# 仿生超疏水表面在海洋腐蚀防护中的应用

陈晓彤<sup>1,2,3</sup>,王鹏<sup>1,3</sup>,张盾<sup>1,3</sup>

(1.中国科学院海洋研究所,山东 青岛 266071; 2.中国科学院大学,北京 100039; 3.中国科学院海洋大科学研究中心,山东 青岛 266071)

摘要:在介绍超疏水表面相关理论的基础上,总结了现有仿生超疏水表面的制备方法及其海洋腐蚀防护机制研究,重点分析了超疏水表面在实际应用中面临的水下稳定性和机械稳定性两方面问题及相关对策,并 对超疏水表面应用的未来发展方向进行了展望。 关键词:超疏水表面;海洋腐蚀防护;水下稳定性;机械稳定性

**DOI:** 10.7643/ issn.1672-9242.2018.10.001

中图分类号: TG174 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)10-0001-07

# Applications of Bioinspired Super-hydrophobic Surfaces on Marine Corrosion and Protection

CHEN Xiao-tong<sup>1,2,3</sup>, WANG Peng<sup>1,3</sup>, ZHANG Dun<sup>1,3</sup>
(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;
3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT:** The fundamental theories of superhydrophobic surfaces were systematically illustrated followed by their fabrication and anticorrosion mechanisms in marine environment. More importantly, the underwater stability and mechanical durability, as the challenges of superhydrophobic surfaces in practical applications, were addressed significantly and strategies for designing robust superhydrophobic surfaces were summarized accordingly. Meanwhile, prospects of superhydrophobic surfaces for future research were proposed.

KEY WORDS: superhydrophobic surfaces; marine corrosion protection; underwater stability; mechanical stability

21 世纪是海洋的世纪。海洋事业的发展离不开 石油平台、跨海大桥、港口码头、军民船舶等广泛领 域的海洋资源开发和海上交通运输等基础设施建设。 对于各种工程设施中的金属材料来说,海洋是最为苛 刻的腐蚀环境。海洋腐蚀不仅造成了巨大的经济损 失,而且产生了严重的安全威胁。据调查,我国 2014 年腐蚀成本占当年国内生产总值的 3.34%,总额超过 2.1 万亿元。其中海洋腐蚀损失约占总腐蚀损失的 1/3<sup>[1]</sup>。随着科技的发展,人们对防腐材料的性能要求 越来越高,传统防护手段的局限性如有机涂层的毒性 和金属镀层的污染问题等也日益凸显。因此,开发新 型、高效的海洋腐蚀防护材料具有重大的现实意义。

润湿性是固体表面的重要特征之一,常用接触角 衡量。当水在固体表面的静态接触角>150°,滚动角 <10°时,表面呈超疏水特性。"荷叶效应"是自然界中 典型的超疏水现象<sup>[2-3]</sup>。日常生活中,荷叶表面的液

收稿日期: 2018-07-13; 修订日期: 2018-08-13

基金项目:国家自然科学基金(41576079);青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金(QNLM2016ORP0413);青岛海洋科学与技术国家实验室 鳌山人才培养计划项目(No. 2017ASTCP-ES02)

作者简介:陈晓彤(1994—),女,山东潍坊人,硕士,主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

通讯作者:张盾(1965—),女,辽宁沈阳人,博士,研究员,主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

滴通常以近球形存在,并可轻易发生滚动。滚动的液 滴带走了表面的灰尘和污染物,从而保持表面清洁。 一般认为,低表面能物质和特殊的微纳结构是构筑超 疏水表面的两个重要条件,由此衍生的仿生超疏水表 面的制备与应用也引起了人们的极大兴趣<sup>[4-10]</sup>。润湿 性与材料表面的腐蚀防护性能直接相关,与亲水表面 相比,疏水表面可抑制基底与腐蚀介质的直接接触, 从而表现出更优异的耐蚀性能。基于此,超疏水表面 的腐蚀防护研究引起了国内外学者的广泛关注<sup>[5,9-10]</sup>, 并逐渐成为该领域的研究热点之一。

