

# 金属基体超疏水表面制备及应用的研究进展

Progress in Fabrication and Application of  
Superhydrophobic Surfaces on Metal Substrates

徐文骥, 宋金龙, 孙 晶, 窦庆乐  
(大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

XU Wen-ji, SONG Jin long, SUN Jing, DOU Qing-le  
(Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology for  
Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

摘要: 在介绍润湿性相关理论的基础上, 综述了国内外金属基体超疏水表面的制备方法及应用, 重点讨论了阳极氧化法、电化学沉积法、化学腐蚀法、化学沉积法、一步浸泡法、热氧化法、模板法、复合法等, 及超疏水表面在响应开关、自清洁、流体减阻、耐腐蚀、防冰霜、油水分离、微型水上运输器等方面的应用, 最后评述了各种方法的特点, 提出了在金属基体上制备超疏水表面所面临的问题。

关键词: 金属基体; 超疏水表面; 研究进展

中图分类号: TG66 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)05-0093-06

**Abstract:** On the basis of the fundamental theories, the fabrication and application of superhydrophobic surfaces on metal substrates were reviewed. It emphasized to discuss preparation methods of anodization, electrochemical deposition, chemical etching, chemical deposition, one step solution immersion, thermal oxidation, template, composite, etc. Superhydrophobic surfaces on metal substrates were also summarized in the application of response switch, self-cleaning, drag reduction, corrosion resistance, antifouling, water and oil mixture separation, miniature transporter over water. Meanwhile, characteristics of different kinds of techniques were discussed. Finally, the problems about fabrication of superhydrophobic surfaces on metal substrates were brought forward.

**Key words:** metal substrate; superhydrophobic surface; research progress

润湿性是固体表面的重要性质之一<sup>[1]</sup>, 常用接触角来衡量, 当接触角小于 90°时为亲水表面, 小于 5°时为超亲水表面, 大于 90°时为疏水表面, 大于 150°时为超疏水表面。在自然界中, 到处可见超疏水现象, 荷叶、水稻叶子等植物叶片具有自清洁效应, 水黾能够毫不费力地站在水面上<sup>[2]</sup>, 蝴蝶翅膀能在雨中不被淋湿。1996 年 Onda 等<sup>[3]</sup>首次报道了人工合成超疏水表面, 1997 年, 德国植物学家 Barthlott 和 Neinhuis<sup>[4,5]</sup>对植物的超疏水性进行了系统研究, 发现荷叶的自清洁性是由表面微米结构和表面蜡层共同引起的。江雷等<sup>[6]</sup>对荷叶的进一步研究, 发现微米结构的乳突上还存在纳米结构, 而微纳米结构和表面蜡层共同作用是引起荷叶表面超疏水的根本原因。

由于超疏水表面具有自清洁<sup>[7,8]</sup>、减阻<sup>[9-11]</sup>、耐腐蚀<sup>[12,13]</sup>、防结冰<sup>[14-19]</sup>等特性, 而金属材料在工农业生

产中又被广泛地应用, 因此研究金属基体超疏水表面的制备方法及应用极为重要, 也引起了各国研究人员的极大兴趣。

## 1 相关理论

### 1.1 Yong 氏模型

当少量液滴滴在理想固体(绝对光滑)表面, 在固、液、气三相的交界处, 由固、液界面经过液体内部至液、气界面的夹角称为接触角  $\theta$ , 其大小满足 Yong 氏方程<sup>[20]</sup>:

$$\cos\theta = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg}$$

(1)

式中:  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$  和  $\gamma_{lg}$  分别表示固-气、固-液、液-气界面的表面张力。

由式(1)可得, 当液体确定时, 即  $\gamma_{lg}$  确定时, 接触

角  $\theta$  随着  $(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})$  值的减小而增大, 但由于受到材料限制,  $(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})$  并不会无限制地降低, 即  $\theta$  值并不会一直增大。目前实验资料表明<sup>[21]</sup>, 疏水性最好的材料 EC721, 其光滑表面的接触角  $\theta$  仅为  $119.05^\circ$ , 该角度远没有达到超疏水的要求。

