

超疏水表面微纳结构与制备及润湿行为调控(I)

崔晓松¹, 姚希², 刘海华¹, 方国平¹, 李文¹, 江雷²

(1. 湘潭大学材料与光电物理学院 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

(2. 中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室, 北京 100190)



李文教授

摘要: 超疏水表面因其优异的自洁排水性能可望在高科技领域和日常生活等方面有美好的应用前景。目前通过对荷叶表面微纳结构仿生已达到在亲水材料上制备超疏水表面的准商业化水平。然而, 超疏水表面现有制备方法一般都工艺复杂和费用高昂, 同时其超疏水性与其他材料性能很难相容, 限制了其实际应用。对此, 特别需要深入理论研究, 优化设计表面微纳结构, 同时充分利用外界作用调控其润湿行为, 实现其在某些高科技领域的率先应用。针对超疏水表面研究的这些关键问题, 重点评述了当前超疏水表面理论研究特别是表面几何设计方面的最新进展, 总结了目前国内外制备超疏水表面的流行技术方法, 进而讨论了利用外界作用调控超疏水行为的可能性。

关键词: 超疏水; 接触角; 接触角滞后; 几何设计; 制备方法

中图分类号: Q177 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2009)12-0041-12

Superhydrophobic Surfaces: Design and Fabrication of Micro/Nanomicrotextures and Tuning of Wetting Behavior

CUI Xiaosong¹, YAO Xi², LIU Haihua¹, FANG Guoping¹, LI Wen¹, JIANG Lei²

(1. Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology of Ministry of Education, Faculty of Materials and Optoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(2. State Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Superhydrophobic surfaces are promising for potential applications in high-technology field and daily life because of their excellent water-repellent and self-cleaning properties. At present, by mimicking the micro-nano structures of lotus leaves, it is available to fabricate superhydrophobic surfaces based on hydrophilic materials, which can almost be commercially applicable. However, the fabrication techniques for superhydrophobic surfaces are not only complicated but also expensive, and superhydrophobicity can not be compatible with other materials properties, thus limiting their practical applications. To solve these issues and to explore the possible initial applications in certain high-technology field, it is necessary to employ the advanced theories to design the optimal micro-nano structures, and it is also helpful to use the external forces to tune the wetting behavior. In this review, we aim at the above key issues to discuss the progresses on the theoretical and experimental aspects of the studies on superhydrophobic surfaces, with an emphasis on the geometrical design and fabrication methods. We also indicate the possible role of external forces in tuning the superhydrophobic behavior.

Key words: superhydrophobic; contact angle; contact angle hysteresis; geometrical design; fabrication method

1 前言

自古以来荷花在中国乃至东方一直是纯洁和清高的象征, 但其“出污泥而不染”的自洁机制直到1997年才被两名德国植物学家从微观上深刻地揭示^[1-2]。研究表

明, 荷花(其实是荷叶)表面独特微纳结构的物理几何与化学蜡质的完美结合是其实现所谓“荷叶效应”的真正原因。这种独特结构可形成具有很大水接触角(一般大于150°)和很小水接触角滞后或液滴滚动角(一般小于10°)的所谓超疏水表面。这种表面便于水珠形成, 使之轻易滚动并带走表面上的污杂物, 进而达到自洁效果。随着上世纪末以来纳米材料研究的蓬勃发展, “荷叶效应”的发现迅速带动材料、物理、化学、电子、生物、医学等众多领域的研究人员的积极跟进, 掀起了一场世界范围内研究超疏水表面的热潮。通过SCI检索发

收稿日期: 2009-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(20973146)和湖南省教育厅科学基金项目(08A068)资助

通信作者: 李文, 男, 1965年生, “芙蓉学者”特聘教授, 博士生导师

现,超疏水或“荷叶效应”研究在过去10年来呈明显的指数型增长,如图1所示。值得指出的是,我国科技人员在这场世界研究热潮中表现非常活跃,做出了很多开创性的工作。

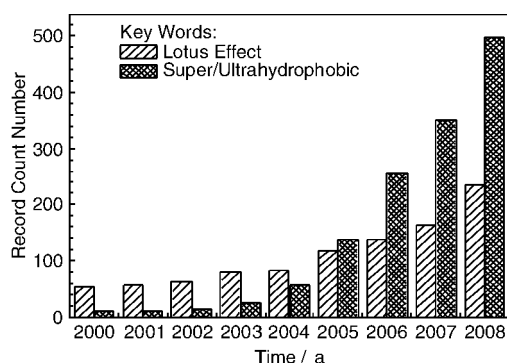


图1 “超疏水性”与“荷叶效应”关键词在SCI上文献搜索数量变化

Fig. 1 Variation of literatures for the key words of super/ultrahydrophobic and lotus effect in SCI

由于具有极好的疏水、排水及自洁功能,超疏水表面可望在微流管道高效输运、卫星天线防尘、电缆防冰、潜艇表面降阻以及日常生活等方面有广泛的应用前景^[3-5]。获得各种材料的超疏水表面是实现实际应用的先决条件,而制备方法和技术的探索则成了超疏水研究链的源头。为此,国内外在实验以及工艺等方面进行了大量工作,取得了丰硕的成果。制备超疏水表面一般有两种主要途径:在低表面能疏水材料上构建微观粗糙结构;在表面粗糙结构上修饰低表面能疏水物质。不过,Cheng等^[6]的最新研究指出,荷叶表面蜡质层的本征接触角只有74°左右,并不属于传统意义的疏水材料,但其表面极其粗糙的微纳结构仍能导致超疏水性。这表明表面粗糙度可能在超疏水行为中起到决定性作用。受此启发,通过制备完全仿荷叶的表面粗糙结构,在亲水材料上实现超疏水性已成为可能^[7-9]。因此,总结目前国内流行的超疏水表面制备方法,其基本思路就是如何通过各种物理化学手段获得尽可能大的表面粗糙度。

粗糙度对超疏水性特别是静态接触角贡献巨大,使得表面不易润湿,但它也能导致接触角滞后,造成液滴不易滚动,影响表面的排水自洁功能。这种不好的液滴动力学行为使得表面粗糙结构与润湿关系变得极其复杂,其物理机制还不甚清楚。最新研究发现,由于粗糙度作为一个间接平均参数,很难完整精确描述表面几何,因而仅考虑它的影响也就不能完全理解超疏水行为。一个明显的例子是,具有阵列柱状和平行沟槽的表面结构,即使它们的粗糙度完全相同,但其接触角及接

触角滞后却不完全一样^[10];甚至在同一粗糙表面上,在不同方向也会表现出不同的静态、动态润湿行为^[10-16]。目前人们还没有真正理解表面微纳结构在超疏水行为中的全部作用,这也导致国际学术界对于超疏水性甚至疏水性定义还达不成共识^[17-18]。例如,江雷等首先提出超疏水表面也可以强烈地吸附水,但李文等则发表疑议,认为强烈吸附水的表面不应认作超疏水表面^[19]。而Vogler^[17]又提出以接触角65°而不是传统的90°来定义疏水与亲水概念。因而全面理解微纳结构的影响,特别是建立精确的表面几何与超疏水性的定量关系是超疏水表面研究的一个中心问题。然而,由于一个润湿系统由液固气3相组成,各种影响因素繁多,实验研究超疏水行为特别是建立接触角尤其是滞后角与各种表面结构的微观参量(如表面的官能团、表面能、表面空隙率以及表面尺寸等)的定量关系非常困难。为此,国内外在深入实验研究的同时,也进行了各种理论探索,重点研究了各种微纳结构的几何参数对超疏水行为的影响,希望为构造和实际制备超疏水表面提供一定的理论依据和指导,进而优化设计超疏水表面。

本文首先提出了超疏水表面研究的一些基本问题,以此为基础重点评述了当前超疏水表面理论研究特别是微纳结构几何设计方面的最新进展,然后总结了国内外目前制备超疏水表面的流行方法,进而也简单地讨论了利用外界作用调控超疏水行为的可能性。

2 超疏水表面研究的基本问题

2.1 接触角

润湿性是固体表面的重要性能,描述润湿性的物理参数为液滴的接触角。对于光滑、均一的理想固体表面,液滴的表面自由能和接触角的关系可以用著名的杨氏方程表述:

$$\cos\theta_Y = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv} \quad (1)$$