文中在现有超疏水表面应用报道的基础上,从超 疏水表面理论、制备方法与耐蚀机制、存在问题及未 来发展方向等方面综述了超疏水表面在海洋腐蚀防 护中的应用进展。

# 1 超疏水表面理论基础

#### 1.1 润湿性理论

润湿性指固体表面的气体被液体取代的过程,常 用接触角衡量,通常定义为气-液界面在气-液-固三相 接触点处的切线与固-液界面的夹角。接触角是液体 在气、液、固界面表面张力平衡的结果,此时系统能 量最低,液滴在表面上处于稳态或亚稳态。一般来说, 液体在理想光滑固体表面上的接触角可用 Young's 方 程表示:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\rm sv} - \gamma_{\rm sl}}{\gamma_{\rm bv}} \tag{1}$$

式中: $\theta$ 为液体在固体表面上的平衡接触角,又称本征接触角; $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{sl}$ 、 $\gamma_{lv}$ 分别为固-气、固-液和液-气界面的表面张力。由 Young's 方程可知,固体表面 的接触角由各界面的表面张力共同决定:当 $\gamma_{sv}>\gamma_{sl}$ , 即 0°< $\theta$ <90°时,表面可被液体润湿,且 $\theta$ 越小,亲液 性越强;当 $\gamma_{sv}<\gamma_{sl}$ ,即 90°< $\theta$ <180°时,表面不能被液 体润湿,且 $\theta$ 越大,疏液性越强。由此可见,降低物 质的表面能是制备超疏水表面的重要条件之一。

在实际润湿过程中,还应考虑液滴在微小作用力 下的运动情况,即液滴的动态过程,常用滚动角或接 触角滞后(前进角与后退角之差)衡量。滚动角定义 为液滴在倾斜固体表面上开始滚落时的临界倾斜角 度,前进角和后退角分别为固-液界面扩展和收缩时 的接触角。一般来说,滚动角或接触角滞后越小,表 面的非润湿性或自清洁性越好。

### 1.2 超疏水表面理论

润湿性由物质的化学组成和微观结构共同决定。 Young's 方程仅解释了化学组成对润湿性的影响,且 仅适用于理想光滑的固体表面。这类表面在实际应用 中很难实现,因此在研究真实表面的润湿情况时,必 须考虑粗糙度对润湿性的影响。

#### 1.2.1 Wenzel 模型

1936 年, Wenzel 首次将粗糙度因子引入润湿性 理论,并提出了经典的 Wenzel 模型。该模型认为, 固-液实际接触面积大于固体表面投影面积。当液体 与固体表面接触时,液体完全填充在表面的粗糙结构 中。基于此, Wenzel 将 Young's 方程修改为<sup>[11]</sup>:

$$\cos\theta_{\rm w} = r \frac{\gamma_{\rm sv} - \gamma_{\rm sl}}{\gamma_{\rm lv}} = r \cos\theta \tag{2}$$

式中: r 为粗糙度因子, 定义为固体表面实际面 积与投影面积之比;  $\theta$  为本征接触角;  $\theta_w$  为液体在粗 糙表面上的平衡接触角,又称表观接触角。由于 r>1, 当  $\theta<90°时$ ,  $\theta_w$  随表面粗糙度的增加而降低,亲水表 面更亲水;当  $\theta>90°时$ ,  $\theta_w$  随表面粗糙度的增加而增 加,疏水表面更疏水。因此,提高表面粗糙度是制备 超疏水表面的另一重要条件。

#### 1.2.2 Cassie-Baxter 模型

Wenzel 方程揭示了表观接触角与本征接触角的 关系,但并不适用于物质组成多样性的粗糙表面。 1944年, Cassie和 Baxter 在 Wenzel 模型的基础上对 Young's 方程进行了扩展和修订<sup>[12]</sup>。他们认为,液体 与固体表面接触时,固-液接触面上仍截留一定的空 气,固液接触实际上为固-液和气-液的复合接触。在 该润湿状态下, Cassie 方程可表达为:

$$\cos\theta_{\rm c} = f_{\rm s}\cos\theta_{\rm s} + f_{\rm y}\cos\theta_{\rm y} \tag{3}$$

式中: $\theta_c$ 表示表观接触角; $\theta_s$ 和 $\theta_v$ 分别表示固-液和气-液的本征接触角; $f_s$ 和 $f_v$ 分别表示固-液和气-液的面积分数,且 $f_s+f_v=1$ 。由于空气与水的接触角  $\theta_v=180^\circ$ ,上述方程可简化为:

$$\cos\theta_{\rm c} = f_{\rm s} \left(\cos\theta_{\rm s} + 1\right) - 1 \tag{4}$$

