仿生超润湿材料的研究进展

文刚, 郭志光*, 刘维民

中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: zguo@licp.cas.cn

收稿日期: 2018-08-03; 接受日期: 2018-09-03; 网络版发表日期: 2018-11-05

国家自然科学基金(编号: 51522510, 51675513, 51735013)资助项目

摘要 近年来, 除了荷叶结构, 更多具有特殊润湿性的超润湿表面受到了广泛的关注. 由于其独特的润湿性能, 在工农生产和人们日常生活中具有非常广泛的应用前景. 通过将多重维度的结构和化学成分相结合, 可设计及构筑超润湿表面. 本综述详细地总结了自然界的超润湿现象, 并且将超润湿体系分为零维、二维及三维材料. 针对近几年超润湿材料在设计、制备和应用方面存在的问题, 从仿生理念出发, 介绍了多种具有特殊润湿性的超润湿材料, 并对其功能进行了系统的总结. 最后对超润湿材料研究的未来发展进行了展望.

关键词 仿生, 超润湿体系, 表面性能, 应用

1 引言

表面润湿性是固体表面的重要特征之一, 在解决环境、健康、能源和医疗等领域起着重要的作用. 润湿性的研究可以追溯到1805年的杨氏方程^[1], 此方程可以视为润湿性最基本的研究. 在这一研究的基础上, 衍生出了与润湿性相关的模型、公式和新的概念, 包括Wenzel模型^[2]、Cassie模型^[3]和超润湿概念. 直到1997年, 著名的植物学家Barthlott和Neinhuis揭示以荷叶为代表的植物叶片微观结构和疏水性蜡状物质共同作用引起的超疏水现象, 并阐明了超疏水性与自清洁之间的关系^[4,5]. 基于这一原则, 江等^[6]继续研究发现在微观结构乳突上还有纳米结构, 他们认为这种纳米结构和微米结构的乳突相结合的双层结构是导致荷叶表面防污最根本的原因. 此后, 超疏水表面引起了人们的广泛关注. 一般而言, 表面的静态接触角大于150°和

滚动角小于10°的表面称之为超疏水表面. 在自然界中除了荷叶表面, 还存在各种表现形式的超润湿表面, 如能在水上自由行走的水黾的腿、蚊子眼睛的防雾功能^[7]、沙漠甲壳虫^[8]和蜘蛛丝的集水功能^[9]、壁虎脚的高黏附、水稻叶片和蝴蝶翅膀的各向异性润湿性^[7]、鲨鱼皮和鱼鳞水下的自清洁性^[10]等. 研究这些动植物表面润湿性将对开发仿生人造超润湿表面起着至关重要的作用.

研究发现固体表面的润湿性一般由两个因素决定: 表面粗糙度和表面的化学组成^[11]. 其中对超润湿体系而言, 润湿性调控的主要因素是不同尺度的分层结构. 因此, 大量的材料(无机非金属材料、高分子材料和金属材料)已经用于构筑超润湿表面^[12]. 一方面, 人们不断研究自然界中具有超润湿功能的动植物结构、成分与润湿性之间的关系; 另一方面, 随着研究的不断深入和实际应用的需求, 人们对于超润湿体系已

引用格式: Wen G, Guo Z, Liu W. Recent developments of bioinspired materials with superwettability. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1531–1547, doi: [10.1360/N032018-00173](https://doi.org/10.1360/N032018-00173)

经不仅仅局限于超疏水表面,更希望通过构筑特定的微观结构和合成新的修饰剂,制备出更多具有特殊润湿性的功能化表面。其中超亲水表面(空气中)、水下超疏油表面、油下超疏水表面、油下超亲水表面等由于它们在自清洁和海洋防污方面的应用吸引了众多关注,为超润湿领域开辟了新的方向。

本综述简单介绍了自然界的超润湿现象,并将超润湿体系按照材料的维度进行分类,分别是零维超润湿材料、二维超润湿材料和三维超润湿材料,重点介绍了近几年来仿生超润湿材料在抗结冰、耐火阻燃、油水分离、乳液分离等方面的应用,最后针对超润湿领域的重点难点提出了潜在的研究方向。

2 自然界的超润湿现象

大自然奥妙无穷,人类一直以来都在不断地探索大自然、发现大自然、学习大自然,而仿生学的出现将这种从自然到人造的研究提高到了学科的高度。超润湿作为自然界中的常见现象,是众多仿生研究中的热点之一,受到科学界的广泛关注并对此进行了深入

研究。本节主要对自然界典型的特殊润湿性植物表面给予介绍。

人们对自然界中的超疏水现象很早就有了认识,北宋词人周敦颐在其名作《爱莲说》中写到:“出淤泥而不染,濯清涟而不妖”,说的就是荷叶表面的超疏水自清洁现象。经过数十亿年的进化,大自然已经孕育出无数具有一定功能化的生物。在超润湿领域,研究者已经揭示和总结了自然的功能化界面材料,如具有超疏水、低黏附和自清洁的荷叶表面^[13],具有各向异性超疏水性的水稻叶片^[14],具有自清洁性的蝴蝶翅膀^[15],耐受性好的超疏水水黾腿,具有防雾功能的蚊子复眼以及高黏附、可转化黏附和具有自清洁性质的壁虎脚。

此外,郭等^[16]在前面研究基础上,继续研究自然界中的植物叶片。研究发现同属莲科植物,荷叶和睡莲叶片表现出了不同的润湿性。如图1(a)所示,睡莲的微观结构是由特定褶皱的结构和类似硬币形状的凹面结构组成的。褶皱与褶皱之间形成了裂缝结构并且没有发现任何纳米结构。因此睡莲叶片凭靠它特殊的微米结构和表面化学组成表现出了不同于荷叶的润湿性-超

图1 自然界的超润湿表面。(a)睡莲及其叶片^[16], (b)油菜花^[17], (c)美人蕉及其叶片^[19], (d)紫竹梅^[19], (e)苕麻及其叶片的SEM图^[19]; (f)构筑超疏水界面的基本模型^[18]; (g)构筑超亲水界面的基本模型^[18] (网络版彩图)

Figure 1 Natural superwetting surfaces. The optical image and corresponding SEM image of (a) waterlily leaf ^[16], (b) oilseed rape ^[17], (c) india canna leaves ^[19], (d) purple setcreasea ^[19], (e) ramee leaf ^[19]. (f) Basic model of fabricating superhydrophobic surface ^[18] and (g) fabricating superhydrophilic surface ^[18] (color online).

亲水性. 此外, 睡莲叶片正面的接触角约为 15° , 背面的接触角约为 60° . 不仅仅是睡莲, 生活中常见的油菜的叶片和花瓣也表现出了不同的润湿性, 新鲜的油菜花瓣(图1(b))表现出了有着很大的接触角和很小的水滴黏附力的超疏水性, 但新鲜的油菜叶片有着较大的接触角但其水滴黏附力较大^[17]. 此时的油菜花瓣是环环相扣的肠状微米结构. 究其原因, 花瓣中的类胡萝卜素不仅起着使得花瓣呈黄色的作用并且有助于花瓣的超疏水性. 相反的是, 油菜叶片的微观结构由直径约为30 nm、长度约为1 μm 的圆筒状的微纳复合结构组成. 再加上表面的蜡质层物质, 使得叶片有较大的接触角. 并且实验发现新鲜的油菜花瓣随着时间的迁移会变成超亲水的. 这种润湿性的变化是由于其表面的微纳结构消失并且表面变得相对光滑. 除了上述植物, 生长在亚热带地区的美人蕉(图1(c))同样由于其微纳结构表现出了超疏水性, 这些研究充分证实了材料的表面的粗糙度或微观结构对于其表面润湿性的影响.

上面所述植物叶片均为正面表现出了超疏水性, 而叶片的背面由于其没有微纳分层结构, 表现了和叶片正面完全不同的润湿性. 研究者继续探索自然界中是否存在叶片正面和反面均具有超疏水性能的植物. 研究发现紫竹梅和扛板归的叶片双面都具有超疏水性能. 如图1(d)所示, 通过SEM电子显微镜图片发现紫竹梅的微观结构完全不同于上述植物的微观结构, 它的正面和背面结构均为一个个紧密连接的六边形凹陷结构组成的微米结构, 六边形上有着直径200 nm左右的纳米棒. 因此, 紫竹梅正反叶片的接触角达到了 165° . 类似的微观结构同样能够在扛板归正反叶片上观察到. 因此得出结论, 分层结构(微米和纳米结构)和覆盖在表面的蜡质层物质导致了叶片表面的超疏水性.

