

# 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料

江 雷

(中国科学院纳米科技中心, 中国科学院化学所分子科学中心 北京 100080)

E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

**摘要** 一种接触角大于  $150^{\circ}$  的超疏水表面, 已经在基础研究和实际应用领域引起了人们的广泛关注。日前一些关于荷叶和水稻叶的研究显示, 一种具有较大接触角和较小滚动角的超疏水表面, 需要结合微米和纳米级的结构, 而且表面微观结构的组成方式会影响水滴的移动性。这些来自自然界的研究成果将为人们构建人工疏水表面和设计可控湿度的界面提供指导。据此, 人们已组装得到了纳米纤维聚合体的疏水表面和不同模型的碳纳米管簇薄膜。

**关键词** 超疏水; 阵列碳纳米管; 纳米纤维; 浸润性  
中图分类号 TB383

## Super-hydrophobic Surfaces From Natural to Artificial

Jiang Lei

(Center of Molecular Sciences, Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080, China)

**Abstract** Super-hydrophobic surfaces, with a water contact angle (CA) greater than  $150^{\circ}$ , have attracted much interest for both fundamental research and practical applications. Recent studies on lotus and rice leaves reveal that a super-hydrophobic surface with both a large CA and small sliding angle ( $\alpha$ ) needs the cooperation of micro- and nanostructures, and the arrangement of the microstructures on this surface can influence the way a water droplet tends to move. These results from the natural world provide a guide for constructing artificial super-hydrophobic surfaces and designing surfaces with controllable wettability. Accordingly, super-hydrophobic surfaces of polymer nanofibers and differently patterned aligned carbon nanotube (ACNT) films have been fabricated.

**Key words** Super-hydrophobic; aligned carbon nanotube (ACNT); nanofibers; wettability

## 1 引言

浸润性是固体表面的重要特征之一, 它是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的<sup>[1]</sup>。如利用紫外光诱导产生的超亲水性  $\text{TiO}_2$  表面引起了人们的极大兴趣, 水在这一表面的接触角为  $0^{\circ}$ <sup>[2]</sup>, 这种超亲水材料已经成功地被用作防雾及自清洁的透明涂层<sup>[3]</sup>。近年来, 超疏水性表面引起了人们的普遍关注, 所谓超疏水表面一般是指与水的接触角大于  $150^{\circ}$  的表面, 它在工农业生产和人们的日常生活中都有着极其广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。例如, 它可以用来防雪、防污染、抗氧化以及防止电流传导等<sup>[5]</sup>。

一般来说, 超疏水性表面可以通过两种方法来制

备, 一种是在疏水材料(接触角大于  $90^{\circ}$ )表面构建粗糙结构; 另一种是在粗糙表面上修饰低表面能的物质。目前, 许多制备粗糙表面的方法已有报道。例如, 熔融烷基正乙烯酮二聚体(AKD, 一种石蜡)的固化<sup>[6]</sup>, 聚四氟乙烯(PTFE)存在时聚丙烯(PP)的等离子体聚合(或刻蚀)<sup>[7]</sup>, 微波等离子体增强化学气相沉积法(MWPE-CVD)<sup>[8]</sup>, 阳极氧化法<sup>[9]</sup>, 将多孔氧化铝凝胶浸入沸水中<sup>[10]</sup>, 将升华材料与硅石或铝石混合<sup>[11]</sup>, 相分离法<sup>[12]</sup>, 以及模板法等<sup>[13]</sup>。为了有效地得到超疏水表面, 用低表面能物质如氟硅烷(FAS)对表面进行修饰是很有必要的<sup>[5-12]</sup>。

接触角是衡量固体表面疏水性的标准之一, 但是判断一个表面的疏水效果时, 还应该考虑到它的动态过程, 一般用滚动角来衡量<sup>[13]</sup>, 滚动角定义为前接

收稿日期: 2002-03-30

作者简介: 江雷, 男, 1965年3月出生。主持或参加国家“973”、“863”及“十五”攻关项目。在国内外学术刊物上发表论文85篇, 已申请国家专利30项, 曾获得日本文部省青年特别奖励基金。获2000年度中国化学会青年化学奖。获2000年度中国科学院十大杰出青年, 2001年国家自然科学基金委员会杰出青年基金资助, 2002年中国科学院百人计划终评优秀奖。

