

环境效应与防护

仿生超疏水金属表面应用研究进展

季梅

(苏州工业职业技术学院, 江苏 苏州 215104)

摘要: 叙述了浸润性理论基础, 较全面地介绍了超疏水金属表面在许多基础研究和工业应用领域所具有的重要理论意义和广阔的应用前景, 包括自清洁、流体减阻、水上微型运输器、抗凝露、防冰覆、腐蚀与防护、液体传输、油水分离、生物污损及防除、海洋污损及防除等, 并且提出超疏水金属表面的耐蚀机理, 为拓展仿生超疏水金属材料在工业领域及民用部门的工程应用背景提供可以借鉴的依据。

关键词: 仿生制备; 超疏水; 金属表面

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.10.019

中图分类号: TJ07

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)10-0098-07

Researching Advances in Application of Bio-inspired Superhydrophobic Metallic Surface

JI Mei

(Suzhou Vocational Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, China)

ABSTRACT: The theories of the wettability, the scientific importance and potential applications of superhydrophobic metallic surfaces were comprehensively introduced, which will extend the engineering applications of superhydrophobic metal-based materials in self-cleaning, drag reduction, water mini-conveyor, condensation control and anti-icing, anticorrosion, manipulation of droplets, oil/water separation, anti-biofouling, marine fouling and its prevention, and other fields. The corrosion resistance mechanism for the superhydrophobic surface on metal substrate in the corrosive environment was also suggested. It provides a reference basis for extension of superhydrophobicity in engineering application of industrial and civil works.

KEY WORDS: bio-inspired fabrication; superhydrophobicity; metallic surface

在人类文明的发展进程中,材料是一个带有时代和文明标志的基础,是人类文明的基石。一部人类文明史,从某种意义上说,就是人类使用材料的历史。一种新材料的问世,往往会带来劳动工具的革新和劳动生产力的提高。金属材料是材料重要组成,是工程应用中不可替代的材料种类,其某些性能是其他材料不可比拟的。

材料内部的成分、结构和性质比较均匀,其规律相对容易把握,制造和修正也易得其法。材料表面的成分、结构和性质会有很大的不均匀性,并且经常伴有许多缺陷,容易出现损伤和痕迹,表面的规律难以掌握。浸润性是材料表面的基础性性质,是材料科学和表面应用科学的交汇融合,在基础研究和工业应用领域具有重要地位。超疏水金属表面在

自清洁、流体减阻、水上微型运输器、抗凝露、防冰覆、腐蚀与防护、液体传输、油水分离、生物污损及防除、海洋生物污损及防除等基础研究和工业应用领域具有重要的理论意义和广阔的应用前景^[1]。了解和认识浸润性理论基础,以及超疏水金属表面应用研究特点,对拓展超疏水金属材料在工业领域的应用背景有着重要作用。

1 浸润性理论基础

1.1 Young 方程

早在1805年^[2], Young提出了著名Young方程: $\cos \theta_Y = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$, 其中 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 分别表示固-气,

固-液, 气-液界面张力。成为人们研究固-液浸润作用的理论基础, 该方程的应用条件是理想表面, 即固体表面是组成均匀、平滑、不变形和各向同性的表面。液体在固体表面上形成液滴, 达到平衡时, 气-液界面和固-液界面之间的夹角称为本征接触角 (Young 接触角, θ_Y)。接触角的大小反映出液体对固体的浸润程度。 $\theta=0^\circ$, 液体完全浸润固体; $0^\circ<\theta<90^\circ$, 液体可浸润固体, 固体表面亲水; $90^\circ<\theta<150^\circ$, 液体不浸润固体, 固体表面疏水; $150^\circ<\theta<180^\circ$, 液体不浸润固体, 固体表面超疏水; $\theta=180^\circ$, 液体完全不浸润固体, 液体在固体表面凝聚成规则小球。

1.2 Wenzel 方程

当液滴在真实粗糙固体表面时, 液体在固体表面上的真实接触角无法测定, 实验获得的只是其表观接触角 (θ^w)。表观接触角与界面张力不符合 Young 方程。其大小与本征接触角满足下述的关系式: $\cos$

$\theta^w=r\cos\theta_Y$, 此式即著名的 Wenzel 方程, 是由 Wenzel 在 1936 年提出的^[3]。式中 r 为粗糙度因子, 定义为粗糙表面的实际面积与其投影面积之比。

