

## 表面强化及功能化

## 超滑表面 ( LIS/SLIPS ) 的设计与制备研究进展

吴德权, 张达威, 刘贝, 李晓刚

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

**摘 要:** 仿生猪笼草结构的超滑表面 ( LIS/SLIPS ) 是一种通过将低表面能液体注入微纳孔而形成的固液复合结构, 其具有优异的疏液、不粘附、自修复等特性, 成为表界面领域的研究热点。综述了超滑表面制备过程中的经验、争议、误解与盲点, 并讨论了超滑表面可能产生的失效。通过对比超滑表面与超疏水涂层结构的差异, 分析了超滑涂层在滑动性、稳定性、自修复性等方面与超疏水的联系、区别以及超滑涂层表面四个相态间的作用关系, 总结出超滑涂层设计的基本物理模型。从超滑涂层制备工艺, 包括基底制备、基底修饰、润滑油选择、润滑油灌注等四个方面, 详细梳理了超滑表面制备要点及选材标准, 并讨论了超滑表面制备工艺存在的诸多争议。研究发现, 超滑表面多孔结构的粗糙度对于形成稳定界面至关重要, 有着其特殊的尺寸范围。为了追求疏液性能而选取表面能过低的润滑油不可取, 过低表面能反而会引起 cloak 效应, 最终导致油膜流失, 而如何将润滑油完全填充到多孔结构中也许多学者忽视, 并且不合理的设计制备以及服役环境也将造成超滑表面的失效。最后展望了未来超滑表面制备应朝着工艺简化、性能稳定长效、多功能化、智能化方向发展。

**关键词:** 超滑表面; 灌注; 超疏水; 制备工艺; cloak 效应; 失效

**中图分类号:** O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0090-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.013

## Research Progress for Design and Fabrication of LIS/SLIPS

WU De-quan, ZHANG Da-wei, LIU Bei, LI Xiao-gang

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** Inspired by structure of Nepenthes plants, a new designed solid-liquid surface called lubricant infused surface (LIS) or slippery liquid infused porous surface (SLIPS) has been invented by infusing lubricant with low surface energy into porous micro/nanosubstrate. The lubricant infused surface (LIS) or slippery liquid infused porous surface (SLIPS) is becoming a new research hotspot in surface interface field due to excellent properties like superhydrophobic, inadhesion, self-healing, etc. The achievement, controversy and blind spots in designing and fabricating LIS/SLIPS as well as its degradation process were reviewed and the failure possibly caused by LIS/SLIPS was also discussed. By comparing the differences between LIS/SLIPS and superhydrophobic in microstructure, the correlation and distinguish of properties in sliding, durability, self-healing, and transparency as well as the interaction relation among four phases on LIS/SLIPS coating surface were analyzed. Then, a basic

收稿日期: 2018-07-10; 修订日期: 2018-09-13

Received: 2018-07-10; Revised: 2018-09-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFE0203600); 国家自然科学基金 (51771029)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China (2016YFE0203600), National Natural Science Foundation of China (51771029)

作者简介: 吴德权 (1989—), 男, 博士, 主要研究方向为耐蚀新材料开发、新型涂层防护技术。

Biography: WU De-quan (1989—), Male, Ph. D., Research focuses: design and fabrication of advance coating technology for corrosion protection.

通讯作者: 张达威 (1984—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面防护技术, 耐蚀新材料开发。邮箱: dzhang@ustb.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Da-wei (1984—), Male, Ph. D., Professor, Research focuses: surface protection technology and development of corrosion resistance material. E-mail: dzhang@ustb.edu.cn

physical model was summarized to guide the design of LIS/SLIPS. The essential points in preparation process and material choice of LIS/SLIPS were analyzed from four parts, substrate preparation, modification, selection of lubricant, and lubricant impregnation. The problems in the fabrication process of LIS/SLIPS were also discussed. The roughness of porous substrate on LIS/SLIPS was important to the formation of stable interface and had the special value range. It was unwise to select lubricant with lower surface energy for hydrophobic performance, because lower surface energy could lead to the cloaking phenomenon and final deterioration. Besides, the complete impregnation of lubricant in porous substrate was usually ignored by researchers. Unreasonable design and serve environment could also lead to failure of LIS/SLIPS. LIS/SLIPS is expected to develop to simple process, stable property, multifunction, and smarting in the future.