式中, θ_Y 是固体表面的本征接触角(intrinsic angle); γ_{sv} 是固/气接触面的表面张力; γ_{sl} 是固/液接触面的表面张力; γ_{lv} 是液/气接触面的表面张力。

实际上,大多数表面都是粗糙的,液滴在粗糙表面上可以呈现两种状态,即非复合接触与复合接触状态,分别如图2a和2b所示。

Wenzel^[20]引入粗糙度因子对杨氏方程做出修正,提出液滴在固体表面发生完全润湿(如图2a所示的非复合接触)时的表观接触角预测公式:

$$\cos\theta_w = \gamma(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv} = \gamma\cos\theta_Y \quad (2)$$

θ_w 是固体表面的表观接触角, γ 是粗糙度因子,表示粗糙表面的实际面积与投影面积之比。从公式(2)可以看

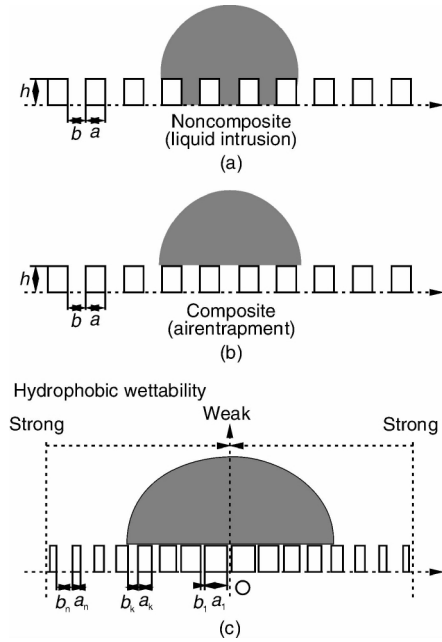


图 2 液滴在微结构粗糙表面上的 3 种典型润湿状态：(a) 在均粗糙结构上的非复合接触，(b) 在均匀粗糙结构上的复合接触，(c) 在非均匀粗糙结构上的复合接触

Fig. 2 Three typical wetting states of drop on microtextured roughness surfaces: (a) noncomposite wetting state on a uniformly rough surface, (b) composite wetting state on a uniformly rough surface, and (c) composite wetting state on a nonuniformly rough surface

出，由于 r 总是大于 1，因而，一般认为对于疏水表面 ($\theta_Y > 90^\circ$)，粗糙结构可以提高固体表面的疏水性；对于亲水表面 ($\theta_Y < 90^\circ$)，粗糙结构可以提高固体表面的亲水性。

然而，对于一些高粗糙或多孔表面，公式(2)右边绝对值可以大于 1，此时，Wenzel 方程不再成立。对于这种情况，Cassie 与 Baxter^[21] 认为液滴不能进入固体粗糙结构之间，液体接触面就变成了由空气和固体组成的两相异质表面(如图 2b 所示的复合接触)，这时的表现接触角 θ_c 应由 Cassie-Baxter 公式进行计算：

$$\cos\theta_c = f_s \cos\theta_s + f_a \cos\theta_a \quad (3)$$

f_s 是与液体实际接触的固体表面所占的比例； f_a 是与液体接触的孔洞中截留的空气所占的比例，其中 $f_s + f_a = 1$ ； θ_s 是液体与固体表面的本征接触角，即公式(1)中的 θ_Y ； θ_a 是液体与空气的本征接触角(认为液滴与空气接触角为 180°)，Cassie-Baxter 公式可以转换为：

$$\cos\theta_c = f_s \cos\theta_s + f_a \cos\theta_a = f_s \cos\theta_Y + f_s - 1 \quad (4)$$

可以看出，当气体在粗糙表面所占比例趋向于无穷大时， f_s 趋向于 0，上式右侧值趋向于 -1，因此液滴表现接触角 θ_c 就趋向于 180° ；也就是说这时液滴在粗糙

固体表面上呈现出球形，达到理想的超疏水性。

最近，对于 Cassie-Baxter 与 Wenzel 公式在预测非均匀粗糙结构表面接触角的有效性产生了很大争议^[22-25]，争论焦点是非均匀粗糙结构表面的液滴接触角是由其三相接触线附近的局部微观粗糙结构还是由液滴接触面下的总体微观粗糙结构决定的(如图 2c 所示)。Fang 等^[26] 从热力学原理出发验证了液滴三相线处粗糙结构对液滴接触角的决定性作用，并且利用这种特性可以实现定向控制液滴运动的目的。

对于分形复合粗糙结构表面(如荷叶的微纳结构表面)，需要引进分形结构表面粗糙因子。此时，Cassie 方程可以表示成^[27]：

$$\cos\theta_c = f_s \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos\theta_Y + f_s - 1 \quad (5)$$

$\left(\frac{L}{l}\right)^{D-2}$ 表示表面粗糙因子； L 和 l 分别表示具有分

形结构表面的上限和下限的极限尺度； D 是分形维。可见，这种分形复合结构，明显的增大接触角，提高了固体表面的疏水性。

2.2 接触角滞后

在理想的光滑表面，润湿系统趋于平衡态，液滴只有 1 个接触角，而在粗糙表面或化学异质表面，润湿系统可有各种亚稳态，液滴可有一系列表现接触角，其中的极大与极小值即所谓的液滴前进接触角与后退接触角。接触角滞后就是指液滴前进与后退接触角的差值，它与液滴在表面的滚动性有直接的关系^[28-29]，并且很大程度上依赖于表面微观粗糙结构。

接触角滞后按其形成原因分为两类：一是热力学滞后^[30]；二是动力学滞后^[31]。热力学滞后是由固体表面的粗糙结构和表面成分不均匀引起；动力学滞后则由固体表面的变形、液体渗透、流动以及固体表面的重新取向引起。Johnson 和 Dettre^[32] 很早就指出粗糙结构表面的接触角滞后是由宏观振动能与液滴各亚稳态能垒大小共同作用平衡的结果，李文等^[33-34] 与 Long^[35-36] 等从热力学模型出发研究了粗糙结构与液滴亚稳态能垒形成的关系，并且系统地讨论了微结构参数对液滴前进能垒(与前进接触角相关)和后退能垒(与后退接触角相关)的关系。此外，对接触角滞后影响最重要的因素还包括三相接触线^[37-38]，因为随着接触角的增加，液滴与固体的接触面积就会收缩，接触线不容易变形，使得前进角和后退角之间的滞后作用急剧下降。

为了描述表面润湿动态行为以及液滴在表面的运动性，Furmidge^[39] 提出了一个经验公式，建立了接触角滞后与液滴滚动角之间的关系：

$$mgs\sin\alpha/w = \gamma_v (\cos\theta_r - \cos\theta_a) \quad (6)$$

式中 m 是液滴的质量, g 是万有引力常量, α 是滚动角, w 是液滴的宽度, θ_a 和 θ_r 分别是前进角和后退角。由公式(6)看见, 液滴滚动角直接取决于接触角滞后。一些研究者因此认为接触角滞后大小比绝对接触角大小对超疏水性影响更大^[40]。虽然还有争议^[18,41], 但足见接触角滞后对超疏水行为的重要性。由公式(6)也可见, 即使对于相同滞后值的表面, 其滚动角不一定相同, 因为随着接触角的不同, m/w 的值也不同。因此, 要评价不同表面的液滴动力学行为, 直接比较滚动角更有意义。

2.3 复合与非复合润湿态转换

粗糙度或表面微结构的变化可以导致非复合与复合润湿态之间的转变。这种转变可以增大液滴表观接触角, 降低接触角滞后, 导致理想的超疏水性。虽然这两种润湿状态的平衡接触角可以利用 Wenzel 及 Cassie-Baxter 经典公式计算得到, 但是至今人们还是很难判断液滴在一特定粗糙表面上究竟会处于何种润湿状态, 因此对液滴平衡接触角的计算也不能确定究竟应该利用何种润湿状态的计算公式。

实际上, 粗糙结构表面润湿状态可以呈现非复合态与复合态接触中的任何一种, 而且这两种润湿状态之间也会由于外界条件变化发生转变^[34,42-44]。由于一个润湿系统总是趋于形成自由能较低及转变能垒较小的能量状态, 因而这种转变本质上是非复合与复合态热力学状态竞争的结果, 取决于其自由能与自由能垒的大小。由于表面物理结构和化学组成决定其自由能与自由能垒, 这种转变就强烈依赖于表面几何与化学。因而, 理解表面微纳结构与化学组成如何影响表面润湿状态的转变对超疏水表面的设计和制备有至关重要的作用。为此, 国内外在这方面做了大量工作, 提出了各种理论模型研究这种转变, 进而获得转变判据。目前这方面工作是超疏水表面研究的一个热点和难点。