### 1.2 Wenzel 模型

由于实际表面均存在粗糙度, 而粗糙度对润湿性有一定的影响, 因此 Wenzel<sup>[22, 23]</sup> 对 Yong 氏方程进行了修改, 如式(2)所示:

$$\cos\theta_w = r \cos\theta \quad (2)$$

此方程被称为 Wenzel 方程, 式中:  $r$  为粗糙度因子, 其值为固-液实际接触面积和表观接触面积之比;  $\theta_w$  为液滴在粗糙表面上的接触角;  $\theta$  为液滴在同种材料的理想表面的接触角。由于  $r$  总是大于 1, 因此当  $\theta < 90^\circ$  时,  $\theta_w$  随着  $r$  的增大而减小, 表面变得更亲液; 当  $\theta > 90^\circ$  时,  $\theta_w$  随着  $r$  的增大而增大, 表面变得更疏液。由于固体和液滴的接触面积较大, 所以液滴与固体的黏附力较大, 这就导致了液滴的滚动角也比较大(滚动角定义为一定质量的水滴在倾斜表面开始滚动时的临界角度)。

### 1.3 Cassie-Baxter 模型

Cassie 和 Baxter<sup>[24, 25]</sup> 认为液滴与粗糙固体表面的接触是复合接触, 液滴不会充满粗糙面上的凹槽, 且凹槽里会充满空气, 即液滴的下部同时存在空气和固体, 所以表观上的固-液接触面实际上由固-液接触面与气-液接触面共同组成。复合接触的 Cassie-Baxter 方程如下:

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (3)$$

式中:  $\theta_c$  为液滴在粗糙表面上的接触角;  $\theta$  为液滴在同种材料的理想表面上的接触角;  $f_1, f_2$  分别为固-液接触面和气-液接触面在复合接触面中所占的比例, 即  $f_1 + f_2 = 1$ 。

由式(3)可知, 当  $\theta > 90^\circ$  时,  $\theta_c$  随着  $f_1$  的减小而增大。由于该状态是通过减小固-液接触面积来增大接触角的, 因此液滴与固体之间的黏附力较小, 这导致液滴在该表面上具有较小的滚动角。

## 2 金属基体超疏水表面的制备方法

目前超疏水表面的制备主要有两种思路: (1) 在低表面能材料上构建合适的二元微纳米结构; (2) 用低表面能材料修饰具有合适二元微纳米结构的表面。由于金属表面大多为亲水表面, 因此常用第二种思路制备金属基体超疏水表面; 又因为要求制备的超疏水表面具有较小的滚动角, 所以在制备时参考的模型是 Cas-

sie-Baxter 模型。目前, 金属基体超疏水表面的常用制备方法有阳极氧化法、电化学沉积法、化学腐蚀法、化学沉积法、一步浸泡法、热氧化法、模板法、复合法等。

### 2.1 阳极氧化法

阳极氧化法是指将工件置于电源的阳极, 依靠阳极氧化的方法来制备微纳米结构。Wang 等<sup>[26]</sup> 以磷酸为电解液, 采用阳极氧化的方式, 在退火铝表面加工出多孔结构, 再经低温等离子体处理后, 获得了更粗糙的微纳米结构, 经三氯十八烷基硅烷修饰后, 呈超疏水性, 对水的静态接触角为  $157.8^\circ$ 。Yin 等<sup>[13]</sup> 采用与 Wang 相似的方法也获得了多孔氧化铝超疏水表面。

Wu 等<sup>[27]</sup> 先后以硫酸钠和草酸为电解液, 采用两步阳极氧化法, 制备出由氧化铝纳米丛构成的多元结构, 经全氟辛基三氯硅烷修饰后, 呈超双疏性质, 对水的接触角达到  $170.2^\circ$ , 对原油、硅油等接触角也均超过  $150^\circ$ 。

### 2.2 电化学沉积法

电化学沉积法依靠阴极发生还原反应的性质, 在工件表面沉积出微纳米结构。Zhang 等<sup>[28]</sup> 在组装有多层聚电解质的铟锡氧化物(ITO)电极上电化学沉积树枝状金簇, 经过正十二硫醇修饰后获得超疏水表面, 静态接触角达  $156^\circ$ , 滚动角约为  $1.5^\circ$ 。该研究小组<sup>[29]</sup> 还在 ITO 上沉积了树枝状银簇, 化学修饰后的接触角为  $154^\circ$ 。Li 等<sup>[30]</sup> 在 ITO 上电化学沉积不规则多孔粗糙氧化锌薄膜, 经氟硅烷修饰后, 接触角为  $(152 \pm 2)^\circ$ 。

