\text{total}} r_1 r_2, \end{aligned} \quad (10)$$

其中,

$$C_{\text{W-W}} = -r_1 r_2 \cos \theta_0. \quad (11)$$

从能量表达式 (4), (6), (8), (10) 中能得出更一般的自由能 G 的表达式:

$$\begin{aligned} G(\theta, x, y) &= \pi \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{2/3} \\ &\times \frac{[2\gamma_{\text{LV}}(1 - \cos \theta) + C(x_1, y_1, x_2, y_2)\gamma_{\text{LV}} \sin^2 \theta]}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{2/3}} \\ &+ \gamma_{\text{SV}} S_{\text{total}} r_1 r_2. \end{aligned} \quad (12)$$

对于上述的四种润湿状态, 上式中的 $C(x_1, y_1, x_2, y_2)$ 分别对应的是 C_{comp} , $C_{\text{comp}1}$, $C_{\text{comp}2}$ 和 $C_{\text{W-W}}$. $\cos \theta$ 的取值范围为 $[-1, 1]$.

从 (12) 式中可得一般的无量化自由能表达式 G^* 为

$$\begin{aligned} G^* &= \frac{G - \gamma_{\text{SV}} S_{\text{total}} r_1 r_2}{\gamma_{\text{LV}} \pi^{1/3} (3V)^{2/3}} \\ &= \frac{2(1 - \cos \theta) + C(x_1, y_1, x_2, y_2) \sin^2 \theta}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{2/3}}, \end{aligned} \quad (13)$$

令 $\cos \theta = X$, G^* 对 X 求导:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^*}{\partial X}(X, x, y) &= \frac{[X + C(x_1, y_1, x_2, y_2)](X + 1)^2}{[(X - 1)^2(X + 2)]^{5/3}} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

可解出 $X = -C(x_1, y_1, x_2, y_2)$ 或 $X = -1$. $X = -1$ 时表明液滴接触角为 180° , 描述的是液滴没有接触基底的情况, 这与模型不符.

所以, 当微纳结构均处于复合润湿状态时 ($0 < x_1 < h_1$, $0 < x_2 < h_2$), 能量最小在 $\cos \theta_{\text{comp}} = -C_{\text{comp}}$ 时取得. 此状态下的表观接触角 θ_{comp} 方程为

$$\begin{aligned} \cos \theta_{\text{comp}} &= f_1 f_2 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) \left(1 + \frac{4x_2}{a_2} \right) \cos \theta_0 \\ &+ f_1 (f_2 - 1) \left(1 + \frac{4x_1}{a_1} \right) y_2 + (f_1 - 1) y_1. \end{aligned} \quad (15)$$

从上式可以发现, 无论增加 x_1 , x_2 , y_1 或 y_2 中的哪个参数, 复合状态表观接触角 θ_{comp} 都会增大. 由 (13) 式可知, θ_{comp} 的增大会使自由能增大. 因此, 当 $x_1 = x_2 = 0$, $y_1 = y_2 = 1$ 时复合状态能量最小, 此时, 微纳结构均不被浸入, 如图 2(a), 这里将这种状态命名为 CB-CB 状态, 则该状态下的表观接触角 $\theta_{\text{CB-CB}}$ 方程为

$$\cos \theta_{\text{CB-CB}} = f_1 f_2 \cos \theta_0 + f_1 f_2 - 1. \quad (16)$$

在 CB-CB 状态下, 液滴局部浸入微纳结构里面在热力学上是不可能的, 除非有外部的压力作用于液滴上, 例如机械振动和冲击 [36], 液滴蒸发等 [37] 行为.

当纳米结构处于复合润湿状态, 微米结构处于完全润湿状态时 ($0 < x_2 < h_2$, $x_1 = h_1$), 能量最小在 $\cos \theta_{\text{comp}1} = -C_{\text{comp}1}$ 时取得. 此状态下的表观接触角 $\theta_{\text{comp}1}$ 方程为

$$\begin{aligned} \cos \theta_{\text{comp}1} &= r_1 f_2 \left(1 + \frac{4x_2}{a_2} \right) \cos \theta_0 + r_1 (f_2 - 1) y_2. \end{aligned} \quad (17)$$

相同于上面的分析, 当 $x_2 = 0$, $y_2 = 1$ 时该状态能量最小, 此时, 纳米结构不被浸入, 如图 2(b),

将这种状态命名为CB-W状态, 则CB-W状态下的表观接触角 θ_{CB-W} 方程为

$$\cos \theta_{CB-W} = r_1 [f_2 \cos \theta_0 + (f_2 - 1)]. \quad (18)$$

当微米结构处于复合润湿状态, 纳米结构处于完全润湿状态时($0 < x_1 < h_1, x_2 = h_2$)能量最小在 $\cos \theta_{comp2} = -C_{comp2}$ 时取得. 此状态下的表观接触角 θ_{comp2} 方程为

$$\cos \theta_{comp2} = r_2 f_1 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1}\right) \cos \theta_0 + (f_1 - 1)y_1. \quad (19)$$

该复合状态在 $x_1 = 0, y_1 = 1$ 时能量最小, 此时, 微米结构不被浸入, 如图2(c), 将这种状态命

名为W-CB状态, 则W-CB状态下的表观接触角 θ_{W-CB} 方程为

$$\cos \theta_{W-CB} = r_2 f_1 \cos \theta_0 + f_1 - 1. \quad (20)$$

当微纳结构均处于完全湿润状态时($x_1 = h_1, x_2 = h_2$), 能量最小在 $\cos \theta_{W-W} = -C_{W-W}$ 取得, 则W-W状态下的表观接触角 θ_{W-W} 方程为

$$\cos \theta_{W-W} = r_1 r_2 \cos \theta_0. \quad (21)$$

从以上分析中可以得出, 液滴在微纳复合结构表面存在四种稳定润湿状态, 分别为CB-CB状态, CB-W状态, W-CB状态和W-W状态, 如图2(a), (b), (c), (d).