2.4 主要影响因素

2.4.1 表面化学

表面能与接触角的大小直接的关系, 低表面能物质(硅烷化试剂、烷基化试剂和碳氟化合物等)对于增大水滴接触角, 增强表面的疏水性能具有重要作用。进一步地, 低表面能物质的修饰可以有效地阻止液滴在粗糙表面由复合接触向非复合接触状态发生转变^[34,42-44]。发生这种转变的临界状态可以由以下方程表述^[45]:

$$\cos\theta_r = (f_s - 1)/(r - f_s) \quad (7)$$

式中 θ_r 为非复合和复合态之间的临界角度。因为 $r > 1 > f_s$, 临界静态接触角 θ_r 大于 90° 。可见, 当表面本征接触角值大于 90° 时, 液滴将较难从复合态转变至非复

合态。

目前国内外在利用低表面能物质修饰粗糙结构方面有大量工作。例如, Jiang 等^[46]用电化学沉积的方法在导电玻璃上制备了具有粗糙结构的 ZnO 薄膜, 未经修饰时水的接触角为 $(128.3 \pm 1.7)^\circ$, 经低表面能的氟硅烷修饰后接触角达到 $(152.0 \pm 2.0)^\circ$ 。Li 等通过胶态单层溶液浸渍模版法, 制备出多孔阵列 ZnO 薄膜, 经氟化烷基硅改性后, 得到最大水滴接触角 165° , 滚动角小于 5° 。Nakajima 等^[47]利用溶胶-凝胶过程中相分离的方法制备了四甲基正硅酸盐透明薄膜, 经氟硅烷修饰后, 水接触角大于 150° 。而 Minko 等^[48]通过溶剂对表面分子刷的选择性作用, 除了增大水接触角外, 还可以可逆地调节表面的润湿性。

2.4.2 表面物理

除了化学因素外, 表面物理结构形貌特别是微观几何是决定超疏水行为的关键因素。大量的理论和实验表明, 只要有合适的微观粗糙结构, 在较小的本征接触角条件下也能使液滴处于稳定的复合润湿态。例如, 对自然界中植物叶子的扫描电子显微镜观察发现, 具有超疏水性表面的植物叶子主要有两种结构^[49]: 一种是微纳尺度结合的二重分形结构; 一种是微尺度的一元结构。同时, 通过 FTIR 和 XPS 测定发现这些植物叶子表面蜡质层的化学组成均不含氟元素, 因此认为获得超疏水表面并不一定要求用含氟的低表面能化合物对粗糙表面进行修饰, 足够优化的粗糙结构可能更为重要。然而, 多大的粗糙度为最适粗糙度, 何种几何是最优几何, 目前没有统一的理论认识, 甚至还没有一个简单方法可进行理论处理。这已成为超疏水表面理论研究特别是几何设计的一个核心问题, 也是解决超疏水表面实际制备与应用的瓶颈。为此, 国内外研究者特别是理论工作者利用各种理论工具在不同结构层次上开展了大量探索工作, 建立了计算处理复杂微纳结构接触角及接触角滞后的理论基础, 超疏水表面几何设计已初见端倪。

2.4.3 外部环境

一个润湿系统由固体表面、液滴、外部环境组成。为达到理想的超疏水性, 固体表面的内在作用可在外部环境的刺激下得到进一步加强。更重要的是, 通过外界影响, 可人为调控超疏水行为, 这对将来发展各种机敏智能超疏水材料意义重大。外部环境作用主要包括声、光、电、热、振动^[50]、压强^[51]等, 它们对表面润湿性质有极大影响。Johnson 与 Dettre^[32]早在 60 年代就指出这些外界因素的作用本质在于为液滴提供了克服润湿系统自由能垒的附加能, 可以减小液滴的滞后性, 使液滴较易滚动。但是, 如果外界提供的附加能达到一临界

值, 液滴就会克服更大的能垒由复合接触转变为非复合接触, 导致液滴滚动困难, 反倒不利于超疏水性。这表明, 外界因素对超疏水行为影响很复杂, 为获得实用的超疏水表面和调控超疏水行为, 在微结构设计及制备时必须考虑外部环境作用。

3 超疏水表面微纳结构设计

表面微纳结构的影响主要包括物理化学两方面, 由于化学方面的影响有限, 所以表面物理几何在超疏水行为中起决定作用。因此, 目前国内外表面微纳结构方面的理论研究, 特别是以其为基础的设计工作主要侧重于表面几何方面。

3.1 单尺度几何设计

在这方面, 主要以 Extrand, Patankar, Nosonovsky, Marmur 等的工作为代表。

Extrand^[52]以周期排列的微柱结构为例(图 3), 建立了预测液滴复合接触与非复合接触润湿态的接触线密度临界标准。结果表明, 仅仅研究柱高或柱间距大小并不能得知液滴润湿状态, 其他的系统参数如柱边斜度、接触角、液滴密度及表面张力等因素也要考虑。接触线密度临界值的计算结果显示, 微结构形状可能要比单纯的微结构高度更重要。他进而提出要使液滴发生复合接触润湿, 不但要保证表面张力的定向增长, 还要保证其远大于体积力。对于梯型柱状结构(如图 4 所示), 如果倾斜角 ω 减小, 例如, $\omega < 90^\circ$, 液滴在这种粗糙结构中较难保持复合态接触; 相反, 如果倾斜角 ω 增长, 例

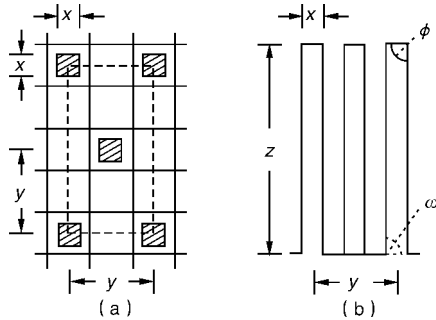


图 3 正方形柱状结构图(边长为 x , 高为 z)的六边形阵列示意图: (a) 为俯视图, 方格边长 $y/2$, 虚线框内为一个单独的重复单元, 阴影部分为正方形柱子顶部; (b) 为侧视图, ϕ 和 ω 分别为柱状结构上下表面与垂直方向的夹角

Fig. 3 Schematic depiction of a surface covered by a hexagonal array of square asperities of width x and height z : (a) plan view, the square grid has a linear dimension of $y/2$, the dashed line defines a single unit cell, the crosshatched areas are the tops of the asperities and (b) side view, the angle subtended by the top edges of the asperities is ϕ , and the rise angle of their sides is ω

如, $\omega > 90^\circ$, 液滴将较好地保持复合态接触。这和亲水基底材料上设计楔形粗糙结构来达到超疏水润湿有同样的道理^[53-54]。此外, Extrand^[55]还提出, 要产生超疏水表面, 不仅要满足接触线密度大于临界接触线密度, 同时还要满足粗糙高度大于临界粗糙高度($Z > Z_c$)。

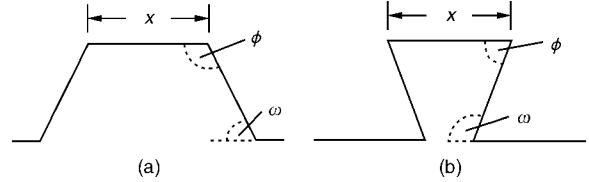


图 4 梯形柱状结构示意图: (a) $\phi > 90^\circ$ 和 $\omega < 90^\circ$, (b) $\phi < 90^\circ$ 和 $\omega < 90^\circ$

Fig. 4 Schematic depiction of trapezoid: (a) $\phi > 90^\circ$ and $\omega < 90^\circ$, (b) $\phi < 90^\circ$ and $\omega < 90^\circ$