除了微纳分层结构可以导致植物叶片的超疏水性能, 自然界是否存在其他不同的结构同样能够使得叶片表面超疏水引发了科研人员的兴趣. 后续研究发现苎麻纤维叶片(图1(e))的背面表现出了很好的超疏水性能. 背面叶片的SEM图显示出一根根直径约为1 μm 的纤维交错形成的网状结构, 每一根纤维的表面都是光滑的, 这之前所述的微纳复合结构完全不同, 这种特殊的网状结构同样可以在植物表面形成空气层, 降低其表面自由能, 从而形成超疏水表面. 有趣的是, 类似的网状结构同样在冬瓜表面被发现. 这种结构

的发现证实了微纳米复合结构并不是形成超疏水表面唯一的条件. 此外, 当本征接触角大于 65° 时, 增加材料表面的粗糙度, 可以获得超疏水表面(图1(f)); 然而, 当本征接触角小于 65° 时, 增加材料表面的粗糙度, 可以获得超亲水表面(图1(g))^[18].

除了这些特殊的结构外, 覆盖在植物表面的蜡质层物质能够降低表面自由能, 并且对植物表面的润湿性有很大的影响. 因此为了更科学地效仿自然得到超疏水表面, 表面的化学成分也是不容忽视的重要条件. 选取荷叶、芋头叶片和水稻叶片作为研究对象, 对其叶片进行红外光谱分析(IR)和X射线光电子谱分析(XPS), 实验结果显示, 三类叶片的IR光谱几乎是一样的, 证明这3种植物叶片表面化学官能团是类似的. 此外, XPS结果显示三种叶片主要由C、H、O元素组成, 没有发现任何F元素所指代的峰, 说明在一般情况下是不需要含氟的修饰剂构筑超疏水表面^[19].

我们深入探索了从莲藕中提取的藕丝的微机械性能, 为后续机械仿生表面提供了新的思路^[20]. 实验发现, 加热前后藕丝的微机械性能会表现出差异: 加热前, 藕丝为光滑的螺旋波状的微观结构, 并且很多细的纤维会有取向地集成为一个直径较大的纤维簇. 然而, 加热后的藕丝的表面, 由于表皮水分的蒸发或者表皮的纤维凸起后产生粗糙的纤维, 进而导致了藕丝的微机械性能的改变. 因此, 结构不仅影响材料表面的润湿性能而且也会使其机械性能发生较大变化, 为构筑耐久性超润湿材料提供实验基础.

上述看似平淡无奇的自然现象后面, 都受科学规律的支配, 它们之间存在一种共性, 就是表面超润湿性能. 这些神奇的表面结构和功能不仅能够使其更好地存在于自然中, 也为科学家探索自然界的奥秘提供了启示. 科学家认识到了这些神奇的自然现象并为之着迷, 努力地寻求着这些现象背后的奥妙, 探索着从自然到纳米仿生超润湿材料的制备. 科研人员已经构筑了许多不同种类的特殊润湿性表面, 设计并研制了新型的仿生超润湿的表界面功能材料.

3 超润湿体系

近年来, 通过效仿自然, 越来越多的研究聚焦于调控材料表面的润湿性和探究超疏水材料在多种领域潜在的应用性能. 根据固体表面润湿性理论研究模型

和自然界生物特殊润湿表面结构以及性能的研究, 材料表面的特殊润湿性能主要由表面粗糙度和表面自由能两个因素影响. 因此研究和构筑超润湿表面主要通过以下两种方式予以实现: 一种方法是在具有低表面能的材料基底表面上构筑微纳多级的粗糙结构; 另一种方法是在具有粗糙结构的表面用低表面能物质进行修饰. 具有低表面能的物质一般包括硅氧烷聚合物、含氟聚合物和长链的烷基酯等高分子聚合物. 很显然, 构筑合适的粗糙结构和用低表面能的物质修饰是构筑超疏水表面的关键.

郭的研究团队^[21]通过仿生理念对表面几何形貌进行优化设计(图2), 研究了包括单一尺度和多尺度表面结构对于设计稳定超疏水表面的作用. 同时, 借助于玻尔兹曼理论分析了不同微观结构与表面力学的关系, 研究发现抛物线结构的微凸体具有最佳的力学性能. 并且通过热力学理论和Fortran语言程序数值模拟, 优化了自由能、自由能垒、平衡接触角和接触角滞后与抛物性表面结构参数^[22]、半圆形乳突微结构参数^[23]、各向异性的梯形和抛物性平行沟槽结构^[24]的内在关联, 指出液滴在这些结构表面的亚稳态位置与固有接触角存在紧密关系, 为制备机械稳定的超疏水

材料提供了实用性较强的理论指导. 基于上述理论研究, 在这部分, 我们将整个超润湿材料体系分为不同维度的界面材料分别讨论, 包括零维微粒材料、二维结构材料分别讨论表面和三维多孔材料.

3.1 零维材料

当胶粒没被完全润湿时, 它们可以迅速地吸收流体界面, 这种特性是对于流体分散体系而言, 是阻止其聚集的唯一稳定剂. 这种稳定的颗粒流体分散体系能够作为构筑从液体弹珠到多孔结构的多功能材料的有效模板. 此外, 影响整个体系的关键因素是微粒表面的润湿性, 当微粒被完全润湿时, 有的微粒结构能够轻易被水破坏, 使得材料的功能在使役过程中失效. 因此构筑多种结构的超疏水微粒有着重要的意义. 在此部分, 我们将某一维度尺寸很小的颗粒、粉末等材料定义为零维材料.

研究者通过用一锅法合成 MnO_2 纳米颗粒, 后经硬脂酸(STA)修饰得到超疏水的粉末(图3(a))^[25]. 整个合成过程完全环保, 不需要任何含氟的修饰剂. 与其他只能进行单独乳液分离的超疏水粉末相比, 制备的 $\text{MnO}_2@STA$ 不仅可以实现水包油的乳液分离而且可

图2 (a) 典型的三维半圆形表面放大图^[21]; (b) 在微纳尺度的半圆形结构上的水下油的润湿行为及其相关的热力学分析^[22]; (c) 液滴在不同结构表面的不同状态的放大图^[23]; (d) 液滴在不同微观结构的状态图解^[24] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Typical 3D semicircular surface [21]; (b) wetting behavior and related thermodynamic analysis of underwater oil on a micro- and nanoscale semicircular structure [22]; (c) the conditions of droplets on different structural surfaces [23]; (d) graphical representation of droplets on different microstructures [24] (color online).

图3 (a) MnO_2 @STA超疏水粉末^[25], (b) SiO_2 @PDES超疏水粉末^[26], (c) MoO_3 超疏水粉末的构筑模型^[27]; (d) 磁性 Fe_3O_4 /PDA超疏水粉末用于油水混合物中油的定向运输^[30]; (e) 构筑超疏水沙子用于水的无损运输^[31] (网络版彩图)

Figure 3 The fabrication process of (a) MnO_2 @STA^[25], (b) SiO_2 @PDES^[26] and (c) MoO_3 superhydrophobic powder^[27]. (d) Fe_3O_4 /PDA superhydrophobic powder for oil directional transportation^[30]. (e) Superhydrophobic sand for water transportation^[31] (color online).

以使染料具备吸附功能, 实现水体净化. 如图3(b)所示, 郭等^[26]用模板法和自组装法构筑了一种多孔的中空 SiO_2 微球. 首先使用聚苯乙烯(PS)微球作为模板合成核壳结构的 $\text{PS}@ \text{SiO}_2$ 复合微球, 此时的微球形貌为类树莓状的结构, 并且是微纳米尺度的分层结构. 相比于原始的PS微球而言, 表面相对是粗糙的. 之后通过高温烧结的方法移除PS模板. 最后超亲水的中空 SiO_2 微球经过 $1H, 1H, 2H, 2H$ -全氟癸基三乙氧基硅烷(PDES)修饰得到超疏水的 SiO_2 粉末. 制备的粉末化学耐受性好并且表现出了很好的机械性能. 吴等^[27]通过两步法制备了一种花状的 MoO_3 超疏水纳米微粒(图3(c)). 实验证明环氧树脂的加入使得粉末与基底有着极好的黏附性, 进一步增强了纳米颗粒负载在基底上的耐磨性. 此外, 超疏水粉末还表现出很好的耐高温性(250°C).

一般而言, Ti-基金属有机骨架(MOF)材料有着很强的水敏感性, 水能直接破坏上述MOF的结构, 造成骨架结构坍塌, 进而使其失去功能^[28]. 因此, 如何增强水敏感MOF的水稳定性, 并且不影响MOF本有的功能一直是研究领域的难点. 文等^[29]通过一种简单的方法实现了聚二甲基硅氧烷(PDMS)对水敏感 NH_2 -MIL-125(Ti)的包覆. 制备的超疏水MOF粉末除了表面有PDMS包覆层, 其他结构和比表面积(BET)几乎没有发生变化. PDMS包覆层的存在很好地阻止了水分子进入到MOF的结构中, 实现了水敏感MOF在水相中的稳定性.