Shirtcliffe 等<sup>[31]</sup> 利用掩模光刻技术和电化学沉积技术将硫酸铜溶液中的铜元素沉积到光滑铜表面, 获得了高  $4\mu\text{m}$ 、直径  $40\mu\text{m}$  的双尺度离散状粗糙铜柱, 经氟碳化合物修饰后呈超疏水性, 接触角达  $165^\circ$ 。Yu 等<sup>[32]</sup> 先在金上沉积金簇, 再将其浸泡在  $\text{HS}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$  和  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  的混合液中, 获得烷基和羧酸基的复合层, 修饰后的表面呈超疏水性。

Xi 等<sup>[33]</sup> 将易与乙醇溶液中脂肪酸分子发生反应的金属铜作为阳极, 铜、锌、铝、镍、铁、钛分别为阴极, 以脂肪酸为电解液, 制备出了微纳米结构的金属脂肪酸微簇薄膜表面, 该表面不仅对纯水有超疏水性能, 而且还对全 pH 值范围内的酸碱溶液、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液、 $\text{NaCl}$  溶液等腐蚀性很强的液体都具有超排斥性, 其中在铜表面上生成的十四酸铜微簇对水的静态接触角为  $160^\circ$ , 滚动角为  $2^\circ$ 。

### 2.3 化学腐蚀法

化学腐蚀法是指将工件置于强酸或强碱性等溶液中, 依靠溶液的腐蚀性在金属表面加工出微纳米结构。Qian 等<sup>[34]</sup> 利用金属中缺陷优先腐蚀的性质, 采用位错腐蚀剂对铝、铜、锌表面进行化学腐蚀, 当晶面暴露

在相应的位错腐蚀剂中时,在位错露头处将形成凹坑,经氟硅烷修饰后,制备出超疏水表面,接触角大于 $150^\circ$ ,滚动角小于 $10^\circ$ 。李艳峰等<sup>[35]</sup>采用盐酸溶液对铝合金进行化学腐蚀,获得了由长方体状凸台和凹坑构成的深浅相间的“迷宫型”微纳米结构,再经过氟硅烷修饰后获得了具有超疏水性质的表面,接触角达到 $156^\circ$ ,接触角滞后为 $5^\circ$ 。Sarkar等<sup>[36]</sup>采用与李艳峰相同的方法得到接触角为 $164^\circ$ 的铝超疏水表面。

Guo等<sup>[37]</sup>用NaOH溶液分别腐蚀铝和铝合金,得到了多孔铝表面和孤岛状铝合金表面,经低表面能材料修饰后,呈现超疏水性,铝超疏水表面对水的接触角达到 $(168 \pm 2)^\circ$ ,铝合金超疏水表面的接触角为 $(152 \pm 2)^\circ$ ,它们对水的滚动角均小于 $2^\circ$ 。该研究小组<sup>[38,39]</sup>将铜浸在草酸溶液或过硫酸钾和氢氧化钾的混合水溶液中,均获得铜超疏水表面。

## 2.4 化学沉积法

化学沉积法是指将工件置于金属盐溶液中,依靠化学还原置换反应,将活泼性次于工件的金属还原出来,并在工件表面沉积出微纳米结构。Larmour等<sup>[40]</sup>将锌和铜分别浸泡在硝酸银溶液和氯金酸溶液里,采用化学还原置换反应,在锌表面镀银和铜表面镀金,经全氟十二烷硫醇修饰后,呈超疏水性且接触角高达 $(173 \pm 1)^\circ$ ,滚动角达 $(0.64 \pm 0.04)^\circ$ 。该小组采用该方法又分别在锌上镀金,在铜上镀银。Song等<sup>[41]</sup>使用氯金酸溶液,在铜板上化学沉积了由Au, CuCl, Cu<sub>2</sub>O组成的多孔微纳米结构,该表面不经任何低表面能材料修饰就显示超疏水性,接触角为 $154^\circ$ 。