Patankar^[44]同样以周期排列的阵列柱状微结构为例(图 5), 利用能量平衡理论研究了复合接触与非复合接触之间的润湿转换条件。结果表明, 柱高与柱宽的比值 H/a 对润湿转换起决定作用。当 H/a 增大时, 由复合接触润湿向非复合接触润湿转变时需要克服一个更大的能垒; 当 H/a 增大达到一临界值时, 复合接触润湿和非复合接触润湿系统能量可以相等, 液滴润湿状态转变过程中的重力势能差为零, 在没有其他外界附加能参与时, 润湿状态转变将很难发生; 若 H/a 大于一临界值时, 复合接触润湿将比非复合接触润湿系统能量更低, 转变也很难发生。同时, 他又将该理论拓展到了周期排列的梯形微结构表面(图 6), 发现对于给定的本征接触角 θ_v 表面, 当 $\theta_s \leq \theta_v \leq 180^\circ$ 时, 液滴将能形成稳定的复合接触润湿状态。最近, 我们对这种梯形结构进行了详细的热力学分析, 也得出了类似的结论。

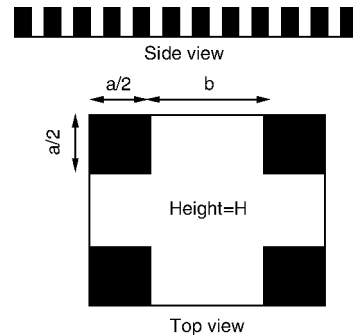


图 5 具有周期排列的方柱的侧面图和俯视图: 柱宽为 a , 柱间距为 b , 高为 h

Fig. 5 Side and top views of a roughness geometry of periodically placed pillars (filled black) of square cross section. The pillar width, spacing and height are a , b and h , respectively

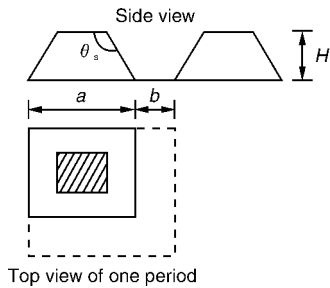


图6 具有周期结构的梯形柱子的侧面图和俯视图

Fig. 6 Side and top views of a roughness geometry of periodically placed pillars with inclined side walls

类似地, Porcheron 等^[56]也以阵列柱状结构为例利用平均场近似的晶格气体模型分析了固体表面液滴的密度分布和接触角。通过模拟计算发现,随着柱子高度的增加,液滴会呈现两种润湿状态:当柱子高度较小时,液体渗入柱间隙,接触角随着柱高的增长而变大,该结果和 Wenzel 方程在粗糙表面描写的近似;当柱子高度中等大小或很大时,液体较难渗入柱间隙,接触角不依赖于柱高的变化,该结果和 Cassie-Baxter 方程在异质粗糙表面的描写近似。进一步地,只要柱子足够高,呈现 Cassie 描述的复合接触状态的液滴能量最低,有较好的超疏水性。

Nosonovsky 等^[57]建立了局部粗糙度和接触角的关系,讨论了固液接触面、微结构尖端边缘和复合界面的影响,表明要得到稳定的具有复合接触态的超疏水表面应该满足以下条件:①表面微观粗糙结构需要有较大的纵横比以使固体表面有较大的真实面积,这样就可以使固液界面面积获得较大的净能量,从而防止液滴的铺展,对疏水表面起到增大接触角的作用;②尖锐边缘能钉扎三相接触线,导致较大的接触角滞后,使得液滴运动受到阻碍,因此在表面微结构世界时应尽可能避免;③表面微观粗糙结构应设计为密堆积形式以减小粗糙结构间距,以得到稳定的复合接触润湿状态。④表面粗糙结构尺度相对于液滴尺度要足够小。⑤若表面材料为亲水材料,应该在表面复合一层疏水薄膜,使得粗糙表面的本征接触角大于 90° 。通过分析,他们认为半球状顶部阵列柱子结构与锥体阵列结构为最优化的表面微观粗糙结构(如图7),其最大接触角可以接近 180° 。以此为基础, Bhushan 等^[58]进一步设计了圆柱状阵列柱子微结构(如图8),发现减小间距分布因子($S_f = D/P$),可以增大接触角,减小接触角滞后及滑移角,但是也可导致液滴复合接触状态不稳定,容易向非复合接触转变。

最近, Yamamoto^[59]等应用热力学理论研究了三维柱状结构表面与腔型结构,讨论了不同微结构几何因素

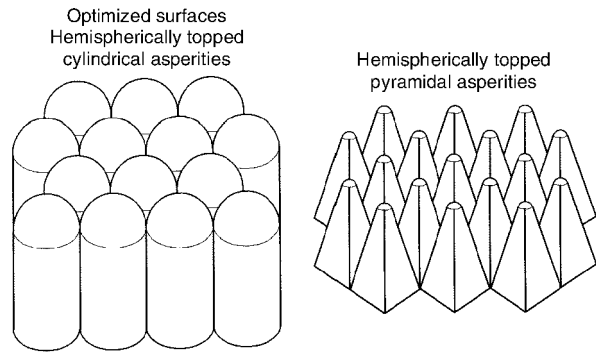


图7 最优化微观粗糙结构分布图:半球状顶部阵列柱子结构与锥体阵列结构

Fig. 7 Optimized microtextured roughness distribution: hemispherically topped cylindrical asperities and pyramidal asperities with square foundation and rounded tops

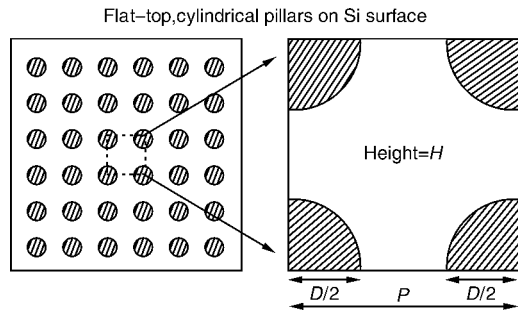


图8 圆柱状阵列柱子表面微结构示意图: D 和 H 分别为圆柱的直径和高, P 为临近柱的中心距离

Fig. 8 Schematic of the patterned cylindrical pillars: the diameter and height of the pillar are D and H , respectively; the pitch between pillars is P

(柱状结构如图9a,柱高 h ,柱宽 b ,柱间距 a ;腔型结构如图9b,腔高 h ,腔宽 q ,腔间距 u)对超疏水性的影响。通过热力学计算获得了平衡接触角、自由能墙(FEW)和接触角滞后,进而得出了制备超疏水表面的优化结构。结果表明,对于柱状结构表面,对于大的 $a/b > 1$ 和高的 h 能够达到大的接触角($> 150^\circ$),并能形成复合态,实现超疏水性;对于腔型结构表面,容易形成复合态,并且小的 q/u 能够提高接触角,但是始终小于 150° ,说明这种腔型结构表面不易实现超疏水性。

Mamur^[43]从热力学理论出发,通过综合 Wenzel 和 Cassie-Baxter 公式,得到了复合接触与非复合接触润湿态的转变条件与自由能判据。随后,他^[60]就荷叶超疏水表面的微乳突(未考虑纳结构)进行了分析(如图10所示的抛物面的微结构表面),结果表明对于大部分微结构参数(乳突底宽及乳突高度)组合的粗糙表面,液滴复合态接触角大于非复合态接触角,且复合态接触角对于乳突底宽及乳突高度变化并不敏感。这说明自然界

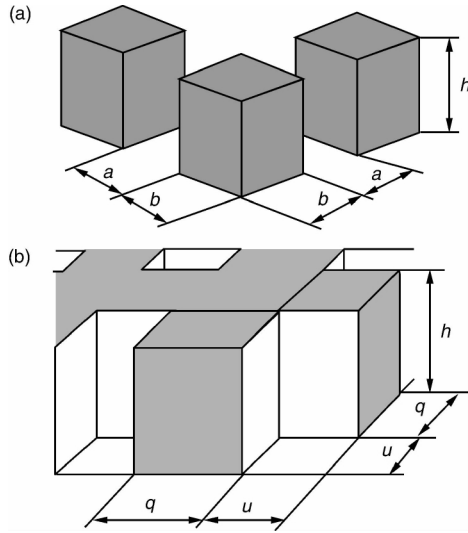


图 9 (a) 柱状立体结构表面, (b) 腔型立体结构表面
Fig. 9 Three-dimensional pillar-textured surface (a) and three-dimensional cavity surface (b)

就是利用处于亚稳态的复合接触状态 (并不是系统能量最低状态) 来达到超疏水目的, 而这种优化策略使得荷叶实现超疏水性并不需要有很高的微乳突, 提高了微结构的耐久性。另外, Marmur^[61] 还从理论上对置于水下的超疏水表面的复合态接触稳定性进行了讨论。指出, 要得到稳定的水下超疏水表面, 就需要固液接触面最小化的粗糙结构; 对于足够大的本征接触角 ($\theta_Y > 90^\circ$), 足够高的粗糙度 (r_f) 可以使水下超疏水性处于稳定的热力学态。

