

The Research Development of Superhydrophobic and Self-Cleaning Surfaces

Li-yun Song¹, Shun-jin Peng²

¹School of Materials and Metallurgy, ²Science School, Wuhan University of Science and Technology, Hubei Wuhan 430081

¹xinyishui1986@163.com, ²pengshunjin@wust.edu.cn

Abstract: Bionics design principle has provided some new methods and routes in creating the materials with novel structure and function, the headspring to develop new materials is to learn from the nature. Recently, more attention has been paid to the bio-inspired structures and functional materials, and the research and the application about superhydrophobic surfaces with self-cleaning have become one of the most attractive fields. The theoretical and applied research of the superhydrophobic surfaces with self-cleaning have been reviewed and the outlook of developmental trend has also been stated in this article.

Keywords: bionics materials; superhydrophobic; self-cleaning; rough surfaces

超疏水自清洁表面研究进展

宋丽云¹, 彭顺金²

¹武汉科技大学材料冶金学院, ²武汉科技大学理学院, 湖北 武汉 430081

E-mail: pengshunjin@wust.edu.cn

摘 要: 仿生设计原理为创造新型结构及功能材料提供了新的方法和途径, 向自然学习是新材料发展的重要源泉。近年来, 仿生结构及其功能材料受到越来越多的关注, 其中具有超疏水性自清洁表面的研究与应用是近年来先进仿生功能材料研究的热点之一。本文就当今超疏水自清洁表面的理论研究及其应用基础研究的现状及新进展进行了简要综述, 并展望了发展的趋势。

关键词: 仿生材料; 超疏水; 自清洁; 粗糙表面

1 前言

润湿性是固体表面重要性质之一, 也是最常见的界面现象之一, 它不仅直接影响自然界的各种生命活动, 而且对人类的生活与生产也起着重要作用。疏水性自清洁表面在防雪、防水、防雾、防污染、抗氧化等人们的日常生活、工农业生产以及航天器、潜艇、雷达通讯等领域都有极其广阔的应用前景, 引起人们的普遍关注^[1]。通常, 固体表面润湿性以水接触角来表征, 接触角小于90°的表面称亲水表面 (hydrophilic surface), 大于90°称疏水表面 (hydrophobic surface), 而接触角超过150°且接触角滞后小于3°的称之为超疏水表面^[2] (superhydrophobic surface)。随着微纳米技术和材料科学的进步, 以及现代产业对具有特殊表面性能材料的需求日益迫切, 人们对微观结构在生命科学和材料科学中的应用有了更加全面的认识, 从而对固体表面微细结构与润湿性相关性也有了更为深入的理解^[3], 相关研究成为当前的热点之一^[4, 5]。

2 自清洁超疏水表面理论研究

表面润湿性可控研究的重大进步, 使制备环保型自清洁表面成为可能^[6]。通常, 自洁表面可从超亲水或超疏水表面两种途径制得。超亲水表面有防雾功能^[7], 液滴在其高能表面上铺展开来形成液膜, 然后通过液膜流动, 夹带表面污物运动达到自洁功能; 而大量研究^[8]认为, 自然界中通过形成超疏水表面实现自洁功能的现象更为普遍, 此类表面都有共同的特征, 即都有疏水化学组分和微细的粗糙结构。电子显微镜下, 荷叶表面具有双层微观结构^[9] (如图1), 其表面由微米尺度的细胞和其上的纳米尺度蜡状晶体两部分组成; 蝶类翅膀上的粉末由100 μm左右的扁平囊状物组成, 囊状物由无数对称的几丁质 (chitin) 组成的角质层构成, 其表面并不光洁, 这就是蝴蝶常具有色彩斑斓的结构色以及较好的疏水性的原因^[10]; 水鸟类羽毛也具有微米或亚微米尺度的致密排列, 同时具有较好的透气性和疏水性。

湖北省教育厅重点资助项目 (D20091108)