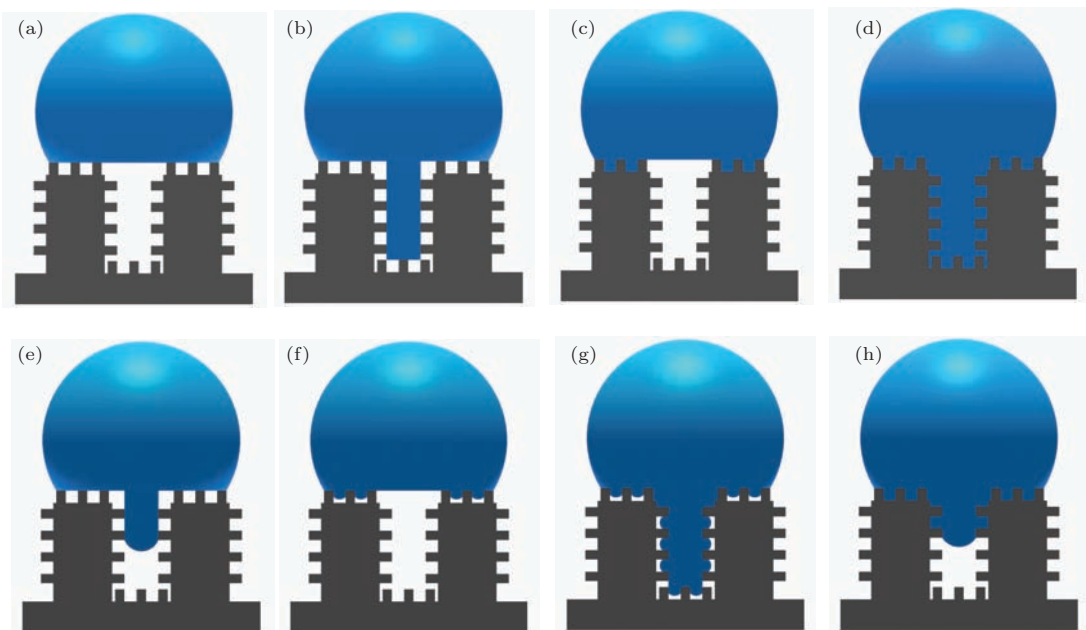


图2 (网刊彩色) 液滴在微纳复合结构表面润湿状态 (a) CB-CB 状态; (b) CB-W 状态; (c) W-CB 状态; (d) W-W 状态; (e) CB-CB 状态向 CB-W 状态转型; (f) CB-CB 状态向 W-CB 状态转型; (g) CB-W 状态向 W-W 状态转型; (h) W-CB 状态向 W-W 状态转型

Fig. 2. (color online) Wetting states of a drop on pillar surfaces with micro/nanoscale hierarchical roughness: (a) CB-CB state; (b) CB-W state; (c) W-CB state; (d) W-W state; (e) transition from CB-CB state into CB-W one; (f) transition from CB-CB state into W-CB one; (g) transition from CB-W state into W-W one; (h) transition from W-CB state into W-W one.

2.2 亚稳态向稳定态转型过程中的过渡态

由前面分析可知, 液滴在微纳复合结构表面存在四种稳定润湿状态, 而从亚稳态到稳态的转型总共有五种. 分别为CB-CB状态向CB-W状态转型, CB-CB状态向W-CB状态转型, CB-W状态向W-W状态转型, W-CB状态向W-W状态转型, 和CB-CB状态向W-W状态转型. 在这五种转型过程中会出现五种过渡态, 如图2(e), (f), (g), (h)和

图1(b).

CB-CB状态向CB-W状态转型过程中, 会出现如图2(e)所示的过渡态. 在(4)式中令 $x_2 = 0 (0 < x_1 < h_1)$, 可得其自由能表达式 $G_{CB-CB \rightarrow CB-W}$, 类似于(13)式, 能将 $G_{CB-CB \rightarrow CB-W}$ 无量纲化为 $G_{CB-CB \rightarrow CB-W}^*$. 在(15)式中令 $x_2 = 0 (0 < x_1 < h_1)$, 得到此过渡态的表观接触角 $\theta_{CB-CB \rightarrow CB-W}$ 方程

$$\begin{aligned} & \cos \theta_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{CB-W}} \\ &= f_1 f_2 \left(1 + \frac{4x_1}{a_1}\right) \cos \theta_0 + f_1 (f_2 - 1) \left(1 + \frac{4x_1}{a_1}\right) \\ & \quad + (f_1 - 1) y_1 \quad . \quad (22) \end{aligned}$$

CB-CB 状态向 W-CB 状态转型过程中, 会出现如图 2(f) 所示的过渡态. 在 (4) 式中令 $x_1 = 0 (0 < x_2 < h_2)$, 可得其自由能表达式 $G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-CB}}$, 同样地, 可得无量纲化的自由能 $G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-CB}}^*$. 在 (15) 式中令 $x_1 = 0 (0 < x_2 < h_2)$, 得到此过渡态的表观接触角 $\theta_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-CB}}$ 方程

$$\begin{aligned} & \cos \theta_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-CB}} \\ &= f_1 f_2 \left(1 + \frac{4x_2}{a_2}\right) \cos \theta_0 + f_1 (f_2 - 1) y_2 \\ & \quad + (f_1 - 1). \quad (23) \end{aligned}$$

在 CB-W 状态向 W-W 状态转型过程中, 会出现如图 2(g) 所示的过渡态, 即 2.1.2 中描述的复合状态 ($0 < x_2 < h_2, x_1 = h_1$). 其自由能 $G_{\text{CB-W} \rightarrow \text{W-W}}$ 和表观接触角 $\theta_{\text{CB-W} \rightarrow \text{W-W}}$ 方程为 (6) 式和 (17) 式. 类似于 (13) 式, $G_{\text{CB-W} \rightarrow \text{W-W}}$ 可无量纲化为 $G_{\text{CB-W} \rightarrow \text{W-W}}^*$.