1.3 Cassie 方程

Cassie 等^[4]认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触, 即表观上的固-液接触面实际上由固-液接触面和气-液接触面共同组成。这种表面的接触角可以用 Cassie 方程表示: $\cos\theta^c=f_1\cos\theta_Y-f_2$ 其中 f_1 是固-液界面所占的比例, f_2 则为气-液界面所占的比例, $f_1+f_2=1$ 。当气-液界面比例足够大时, 表观接触角可以超过 150° , 表现出超疏水特性。

研究人员根据超疏水表面不同的接触角滞后, 结合自然界中不同的超疏水表面, 对超疏水状态进行了补充和拓展, 认为超疏水表面状态包括 Wenzel、Cassie、Lotus、Wenzel-Cassie 过渡态、Gecko 状态等 5 种不同浸润状态^[5-13], 如图 1 所示。

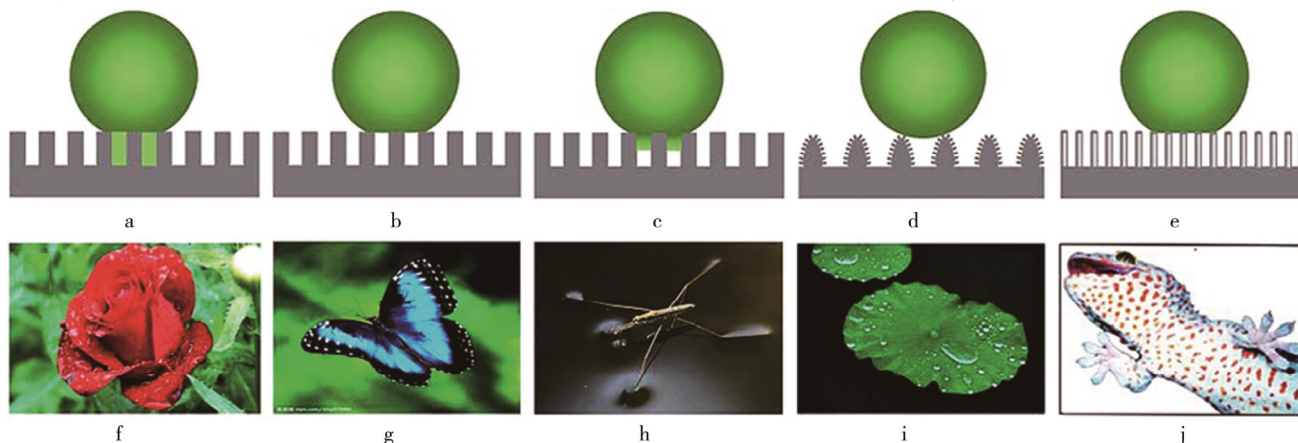


图 1 超疏水表面的 5 种浸润态及与之对应自然界的 5 种生物界面

2 超疏水金属表面的应用

2.1 自清洁

受荷叶表面自清洁特性的启发, 科研人员在铜表面涂布环氧树脂制备微纳复合结构, 辅之以氟化石墨烯降低其表面能, 获得的铜表面具有优异的机械稳定性和良好自清洁特性^[14]。

2.2 流体减阻

处在水中的超疏水固体表面和液体之间会产生一层空气膜, 有效地减小了固液接触面积, 因此能显著降低摩擦阻力^[15-17]。张希课题组^[15]分别将尾部沉积有铂金的超疏水金线和疏水金线放入装有 30% 双氧水溶液的槽中, 铂金催化双氧水分解生成氧气推动金线前行, 最终超疏水金线的平均速率是疏水金线的平均速率的 2 倍。可见金属基体超疏水表面能够更加有效地减小流体的摩擦阻力, 为流体减阻提供了新途径。

2.3 抗凝露防冰覆

有研究表明^[18-22], 超疏水金属表面具有抗凝露防冰覆的功能是由以下因素决定的: 接触角大 (大于 150°), 生成的水珠的曲率半径越小, 水滴的重心较高; 当水滴处在超疏水金属表面的模型是 Cassie 模型时滚动角很小, 水珠与固体表面的黏附力不足以克服风力等外在作用力, 很容易从金属表面滚落; 不同尺寸的液滴之间聚并时释放的能量, 克服了液滴与基底微弱的粘附力, 因而冷凝液滴能够自行弹起, 如图 2 所示。利用阳极氧化-聚四氟乙烯涂覆可在铝基体构建超疏水表面, 防冰实验表明: 超疏水铝表面的覆冰量不到普通裸铝表面的 25%^[20]。Wang 等通过在金属铝表面涂覆超疏水硬脂酸涂层、疏冰实验发现, 超疏水硬脂酸涂层在铝表面显示较好的疏冰效果^[21]。使用喷涂法将纳米二氧化硅涂覆铜表面, 生成粗糙结构, 疏水处理后获得超疏水表面, 该表面具有非常优良的疏冰效果^[22]。

