

Research Progress of Bio-Inspired Materials with Special Wettability

Jianxin Lai, Jiaqi Xu, Huimin Lei, Le Ouyang, Zisheng Chao

College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan
Email: 1410050922@qq.com, chao_zs@aliyun.com

Received: Mar. 30th, 2020; accepted: Apr. 10th, 2020; published: Apr. 17th, 2020

Abstract

This paper systematically discussed the research progress of bio-inspired materials with special wettability, from unique biology to relevant theories, from basic concept to preparation process and practical application. However, the surface wettability includes not only hydrophobicity, hydrophilicity, oleophobicity and oleophilicity, but also the interaction environment of 3 phase solid-liquid-gas, which involves many surface parameters. As for the preparation of materials with super-wettability, the factors such as the synthesis of low-cost materials, developing large-scale preparation process, achieving the important multifunctional, considering the environment of practical application, the comprehensive stability of materials, can still impact the result finally.

Keywords

Special Wettability, Bio-Inspired Materials, Hydrophobicity/Philicity, Oleophobicity/Philicity

特殊浸润性仿生材料研究进展

赖健昕, 徐嘉琪, 雷慧敏, 欧阳乐, 晁自胜

长沙理工大学, 材料科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: 1410050922@qq.com, chao_zs@aliyun.com

收稿日期: 2020年3月30日; 录用日期: 2020年4月10日; 发布日期: 2020年4月17日

摘要

本文系统阐述了特殊浸润性仿生材料的研究进展, 从独特的生物实例到相应的理论认识, 从概念验证到材料制备再到实际应用。然而表面浸润性不仅仅包含亲疏水和亲疏油, 还应考虑固液气相间相互作用的环境, 其中涉及到许多的表面参数。对于超浸润性材料的制备, 合成低成本材料, 开发大规模制备工艺, 实现重要的多功能化, 考虑实际的应用场景, 材料的综合稳定性等因素都会影响最终的结果。

关键词

特殊浸润性, 仿生材料, 亲疏水性, 亲疏油性

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

源自于大自然, 具有特殊浸润性的表面在自然界随处可见, 如图 1 所示, 出淤泥而不染的荷叶, 在水上自由漂浮的水黾, 沙漠中收集饮用水的甲壳虫, 同时相似的还有壁虎的脚掌, 苍蝇的眼睛, 蝴蝶的翅膀等, 生物表面的这些特性都和其自身的浸润性有关。

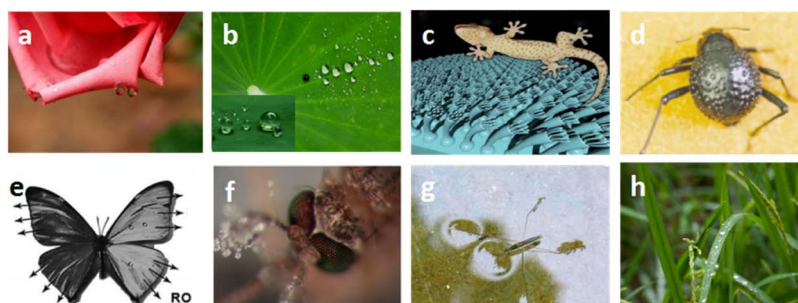


Figure 1. Special infiltrative surface in nature. (a) Rose petals [1]; (b) Lotus leaf surface [2] [3]; (c) Gecko paw [4]; (d) Beetle back [5]; (e) Butterfly wing [6]; (f) Fly eye [7]; (g) Water strider foot [8]; (h) Rice leaf [9]

图 1. 自然界特殊浸润性表面。(a) 玫瑰花瓣[1]; (b) 荷叶表面[2] [3]; (c) 壁虎脚掌[4]; (d) 甲壳虫背部[5]; (e) 蝴蝶翅膀[6]; (f) 苍蝇眼睛[7]; (g) 水黾脚[8]; (h) 水稻叶子[9]

自 20 世纪 90 年代德国科学家首次观察到荷叶表面的微观结构起, 陆续有人提出荷叶的疏水现象是由其表面上的微米级乳突以及表面蜡状物共同引起的。随着对荷叶表面微米结构进一步分析发现, 荷叶表面微米级乳突上还存在纳米结构, 这种微米与纳米结构同时存在的二元结构才是荷叶表面“自清洁”的根本原因。随着超疏水材料研究的深入, 越来越多的人得到相同的结论: 在微纳分级结构和低表面能同时存在时, 材料表面可以获得较好的疏水性能。从此, 浸润性材料的研究开始爆发式地发展。

关于特殊润湿性这个宏观的概念, 主要是用于描述以水和油为主的液体在固体表面上发生的一种相互作用。如图 2 所示, 其中液体的种类、材料表面以及发生特殊浸润性现象的环境(空气环境, 水下环境, 油下环境)的不同, 都会对它们之间的相互作用影响很大, 亲疏水和亲疏油现象在不同的环境中也会以不同的方式表现出来, 使得特殊浸润性变成一个把传统亲疏水囊括并系统化的一个复杂科学。从自然界中的特殊浸润性表面得到有效借鉴, 人为定向的模仿制备相类似的生物表面也成为了科学界的突破方向之一, 特殊浸润性仿生材料应运而生并迅速得到实现和不同程度的应用。

当今时代, 浸润性材料在包括现代国防军工在内的各种高技术领域及各种工业行业、环保及日常生活用品等领域中均已有极为重要而广泛的应用。材料的表面超疏水化及超疏水材料的研究已经成为材料科学领域内的最热门研究领域之一, 并作为一门基础科学同时推动着其他研究的逐渐深入, 为全世界学术和产业发展注入强劲动力。

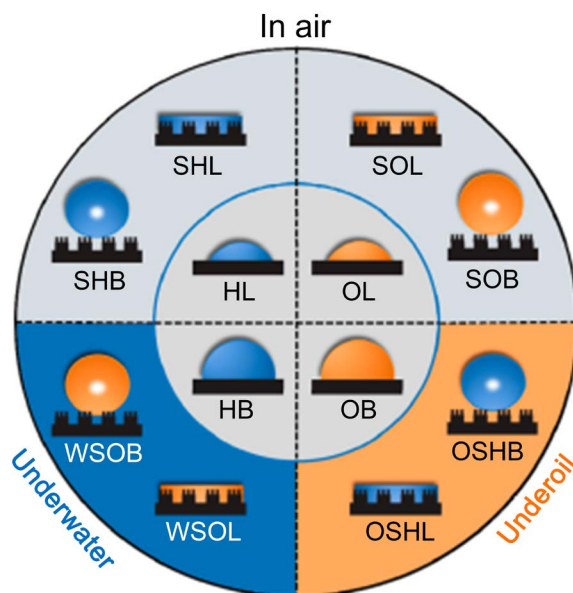


Figure 2. Possible extreme states of surface wettability [10]. Surface wettability on a flat solid surface commonly shows four basic states in air (inside inner circle), including hydrophilic (HL), hydrophobic (HB), oleophilic (OL), and oleophobic (OB). Their combination will generate four possible extreme states in air, that is, superhydrophilic (SHL), superhydrophobic (SHB), superoleophilic (SOL), and superoleophobic (SOB). When air is changed to water or oil, there are four possible extreme states: underwater superoleophobic (WSOB), underwater superoleophilic (WSOL), underoil superhydrophobic (OSHB), and underoil superhydrophilic (OSHL)

图 2. 表面可能发生的润湿性状态[10]。固体表面润湿性在空气中通常表现为四种基本状态(如圈内所示), 包括亲水性(HL)、疏水性(HB)、亲油性(OL)和疏油性(OB)。它们的结合将在空气中产生四种可能的极端状态, 即超亲水(SHL)、超疏水(SHB)、超亲油(SOL)和超疏油(SOB)。当空气变成水或油时, 有四种可能的极端状态: 水下超疏油(WSOB)、水下超亲油(WSOL)、油下超疏水(OSHB)和油下超亲水(OSHL)

2. 对特殊浸润性的基本认识

发生在固相和液相之间的浸润性是自然界最常见的现象之一, 而材料是否具备浸润性能主要取决于材料的化学组成和表面粗糙度。通常接触角用于描述固体表面的静态浸润性, 而滚动角或者前滞后角则用来表征固体材料表面的动态浸润性。随着表面浸润性理论的不断发展和完善, 一些特殊的浸润现象和表面水分子状态仍存在很多的挑战, 甚至和传统的表面浸润性理论(杨氏方程, Wenzel 模型、Cassie 模型和过渡模型)互相冲突。因此发生在固体材料表面的特殊浸润现象仍需要基础理论给予一个统一的解释。

2.1. 亲水和疏水的定义

当水滴与固体表面相接触时, 在固-液-气三相交点处做气液界面的切线, 该切线与固液界面的夹角即为接触角 θ ; 把固体表面倾斜一定角度, 使水滴滚动的最小角度则称为滚动角 α 。通常定义静态接触角 $\theta < 90^\circ$ 的固体材料表面为亲水表面, 相反当材料表面的静态接触角 $\theta \geq 90^\circ$ 时认为该材料为疏水材料。而接触角数值的 90° 作为亲水疏水的分界值来源于杨氏方程:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{或者} \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