**KEY WORDS:** lubricant infused porous surface; liquid impregnated surface; superhydrophobic; preparation process; cloak effect; failure

制备具有特殊浸润功能的表面,是表面界面领域的研究热点<sup>[1]</sup>。自“荷叶效应”发现以来,超疏水表面因其优异的疏液性能得到持续关注与发展。但是,超疏水表面存在诸多未能克服的问题<sup>[1-2]</sup>: 1) 通过粗糙结构构造的气膜处于 Cassie 不稳定状态,在外界冲击、高压高湿或长时间服役等条件下,封存的气膜易溶解<sup>[3]</sup>(如图 1a 所示); 2) 精细的凸起结构机械强度差,难以抵抗物理损伤<sup>[4-6]</sup>; 3) 环境中的有机污染物、冰核、尘垢、蛋白质和微生物等能粘附到超疏水

表面,甚至堆积至凹陷处,使其比平整表面更难以清除<sup>[7-8]</sup>。自然界中具有特殊浸润效应的物种多种多样,其中,猪笼草具有一种独特的疏水效应,其袋状叶片内壁呈多孔结构,能分泌一层蜡状黏液物质(如图 1b 所示),使受到吸引的昆虫落在捕虫笼边缘时无法附着而掉进笼内,被笼中的消化液吞噬<sup>[9]</sup>。与荷叶不同,猪笼草并不是利用其内壁的粗糙微观结构来抵御侵蚀液的侵蚀,而是利用这种结构牢牢地锁住液体,进而形成连续的液态表面<sup>[10]</sup>。



图 1 超疏水表面与超滑表面对比

Fig.1 Comparison of superhydrophobic surface and LIS/SLIPS surface: a) surface of lotus leaf and diagram of superhydrophobic structure; b) surface of pitcher and diagram of LIS/SLIPS structure

受此启发,2011 年哈佛大学 Aizenberg 课题组<sup>[1]</sup>利用猪笼草叶光滑表面捕食昆虫的原理,第一次提出了液体灌注多孔表面 (lubricant infused Surface, LIS) 或易滑液体灌注多孔表面 (Slippery liquid infused porous surfaces, SLIPS) 的概念。其本质在于,通过低表面能的液体灌注多孔结构,将多孔固体中的气膜替换为液膜,形成更为稳定的“固/液复合膜层”,克服了超疏水结构“固/气”表面存在的稳定性差等问题。因灌注于多孔结构中的润滑液的低表面能特性,使环境液体在该“固/液复合膜层”表面具有较大接触角及较小滑动角,难以对表面附着或入侵,因此该表面也称为“超滑表面”。本文所述的“超滑表面”区别于摩擦学中的“固/固超滑”或“结构超滑”等,特指液体于多孔固体填充 (LIS/SLIPS) 形成的“固/液复合界面”。超滑表面 (LIS/SLIPS) 表现出独特优异的表面疏液、自修复、自清洁、防附着等功能,自

开发以来迅速成为研究热点,并在防腐蚀<sup>[11]</sup>、防冰防雾<sup>[12]</sup>、抗菌防污<sup>[13]</sup>、微流操控<sup>[14]</sup>、油水分离<sup>[15]</sup>等领域表现出广阔的应用前景。

超滑表面吸引着众多科研人员参与研究,制备方法也层出不穷。然而,如何制备出性能稳定的超滑表面依然存在很大挑战。许多制备方法仅仅是将超疏水表面简单注入润滑液,这样得到的超滑表面虽然可能会获得短暂的疏水效果,但并不能得到可实用的超滑表面。许多关于制备的基础问题,如基底粗糙度最佳范围,适用的润滑油有哪些,如何评价超滑表面可靠性等都没有明确提出。David Smith<sup>[16]</sup>发现将足量的油浇注到纹理基底,即可制备得到超滑涂层,但是表层油很容易流走。Reeta Pant<sup>[17]</sup>认为超滑涂层基底应该为纳米级粗糙度;但是 Caitlin Howell<sup>[18]</sup>认为润滑油在光滑表面与粗糙表面失效程度为一个数量级。全氟聚醚、硅油因为优异性能得到广泛应用,但是