触角(简称前进角,  $\theta_A$ )与后退接触角(简称后退角, 字母表示为  $\theta_R$ )之差, 滚动角的大小也代表了一个固体表面的滞后现象(hysteresis)。一个真正意义上的超疏水表面应该既具有较大的静态接触角又具有较小的滚动角。

## 2 植物叶表面的疏水性

植物叶表面的自清洁效果引起了人们的很大兴趣, Barthlott 和 Neihuis 通过观察植物叶表面的微观结构, 认为这种自清洁的特征是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起的<sup>[15]</sup>。然而, 其中的机理尚不明确。最近, 我们报道了一个新的发现, 认为在荷叶表面微米结构的乳突上还存在纳米结构, 这种微米结构与纳米结构相结合的阶层结构是引起表面超疏水的根本原因, 而且, 如此所产生超疏水表面上具有较大的接触角及较小的滚动角。图 1a 是荷叶表面大面积的扫描电镜(SEM)照片。从图中可以看到, 荷叶表面由许多乳突构成, 乳突的平均直径为  $5 \sim 9 \mu\text{m}$ 。水在该表面上的接触角和滚动角分别为  $161.0 \pm 2.7^\circ$  和  $2^\circ$ 。图 1b 表示单个乳突高倍放大的 SEM 照片。如图所示, 每个乳突是由平均直径为  $124.3 \pm 3.2 \text{ nm}$  的纳米结构分支组成。另外, 在荷

叶的下一层表面同样可以发现纳米结构(如图 1c 所示), 它可以有效地阻止荷叶的下层被润湿。这些纳米结构, 尤其是微米乳突上的纳米结构, 对超疏水性起到重要的作用。

根据 Adamson 和 Gast 的描述, 我们可以建立一个超疏水与阶层结构之间的模型<sup>[17]</sup>, 粗糙表面被认为是存在于乳突上。由于荷叶表面的阶层结构非常类似于 Koch 曲线所描述的分形结构<sup>[18]</sup>。因此, 可利用分形结构方程来计算粗糙因子。通过变换粗糙因子, 可以用公式(1)来描述粗糙表面接触角( $\theta_f$ )与光滑表面接触角( $\theta$ )之间的关系:

$$\cos \theta_f = f_s \left( \frac{L}{l} \right)^{D-2} \cos \theta - f_v \quad (1)$$

在这里,  $(L/l)^{D-2}$  表示表面粗糙因子;  $L$  和  $l$  分别表示具有分形行为表面的上限和下限的极限尺度;  $D$  是分形维。对于荷叶表面,  $L$  和  $l$  分别对应乳突直径及纳米结构尺寸。在 Koch 曲线中,  $D$  在三维空间的值大约是 2.2618,  $L/l$  为  $3^n$ ,  $n$  值由具体的分形结构来决定,  $n$  值增大则表面粗糙因子也增大。因此, 如果上限极限尺度  $L$  一定, 则随着  $n$  值的增大,  $l$  值将减小。在公式(1)中,  $f_s$  和  $f_v$  分别表示表面上固体与空气所占分数( $f_s + f_v = 1$ )。由图 1a 可以计算出和值分别为 0.2056 和 0.7944。另外, 根据文献报道值