公式中 γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 分别表示固气, 固液, 气液相的表面张力。而 θ 稳定静态接触角或者材料的固有静态接触角, 理论上该数值的大小仅与材料表面固、液、气三相间的互相作用有关, 如图 3 所示, 静态接触

角和动态接触角分别表示表面的不同润湿状态。但是该方程讨论的表面仅为各向同性，成分均一的理想光滑表面，且水滴也应该是表面和体相一致的数学实体，适用于在气液固相在无特殊作用下的理想状态。

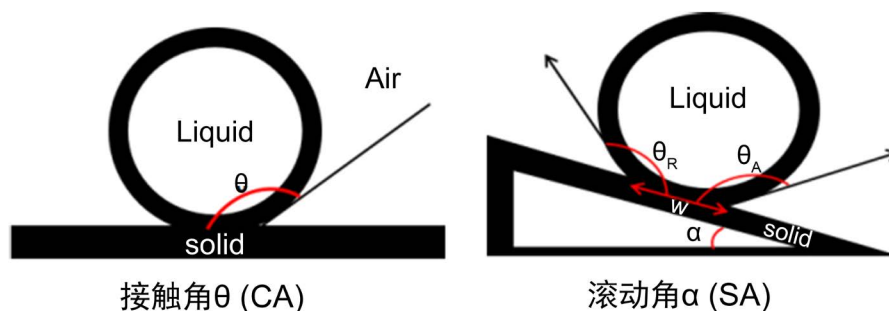


Figure 3. When the water droplet contacted with solid surface, the tangent line of gas-liquid interface at the intersection point of solid-liquid-gas phase, the angle between the tangent line with solid-liquid interface is the contact angle. When the solid surface is tilted at a certain angle, the water droplet would rolling down, and the minimum angle that can push the water droplet to roll is called the rolling angle

图 3. 水滴与固体表面接触时，在固-液-气三相交点处做气液界面的切线，该切线与固液界面的夹角即为接触角；把固体表面倾斜一定角度，使水滴滚动的最小角度则称为滚动角

然而，鉴于水滴的实际物理化学状态，Berg [11]团队提出一个新的临界值，认为疏水和亲水之间的临界接触角是 65° 。从物理化学的角度来看，表面上水滴的结构和反应性均与其体相有巨大的差异，且随着固体表面的本身属性的不同发生相应的变化。Volger [12]提出水结构是导致材料表面亲水或疏水的重要原因之一。在氢键开放网络的较低密度的水区，趋于形成一个疏水表面；而氢键折叠网络的较高密度的水区域，趋于形成一个亲水表面。Yoon 等[13]用表面张力仪和其他辅助技术在几十纳米尺度范围内测量水的化学势的局部变化。结果表明在两个接触角 $\theta > 65^\circ$ 的疏水表面之间，纯水的粘附张力小于 30 dyn/cm ，验证了在几十纳米尺寸的长范围存在一定吸引力，相反在接触角 $\theta < 65^\circ$ 的两个亲水表面间，纯水的粘附张力小于 30 dyn/cm ，表现出排斥力。Chandler [14]等人从理论上进一步证明，在接近疏水表面的水中，氢键的消耗会导致疏水表面的干燥，且纳米尺度下长期存在一个力的作用。

基于前期的研究表明， 65° 是判断粗糙固体表面亲水还是疏水的一个全新界定值，而且 65° 的判据角相比 90° 的数学角度，能展现出更多的化学和物理意义，对例如生物涂层等界面材料的设计具有广泛而有深远的影响。当然，无论从实验观察还是理论解释都应该有其他延伸性的研究。

然而对比疏水表面和亲水表面，亲油和疏油表面因为油相的复杂和多样性，研究工作的进展依然非常有限。通常理解，呈现油接触角 $\theta < 90^\circ$ 的固体表面被归类于亲油性表面，当接触角 $\theta \geq 90^\circ$ 时表面呈现疏油性。在油的浸润性方面仍存在许多不确定性，例如油滴表面化学结构、油的类型、化学成分以及固体材料的形貌都会给材料表面对油的浸润性带来差异。

2.2. 超疏水和超亲水的定义

根据一般定义，超疏水表面的接触角 $\theta > 150^\circ$ 。材料化学组成和表面粗糙度是获得超疏水性的两个关键因素。而平整表面的最大接触角约 118° ，最终的接触角取决于氟化有机物的改性效果。

1936年，为了解释粗糙表面的超浸润性，Wenzel 修正了杨氏方程，引入了一个表面粗糙度系数 r ，其定义为粗糙表面的实际面积与几何投影面积之比。假设 θ^* 是粗糙固体表面上的视角，得到 Wenzel 方程：

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_e$$

当 r 总是大于 1 时，浸润性发生两种变化：当 $\theta_e < \pi/2$ 时， θ^* 减小的同时，表面粗糙度趋于增加和表面趋于更加亲水；当 $\theta_e > \pi/2$ 时， θ^* 增大时，表面粗糙度趋于减小，表面趋于更加疏水。

1944年, Cassie 和 Baxter 推导出了适用于不同非均匀性复合材料光滑表面的迟滞特性方程。在例如具有多孔结构或其他能保持空气的粗糙结构的表面, 实际测得的接触角与本征接触角间满足以下关系:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 - (1 - f_1)$$

其中 f_1 为液体占固体总表面积的百分比。且该模型一般适用于疏水性能较好的表面, 具体表现为接触角较大而滚动角较小的。

粗糙度使得液滴具有不止一个亚稳态的平衡位置, 并且只要能克服能量势垒, 液滴可以保持亚稳态平衡转移到另一个位点。所得到的 Cassie 方程针对于处于开放空气体系中的最低能量状态, 也称为亚稳态复合状态, 而 Wenzel 方程表示浸润疏水性状态中的绝对最小能量。Patankar [15]发现, Cassie 和 Wenzel 方程都是针对局部能量最小的情况, 液滴的成型程度决定于能量处于哪一种状态。如果 $\theta_c^* > \theta_w^*$, 则形成空气开放状态的液滴所具备的能量比 Wenzel 状态更高。基于势能壁垒原则, 他提出在外界环境的各种干扰下, Cassie 状态可以被诱发过渡为 Wenzel 状态。

在此, 我们必须指出, Wenzel 和 Cassie 的理论只对这些均相表面是有效的。早在 1945 年, Pease 就讨论了接触角是评价浸润性的一维问题[16]。McCarthy 等人从实验的角度证明, Wenzel 和 Cassie 的理论不能应用于化学组成和微观形貌上不均匀的表面[17]。另一方面, 超亲水表面是水表面接触角小于 5° 或 10° 的表面。我们认为超亲水表面应具有 0° 的接触角。干净的玻璃或刚裂开的云母表面都只是自然亲水的, 而并非超亲水, 尽管水是以接近 0° 的接触角扩散到材料表面。在平坦的均相表面无法获得 0° 的接触角, 但在诸如 TiO_2 表面的异质表面上可以实现。此外, Drelich 和 Chibowski 猜想: 只有表面(粗糙或多孔)符合 $r > 1$ (Wenzel 方程定义的粗糙因子)的情况下, 水才能完全扩散[18], 而对应的表面就是超亲水表面。同时, 如果不对亲水材料的表面粗糙度进行处理, 就无法获得超亲水表面。

2.3. 不同的疏水状态

材料表面的浸润性是材料的基本特性之一, 根据以往的研究可以得出: 水滴在材料表面可以呈现多种不同状态, 不同点主要是气固液三相互相间的界面张力不一致, 把这些状态用模型分类可以得到 Wenzel、Cassie、荷叶模型、壁虎模型和中间过渡等几种。如图 4 所示, 其中图 4(a)为 Wenzel 模型, 这是材料表面被水滴润湿的状态; 图 4(b)是 Cassie 模型, 为材料表面完全疏水的状态; 图 4(c)为荷叶表面的疏水状态, 是一种典型的超疏水模型。然而, 单纯微米级或纳米级的结构往往发生液体滞后的现象, 即使是在 Cassie 状态也是如此[2][19]; 图 4(d)为介于 Wenzel 和 Cassie 之间的过渡模型, 实际环境下的疏水材料大多以这种状态呈现; 图 4(e)为壁虎模型, 来自于经典的超疏水纳米管结构, 具有较好的黏附性能[20]。在这类表面上水滴可以悬挂时, 甚至随着表面倒转, 就像玫瑰花瓣上的水滴一样, 这种特殊的过渡状态被称为“花瓣”状态。

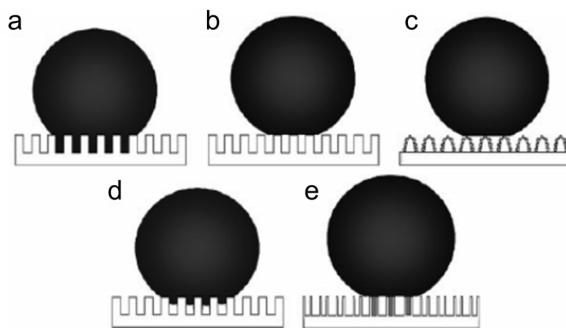


Figure 4. Hydrophobic surfaces in different states [21]. (a) Wenzel state; (b) Cassie state; (c) Classical lotus leaf state; (d) Transitional state; (e) Gecko state