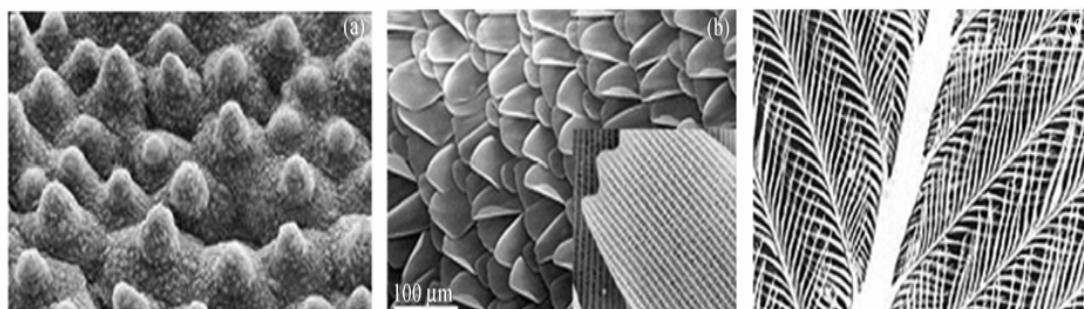


图 1 超疏水自清洁生物表面的微观结构

(a) 荷叶表面微细结构; (b) 蝴蝶鳞片面的微观结构; (c) 羽毛的微观结构

Figure 1. the microscopic structures of superhydrophobic self-cleaning biological surfaces

(a) lotus leaf (b) wing of a butterfly (c) fether of a bird

固体表面的润湿性由其化学组成和微观几何结构共同决定。固体表面自由能 σ_{SV} 越大,就越容易被一些液体所润湿,反之亦然。已有研究表明,仅靠化学手段修饰光滑表面,水的接触角最高不会超过 120° ^[6],而通过在表面构筑具有微纳米级粗糙结构成功获取了接触角接近 180° 的超疏水表面^[11],从而极大提高了表面的疏水性能。早在19世纪早期^[12], *Wenzel*、*Cassie*和*Baxter*^[13]等就对超疏水表面进行了研究并提出理论假设。1996年, *Kao*公司采用造纸施胶剂烷基正乙基酮二聚体 (alkylketene dimmer AKD, 石蜡的一种) 制得分形粗糙表面^[14], 其表面接触角达到 174° 。这是利用化学方法产生表面形貌效应来制备超疏水表面很著名的实验,使超疏水自洁性能表面的研究进入了一个崭新的阶段。

固体表面的极端浸润性包括超疏水、超亲水、超疏油、超亲油。将这四种浸润特性进行多元组合,可以实现智能化的协同、开关和分离材料的制备。从基础科学角度,影响固体表面浸润性的因素主要有两个^[15]:一是表面化学组成(表面自由能),二是表面微观结构(粗糙度)。采用物理、化学等方法来产生表面微细结构制备超疏水自洁表面一般有两种途径:一是在疏水材料基底上构建微细粗糙表面结构,另一是在微细粗糙结构表面修饰低表面能的物质。研究还发现,固体表面的微细粗糙结构不仅可以改变表观接触角从而改善表面的润湿性能,而且还将影响着表面附着以及表面摩擦^[16]、磨损和表面润滑等性能。近年来,有关微细结构制备超疏水自洁表面的文献报道越来越多,但是要制备一种具有可控润湿及自洁性能,一定机械强度、较长使用寿命的超疏水表面以应用于现实生活,在其

机理以及制备方法或条件等方面都还存在极大的研究空间。

固体表面液滴的接触角是固、气、液界面间表面张力平衡的结果,液滴的平衡使得体系总能量趋于最小,因而使液滴在固体表面上处于稳态(或亚稳态)。光滑均匀的固体表面上的液滴,其三相线上的接触角一般遵循*Young's*方程:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

