为超疏水表面“披上”铠甲

王德辉, 于凡斐, 邓旭*

电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 610054

* 联系人, E-mail: dengxu@uestc.edu.cn

Design of the armour for superhydrophobic surface

Dehui Wang, Fanfei Yu & Xu Deng*

Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

* Corresponding author, E-mail: dengxu@uestc.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0922

超疏水表面因其自清洁、低固-液黏附、保持干燥等多重功能特性, 在生物技术、生物医学和传热传质等领域展现出了巨大的应用前景^[1-5]. 水滴置放到超疏水表面时, 将呈现出较大的静态接触角($>150^\circ$)和较小的滚转角($<10^\circ$). 一般情况下, 实现超疏水性需要结合低表面能和微/纳米粗糙结构截留空气并托起液滴, 实现 Cassie-Baxter 态的同时创造低的固-液接触. 然而, 在外部机械载荷下, 表面结构会产生很高的局部压强, 使其极度脆弱, 易被磨损. 此外, 磨损导致本体材料暴露, 表面由疏水变为亲水, 引起超疏水性失效^[6]. 长期以来, 人们认为表面的机械稳定性和超疏水性是两个相互排斥的性质, 正所谓“鱼和熊掌不可兼得”. 针对上述问题, 我们在表面构造两种不同尺度的结构来实现其机械性能的提升, 其中纳米结构提供排斥液体的功能, 而微结构则用于保证表面的机械稳定性. 微结构由类似于“口袋”的倒多棱锥为结构单元组成的阵列, 构成一个相互连接的框架提供“铠甲”的作用, 从而避免“口袋”内超疏水但机械性能较差的纳米结构遭受磨损. 我们将这一策略应用到硅、陶瓷、金属和透明玻璃等各类基底, 即使在砂纸和不锈钢刀片磨损后, 表面仍能维持优异的超疏水性. 结果还表明, 拥有超强机械稳定性且高透光率的自清洁玻璃有助于解决因灰尘污染引起太阳能电池效率下降的问题. 我们的设计策略对于在恶劣环境中需保持高效的自清洁、生物防污或强化传热传质等性能的材料开发意义重大, 该研究成果发表于 *Nature*^[7].

通常, 减小固-液接触是提高表面超疏水性的常用手段, 根据 Cassie-Baxter 方程, 固-液接触面积的减小, 有利于提高表观接触角和降低滚动角. 但由于接触面积的降低, 必然导致微/纳结构承受更高的局部压强, 从而更易磨损, 这就意味着超疏水性和机械稳定性在提高一种性能时必

然导致另一种性能下降. 目前, 已有大量研究试图解决这个问题, 例如, 引入黏结层来加强超疏水层和基底之间的结合力、通过随机引入离散的微结构来承受磨损、以及通过牺牲上层自相似结构来换取超疏水性的维持. 然而, 上述方法没解决根本问题, 机械性能只获得了一定程度的改善. 不同于常规方法, 我们过去耦合机制将超疏水性和机械稳定性拆分至两种不同的结构尺度, 提出以微结构作为“铠甲”保护超疏水纳米材料免遭摩擦磨损的概念, 如图 1(a)所示. 作为设计的第一个特征, 微结构由一个结构连续的框架构成, 可以更好地阻止所有尺寸大于微结构单元的物体破坏填充在其内部的纳米材料, 如图 1(b), (c)所示. 另外, 基于对跳虫皮肤纹理和蜂房结构的理解, 连续结构的机械稳定性在很大程度上要优于随机或离散结构. 与此同时, 铠甲的设计还必须考量微结构引入对表面润湿性的影响. 我们通过 Cassie-Baxter 模型来分析固-液接触面积分数 f 、杨氏接触角 θ_Y 和表观接触角 θ^* 之间的关系. 液滴在表面呈稳定的 Cassie-Baxter 状态时, 以 θ_Y 为系数, 可以绘制出 θ^* 和 f 之间的关系曲线(图 1(d)). 可以看出, 表面疏水(如 $\theta_Y=120^\circ$)和亲水(如 $\theta_Y=0^\circ$)所对应的 θ^* 之间的差值($\Delta\theta^*$)随 f 减小而迅速降低. 这表明, 在 f 较小时, 材料表面本身的化学性质对超疏水性能的影响越小. 也就是说, 只要将微结构铠甲保持较低的 f , 即使表面经磨损从疏水变为亲水, 表面的超疏水性能仍然不会发生较大改变.