## 2.5 一步浸泡法

一步浸泡法是指将金属浸泡在某些溶液中就可得到超疏水表面,无需后期的低表面能物质修饰。Liu等<sup>[12]</sup>将铜片浸泡在0.1M十四烷酸的乙醇溶液中10天,表面形成了规则的花瓣状结构薄膜,该表面对水的接触角为 $155^\circ$ 。郝金明等<sup>[42]</sup>分别将铜片和锌片浸入全氟脂肪酸的乙醇溶液中,室温条件下静置浸泡适当时间,在金属表面上形成花形微纳米复合结构的金属脂肪酸盐微球。对水的接触角约为 $162^\circ$ ,滚动角约为 $2^\circ$ ,同时对色拉油的接触角超过 $150^\circ$ ,具有超双疏的特点。Wu等<sup>[43]</sup>将玻璃覆盖在铜锌合金片的中部,并将它们一起浸泡在0.01M十二酸的乙醇溶液中,表面形成一层微纳米结构。被玻璃覆盖的地方,生成的是花状结构超疏水表面,接触角达到 $161^\circ$ ,滚动角 $5^\circ$ 。

## 2.6 热氧化法

热氧化法是指采用高温加快氧化的方法,在金属表面生成微纳米结构的氧化物。Hou等<sup>[44]</sup>将预先处理过的锌片放入烘箱中于 $65^\circ\text{C}$ 下持续加热24h,得到

氧化锌纳米棒薄膜,经十八烷基硫醇修饰后,呈超疏水性,静态接触角为 $(153 \pm 2)^\circ$ ,滚动角为 $2^\circ$ 。

## 2.7 模板法

Tieme等<sup>[45]</sup>采用硅氧烷橡胶和环氧树脂两种材料做模板,将荷叶的微观形貌复制到铝表面,再经低表面能修饰后,获得接触角为 $161^\circ$ 的超疏水表面。Li等<sup>[46]</sup>用聚苯乙烯球制备大面积正六边形密集排列的单分子层胶体晶体,并以此为模板,在其上滴醋酸锌水溶液,经干燥、退火后制备出有序多孔阵列氧化锌薄膜,其表面由尺寸小于200nm的凸状物组成,呈现密集排列的花圈结构。该氧化锌薄膜未经氟硅烷修饰,接触角就达到 $153^\circ$ ,经氟硅烷修饰后,接触角为 $165^\circ$ ,滚动角小于 $5^\circ$ 。

尚广瑞等<sup>[47]</sup>将苯乙烯自组装在铜锌合金表面,制成大孔模板,然后采用电化学沉积方法在铜锌合金表面沉积“菜花”形纯Cu纳米结构,去除苯乙烯胶体微球后,获得规则的正六边形微孔点阵,经氟硅烷修饰后,实现了超疏水,接触角达 $161.3^\circ$ ,滚动角达 $4.6^\circ$ 。

## 2.8 复合法

复合法把微纳米加工分成两个步骤,即采用一种方法制备出微米结构,然后再使用另一种方法加工出纳米结构。钱柏太等<sup>[48]</sup>先用氢氟酸腐蚀钛片获得微米级别的凹坑结构,再用双氧水氧化,形成亚微米级的多孔膜,凹坑与多孔膜共同构成了一个具有双重粗糙度的阶层结构,经氟硅烷修饰后接触角达 $163^\circ$ ,滚动角约 $8^\circ$ ,该表面稍微倾斜时水滴就会迅速滚掉,若水滴从空中落下冲击表面,会发生来回弹跳现象。张琴等<sup>[49]</sup>先用稀盐酸腐蚀铝表面,得到了微米级粗糙结构,再以磷酸和丙三醇的混合液为电解液,电化学腐蚀得到纳米结构。该微纳米复合结构表面经氟硅烷修饰后,接触角达到 $154^\circ$ ,滚动角小于 $5^\circ$ 。周荃卉等<sup>[50]</sup>先用80目的细棕刚玉砂丸对铝合金表面进行喷砂处理,得到了由尺寸 $19\mu\text{m}$ 的凹坑构成的微米结构,再通过阳极氧化,得到孔洞尺寸为250nm左右的蜂窝状氧化膜构成的纳米结构。经氟硅烷修饰后,接触角为 $158^\circ$ ,滚动角为 $1.5^\circ$ 。