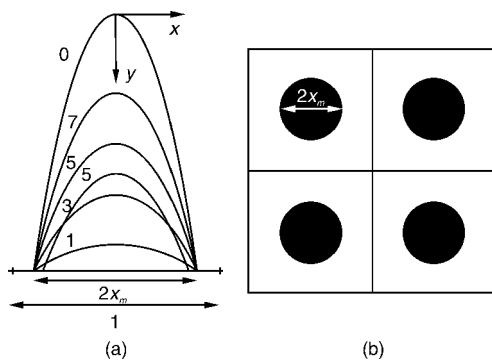


图 10 (a) 旋转抛物面模型, (b) 旋转抛物面排列的方点阵
Fig. 10 Paraboloids of revolution (a) and paraboloids of revolution arranged in a square lattice (b)

Marmur^[62] 还进一步从理论上研究了设计特殊的多值粗糙结构在亲水材料实现疏水或超疏水性的可行性与成立条件。所谓多值粗糙结构, 即垂直表面投射线与固体粗糙结构有多于一处的交点, 如蘑菇状结构等^[63-64], 见图 11。Marmur 揭示了只有粗糙形貌满足几何条件

($d^2 f_V / dz^2 - \cos \theta_Y d^2 f_{SV} / dz^2 > 0$), 才可以在亲水材料上实现超疏水性。然而, 即使条件满足, 这种高接触角疏水态也可能是不稳定的, 液滴易从复合接触状态转变到非复合接触状态。受此启发, Cao 等^[8] 用亲水材料 ($\theta_Y = 74^\circ$) 设计和制造了具有倒楔形微结构的超疏水表面, 由于结构特殊, 使得液滴很难侵入其中, 因而易形成复合接触态而导致超疏水性。Liu 等^[54] 也提出在亲水表面构建超疏水结构的两种设计方案, 一种是如蜂窝形状的封闭式微结构, 液滴与粗糙结构接触面下的气体会形成负的 Laplace 压力而保持平衡的液/气接触面; 另一种是设计与 Cao 等类似的特殊的微结构使得液滴形成稳定的复合接触状态。

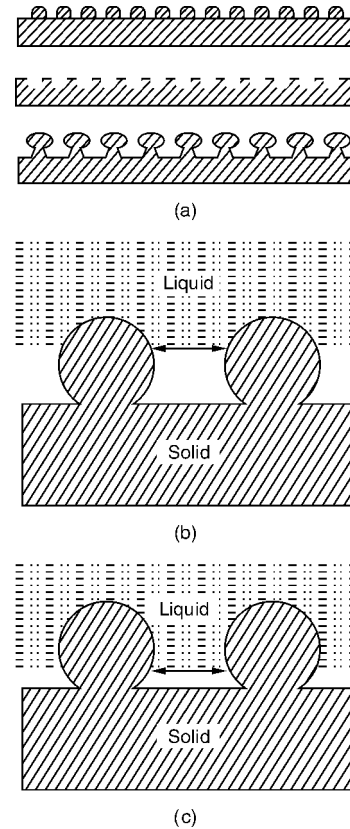


图 11 (a) 几种多值粗糙形貌: 凸形形貌, 凹形形貌, 凸凹混合形貌, (b) 和 (c) 具有相同液气面积而不同固液界面面积的 2 种润湿状态

Fig. 11 Examples of multivalued roughness features (a): (top) convex features, (middle) concave features, and (bottom) mixed convex and concave features. Panels (b) and (c) show two states of the liquid-air interface that have the same liquid-air area and different solid-liquid area

此外, Dorrer^[65] 等利用 Surface Evolver 软件研究了柱状结构超疏水表面水滴三相接触线的形状, 结果发现复合态润湿三相接触线并不是直线, 而是有较大的扭

曲,使得液滴趋于球形而容易滚落。Shang^[66]等也从三相接触线形貌角度出发分析了4种不同纳米结构形貌的超疏水行为(如图12)。结果发现,对于连续接触线的表面(如图12A, D),在液滴接触线前进方向发生钉扎效应(pinning effect),产生滞后作用力,阻碍液滴运动,致使液滴运动需要较大的能量。然而,对于不连续的接触线的表面(图12B, C),在液滴接触线前进方向发生钉扎效应,因此液滴运动需要较小的能量。因此,具有不连续的纳米棒阵列的微结构表面具有最好的动态超疏水性能。Sharp等^[67]通过理论和实验对微接触印刷特性的印花变形进行研究发现,太高的特征纵横比会导致微结构间的粘附,使其发生弯折和倒塌。Delamarche等^[68]通过对模式化的聚二甲基硅氧烷微结构的稳定性进行研究发现,由于结构间靠的太近,高的纵横比将导致结构间的粘附。同时,Roca-Cusachs^[69]等通过对聚二甲基硅氧烷高纵横比微结构表面的稳定性进行分析,测定了影响结构稳定性的粘附功和临界纵横比,强调了减小粘附功对提高稳定性的作用。发现具有合适比值的纵横比对防止结构间的倒塌,维持超疏水表面的机械持久性能具有重要作用。

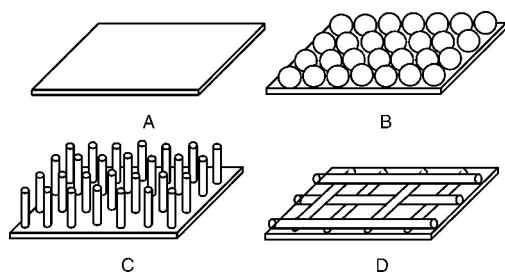


图12 表示4种表面形貌图: A 光滑表面, B 同一尺寸的纳米球表面, C 垂直于表面的同一尺寸的纳米管表面, D 平行于基底的网状纳米纤维

Fig. 12 Schematically shows the four types of surface morphologies. A is smooth surface, B is assembly of uniformly sized spherical nanoparticles, C is uniformly sized nanorod array unidirectionally aligned perpendicular to surface, and D is open mesh of nanofibers lying parallel on substrate

3.2 多尺度分形几何设计

以上研究主要针对单尺度微结构进行表面几何设计。由于荷叶效应来自于其独特的微纳分形结构,因而针对这种结构,各种理论研究及几何设计也相应而生。但由于二级纳米结构及微纳结合的二重分形结构对超疏水性的影响至今还不是很清楚,这种分形结构设计是否实际有效还难定论。

Patankar^[70]理论研究了类似荷叶表面的分形结构(图13),探讨了两种尺度结合的粗糙结构对超疏水性

的影响,强调了微柱结构纵横比对表观接触角的影响。理论结果表明,高的纵横比和分形结构能进一步放大表观接触角,并且使得液滴在这种表面上更易形成复合态接触,呈现超疏水特性。Extrand^[71]也理论分析了液滴在单根微柱上液滴的动态接触行为,进而探讨了分形结构对液滴超疏水性的作用。发现,除了提高接触角,促进复合态转变外,与单一微结构相比,分形微纳结构能容纳更大体积的液滴,使得液滴不易发生倒塌。

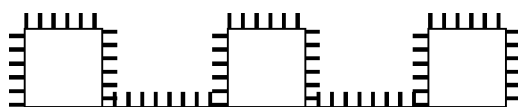


图13 具有微纳米结构的柱状周期侧面结构图

Fig. 13 The side view of micro/nanotexture for periodic pillar surfaces

Bhushan等^[72-73]在实验上研究对比了仅有纳结构、仅有微结构与有微纳结合分形结构表面的超疏水效果(图14)。结果表明,仅有纳结构或微结构的表面也有很大的接触角(大于 150°),但拥有微纳结合的分形结构表面拥有更大的接触角(接近 170°)及更小的接触角滞后与滑移角,使表面有更强烈的超疏水性。Gao等^[74]也实验研究了菱形阵列柱子上双级尺度粗糙结构对超疏水行为的影响,结果认为双级尺度粗糙结构可以增大液滴的后退接触角从而减小表面对液滴的滞后作用,同时这种结构也可以增大液滴渗入粗糙结构的临界 Laplace 压力,提高了液滴复合接触态的稳定性。