图 4. 不同状态的疏水表面[21]。(a) Wenzel 状态; (b) Cassie 状态; (c) 经典荷叶状态; (d) 过渡状态; (e) 壁虎状态

2.4. 表面化学修饰

理论上疏水表面的制备过程分为两个部分，首先通过特定的合成方法制备符合一定要求的形貌，结构呈现良好的规整度并具备分级的结构可以使得材料表面的滚动角呈现降低的趋势，并且一定尺寸的空隙结构可以给材料的疏水性能起到助推作用。其次用低表面能的氟代硅烷类有机物对已经制备的表面结构进行化学修饰，使得原本粗糙的结构表面增添一层致密的有机薄膜。其中存在于材料表面的羟基和水解完成后氟代有机物分子之间的羟基，使得氟代有机物分子既可以相互之间可以发生缩聚反应形成连接，也可以与材料表面的羟基形成连接[22] [23] [24]，如图 5 所示。

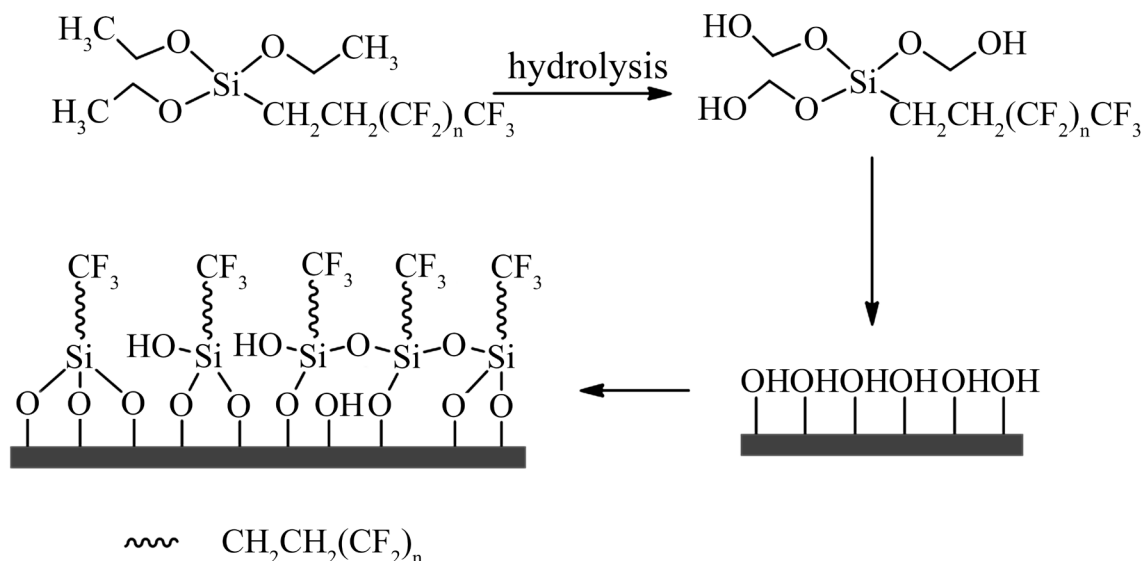


Figure 5. Schematic diagram of the “grafting” reaction between PFAS and surface
图 5. 氟代有机物与表面发生“嫁接”反应的机理示意图

3. 常见制备方法

3.1. 物理法

3.1.1. 等离子体处理

等离子体即电离后的“气体”，由自由基、电子、离子、被激发的原子和分子等粒子组成的集合体，呈现出高度激发的不稳定状态，这些高能活性粒子与材料表面发生碰击产生一系列连锁反应，或刻蚀出粗糙形貌，或形成致密的交联层，或引入含氧极性基团，使材料表面的浸润性、生物相容性和其他特性获得不同程度的改变。Washo [25]首次引入氧等离子体，得到接触角为 $165^{\circ}\sim 170^{\circ}$ 的聚四氟乙烯(PTFE)超疏水表面。在等离子体处理制备了一系列含氟超疏水涂层之后，Morra 等人[26]证明了通过氧等离子体处理，可以蚀刻得到多孔的聚四氟乙烯涂层。接触角可以反映短时间内表面的化学修饰效果，较长时间下表面粗糙度可以得到控制。

利用等离子体增强化学气相沉积的方法，Anna Kuzminova [27]研究了不同比例的六甲基二硅氧烷/氧与纳米粒子共沉积的表面浸润性，可以发生从超亲水性到超疏水性的巨大转变。通过改变基底层 C:H 纳米颗粒的数量，可以制备出明显具备不同形态和粗糙度的表面，且 C:H 纳米颗粒的数量越多，表面粗糙度也越高。在 C:H 纳米颗粒的数量可以轻易地由沉积时间来控制的条件下，表面形貌的定向控制变得可控，如图 6 所示。

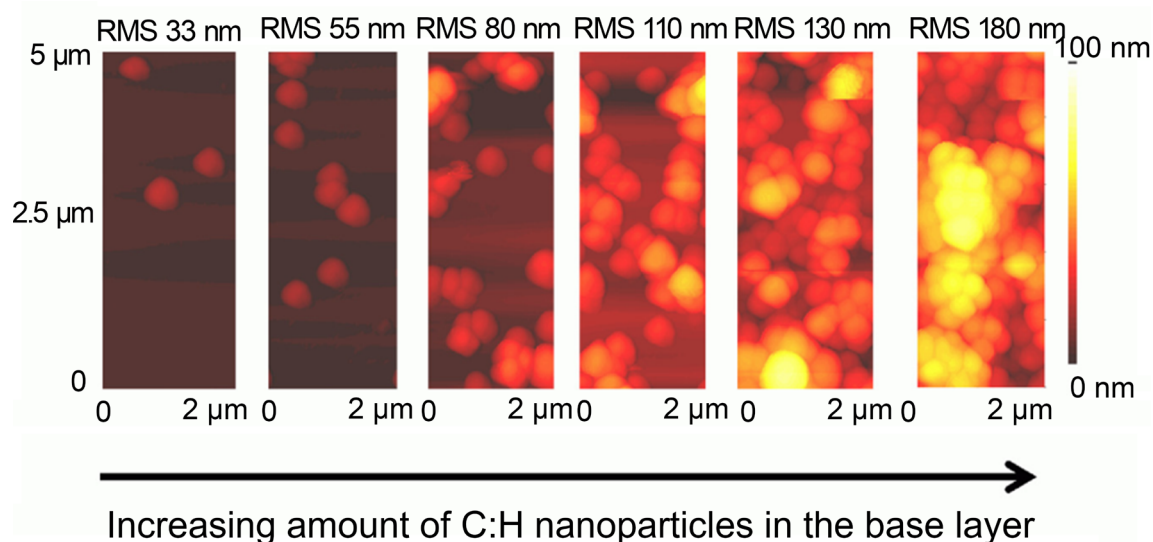


Figure 6. AFM images of sample sections, substrate surface formed by different amounts of C:H nanoparticles
图 6. 样品切片的原子力显微镜图像中, 不同数量的 C:H 纳米粒子形成的基底表面

3.1.2. 相分离法

相分离法是一种利用多组分混合物, 尤其是不稳定的聚合物的相分离过程, 构筑具备一定粗糙结构超疏水表面的简单方法, 通过改变聚合物的种类、浓度、预处理条件以及加入弹性体, 来获得不同类型的微观形貌。有报道[28]以聚丙烯为原料, 以二甲苯为溶剂, 通过真空加热, 在玻璃片、铝箔、不锈钢片等多种基底载体表面上制备出凝胶状多孔特殊浸润性表面。

通过调控低密度聚乙烯的结晶行为, 如结晶时间和成核速率, Han 及其团队[29]制备了具有不同结构的低密度聚乙烯超疏水表面。低温溶剂蒸发使晶化时间和成核速率增加, 从而提高了晶体的结晶能力。如图 7 所示, 通过加入非溶剂(环己烷)并在室温下干燥, 制备了接触角高达 173° 的具备花纹结构的低密度聚乙烯超疏水表面。采用同样的方法, 在玻璃基底载体表面上也成功地涂覆了具有微米/纳米结构的超疏水聚氯乙烯薄膜。

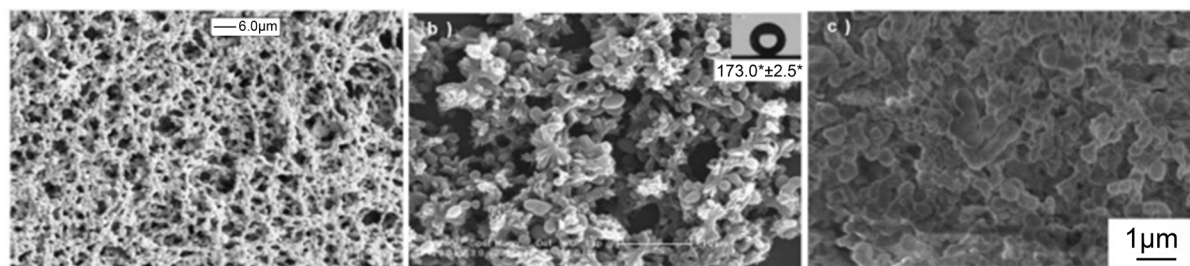


Figure 7. (a) SEM images of porous polypropylene films on glass supports at 30°C ; (b) SEM images of low density porous polyethylene films; and (c) SEM images of ultrahydrophobic polyvinyl chloride films