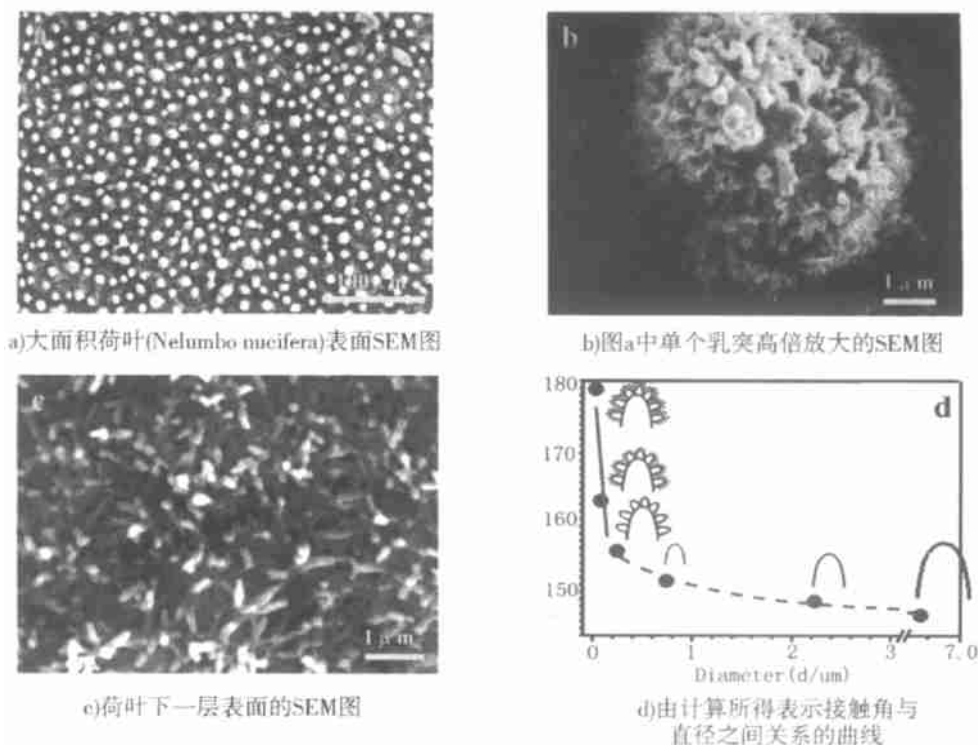


图 1

为  $104.6 \pm 0.5^\circ$ <sup>[19]</sup>。因此, 根据公式(1), 当  $n=0, 1, 2, 3, 4$  时, 值可分别计算得  $147.8^\circ, 149.7^\circ, 152.4^\circ,$

156.5°, 163.4°。利用以上结果,可以得到图 1d。该图中的曲线表示荷叶表面接触角与直径之间的关系。在图中接触角为 160°时对应直径为 128nm。这一结果可应用于各种类型的疏水表面。

### 3 纳米结构产生高接触角

固体表面的纳米结构对超疏水性起到重要的作用,它可以产生很高的接触角。最近,我们报道了制备具有纯纳米结构紧密排列的阵列碳纳米管(ACNT)膜<sup>[20]</sup>。图 2a 和 2b 分别表示所得 ACNTs 的俯视及侧面 SEM 图。如图所示,这些纳米管的排列基本与基底垂直,管径均匀,平均外径约 60nm。测量结果表明,水在 ACNT 膜表面的接触角为 158.5±1.5°。具有超疏水性。而且,经 FAS 修饰后,这种膜呈现出超双疏性,也就是说,与水和油的接触角都大于 160°。这一现象是由于纳米结构和氟硅烷的修饰共同引起的。根据以上研究结果,我们又报道了利用一种新的模板挤压法制备具有超疏水表面的聚丙烯腈(PAN)纳米纤维<sup>[21]</sup>。图 2c 表示纤维侧面的 SEM 图。纤维的末

端是针状的,末端的平均直径和纤维之间的平均距离分别是 104.6 nm 和 513.8 nm。PAN 纳米纤维的结构与 ACNT 的结构类似,所不同的是前者的浓度较低,这种结构更有利于提高表面空气所占分数,使接触角增大<sup>[22]</sup>。结果表明,水在 PAN 纳米纤维表面的接触角在没有任何低表面能物质修饰时即可高达 173.8±1.3°(图 2d)。针状结构被认为是形成超疏水表面的理想结构。

通过对 ACNT 膜及 PAN 纳米纤维的研究,可以得出结论:纳米结构对增大表面接触角起到有效的作用。这一结论也可由公式(1)来说明。不考虑  $f_s$  和  $f_v$ , 纳米结构本身即可增大表面粗糙度,从而产生大的接触角。然而,无论是 ACNT 膜还是 PAN 纳米纤维表面的滚动角都很大,大于 30°,这是由于水滴通常会滞留在这些纳米结构表面。更为重要的是,我们首次报道利用一种双亲高分子来制备超疏水性纳米结构表面<sup>[23]</sup>,这是由于所使用的聚乙烯醇(PVA)分子在制备过程中发生了表面分子的重排,使疏水基团(-CH<sub>2</sub>-)更趋于表面造成的。这一研究结果对利用各种材料制备超疏水表面开拓了新的前景。