在 W-CB 状态向 W-W 状态转型过程中, 会出现如图 2(h) 所示的过渡态, 即 2.1.3 中描述的复合状态 ($0 < x_1 < h_1, x_2 = h_2$). 其自由能 $G_{\text{W-CB} \rightarrow \text{W-W}}$ 和表观接触角 $\theta_{\text{W-CB} \rightarrow \text{W-W}}$ 方程为 (8) 式和 (19) 式. $G_{\text{W-CB} \rightarrow \text{W-W}}$ 可无量纲化为 $G_{\text{W-CB} \rightarrow \text{W-W}}^*$.

在 CB-CB 状态向 W-W 状态转型过程中, 会出现如图 1(b) 所示的过渡态, 即 2.1.1 中描述的复合状态 ($0 < x_1 < h_1, 0 < x_2 < h_2$). 其自由能 $G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-W}}$ 和表观接触角 $\theta_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-W}}$ 方程为 (4) 式和 (15) 式. $G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-W}}$ 可无量纲化为 $G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-W}}^*$.

如上所述, 在微纳复合结构表面存在五种过渡态, 当 CB-CB 状态向 CB-W 状态转型时, 无量纲化能量势垒 $\Delta G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{CB-W}}^*$ 为该过渡态下无量纲化自由能 $G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{CB-W}}^*$ 在 $x_1 = h_1 (x_2 = 0)$ 时与 $x_1 = 0 (x_2 = 0)$ 时的差值. 类似地, 可得出 CB-CB 状态向 W-CB 状态转型的无量纲化能量势垒 $\Delta G_{\text{CB-CB} \rightarrow \text{W-CB}}^*$, CB-W 状态向 W-W 状态转型的无量纲化能量势垒 $\Delta G_{\text{CB-W} \rightarrow \text{W-W}}^*$, W-CB 状态向 W-W 状态转型的无量纲化能量势垒

$\Delta G_{\text{W-CB} \rightarrow \text{W-W}}^*$. 从 CB-CB 状态向 W-W 状态转型的能量势垒为两级能量势垒之和.

综上所述, 本文将微纳复合结构表面的润湿状态分为四个稳定态, 分别为 CB-CB 状态, CB-W 状态, W-CB 状态和 W-W 状态, 如图 2(a), (b), (c), (d); 和转型中出现的五个过渡态, 如图 2(e), (f), (g), (h) 和图 1(b); 并从热力学角度推导出了每种状态的表现接触角方程及相邻状态间转型的能量势垒.

3 结果和讨论

根据前面建立的热力学模型可详细分析微纳结构尺寸对液滴稳定润湿状态和亚稳态到稳定态转型过程的影响. 微结构高度对润湿性能的影响已被深入研究^[38,39], 因此这里主要分析微纳结构间距变化对润湿性能的影响.

3.1 微纳结构尺寸对稳定润湿状态的影响

3.1.1 纳米结构间距对润湿状态的影响

假定微米结构的尺寸参数为 $a_1 = b_1 = 4h_1, h_2/a_2 = 1$, 本征接触角 $\theta_0 = 120^\circ$, 与聚四氟乙烯表面的本征接触角 119° ^[40] 基本相同. 根据 (13) 式, 基于最小自由能原理, 在纳米结构的相对间距变化过程中, 稳定润湿状态可分为四个区域, 如图 3(a) 所示. 当纳米结构相对间距很小时 ($0 < b_2/a_2 < 0.41$), 液滴处于 CB-W 状态, 在热力学上液滴更加倾向于浸润微米结构; 继续增大纳米结构相对间距 ($0.41 < b_2/a_2 < 1.24$), 液滴处于 CB-CB 状态, 此状态下微米和纳米结构都不会被浸润; 当相对间距在 $1.24 < b_2/a_2 < 1.82$ 范围时, 液滴处于 W-CB 状态, 液滴倾向于浸润纳米结构; 当 $b_2/a_2 > 1.82$ 时, 液滴处于 W-W 状态, 基底被完全浸润. 在纳米结构相对间距增大的过程中, 纳米结构的润湿状态从 CB 状态变化到 Wenzel 状态, 微米结构的润湿状态先从 Wenzel 状态变化到 CB 状态, 最后又转化为 Wenzel 状态. Jeong 等^[18] 仅考虑了液滴能否浸润微米结构顶部的纳米结构, 而忽略了在增大纳米结构的间距时, 液滴对微米结构润湿性的影响. 因此模型中只出现了两种状态, 即本文提出的 CB-CB 和 W-CB 状态, 考虑并不全面.