图 7. (a) 30°C 时玻璃载体上多孔聚丙烯薄膜的 SEM 图像; (b) 低密度多孔聚乙烯薄膜的 SEM 图像; (c) 超疏水聚氯乙烯薄膜的 SEM 图像

3.1.3. 模板法

模板法是利用特制模板为主体构架, 来控制、影响和修饰材料形貌, 进而控制材料尺寸和决定材料性质的一种合成方法。模板法之所以受到大众的青睞, 是由于模板法对比其他制备方法具有相当的灵活

性，实验装置简单，操作条件温和，且能够精确控制纳米材料的尺寸、形貌和结构，尤其在仿生材料合成中是必不可少的方法之一。

Choi [30]等应用反向纳米压印刻蚀技术制备不同形貌的凸起结构，通过改变反向纳米压印得到四种形貌的凸起，之后再经氟硅烷的处理，得到超双疏性能的表面，如图 8 所示。

在模板刻蚀法中，物理方法相比化学方法制备的结构规整，但是化学方法更为简单。由于模板刻蚀法的整个过程较复杂，且对基材有一定的要求，难以用于制造大面积的粗糙表面。

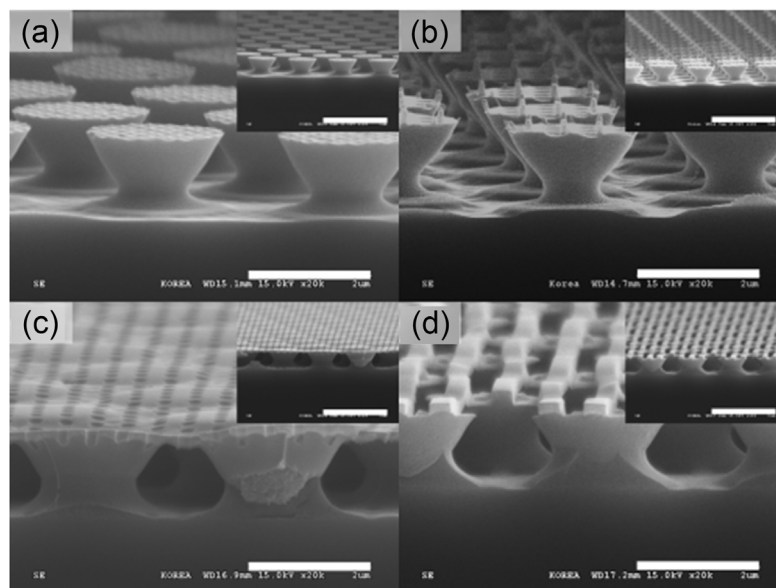


Figure 8. Super-hydrophobic surface obtained by template etching
图 8. 纳米压印技术获得的超双疏表面结构

3.1.4. 涂覆法

涂覆法是通过在基底材料表面构筑一层薄膜，进而改变材料本身表面形貌和性能的方法，作为在平板上均匀涂覆薄膜的一种传统工艺，涂覆技术已经可以较成熟地应用于制备具备微纳米分级结构的超浸润性涂层。如图 9 所示，Zhang 等[31]通过将疏水性 SiO_2 纳米粒子悬浮于 PMMA 溶液中，后采用旋涂的方式将疏水性纳米颗粒悬浮液分散在有机玻璃上，在无低表面能化合物修饰的情况下，在玻璃载体表面上获得了具有微纳分级结构的疏水性 PMAA- SiO_2 复合薄膜。

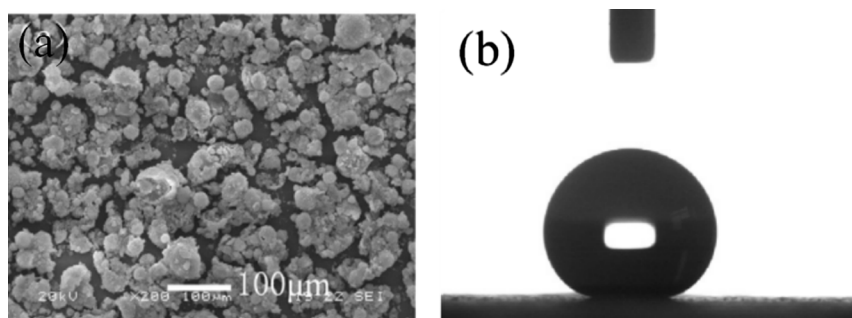


Figure 9. (a) SEM images of PMAA- SiO_2 composite films, (b) water contact angle testing images, the value of which is about $163.3^\circ \pm 1.8^\circ$

图 9. (a) 制备所得 PMAA- SiO_2 复合薄膜的 SEM 图像；(b) 水滴接触角测试图像，数值约为 $163.3^\circ \pm 1.8^\circ$

3.1.5. 电流纺织法

静电纺丝法通过调节纺丝液的浓度和配比获得不同形貌和尺寸的聚合物纤维，是一种有效的制备纤维、纳米线和微球的技术，被广泛应用于粗糙表面的制备中。Zhu [32]等采用 PHBV (聚羟基丁酸-羟基戊酸)通过静电纺丝法得到了疏水表面，如图 10 所示，表面形貌由 PHBV 的浓度来控制，随着浓度的升高，表面形貌逐渐发生变化。当表面形貌是纤维网状结构时，疏水性较好，接触角超过 155° 。静电纺丝技术除了制备聚合物纤维之外，还可以制备碳纤维，江雷等[33]把 PVA (聚乙烯醇)和 FeAc_2 的水溶液做纺丝液，得到 PVA/ FeAc_2 的复合纳米纤维，再经高温碳化处理得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的纳米纤维，该纤维不仅具有超疏水性，而且有导电、磁性和抗腐蚀的特性。但是静电纺丝技术存在设备投资高、效率低等缺点，且在多孔材料原位疏水的制备中存在一定的局限性。

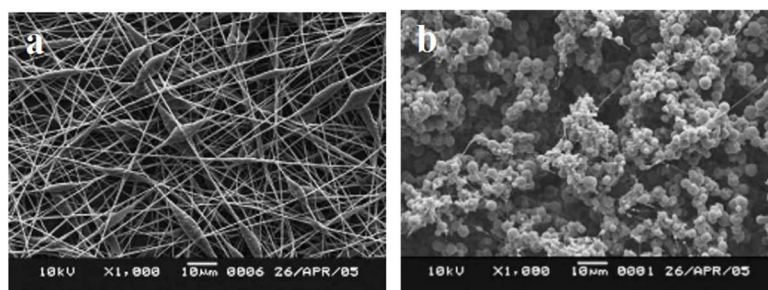


Figure 10. SEM of PHBV with different morphologies prepared by electrospun method
图 10. 静电纺丝法制备不同形貌 PHBV 的 SEM 图

3.1.6. 离子辅助沉积法

Miller 等人[34]报道，通过改变离子辅助沉积的电压来控制离子镀的表面粗糙度，所获得超疏水表面的接触角约为 $150^\circ\sim 160^\circ$ 。Yamashita 等[35]在超疏水和多孔聚四氟乙烯薄膜表面制备了 TiO_2 光催化剂。 TiO_2 光催化剂在紫外光照射下对有机污染物进行光催化降解，保持了良好的超疏水性。

3.2. 化学法

3.2.1. 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是将预制备的溶胶溶剂通过进一步的挥发或者热分解得到具有一定表面形貌的凝胶，Taurino 等[36]首次将金属醇盐与 PFPE 制成有机无机混合物溶胶，如图 11 所示，探讨了 PFPE 与金属氧化物含量对形貌的影响，直接获得低粘附力的超疏水表面，滚动角在 2° 左右。另外 Lu [37]等人通过此方法在铝片表面用锌盐和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 构筑分级结构，获得具备特殊花状及多孔分级结构的超疏水表面。该方法的应用范围较广，但是存在分级结构分布不均匀以及附着力差的缺点。

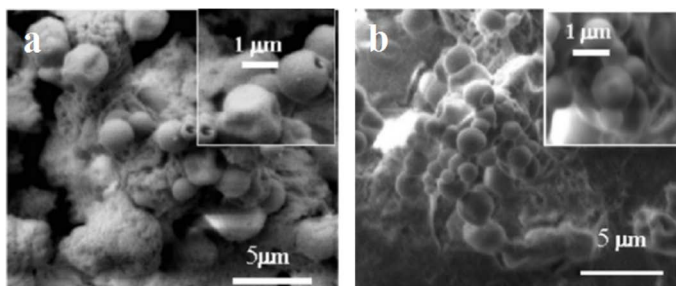


Figure 11. SEM of silica particles prepared on glass surface by sol-gel method
图 11. 用溶胶凝胶法在玻璃表面制备硅颗粒的 SEM 图