控制和输送小体积的液滴对于化学和生物应用中的微型系统具有重要意义, 但是如何对液滴进行驱动是近年来研究的难点和热点. 梁等^[30]借助于多巴胺在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面自聚合成聚多巴胺薄膜制备出 Fe_3O_4 /聚多巴胺(Fe_3O_4 /PDA)复合纳米颗粒(图3(d)). 经过 $1H, 1H, 2H, 2H$ -全氟癸基三氯硅烷修饰后实现了颗粒的超疏水性. 小体积水滴在超疏水性的 Fe_3O_4 /PDA粉末中反复滚动能形成磁性液珠, 当直径小于3 mm时, 液珠呈现圆球状, 随着直径增大液珠趋于扁平状. 在外界磁场驱动下, 磁性液珠能在光滑平面上、曲面上、油相中运动, 且这种液珠具有良好的机械强度和弹性, 在运动中不易破裂, 这对液珠的可控运输实际应用具有重要的意义. 类似地, 杨等^[31]通过溶剂热和自组装的方法构筑了具有核壳结构的磁响应 Fe_3O_4 @PDA微球, 用于油水混合物中油的定向运输. 运用类似的方法, 王等^[32]合成的 Fe_3O_4 @PDA-Ag复合纳米微粒不仅可以油水分离而且能在磁场的控制下运输所分离的油. 此外, 由于纳米Ag颗粒的掺杂, 使得复合的纳米颗粒具有很好的抗菌性能.

除此之外, 陈等以超疏水特性构想出沙漠缺水地区水储存和运输的思路, 制备出能够耐高温的超疏水特性沙子^[33]和可用于油水分离的沙子^[34], 为解决干旱地区水存储和无损运输提供了一种可能, 在很大程度上扩展了自然界沙子的应用(图3(e)). 一方面, 通过在原始沙子表面沉积 SiO_2 颗粒构筑粗糙结构, 然后进一

步通过1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(PFDS)修饰得到超疏水沙子. 与此同时, 即使经过高温, 制备的沙子的超疏水性仍然存在, 这为沙漠地区沙子运输水提供了可能. 另一方面, 通过在原始沙子表面生长Cu(OH)₂纳米针获得较为粗糙的表面, 后经十八硫醇修饰得到超疏水的沙子. 由于沙子选择性的超疏水和超亲油性能, 可实现快速的油水按需分离.

3.2 二维材料

将宏观上类似于织物、膜、网、纸等材料定义为二维材料. 二维超润湿材料体系已经广泛地应用于自清洁、油水分离、污染物净化和烟雾移除等方面.

纳米涂层由于其独特的性能也受到了广泛的关注^[35]. 陈等^[36]通过合成中空的SiO₂微球, 后经1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷(PFTS)修饰得到超疏水涂层. 这种涂层涂覆在玻璃基底上表现出了很好的透明度和防雾性能. 运用类似的方法, 董等^[37]通过一种不需要任何预处理的方法制备了一种可喷涂于绝大多数固体基底上的透明超疏水涂层. 这种基于SiO₂纳米颗粒的涂层可以轻易地喷涂在海绵、纸片、石头和金属材料上. 此外, 这种涂层即使经过砂纸打磨或经180℃高温处理仍能够保持超疏水性、机械耐久性和耐高温性能, 这为后续研究耐受性强的超疏水涂层奠定基础. 司等^[38]通过正硅酸乙酯(TEOS)在碱性环境下产生SiO₂凝胶, 然后加入聚多巴胺(DPA)后用1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺烷(HDMS)将凝胶表面的-OH基团转化为-OSi(CH₃)₃, 最后将干燥后得到的粉体材料分散在乙醇中喷涂. 这种涂层表现出了自修复性能, 即使经过耐受性测试失去了超疏水性, 但当把负载涂层的基底浸泡在有机溶剂中, 在很短的时间内便可以恢复原始的润湿性. 有机溶剂的加入使得亲水集团移到了涂层表面因而恢复了超疏水性. 除了利用SiO₂纳米可以构筑涂层, TiO₂作为一种半导体材料在光催化领域应用十分广泛. 王等^[39]制备了一种沉积在氟氧化锡(FTO)上的花状的TiO₂涂层. 该涂层表现出了很好的水下超疏油性能. 由于TiO₂的存在, 当基底受到紫外光照射时, TiO₂将会产生电子空穴对, 并且会迁移到其表面. 这些电子空穴将会与-OH或者吸附的水反应, 进而产生高度活化的羟基自由基. 这些羟基自由基可以轻易地氧化和分解有机物. 基于这个特点, 涂覆基底的涂层可以有效地用于海洋防污. 此外, 杨

等^[40]通过将SiO₂和TiO₂复合凝胶涂覆在玻璃表面, 将SiO₂微粒涂层高透明度和TiO₂微粒优异的紫外屏蔽效应相结合, 赋予了玻璃表面超疏水性能. 涂覆的玻璃经过热处理后, 润湿性由超疏水转变成超亲水, 并且玻璃的透明度丝毫没有受到影响. 超疏水涂层最大的弊端是涂层材料与基底材料结合力不够, 表面的粗糙结构极易被破坏, 导致其机械耐受性差. 研究发现, 环氧树脂作为一种很好的增加基底与涂层之间结合力的材料, 已经广泛应用于超疏水涂层的制备^[41]. 张等^[42]制备了一种耐久的花状微纳米结构的ZnO/环氧树脂(ER)超疏水涂层. ER的加入在很大程度上增强了涂层的耐候性并且涂层在经过摩擦磨损测试后, 经过简单的溶液浸润表现了超疏水性的快速修复性能. 后续研究中探索了涂层表面粗糙度在涂层实际使用过程中的影响^[43]. 实验结果得知基底上粗糙的峰可以有效保护涂层材料的超疏水性免于被摩擦磨损测试破坏. 王等^[44]通过完全环保的、不需要任何有毒试剂的方法构筑了SiO₂/ER涂层. 该涂层与基底的结合力强, 表现了很好的机械耐受性. 此外, 其他纳米粒子包括ZnO和MgO同样地也被作为构筑涂层的粒子. 其中通过一步法合成的P25/MgO/ER^[45]和完全水相体系下合成的耐久性超疏水涂层^[46]由于其方法简单、易于大面积的生产和耐受性好等特点将会对未来涂层领域的发展起到推动作用.

近年来, 超疏水膜在自清洁、微流体领域及特殊分离等方面的潜在应用, 使超疏水膜制备成为研究者关注的焦点, 许多新颖的原材料和制备方法得到不同程度的发展. 然而现在报道的超疏水膜的制备过程多涉及较昂贵的低表面能的物质, 并且很多方法涉及特定的设备、苛刻的实验条件和较长的制备周期, 难以应用于大面积超疏水膜的制备. 王等^[47]以聚苯胺(PANI)纳米纤维为原材料制备的薄膜表现了很好的自清洁性能和抗指纹性能, 为后期研究抗指纹材料提供新的思路. 而且可以进一步地通过添加纳米颗粒构筑高透明度的薄膜^[48]. 如图4(a)所示, 司等^[49]通过绿色无有机溶剂的简易方法构筑了多壁碳纳米管(MWCNT)薄膜. 这种薄膜不仅表现了很好的柔韧性, 而且很容易被剪成任意形状. 更重要的是, 这种薄膜可以通过引入氨气蒸气或醋酸蒸气实现表面由超疏水和低黏附到疏水和高黏附性能的转变.

纸是中国古代四大发明之一, 给中国古代文化的

图 4 (a) 具有很好柔韧性的超疏水性的多壁碳纳米管薄膜^[49]; (b) 用棉花纤维构筑的彩色的超疏水纸张^[52]; (c) PDA 及十八硫醇处理后的具有超疏水性织物, 表现出了疏液性^[54]; (d) 超疏水铜片^[67] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Superhydrophobic multi-walled carbon nanotube membrane with high flexibility ^[49]; (b) superhydrophobic colorful paper made by raw cotton ^[52]; (c) superhydrophobic fabric after PDA and 1-octadecanethiol treatment ^[54]; (d) superhydrophobic copper ^[67] (color online).