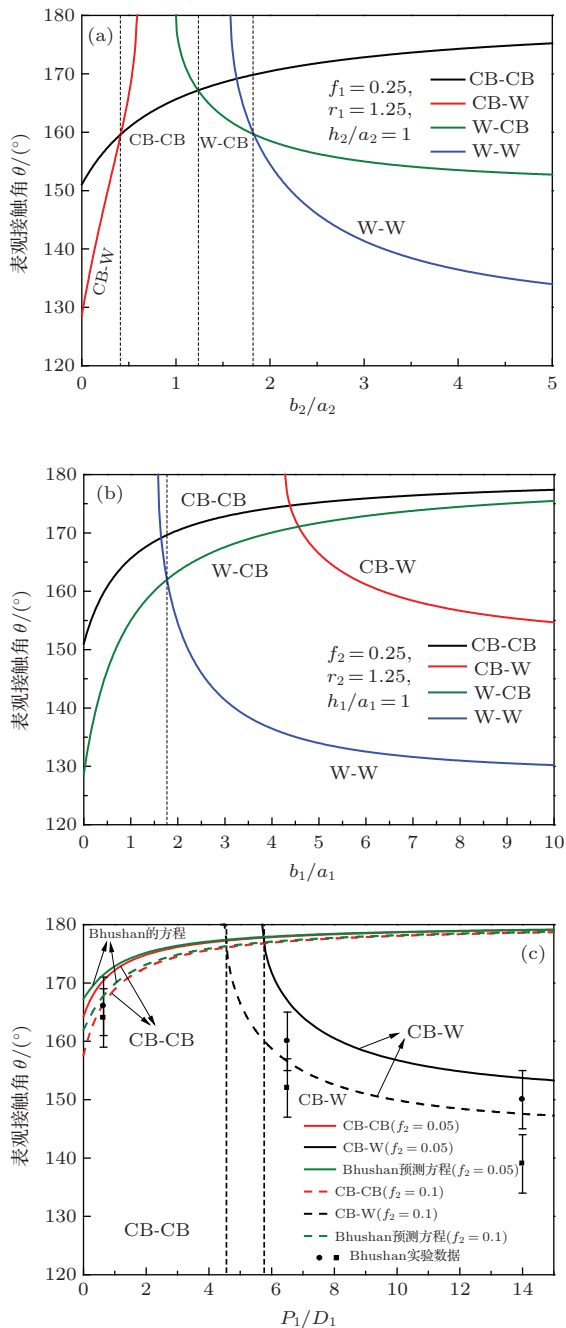


图3 (网刊彩色) (a) 表现接触角随着纳米结构相对间距的变化; (b) 表现接触角随微米结构相对间距的变化; (c) 圆柱状微米结构相对间距对表现接触角的影响

Fig. 3. (color online) (a) Apparent contact angle as a function of relative pitch of nanoscale structure; (b) apparent contact angle of as a function of relative pitch of microscale structure; (c) apparent contact angle as a function of relative pitch of cylindrical microscale structure.

3.1.2 微米结构间距对表现接触角的影响

保持纳米结构不变, 微米结构尺寸变化也会导致不同的润湿状态. 假定纳米结构尺寸参数为 $a_2 = b_2 = 4h_2$, $h_1/a_1 = 1$, 本征接触角

$\theta_0 = 120^\circ$. 如图3(b)所示, 通过调控微米结构的相对间距 b_1/a_1 , 热力学上可将润湿状态分为两个区域, 即当 $b_1/a_1 < 1.77$ 时, 系统处于 W-CB 状态; 当 $b_1/a_1 > 1.77$ 时, 系统处于 W-W 状态. 不论微米结构相对间距多大, 系统的全局能量最小都只会出现在 W-CB 和 W-W 状态之间, 即液滴处于稳定态时, 纳米结构总会被浸润.

为了验证模型的正确性, 将本文的表现接触角方程与 Bhushan 等^[3]的预测方程和实验数据进行对比. Bhushan 等^[3]研究了在纳米级结构不变的情况下, 增大圆柱状微米结构的间距对液滴润湿性能的影响. 随着微米结构间距的增大, 会发生 CB-CB 到 CB-W 状态的转型. 圆柱状微米结构的面积分数 $f_1 = \pi D_1^2 / (4P_1^2)$, D_1 为圆柱结构的直径, P_1 为相邻圆柱的中心距. Bhushan 的预测方程为 $\cos \theta = R_f \cos \theta_0 - f_{LA}(R_f \cos \theta_0 + 1)$, R_f 为纳米和微米结构的粗糙度因子之和, f_{LA} 为液气界面的面积分数; 将本文的表现接触角预测方程即 CB-CB 状态的(16)式、CB-W 状态的(18)式和 Bhushan 等的预测方程和实验数据进行对比, 如图3(c)所示. Bhushan 的方程仅能预测 CB-CB 状态下液滴的表现接触角, 液滴发生转型后则失效, 而本文得到的表现接触角预测方程在 CB-CB 状态下相比于 Bhushan 等的结果与实验数据更为符合; 发生转型后, 在 CB-W 状态下也与实验数据相符合. 实际上, 本文从方形微纳结构中得出的状态方程对于其他形状的微纳结构也是普遍适用的.

3.2 微纳结构尺寸对亚稳态转型过程及能量势垒的影响

研究从亚稳态到稳态的转型过程, 需要分析可能存在的亚稳态及转型的能量势垒. 由(13)式可得到各状态下自由能与表现接触角的关系. 从图3(a)可知, b_2/a_2 取不同值时可以得到不同的润湿状态. 图4(a), (b), (c), (d) 为纳米结构相对间距 b_2/a_2 分别取 0.3, 1, 1.5, 3 时, 无量纲化自由能随表现接触角的变化. 图4(e), (f), (g), (h) 给出了无量纲化自由能在不同 b_2/a_2 时随相对浸润高度 ξ_1 和 ξ_2 的变化. 其中 ξ_1 为液滴浸润微米结构的相对高度 ($\xi_1 = x_1/h_1$), ξ_2 为液滴浸润纳米结构的相对高度 ($\xi_2 = x_2/h_2$).