若考虑分形结构对润湿性的影响, Cassie 方程可 修正为<sup>[13]</sup>:

$$\cos\theta_{\rm c} = f_{\rm s} \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \left(\cos\theta_{\rm s} + 1\right) - 1 \tag{5}$$

式中:  $L \ \pi l \ \beta$ 别表示粗糙结构的分形上限和分 形下限;  $D \ 表示分形维度; \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2}$ 表示表面粗糙度 因子。由此可见,构筑分级复合结构,增强表面粗糙 度可有效提高固体表面的表观接触角。

#### 1.2.3 Wenzel 模型与 Cassie-Baxter 模型的相关性

Wenzel 模型与 Cassie 模型都强调表面粗糙度对 疏水性的增强作用,但前者是通过增加固-液接触面 积提高表观接触角,而后者则通过减小固-液接触面 积提高表观接触角,如图 1 所示。因此,与 Wenzel 模型相比,Cassie 模型具有更小的接触角滞后,这类 表面也更被研究者所青睐。Wenzel 模型与 Cassie 模 型并不是绝对存在的,它们可以相互转化,如表面受 加热、振动、压力、蒸发等作用时,Cassie 模型可转



图 1 Wenzel 模型与 Cassie 模型

化为 Wenzel 模型。此时膜层中的空气被液体取代,接触角降低。发生转化的临界接触角  $\theta_c$  同时满足 Wenzel 方程和 Cassie 方程<sup>[14]</sup>:

$$\cos\theta_{\rm c} = \frac{f_{\rm ls} - 1}{r - f_{\rm ls}} \tag{6}$$

值得注意的是,只有当固体表面的本征接触角 θ>θ<sub>c</sub>时,液体才能以稳定的 Cassie 模型存在。当 θ<θ<sub>c</sub> 时,膜层中截留的空气处于亚稳态,液体容易发生 Cassie 模型向 Wenzel 模型的转化。因此,要想得到 稳定的 Cassie 模型超疏水表面,应保证  $\theta_c$ 尽可能小, 或满足  $\cos\theta < -1/r$ ,如图 2 所示<sup>[15]</sup>。一般来说,表面 粗糙度越大, Cassie 模型和 Wenzel 模型之间的能垒 越高, Cassie 模型越稳定。另外,也可以通过加热、 电解、振动等方法克服能垒,促进 Wenzel 模型向 Cassie 模型的转化<sup>[6,16-17]</sup>。



# 2 仿生超疏水表面的制备方法

仿生超疏水表面的制备方法有两种:一是在低表 面能物质上构筑粗糙结构;二是在粗糙结构上修饰低 表面能物质。目前多采用第二种方法对金属基体进行 表面改性。根据与基底的作用类型,超疏水表面的制 备方法大致可分为物理法和化学法。物理法包括模板 法,喷涂法、浸涂法、物理气相沉积法,等离子处理 法等;化学法包括水热法、电化学法、溶胶-凝胶法、 化学气相沉积法,化学刻蚀法,层层组装法等。

#### 2.1 模板法

模板法通常以具有特殊结构的表面为模板,利用挤压、涂覆等方法得到该表面的负模板,并以此为模板实现对原模板的精确复制。该方法操作简单、形貌可控、成本低廉,常用于小面积超疏水表面的制备。如 Yeh Jiu-Ming 等<sup>[18]</sup>以新鲜千年芋叶为模板,PDMS为软模板,在冷轧钢上制备了环氧树脂/有机粘土超疏水表面。该表面具有较高的稳定性,室温放置1月后接触角从 154.1°±1°变为 151°±1.5°。

#### 2.2 水热法

水热法是材料表面构筑微/纳结构的常用方法之一,通过控制反应物的浓度、温度、反应时间、离子添加剂等,可实现对表面微观形貌的合理调控。Feng Libang 等<sup>[19]</sup>采用一步水热法在乙醇-十八酸-水溶液中 构筑了镁合金基超疏水表面。水热后形成了长链烷基 酸接枝的 MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>微纳复合结构,使该表面的接 触角由 38.3°增至 153.3°。Li Wen<sup>[9]</sup>等分别采用水热法 和刻蚀法在镁、铝,钛合金上制备了超疏水表面,结 果发现,由于表面氧化物或氢氧化物的形成,以水热法 制备的超疏水表面具有比刻蚀法更优异的耐蚀性能。