3.2.2. 水热法

水热法是将化学反应置于高温高压条件下，让高度激发的水分子和其他粒子之间发生剧烈的反应，通过添加剂诱导的方式在一定程度地改变晶体生长的状态，达到定向制备微纳分级结构的制备方法，且该方法对实验条件和操作步骤的要求较低，广泛应用于实验室及其他工业生产。Jiang 等[38] [39] [40]利用水热合成法制备了 ZnO、SnO₂ 等超疏水纳米棒阵列，并制备了莲花状 TiO₂ 纳米棒薄膜，如图 12 所示。

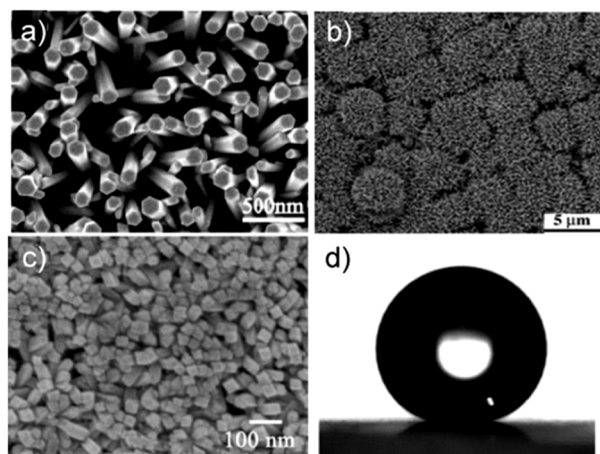


Figure 12. SEM images of superhydrophobic nanorod arrays prepared by hydrothermal method. (a) ZnO; (b) TiO₂; (c) SEM images of superhydrophobic nanorod arrays; (d) Contact angle images

图 12. 水热法制备的超疏水纳米棒阵列的 SEM 图像，制备的(a) ZnO; (b) TiO₂; (c) SnO₂ 超疏水纳米棒阵列的 SEM 图像; (d) 接触角图片

3.2.3. 电化学法

电化学法是以化学试剂为主，电能为辅的协同性材料制备工艺。电沉积过程中，过电势是主要推动力，容易实现、工艺灵活、易转化，但是如果电压和电流不稳定，所制备的材料形貌会不均匀，从而影响最终的性能。电化学方法被广泛应用于粗糙表面的制备中，Wang [41]等在铜网上通过电沉积的方法沉积铜，如图 13 所示，通过调节电解液的温度和浓度来控制铜的粗糙度，用十八烷基硫醇修饰铜网粗糙表面，得到接触角大于 155°，滚动角接近 0°的超疏水表面，并研究了油水分离性能，能够有效快速的将油水分离。

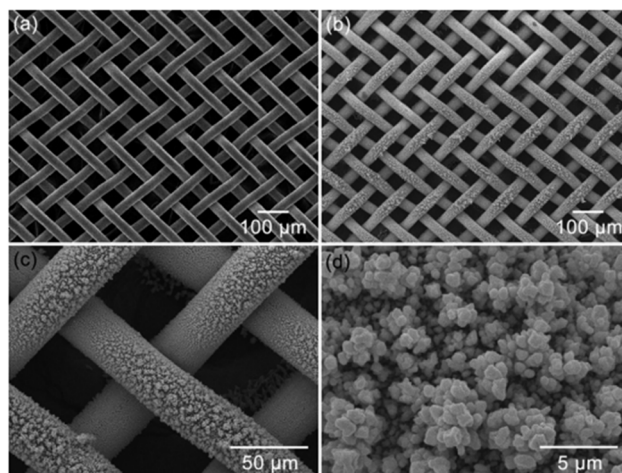


Figure 13. SEM of surface by depositing copper on surface of copper mesh with electrodeposition method

图 13. 电沉积法在铜网表面沉积铜的 SEM 图

除了电化学沉积法，阳极氧化、原电池反应法和电化学聚合法也被用来制备粗糙表面，电化学的方法虽然对基体的形状尺寸没有要求，但是要求基体导电，所以该方法在普遍制备粗糙表面时，存在一定的局限性。

3.2.4. 自组装法

自组装法是指通过化学键的结合或者在静电作用下，带电粒子、分子通过选择性沉积的方式来构筑特殊结构薄膜的技术，在微纳结构的制备中得到广泛应用。Zhang 等[42]通过该方法在玻璃或者石英基底上制备了在近红外区较宽波段处具有防反射作用的超疏水涂层，得到一定形貌的粗糙表面之后，再用氟硅烷处理，得到超疏水防辐射的涂层。该方法对于原材料的选取要求高，制备过程较复杂。

最近 Song 和 Jiang 等[43] [44]开发了一种通过控制乳胶球的化学成分，来调节胶体晶体薄膜浸润性转变温度的简便方法。胶体晶体薄膜的润湿性转变可以在理想的温度下进行微调。如图 14 所示，通过调节 nBA/St 比值，在 40°C~90°C 范围内制备超疏水膜，且该工作为控制胶体晶体薄膜的润湿性提供了一种新的思路。

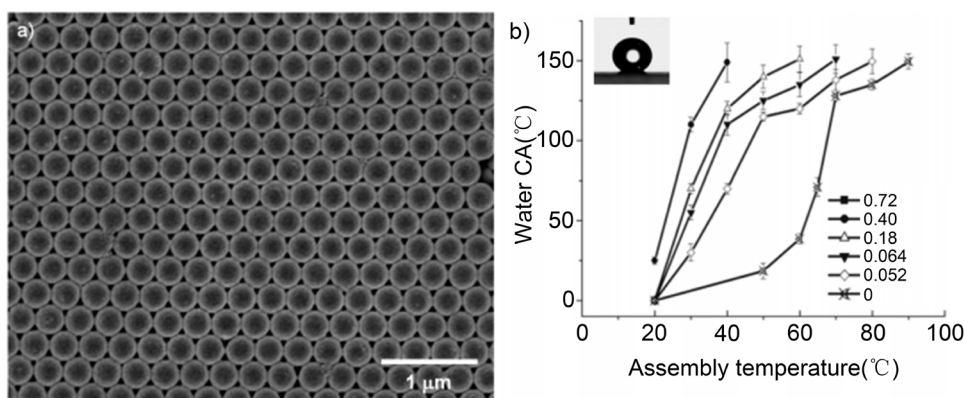


Figure 14. (a) SEM images of colloidal crystalline films prepared from latex balls; (b) The relationship between temperature and wettability after the formation of different nBA/St than latex balls

图 14. (a) 由乳胶球制备得到的胶体晶体薄膜的 SEM 图像; (b) 不同 nBA/St 比的乳胶球在组装成膜后，温度与浸润性的变化关系

3.2.5. 堆积成型法

堆积成型法是近些年非常热门的一种成型方法，以 3D 打印为例，是以数字建模为基础定向设计微纳结构的模型，通常采用粉末状金属或塑料等可粘合材料，通过逐层堆叠累积的方式来构造实物的技术(即“堆积成型法”)。当前技术成熟的微立体光刻(MSLA)、微激光烧结(MSLS)、熔融沉积造型(FDM)、片材层压(LOM)、双光子聚合(TPP)、直写成型技术(DIW)已被应用于制备不同类型的微纳米材料。

Yong Chen [45]团队采用“沉浸表面累积三维打印工艺”，获得了仿植物叶片的超疏水打蛋器微纳结构，如图 15 所示。将多壁碳纳米管添加到光固化树脂中以增强结构的表面粗糙度和机械强度。结果表明，3D 打印的打蛋器微观结构表面在超疏水和 Rose Petal 效应方面表现优异。打蛋器表面可以通过臂数的不同来调节水滴的粘附力，可以作为“微型机械手”来操控微液滴。此外该新型仿生结构可以用于油污的吸附和高效油水分离。

3.3. 物理化学法

3.3.1. 气相沉积法

气相沉积法，包括化学气相沉积和物理气相沉积，可以制备出高度和直径可控的纳米结构。例如，江雷等[46]通过化学气相沉积的方法在石英玻璃基底上制备得到了蜂窝状、岛状、柱状等多种类型的薄膜，