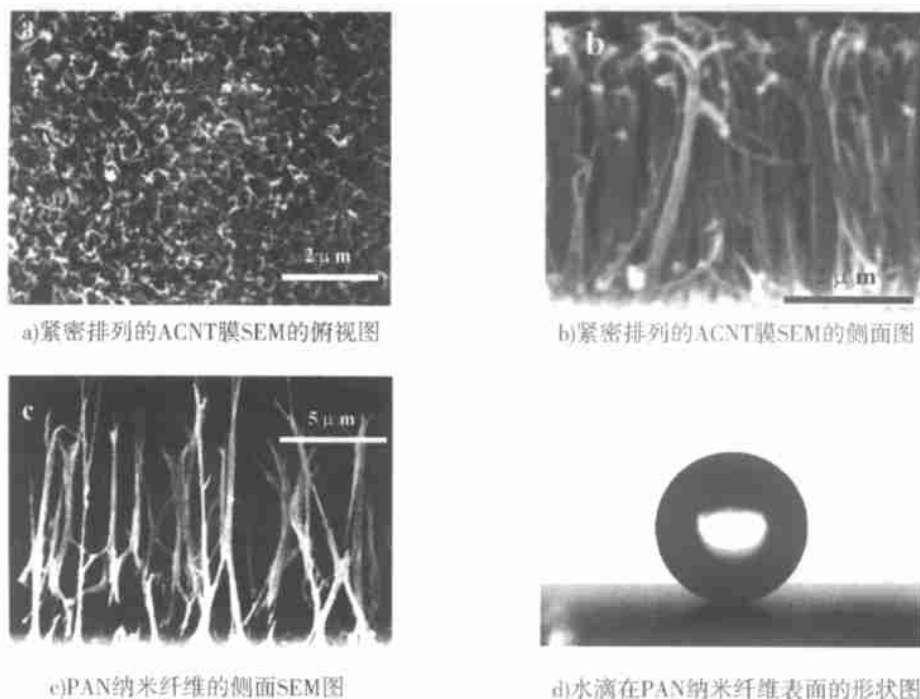


图 2

### 4 纳米结构与微米结构结合产生低滚动角

纳米结构与微米结构相结合产生的阶层结构为仿

生超疏水表面的制备提供了一种新的思路。根据这一发现,我们制备了同时具有高接触角及低滚动角的类荷叶状 ACNT 膜,图 3a 表示类荷叶状 ACNT 膜的俯视图。由图可知,乳突的平均直径以及它们之间的平均距离分别为 2.89±0.32μm 和 9.61±2.92μm。图 3b 为

具有纳米结构的单个乳突高倍放大的 SEM 图, 其中纳米管的平均外径为  $30 \sim 60\text{nm}$  (根据透射电子显微镜 TEM 测量得)。研究结果还表明, 这一膜表面的接触角约为  $160^\circ$ , 滚动角约为  $3^\circ$ , 说明类荷叶状 ACNT 膜同时具有高接触角和低滚动角, 这两个方面对超疏水表面起着同等重要的作用。相比之下, 类荷叶状 ACNT 膜的滚动角要远小于紧密排列的 ACNT 膜, 这是由于固体与液体之间建立了离散的接触, 直接影响到三相接触线的形状、长度以及连续性, 从而使得滚动角大大降低<sup>6,7</sup>。

基于以上研究结果, 我们还制备了具有不同图案结构, 如蜂房状、岛状、柱状的阵列碳纳米管膜<sup>24</sup>, 它们既具有微米结构又具有纳米结构。图 3c 表示所制得的蜂房状阵列碳纳米管膜的大面积形貌图, 蜂房的平均直径为  $3 \sim 15\mu\text{m}$ , 根据 TEM 测量结果, 这些蜂房是由中空的多壁碳纳米管组成, 单个碳纳米管的平均直径约  $25 \sim 50\text{nm}$ 。图 3d 表示水滴在类荷叶状阵列碳纳米管膜表面的滚动行为, 水滴在表面上极不稳定, 稍微抖动一下就可以使它快速滑落而不在表面留下任何痕迹。