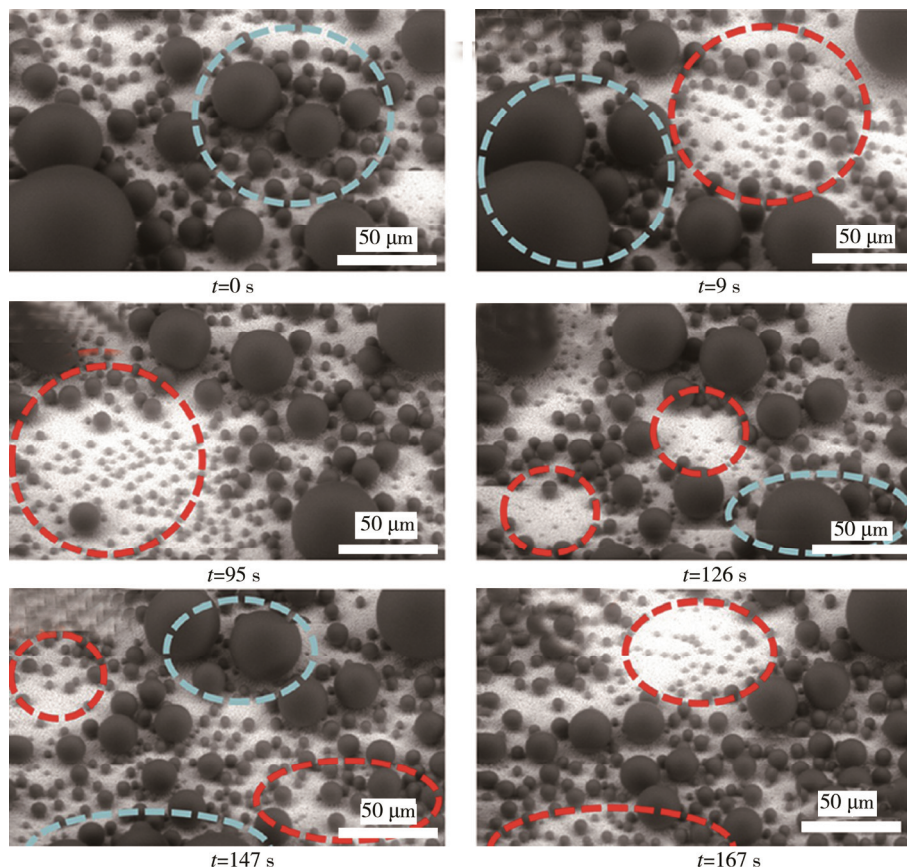


图2 超疏水铜表面的液滴生长聚并动力学过程

2.4 水上微型运输器

由于金属基体超疏水表面的微纳复合结构,使得在其空隙内可以截留大量空气填充在里面,就像是很多小气球在支撑着金属,显著提高了金属的浮力。Bell课题组采用置换镀沉积-全氟硫醇表面修饰方法,构建了接触角为 173° 的超疏水铜丝表面,然后将该铜丝作为水龟模型腿制得水龟模型。该模型能浮在水面上,微小的推动力就可使其轻易游走。该模型在微型水上运输器方面具有极好的应用前景^[23]。

2.5 腐蚀与防护

近年来,基于超疏水涂层提高金属耐蚀性的方法被很多文献报道。利用硫酸和过氧化氢在纯镁表面化学刻蚀构建微纳复合结构,然后用硬脂酸的乙醇溶液进行化学修饰获得超疏水镁表面。电化学阻抗谱测量表明,该表面的电荷传递电阻与未处理镁相比增大了4倍,显现出很强的耐腐蚀性能^[24]。使用 HNO_3 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为化学刻蚀剂,正辛基三乙氧基硅烷作为低表面能物质在AZ31镁合金表面构建的超疏水表面^[25]。水热法可以在AZ31镁合金表面原位生长水滑石/水菱镁矿结构,然后硅烷偶联剂修饰,得到疏水、耐蚀性良好的镁合金表面^[26]。在室温条件下,将AZ31镁合金置于硫酸亚铁溶液中浸渍涂布,在镁合金表面