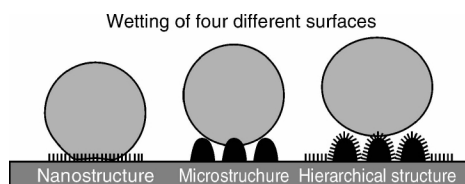


图14 液滴在3种具有不同表面粗糙结构上呈现的形貌示意图: 纳米结构, 微结构, 分形结构

Fig. 14 Schematic and wetting of the three different surfaces fabricated: nanostructure, microstructure and hierarchical structure

3.3 优化几何的综合设计

最近,李文等^[33-34]从热力学原理出发,从各种亚稳平衡态及对应几何约束条件出发,建立了分析模型并计算了自由能(FE)与自由能垒(FEB),讨论了各种因素对超疏水行为的影响。结果表明,对于复合态接触润湿,在没有外界附加能参与下,各种表面微结构几何参数并不能改变液滴后退与前进接触角,但是它们能直接影响前进、后退自由能垒与润湿状态转变自由能垒。在外界附加能参与下,前进、后退接触角或接触角滞后

(与前进、后退自由能垒有关)将在很大程度上依赖于表面几何设计。因此,基于外界附加能的考虑,要得到具有很小液滴粘附性的实用超疏水表面,必须设计大的平衡接触角(而不是表观接触角最大值或前进接触角)与小的接触角滞后。但由于外界附加能可以在很大范围内改变接触角滞后(如对于本征接触角为 120° 的粗糙表面,在不同外界附加能作用下接触角滞后可以从 60° 变化至 0°),超疏水表面设计有很大的不确定性。鉴于此,对超疏水表面设计提出几条通用原则:

- ①必须有较大的粗糙度与本征接触角,保证液滴能处于稳定的复合润湿状态;
- ②要有较小的固体表面百分比,即较细的粗糙结构,才能达到较大的平衡接触角;
- ③首先要有较大的本征接触角,保证复合润湿态,

然后应有较小的固液比,得到较小的接触角滞后;

④较小的柱间距能保证液滴的复合态接触,但是较大的柱间距可导致较大的平衡接触角。所以需要综合考虑柱间距与其它微结构参数如柱高、柱宽的匹配,从而得到同时具备大接触角与小接触角滞后的超疏水表面;

⑤需要综合考虑表面微结构与化学成分设计以及表面其他性能(如表面微结构机械强度与透光性等)的匹配性。例如,较细的粗糙结构有利于得到大的平衡接触角,但是这会影响微结构的机械强度,因此采用分形结构才能解决这种矛盾性。

进一步地,他们以周期排列柱状微结构及微纳结合的分形结构为典型例子^[75](各微结构参数如图15示),对超疏水表面的优化几何进行了综合设计。具体地,一个综合性能优异的超疏水表面,其结构必须满足以下条件:

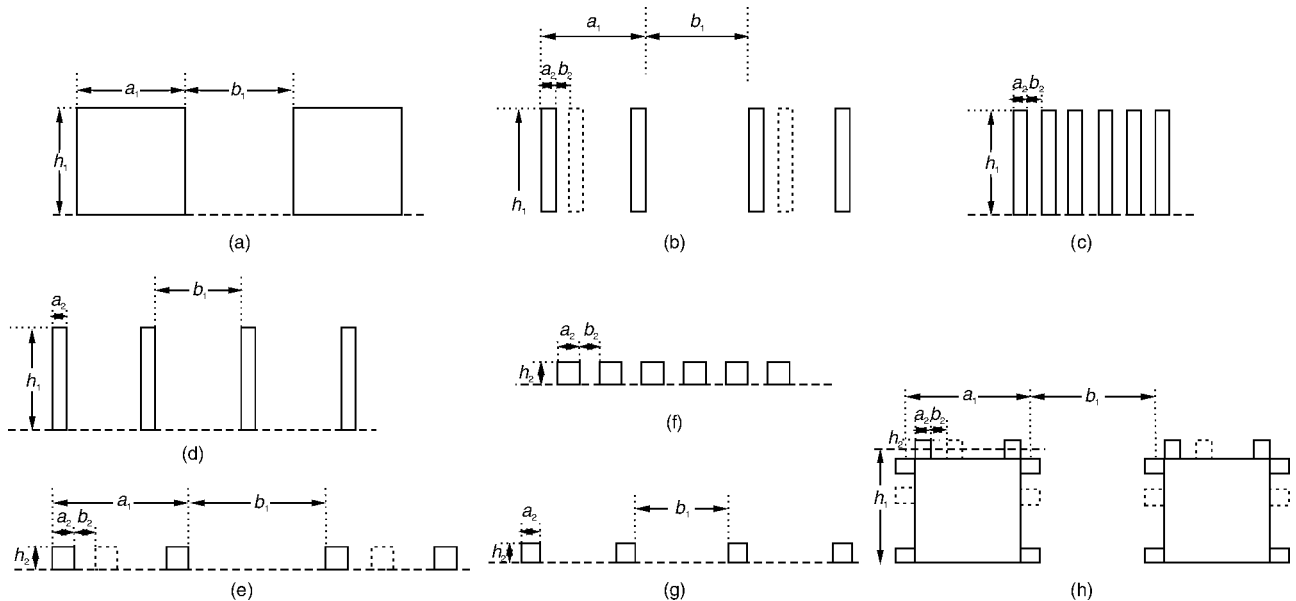


图15 对比了不同结构的示意图。(a)简单的粗糙结构,(b)混合间距的单一细高结构,(c)小间距的单一细高结构,(d)大间距的单一细高结构,(e)混合间距的单一短高结构,(f)小间距的单一短高结构,(g)大间距的单一短高结构,(h)分形结构。设定数据为: $a_1 = b_1 = h_1 = 1 \mu\text{m}$; $a_2 = b_2 = h_2 = 1 \text{ nm}$

Fig. 15 Schematic illustration of the comparison between various structures: (a) a single coarse structure, (b) a single tall fine structure with the mixed spacing, (c) a single tall fine structure with small spacing, (d) a single tall fine structure with large spacing, (e) a single short fine structure with mixed spacing, (f) a single short fine structure with small spacing, (g) a single short fine structure with large spacing, and (h) a hierarchical structure. Typical values assumed: $a_1 = b_1 = h_1 = 1 \mu\text{m}$; $a_2 = b_2 = h_2 = 1 \text{ nm}$

①为形成热力学稳定的复合接触态,需要较大的相对柱高 $h_r (= h/b)$,而绝对高粗糙度($r = 1 + 2h/(a+b)$)是非复合和复合态之间的润湿转换的充分条件,但不能保证形成热力学稳定的复合润湿态。深入分析表明,非复合和复合态之间的润湿转换和柱高以及柱间距有关,而和柱宽无关。因此,较大的相对柱高(h/b),而不是Patankar^[76]提出的(h/a)决定着润湿状态。该结论也得到了相关实验的有力证明,例如,Fürstner^[77]和

Nakae等^[78]认为窄沟(小的间距)可以导致非复合态和复合态之间的润湿转换。Callies等^[79]认为高密度的粗糙结构(小的间距)不能形成Wenzel态。

②要得到较大的平衡接触角,应该设计较小的相对柱宽 $a_r (= a/b)$ 或液固接触面比例($f_s = a/(a+b)$)。理论计算表明,小的液固接触面比例 f_s 是导致大的接触角的充要条件,而小的相对柱宽 a_r 则是实现大的静态接触角的重要途径。与此类似的几何条件也可以从其它几

个唯象分析的理论中看到,如 Cassie-Baxter 方程^[21]及 Extand 模型^[52,80]。但是,他们并没有定义这种几何条件对何种接触角起到作用。如果处于理想的环境条件下(无外界振动能等),相对柱宽 a_r 很难影响复合接触态液滴的动态接触角(如滞后),而仅与静态平衡接触角有直接的联系。

③要达到较小的接触角滞后或滚动角,需要较大的本征接触角及较小的相对柱宽 a_r 。热力学计算分析表明,在这种几何条件下,特别对于复合接触润湿态,外界环境附加能可使液滴很容易克服表面自由能垒而发生滚动,使得表面对液滴的滞后作用很小。

④上述三个条件可保证良好的超疏水效果,但要保证表面微结构的耐久性,也就是较好的机械性能,还需要较大的材料粗糙比 $m_r(a/h)$ 。近来,相关的实验和理论证实了过高而细的微米或纳米级的针状超疏水表面结构会由于表面张力和界面粘附力的作用变形或倒塌^[67-68,81]。从几何结构角度来说,一个相对较大的材料粗糙比 m_r 可以保证超疏水表面微结构的机械持久性和耐用性。