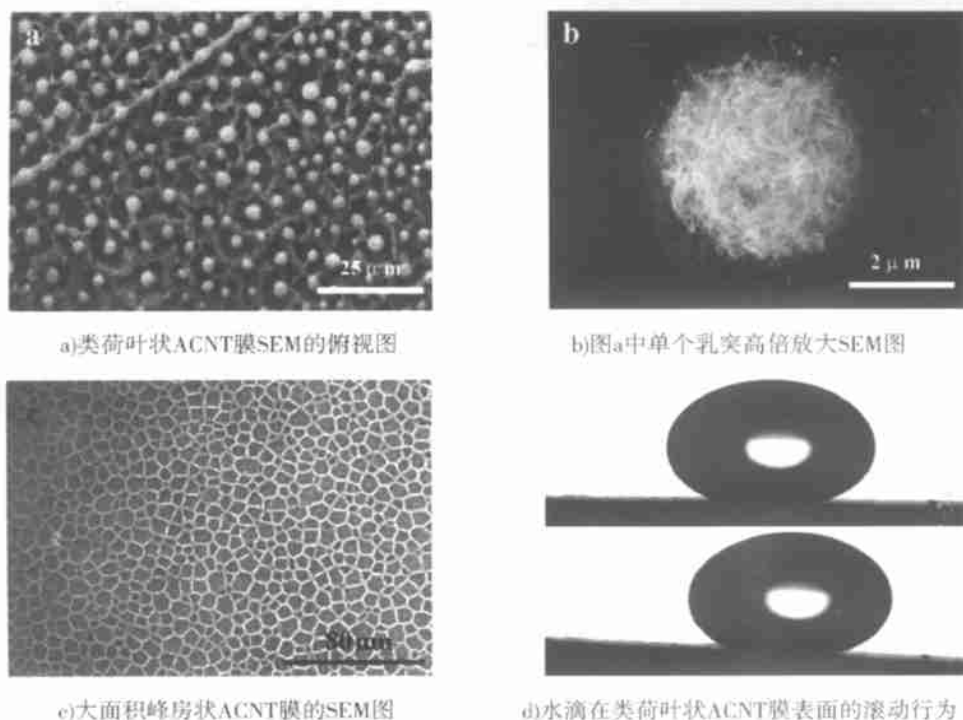
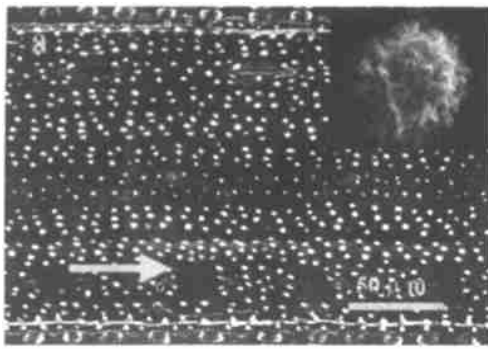


图 3

## 5 表面微米结构的排列影响滚动各向异性

各向异性是图案结构表面的重要特征之一, 近年来引起了人们的极大兴趣<sup>25</sup>。对于植物来说, 水滴可以在荷叶表面的各个方向任意滚动, 然而, 最近我们发现在水稻叶表面存在着滚动的各向异性<sup>24</sup>。这一现象被认为是由于表面微米结构乳突的排列影响了水滴的运动造成的。图 4a 表示大面积水稻叶的表面形貌图(其中内部插图为单个乳突的高倍放大), 由图可知, 水稻叶表面具有类似于荷叶表面的微米与纳米相结合的阶层结构。但是, 在水稻叶表面, 乳突沿平行于叶边缘的方向排列有序(箭头方向), 而沿着垂直方向呈无

序的任意排列(垂直于箭头方向), 水滴在这两个方向的滚动角值也不相同, 其中沿平行方向为  $3 \sim 5^\circ$ , 垂直方向为  $9 \sim 15^\circ$ 。三相接触线被认为是影响水滴滚动行为的主要因素: 在水稻叶表面, 三相接触线由微米结构乳突来决定。相比之下, 由于荷叶表面的乳突分布是均一的, 因此在各个方向上产生的三相接触线也相似。以上研究结果为制备浸润性可控的固体表面提供了重要的信息。为此, 我们制备了类水稻叶状 ACNT 膜, 膜表面的形貌如图 4b 所示, 碳纳米管在两个方向上排列不同, 水滴沿着箭头方向易于滚动。另外, 我们还可以制备其它类型的图案表面, 通过改变参数来设计合成实用性的超疏水表面, 使纳米管道的应用成为可能。



a) 大面积水稻叶(Oryza sativa)表面的 SEM 图



b) 类水稻叶状 ACNT 膜 SEM 的俯视图

图 4

## 6 结 论

本文简要回顾了近年来超疏水表面的发展历史, 并通过对植物叶表面进行研究, 为制备仿生超疏水表面提供了新的方法。研究表明, 纳米结构对得到具有高接触角的超疏水表面起着重要作用, 而纳米与微米结构相结合的阶层结构可以有效地降低水滴在表面的滚动角。而且, 微米结构在表面的排列直接影响到水滴的运动趋势。今后研究工作的重点应集中在超疏水表面在各个领域, 如纺织<sup>[27]</sup>、涂层<sup>[28]</sup>、基因传输<sup>[29]</sup>、微流体<sup>[30]</sup>以及无损失液体输送<sup>[31]</sup>的广泛应用上。