繁荣提供了物质技术的基础。纸的发明结束了古代简牍繁复的历史, 大大地促进了文化的传播与发展。纸是中国劳动人民长期经验的积累和智慧的结晶, 用于书写、印刷、绘画或包装等的片状纤维制品。但绝大多数纸张由大量植物纤维交织缠绕组成, 纤维素本身的亲水性和吸潮性以及纤维之间的毛细管作用, 使得纸张具有很强的亲水性能, 导致纸极易被水润湿, 进而影响其柔韧性, 最后造成了纸的破坏^[50]。一般直接在纸的表面采用氟类或者烷基类修饰剂对其进行疏水性处理的效果不佳。因此, 超疏水纸的制备不仅需要对纸的表面进行疏水改性, 同时也需要在纸张表面构建微纳米的分层结构。司等^[51]通过传统造纸工艺的启发, 利用废纸为原料制备得到了一种超疏水再生纸。这种超疏水再生纸具有极佳的防水能力且保有纸张的可弯

曲、可书写的能力。此外, 由于特殊的抽滤工艺使得纸的超疏水性体现在每一层, 即使纸经过很多次摩擦测试仍然表现出很好的超疏水性能。文等^[52]以自然界中的棉花为原材料, 通过环保的方法构筑了多种颜色的超疏水纸。整个构筑过程不需要任何有毒的试剂, 实现了完全的绿色、安全、无危害(图4(b))。

除了上述有关涂层、膜、纸等超疏水特性的构筑外, 科研人员还开展了仿生超疏水织物表面的设计、制备、功能化、表征和应用等系统研究工作, 探究了超润湿表面与其表面微结构和化学组成等相关因素的内在关系和影响规律。梁等^[53]通过利用化学氧化聚合反应将PANI包覆在纤维表面后经十八硫醇修饰得到超疏水/超亲油的织物。制备的织物表现出了很好的化学耐受性(酸、碱液)、耐热水性能和机械性能。同样地, 如图4(c)所示, 陈等^[54]通过调控包覆在织物表面PDA的浓度进而控制粗糙度, 后经十八硫醇修饰得到可用于高效油水分离的超疏水织物。此外, 张等^[55]通过在织物纤维表面生长CuO构筑分层结构后用硫醇修饰实现了织物的酸性响应性能。这项研究将扩大纤维织物材料在可控净化和微流体器件等领域的应用。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维由于表面存在大量的亲水基团, 其润湿性为亲水性。同时, UHMWPE纤维较差的耐热性能和弱的抗紫外能力在一定程度上限制了其更为广泛的应用。李等^[56]将UHMWPE纤维织物用气体等离子体处理以增加纤维表面的粗糙度, 通过一步原位生长的方法将TiO₂纳米颗粒修饰在UHMWPE纤维织物的表面, 最后构筑出具有微纳双重粗糙结构的纤维表面, 后用1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PTES)修饰得到超疏水UHMWPE纤维织物。超疏水PTES-TiO₂@UHMWPE纤维具有很强的结合强度, 可用于耐磨和自润滑等工程领域。类似地, 通过在织物上原位生长MnO₂纳米微粒后经STA修饰得到的超疏水织物表现出良好的自修复功能^[57]。通过浸渗的方法将TiO₂纳米微粒修饰在聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)以提高PBO纤维织物的疏水性能。后用1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷(PFTS)修饰降低其表面能得到超疏水织物。TiO₂纳米微粒作为固体润滑添加剂使复合材料的机械摩擦性能得到很好的改善^[58]。此外, 将金属有机骨架材料ZIF-8与凯夫拉纤维通过一种简单的热压工艺制备纤维织物材料, 后经PFTS修饰得到超疏水织物。所得织物的耐摩擦性能和弹性恢复性能得到了很

大的提升^[59]. 王等^[60,61]通过简单原位生长的方法构筑了具有pH响应的织物和能够高效捕捉水汽的织物. 总之, 探究经济、简单、环保、无毒的制备工艺方法, 对于拓展超润湿织物表面材料的基础研究和应用都具有重要的价值.

铜网和不锈钢网作为生产和生活中常见的金属基底功能材料. 通过表面处理技术使得其在自清洁表面、油水分离、减阻、微型流体设备、防腐蚀等诸多领域具有巨大应用价值. 陈等^[62]在硅基底上通过双金属辅助的化学刻蚀的方法构筑了超疏水表面, 其刻蚀后的结构表现为整体均一而局部为类似线状结构, 后经低表面能物质修饰得到黑色的不具有反射能力的硅表面. 伍等^[63]在铜片上用 FeCl_3 溶液一步刻蚀的方法构筑的超疏水铜片, 表现出了很好的机械耐受性. 王等^[64,65]通过简单的电化学沉积的方法在铜网表面沉积Cu纳米微粒构筑较为粗糙的分层结构. 制备的铜网可以实现pH响应的双向快速高效的油水分离. 朱等^[66]通过化学气蚀的方法构筑了棒状的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 微米结构. 如图4(d)所示, 郭等^[67]通过一个简单的置换反应在铜片上构筑了超疏水表面, 制备的铜片表现了很好的可修复性能. 此外, 鄢等^[68]发现干燥条件(时间、温度和气氛)对于铜片的超润湿性能有很大影响. 其通过一个简单的氧化还原反应实现了由超疏水到超亲水的转变. 除了铜网和铜片, 该课题组还一直致力于研究超润湿不锈钢网的制备及其性能研究, 并且受到大自然鱼鳞表面超亲水/水下超疏油的独特的润湿性质启发, 曾等^[69]利用晶种生长沸石的两步水热法构筑了超亲水/水下超疏油不锈钢网. 董等^[70]通过在不锈钢网上生长氧化石墨烯(GO), 可用于重力作用下的油水分离. 刘等^[71]采用电化学聚合的方法, 将聚苯胺和聚吡咯电聚合到不锈钢金属网表面. 通过控制聚合的循环次数, 实现了金属网材孔径的调控. 有趣的是, 导电聚合物修饰的表面具有水下超疏油性能, 同时对水下油滴具有极低的黏附力. 杨等^[72]使用聚多巴胺作为黏合剂使得纳米Ag粒子能够很好地黏附在不锈钢网上, 通过硫醇修饰得到超疏水不锈钢网, 并且通过酸碱调控实现了对pH的智能响应. 姜等^[73]通过调控前驱体的pH, 实现了不同形貌的氧化钨(TO)在不锈钢网上的生长. 这种一步水热法构筑的负载不同结构TO晶体的不锈钢网表现出了很好的水下超疏油性能.

3.3 三维材料

将宏观上具有内外一致性质的体相材料定义为三维材料. 海绵和泡沫镍作为典型的多孔的三维材料, 由于其特殊的结构使得其在油水分离等污水净化方面应用广泛.

本课题组致力于研究具有超润湿性能的海绵和泡沫镍等三维多孔材料, 扩大其实际中的应用. 如图5(a)所示, 王等^[74]通过借助原位生长的方法将Fe、Co、Ni、Cu、Ag纳米颗粒分别负载到海绵上, 再经过十八硫醇修饰得到超疏水海绵. 由于范德华力的作用, 金属粒子能够很好地负载在海绵骨架上, 海绵结构呈现微纳米复合结构. 过渡金属粒子都通过一个共沉积的方法负载到了海绵结构里. 结合海绵自身的多孔结构及其超疏水性能, 超疏水海绵具有很好的油水混合物的按需分离性能. 司等^[75]通过流延法构筑了Janus双面不同润湿性的泡沫镍材料, 使得水能从泡沫镍的疏水面运输到超亲水面, 而不能从超亲水面运输到疏水面. 研究者用土豆淀粉简单地浸润泡沫镍得到Janus泡沫镍, 整个实验过程不需要任何有机试剂. 并且这种“三

图5 (a) 通过添加不同金属颗粒构筑的超疏水海绵^[74]; (b) 通过简单的土豆淀粉浸润构筑的具有两面不同润湿性的超润湿泡沫镍^[75] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Superhydrophobic sponge by adding different metal particles ^[74]; (b) nickel foam with two different wetting properties by simple potato starch infiltration ^[75] (color online).

维的水二极管”Janus泡沫镍表现出了高效的水运输效率和稳定性,即使经过多次摩擦磨损测试后,Janus泡沫镍的双面不同润湿性仍然保持.这项研究将扩大Janus定向水运输材料在智能微流体控制领域的新型应用(图5(b)).

4 超润湿表面性能及应用

超润湿是功能材料表面的重要特征之一,其主要应用于自清洁、防污、减阻抗噪、抗结冰和微流体控制技术等领域.因此,超润湿材料的研究对于人类的生产生活有着重要的意义和研究价值.基于近年来超润湿表面应用的发展和研究工作,我们在这部分重点介绍了超润湿表面性能,包括疏水疏油的超双疏表面、亲疏水相间可用于水收集的表面以及仿生猪笼草超滑表面.此外,超润湿表面在液相分离和耐火阻燃等方面也要很大的应用潜力.