式中 γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 分别是固/气、固/液、液/气间的界面张力, θ 称为材料的本征接触角。液滴在表面的高度为 $h = 2a \sin(\theta/2)$, 其中 a 为液体毛细高度, $a = (\sigma/\rho g)^{1/2}$, σ 为液体表面张力。这说明除了受三相线上的各种表面张力的影响外还受重力的作用,只有当液滴足够小时, g 才可以忽略不计。所以当液滴尺寸处于毫米到微米尺度时,液滴可以近似为一个球冠。

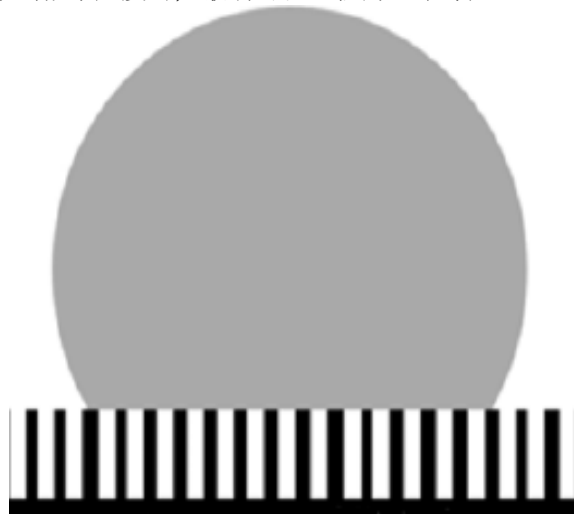


图 2 Wenzel 模型示意图

Figure 2. Wenzel's mode

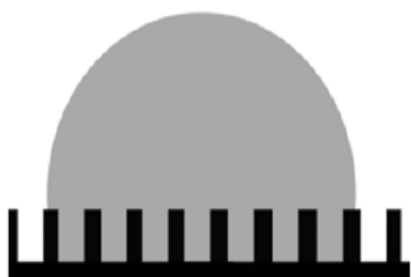


图 3 Cassie 模型示意图

Figure 3. Cassie's mode

2.1 Wenzel 模型

当表面存在微细粗糙结构时, 表观接触角与本征接触角存在一定的差值。正如前述, 要使本征接触角为 $100\sim 120^\circ$ 的疏水表面呈现 $160\sim 175^\circ$ 甚至更高, 仅靠改变表面化学结构是不可能达到的。为了解释这种现象, *Wenzel* 认为, 粗糙表面上固-液的接触面要大于几何上观察的面积, 于是在几何上增强了疏水性。他假设液体始终能填满粗糙表面上的凹槽, 如图2所示, 其表面自由能:

$$dG = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx \cos\theta^*$$

式中, dG 为三相线移动 dx 时自由能的变化, r 为实际的固/液界面接触面积与表观固-液界面接触面积之比, 即表面的粗糙度因子。平衡时, 表观接触角 θ^* 和本征接触角 θ 之间的关系为:

$$\cos\theta^* = r \cos\theta$$

显然, 在同一表面, $\cos\theta$ 与 $\cos\theta^*$ 间存在线性变化趋势, 如图 4 中实线所示, 斜率即为 r ; 因 $r \geq 1$, 所以表面的粗糙度能使疏水的表面 ($\cos\theta < 0$) 更疏水 ($\cos\theta^* < \cos\theta$), 使亲水表面 ($\cos\theta > 0$) 更亲水 ($\cos\theta^* > \cos\theta$)。但因为 θ^* 也只能处于 $0\sim 180^\circ$ 之间, 故 $\theta > \cos^{-1}(-1/r)$ 或 $\theta < \cos^{-1}(1/r)$ 时 θ^* 分别为 180° 和 0° , 也就是图 4 中最左和最右的两段直线所表述的意义。

2.2 Cassie 模型

Cassie 和 *Baxter* 通过研究自然界大量超疏水表面后提出了复合接触的概念, 他们认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触。纳微米结构化表面的结构尺度小于表面液滴的尺度, 当表面结构疏水性较强时, *Cassie* 认为在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 在液珠下将有截留的空气存在, 于是表观上的液固接触面其实由固体和气体共同组成。从热力学