#### 2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法主要过程包括:前驱体在溶液中发 生水解,缩合形成透明溶胶;溶胶经陈化、聚合形成 三维网状凝胶,并通过旋涂、喷涂、提拉等方式在基 体表面成膜;膜经固化、烧结、烷基化处理后可得超 疏水表面。在制备过程中,可在前驱体溶液中添加聚 乙二醇、聚乙烯醇,聚苯乙烯微球等高分子化合物提 高表面粗糙度。溶胶-凝胶法常用于透明基超疏水表 面的制备,适应性强,但可控性差。Liu Shanhu 等<sup>[20]</sup> 以十七氟癸基三甲氧基硅烷为前驱体,乙醇为溶剂, 在氨的催化下,制备了凸状玻璃基超疏水表面,水在 其上的接触角为 169°,滚动角<5°。

## 2.4 电化学法

电化学法主要包括阳极氧化法、电化学沉积法 等,所制备微观形貌受电压、电流、浓度,温度等控 制,具有毒性低、耗时短等优点,但能耗相对较大。 JeongChanyoung 和 Choi Chang-Hwan<sup>[21]</sup>通过阳极氧 化法,首次制备了一种新颖的"孔上柱"氧化铝复合结 构。该结构保留了孔状结构和柱状结构的综合优势, 表面经疏水化处理后,接触角 > 173°,接触角滞后 ~ 0°。Liu Yan 等<sup>[22]</sup>以硝酸铈-肉豆蔻酸-乙醇为电解液, 采用一步电沉积法在镁合金上制备了肉豆蔻酸铈超 疏水表面,表面的接触角可达 160.4°±0.7°。

# 3 超疏水表面的海洋腐蚀防护机制 研究

与亲水和疏水表面相比,超疏水表面具有更优异

的耐蚀性能,这主要归因于膜层中空气层的存在<sup>[5,23]</sup>。 超疏水表面在溶液中发生光的全反射现象也进一步 证实了空气层的存在。膜层中截留的空气可有效抑制 基底与腐蚀介质的直接接触,从而降低腐蚀速率,起 到腐蚀防护的作用。在海洋大气环境中,超疏水表面 的腐蚀防护作用还可表现为表面的"自清洁特性",具 体体现在盐粒在超疏水表面上的潮解滑移行为,如图 3 所示<sup>[4,10]</sup>。与在亲水和疏水表面不同,盐粒在超疏 水表面的潮解过程中会在表面张力的作用下逐渐向 上抬升。随着潮解的进行,盐粒与表面的接触方式发 生固-固向固-液-固的转化,最终形成的液滴更倾向于 以 Cassie 模型与表面接触。值得注意的是,在液体润 滑与表面低粘附力的共同作用下,潮解的盐粒可在倾 斜的超疏水表面上发生滑移,从而避免了因潮解形成 的强电解质溶液对基体的腐蚀。然而,盐粒的潮解滑 移行为并不适用于微观尺寸相对较大的超疏水表面[24]。 由于大尺寸结构中较低的毛细管压力和毛细管冷凝, 盐粒潮解形成的液滴可渗透在表面的微观结构中,从 而降低表面的腐蚀防护性能。这可能是超疏水表面在 实际海洋大气腐蚀防护中应用面临的问题。



图 3 NaCl 盐粒在超疏水表面上的潮解滑移行为

# 4 存在的问题

#### 4.1 水下稳定性

空气层的存在是超疏水表面具有优异耐蚀性能 的主要原因,但液-气界面的稳定性限制了表面在水 下环境尤其高液压环境中的应用。当超疏水表面长期 处于水下或表面受压力、水流等扰动时,贮存在膜层 中的空气会向溶液扩散,从而引起润湿状态的转化和 腐蚀防护性能的下降,如图4所示。因此,提高超疏 水表面的水下稳定性,延长其使用寿命,是超疏水表 面在实际应用中需要解决的问题之一。

在优化设计方面,提高表面粗糙度,降低表面能 可有效增强超疏水表面的水下稳定性。与单尺度结构 相比,复合结构具有更高的水下稳定性。一方面,复 合结构较高的粗糙度可有效降低固-液接触面积,疏 水性更强。另一方面,即使复合结构中较大的微米结 构在高压下被润湿,其纳米结构仍可截留一定的空气