4.1 超双疏表面

超双疏材料具有抗油、拒水等功能,在油水共存的环境下发挥着非常重要的作用.根据表界面润湿理论,构筑超双疏表面的主要方法是首先在不同基底上使用纳米颗粒构筑微纳米粗糙结构,然后通过使用修饰剂降低表面的自由能.一方面,除了一般微纳结构影响润湿性外,通过构筑倒凹角集合结构,如T型、蘑菇型、火柴棒型和倒梯形有助于超疏油结构的稳定,促进了超双疏表面的发展^[76].另一方面,超疏油表面在疏油方面有一定限制,它对于表面张力极低油(<35 mN/m)会表现出一定程度的亲油性^[77].基于此类问题,纳米颗粒的负载和氟硅烷的修饰可制备具有超双疏性能的表面.

曾等^[78]通过沉积CuO在织物或泡沫多孔基底上,后经过氟化硫醇修饰得到具有疏水疏油的海绵和织物.研究发现原始的基底本身就具有“凹入式”结构,实验通过在CuO表面的自组装氟化硫醇降低了织物和海绵的表面自由能,因此实现了表面的超双疏性.同样在织物上,李等^[79]采用两步浸渗的方法制备超双疏棉纤维织物表面,首先将固有粗糙度的棉织物浸渗于水解法制备的SiO₂纳米溶液中,获得纳米颗粒协同的微纳双重表面结构,然后将其浸渗在1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷(FOTS)和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物

(PVDF-HFP)溶液中使之原位生长在织物表面,最后获得具有超双疏表面的棉织物纤维.并且制备的织物表面在气体等离子体刻蚀后具有良好的自修复功能和耐紫外辐射性.如图6所示,陈等^[80]通过溶剂热法和自组装功能化处理合成花状的超双疏FOTS-TiO₂纳米粉末.超双疏FOTS-TiO₂纳米粉末表现出了对正癸烷(表面张力为23.8 mN/m)的疏油性.就仿生而言,粉末的微观结构表现出了与荷叶极其相似的微纳复合结构,但粉末表现出了超越荷叶的超疏油性.这种性能主要由球状“凹入式”结构和氟化修饰剂相互作用的结果.与其他超双疏表面相比,由于粉末卓越的超双疏性,研究者能够设计简单且通用的方法将粉末黏合在不同基底表面上.负载超双疏粉末的基底表现出了很好的机械耐受性、防污及抗结冰性能.更为重要的是,通过结合磁性流体与超双疏粉末可以得到表面褶皱的聚集在一起的磁性Fe₃O₄&FOTS-TiO₂纳米微粒,这项研究提供了一种磁性可控的、超双疏的复合粒子的构筑方法.刘等^[81]合成了一种在全水相条件下的耐候性好并且具有自修复功能的超双疏涂层.研究发现超双疏涂层即使经过氧气等离子体处理后,水滴和油滴仍能够完全铺展在涂层表面,这是由于表面层全氟烷基链键解产生了大量的包含氧的基团.更为重要的是,失去超双疏性能的涂层在经过120℃处理30 min后,由于高温使得富含F元素的化学成分聚集到外表面,使得涂层恢复了原始的超双疏性能.姜等^[82]在固体Al基底上通过化学刻蚀和氟化修饰剂全氟癸基三氯硅烷得到超双疏铝

图6 仿生荷叶表面的结构,构筑的类荷叶结构的超双疏表面^[80] (网络版彩图)

Figure 6 Superamphiphobic surfaces inspired by the structure of lotus leaf ^[80] (color online).

表面。研究者通过调控酸刻蚀的时间进而调控其润湿性。这种刻蚀法同样适用于Cu、Zn和Ni等金属基底表面。文等^[83]受此启发通过在铜片上进行简单的氧化过程构筑CuO/Ag的多层片状结构, 后经全氟癸基硫醇得到超双疏铜片表面。此外, 超双疏铜片表现出了很好的抗腐蚀性能。

4.2 亲、疏水相间表面

西非甲壳虫之所以能在干旱的沙漠中长期生存, 是因为它能够有效地把空气中不可见的水蒸气转化为水滴被其饮用。通过研究其微观结构发现, 这种水收集功能来源于其背部的超亲水和超疏水混合结构: 超亲水结构负责水雾的捕捉收集而超疏水结构则在水的运输中起到关键作用。朱等^[84]发现要么调控表面润湿性, 要么通过构筑特殊的几何结构来实现水汽收集。利用这一原理, 朱等^[85]继续研究发现了表面结构特征及亲疏水相间对水收集效率的影响。当前驱液Cu和TiO₂的摩尔比为9:1时, 制备的用于水收集的表面的接触角为155°, 滚动角为4.5°, 此时达到了水收集的最大的效率(1309.9 mg/(h cm²)). 更为重要的是, 研究者进而通过在超亲水表面构造图案化超疏水微圆环制备了具有较高水收集效率(1316.9 mg/(h cm²))的材料^[86]。如图7所示, 钟等^[87]通过构筑宏观的具有超润湿性能的凸起结构表面研究了凸起形貌与水雾收集之间的关系。流场分析结果表明这些图案的凸起结构能够有效地提高液滴在表面的生长速率。在超疏水凸起表面的水收集的量是原始铜片水收集量的6.17倍, 并且是表面平整的超疏水的铜片水收集量的2.83倍。更为重要的是, 对于具有相同数量的凸起样品, 超疏水的凸起表面水收集量是亲疏水相间结构的1.5倍。此项研究系统地揭示了表面形貌与润湿性影响水收集效率的关系, 为后续水收集研究提供新的思路。

4.3 超湿滑表面

猪笼草是一类热带肉食性植物, 其自身独特的器官——捕获虫笼是捕获猎物的秘密武器。瓶装体的瓶盖复面能分泌香味, 引诱昆虫。而瓶口表面覆盖一层润滑水膜使得停留在上面的昆虫滑落到瓶内, 被瓶内分泌的消化液分解掉, 最后逐步消化吸收。陈等^[88]研究发现, 猪笼草口缘区表面液体的定向运输能力使得口缘区一直保持润湿状态。与超双疏表面相比, 超湿

图7 仿生沙漠甲壳虫的背面结构, 构筑的用于水汽收集的凸起超润湿铜片表面^[87] (网络版彩图)

Figure 7 Superhydrophobic bulgy copper surface for fog harvesting inspired by desert beetle ^[87] (color online).

滑表面不依赖于很高的表面粗糙度, 因而有助于制备透明双疏表面。受猪笼草口缘区润湿效应的启发, 如图8所示, 刘等^[89]在全水系体系中通过一步旋涂法在各种基底表面制备聚四氟乙烯纳米涂层。进一步灌注全氟聚醚(PFPE)润滑油, 基于两者匹配的化学成分, 可以得到稳定透明的双疏表面。制备得到的润滑油填充的表面具有非常优异的液滴排斥、抗污、自清洁、抗腐蚀等性能。更为重要的是, 包覆聚四氟乙烯(PTFE)涂层和填充PFPE润滑油不会改变基底的原有透明度和颜色。润滑涂层即使经受一定强度的机械摩擦破坏后, 表面依旧保持完整透明, 依旧保持对各种油滴的排斥性能。研究提出的透明双疏超湿滑涂层为防污界面材料的制备提供了简单、高效和普适的构筑策略。

4.4 抗结冰

结霜结冰是常见的自然现象, 但很多时候会给人们的日常生活、农业生产及工程领域带来很多麻烦, 甚至产生灾难, 给社会经济带来严重损失。常见的除冰方法一般是在结冰表面撒盐或者物理处理, 这种方法耗时耗力且不能从根本上解决结冰结霜问题。近年来, 研究人员发现超疏水表面具有很好的抗结冰性能^[90]。虽然超疏水表面不能阻止冰晶形成, 但可以通过延迟结冰时间和减小冰点表面的附着强度从而实现抗结冰性能。实现抗结冰的关键在于抑制水在低温环境下形成冰核以及冰核的增长。目前, 集高效、环保、低成本等特点于一体的抗结冰方法主要可以分为两类: (1) 超疏水表面可实现水滴在基体表面的自移除, 这在很大程度上降低了水滴在固体表面的聚集量并降低了形

图8 (a) 超湿滑表面的制备过程示意图^[89]; (b) 超湿滑Si@PTFE的SEM图^[89]; (c) 超湿滑Si@PTFE的AFM图^[89] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic diagram of the preparation process of the SLIPS^[89]; (b) SEM image and (c) AFM image of Si@PTFE^[89] (color online).