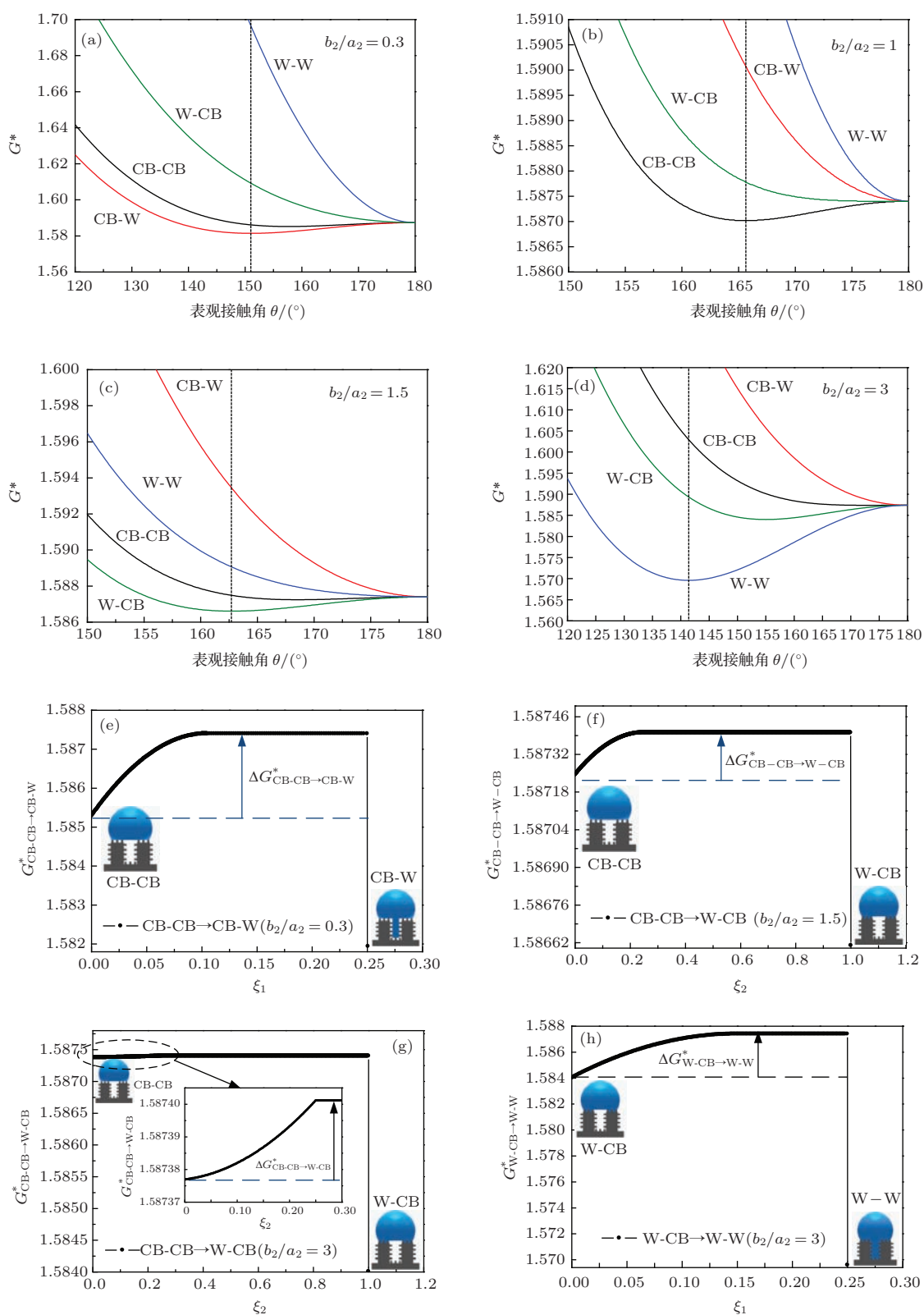


图4 (网刊彩色) 无量纲化自由能随表观接触角的变化 (a) $b_2/a_2 = 0.3$; (b) $b_2/a_2 = 1$; (c) $b_2/a_2 = 1.5$; (d) $b_2/a_2 = 3$; 转型过程中无量纲化自由能随相对浸入高度的变化: (e) CB-CB 状态转型到 CB-W 状态; (f) CB-CB 状态转型到 W-CB 状态; (g) 和 (h) CB-CB 状态转型到 W-W 状态, (g) 中内插图能为能量的局部放大图

Fig. 4. (color online) Non-dimensional energy as a function of apparent contact angle: (a) $b_2/a_2 = 0.3$; (b) $b_2/a_2 = 1$; (c) $b_2/a_2 = 1.5$; (d) $b_2/a_2 = 3$; non-dimensional energy of wetting transition as a function of relative protrusion depth: (e) CB-CB state transition into CB-W state; (f) CB-CB state transition into W-CB state; (g) and (h) CB-CB state transition into W-W state, the inset in (g) is the partial enlarged view of free energy.

由图 4(a)可知, 当 $b_2/a_2 = 0.3$ 时, 系统自由能存在一个局部最小(亚稳态)和全局最小(稳定态), 分别对应于 CB-CB 状态和 CB-W 状态, 对应的表观接触角为 157.8° 和 151° ; 液滴从亚稳态 CB-CB 状态转型到稳定态 CB-W 状态需要克服一定的能量势垒, 图 4(e) 给出了转型过程中系统的自由能随 ξ_1 的变化, 从图中可得出液滴浸润微米结构的无量纲化的能量势垒 $\Delta G_{CB-CB \rightarrow CB-W}^*$ 为 0.00212, 若取液滴体积为 $3 \mu\text{L}$, 则能量势垒为 0.977 nJ. 如施加在液滴上的能量超过这个能量势垒, 则可从 CB-CB 状态转型到 CB-W 状态; 但若提供的能量不足以克服能量势垒, 液滴则会处于如图 2(e) 所示的过渡态; 撤除外加能量, 液滴会弹回到亚稳态 CB-CB 状态, 这与 Li 等^[41] 从力学角度分析得出的结论是一致的.