要得到综合性能好的超疏水表面,必须同时考虑上述4个方面的微结构设计条件。但是对于单一尺度微结构,这几个设计条件会互相冲突,例如要保证热力学稳定的复合接触态润湿,需要设计较大的相对柱高 $h_r(=h/b)$;而要有较好的机械持久性能,就需要设计较大材料粗糙比 $m_r(a/h)$ 。对于过大或过小的柱高 h 都不利于得到稳定的超疏水表面。以图15的微结构($a_1=b_1=h_1=1\text{ }\mu\text{m}$; $a_2=b_2=h_2=1\text{ nm}$)为例,可综合设计一种多尺度优化结构来解决这些矛盾。

发现,图15a具有较大的相对柱高($h_r=h_1/b_1=1$)和较大的材料粗糙比($m_r=a_1/h_1=1$),然而这微结构也有较大的相对柱宽($a_r=a_1/b_1=1$);因此,它能够提供复合态和好的机械耐久性,但不能提供较大的平衡接触角。图15b有一个较大的相对柱高(对于大的柱间距, $h_r=h_1/b_1=1$;对于小的柱间距, $h_r=h_1/b_2=1\text{ }000$),同时有一个较小的相对柱宽($a_r=500\text{ }a_2/(500\text{ }b_2+b_1)=0.33$),但是它也具有较小的材料粗糙比($m_r=a_2/h_1=0.001$);因此,它能保证复合润湿态和较大的平衡接触角,但不能提供好的机械耐久性。图15c这种结构具有较大的相对柱高($h_r=h_1/b_2=1\text{ }000$),但却有较大的相对柱宽($a_r=a_2/b_2=1$)和较小的材料粗糙比($m_r=a_2/h_1=0.001$);因此,它能保证复合润湿态,但不能提供较大的平衡接触角和好的机械耐久性。图15d这种结构具有较大的相对柱高($h_r=h_1/b_1=1$)和有较小的相对柱宽($a_r=a_2/b_1=0.001$),然而却有较小的材料粗糙比

($m_r=a_2/h_1=0.001$);因此,它能保证复合润湿态和较大的平衡接触角,但不能提供好的机械耐久性。类似地,图15e能提供较大的平衡接触角和好的机械耐久性,但不能提供复合润湿态。图15f能够提供稳定的复合态和好的机械耐久性,但不能提供较大的平衡接触角。图15g能提供较大的平衡接触角和好的机械耐久性,但不能提供复合润湿态。然而,与前面各种结构不同,图15h这种微纳结合的分形结构却具有较小的相对柱宽($a_r(500\text{ }a_2/(500\text{ }b_2+b_1)=0.33$)和较大的相对柱高($h_r(h_1/b_1=1$ 和 $h_2/b_2=1$ 分别对应于微、纳结构表面),意味着能保证稳定的复合润湿态和大的平衡接触角。同时也可以看出它还有大的材料粗糙比($m_r(a_1/h_1=1$ 和 $a_2/h_2=1$ 分别对应于微、纳结构表面)。因而这种结构不但可以保证较好的复合润湿态、大的接触角和小的接触角滞后,而且还有很好的机械持久性能。因此,这种类似于荷叶微纳分形结构的超疏水表面就可表现出最好的综合性能。

参考文献 References

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and Distribution of Water-Repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces [J]. *Ann Bot*, 1997, 79(6): 667-677.
- [3] Kind H, Bonard J M, Emmenegger C, et al. Patterned Films of Nanotubes Using Microcontact Printing of Catalysts [J]. *Adv Mater*, 1999, 11(15): 1 285-1 289.
- [4] Blossey R. Self-Cleaning Surfaces-Virtual Realities [J]. *Nat Mater*, 2003, 2(5): 301-306.
- [5] Callies M, Quere D. On Water Repellency [J]. *Soft Matter*, 2005, 1(1): 55-61.
- [6] Cheng Y T, Rodak D E. Is the Lotus Leaf Superhydrophobic [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(14): 144 101.
- [7] Zhu M, Zuo W, Yu H, et al. Superhydrophobic Surface Directly Created by Electrospinning Based on Hydrophilic Material [J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(12): 3 793-3 797.
- [8] Cao L, Hu H H, Gao D. Design and Fabrication of Micro-Textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials [J]. *Langmuir*, 2007, 23(8): 4 310-4 314.
- [9] Liu J L, Feng X Q, Wang G, et al. Mechanisms of Superhydrophobicity on Hydrophilic Substrates [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2007, 19(35): 356002/356001-356002/356012.
- [10] Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, et al. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets [J]. *Langmuir*, 2002, 18(15): 5 818-5 822.
- [11] Gleiche M, Chi L F, Fuchs H. Nanoscopic Channel Lattices

- with Controlled Anisotropic Wetting [J]. *Nature (London)*, 2000, 403(6766): 173–175.
- [12] Brandon S, Haimovich N, Yeger E, *et al.* Partial Wetting of Chemically Patterned Surfaces; The Effect of Drop Size [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 263(1): 237–243.
- [13] Morita M, Koga T, Otsuka H, *et al.* Macroscopic-Wetting Anisotropy on the Line-Patterned Surface of Fluoroalkylsilane Monolayers [J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 911–918.
- [14] Chen Y, He B, Lee J, *et al.* Anisotropy in the Wetting of Rough Surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281(2): 458–464.
- [15] Sommers A D, Jacobi A M. Creating Micro-Scale Surface Topology to Achieve Anisotropic Wettability on an Aluminum Surface [J]. *J Micromech Microeng*, 2006, 16(8): 1 571–1 578.
- [16] Zhao Y, Lu Q, Li M, *et al.* Anisotropic Wetting Characteristics on Submicrometer-Scale Periodic Grooved Surface [J]. *Langmuir*, 2007, 23(11): 6 212–6 217.
- [17] Vogler E A. Water and the Acute Biological Response to Surfaces [J]. *J Biomater Sci, Polym Ed*, 1999, 10(10): 1 015–1 045.
- [18] Gao L, McCarthy T J. Teflon is Hydrophilic. Comments on Definitions of Hydrophobic, Shear Versus Tensile Hydrophobicity, and Wettability Characterization [J]. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9 183–9 188.
- [19] Li W, Amirfazli A. Superhydrophobic Surfaces: Adhesive Strongly to Water? [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(21): 3 421–3 422.
- [20] Wenzel R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting Water [J]. *Ind Eng Chem*, 1936, 28(8): 988–994.
- [21] Cassie A B D, Baxter S. Effects of Surface Roughness on Wettability of Solid Surfaces [J]. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551.
- [22] Gao L, McCarthy T J. How Wenzel and Cassie Were Wrong [J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3 762–3 765.
- [23] McHale G. Cassie and Wenzel: Were They Really So Wrong [J]. *Langmuir*, 2007, 23(15): 8 200–8 205.
- [24] Nosonovsky M. On the Range of Applicability of the Wenzel and Cassie Equations [J]. *Langmuir*, 2007, 23(19): 9 919–9 920.
- [25] Panchagnula M V, Vedantam S. Comment on How Wenzel and Cassie Were Wrong by Gao and McCarthy [J]. *Langmuir*, 2007, 23(26): 13 242.
- [26] Fang G, Li W, Wang X, *et al.* Droplet Motion on Designed Microtextured Superhydrophobic Surfaces with Tunable Wettability [J]. *Langmuir*, 2008, 24(20): 11 651–11 660.
- [27] Shibuchi S, Onda T, Satoh N, *et al.* Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(50): 19 512–19 517.
- [28] Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, *et al.* Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces [J]. *Langmuir*, 2000, 16(13): 5 754–5 760.
- [29] McHale G, Shittcliffe N J, Newton M I. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 10 146–10 149.
- [30] Good R J. A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles; Together with a Theory of Hysteresis [J]. *J Am Chem Soc*, 1952, 74(20): 5 041–5 042.
- [31] Adamson A. *Physical Chemistry of Surfaces* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1976: 351–370.
- [32] Johnson R E, Dettre R H. Contact Angle Hysteresis. Idealized Rough Surface I. Contact Angle Hysteresis. I. Idealized Rough Surface [J]. *Adv Chem Ser*, 1964, 43: 112–135.
- [33] Li W, Amirfazli A. A Thermodynamic Approach for Determining the Contact Angle Hysteresis for Superhydrophobic Surfaces [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 292(1): 195–201.
- [34] Li W, Amirfazli A. Microtextured Superhydrophobic Surfaces: A Thermodynamic Analysis [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2007, 132(2): 51–68.
- [35] Long J, Hyder M N, Huang R Y M, *et al.* Thermodynamic Modeling of Contact Angles on Rough, Heterogeneous Surfaces [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2005, 118(1–3): 173–190.
- [36] Long J, Chen P. On the Role of Energy Barriers in Determining Contact Angle Hysteresis [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 127(2): 55–66.
- [37] Quere D. Surface Chemistry: Fakirdroplets [J]. *Nat Mater*, 2002, 1(1): 14–15.
- [38] Quere D. Surface Wetting: Model droplets [J]. *Nat Mater*, 2004, 3(2): 79–80.
- [39] Furnidge C G L. Studies at Phase Interfaces. I. The Sliding of Liquid Drops on Solid Surfaces and a Theory for Spray Retention [J]. *J Colloid Sci*, 1962, 17(4): 309–324.
- [40] Oner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability [J]. *Langmuir*, 2000, 16(20): 7 777–7 782.
- [41] Della Volpe C, Siboni S, Morra M. Comments on Some Recent Papers on Interfacial Tension and Contact Angles [J]. *Langmuir*, 2002, 18(4): 1 441–1 444.
- [42] Bormashenko E, Pogreb R, Whyman G, *et al.* Cassie-Wenzel Wetting Transition in Vibrating Drops Deposited on Rough Surfaces: Is the Dynamic Cassie-Wenzel Wetting Transition a 2D or 1D Affair [J]. *Langmuir*, 2007, 23(12): 6 501–6 503.
- [43] Marmur A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be [J]. *Langmuir*, 2003, 19(20): 8 343–8 348.
- [44] Patankar N A. Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces [J]. *Langmuir*, 2004, 20(17): 7 097–7 102.
- [45] Bico J, Tordeux C, Quere D. Wetting of Textured Surfaces [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2002, 206(1–3): 41–46.
- [46] Li M, Zhai J, Liu H, *et al.* Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide Thin Films [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(37): 9 954–9 957.