生成氢氧化铁薄膜,并且获得微纳复合粗糙结构,为超疏水表面的制备提供结构基础。将生成氢氧化铁具有微纳复合粗糙结构的AZ31镁合金通过水热反应修饰硬脂酸,以降低镁合金表面活化能制备超疏水表面。制备的超疏水表面在空气及pH值为[1, 13]区间范围的水溶液中,保持很好的超疏水性能,显示了较强的超疏水耐久性及化学稳定性。电化学测量表明,超疏水表面具有优良的耐蚀性^[27],如图3所示。

超疏水表面的耐蚀机理已经得到了广泛的研究,目前普遍认为超疏水微纳复合表面与腐蚀介质界面间捕获的少量空气,是提高耐蚀能力的关键。其通过充当传质和电荷转移的壁垒来抑制腐蚀反应的发生,可以有效提高膜层的耐蚀能力^[24-28]。图4a是未处理的金属基底在腐蚀介质(3.5% NaCl水溶液)中的腐蚀机理模型,可以看出,未处理的金属基底与腐蚀电解质溶液直接接触,腐蚀性离子 Cl^- 牢牢地“钉扎”在材料表面,导致比较严重的局部腐蚀。根据前文讨论,孔隙百分数或截留空气的表观面积分数增加,可以有效提高粗糙表面的静态接触角,反之亦然。如图4b所示,在金属微纳复合结构表面,液滴在固体表面的接触浸润是液相-固相-气相之间的三相复合浸润行为,也就是说,液滴并没有完全浸入固体表面,在微纳复合结构的“凸起”之间的“凹陷”部分截留一部分空气,从而形成“气垫”结构。此超浸润表面是Cassie

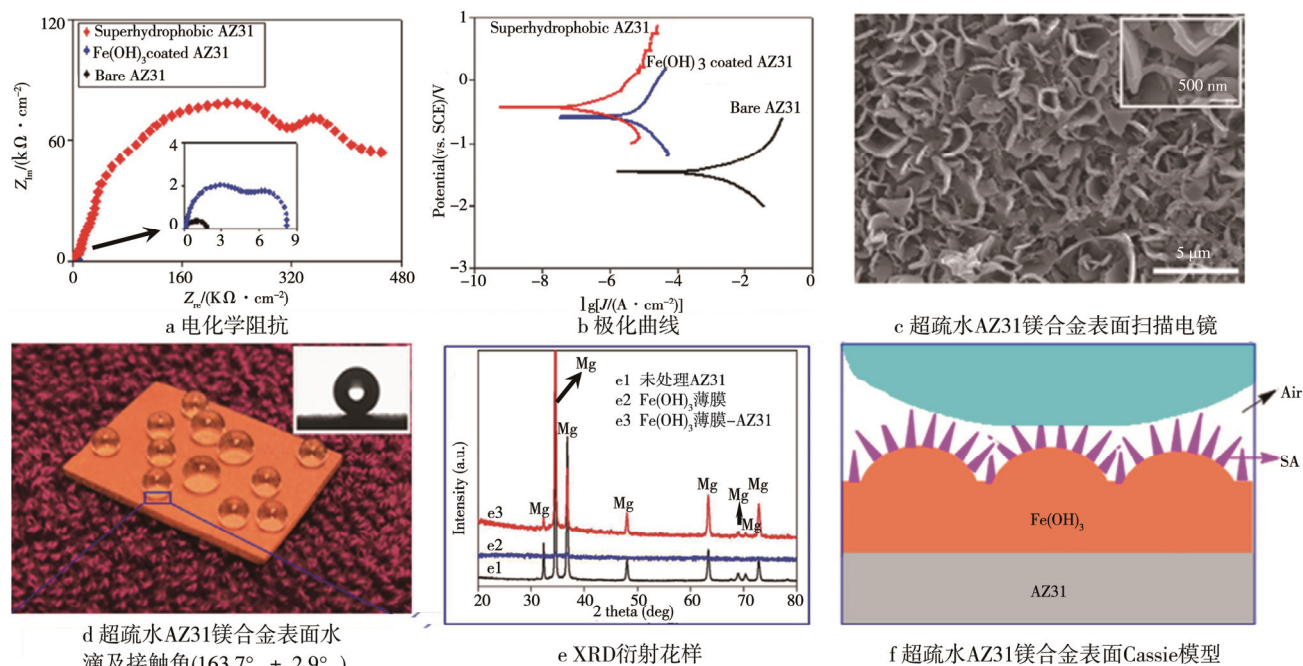


图3 未处理 AZ31 镁合金、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -AZ31 镁合金、超疏水 AZ31 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的性能