(注: 本文是 Adv. Mater. 2002, 14, 1857~1860 的译稿<sup>[32]</sup>。)

## 参考文献

[1] Jiang, L. Wang, R. Yang, B. et al. Hashimoto, K. *Pure Appl. Chem.* 2000, 72: 73  
 [2] Wang, R. Hashimoto, K. Fujishima, A. et al. Watanabe T. *Nature* 1997, 388 434

[3] Fujishima A. Hashimoto, K. Watanabe, T. *TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, Fundamentals and Applications*, Tokyo: BKC Inc, 1999  
 [4] Nakajima, A. Hashimoto K. Watanabe, T. *Monatshfte Für Chemie* 2001, 132, 31  
 [5] Nakajima A. Fujishima A. Hashimoto, K. Watanabe T. *Adv. Mater.* 1999, 11, 1365  
 [6] Onda T. Shibuchi, S. Satoh, N. Tsujii, K. *Langmuir* 1996, 12, 2125  
 [7] Chen, W. Fadeev, A. Y. Heich, M. C. et al. *Langmuir* 1999, 15, 3395  
 [8] Wu, Y. Sugimura, H. Inoue, Y. Takai O. *Chem. Vap. Deposition* 2002, 8, 47  
 [9] Tsujii, K. Yamamoto T. Onda T. Shibuchi, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1011  
 [10] Tadanaga, K. Katata N. Minami, T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, 80, 3213  
 [11] Nakajima, A. Abe, K. Hashimoto, K. Watanabe T. *Thin Solid Films* 2000, 376, 140  
 [12] Bico, J. Marzolin, C. Quéré, D. *Europhys. Lett.* 1999, 47, 220  
 [13] Miwa, M. Nakajima A. Fujishima A. Hashimoto, K. Watanabe T. *Langmuir* 2000, 16, 5754  
 [14] a) Barthlott, W. Neinhuis C. *Planta* 1997, 202, 1; b) Neinhuis C. Barthlott W. *Annals of Botany* 1997, 79, 667  
 [15] Ball, P. *Nature* 1999, 400, 507.  
 [16] Zhai, J. Li, H. J. Li, Y. S. et al. *Physics* (in Chinese), 2002, 34, 483  
 [17] Adamson, A. W. Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, Wiley, 1997  
 [18] Mandelbrot, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco 1982  
 [19] Barthlott, W. Neinhuis C. Cutler, D. et al *Botanical Journal of the Linnean Society* 1998, 126, 237.  
 [20] Li, H. Wang, X. Song, Y. Liu, Y. Li, Q. Jiang, L. Zhu, D. a) *Angew. Chem.* 2001, 113, 1793; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1743; b) *Chem. J. Chin. Univ.* 2001, 22, 759  
 [21] Feng, L. Li, S. Li, H. et al *Angew. Chem.* 2002, 114, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1221  
 [22] Cassie, A. B. D *Discuss. Faraday Soc.* 1948, 44, 11  
 [23] Feng, L. Song, Y. Zhai, J. et al *Angew. Chem.* 2003, 115, 824  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 800  
 [24] a) Li, S. Li, H. Wang, X. et al *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 9274  
 b) Li, S. Feng, L. Li, H. et al *Chem. J. Chin. Univ.* in press; c) Li, S. Liu, H. Li, H. et al *J. Chin. Univ.* in Press  
 [25] a) Gleiche, M. Chi, L. F. Fuchs H., *Nature* 2000, 403, 173; b) Higgins A. M Jones, R. A. L. *Nature* 2000, 404, 476  
 [26] Li, Y. Li, S. Feng, L. et al *Chin. Chem. Lett.* in Press  
 [27] Cyranoski, D. *Nature* 2001, 414, 240  
 [28] Duparé, A. Flemming M. Steinert, J. Reihls, K. *Applied Optics* 2002, 41, 3294  
 [29] Henry, C. M. *Chem. Engine. News* 2001, 35  
 [30] Kind, H. Bonard, J. M. Emmenegger, C. et al *Adv. Mater.* 1999, 11, 1285  
 [31] Gau, H. Hemminghaus S. Lertz, P. Lipowsky, R. *Science* 1999, 283, 46  
 [32] Feng, L. Li, S. Li, Y. et al *Adv. Mater.* 2002, 14, 1857