通常情况下, 微观结构的力学稳定性受其几何形状影响, 增加侧壁角度 α 是提高结构稳定性的有效方法. 为了验证这一原理, 我们通过有限元建模分析了不同侧壁角度微结构的稳定性, 证实了微观结构的稳定性随 α 的增大而显著提高(图 1(f)). 相反, 若磨损使微结构发生断裂性损坏, 假设高度被磨损至 1/2 时, 微结构的固-液接触面积分数变化量

图 1 (网络版彩色)微结构铠甲的设计。(a) 为超疏水纳米材料披上保护性微结构“铠甲”来增强超疏水表面机械稳定性的策略;(b, c) 离散和连续微结构表面的摩擦磨损示意图;(d) 在两种不同杨氏接触角 θ_Y 时,表面液滴 Cassie-Baxter 状态下的表观接触角 θ^* 和固-液接触分数 f 之间的关系;(e) 连续框架结构高度 h 因磨损降低至原始的 1/2 时,顶部接触面积的变化;(f) 微结构侧壁角度 α 与机械稳定性和固-液接触分数变化量 Δf 之间的函数关系^[7]

Figure 1 (Color online) Design of the microstructure armour. (a) The strategy for enhancing the mechanical stability of the superhydrophobic surface by housing water-repellent nanostructures within a protective microstructure “armour”. (b, c) Schematics showing the mechanism by which abrasion damages discrete and interconnected microstructures. (d) Relationship between the apparent contact angle θ^* and the liquid–solid contact fraction f for an ideal Cassie-Baxter state at two different values of the Young’s contact angle θ_Y . (e) Cross-section showing the change of contact area on the top of the framework structures when the height h is fractured to half of its original value by abrasion. (f) Influence of mechanical stability and change of the liquid–solid contact fraction Δf^{micro} as function of the sidewall angle (α)^[7]

(Δf^{micro})随着 α 的增大而增加(图 1(f)),即 α 越大,磨损引起的超疏水性减弱越明显。在 $\alpha \approx 120^\circ$ 时,超疏水性和机械稳定性可实现较好的平衡。因此,“铠甲”策略的第二、第三个设计原则是保证微结构具有低的 f^{micro} 和约为 120° 的侧壁角度。

根据上述 3 个设计原则,首先设计出倒四棱锥微腔阵列构成的连续框架。利用光刻、冷/热压等微细加工技术将铠甲结构制备于硅片、陶瓷、金属、玻璃等普适性基材,这种方法也可应用于曲面基底,并可通过卷对板印刷技术进行大面积制造。微结构“铠甲”与超疏水纳米材料简单复合,即可构建出具有优良机械稳定性的铠甲化超疏水表面。经过不锈钢刀片的反复刮擦,铠甲化表面表现出对垂直载荷和剪切力良好的抵抗能力,且填充在微结构内部的纳米材料完好无损。此时,铠甲微结构顶部的疏水层已被磨损,从疏水($\theta_Y \approx 115^\circ$)变为亲水($\theta_Y \approx 45^\circ$)。通过激光共聚焦显微镜三维成像观察磨损后的铠甲化表面,其三三相接触线得到了填充超疏水纳米结构的有力支撑,呈现出稳定的气-液-固复合界面。免遭磨损的纳米材料可以有效防止 Laplace