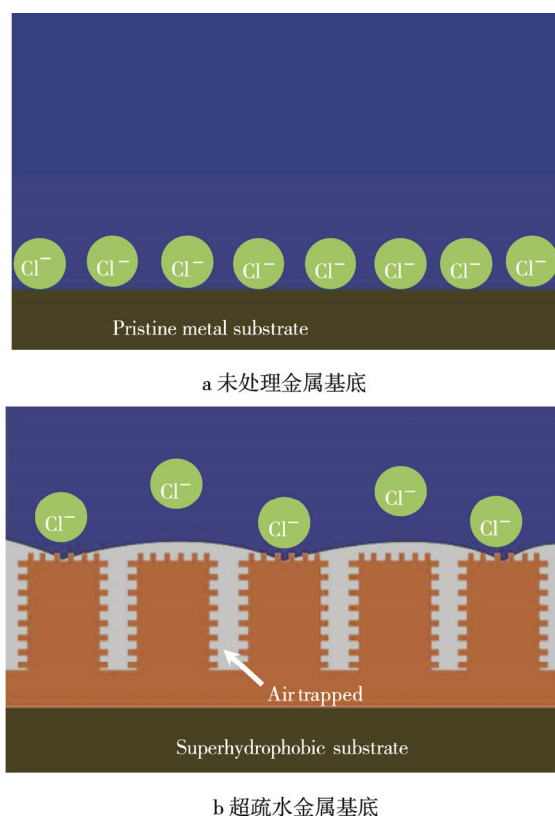


图4 两种金属基底在腐蚀介质(3.5% NaCl 水溶液)中的腐蚀机理

模型的超疏水表面,其疏水性能极好,水滴难以渗入到表面的粗糙结构中将空气置换出去。相应地,腐蚀性离子 Cl^- 在材料表面的“钉扎”过程,便被“气垫”结构所阻止,腐蚀过程很难发生,显示了超疏水表面极

其优良的耐腐蚀性能。

金属材料的服役条件是很苛刻的,在恶劣的工业大气和严酷的海洋环境等腐蚀环境中,要承受外界环境的冲击或摩擦等物理机械作用和酸、碱、盐等化学物质的化学作用。目前的超疏水表面机械强度不高,机械稳定性很差,在受到外部作用时,表面微纳结构容易破坏,引起表面疏水性下降。研发机械稳定性、化学稳定性、耐候性超疏水表面是超疏水耐蚀性表面的应用基石^[26-28]。

2.6 液体传输

液体可以在浸润性梯度化表面自发传输,在金属表面构建浸润性梯度化表面(超疏水-疏水-亲水)是实现液滴传输的重要途径。有研究表明,修饰二茂铁烷基醇金基底可通过施加电压实现浸润性梯度化调控,液体(包括硝基苯、二氯甲烷、十六烷)在浸润性梯度化表面可自发传输,而且改变电压的方向可获得浸润性表面梯度化改变(亲水-疏水-超疏水),实现液体反向传输^[29]。

2.7 油水分离

石油泄漏事件的发生、工业含油废水排放的增加造成环境污染问题,贫油油田的石油开采、石油开采中的三次采油,需要先进的油水分离技术。在实际应用中,油水混合物中的油相经常会以微小油滴的形式存在,而传统的油水分离技术难以对其进行连续、高效的分离。例如工业上应用的吸附剂法等,吸附之后的脱附较难实现,难以重复循环使用,

也难以对吸附的油进行再次利用,而额外的物质添加也有可能引入新的污染。通过构建表面微纳结构和调控表面化学组成,可以制备超疏水-超亲油的多孔金属材料,满足油水分离的需求^[30-31]。2011 年有文献报道,聚丙烯酰胺水凝胶涂覆的不锈钢网在空气中显示超亲水性,在水中显示超疏油特性,该不锈钢网能选择性地将水从油水混合物中分离,显示出高效、抗油污染、易于循环使用等特性^[32]。2013 年科研人员将三维泡沫铜作为基底,通过简单便捷的化学氧化结合表面氟化修饰手段制备了超疏水-超亲油泡沫铜表面(PCCF)。水滴在制备的泡沫铜表面上呈球状,接触角大于 150° ,而异辛烷等表面张力较低的油性液体接触角是 0° ,且能快速润湿多孔铜表面并渗透流出。同时,在异辛烷液体中,泡沫铜的水滴接触角增大到 170° 以上,显示出更加优异的超疏水-超亲油特性。油水分离试验表明,泡沫铜可有效分离多种油水混合物,分离效率均保持在99%以上,包括正己烷、异辛烷、十二烷、十四烷、十六烷、二氯甲烷、四氯化碳、菜籽油、芝麻油、汽油、液压油等与水的混合体系,并且显示出优良的抗静态水压、抗动态水冲击以及良好的循环使用耐久性^[33],如图5所示。