角度分析得到了适合任何复合表面接触的 *Cassie-Baxter* 方程:

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2$$

式中的 θ^* 为复合表面的表观接触角, θ_1, θ_2 分别为两种介质上的本征接触角, f_1, f_2 分别为这两种介质在表面的面积分数。当两种介质为固体和空气时, 其液气接触角 180° , 可以得到:

$$\cos\theta^* = f \cos\theta - (1-f)$$

式中, f 是液体与固体表面接触的面积分数, 该值小于1。在疏水区, f 值越小表观接触角越大, 该方程也可以通过表观接触角 θ^* 和本征接触角 θ 之间的关系 (图4中虚线) 表示, 此线能较好地解释前面提及的接近超疏水区不符合 *Wenzel* 关系的那段直线, 所以, 高疏水区域由于结构表面的疏水性导致液滴不易侵入表面结构而截留空气产生气膜, 液珠被“托”在粗糙表面之上。当表面足够疏水或者 r 足够大时, $f \rightarrow 0, \theta^* \rightarrow 180^\circ$, 液滴将“坐”在凸起的“顶尖”上。因此, 有效的计算参数只是固-液接触面上固体表面所占的分数而不是粗糙度, 故该区域不适用 *Wenzel* 模型。

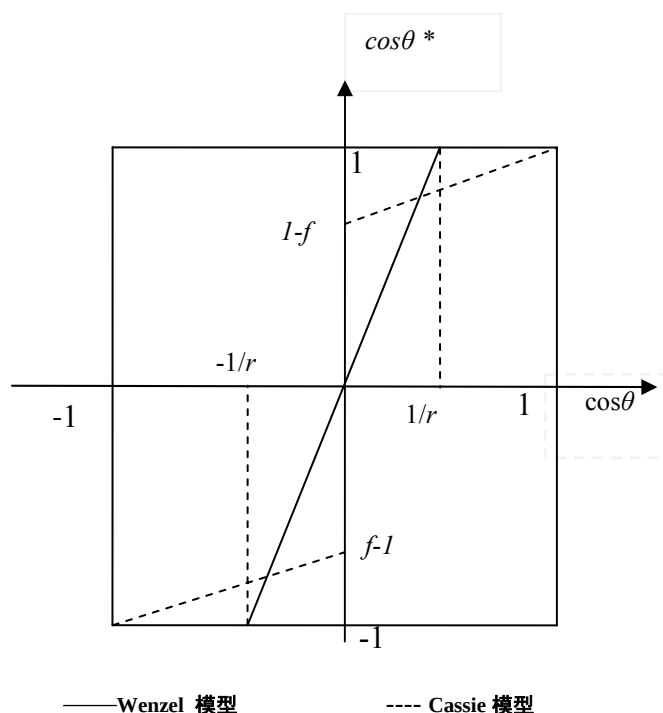


图 4 Wenzel 模型和 Cassie 模型的表现接触角和本征接触角间的关系

Figure 4. The relationship of apparent contact angle and equilibrium contact angle of Wenzel's mode and Cassie mode

2.3 两种模型间的关系

在某种程度上, 接触角的增加意味着表面自由能的增加。在 *Wenzel* 模型中, 由额外的液-固界面提供额外的界面自由能, 而在 *Cassie* 模型中, 额外的表面自由能来自于额外的气-固界面, 这也是粗糙度增加疏水性的原因。将 *Wenzel* 方程与 *Cassie-Baxter* 方程联立, 可以得到两线的交点横坐标为:

$$\cos \theta_c = \frac{f_s - 1}{r - f_s}$$

θ_c 称为临界接触角, $\theta > \theta_c$, 空气容易被截留于结构中而产生复合接触, 但是在中等及弱疏水区 ($90^\circ < \theta < \theta_c$) 还可以发现一条虚线, 此线也符合 *Cassie* 模型, 这说明在这一区域应该是两种状态共存的。研究表明, 在微细结构疏水表面, 液滴形成的方式不同也会导致所处状态的不同, 通过过饱和蒸汽在表面冷凝或通过喷溅法得到的一般为 *Wenzel* 状态, 而通过表面沉积得到的通常符合 *Cassie* 模型。研究还发现, 在 $90^\circ < \theta < \theta_c$ 区域处于虚线上 *Cassie* 状态的液珠在受压后表现接触角会变小而处于 *Wenzel* 状态, 这可能是由于结构中空气受挤压但又不完全排出的中间状态, 这说明 *Cassie* 状态到 *Wenzel* 状态发生不可逆转变, 而且在这一区域应该是 *Wenzel* 状态的体系能量最低最稳定。两种模型都是使系统处于最稳态或亚稳态, 但是在疏水区, 由于液滴对粗糙表面上凹槽填充度的不同使得它们的接触角滞后现象有很大的区别, 同时导致黏附属性有所差异, 进而影响超疏水表面的自洁性。*Wenzel* 模型表面对液滴的附着性显著增强, 接触角滞后大, 不利于超疏水表面的制备, 所以一般要制备超疏水表面都要使表面处于 *Cassie* 区, 且要求处于不易发生状态的不可逆转变的高疏水区。

2.4 接触角滞后

固-液界面扩展后测量的接触角称之为前进角 θ_A , 而在固液界面回缩后的测量值称为后退角 θ_R , 通常 $\theta_A > \theta_R$, θ_A 与 θ_R 的差值叫做接触角滞后。 θ_A 可以描述成在增加液滴体积时液滴与固体表面接触的三相线将要移动而没有移动那一状态的接触角, 可以理解为下滑时液滴前坡面所必须增加到的角度, 否则不会发生运动; 而 θ_R 是指在缩小液滴体积时液滴与固体表面接触的三相线将动而未动状态的接触角, 可以理解为下滑时液滴后坡面所必须降低到的角度, 否则后坡面不会移动。一般认为, 接触角越大其表面疏水性越高。然而要制备

疏水自洁表面, 必须考虑液滴在微小力作用下的运动情况, 所以, 动态润湿接触角 (即 θ_A 和 θ_R) 更显得重要^[17]。早在40多年前, *Furmidge*等^[18]就有了相关报道, 但此后人们忽略了润湿过程中动态接触角、接触角滞后及三相线的重要性^[19]。直到人们发现液滴在超疏水表面滚动时接触角滞后现象比最大可达接触角更为重要才引起学者重视。研究发现, 利用表面微细结构来提高表面接触角的超疏水材料, 液滴不易渗入表面微细粗糙结构中, 也即材料表面能截留更多气体形成“气膜”, 这将会导致较小的接触角滞后现象。表面凸起之间的距离近, 且沟槽深的表面液体不易渗入, 从而易产生 *Cassie* 状态, 同时还具有较大的接触角和教小的接触角滞后。所以, *Cassie* 模型是比较理想的超疏水状态。

液体在超疏水表面的形态只是自清洁功能研究的内容之一, 更重要的是液滴在表面的滚动以及如何带动表面上的污染物质。*Quere*等^[20]认为, 这种表面上液滴与表面以及空气间的一维三相线非常关键, 因为随着接触角的增加, 液珠与固体的接触面积就会收缩, 如果这条三相线不容易破坏的话, 那么接触角滞后就会很小, 有利于液滴的滚动; 否则需要很大的外力或倾角才会使液珠运动。如果三相线消失, 液滴只能通过蒸发的方式离开表面, 污物依然会残留在固体表面。所以, 理想的自洁表面需要极小的接触角滞后。当然, 接触角滞后通常与表面的微细粗糙结构有关。荷叶之所以“出污泥而不染”就是由于这种微细结构导致水在其表面有很大的接触角和很小的接触角滞后, 荷叶稍有倾斜, 水珠会滚动吸附起叶面上的污泥颗粒, 一同滚出叶面; 而同样具有疏水性的光滑表面, 水珠只会以滑动的方式移动而不具有自洁能力。