如图 16 所示。由于表面具有微/纳米结构阵列，所得到的薄膜表现出接触角高于 160° ，滚动角低于 5° 的超疏水性。

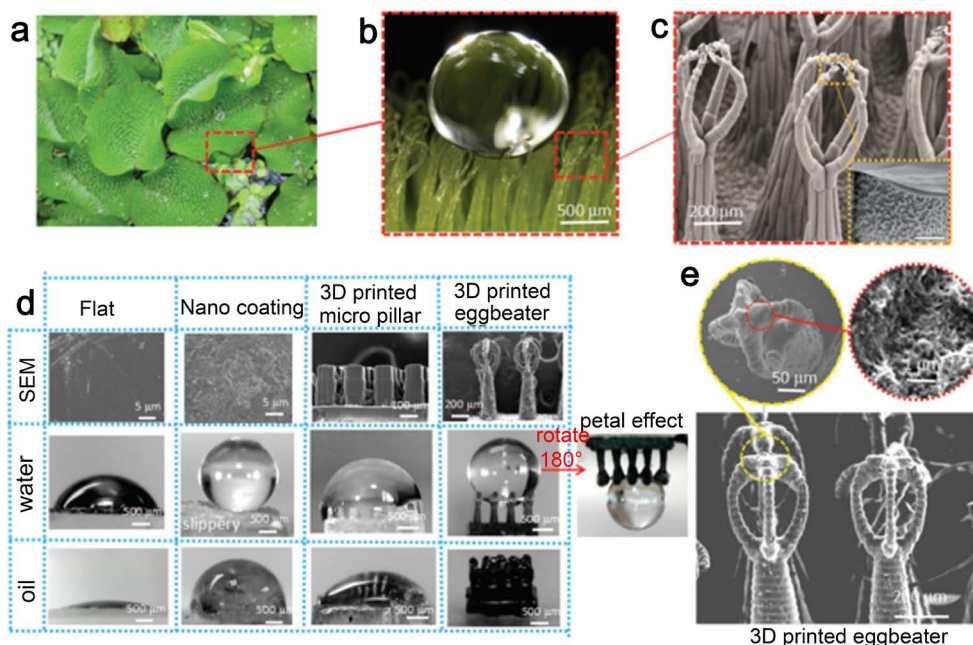


Figure 15. Biomimetic super-hydrophobic structure. (a) Morphology of *S. Molesta* leaf, upper side of the leaf surface is densely covered with eggbeater hairs; (b) A spherical water droplet on top by eggbeater hair structure; (c) SEM image of the eggbeater hair structure, (d) With water and oil on the flat surface, and nanocoating, different performances of 3D printed micro pillar surface and 3D printed eggbeater surface; (e) SEM images of 3D-printed eggbeater arrays

图 15. 仿生超疏水结构。(a) 茎叶形态，叶片表面密布有蛋毛；(b) 打蛋器毛发结构撑起球形水滴；(c) 打蛋器毛发结构的 SEM 图像；(d) 水和油经过平滑的表面，纳米涂层表面，3D 打印的微柱表面和 3D 打印的打蛋器表面时的不同表现；(e) 3D 打印的打蛋器阵列的 SEM 图像

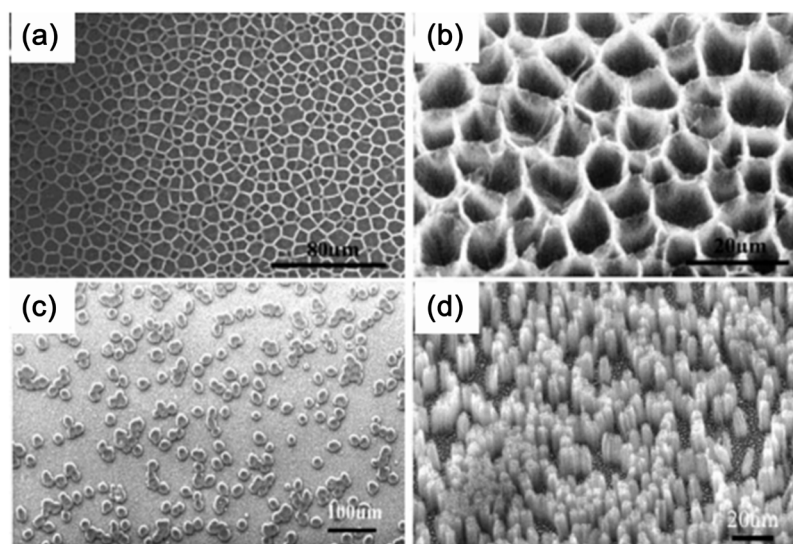


Figure 16. SEM images of ACNTs films prepared by CVD method. (a) ACNTs film image of cellular texture; (b) Magnified image; (c) Island-like vertex structure; and (d) Columnar structure

图 16. CVD 法制备的 ACNTs 薄膜的 SEM 图像。(a) 蜂窝状结构 ACNTs 薄膜图像；(b) 放大后的图像；(c) 岛状顶点结构；(d) 柱状结构

另外, Amirfazli 等[34]运用物理沉积法制备了随机分布的微纳米复合结构, 经正十六烷修饰之后, 该疏水表面具有不受化学溶液侵蚀和疏水性长时间保持的优点。总之, 不管是物理沉积还是化学沉积, 对基质材料的形状要求高, 而且沉积得到的表面机械强度较差, 所以在应用方面依旧存在局限性。

3.3.2. 刻蚀法

蚀刻法可以完成简单表面结构的构筑和其他表面处理的操作, 包括光影刻蚀、湿化学蚀刻和等离子蚀刻等具体途径, 且光影刻蚀是制备粗糙表面最有效的方法之一。采用化学腐蚀法可以在纯镁表面制备了一层花状超疏水膜[47], 如图 17 所示, 超疏水表面的静态接触角约为 154° , 滚动角约为 3° 。镁合金表面形成的花状结构以及镁合金表面的链状有机物分子是镁合金超疏水性能的原因。

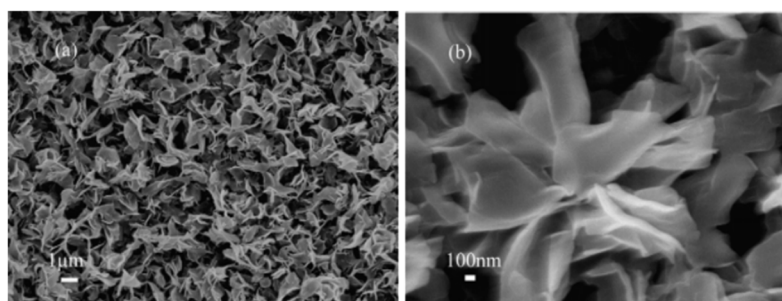


Figure 17. SEM images of surface of etched magnesium alloy

图 17. 经过刻蚀后的镁合金表面形貌的 SEM 图像

3.4. 面临的问题和发展趋势

综上, 在众多制备超疏水材料的方法中, 普遍都存在制备步骤复杂、设备要求高、材料稳定性差以及对基材的形状要求高等的缺点。针对不同的制备方法, 都需要明确特殊浸润性材料在实际应用中所面临的问题:

1) 稳定性

特殊浸润性材料在具体的应用过程中, 由于外界环境的污染、加热、光照和机械破坏等因素, 尤其当材料表面的结构遭到破坏时, 浸润性能会逐步的退化或失效。因而材料本身的稳定性是今后的研究重点, 如何制备一种不受环境干扰, 性能能长期有效的材料尤为关键。现有研究将稀土氧化物或者纳米颗粒引入疏水材料, 强化材料自身的抗老化的同时又能增强浸润性能的稳定性的同时, 让材料获得多种条件下可以长期有效的特殊浸润性[48] [49]。

2) 多功能化和智能化

多功能化是指在动植物疏水表面发生浸润现象的同时还可能伴随其他效果, 例如甲壳虫可以将水蒸气收集, 利用亲水疏水相间的背面将最终的水滴引入嘴里。而智能化则是浸润性材料的又一个研究热点, 光、电、磁、热、PH 等因素有可能成为材料亲水 - 疏水间的可逆转换开关, 让材料发生智能的应激响应[50], 例如超双疏(超疏水超疏油性)表面不仅可以应对水环境, 也可以帮助材料不受油类环境的干扰。材料表面的多功能化和智能化可以帮助表面应对多种复杂的外界环境, 保证表面不受污染, 同时也能加大材料本身的应用广泛性和适应性。

3) 批量化生产以及经济性

在材料的实际生产过程中, 如何有效的批量化生产和过程中的经济性同样影响着材料的最终推广, 符合简单可行、经济实用的制备方法才是未来的发展趋势, 当前的模板法、电流纺织法、堆积成型法等方法都有可能成为未来的主流选择。

4. 研究目的和意义

浸润性材料在包括现代国防军工在内的各种高技术领域及各种工业行业、环保及日常生活用品等领域中均有极为重要而广泛的应用。材料表面的超疏水化及超疏水材料的研究已经成为材料科学领域内的最热门研究领域之一，为全世界学术界和产业界所重视。

4.1. 金属防腐上

现在世界上每年因腐蚀而报废的金属设备和材料相当于年产量的 20%~40%，超疏水的金属表面可以起到很好的表面防腐效果。在金属的表面构筑一层疏水涂层材料，隔绝金属与外界的联系，或者利用复合的方式制备一种具备疏水结构的复合表面，得到疏水性能的同时达到可以应对外界环境中的酸碱盐和其他机械碰撞所带来的破坏。在国外许多铝铁碳钢等金属以及合金表面都会用超疏水膜来修饰以提高其防腐性。在海洋中工作的军事舰船、潜艇等表面，经常会被海生物附着，影响航速还会腐蚀船体，为了解决这一问题，段辉等人将 PTFE 掺杂到醇溶性氟化聚合物与有机硅溶胶中，研究了该混合物的复合表面，形成微米级的 PTFE 粒子和纳米级二氧化硅粒子复合的粗糙结构，再经氟化聚合物交联固化后，得到涂层力学性能较好的超疏水表面，该表面的分级结构与荷叶表面的分级结构非常类似，力学性能较好。可望广泛应用于国防领域中。

4.2. 透明自清洁涂层

通过在透明玻璃表面构筑一层疏水涂层，可以使其在水环境中获得自清洁能力，在不影响玻璃制品的透明性能的同时更使其具备一定的疏水性能[51]。超疏水性透明涂层由于具有独特的表面性能；在建筑玻璃、汽车和飞机挡风玻璃、卫星天线等方面具有重要的应用前景。由于涂层具有较高的疏水性，冰雪等很难在其表面附着，同时这种超疏水性涂层由于表面具有一定的粗糙度，涂层的表面层中会存在一层空气膜，若用于轮船、潜水艇等外壳，能够大大降低运行过程中壳体与水之间产生的阻力。