成冰的可能性。(2) 疏冰表面, 如注油的超滑表面, 可在表面形成冰以后通过晃动或者倾斜表面来移除聚集的冰块和冰滴。这些抗结冰方法的内在原因是人造抗结冰表面抑制了冰成核, 削弱了冰和水在固体表面的黏附力, 降低了冰的成核温度。制备抗结冰性能更加优良的表面的难点在于协调这三点要求。郭等^[91]通过在铜片表面用 Fe^{3+} 刻蚀液进行表面微观结构的刻蚀, 进而用十八硫醇(ODT)修饰得到具有抗结冰性能的铜片。经过超疏水化处理的表面将水滴完全凝结成冰的时间推迟到1354 s。一般而言, 在平整的铜片上结冰过程是异相成核的过程。在这个过程中, 水滴与固体表面的接触面积直接影响冰晶的成核过程。因此, 由于超疏水表面使得水滴与固体接触面积很小, 此时的结冰过程可以视为是均相成核的过程。此外, 由于很小的接触面积和空气层的共同作用降低了水滴和铜片之间的热传导, 并且超疏水铜片表面的斥液性和延迟结冰时间的共同作用使得水滴在结冰之前就能从固体表面滑落下来。

4.5 耐火阻燃

每一年, 火灾导致了全世界大量的财产损失和人员伤亡, 因此对于极易燃烧材料进行耐火阻燃处理对于阻止火焰的蔓延和减少火灾危害有着很重要的意义。其中材料的表面处理是使易燃材料耐火阻燃的一种便捷的方式。如图9(a)所示, 司等^[92]将构筑的环氧树脂@STA-Mg(OH)₂防火涂层附着到织物表面。与普通

织物燃烧时间相比(28 s), 附着涂层的织物燃烧时间是43 s, 并且前者燃烧后没有一点固体物残留, 而后者几乎保存了所有的燃烧后残留物。究其原因, 在燃烧过程中, 涂层中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成分分解, 能够有效地阻止热传导过程。更为重要的是, 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解过程中, 产生的水可以“稀释”火焰周围的氧浓度进而使其熄灭达到阻燃的效果。纸张在生活中非常常见, 并且已经成为日常生活和工业生产中不可或缺的材料, 但传统的纤维素基纸张极易燃烧, 并且这个燃烧过程是不可逆的。一般而言, 研究人员通过添加防火颗粒或者探索防火的纸张原材料是研究的热点。司等^[93]通过将普通的办公用废纸打碎, 在里面分别添加修饰的 SiO_2 粒子和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子, 最后得到耐火的超疏水纸张。制备的纸张由于STA-Mg(OH)₂的分解作用使其具备耐火的性能, 然而经过燃烧后的纸张失去了原有的超疏水性。因此研究人员探索是否存在一种材料本身就具备耐火性能, 而不需要后期在纤维素基的纸张添加耐火粒子。朱等^[94]经过研究发现羟基磷灰石具有很好的耐火性, 并且用油酸钙作为前驱体制备的羟基磷灰石纳米线具有很好的长径比, 通过简单的抽滤过程可获得纯无机物构筑的纸张。受到此启发, 文等^[95]通过简单的溶剂热法合成一定大小长径比的羟基磷灰石纳米线, 由于长径比的单方面不可控性导致纸张的强度无法与纤维素基的纸张强度相匹敌。经过研究发现羧甲基纤维素(CMC)的加入可以很好地增强纸张的柔韧性和强度, 通过控制CMC的浓度得到了具有很好柔韧性的纸张。实验中通过在分散有羟基磷灰石纳米线(HAP)的溶液中添加适量的ZnO纳米颗粒增加其表面的粗糙度, 后经PFDS修饰得到耐火的超疏水纸张(图9(c))。制备的超疏水纸张经过燃烧后, 一方面失去了超疏水性能的纸张表现出了水下超疏油性能, 可用于表面活性剂稳定的水包油乳液分离。另一方面, 失去超疏水性能的纸张经过简单的浸入到PFDS乙醇溶液中很短时间就恢复了其超疏水性能, 表现出了可修复性能。基于上述研究, 可以实现不需要任何修饰剂即可构筑防火超疏水性。实验发现通过调控ZnO和HAP纳米线的量, 进而改变表面粗糙度, 由于两者的协同贡献, 导致纸张产生超疏水性^[96]。制备的超疏水纸张表现出了良好的疏液性(图9(b))。超疏水纸张即使经过简单的燃烧和高温处理, 超疏水性能仍然存在。此外, 纸张吸附油水混合物的油之后, 通过简单的燃烧油后, 仍然具有超疏水性

图9 (a) 植物纤维构筑的高柔韧性的超疏水纸张^[92]; (b) 通过羟基磷灰石纳米线构筑的具有疏液性的无机超疏水纸张^[95]; (c) 通过燃烧普通纸张和无机超疏水纸张, 证明羟基磷灰石纳米线构筑的纸张具有耐火性^[96] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Superhydrophobic and flexible paper made by plant fiber [92]; (b) superhydrophobic paper made by HAP nanowires [95]; (c) fire-resistance of superhydrophobic paper made by HAP nanowires [96] (color online).

能。此外, 由于实验过程没有涉及任何有毒的化学修饰剂, 并且HAP和ZnO均为无毒安全的材料, 因此超疏水纸张具有抗菌性能。由于微生物与纸张表面极低的黏附性, 使得细菌几乎不能附着在纸张表面。更为重要的是, 由于 Zn^{2+} 的释放细菌的细胞膜失活进而破坏其细胞活性, 最后导致细菌死亡。这些研究为未来纸张的制造奠定一定的基础, 为研究防火阻燃材料提供了新的思路。

4.6 油水分离

随着航空、汽车工业的发展, 人们对飞机、汽车发动机的要求越来越高, 而作为发动机的“血液”——燃油和液压油来说, 其品质对发动机的使用寿命以及发动机的效率起着重要作用。油液中的水分是导致油液品质恶化的重要原因之一, 因此控制油液含水量成为保证飞机、汽车安全运行工作的重要内容之一。油水分离其关键是用于油水分离的材料表面憎水亲油的特殊材料, 利用材料表面对油和水接触特性的差异使小水珠完全有效地被拦截在油水分离材料的外面, 而允许油液顺利通过, 从而有效脱除油液中的水分^[97,98]。朱等^[99]通过简单的化学气相刻蚀的方法在铜网表面构筑粗糙结构, 后经疏醇修饰得到超疏水/超亲水铜网, 可用于油水混合物的快速分离。喻等^[100]通过原位聚合

将聚吡咯(PPy)附着于不同基底表面, 然后用低表面能物质修饰得到不同基底的超疏水材料, 其中超疏水海绵可用于快速吸附油水混合物之中的油, 并可以通过简单的物理挤压的方法使吸附到海绵中的油分离并收集。此外, 通过此方法构筑的超疏水滤纸、纤维织物、铜网和不锈钢网均表现出了高效的油水分离, 证实了此构筑方法的普适性。此外, 超润湿膜由于其快速高效的油水分离效率使得其在油水分离领域起着重要的作用。陈等^[101]通过原创的原位消除的方法构筑了独立的、薄的多孔聚偏二氟乙烯(PVDF)膜。研究发现作为成孔剂的水合柠檬酸(CAM)对于形成交错的多孔结构起着至关重要的作用。研究者研究了CAM的用量对其膜孔隙率和机械性能的影响。制备的超润湿膜可用于高速并且高效的油水混合物的按需分离。这种方法不仅为膜科学领域提供了一种简单和低耗的方法构筑多孔的PVDF膜, 并且提供了省能的方法进行高效的油水分离。原油作为一种具有极高黏附的油, 在油水分离领域一直是一项重大的挑战。彭等^[102]受到鱼鳞仿生启发, 通过一种简单的方法将不锈钢片表面处理成鱼鳞状结构。制备的超亲水不锈钢片可用于快速的原油/水混合物的油水分离, 并且对于海洋防污和自清洁方面有着重要的作用(图10(a))。吴等^[103]通过水解正硅酸乙酯得到分层结构的 SiO_2 微粒, 后经FOTS修饰得到具

有疏原油的粉末. 将此粉末通过简单的方法胶黏到塑料运输管上, 可以实现原油完全的无损运输(图10(b)).