## 2.9 其他方法

Tsujii等<sup>[51,52]</sup>以硫酸为电解液采用电化学腐蚀铝片,得到具有裂缝等分形结构的粗糙氧化铝表面,该表面经氟化磷酸单脂修饰后,呈现超双疏性质,对水的接触角超过 $170^\circ$ ,对菜籽油的接触角达 $150^\circ$ 。Ren等<sup>[53]</sup>将金属铝浸入沸水中,使铝表面形成大量的针状突起,经聚乙烯亚胺吸附改性和硬脂酸表面修饰后,得到接触角约 $166^\circ$ 的超疏水表面。肖怡等<sup>[54]</sup>利用高压气流将不同目数的砂丸通过喷枪对钛合金、钢、铝合金、

紫铜等金属表面进行喷砂处理来改变其表面形貌,经氟硅烷修饰后,均获得超疏水性,且加工后的钛合金表面对水的接触角高达  $166^\circ$ 。Li 等<sup>[55]</sup>利用飞秒激光在钛基板上制备具有柱状的阵列结构,获得接触角为  $156.9^\circ$ 、滚动角为  $4.7^\circ$  的超疏水表面。

### 3 金属基体超疏水表面的应用

#### 3.1 在响应开关方面的应用

由于某些金属基体超疏水表面可以通过外界刺激来改变表面润湿行为,即实现类似开关作用的超亲水和超疏水之间的转变,因此在智能响应开关方面存在一定的应用前景。Li 等<sup>[46]</sup>所制备的氧化锌薄膜经紫外线照射后,可由疏水状态转变为亲水状态,再将其放置在暗室中 7 天,该表面又会恢复疏水性。Yu 等<sup>[32]</sup>构建的金簇表面对酸性和中性溶液呈超疏水性,当  $\text{pH} = 1$  时,表面对水的接触角为  $154^\circ$ ,当  $\text{pH} > 7$  时,静态接触角随着  $\text{pH}$  值的变大而减小,且当  $\text{pH} = 13$  时呈超亲水性,接触角达到  $0^\circ$ 。

#### 3.2 在自清洁中的应用

自清洁性质又称为“荷叶效应”,是在超疏水表面上最早发现的一种现象。Furstner 等<sup>[8]</sup>分别在铜超疏水表面和铝超疏水表面撒上一层氟化的荧光粉来充当污染物。当把它们倾斜  $45^\circ$ ,并在表面喷细雾时,小液滴合并成大水珠滚落,并带走污染物,此时铝表面几乎没有任何剩余污染物,铜表面的剩余污染物也不到 3%;当把它们稍微倾斜,再喷上人工雨时,铜表面的污染物也被完全去除。

#### 3.3 在流体减阻中的应用

船舶或航行体在移动时会受到兴波阻力、压差阻力和摩擦阻力,其中摩擦阻力最大。由于处在水中的超疏水固体表面和液体之间会产生一层空气膜,减小了固液接触面积,因此能显著降低摩擦阻力<sup>[9,10]</sup>。Shi 等<sup>[11]</sup>分别将尾部沉积有铂金的超疏水金线和疏水金线放入装有 30% 双氧水溶液的槽中,铂金与双氧水发生反应,生成氧气,推动金线前行,最终超疏水金线的平均速率达到  $26.0 \text{ cm/min}$ ,而疏水金线的平均速率只有  $15.6 \text{ cm/min}$ ,由此可见金属基体超疏水表面能减小流体阻力。

#### 3.4 在耐腐蚀研究中的应用

由于固体表面与液体之间产生空气膜,使得腐蚀性离子难以达到材料表面,因此金属基体超疏水表面还具有耐腐蚀的性质。Liu 等<sup>[12]</sup>将超疏水铜表面、疏水铜表面和普通铜表面置于海水中进行腐蚀实验,发现由于超疏水膜的存在,使得阳极和阴极电流都明显

减小,阻抗值远大于疏水和普通铜表面,显著提高了其耐腐蚀性能。Yin 等<sup>[13]</sup>对铝超疏水表面进行了耐腐蚀研究并得到了与 Liu 相同的结论。