Soumyadip<sup>[19]</sup>认为这两种油会发生 cloak 效应而失效。超滑表面的设计与制备标准未见明确报道,因此,目前对超滑表面的研究尚处于积极探索阶段,亟需梳理已有的科研成果并总结超滑涂层的制备经验。另一方面,制备的精细、性能稳定的超滑涂层在服役过程中(尤其是长效服役过程中),受到环境因素影响,也会发生失效。Soumyadip<sup>[19]</sup>认为虽然润滑油具有化学惰性,但是分子扩散始终都在进行,长时间和环境介质接触,润滑油终将失效。高温、水流冲击、结冰-解冻循环条件下的超滑表面失效也需得到解决。因此,如何制备环境适应性强,服役可靠性高的超滑表面,亟需科研人员努力攻克。

本文梳理了近年来关于超滑表面的文章,深入对比分析了超滑表面与超疏水表面的差异,归纳总结了设计超滑表面的基本准则,详细分析了制备超滑表面各工艺环节中存在的争议与问题,为科研人员选材、研制超滑表面提供方法,并希望能推动超滑涂层在实际工程应用中发挥更大价值。

## 1 超滑表面性能特点

超滑表面与超疏水涂层都具有疏液、自清洁功

能,然而超滑表面具有独特的易滑液、自修复、稳定性好等性能特点。二者的本质区别在于:超滑表面通过低表面能液体灌注多孔粗糙结构,替换了凸起结构中的气体,从而得到均质连续稳定的固-液膜层,如图1所示。对超滑表面而言,与液滴直接接触的是液相的润滑油,而非基底,因此超滑表面的许多性能取决于表层覆盖的润滑油的物理与化学特性;对于超疏水表面而言,粗糙基底与外界液体直接接触,基底的形貌结构、粗糙度会影响与液体的接触,同时基底的结构改变会影响气膜的形态,进一步改变液体在表面的状态。

超滑表面(LIS/SLIPS)同超疏水结构相比,具有表面液滴滑动阻力小,外界生物、污垢不易附着,机械稳定性好,自修复自调节等优异功能特性。笔者通过梳理超滑表面与超疏水表面各性能参数差异,分析了超滑表面具有独特性能原因如下:

1) 滑动阻力小<sup>[20]</sup>。超滑表面依托润滑油的低黏度与低表面能,可以达到近分子级光滑,且表面运动摩擦阻力小<sup>[21]</sup>。同超疏水相比,超滑表面在静态接触角上并不一定有优势,但是在动态接触角的滞后角与滚动角<sup>[1]</sup>上,具有显著特点,如图2a所示。研究表