4.3. 催化化学

疏水催化剂主要应用于反应物、产物或反应介质中有水的一些反应，包括氢-水液相催化交换、氢氧复合、有机物的低温氧化、NOX 选择催化还原和含 NH₃ 废水的处理等。反应在室温或者略高于室温的条件下进行时，能耗更低；对一些反应，疏水催化比亲水催化有更高的选择性。制备超疏水的催化剂可以避免活性主成分在液态环境中中毒，从而延长使用寿命，提高催化效率[52]。

4.4. 生物医疗

人工植入的材料会因为致病菌和人体体液成分的附着发生失效，而通过浸润性涂层或者材料的引入可以有效地解决这个难题，使得人工植入物长期稳定地停留在人体内，发挥相应的功能。Elena [53]团队通过超快激光表面微纳处理技术使得钛合金材料表面获得较好的超疏水性，并通过研究两种致病菌的表面附着情况得到：该浸润性表面可以控制附着细菌的类型。该表面促进了金黄色葡萄球菌的附着，但完全抑制了铜绿假单胞菌的附着。Truong [54]团队研究了具备微纳结构的钛合金表面四种细菌的附着情况，实验发现这些细菌优先附着于相邻微米结构的底部，而不会附着在顶部区域。

4.5. 油水分离

对于新型超疏水表面材料而言，其中有一分部不仅能够疏水，而且对油有良好的浸润性。这种超疏水性材料可以用来油水分离，目前石油泄露屡次发生，解决这类问题迫在眉睫。Seeger 团队用电化学沉

积法制备了一种超疏水超亲油纺织材料[55],该表面对各种有机化合物表现出一定的选择性,与传统的活性炭吸附剂相比,后者可以在简单的低压蒸馏后重复使用。

4.6. 建筑用材

超疏水陶瓷材料的应用范围越来越广,随着各类功能陶瓷的研究开发,已经初步应用到社会生活的各个方面。但是由于疏水陶瓷材料在生产难度和数量上的限定难以达到较大程度的工业化生产。而且疏水陶瓷材料在苛刻环境例如高温、强酸、强碱、盐和其他机械干扰下的稳定性一直是难题。

5. 结束语

本文系统阐述了特殊浸润性表面的研究进展,从独特的生物实例到其理论认识,从概念验证到材料制备再到实际应用,全面地介绍了特殊浸润性材料。然而表面浸润性是一个复杂的科学问题,涉及到表面的许多参数,机理问题的解释还需要更多更系统的结论。尤其当新发现的表面浸润现象,对传统的概念或者结论提出挑战之时,理论和研究仍应该逐步地推进,且浸润性材料在大规模实际应用之前仍需要进行大量的探索。对于 65° 可能是亲水性和疏水性之间的新临界点, Wenzel 方程该何去何从? 独特的表面形貌,具备一定曲率的表面也给浸润性现象的解释带来了一些新的问题。对于超浸润性材料的制备,仍需要进一步的探索:合成低成本材料,开发大规模制备工艺,实现重要的多功能化;另外考虑到实际的应用场景,材料的综合稳定性仍然是一个巨大的挑战。

此外,必须明确的是在表面浸润性方面,在液体或气体方面的研究与固体表面的研究同等重要。液/液/固界面,如水/油/固界面,已成为该领域的一个新分支。最近, Aizenberg 的团队报道了一种具有“全能表面”,这给了我们一个超浸润性的新视角,这种超浸润性来自于实际应用和基础科学。除了具有超浸润性的二维表面之外,对一维表面如纤维或沟道的研究也刚刚开始。同时,人造表面将成为表面科学和纳米技术研究的热点之一,特别针对复杂的实际情况下,具有环境稳定性的特殊浸润性或智能表面。向自然学习是我们材料表面设计和制备的基本准则。而且自然界中存在着许多神秘的浸润现象,这些现象将启发我们去理解这些独特浸润现象背后的主要机制,并开发新型的界面材料。

毫无疑问,表面超浸润性的研究加速了界面化学和表面涂层技术的急剧发展。表面特殊浸润现象的研究属于基础科学探索,那些针对超浸润性表面的研究同样可以对其他领域产生很大的影响,如表面图案化、微反应器、生物传感器、冷凝、传热等。以超疏水表面为例,近年来高粘性超疏水表面被提出是一个平台,可以对无机、有机、生物物种,如大分子、纳米颗粒、纳米线和细胞等多种材料进行表面图案化,进而改变较小颗粒结构界面间的相互作用,达到相应的应用效果。且不同的物理化学过程都伴随着界面间的相互作用,特殊浸润现象的深入了解,对于不同反应过程中的原位分析和机理解释都具有非常重大的意义。因此特殊浸润性材料的开发和研究,不仅可以推动自身材料的发展和应用,更能作为有效的基础研究对象,为解决其他研究领域的共同问题也提供了参考。

参考文献

- [1] Feng, L., Zhang, Y., Xi, J., *et al.* (2008) Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. *Langmuir*, **24**, 4114-4119. <https://doi.org/10.1021/la703821h>
- [2] Feng, L., Li, S., Li, Y., *et al.* (2002) Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials*, **14**, 1857-1860. <https://doi.org/10.1002/adma.200290020>
- [3] Liu, K., Zhang, M., Zhai, J., *et al.* (2008) Bioinspired Construction of Mg-Li Alloys Surfaces with Stable Superhydrophobicity and Improved Corrosion Resistance. *Applied Physics Letters*, **92**, Article ID: 183103. <https://doi.org/10.1063/1.2917463>
- [4] Liu, K., Du, J., Wu, J., *et al.* (2012) Superhydrophobic Gecko Feet with High Adhesive Forces towards Water and

- Their Bio-Inspired Materials. *Nanoscale*, **4**, 768-772. <https://doi.org/10.1039/C1NR11369K>
- [5] Parker, A.R. and Lawrence, C.R. (2001) Water Capture by a Desert Beetle. *Nature*, **414**, 33-34. <https://doi.org/10.1038/35102108>
- [6] Zheng, Y., Gao, X. and Jiang, L. (2007) Directional Adhesion of Superhydrophobic Butterfly Wings. *Soft Matter*, **3**, 178-182. <https://doi.org/10.1039/B612667G>
- [7] Gao, X., Yan, X., Yao, X., *et al.* (2007) The Dry-Style Antifogging Properties of Mosquito Compound Eyes and Artificial Analogues Prepared by Soft Lithography. *Advanced Materials*, **19**, 2213-2217. <https://doi.org/10.1002/adma.200601946>
- [8] Feng, X.Q., Gao, X., Wu, Z., *et al.* (2007) Superior Water Repellency of Water Strider Legs with Hierarchical Structures: Experiments and Analysis. *Langmuir*, **23**, 4892-4896. <https://doi.org/10.1021/la063039b>
- [9] Dai, X., Sun, N., Nielsen, S.O., *et al.* (2018) Hydrophilic Directional Slippery Rough Surfaces for Water Harvesting. *Science Advances*, **4**, eaaq0919. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaq0919>
- [10] Wang, S., Liu, K., Yao, X., *et al.* (2015) Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications. *Chemical Reviews*, **115**, 8230-8293. <https://doi.org/10.1021/cr400083y>
- [11] Berg, J.M., Eriksson, L.G.T., Claesson, P.M., *et al.* (1994) Three-Component Langmuir-Blodgett Films with a Controllable Degree of Polarity. *Langmuir*, **10**, 1225-1234. <https://doi.org/10.1021/la00016a041>
- [12] Vogler, E.A. (1998) Structure and Reactivity of Water at Biomaterial Surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **74**, 69-117. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00040-7)
- [13] Yoon, R.H., Flinn, D.H. and Rabinovich, Y.I. (1997) Hydrophobic Interactions between Dissimilar Surfaces. *Journal of Colloid & Interface Science*, **185**, 363-370. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4583>
- [14] Patel, A.J., Varilly, P. and Chandler, D. (2010) Fluctuations of Water near Extended Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**, 1632-1637. <https://doi.org/10.1021/jp909048f>
- [15] Patankar, N.A. (2004) Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, **20**, 7097-102. <https://doi.org/10.1021/la049329e>
- [16] Pease, D.C. (1945) The Significance of the Contact Angle in Relation to the Solid Surface. *The Journal of Physical Chemistry*, **49**, 107-110. <https://doi.org/10.1021/j150440a007>
- [17] Gao, L. and McCarthy, T.J. (2007) How Wenzel and Cassie Were Wrong. *Langmuir*, **23**, 3762-3765. <https://doi.org/10.1021/la062634a>
- [18] Drelich, J. and Chibowski, E. (2010) Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control. *Langmuir*, **26**, 18621-18623. <https://doi.org/10.1021/la1039893>
- [19] Gao, L. and McCarthy, T.J. (2006) The "Lotus Effect" Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important. *Langmuir*, **22**, 2966-2967. <https://doi.org/10.1021/la0532149>
- [20] Jin, M.H., Feng, X.J., Feng, L., *et al.* (2005) Superhydrophobic Aligned Polystyrene Nanotube Films with High Adhesive Force. *Advanced Materials*, **17**, 1977-1981. <https://doi.org/10.1002/adma.200401726>
- [21] Wang, S. and Jiang, L. (2007) Definition of Superhydrophobic States. *Advanced Materials*, **19**, 3423-3424. <https://doi.org/10.1002/adma.200700934>
- [22] Xu W, Song J, Sun J, *et al.* (2011) Rapid Fabrication of Large-Area, Corrosion-Resistant Superhydrophobic Mg Alloy Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 4404-4414. <https://doi.org/10.1021/am2010527>
- [23] Peng, C., Chen, Z. and Tiwari, M.K. (2018) All-Organic Superhydrophobic Coatings with Mechanochemical Robustness and Liquid Impalement Resistance. *Nature Materials*, **17**, 355-360. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0044-2>
- [24] Pan, S., *et al.* (2018) Coatings Super-Repellent to Ultralow Surface Tension Liquids. *Nature Materials*, **17**, 1040-1047. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0178-2>
- [25] Washo, B.D. (1982) Highly Nonwetable Surfaces via Plasma Polymer Vapor Deposition. *Polymers in Electronics*, **47**, 69-72.
- [26] Morra, M., Occhiello, E. and Garbassi, F. (1989) Contact Angle Hysteresis in Oxygen Plasma Treated Poly(Tetrafluoroethylene). *Langmuir*, **5**, 872-876. <https://doi.org/10.1021/la00087a050>
- [27] Kuzminova, A., Shelemin, A., Kylián, O., *et al.* (2014) From Super-Hydrophilic to Super-Hydrophobic Surfaces Using Plasma Polymerization Combined with Gas Aggregation Source of Nanoparticles. *Vacuum*, **110**, 58-61. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.08.014>
- [28] Erbil, H.Y., Demirel, A.L., Avci, Y. and Mert, O. (2003) Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface. *Science*, **299**, 1377-1380. <https://doi.org/10.1126/science.1078365>
- [29] Lu, X.Y., Zhang, C.C. and Han, Y.C. (2004) Low-Density Polyethylene Superhydrophobic Surface by Control of Its