#### 3.5 在防冰霜中的应用

金属基体超疏水表面具有防冰霜的功能是由以下四个因素决定<sup>[14,15]</sup>:(1)接触角越大,结霜时的热力学势垒越大、活化率越低,水珠的液核难以生成,导致了初始水珠的出现变慢;(2)接触角越大,生成的水珠的曲率半径越小,水珠表面的饱和蒸汽压越高,水珠生长缓慢;(3)接触角越大,生成的水珠越易合并长大,液滴高度越高,离冷面越远,与冷表面的接触面积越小,减小了换热过程,水珠不易冻结;(4)接触角越大、滚动角越小,水珠与固体表面的黏附力越小,容易依靠自身重力或风力等外在作用力吹落。Menini 等<sup>[16]</sup>对铝基体超疏水表面进行结冰实验,发现铝超疏水表面的覆冰量不到普通铝裸表面的  $1/4$ 。Yamauchi 等<sup>[17]</sup>通过在卫星天线上涂覆超疏水薄膜,明显减少了雪的附着,因而降低了雪对信号的干扰。

#### 3.6 在油水分离方面的应用

由于在室温下,水的表面张力大约是油的 2~3 倍,因此,只要所修饰的材料表面自由能位于这两者之间,就能获得既超疏水又超亲油的表面<sup>[56]</sup>。姚同杰<sup>[57]</sup>分别采用化学沉积法和化学腐蚀法制备出用于油水分离的金属筛,该金属筛同时具有超疏水和超亲油的性质,当水滴滴在铜网上后,它会迅速滚离铜网,当滴上油滴后,油滴会迅速在铜网表面铺展并穿过铜网滴落,由此产生了油水分离的效果。Feng 等<sup>[58]</sup>用聚四氟乙烯包裹不锈钢网,Wang 等<sup>[59]</sup>采用电化学沉积铜网,均获得了超疏水和超亲油的性质,可以很好地用来进行油水分离。

#### 3.7 在微型水上运输器方面的应用前景

虽然金属的密度都比水大,但是由于金属基体超疏水表面的微米、纳米级的空隙使大量空气填充在里面,就像是很多小气球在支撑着金属,显著提高了金属的浮力。姚同杰<sup>[56]</sup>将超疏水铜片放入水中后,它会很容易地漂浮在水面上,即使用镊子将其放入水下,松开后铜片也会迅速从水底浮至水面,当把 4 倍于铜片自身质量的水滴加在其表面,铜片依旧可以漂浮在水面上。Larmour 等<sup>[40]</sup>采用具有超疏水性质的铜丝作为水龟模型的 4 条腿,该模型能浮在水面上。

### 4 结束语

(1)从基体材料看,多局限于铝、金、银、铜等实验性基材,如何实现工程材料如合金材料、钢、陶瓷等表

面的超疏水性是超疏水表面研究的一个重要方向。

(2) 从制备方法看, 大部分方法还存在不足: ①阳极氧化法或热氧化法技术主要在铝或锌金属材料表面构建氧化物微纳米结构, 能处理的材料种类有限; ②化学腐蚀法具有成本低廉等优点, 但目前主要采用强酸强碱溶液, 反应过程的稳定性较差, 形成的表面微观尺寸和形貌难以控制, 且对环境有一定的污染; ③化学沉积法具有过程和设备简单等优势, 但只能置换出活泼性比其弱的金属, 这些金属价格都比较昂贵; ④模板法需要预先制备出模板, 制备过程复杂。与这些方法相比电化学沉积法能够克服化学沉积法的缺点, 同时还具备反应过程可控制的优点。一步浸泡法不需要昂贵的低表面材料对其修饰, 且过程简单、方便。因此, 电化学沉积法和一步浸泡法, 有望更早得到实际应用。

(3) 从制备出的金属基体超疏水表面性能看, 其粗糙结构的力学性能较差, 易磨损, 导致寿命较短; 其表面的低能材料涂层的时间稳定性、热稳定性及化学稳定性均有待进一步的研究。