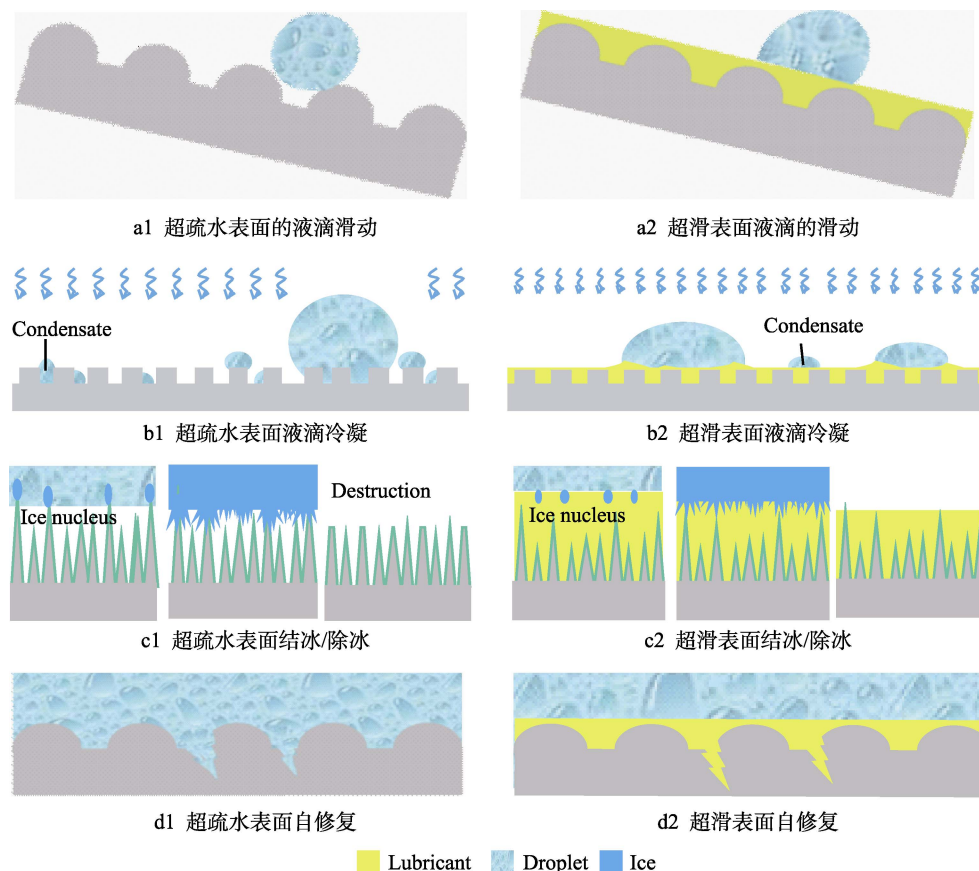


图2 超疏水表面与超滑表面性能对比

Fig.2 Comparison of superhydrophobic surface and LIS/SLIPS surface: a1) droplet sliding on superhydrophobic surface; a2) droplet sliding on LIS/SLIPS surface; b1) droplet condensation on superhydrophobic surface; b2) droplet condensation on LIS/SLIPS surface; c1) icing/deicing on superhydrophobic surface; c2) icing/deicing on LIS/SLIPS surface; d1) self-repairing of superhydrophobic surface; d2) self-repairing of LIS/SLIPS surface

明, 液滴在超滑表面滑动的临界尺寸是  $20\text{ }\mu\text{m}$ <sup>[19,22]</sup>, 滑动角可低至  $2.5^\circ$ <sup>[1]</sup>; 而液滴在超疏水表面滑动的临界尺寸是几个毫米<sup>[23]</sup>。

2) 不易附着。超滑表面润滑液包覆基材, 隔绝了粗糙基底与外界接触, 形成了光滑的表面膜层。超滑表面难以提供形核点或吸附点, 这有效减少了液滴冷凝 (图 2b)<sup>[22]</sup>、冰晶形核 (图 2c)<sup>[24-28]</sup>、沉积结垢<sup>[29]</sup>、生物膜附着<sup>[30]</sup>。即使 LIS/SLIPS 表面发生形核或附着, 由于润滑油的流动性, 附着的微生物、大分子、冰晶、液滴、积垢等, 在很小的剪切力作用下就能移除<sup>[31-40]</sup>。Aizenberg 课题组发现用全氟润滑油作为润滑层, 在  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  下, 冰的附着力下降了两个数量级<sup>[41]</sup>。

3) 耐压性强。超疏水表面能承受的水压为  $7.09 \times 10^5\text{ Pa}$ , 而 TakSing Wong 等<sup>[1]</sup>研究证明, 超滑表面耐压力可达  $\sim 6.79 \times 10^7\text{ Pa}$ , 这种耐压性随着液滴的表面张力下降而急速降低, 耐压性降低导致表面稳定性也降低。Sriharitha Rowthu<sup>[42]</sup>则通过将润滑油灌注入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中, 制备得到一种可以承受  $350\text{ MPa}$  摩擦压力的超滑表面。

4) 快速修复功能。当基材受到撞击或磨损时, 润滑液释放并迅速填充遮盖“伤口”<sup>[43]</sup>, 如图 2d 所示。研究表明, 润滑液可以在  $150\text{ ms}$  内实现修复, 经历多次损伤后的“伤口”依旧能够自动愈合<sup>[44-45]</sup>。

5) 可调节的透光性能。制备的微纳米级结构尺寸大小在衍射极限以下, 选择折射率、透光率不同的润滑液能调节光线穿透或反射程度。

6) 润滑减摩特性。润滑油的注入改变了表面干摩擦的状态, 在摩擦物体与磨粒间形成润滑膜, 避免摩擦副的直接接触, 起到很好的减摩作用<sup>[46]</sup>。而多孔基底作为润滑油的良好贮存容器, 在磨损处能迅速释放润滑油快速修复。