并能稳定三相接触线,从而有效抑制润湿状态的转化<sup>[25-27]</sup>。低表面能物质则通过提高液-气界面的拉普拉斯压力增强表面的水下稳定性。水下环境中,超疏水表面会产生反润湿的拉普拉斯压力 *P*<sub>L</sub>,其大小可用杨-拉普拉斯方程表示<sup>[28]</sup>:

$$P_{\rm L} = \frac{2\gamma\cos\theta}{d} \tag{7}$$

式中: y 表示水的表面张力; θ 为本征接触角; d 为毛细管半径。由此可知, 在相同的压力条件下, 物 质表面能越低, 毛细管半径越小, 表面产生的拉普拉 斯压力越大, 水下稳定性越强。

在实际应用方面,当超疏水表面在水下环境中失效时,可通过补充气体等方法实现超疏水特性的再生,如图 5 所示。如电解,太阳能光解<sup>[6,16]</sup>等可在微观结构中产生随机分布的小气泡。这些气泡在拉普拉斯压力差的作用下会逐渐向大气泡/气膜转移,合并,

直至最后形成连续的气膜。气膜的形成使表面的超疏 水特性得以再生,再生的超疏水表面可在  $7.07 \times 10^5$ Pa 压力环境下保持较高的稳定性。超疏水特性的再 生效率与表面微观结构有关。整体来说, 当尺寸较小 时, 气泡很难进入结构内部; 当尺寸较大时, 孤立的 气泡又难以合并形成连续的气膜。因此,复合结构对 气膜的形成至关重要,其中微米结构可为气泡的形成 与生长提供足够的空间,纳米结构在截留空气的同时 也为连续气膜的形成提供结合点。此外,减压环境下 发生的气体膨胀也是恢复空气层的重要方法之一。一 方面,纳米结构中较大的拉普拉斯压力使其在高压环 境中仍可截留一定的空气。当压力降低时,这部分空 气可作为气核生长并逐渐向微米结构中扩散,从而促 进液-固界面向液-气界面的转化<sup>[29]</sup>。另一方面,由于 减压环境下气体溶解度降低,溶液中气体向微观结构 中的扩散也对超疏水特性的再生起到一定作用<sup>[30-31]</sup>。





#### 4.2 机械稳定性

现阶段,大多数超疏水表面的机械稳定性较差, 表面微观结构或低表面能物质易受机械磨损、外力冲 击、紫外照射、热、酸,碱等条件的作用而破坏。因 此,保证超疏水表面的机械稳定性,提高表面的耐久 性是其在实际应用中需要解决的另一重要问题。

针对微观结构易被破坏问题,可以采用提高表 面粗糙度,界面强化等方法提高表面的机械稳定性。 首先,与单尺度结构相比,复合结构具有更高的耐 久性,如图 6 所示<sup>[32]</sup>。当表面受外力作用破坏时, 底部保留完好的纳米结构使表面仍具有较高的超疏 水能力。其次,在构筑超疏水表面微观形貌时,应 尽量选用疏水材料,以避免磨损暴露的亲水结构对



图 6 具有微纳复合结构的超疏水表面经外力 磨损前后的微观形貌

液滴的粘附作用<sup>[33]</sup>。有机-无机纳米粒子的复合是提高表面机械稳定性的重要方法之一<sup>[8,34-36]</sup>。常用纳米粒子如 SiO<sub>2</sub>等,在提高表面粗糙度的同时,也提高了表面硬度和疏水性。即使这些纳米粒子在外力作用下被移除,其留下的孔洞也保证了表面较高的粗糙度。此外,SiO<sub>2</sub>、多巴胺、PDMS 等物质可以与基底发生粘合或共价结合,从而强化了界面稳定性。最后,对于受损的微观结构来说,可以采用基于涂层迁移、形状记忆效应、溶胀效应等原理的修复过程<sup>[37-39]</sup>。

针对低表面能物质易被破化问题,可以采用自 修复,构筑体相超疏水材料等方法提高表面的机械 稳定性。具有自修复能力的超疏水表面通常具有较 高的耐久性<sup>[40-41]</sup>。当表面受损时,贮存在膜层中的 低表面能物质会自发向表面迁移,从而恢复表面的 低表面能状态。一般来说,超疏水表面可以实现多 次受损后的自修复,但修复过程多依赖温度、湿度 等外界刺激。另外,构筑体相超疏水材料,将微观 结构与低表面能物质贯穿于整个材料中,也是提高 耐久性的重要方法之一<sup>[42-43]</sup>。当表面受外力作用破 坏时,由于体相材料中微观结构和低表面能物质的 同时存在,新暴露的表面仍具有相似的超疏水特性, 如图 7 所示。