4.7 乳液分离

含油污水在剧烈的外力剪切作用下, 会产生乳化效应, 形成亚稳态的水包油型乳液. 此外, 大部分的含油污水含有很多乳化剂, 可以形成表面活性剂稳定的乳液^[104]. 基于污水处理孔径筛分作用机理, 研究者通过用不同目数的金属网材(50~2300目不等)和不同孔径的有机滤膜作为基材构筑用于高效乳液分离的超润湿材料. 刘等^[105,106]采用一种简单的化学氧化聚合的方法, 实现了各种孔径的不锈钢网和多种孔径的PVDF滤膜的亲水化改性. 聚苯胺修饰后的金属网或者PVDF膜具有优异的超亲水/水下超疏油以及水下对油滴极低的黏附特性. 研究者通过选用不同孔径的超亲

水薄膜材料, 成功实现了包括层状不相容油水混合物、不含表面活性剂乳液以及含有表面活性剂的乳液的高效快速分离. 此外, 为了选择性实现油水混合物的按需分离, 研究者利用智能材料构筑了多种智能超润湿材料. 刘等^[107]采用一种简单的电化学聚合的方法, 将导电聚合物聚合包覆到不锈钢网基底表面, 制备得到孔径可调、润湿性溶剂诱导响应的智能超润湿滤膜材料. 通过选择不同孔径的滤膜, 利用不同溶剂(水或油)的预润湿诱导, 可以实现对不同层状油水混合物(重油/水和轻油/水混合物)、水包油乳液和油包水乳液的按需高效分离(图10(c)). 此外, 材料的耐受性也一直是超润湿材料亟待解决的问题. 刘等^[108]发现将无机磷酸铝黏接剂和商用的纳米二氧化钛复合, 通过简单的喷涂和热处理, 可以在不锈钢网基底上得到水下超疏油表面. 值得注意的是, 复合的二氧化钛可以赋予

图 10 (a) 超疏水铜片用于原油防污^[102]; (b) 疏原油的粉末用于原油的无损运输^[103]; (c) 通过调控不锈钢网的孔径, 实现层状油水混合物的按需分离和乳液分离^[107]; (d) 构筑的机械耐受性好的超润湿不锈钢网^[108] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Superhydrophobic copper for antifouling of crude oil [102]; (b) superoleophobic powder for crude oil transportation [103]; (c) oil/water mixture and emulsion separation by manipulating pore size of stainless steel mesh [107]; (d) mechanical durability superwetting stainless steel mesh [108] (color online).

超疏油表面优异的光催化性能. 同时, 即使经过500次高强度的砂纸打磨后, 制备的表面仍具有稳定的水下超疏油性能(图10(d)). 即使表面受到两亲性表面活性剂污染和高强度摩擦, 它们依然可以实现高效的油水分离和光催化自清洁. 文等^[109]通过电化学沉积的方法沉积Cu和Cu(OH)₂构筑草丛状的微纳米结构. 由于具备合适的孔径和超润湿性能, 使其可用于高效的水包油乳液的分离. 彭等^[110]通过羟胺引入相转变的方法构筑了超亲水/水下超疏油聚丙烯腈(PAN)超滤膜, 可用于高效率地水包油乳液分离, 由于其在水下与油滴很低的黏附性也可用于海洋防污. 杨等^[111]通过简单的水热法在凯夫拉纤维上生长FeOOH和ZnO纳米颗粒, 由于两面不同种类颗粒的沉积, 导致其两面具有不同润湿性, 负载FeOOH的一面是超亲水的, 负载ZnO纳米颗粒的一面是疏水的. 这种复合的凯夫拉纤维膜可用于水包油乳液和油包水乳液的高效分离.

5 总结与展望

超润湿材料是功能材料表面的重要特性之一, 其主要应用于自清洁、防污、防结冰及微流体控制技术等领域. 超润湿材料的研究对人类的生产建设有着重要的意义和应用价值. 自然界的生物经过几百万年的繁衍生长, 优胜劣汰的自然法则使得它们的结构与性

能几乎进化到了完美的地步. 受大自然启发, 仿生超润湿材料已经成为研究热点. 本评述总结了超润湿体系的研究进展, 并分析了有关超润湿材料研究的问题及挑战. 超润湿体系可以分为以颗粒为代表的零维材料, 以膜、金属网、纸、织物纤维等为代表的二维材料, 以泡沫镍、海绵和金属块为代表的三维材料. 超润湿体系在未来很多工业领域有很多潜在应用, 但是目前制备的超润湿材料仍然存在制备工艺复杂、制备成本高昂、力学性能差等缺点, 如何解决这些问题将会是本领域未来面临的主要难题. 探索可大面积适用的、绿色环保的方法一直是超润湿材料的研究热点, 挖掘超润湿材料的潜在应用也一直是研究者关注的重点.

然而, 由于超润湿理论的不完善, 超润湿体系的研究还存在很多问题. 首先, 对于固体表面, 表面几何形貌的构建是多样化的. 粗糙度的大小和粗糙结构的形状多种多样, 如何合理设计出最佳的表面粗糙结构, 是超润湿理论研究在构建表面几何形貌方面的核心问题. 另外, 微纳米级的表面粗糙结构在赋予超疏水表面优异性能的同时, 也导致了较差的机械性能. 表面微纳米结构很容易被外力损坏而丧失超润湿性, 减少表面的使用寿命. 如何开发出耐磨的、具有自修复性的微纳米分级结构的超润湿表面是未来超润湿材料的主要研究方向.

参考文献

- 1 Young T. *Philos Trans R Soc London Ser A*, 1805, 95: 65-87
- 2 Wenzel RN. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988-994
- 3 Cassie ABD, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546-551
- 4 Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, 1997, 202: 1-8
- 5 Neinhuis C, Barthlott W. *Ann Bot*, 1997, 79: 667-677
- 6 Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, Song Y, Liu B, Jiang L, Zhu D. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857-1860
- 7 Gao X, Yan X, Yao X, Xu L, Zhang K, Zhang J, Yang B, Jiang L. *Adv Mater*, 2007, 19: 2213-2217
- 8 Parker AR, Lawrence CR. *Nature*, 2001, 414: 33-34
- 9 Han B, Huang Y, Li R, Peng Q, Luo J, Pei K, Herczynski A, Kempa K, Ren Z, Gao J. *Nat Commun*, 2014, 5: 5674-5680
- 10 Liu M, Wang S, Wei Z, Song Y, Jiang L. *Adv Mater*, 2009, 21: 665-669
- 11 Wen G, Guo ZG, Liu W. *Nanoscale*, 2017, 9: 3338-3366
- 12 Jiang L, Zhao Y, Zhai J. *Angew Chem*, 2004, 116: 4438-4441
- 13 Sun T, Qing G, Su B, Jiang L. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2909-2921
- 14 Bixler GD, Bhushan B. *Soft Matter*, 2012, 8: 11271-11284
- 15 Zheng Y, Gao X, Jiang L. *Soft Matter*, 2007, 3: 178-182
- 16 Yang F, Guo Z. *J Bionic Eng*, 2015, 12: 88-97