## 2 超滑表面设计原理

许多学者认为超滑表面结构简单, 和超疏水表面相比, 仅多一种润滑油层。诸多报道显示, 制备超滑表面仅通过在超疏水结构的粗糙基底上灌注足量的润滑油, 就能得到光滑的膜层, 然而这种超滑表面的实际使用性能并不稳定<sup>[16]</sup>。许多报告中并没有对超滑表面的设计原则进行深入讨论。随着研究的深入, 一些科学家发现 LIS/SLIPS 的界面并不简单。LIS/SLIPS 界面是一个固体表面、油相表面、侵蚀液相表面、气相环境四个表面发生物理、化学作用的复杂交界处, 且固体表面的粗糙多孔结构和侵蚀液体的流动性又进一步增加了问题的难度。笔者认为如何设计性能稳定的超滑表面, 需要充分理解固相基底、低表面能液体、外界液体、外界气体四个相态之间的相互作用。

哈佛大学 Aizctiberg 课题组首先提出了构建超滑

表面需要遵循的三个基本原则<sup>[1]</sup>: 1) 润滑液能润湿并渗入基底; 2) 润滑液与基底稳定结合, 不被环境液体取代; 3) 润滑液不与其环境液体互溶。该原则基本概括了制备超滑表面的必要条件。针对第三条原则, Sett 等人<sup>[19]</sup>通过尝试研究各种的润滑油 (包括硅油、矿物油、全氟聚醚油、离子液体 (BMIm) 等) 与各类外界液体 (如水、乙二醇、乙醇、异丙醇、戊烷、甲苯等) 的相互作用, 详细讨论油层与外界液体的互溶问题。互溶过程一旦发生, 润滑油将被外界液体置换。Preston<sup>[47]</sup>、Sushant Anand<sup>[22]</sup>等重点针对第一、二条原理, 分析了不同表面能润滑油灌充多孔基底的特点, 在总结失败的设计案例中发现, 油层和外界液体相互作用会发生 5 种失效情况 (如图 3 所示): 1) 油层表面能过低, 包裹的外界液体发生 cloak 现象, 导致油逐渐损耗; 2) 润滑油表面能较高, 外界液体在油层表面铺展, 不能凝聚成小液滴滑走, 而是覆盖在涂层表面; 3) 油层不能确保完全浸润粗糙的基材表面, 部分基材未能填充; 4) 外界液体对粗糙表面的亲和力更好, 能替换部分油层; 5) 油层与外界液体会发生互溶。简而言之, LIS/SLIPS 设计必须满足以下 5 个公式。

油层不会包裹 cloak 外界液滴:

$$S_{\text{ol(v)}} = \gamma_{\text{lv}} - \gamma_{\text{ol}} - \gamma_{\text{ov}} < 0 \quad (1)$$

外界液体不能在油层表面完全铺展:

$$S_{\text{lo(v)}} = \gamma_{\text{ov}} - \gamma_{\text{lo}} - \gamma_{\text{lv}} < 0 \quad (2)$$

油层能完全浸润基材:

$$S_{\text{os(v)}} = \gamma_{\text{sv}} - \gamma_{\text{os}} - \gamma_{\text{ov}} > -\gamma_{\text{ov}}R \quad (3)$$

在外界液体环境中油依然能在基材铺展:

$$S_{\text{os(l)}} = \gamma_{\text{sl}} - \gamma_{\text{os}} - \gamma_{\text{ol}} > -\gamma_{\text{ol}}R \quad (4)$$

油层和外界液体不互溶:

$$\gamma_{\text{ol}} > 0 \quad (5)$$

式中  $S_{\text{xy(z)}}$  代表铺展系数,  $\gamma_{\text{xy(z)}}$  代表表面张力; x, y, z 指代界面处的不同相态, 分别用 s、o、v、l 作为下标, 分别表示固态基底 (solid)、润滑油 (oil)、气体环境 (vapor)、外界液体 (liquid); R 表示粗糙指数。