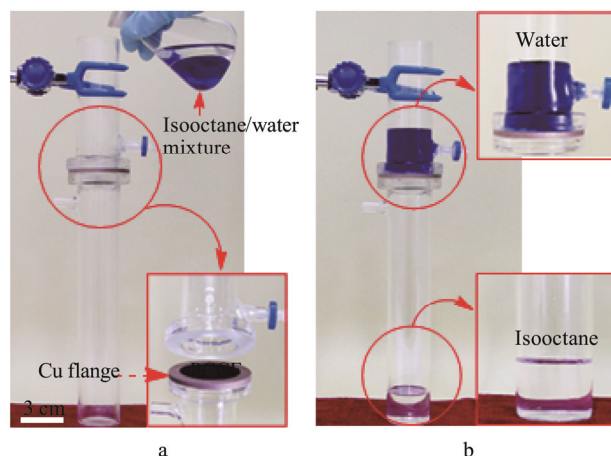


图5 超疏水-超亲油泡沫铜(PCCF)油水分离实验(体积比为18:25的异辛烷-水混合物)

2.8 生物污损及防除

超疏水表面对血小板,白细胞,血清蛋白,海洋生物等具有极其优良的防污损特性,在生物医学植入材料(如血管支架)和海洋设备(如舰艇,海底电缆,声呐等)具备极好的工程应用背景。研究表明,超疏水表面金属基底(如不锈钢、金属铝)提供极好的防污损效果^[34-35],如图6所示。