- 17 Zhu H, Guo Z. *J Bionic Eng*, 2016, 13: 213–219
- 18 Liu M, Wang S, Jiang L. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17036–17052
- 19 Guo Z, Liu W. *Plant Sci*, 2007, 172: 1103–1112
- 20 Zhang Y, Guo Z. *Chem Lett*, 2014, 43: 1137–1139
- 21 Tie L, Guo Z, Liu W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 10641–10649
- 22 Tie L, Guo Z, Li W. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 436: 19–28
- 23 Tie L, Guo Z, Li W. *RSC Adv*, 2015, 5: 8446–8454
- 24 Tie L, Guo Z, Liu W. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 453: 142–150
- 25 Guo F, Wen Q, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 507: 421–428
- 26 Guo F, Wen Q, Peng Y, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 494: 54–63
- 27 Wu Y, Zhao M, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 506: 649–658
- 28 Duan C, Li F, Xiao J, Liu Z, Li C, Xi H. *Sci China Mater*, 2017, 60: 1205–1214
- 29 Wen G, Guo ZG. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2018, 541: 58–67
- 30 Liang W, Wang G, Wang B, Zhang Y, Guo Z. *Acta Chim Sin*, 2013, 71: 639–643 (in Chinese) [梁伟欣, 王贵元, 王奔, 张亚斌, 郭志光. 化学学报, 2013, 71: 639–643]
- 31 Yang F, Dong Y, Guo Z. *Colloids Surfs A*, 2014, 463: 101–109
- 32 Wang B, Liu Y, Zhang Y, Guo Z, Zhang H, Xin JH, Zhang L. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2: 1500234–1500243
- 33 Chen L, Si Y, Guo Z, Liu W. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 6416–6423
- 34 Chen L, Wu Y, Guo Z. *Mater Des*, 2017, 135: 377–384
- 35 Li J, Jing Z, Zha F, Yang Y, Wang Q, Lei Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 8868–8877
- 36 Chen Y, Zhang Y, Shi L, Li J, Xin Y, Yang T, Guo Z. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 033701
- 37 Dong B, Fan D, Wang S, Guo Z. *Chem Lett*, 2015, 44: 1245–1247
- 38 Si Y, Zhu H, Chen L, Jiang T, Guo Z. *Chem Commun*, 2015, 51: 16794–16797
- 39 Wang H, Guo Z. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 183703–183706
- 40 Yang F, Guo Z. *J Mater Sci*, 2016, 51: 7545–7553
- 41 Jiang T, Guo Z. *Appl Surf Sci*, 2016, 387: 412–418
- 42 Zhang X, Si Y, Mo J, Guo Z. *Chem Eng J*, 2017, 313: 1152–1159
- 43 Zhang X, Mo J, Si Y, Guo Z. *Appl Surf Sci*, 2018, 441: 491–499
- 44 Wang Z, Gao X, Wen G, Tian P, Zhong L, Gou X, Guo Z. *Colloids Surfs A*, 2018, 550: 9–19
- 45 Si Y, Yang F, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 498: 182–193
- 46 Liu M, Hou Y, Li J, Tie L, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 519: 130–136
- 47 Wang G, Wang H, Guo Z. *Chem Commun*, 2013, 49: 7310–7312
- 48 Wang G, Liang W, Wang B, Zhang Y, Li J, Shi L, Guo Z. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 203703–203706
- 49 Si Y, Yang F, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 484: 173–182
- 50 Ogihara H, Xie J, Okagaki J, Saji T. *Langmuir*, 2012, 28: 4605–4608
- 51 Si Y, Guo Z. *RSC Adv*, 2016, 6: 30776–30784
- 52 Wen Q, Guo F, Yang F, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 497: 284–289
- 53 Liang W, Guo Z. *RSC Adv*, 2013, 3: 16469–16474
- 54 Chen L, Guo Z. *Colloids Surfs A*, 2018, 554: 253–260
- 55 Zhang Y, Guo Z. *Chem Lett*, 2014, 43: 553–555
- 56 Li D, Guo Z. *RSC Adv*, 2017, 7: 9169–9175
- 57 Li D, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 503: 124–130
- 58 Li D, Guo Z. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134: 45077–45084
- 59 Li D, Guo Z. *Appl Surf Sci*, 2018, 443: 548–557
- 60 Wang B, Guo Z, Liu W. *RSC Adv*, 2014, 4: 14684–14690
- 61 Wang B, Zhang Y, Liang W, Wang G, Guo Z, Liu W. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7845–7852

- 62 Chen Y, Guo Z, Xu J, Shi L, Li J, Zhang Y. *Mater Res Bull*, 2012, 47: 1687–1692
- 63 Wu D, Guo Z. *Mater Lett*, 2018, 213: 290–293
- 64 Wang B, Guo Z. *Chem Commun*, 2013, 49: 9416–9418
- 65 Wang B, Guo Z. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 063704
- 66 Zhu H, Guo Z. *Chem Lett*, 2014, 43: 1645–1647
- 67 Guo J, Yu S, Li J, Guo Z. *Chem Commun*, 2015, 51: 6493–6495
- 68 Yan N, Li J, Guo Z, Xu J. *Chem Lett*, 2015, 44: 1527–1529
- 69 Zeng J, Guo Z. *Colloids Surfs A*, 2014, 444: 283–288
- 70 Dong Y, Li J, Shi L, Wang X, Guo Z, Liu W. *Chem Commun*, 2014, 50: 5586–5589
- 71 Liu M, Li J, Shi L, Guo Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 33077–33082
- 72 Yang F, Guo Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 13635–13642
- 73 Jiang T, Guo Z. *Chem Lett*, 2016, 45: 146–148
- 74 Wang B, Li J, Wang G, Liang W, Zhang Y, Shi L, Guo Z, Liu W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 1827–1839
- 75 Si Y, Chen L, Yang F, Guo F, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 509: 346–352
- 76 Mazumder P, Jiang Y, Baker D, Carrilero A, Tulli D, Infante D, Hunt AT, Pruneri V. *Nano Lett*, 2014, 14: 4677–4681
- 77 Zimmermann J, Reifler FA, Fortunato G, Gerhardt LC, Seeger S. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 3662–3669
- 78 Zeng J, Wang B, Zhang Y, Zhu H, Guo Z. *Chem Lett*, 2014, 43: 1566–1568
- 79 Li D, Guo Z. *Appl Surf Sci*, 2017, 426: 271–278
- 80 Chen L, Guo Z, Liu W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 27188–27198
- 81 Liu M, Hou Y, Li J, Tie L, Guo Z. *Colloids Surfs A*, 2018, 553: 645–651
- 82 Jiang T, Guo Z. *Chem Lett*, 2015, 44: 324–326
- 83 Wen Q, Guo F, Peng Y, Guo Z. *Colloids Surfs A*, 2018, 539: 11–17
- 84 Zhu H, Guo Z, Liu W. *Chem Commun*, 2016, 52: 3863–3879
- 85 Zhu H, Guo Z. *Chem Commun*, 2016, 52: 6809–6812
- 86 Zhu H, Yang F, Li J, Guo Z. *Chem Commun*, 2016, 52: 12415–12417
- 87 Zhong L, Zhu H, Wu Y, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 525: 234–242
- 88 Chen H, Zhang P, Zhang L, Liu H, Jiang Y, Zhang D, Han Z, Jiang L. *Nature*, 2016, 532: 85–89
- 89 Liu M, Hou Y, Li J, Tie L, Guo Z. *Chem Eng J*, 2018, 337: 462–470
- 90 Li Q, Guo Z. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 13549–13581
- 91 Guo J, Yang F, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 466: 36–43
- 92 Si Y, Guo Z, Liu W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 16511–16520
- 93 Si Y, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 477: 74–82
- 94 Chen F, Zhu YJ. *ACS Nano*, 2016, 10: 11483–11495
- 95 Wen G, Guo ZG. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 7042–7052
- 96 Wen G, Gao X, Tian P, Zhong L, Wang Z, Guo Z. *Chem Eng J*, 2018, 346: 94–103
- 97 Li J, Yan L, Li H, Li W, Zha F, Lei Z. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 14696–14702
- 98 Li J, Li D, Yang Y, Li J, Zha F, Lei Z. *Green Chem*, 2016, 18: 541–549
- 99 Zhu H, Guo Z. *Chem Lett*, 2015, 44: 1431–1433
- 100 Yu S, Guo Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 107880–107888
- 101 Chen L, Si Y, Zhu H, Jiang T, Guo Z. *J Membrane Sci*, 2016, 520: 760–768
- 102 Peng Y, Wen G, Gou X, Guo Z. *Sep Purif Tech*, 2018, 202: 111–118
- 103 Wu Y, Zhao M, Guo Z. *Chem Eng J*, 2018, 334: 1584–1593
- 104 Shannon MA, Bohn PW, Elimelech M, Georgiadis JG, Mariñas BJ, Mayes AM. *Nature*, 2008, 452: 301–310
- 105 Liu M, Li J, Guo Z. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 467: 261–270
- 106 Liu M, Hou Y, Li J, Guo Z. *Langmuir*, 2017, 33: 3702–3710
- 107 Liu M, Li J, Guo Z. *Chem Eng J*, 2016, 304: 115–120

- 108 Liu M, Li J, Hou Y, Guo Z. *ACS Nano*, 2017, 11: 1113–1119
109 Wen Q, Guo F, Peng Y, Guo Z. *Colloids Surfs A*, 2017, 529: 1030–1036
110 Peng Y, Guo F, Wen Q, Yang F, Guo Z. *Sep Purif Tech*, 2017, 184: 72–78
111 Yang J, Wen G, Gou X, Song H, Guo Z. *J Membrane Sci*, 2018, 563: 326–335

Recent developments of bioinspired materials with superwettability

Gang Wen, Zhiguang Guo^{*}, Weimin Liu

State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

^{*}Corresponding author (email: zguo@licp.cas.cn)

Abstract: In recent years let alone the lotus leaf structured surface, lots of other superwetable surfaces with special wettability have attracted increasingly attention, due to their unique wettability and application prospect in wide range of fields such as industrial and agricultural production; moreover, people's daily life. Through the integration of innovations of multidimensional structure and the use of extraordinary chemistry compound, the superwetable surfaces were designed and fabricated. In this review, the superwetable phenomena in nature were concluded in detail; additional, they were specified into three categories: zero dimensional, two dimensional and three-dimensional materials. From the biomimetic perspective, several materials in the three categories that have being provided with specific wettability were fabricated, aiming at solving the remaining issues that impeding the development of superwetable surface in section of design, production and application, and the functionalities of the materials were systematically summarized. After the reviewing, the prospects of superwetable materials were discussed.

Keywords: biomimetic, superwetting system, surface property, application

doi: [10.1360/N032018-00173](https://doi.org/10.1360/N032018-00173)