这五个条件得到了研究人员广泛赞同, 并且很多学者也有类似的发现。Smith<sup>[48]</sup>等进一步罗列了粗糙固体基材、润滑油、外界液体、空气环境等四个相态所能组合的共计 12 种表面, 并给出各状态下的判别形式, 如图 4 所示。用本征接触角、表观接触角或者铺展系数, 都能表达 LIS/SLIPS 表面设计的制约条件。Smith 列举的 12 种形式是构造超滑表面的所有情况, 合格的超滑表面是图中方框所选中的条件。其结论基本与 Preston 提出的五个条件一致。由此可知, 设计稳定疏液的超滑表面, 条件比较苛刻, 不符合要求的粗糙结构或不合适的润滑油, 将无法满足上述公式约束, 从而使其稳定性或防护效果丧失, 导致润滑油流失或基底被外界液体侵蚀。



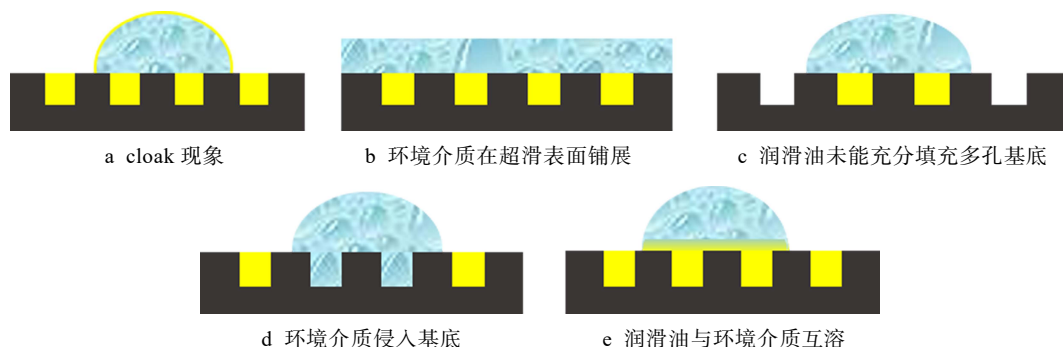


图3 超滑表面失效的5种形式

Fig.3 Five failure types of LIS/SLIPS surface: a) cloak phenomenon; b) external media spread on LIS/SLIPS surface; c) partial infusion of lubricant into porous substrate; d) penetration of external liquid into substrate; e) miscibility of lubricant and external liquid