#### 参考文献

- [1] LI X M, REINHOUDT D, CALAMA M C. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(8): 1350– 1368.
- [2] GAO X F, JIANG L. Water-repellent legs of water striders [J]. *Nature*, 2004, 432(4): 36.
- [3] ONDA T, SHIBUCHI S, SATOH N, et al. Super water-repellent fractal surfaces [J]. *Langmuir*, 1996, 12(9): 2125– 2127.
- [4] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1– 8.
- [5] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and distribution of water repellent, self-cleaning plant surfaces [J]. *Annals of Botany*, 1997, 79 (6): 667– 677.
- [6] FENG L, LI S H, LI Y S, et al. Super hydrophobic surfaces: from natural to artificial [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857– 1860.
- [7] WANG H, TANG L M, WU X M, et al. Fabrication and anti-frosting performance of superhydrophobic coating based on modified nano-sized calcium carbonate and ordinary polyacrylate [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(2): 8818– 8824.
- [8] FURSTNER R, BARTHOLOTT W. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 956– 961.
- [9] MCHALE G, SHIRTCIFFE N J, EVANS C R, et al. Terminal velocity and drag reduction measurements on superhydrophobic spheres [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(6): 064104.
- [10] KEIZO W, HIROSHI U. Drag reduction of newtonian fluid in a circular pipe with a highly water repellent wall [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1999, 381: 225– 238.
- [11] SHI F, NIU J, LIU J L, et al. Towards understanding why a superhydrophobic coating is needed by water striders [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2257– 2261.
- [12] LIU T, YIN Y S, CHEN S G, et al. Super hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3709– 3713.
- [13] YIN Y S, LIU T, CHEN S G, et al. Structure stability and corrosion inhibition of super hydrophobic film on aluminum in seawater [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2978– 2984.
- [14] KULINICH S A, FARZANEH M. Ice adhesion on superhydrophobic surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 8153– 8157.
- [15] 吴晓敏, 王维城. 冷表面结霜初始形态的理论分析 [J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(2): 286– 288.
- [16] MENINI R, GHALMI Z, FARZANEH M. Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2010, 65(1): 1– 5.
- [17] WANG F C, LI C R, LV Y Z, et al. Ice accretion on superhydrophobic aluminum surfaces under low-temperature [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2010, 62(1): 29– 33.
- [18] KULINICH S A, FARZANEH M. On ice releasing properties of rough hydrophobic coatings [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2010, 65 (1): 60– 61.
- [19] CAO L L, JONES A K, SIKKA V K, et al. Anticing superhydrophobic coatings [J]. *Langmuir*, 2009, 25 (21): 12444 – 12448.
- [20] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65– 87.
- [21] LI D, NEUMANN A W. Equation of state for interfacial tensions of solid liquid systems [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1992, 39(6): 299– 345.
- [22] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. *Industrial Engineering Chemistry*, 1936, 28 (8): 988 – 994.
- [23] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1949, 53(9): 1466– 1467.
- [24] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546– 551.
- [25] CASSIE A B D. Contact angles [J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1948, 3: 11– 16.
- [26] WANG H, DAI D, WU X D. Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(17): 5599– 5601.
- [27] WU W C, WANG X L, WANG D A, et al. Alumina nanowire forests via unconventional anodization and super-repellency plus low adhesion to diverse liquids [J]. *Chemical Communications*, 2009, 9: 1043– 1045.
- [28] ZHANG X, SHI F, YU X, et al. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward super hydrophobic surface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(10): 3064– 3065.
- [29] ZHAO N, SHI F, WANG Z Q, et al. Combining layer by layer

- assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2005, 21(10): 4713– 4716.
- [30] LI M, ZHAI J, LIU H, et al. Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films [J]. *Journal Physical Chemistry B*, 2003, 107(37):9954– 9957.
- [31] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M I, et al. Dual scale roughness produces unusually water repellent surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(21): 1929– 1932.
- [32] YU X, WANG Z Q, JIANG Y G, et al. Reversible pH-responsive surface: from superhydrophobicity to superhydrophilicity [J]. *Advanced Material*, 2005, 17(10): 1289– 1293.
- [33] XI J M, FENG L, JIANG L. A general approach for fabrication of superhydrophobic and superamphiphobic surfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(5): 053102-1– 053102-3.
- [34] QIAN B T, SHEN Z Q. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates [J]. *Langmuir*, 2005, 21(20): 9007– 9009.
- [35] 李艳峰, 于志家, 于跃飞, 等. 铝合金基体上超疏水表面的制备 [J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22(1): 6– 10.
- [36] SARKAR D K, FARZANEH M, PAYNTER R W. Superhydrophobic properties of ultrathin rf sputtered Teflon films coated etched aluminum surfaces [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(8– 9): 1226– 1229.
- [37] GUO Z G, ZHOU F, HAO J C, et al. Stable biomimetic superhydrophobic engineering materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(45): 15670– 15671.
- [38] GUO Z G, LIU W M, SU B L. A stable lotus leaf like water repellent copper [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6): 063104-1– 063104-3.
- [39] GUO Z G, FANG J, WANG L B, et al. Fabrication of superhydrophobic copper by wet chemical reaction [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(18): 7190– 7194.
- [40] LARMOUR I A, BELL S E, SAUNDERS G C. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(10): 1740– 1742.
- [41] SONG W, ZHANG J J, XIE Y F, et al. Large area unmodified superhydrophobic copper substrate can be prepared by an electroless replacement deposition [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 329(1): 208– 211.
- [42] 郝金明. 超疏水、超双疏材料的制备与研究 [D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2008.
- [43] WU W C, CHEN M, LIANG S, et al. Superhydrophobic surface from Cu-Zn alloy by one step O<sub>2</sub> concentration dependent etching [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 326(2): 478– 482.
- [44] HOU X M, ZHOU F, YU B, et al. Superhydrophobic zinc oxide surface by differential etching and hydrophobic modification [J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, 452– 453: 732– 736.
- [45] THIEME M, FRENZEL R, SCHMIDT S, et al. Generation of ultrahydrophobic properties of aluminium: a first step to self-cleaning transparently coated metal surfaces [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3(9): 691– 695.
- [46] LI Y, CAI W P, DUAN G T, et al. Superhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution dipping template method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287(2): 634– 639.
- [47] 尚广瑞. 铜-锌合金及不锈钢仿生耦合表面润湿性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [48] 钱柏太. 金属基体上超疏水表面的制备研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [49] 张芹, 朱元荣, 黄志勇. 化学/电化学腐蚀法快速制备超疏水金属铝 [J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(11): 2210– 2214.
- [50] 周荃卉, 余新泉, 张友法, 等. 喷砂阳极氧化氟化处理构筑铝合金超疏水表面 [J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3): 456– 462.
- [51] TSUJII K, YAMAMOTO T, ONDA T, et al. Super oil repellent surfaces [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 1997, 36(9): 1011– 1012.
- [52] SHIBUCHI S, YAMAMOTO T, ONDA T, et al. Super water and oil repellent surfaces resulting from fractal structure [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 208(1): 287– 294.
- [53] REN S L, YANG S G, ZHAO Y P, et al. Preparation and characterization of an ultrahydrophobic surface based on a stearic acid self assembled monolayer over polyethyleneimine thin films [J]. *Surface Science*, 2003, 546(2– 3): 64– 74.
- [54] 肖怡, 汤继俊, 孔庆刚, 等. 改进金属材料表面疏水性的方法 [P]. 中国专利: 200610038572. 4, 2006-08-09.
- [55] LI A J, ZHOU M, YUAN R, et al. Fabrication of titanium based microstructured surfaces and study on their superhydrophobic stability [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(9): 2491– 2499.
- [56] DARMANIN T, NICOLAS M, GUITTARD F. Electrodeposited polymer films with both superhydrophobicity and superoleophilicity [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(29): 4322– 4326.
- [57] 姚同杰. 超疏水材料的制备与应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [58] FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. A super hydrophobic and super oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water [J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 43(15): 2012– 2014.
- [59] WANG S T, SONG Y L, JIANG L. Microscale and nanoscale hierarchical structured mesh films with superhydrophobic and superoleophilic properties induced by long-chain fatty acids [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(1): 015103– 015108.

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划资助项目(90923022)

收稿日期: 2010-08-13; 修订日期: 2011-03-10

作者简介: 徐文骧(1964–), 男, 教授, 博士生导师, 从事特种加工技术与装备研究工作. 联系地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路2号大连理工大学机械工程学院(116024), E-mail: wenjixu@dlut.edu.cn