压力引起的气-液界面滑移,使整个体系处于受约束的 Cassie-Baxter 平衡状态。为了系统地评估磨损对于铠甲化表面超疏水性能的影响,我们设计了一系列具有不同微结构尺寸和面积分数的超疏水表面,并系统地测量了磨损前后表面的静态接触角 θ^* 和滚动角 $\theta_{\text{roll-off}}$ 。结果表明,当 f^{micro} 低于 8% 时,铠甲化表面在磨损后仍能保持超疏水性 ($\theta^* > 150^\circ$, $\theta_{\text{roll-off}} < 10^\circ$)。同时,该结果也验证了随着微结构固-液接触分数的降低,摩擦磨损对表面浸润性的影响随之减弱这一基础理论,也说明表面的超疏水性与倒四棱锥微结构的尺寸无关。然而,若发生了高度相同的破坏性磨损,铠甲微结构的尺寸越小,固-液接触分数的变化(Δf^{micro})就越大,其超疏水性对磨损越敏感。因此,合适的微结构尺寸需要根据不同的应用场景作相应的调整。我们还使用液滴黏附力扫描显微镜(SDAM)测量了具有不同面积分数表面($f^{\text{micro}} \approx 2\%$ 和 $\approx 7.8\%$)在磨损前后的固-液黏附力。结果表明,磨损破坏了微结构顶部疏水层,导致黏附力增加,且高 f^{micro} 表面比低 f^{micro} 表面的黏附力增加更为明显,这与 $\theta_{\text{roll-off}}$ 的变化趋势一致。在分析磨损对表面射流冲击和

水滴撞击实验的影响时,得到了类似的结果,因此,只要合理控制铠甲结构的面积分数,就能很好地调控摩擦磨损对表面浸润性的影响,可有效地降低或避免因表面化学性质被改变引起的超疏水性失效.

为了证明连续且具有较大侧壁角度的微结构框架可以作为普适性的策略来实现表面机械稳定性的提升,我们在硅、金属及陶瓷基材上制备了倒三棱锥和倒六棱锥结构.有限元分析表明,倒三棱锥和倒六棱锥结构具有与倒四棱锥相似的力学原理和机械稳定性.同时,经摩擦磨损测试后,也展现出了与倒四棱锥铠甲化表面相似的浸润性特点.

在实际应用中,表面的耐磨性考验不可避免.因此,我们测试了铠甲化超疏水表面的长效机械耐久性,并与普通超疏水表面进行了对比.以聚丙烯片作为磨损头对铠甲化表面进行循环线性磨损.经过 1000 次线性磨损后,表面仍然保持静态接触角大于 150° 和滚动角小于 12° ,微结构很好地抵抗了剪切力,并有效保护了内部的纳米材料,使铠甲化超疏水表面的耐磨次数比传统超疏水表面高出 10

倍.在胶带剥离、ASTM Taber 磨损测试中,铠甲化超疏水表面同样表现出优异的机械稳定性.此外,我们还进行了热稳定性(100°C 暴露 16 d)、化学腐蚀(浸泡在王水或 2.5 mol/L NaOH 溶液中 4 h)、高速射流冲击(速度为 32.6 m/s ,韦伯数 ≈ 36478)和高湿度环境中的冷凝测试等苛刻的耐久性试验.结果均表明,面对上述极端恶劣条件,我们的铠甲化表面仍然能够保持优异的超疏水性能.

综上所述,通过引入“铠甲”概念来提高超疏水表面机械稳定性的策略切实可行,这得益于对表面超疏水性和机械稳定性拆分,使机械稳定性、超疏水性和高透光率得到了有效平衡.采用这一策略,我们为太阳能电池构筑了一种耐磨且高透光率的自清洁表面.与传统的清洁过程相比,这种表面能够借助雨或冷凝液滴被动的去除灰尘污染,保持电池较高的能量转换效率,节省传统清洁过程中必需的淡水资源和劳动力成本.该论文创新的设计思路和通用的制造策略展示了铠甲化超疏水表面非凡的应用潜力,必将进一步推动超疏水表面进入广泛的实际应用.

推荐阅读文献

- 1 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857–1860
- 2 Zheng Y M, Bai H, Huang Z B, et al. Directional water collection on wetted spider silk. *Nature*, 2010, 463: 640–643
- 3 Quéré D. Wetting and roughness. *Annu Rev Mater Res*, 2008, 38: 71–99
- 4 Sun Q Q, Wang D H, Li Y N, et al. Surface charge printing for programmed droplet transport. *Nat Mater*, 2019, 18: 936–941
- 5 Xu W H, Zheng H X, Liu Y, et al. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density. *Nature*, 2020, 578: 392–396
- 6 Tian X L, Verho T, Ras R H A, et al. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. *Science*, 2011, 352: 142–143
- 7 Wang D H, Sun Q Q, Hokkanen M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces. *Nature*, 2020, 582: 55–59