如图 4(b)所示, 当 $b_2/a_2 = 1$ 时, 系统仅在 CB-CB 状态时具有能量最小值, 此时液滴会保持在微结构的顶部; 外部环境压力可能使液滴浸润微结构, 但是, 撤除外力后还会恢复 CB-CB 状态, 这也是荷叶表面在承受雨水冲击后仍具有超疏水性能的原因.

如图 4(c)所示, 当 $b_2/a_2 = 1.5$ 时, 系统自由能也存在一个局部最小和全局最小, 分别对应于 CB-CB 状态和 W-CB 状态, 对应的表观接触角为 168.5° 和 162.7° ; 液滴要完全浸润纳米结构, 需克服一定的能量势垒. 图 4(f) 显示了系统自由能随 ξ_2 的变化, 从中可计算出无量纲化能量势垒 $\Delta G_{CB-CB \rightarrow W-CB}^*$ 的大小为 0.00016, 此时能量势垒已经很弱.

如图 4(d)所示, 当 $b_2/a_2 = 3$ 时, 系统存在三个能量最小状态, 在 CB-CB 状态和 W-CB 状态下局部能量最小, 表观接触角分别为 172.8° 和 155° ; 全局能量最小出现在 W-W 状态下, 对应的表观接触角为 141.4° ; 液滴要完全浸润微米和纳米结构, 要克服两级能量势垒; 液滴会先浸润纳米结构, 然后浸润微米结构; 图 4(g) 和 (h) 分别显示了液滴先浸润纳米结构, 后浸润微米结构时自由能的变化, 此时的无量纲化能量势垒为两级能量势垒 $\Delta G_{CB-CB \rightarrow W-CB}^*$ 和 $\Delta G_{W-CB \rightarrow W-W}^*$ 之和, 总的无量纲化能量势垒为 0.00341.

为了更具体地分析微纳结构相互之间的影响, 图 5 给出了液滴浸润微米结构(纳米结构)的无量纲化能量势垒 $\Delta G_1^*(\Delta G_2^*)$ 随

纳米结构(微米结构)相对间距增大的变化趋势. $\Delta G_1^*(\Delta G_2^*)$ 包括两部分, 当 CB-CB 状态向 CB-W(W-CB) 状态转型时, $\Delta G_1^*(\Delta G_2^*)$ 为 $\Delta G_{CB-CB \rightarrow CB-W}^*(\Delta G_{CB-CB \rightarrow W-CB}^*)$; 当 W-CB(CB-W) 状态向 W-W 状态转型时, $\Delta G_1^*(\Delta G_2^*)$ 为 $\Delta G_{W-CB \rightarrow W-W}^*(\Delta G_{CB-W \rightarrow W-W}^*)$.

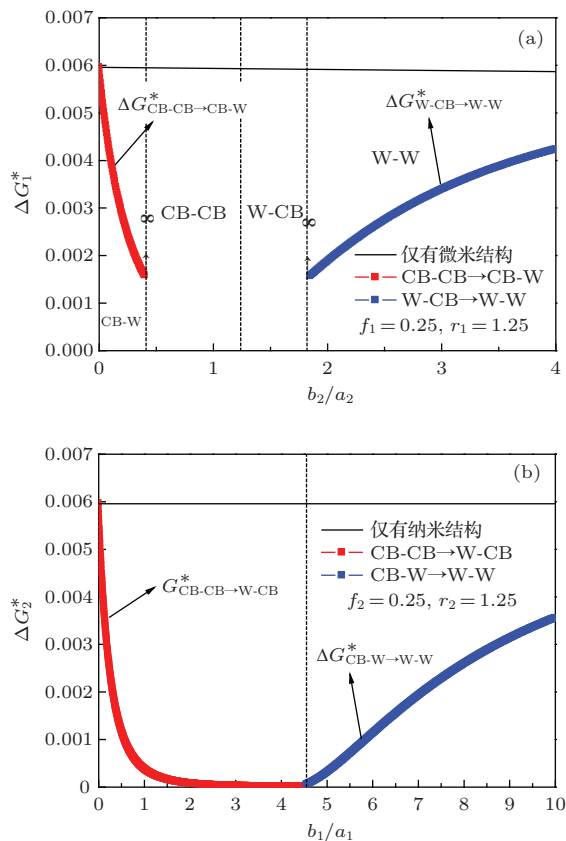


图 5 (网刊彩色) (a) 液滴浸润微米级结构的无量纲能量势垒; (b) 液滴浸润纳米结构的无量纲能量势垒

Fig. 5. (color online) (a) Non-dimensional energy barrier of immersed microscale structure as a function of relative pitch of nanoscale structure; (b) non-dimensional energy barrier of immersed nanoscale structure as a function of relative pitch of microscale structure.