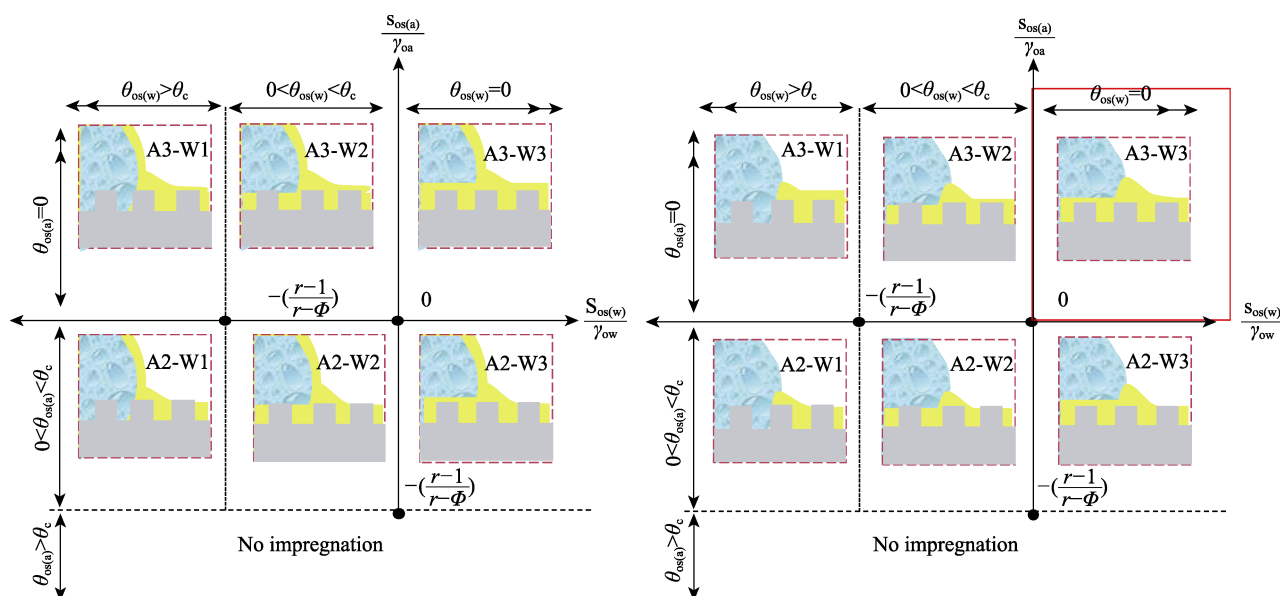


图4 LIS/SLIPS 表面12种构造形式

Fig.4 Twelve types of structures on LIS/SLIPS surface

### 3 超滑表面制备工艺

超滑表面主要由三部分构成：粗糙的微纳结构基底、基底层修饰物、填充的润滑油。基底作为润滑油的容器，承载并锁住润滑油，防止润滑油流失的同时，不影响油的流动。基底由氟化物、硅烷等低表面能物质修饰，强化润滑油附着性及表面疏液能力。润滑油浸润基底形成稳定油膜，赋予超滑表面各项独特优异的性能。

#### 3.1 润滑油选择

超滑表面上与外界介质接触的是液相的润滑油，而非固相的基底。因此决定超滑表面各种性能的关键是润滑油的物理化学特性。构建超滑表面的液相组分的润滑油种类繁多，在已发表的文献中，全氟聚醚<sup>[1]</sup>、矿物油<sup>[49]</sup>、硅油<sup>[50]</sup>、离子液体<sup>[51]</sup>等都曾作为备选材料。然而，笔者调研发现，许多广泛应用的油并不适

用于 LIS/SLIPS 制备。大量文献调研表明，选择用于超滑表面的润滑油需要考虑以下性能特点：1) 不互溶性，提高超滑表面油膜在环境液体中的稳定性。2) 低表面能，赋予超滑表面疏液、防附着能力。3) 低黏度流动性，减小油膜表面的滑动阻力，增强对受损部位的动态修复。4) 润滑性，增强涂层抗磨损及自修复能力。5) 难挥发性，增强涂层耐久性。6) 透明性，对于光学应用背景（如窗玻璃、镜头），需要润滑油不影响材料表面的光学特性。

互溶性决定润滑油的应用环境。Sett Soumyadip<sup>[19]</sup>研究了氟醚、硅油、矿物油、离子液体对各种侵蚀液体（如水、乙醇、己烷、甲苯、乙二醇）的互溶性。研究表明，全氟聚醚油的化学惰性最好，除了分子结构相似的全氟己烷，基本不与外界液体反应，如图5所示。矿物油也表现出较好的化学惰性，但是和烷烃及甲苯互溶。不同于非极性的氟化油、硅油、矿物油，离子液体除了与水和非极性的戊烷、己烷、全氟己烷不互溶，与醇类、乙二醇、甲苯都互溶<sup>[52]</sup>。

而硅油的化学惰性最差，除了水与全氟己烷，几乎与其他液体都发生互溶。然而，即便是惰性的润滑油，在环境液体长期浸泡过程中，也会由于不可避免的分子扩散而发生溶解失效<sup>[53]</sup>。Caitlin Howell<sup>[18]</sup>经研究

计算发现，广泛应用的全氟聚醚润滑油 krytox 在静态浸泡条件下，16 h 的溶解量为 $(52 \pm 46) \text{ ng/cm}^2$ 。因此，看似稳定的超滑膜层，也不能忽视润滑油缓慢进行的扩散。