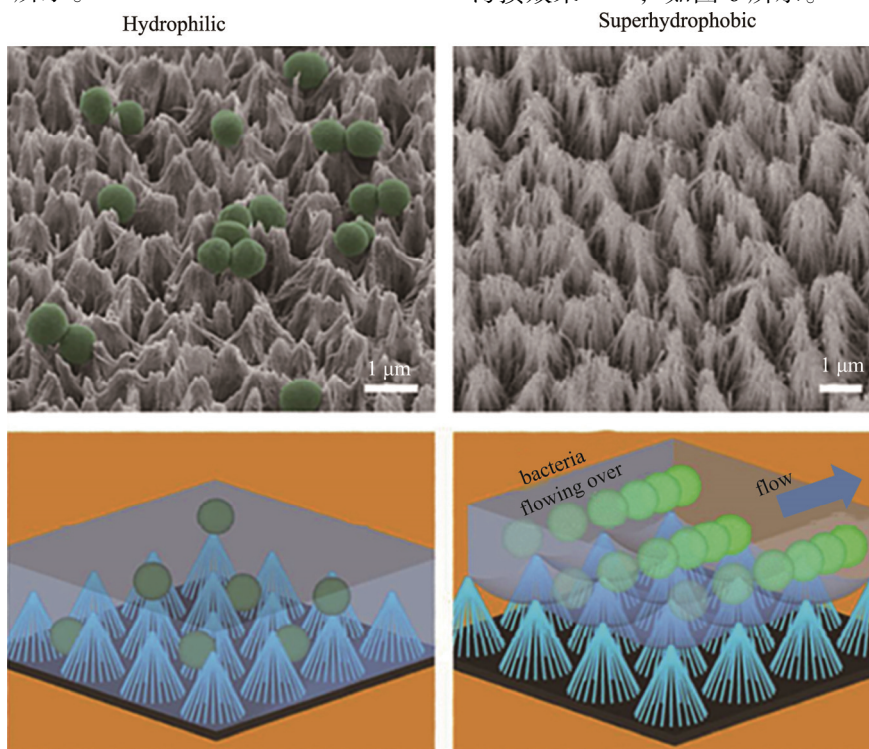


图6 超疏水铝表面的防污损特性

3 结语

仿生超疏水金属材料在工业、农业、医学、国防军工等领域,有着极其广泛的应用前景。通过调控表面化学组成和微观结构,可以获得超疏水金属表面。

采用不同的先进纳米制备技术得到微米-纳米复合粗糙结构,结合低表面能处理,可得到不同微观结构超疏水金属表面,为不同的应用领域提供物质基础。

囿于目前多数的制备方法工艺较复杂,而且成本较高的现状,寻找工艺简单、成本低廉、低碳环

保、便于批量化生产的有效方法,构造微纳复合结构,制备超疏水金属表面,实现超疏水金属材料在不同服役条件下的机械稳定性、化学稳定性、耐久性、耐候性等表面特性,是仿生超疏水金属材料产

业化研究必需攻克的课题。此外,水下超疏油、疏气,油下超疏水、疏气等界面特性,可以为超浸润金属表面的基础研究和应用研究,提供新的研究增长点^[36],如图7所示。

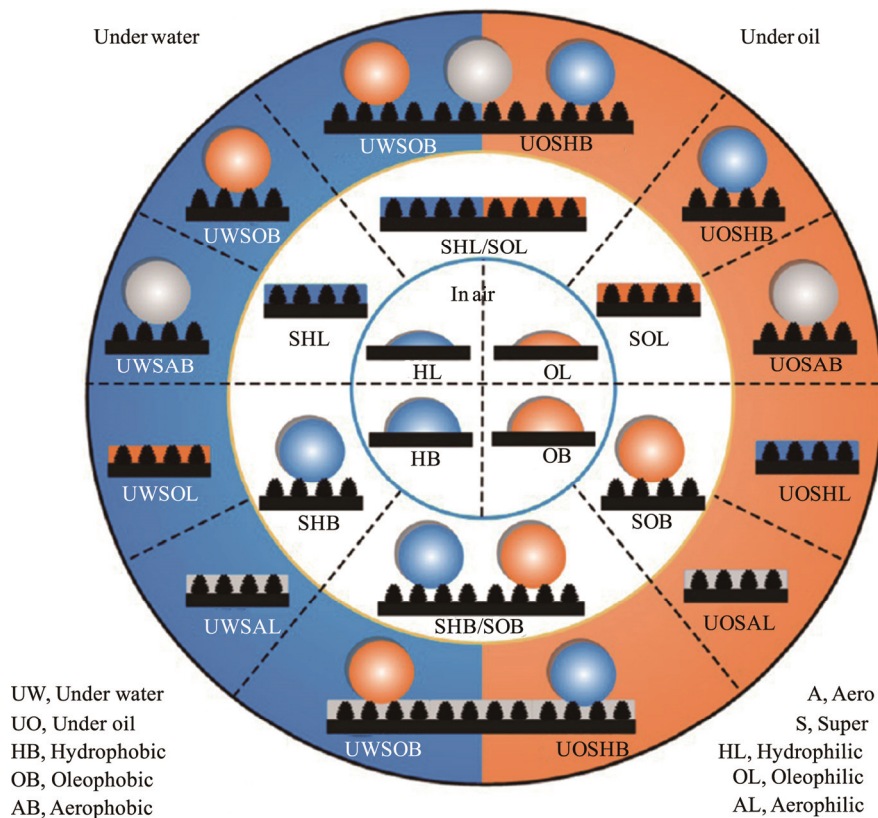


图7 空气、水、油中不同的浸润性体系

参考文献:

- [1] WANG S T, LIU K S, YAO X, et al. Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2015, 115: 8230-8293.
- [2] YOUNG T. An Essay on the Cohesion of Fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [3] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28: 988-994.
- [4] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [5] WANG S T, JIANG L. Definition of Superhydrophobic States[J]. Advanced Materials, 2007, 19: 3423-3424.
- [6] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997, 202: 1-8.
- [7] PATANKAR N A. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars[J]. Langmuir, 2004, 20: 8209-8213.
- [8] BHUSHAN B, JUNG Y C, KOCH K. Micro-, Nano- and Hierarchical Structures for Superhydrophobicity, Self-cleaning and Low Adhesion[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Science, 2009, 367: 1631-1672.
- [9] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56: 1-108.
- [10] JIANG L, FENG L, LI S H, et al. Superhydrophobic Surface: from Natural to Artificial[J]. Advanced Materials, 2002, 14: 1857-1860.
- [11] KENNEDY R J. Directional Water-Shedding Properties of Feathers[J]. Nature, 1970, 227: 736-737.
- [12] GAO X F, ZHENG Y M, JIANG L. Directional Adhesion of Superhydrophobic Butterfly Wings[J]. Soft Matter, 2007(3): 178-182.
- [13] LI S, HUANG J, CHEN Z, et al. A Review on Special Wettability Textiles: Theoretical Models, Fabrication Technologies and Multifunctional Applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017(5): 31-55.