# 5 结语

海洋腐蚀是海洋设施在安全服役过程中面临的 严峻问题,开发新型高效的海洋腐蚀防护材料是当前 研究的重要方向。近年来,作为一种新颖的金属表面 防护方法,超疏水表面在海洋腐蚀防护领域中表现出 广阔的应用前景,但其在实际应用中仍面临诸多挑 战。首先,目前大多数超疏水表面的机械稳定性较差, 表面微观结构或低表面能物质易受外界作用的破坏 而失效。其次,液-气界面的稳定性也限制了超疏水 表面在水下环境中长时间的应用。因此,随着超疏水 表面理论研究的日益成熟,如何将理论与应用结合, 提高表面的水下稳定性与机械稳定性,是超疏水表面 未来发展的重要方向之一。

#### 参考文献:

- [1] 侯保荣, 张盾, 王鹏. 海洋腐蚀防护的现状与未来[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(12): 1326-1331.
- [2] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [3] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [4] WANG P, ZHANG D, LU Z. Advantage of Super-hydrophobic Surface as a Barrier Against Atmospheric Corrosion Induced by Salt Deliquescence[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 23-32.
- [5] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Super-hydrophobic Film Prepared on Zinc as Corrosion Barrier[J]. Corrosion Science, 2011, 53(6): 2080-2086.
- [6] LEE C, KIM C J. Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction[J]. Physical Review Letters, 2011, 106(1): 014502.
- [7] CAO W T, LIU Y J, MA M G, et al. Facile Preparation of Robust and Superhydrophobic Materials for self-cleaning and Oil/Water Separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 529: 18-25.

- [8] WONG W S Y, STACHURSKI Z H, NISBET D R, et al. Ultra-durable and Transparent Self-cleaning Surfaces by Large-scale Self-assembly of Hierarchical Interpenetrated Polymer Networks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(21): 13615-13623.
- [9] OU J, HU W, XUE M, et al. Superhydrophobic Surfaces on Light Alloy Substrates Fabricated by a Versatile Process and Their Corrosion Protection[J]. ACS Applied Materials &Interfaces, 2013, 5(8): 3101-3107.
- [10] LU Z, WANG P, ZHANG D. Super-hydrophobic Film Fabricated on Aluminium Surface as a Barrier to Atmospheric Corrosion in a Marine Environment[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 287-296.
- [11] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [12] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [13] HAZLETT R D. Fractal Applications: Wettability and Contact Angle[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1990, 137(2): 527-533.
- [14] BICO J, THIELE U, QUÉRÉ D. Wetting of Textured Surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 206(1-3): 41-46.
- [15] LAFUMA A, QuÉré D. Superhydrophobic States[J]. Nature materials, 2003, 2(7): 457.
- [16] LEE J, YONG K. Combining the Lotus Leaf Effect with artificial Photosynthesis: Regeneration of Underwater Superhydrophobicity of Hierarchical ZnO/Si Surfaces by Solar Water Splitting[J]. NPG Asia Materials, 2015, 7(7): e201.
- [17] BOREYKO J B, CHEN C H. Restoring Superhydrophobicity of Lotus Leaves with Vibration-induced Dewetting[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(17): 174502.
- [18] CHANG C H, HSU M H, WENG C J, et al. 3D-bioprinting Approach to Fabricate Superhydrophobic Epoxy/Organophilic Clay as an Advanced Anticorrosive Coating with the Synergistic Effect of Superhydrophobicity and Gas Barrier Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(44): 13869-13877.
- [19] FENG L, ZHU Y, WANG J, et al. One-step Hydrothermal Process to Fabricate Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy with Enhanced Corrosion Resistance and Self-cleaning Performance[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 566-573.
- [20] LIU S, LIU X, LATTHE S S, et al. Self-cleaning Transparent Superhydrophobic Coatings through Simple Sol-Gel Processing of Fluoroalkylsilane[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 897-903
- [21] JEONG C, CHOI C H. Single-step Direct Fabrication of Pillar-on-Pore Hybrid Nanostructures in Anodizing Aluminum for Superior Superhydrophobic Efficiency[J]. ACS Applied Materials &Interfaces, 2012, 4(2): 842-848.