- [47] Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, *et al.* Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate[J]. *Adv Mater*, 1999, 11 (16): 1 365 – 1 368.
- [48] Minko S, Muller M, Motornov M, *et al.* Two-Level Structured Self-Adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(13): 3 896 – 3 900.
- [49] Guo Z, Liu W. Biomimic from the Superhydrophobic Plant Leaves in Nature: Binary Structure and Unitary Structure[J]. *Plant Sci*, 2007, 172(6): 1 103 – 1 112.
- [50] Edward B, Roman P, Gene W, *et al.* Vibration-Induced Cassie-Wenzel Wetting Transition on Rough Surfaces[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(20): 201 917.
- [51] Liu B, Lange F F. Pressure Induced Transition Between Superhydrophobic States: Configuration Diagrams and Effect of Surface Feature Size[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 298(2): 899 – 909.
- [52] Extrand C W. Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces [J]. *Langmuir*, 2002, 18 (21): 7 991 – 7 999.
- [53] Liu J L, Feng X Q, Wang G, *et al.* Mechanisms of Superhydrophobicity on Hydrophilic Substrates[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2007, 19 (35): 356002/356001 – 356002/356012.
- [54] Quere D. Bursting of a fluid film in a viscous environment[J]. *Europhysics Letters*, 2006, 76(2): 236 – 242.
- [55] Extrand C W. Criteria for Ultralyophobic Surfaces[J]. *Langmuir*, 2004, 20(12): 5 013 – 5 018.
- [56] Porcheron F, Monson P A. Mean-Field Theory of Liquid Drops on Roughened Solid Surfaces: Application to Superhydrophobicity[J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1 595 – 1 601.
- [57] Nosonovsky M, Bhushan B. Roughness Optimization for Biomimetic Superhydrophobic Surfaces[J]. *Microsyst Technol*, 2005, 11(7): 535 – 549.
- [58] Bhushan B, Nosonovsky M, Chae Jung Y. Towards Optimization of Patterned Superhydrophobic Surfaces[J]. *J R Soc Interface*, 2007, 4(15): 643 – 648.
- [59] Yamamoto K, Ogata S. 3-D Thermodynamic Analysis of Superhydrophobic Surfaces[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 326 (2): 471 – 477.
- [60] Marmur A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability[J]. *Langmuir*, 2004, 20(9): 3 517 – 3 519.
- [61] Marmur A. Underwater Superhydrophobicity: Theoretical Feasibility[J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1 400 – 1 402.
- [62] Marmur A. From Hygrophilic to Superhydrophobic: Theoretical Conditions for Making High-Contact-Angle Surfaces from Low-Contact-Angle Materials [J]. *Langmuir*, 2008, 24 (14): 7 573 – 7 579.
- [63] Tuteja A, Choi W, Ma M, *et al.* Designing Superoleophobic Surfaces[J]. *Science*, 2007, 318(5856): 1 618 – 1 622.
- [64] Tuteja A, Choi W, McKinley G H, *et al.* Design Parameters for Superhydrophobicity and Superoleophobicity. [J]. *MRS Bulletin*, 2008, 33(8): 752 – 758.
- [65] Dorrier C, Ruhe J. Contact Line Shape on Ultrahydrophobic PostSurfaces[J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3 179 – 3 183.
- [66] Shang H M, Wang Y, Takahashi K, *et al.* Nanostructured Superhydrophobic Surfaces [J]. *J MaterSci*, 2005, 40 (13): 3 587 – 3 591.
- [67] Sharp K G, Blackman G S, Glassmaker N J, *et al.* Effect of Stamp Deformation on the Quality of Microcontact Printing: Theory and Experiment[J]. *Langmuir*, 2004, 20(15): 6 430 – 6 438.
- [68] Emmanuel Delamarche H S, Bruno Michel, Hans Biebuyck. Stability of Molded polydimethylsiloxane Microstructures[J]. *Adv Mater*, 1997, 9(9): 741 – 746.
- [69] Roca Cusachs P, Rico F, Martinez E, *et al.* Stability of Microfabricated High Aspect Ratio Structures in Poly (dimethylsiloxane) [J]. *Langmuir*, 2005, 21(12): 5 542 – 5 548.
- [70] Patankar N A. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars [J]. *Langmuir*, 2004, 20(19): 8 209 – 8 213.
- [71] Extrand C W. Modeling of Ultralyophobicity: Suspension of Liquid Drops by a Single Asperity [J]. *Langmuir*, 2005, 21 (23): 10 370 – 10 374.
- [72] Bhushan B, Koch K, Jung Y C. Biomimetic Hierarchical Structure for Self-Cleaning [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93 (9): 093101/093101 – 093101/093103.
- [73] Koch K, Bhushan B, Jung Y C, *et al.* Fabrication of Artificial Lotus Leaves and Significance of Hierarchical Structure for Superhydrophobicity and Low Adhesion [J]. *Soft Matter*, 2009, 5 (7): 1 386 – 1 393.
- [74] Gao L, Mc Carthy T J. The “Lotus Effect” Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important [J]. *Langmuir*, 2006, 22(7): 2 966 – 2 967.
- [75] Li W, Amirfazli A. Hierarchical Structures for Natural Superhydrophobic Surfaces[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(3): 462 – 466.
- [76] Patankar N A. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1 249 – 1 253.
- [77] Furstner R, Barthlott W, Neinhuis C, *et al.* Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 956 – 961.
- [78] Nakae H, Yoshida M, Yokota M. Effects of Roughness Pitch of Surfaces on Their Wettability[J]. *J Mater Sci*, 2005, 40(9): 2 287 – 2 293.
- [79] Callies M, Chen Y, Marty F, *et al.* Microfabricated Textured Surfaces for Super-Hydrophobicity Investigations[J]. *Microelectron Eng*, 2005, 78 – 79: 100 – 105.
- [80] Extrand C W. Designing for Optimum Liquid Repellency[J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1 711 – 1 714.
- [81] Hui C Y, Jagota A, Lin Y Y, *et al.* Constraints on Microcontact Printing Imposed by Stamp Deformation [J]. *Langmuir*, 2002, 18(4): 1 394 – 1 407.