- [14] YANG Z Q, WANG L, SUN W, et al. Superhydrophobic Epoxy Coating Modified by Fluorographene Used for Anti-Corrosion and Self-Cleaning[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 401: 146-155.
- [15] SHI F, NIU J, LIU J, et al. Towards Understanding Why a Superhydrophobic Coating Is Needed by Water Striders[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 2257-2261.
- [16] MCHALE G, SHIRTCLIFFE N J, EVANS C R, et al. Terminal Velocity and Drag Reduction Measurements on Superhydrophobic Spheres[J]. *Applied Physics Letter*, 2009, 94: 064104-064107.
- [17] WATANABE K, UDAGAWA Y, UDAGAWA H. Drag Reduction of Newtonian Fluid in a Circular Pipe with a Highly Water-Repellent Wall[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1999, 381: 225-238.
- [18] MILJKOVIC N, ENRIGHT R, NAM Y. Jumping Droplet-Enhanced Condensation on Scalable Superhydrophobic Nanostructured Surfaces[J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 179-187.
- [19] 吴晓敏, 王维城. 冷表面结霜初始形态的理论分析[J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(2): 286-288.
- [20] MENINI R, GHALMI Z, FARZANEH M. Highly Resistant Icephobic Coatings on Aluminum Alloys[J]. *Cold Region Science and Technology*, 2011, 65: 65-69.
- [21] WANG F, LI C, LYU Y, et al. Ice Accretion on Superhydrophobic Aluminum Surfaces under Low-Temperature Conditions[J]. *Cold Region Science and Technology*, 2010, 62: 29-33.
- [22] WANG S, ZHANG W, YU X, et al. Sprayable Superhydrophobic Nano-Chains Coating with Continuous Self-Jumping of Dew and Melting Frost[J]. *Scientific Reports*, 2017(7): 40300.
- [23] LARMOUR I A, BELL S E J, SAUNDERS G C. Remarkably Simple Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Using Electroless Galvanic Deposition[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 1710-1712.
- [24] WANG Y H, WANG W, ZHONG L, et al. Superhydrophobic Surface on Pure Magnesium Substrate by Wet Chemical Method[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 3837-3840.
- [25] YIN B, FANG L, HUA J, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobic Coating on Magnesium Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257: 1666-1671.
- [26] WANG J, LI D, GAO R, et al. Construction of Superhydrophobic Hydromagnesite Films on the Mg Alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129: 154-160.
- [27] ZANG D, ZHU R, WU C, et al. Fabrication of Stable Superhydrophobic Surface with Improved Anticorrosion Property on Magnesium Alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69: 614-617.
- [28] 余祖新, 牟献良, 王玲, 等. 超疏水表面在提高镁合金耐蚀性能上的研究进展[J]. *装备环境工程*, 2016, 13(6): 120-129.
- [29] YAMADA R, TADA H. Manipulation of Droplets by Dynamically Controlled Wetting Gradients[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 4254-4256.
- [30] FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. A Superhydrophobic and Superoleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 2012-2014.
- [31] GUIX M, OROZCO J, GARCIA M, et al. Superhydrophobic Alkanethiol Coated Microsubmarines for Effective Removal of Oil[J]. *ACS Nano*, 2012(6): 4445-4451.
- [32] XUE Z X, Wang S T, LIN L, et al. A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel Coated Mesh for Oil/Water Separation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 4270-4273.
- [33] ZANG D M, WU C X, ZHU R W, et al. Porous Copper Surfaces with Improved Superhydrophobicity under Oil and Their Application in Oil Separation and Capture from Water[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 8410-8412.
- [34] TESLER A B, KIM P, KOLLE S, et al. Extremely Durable Biofouling-Resistant Metallic Surfaces Based on Electrodeposited Nanoporous Tungstite Films on Steel[J]. *Nature Communications*, 2015(6): 8649.
- [35] HIZAL F, RUNGRAENG N, LEE J, et al. Nanoengineered Superhydrophobic Surfaces of Aluminum with Extremely Low Bacterial Adhesivity[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(13): 12118-12129.
- [36] SU B, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 1727-1748.