3 粗糙表面的构筑

粗糙表面可以分为规整粗糙表面、无规粗糙表面, 以及介于其间的粗糙表面。高度规整的粗糙表面对液滴形态以及接触三相线动力学定量研究有十分重要的意义; 无规粗糙表面通常由自发的反应制得, 表面的尺寸和形貌都很难控制。

从制备的角度来看, 粗糙表面的构筑大致可以通过以下几个途径: (1) 无规粗糙表面, 一般通过电化学沉积^[21]或者刻蚀等手段, 也能直接由低能物质在表面上固化所得, 如首次人工制备的超疏水表面就是通过熔融石蜡 (AKD) 在表面固化过程中形成分形粗糙表面^[22]; (2) 模板挤出法, *Jiang*等^[23, 24]利用模板挤出得

到了聚合物(PAN, PVA)纳米纤维的疏水表面,在没有任何含氟低能物质的修饰下水的接触角可达 173° ; (3)对于具有规整结构的粗糙表面,通常采用表面微加工技术(Surface Micromachining, 如Lithography, Dry-etching, Wet-etching等)制得具有表面微细结构、有序化的无机基底,再利用分子自组装膜进行表面修饰而得到超疏水表面。

几年前, Jiang等^[25]通过ZnO在固体表面定向生长得到阵列纳米棒,在UV照射下可以在超疏水和超亲水状态之间进行可逆转换,这意味着通过外部刺激实现表面自由能的切换或者开关(switch)功能。在生物领域超疏水表面也将有很大的应用潜力。例如,可用于控制含有相关生物分子(DNA和蛋白质)液滴污染的最小化,制备以测定点位(spotting)技术分析互补DNA微排列结构所需要的特殊润湿性的基底,以及解决生物中较头痛的小液滴“圈饼效应”和“咖啡效应”等问题^[26]。

Herminghaus^[27]认为,有着阶层结构的表面粗糙结构能够使任何表面变得不可润湿,也就是说亲水材料具有这种阶层结构都可以变成疏水材料,前提是表面的微凹槽能够使得液体在其表面悬挂,事实上这是一种处于亚稳态的Cassie状态,如果这种亚稳态形成规模效应,也就是从Cassie到Wenzel的转变具有很高的势垒,就可以实现亲水材料表现出疏水甚至是超疏水性,这在某种意义上意味着可以制备超疏油(superoleophobic)表面^[2, 12],这个发现可能也会给很多新的应用开辟道路。

超疏水自洁表面的理论研究已有较多的报道,其现实应用的产品也越来越普遍,但是由于此类表面必须依靠表面微细粗糙结构而产生特殊的润湿性能,所以在制备出接触角大、接触角滞后现象小的表面的同时还必须考虑其机械强度以及在户外工作环境中的使用寿命。通过制备工艺的优化和简化以及制备方法的选择或创新来降低制备成本的研究是今后具有挑战性和实用性的课题。

4 结论与展望

纳米科学技术的迅速发展使超疏水自洁性研究实现了在原子、分子、纳米及微米尺度上的深入,揭示了材料表面润湿宏观性能与特殊微观结构之间的关系,从而为仿生材料的制备提供了重要支撑。随着材料学、化学、分子生物学、系统生物学以及纳米技术的发展,仿生功能材料向微纳结构和微纳系统方向发展,实现