- [22] LIU Y, XUE J, LUO D, et al. One-step Fabrication of Biomimetic Superhydrophobic Surface by Electrodeposition on Magnesium Alloy and Its Corrosion Inhibition[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 491: 313-320.
- [23] WANG P, LI T, ZHANG D. Fabrication of Non-wetting Surfaces on Zinc Surface as Corrosion Barrier[J]. Corrosion Science, 2017, 128: 110-119.
- [24] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Super-hydrophobic Film Prepared on Zinc and Its Effect on Corrosion in Simulated Marine Atmosphere[J]. Corrosion Science, 2013, 69: 23-30.
- [25] PATANKAR N A. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars[J]. Langmuir, 2004, 20(19): 8209-8213.
- [26] QUÉRÉ D. Wetting and Roughness[J]. Annu Rev Mater Res, 2008, 38: 71-99.
- [27] XUE Y, CHU S, LYU P, et al. Importance of Hierarchical Structures in Wetting Stability on Submersed Superhydrophobic Surfaces[J]. Langmuir, 2012, 28(25): 9440-9450.
- [28] LIU B, LANGE F F. Pressure Induced Transition between Superhydrophobic States: Configuration Diagrams and Effect of Surface Feature Size[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(2): 899-909.
- [29] VERHO T, KORHONEN J T, SAINIEMI L, et al. Reversible Switching between Superhydrophobic States on a Hierarchically Structured Surface[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(26): 10210-10213.
- [30] LYU P, XUE Y, SHI Y, et al. Metastable States and Wetting Transition of Submerged Superhydrophobic Structures[J]. Physical Review Letters, 2014, 112(19): 196101.
- [31] DILIP D, JHA N K, GOVARDHAN R N, et al. Controlling air Solubility to Maintain "Cassie" State for Sustained Drag Reduction[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 459: 217-224.
- [32] XIU Y, LIU Y, HESS D W, et al. Mechanically Robust Superhydrophobicity on Hierarchically Structured Si Surfaces[J]. Nanotechnology, 2010, 21(15): 155705.
- [33] VERHO T, BOWER C, ANDREW P, et al. Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces[J]. Advanced Mate-

rials, 2011, 23(5): 673-678.

- [34] ZHANG J, LI B, WU L, et al. Facile Preparation of Durable and Robust Superhydrophobic Textiles by Dip Coating in Nanocomposite Solution of Organosilanes[J]. Chemical Communications, 2013, 49(98): 11509-11511.
- [35] ZHOU H, WANG H, NIU H, et al. Fluoroalkyl Silane Modified Silicone Rubber/Nanoparticle Composite: A Super Durable, Robust Superhydrophobic Fabric Coating[J]. Advanced Materials, 2012, 24(18): 2409-2412.
- [36] XUE C H, LI Y R, ZHANG P, et al. Washable and Wear-resistant Superhydrophobic Surfaces with Selfcleaning Property by Chemical Etching of Fibers and Hydrophobization[J]. ACS Applied Materials &Interfaces, 2014, 6(13): 10153-10161.
- [37] WANG H, ZHOU H, GESTOS A, et al. Robust, Superamphiphobic Fabric with Multiple Self-healing Ability Against both Physical and Chemical Damages[J]. ACS Applied Materials &Interfaces, 2013, 5(20): 10221-10226.
- [38] CHEN C M, YANG S. Directed Water Shedding on High-aspect-ratio Shape Memory Polymer Micropillar Arrays[J]. Advanced Materials, 2014, 26(8): 1283-1288.
- [39] MANNA U, LYNN D M. Restoration of Superhydrophobicity in Crushed Polymer Films by Treatment with Water: Self-Healing and Recovery of Damaged Topographic Features Aided by an Unlikely Source[J]. Advanced Materials, 2013, 25(36): 5104-5108.
- [40] SI Y, ZHU H, CHEN L, et al. A Multifunctional Transparent Superhydrophobic Gel Nanocoating with Self-healing Properties[J]. Chemical Communications, 2015, 51(94): 16794-16797.
- [41] LI Y, LI L, SUN J. Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coatings[J]. Angewandte Chemie, 2010, 122(35): 6265-6269.
- [42] ZHU X, ZHANG Z, MEN X, et al. Robust Superhydrophobic Surfaces with Mechanical Durability and Easy Repairability[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(39): 15793-15797.
- [43] ZHANG X, GUO Y, CHEN H, et al. A Novel Damage-tolerant Superhydrophobic and Superoleophilic Material[J]. Journal of Mat erials Chemistry A, 2014, 2(24): 9002-9006.