- Crystallization Behavior. *Macromolecular Rapid Communications*, **25**, 1606-1610.
<https://doi.org/10.1002/marc.200400256>
- [30] Choi, H.J., Choo, S., Shin, J.H., *et al.* (2013) Fabrication of Superhydrophobic and Oleophobic Surfaces with Overhang Structure by Reverse Nanoimprint Lithography. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 24354-24359.
<https://doi.org/10.1021/jp4070399>
- [31] Wang, J., Chen, X., Kang, Y., *et al.* (2010) Preparation of Superhydrophobic Poly(Methyl Methacrylate)-Silicon Dioxide Nanocomposite Films. *Applied Surface Science*, **257**, 1473-1477. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.075>
- [32] Zhu, M.F., Zuo, W.W., Yu, H., *et al.* (2006) Superhydrophobic Surface Directly Created by Electrospinning Based on Hydrophilic Material. *Journal of Materials Science*, **41**, 3793-3797. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5910-z>
- [33] Tavana, H., Amirfazli, A. and Neumann, A. (2006) Fabrication of Superhydrophobic Surfaces of N-Hexatriacontane. *Langmuir*, **22**, 5556-5559. <https://doi.org/10.1021/la0607757>
- [34] Veeramuneni, S., Drelich, J., Miller, J.D. and Yamauchi, G. (1997) Hydrophobicity of Ion-Plated PTFE Coatings. *Progress in Organic Coatings*, **31**, 265-270. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00085-4)
- [35] Yamashita, H., Nakao, H., Takeuchi, M., *et al.* (2003) Coating of TiO₂ Photocatalysts on Super-Hydrophobic Porous Teflon Membrane by an Ion Assisted Deposition Method and Their Self-Cleaning Performance. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, **206**, 898-901.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00895-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00895-4)
- [36] Taurino, R., Fabbri, E., Messori, M., *et al.* (2008) Facile Preparation of Superhydrophobic Coatings by Sol-Gel Processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **325**, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.007>
- [37] Lu, S.X., Chen, Y.L., Xu, W.G., *et al.* (2010) Controlled Growth of Superhydrophobic Films by Sol-Gel Method on Aluminum Substrate. *Applied Surface Science*, **256**, 6072-6075. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.122>
- [38] Feng, X., Feng, L., Jin, M., *et al.* (2004) Reversible Super-Hydrophobicity to Super-Hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 62-63.
<https://doi.org/10.1021/ja038636o>
- [39] Feng, X., Zhai, J. and Jiang, L. (2005) The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 5115-5118. <https://doi.org/10.1002/anie.200501337>
- [40] Zhu, W., Feng, X., Feng L., *et al.* (2006) UV-Manipulated Wettability between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity on a Transparent and Conductive SnO₂ Nanorod Film: Building Bio-Inspired Smart Nanochannels. *Chemical Communications*, **26**, 2753-2755. <https://doi.org/10.1039/b603634a>
- [41] Wang, B. and Guo, Z.G. (2013) Superhydrophobic Copper Mesh Films with Rapid Oil/Water Separation Properties by Electrochemical Deposition Inspired from Butterfly Wing. *Applied Physics Letters*, **103**, Article ID: 063704.
<https://doi.org/10.1063/1.4817922>
- [42] Zhang, L.B., Li, Y., Sun, J.Q., *et al.* (2008) Layer-by-Layer Fabrication of Broad-Band Superhydrophobic Antireflection Coatings in Near-Infrared Region. *Journal of Colloid and Interface Science*, **319**, 302-308.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.020>
- [43] Wang, J., *et al.* (2007) Fine Control of the Wettability Transition Temperature of Colloidal-Crystal Films: From Superhydrophilic to Superhydrophobic. *Advanced Functional Materials*, **17**, 219-225.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600101>
- [44] Yang, Y., Li, X., Zheng, X., *et al.* (2017) 3D-Printed Biomimetic Super-Hydrophobic Structure for Microdroplet Manipulation and Oil/Water Separation. *Advanced Materials*, **2017**, Article ID: 1704912.
<https://doi.org/10.1002/adma.201704912>
- [45] Li, S.H., Feng, L., Li, H.J., *et al.* (2003) Super-Hydrophobicity of Post-Like Aligned Carbon Nanotube Films. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **24**, 340-342.
- [46] Li, S., Li, H., Wang, X., *et al.* (2002) Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like Aligned Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 9274-9276. <https://doi.org/10.1021/jp0209401>
- [47] Wang, Y., Wang, W., Zhong, L., *et al.* (2010) Super-Hydrophobic Surface on Pure Magnesium Substrate by Wet Chemical Method. *Applied Surface Science*, **256**, 3837-3840. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.037>
- [48] Yang, S., Yin, K., Wu, J., *et al.* (2019) Ultrafast Nano-Structuring of Superwetting Ti Foam with Robust Antifouling and Stability towards Efficient Oil-in-Water Emulsion Separation. *Nanoscale*, **11**, 17607.
<https://doi.org/10.1039/C9NR04381K>
- [49] Li, X.P., Sun, Y.L., Xu, Y.Y. and Chao, Z.S. (2018) UV-Resistant and Thermally Stable Superhydrophobic CeO₂ Nanotubes with High Water Adhesion. *Small*, **14**, e1801040. <https://doi.org/10.1002/sml.201801040>
- [50] Yin, K., Du, H., Dong, X., Wang, C., Duan, J.-A. and He, J. (2017) A Simple Way to Achieve Bioinspired Hybrid Wettability Surface with Micro/Nanopatterns for Efficient Fog Collection. *Nanoscale*, **9**, 14620-14626.

<https://doi.org/10.1039/C7NR05683D>

- [51] Nakajima, A., Abe, K., Hashimoto, K., *et al.* (2000) Preparation of Hard Super-Hydrophobic Films with Visible Light Transmission. *Thin Solid Films*, **376**, 140-143. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01417-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01417-6)
- [52] Iimura, S., Nobutou, D., Manabe, K., *et al.* (2003) Mannich-Type Reactions in Water Using a Hydrophobic Polymer-Supported Sulfonic Acid Catalyst. *Chemical Communications*, **14**, 1644. <https://doi.org/10.1039/b304343f>
- [53] Fadeeva, E., Truong, V.K., Stiesch, M., *et al.* (2011) Bacterial Retention on Superhydrophobic Titanium Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser Ablation. *Langmuir*, **27**, 3012-3019. <https://doi.org/10.1021/la104607g>
- [54] Truong, V.K., Webb, H.K., Fadeeva, E., *et al.* (2012) Air-Directed Attachment of Coccolid Bacteria to the Surface of Superhydrophobic Lotus-Like Titanium. *Biofouling*, **28**, 539-550. <https://doi.org/10.1080/08927014.2012.694426>
- [55] Zhang, J. and Seeger, S. (2011) Polyester Materials with Superwetting Silicone Nanofilaments for Oil/Water Separation and Selective Oil Absorption. *Advanced Functional Materials*, **21**, 4699-4704. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101090>