结构与功能一体化将是研究前沿的重要分支。以二元协同纳米界面材料为设计思想,将仿生科学与纳米科学相结合,开展仿生结构、功能及结构-功能一体化材料的研究具有重要的科学意义,它将认识自然、模仿自然、在某一侧面超越自然有机结合;将结构及功能的协同互补有机结合;并在基础学科和应用技术之间架起了一座桥梁,为新型结构、功能及结构-功能一体化材料的设计、制备和加工提供了新概念、新原理、新方法和新途径,相关功能材料对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用,并将在高新技术领域具有广阔的应用前景。

References (参考文献)

- [1] Liu K S, Jiang L. Research development of bionic structure and functional materials. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(18): 2667~2681
刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展. 科学通报, 2009, 54(18): 2667~2681
- [2] Liu M J, Wang S T, Wei Z X, Song Y L, Jiang L. Bioinspired Design of a Superoleophobic and Low Adhesive Water/Solid Interface. Adv. Mater., 2009, 21: 665~669
- [3] Lafuma A, Quere D. Superhydrophobic states. Nature Materials, 2003, 2: 457~460
- [4] Narhe R D, Beysens D A. Growth dynamics of water droplets on a square-pattern rough hydrophobic surface. Langmuir, 2007, 23: 6486~6489
- [5] Wier K A, McCarthy T J. Condensation on ultrahydrophobic surfaces and its effect on droplet mobility: Ultrahydrophobic surfaces are not always water repellent. Langmuir, 2006, 22: 2433~2436
- [6] Blossley R. Self-cleaning surfaces-virtual realities. Nature Materials, 2003, 2: 301~306
- [7] Benedix R, Dehn F, Quas J, Orgass M. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. Lacer, 2000, 5: 157~166
- [8] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. Annals of Botany, 1997, 79: 667~677
- [9] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces. Planta, 1997, 202: 1~8
- [10] Gu Z Z, Uetsuka H, Takahashi K, Nakajima R, Onishi H, Fujishima A, Sato O. Structure color and the lotus effect. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42(8): 894~897
- [11] Tuteja A, Choi W, Ma M L, Mabry J M, Mazzella S A. Designing superoleophobic surfaces. Science, 2007, 318: 1618~1622
- [12] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. Ind. Eng. Chem., 1936, 28: 988~994
- [13] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546~555
- [14] Shibuichi S, Onda T, Satoh N, Tsujii K J. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. J. Phys. Chem., 1996, 100: 19512~19517
- [15] Jiang L, Ma L. Bionic intelligence nanostructured materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2007
江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 北京: 化学工业出版社, 2007
- [16] Cottin-Bizonne C, Barrat J L, Bocquet L, Charlaix E. Low-friction flows of liquid at nano-patterned interfaces. Nature Materials, 2003, 2: 237~240
- [17] Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T. Effects of surface

- structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*, 2002, 18: 5818~5822
- [18] Furmidge C G L. Studies at phase interfaces, I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *J Colloid Sci*, 1962, 17, 309~324
- [19] Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C. Ultrahydrophobic and ultrahydrophobic surfaces: Some comments and examples. *Langmuir*, 1999, 15: 3395~3399
- [20] Richard D, Clanet C, Quere D. Surface phenomena: Contact time of a bouncing drop. *Nature*, 2002, 417: 811~812
- [21] Zhang X, Shi F, Yu X, Liu H, Fu Y, Wang Z, Jiang L, Li X. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward superhydrophobic surface. *J. Am Chem Soc*, 2004, 126: 3064~3065
- [22] Buzio R, Boragno C, Biscarini F. The contact mechanics of fractal surfaces. *Nature Materials*, 2003, 2: 233~236
- [23] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/ nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4338~4341
- [24] Feng L, Song Y, Zhai J. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(7): 800~802
- [25] Feng X, Feng L, Jin M. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 62~63
- [26] Blossey R, Bosio A. Contact line deposits and cDNA microarrays: a 'twin spot effect'. *Langmuir*, 2002, 18: 2952~2954
- [27] Herminghaus S. Roughness induced non-wetting. *Europhys Lett*, 2000, 52(2): 165~170