从图 5(a) 可以得出, 在纳米结构相对间距很小 ($0 < b_2/a_2 < 0.41$) 时, 液滴会倾向于浸润微米结构, 且 ΔG_1^* 随着纳米结构相对间距的增大而减小; 在纳米结构相对间距很大 ($b_2/a_2 > 1.82$) 时, 液滴也会浸润微米结构, 但 ΔG_1^* 随着纳米结构相对间距的增大而增大; 当纳米结构相对间距处于中间区间 ($0.41 < b_2/a_2 < 1.82$) 时液滴则始终不会浸润微米结构. 更一般的, 根据方程 (16) 和 (18), (20) 和 (21) 可得出这个区间的一般取值范围:

$$\sqrt{\frac{(r_1 - f_1)(1 + \cos \theta_0)}{r_1 - 1}} - 1 < \frac{b_2}{a_2}$$

$$< \sqrt{\frac{4(h_2/a_2)(r_1 - f_1) \cos \theta_0}{f_1 - 1 - (r_1 - f_1) \cos \theta_0}} - 1. \quad (24)$$

从图 5 (b) 可以发现, 随着微米结构相对间距的增大, ΔG_2^* 呈现先减小后增大的过程, 但是整个过程中的能量势垒都小于仅有纳米结构时的能量势垒, 即微米结构的存在, 使得纳米结构更加容易被浸润, 这与 Jeong 等 [34] 从实验中得出的结果是一致的.

3.3 润湿相图

荷叶表面具有好的超疏水稳定性, 高表观接触角和低滞后性, 这样的表面具有好的自清洁性, 抗结冰性等. 本文中提出的 CB-CB 模型是一种类似于荷叶表面的模型, 合理的设计微纳结构尺寸, 使液滴尽可能处于 CB-CB 状态, 对增强超疏水稳定性具有重要意义. 图 6 给出了四种润湿状态的相图, 这里假定 $h_1/a_1 = h_2/a_2 = 0.25$. 如图所示, 四条清晰的边界线将润湿状态分为四个区域, 从图中能够非常直观地得出不同微纳结构相对间距时系统所处的热力学状态, 和此时对应的稳定态表观接触角. CB-CB 所处的区域如图所示, 这里将这个区域称为“超疏水稳定区”. 根据方程 (16) 和 (18), (16) 和 (20), 可得出这个区域一般取值范围为

$$0 < \frac{b_1}{a_1} < \sqrt{\frac{1 + 2\alpha + \alpha^2 - 4(h_1/a_1)(\alpha + \alpha^2)}{1 + \alpha}} - 1, \\ (\alpha = f_2 \cos \theta_0 + f_2 - 1), \\ 0 < b_2/a_2 < \sqrt{1 - \frac{4(h_2/a_2) \cos \theta_0}{(1 + \cos \theta_0)}} - 1. \quad (25)$$

根据上式可以合理设计微纳结构尺寸, 尽可能使其处于超疏水稳定区, 增强超疏水稳定性.

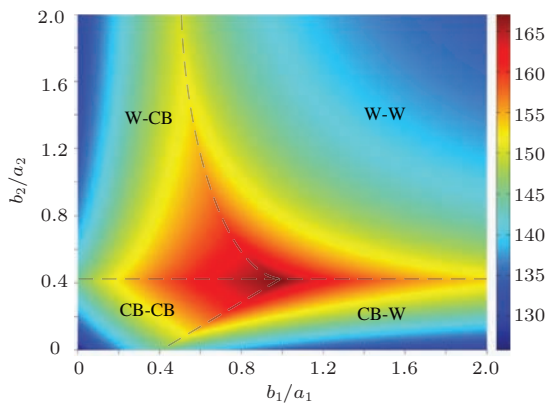


图 6 (网刊彩色) 润湿相图及对应的表观接触角
Fig. 6. (color online) Wetting phase diagram and corresponding apparent contact angle.

4 结 论

本文通过热力学模型研究了液滴在微纳复合结构表面的润湿性, 分析了液滴在微纳复合结构表面可能存在的所有润湿状态, 包括四种稳定状态和转型中出现的五种过渡态, 给出了相应的能量表达式及表观接触角方程; 基于最小能量原理, 确定液滴在微纳复合结构表面的稳定状态, 较以往模型相比, 能够更好的预测实验结果. 在分析亚稳态到稳态的转型过程中, 给出了纳米结构相对间距的合理区域, 在该区域中, 微米结构完全不被浸润; 而微米结构的存在则减弱了纳米结构被浸润的能量势垒, 从理论上解释了微米结构存在使得纳米结构更容易被浸润的实验现象. 最后通过分析稳定态的润湿相图, 提出超疏水表面的设计原则, 给出了润湿状态处于“超疏水稳定区”时微纳结构尺寸的取值范围, 对于人工设计超疏水表面具有一定的指导作用.

参考文献

- [1] Neinhuis C, Barthlott W 1997 *Ann. Bot.* **79** 667
- [2] Ensikat H J, Ditsche-Kuru P, Neinhuis C, Barthlott W 2011 *Beilstein J. Nanotechnol.* **2** 152
- [3] Bhushan B, Her E K 2010 *Langmuir* **26** 8207
- [4] Gao H, Wang X, Yao H, Gorb S, Arzt E 2005 *Mech. Mater.* **37** 275
- [5] Liu J L, Feng X Q, Xia R, Zhao H P 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5564
- [6] Yang Z, Wu Y Z, Ye Y F, Gong M G, Xu X L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126801
- [7] Bhushan B, Nosonovsky M 2010 *Phil. Trans. R. Soc. A* **368** 4713
- [8] Young T 1805 *Philos. Trans. R. Soc. London* **95** 65
- [9] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988
- [10] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [11] McHale G 2009 *Langmuir* **25** 7185
- [12] Xia F, Jiang L 2008 *Adv. Mater.* **20** 2842
- [13] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 56701
- [14] Yu J, Wang H J, Shao W J, Xu X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 16803
- [15] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, Chabrol G, Perry C C 2004 *Adv. Mater.* **16** 1929
- [16] Gao L, McCarthy T J 2006 *Langmuir* **22** 2966
- [17] Patankar N A 2004 *Langmuir* **20** 8209
- [18] Jeong H E, Lee S H, Kim J K, Suh K Y 2006 *Langmuir* **22** 1640
- [19] Sajadinia S H, Sharif F 2010 *J. Colloid Interface Sci.* **344** 575

- [20] Cha T G, Yi J W, Moon M W, Lee K R, Kim H Y 2010 *Langmuir* **26** 8319
- [21] Wang S T, Jiang L 2007 *Adv. Mater.* **19** 3423
- [22] Hejazi V, Nosonovsky M 2013 *Colloid. Polym. Sci.* **291** 329
- [23] Bormashenko E, Starov V 2013 *Colloid. Polym. Sci.* **291** 343
- [24] Boreyko J B, Baker C H, Poley C R, Chen C H 2011 *Langmuir* **27** 7502
- [25] Barbieri L, Wagner E, Hoffmann P 2007 *Langmuir* **23** 1723
- [26] Extrand C W 2004 *Langmuir* 205013
- [27] Zhao X W, Jiang P, Gao Y, Wang J X, Song L, Liu D F, Liu L F, Dou XY, Luo S D, Zhang Z X, Xiang Y J, Zhou W Y and Wang G 2005 *Chin. Phys.* **14** 1471
- [28] Wang B, Nian J Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 146801 (in Chinese) [王奔, 念敬妍 2013 物理学报 **62** 146801]
- [29] 2008 *Eur. Phys. J. B* **64** 493
- [30] Liu S S, Zhang C H, Zhang H B, Zhou J, He J G, Yin H Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 106801
- [31] Nosonovsky M, Bhushan B 2007 *Microelectron. Eng.* **84** 382
- [32] Xue Y H, Chu S G, Lv P Y, Duan H L 2012 *Langmuir* **28** 9440
- [33] Whyman G, Bormashenko B 2011 *Langmuir* **27** 8171
- [34] Jeong H E, Lee S H, Kim J K, Suh K Y 2006 *Langmuir* **22** 1640
- [35] Pompe T, Herminghaus S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1930
- [36] Guo J H, Dai S Q, Dai Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2601 (in Chinese) [郭加宏, 戴世强, 代钦 2010 物理学报 **59** 2601]
- [37] Chen X, Ma R, Li J, Hao C, Guo W, Luk B L, Li S C, Yao S, Wang Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 116101
- [38] Öner D, McCarthy T J 2000 *Langmuir* **16** 7777
- [39] Zheng Q S, Yu Y, Zhao Z H 2005 *Langmuir* **21** 12207
- [40] Yao C W, Garvin T P, Alvarado J L, Jacobi A M, Jones B G, Marsh C P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 111605
- [41] Li W, Amirfazli A 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **292** 195

Thermodynamic analysis of stable wetting states and wetting transition of micro/nanoscale structured surface*

Wu Bing-Bing Wu Hua-Ping[†] Zhang Zheng Dong Chen-Chen Chai Guo-Zhong

(Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Manufacturing Technology [Zhejiang University of Technology],
Ministry of Education/Zhejiang Province, College of Mechanical Engineering, Hangzhou 310014, China)

(Received 15 December 2014; revised manuscript received 29 April 2015)

Abstract

Superhydrophobicity of biological surfaces with micro/nanoscale hierarchical roughness has recently been given great attention and widely reported in many experimental studies due to the unique wettability. For example, the dual-scale structure of the lotus leaf not only shows high contact angle and low contact angle hysteresis but also presents good stability and mechanical properties. Though lots of experimental studies on the wettability of artificial hierarchical rough surface have been carried out, a thorough analysis on the contribution of micro- and nano-scaled roughness to the metastable wetting states and their transition is still lack. In this paper, a thermodynamic approach is applied to analyze all the wetting states (including four stable wetting states and five transition states) of a water droplet on a surface with micro/nanoscale hierarchical roughness, and the corresponding free energy expressions and apparent contact angle equations are deduced. The stable wetting states are confirmed by the principle of minimum free energy. And the calculated results by these state equations can fit well with the experimental results reported in the literature when compared with the previous models. Meanwhile, the influence of micro/nanoscale roughness on the stable wetting states and metastable-stable transition has been analyzed thermodynamically. It is found that there is a synergistic effect of micro and nanoscale roughness on wettability, which may result in many different wetting states. There are four wetting states during increasing relative pitch of a microscaled structure at a given nanoscaled structure, but two wetting states can be obtained as increasing relative pitch of nanoscaled structure at a given microscaled structure. The change of nondimensional energy and nondimensional energy barrier in the metastable-stable transition process of water droplet wetting micro and nanoscaled structure is quantitatively analyzed. Results indicate that the micro-scaled structure is never wetted in a special size range of the nanoscaled structure, and the special size range is of great significance to enhance superhydrophobic stability of the microscaled structure. Furthermore, the existence of microscaled structure decreases the transition energy barrier of water droplet wetting nanoscaled structure, which is helpful for understanding the experimental results reported in the literature. Finally, all possible stable wetting states of water droplet on a surface with micro/nanoscale hierarchical roughness are described in a wetting map. A design principle of superhydrophobic surface with micro/nanoscale hierarchical roughness is put forward, which is helpful to ensure the size of micro/nanoscale structure in the "stable superhydrophobic region" and to provide a theoretical guidance in the preparation of superhydrophobic surface.

Keywords: micro/nanoscale structured surface, wetting state, energy barrier, superhydrophobic stability

PACS: 68.08.Bc, 68.35.Md, 68.35.Rh

DOI: 10.7498/aps.64.176801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11372280, 51205355, 51275447), and the Project of Education Bureau of Zhejiang Province, China (Grant No. Y201432142).

[†] Corresponding author. E-mail: wuhuaping@gmail.com