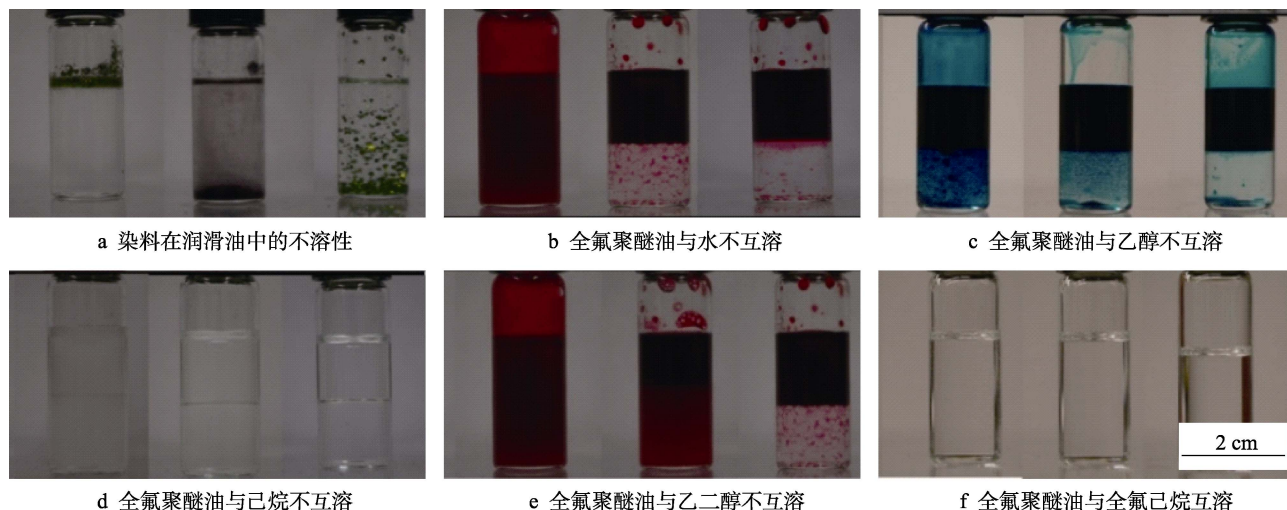


图 5 互溶性研究

Fig.5 Research of intersolubility: a) insolubility of dyes in lubricating oils; b) insolubility of perfluoropolyether oil and water; c) insolubility of perfluoropolyether oil with ethanol; d) insolubility of perfluoropolyether oil and hexane; e) insolubility of perfluoropolyether oil and ethylene glycol; f) intersolubility between perfluoropolyether oil and perfluorohexane

低表面能几乎是实现表面疏液的必要条件。文献[19,47]综述了常见润滑油的表面能：全氟聚醚 krytox 为 17~19 N/m，矿物油为~28 N/m，硅油为 20~22 N/m，离子液体为~34 N/m。为了获得优异的疏液性能，科研工作者通常选择表面能尽可能低的油，因此全氟聚醚得到科研人员的青睐。然而，表面能过低的润滑油却不利于涂层稳定性。当外界液体接触润滑油层，形成润滑油层-外界液体-环境气体三相界面时，铺展系数计算表明（式 6），外界液体表面能较高时，如水的  $\gamma_{lv}$  为 72.7 mN/m，润滑油过低的表面能可能导致  $S_{ol(v)} > 0$ ，即润滑油（cloak）包覆在水滴表面<sup>[22,47]</sup>，造成外界液滴无法滚落，润滑油流失等后果。

$$S_{ol(v)} = \gamma_{lv} - \gamma_{ol} - \gamma_{ov} \quad (6)$$

Soumyadip Sett 等<sup>[19]</sup>研究表明，应用广泛的全氟聚醚油与硅油同水滴接触会发生 cloak 现象，而矿物油与离子液体不会与水发生 cloak 现象（如图 6 所示）。Konrad Rykaczewski<sup>[54]</sup>通过冷冻电镜原位观察到 cloak 现象，即薄油膜包覆在液滴表面。cloak 现象将导致润滑油被外界运动液滴裹挟而流失，最终润滑油耗尽，暴露出粗糙的基底<sup>[55]</sup>。另一方面，液滴受到油层包裹后，运动速度也将会减慢，不能及时滑走，引发表面功能失效与基底侵蚀。例如，这类超滑表面用作冷凝器表面，细小的液滴受到油膜包裹，不能有效合并，随大液滴滑走，从而发展为水膜覆盖在冷凝器表面，使超滑表面丧失疏液能力，影响冷凝器的传热效果<sup>[22]</sup>。Konrad<sup>[56]</sup>对比了各种液体在全氟聚醚 Krytox 润滑油浸润超滑表面的凝聚现象。结果表明，

异丙醇和乙醇在表面容易形成液膜层，而并非凝聚为液滴。这是因为这些液体有着较高的气液表面张力，和润滑油发生相互作用，渗透油膜，钉扎在纹理表面。研究表明，选择润滑油要考虑其与工作液体的作用关系。选择润滑油表面能过低，并不完全有利于超滑涂层性能。值得注意的误区是，因表面能低而受到广泛应用的全氟聚醚等润滑油，在水环境中易形成 cloak 现象，并不一定是制备超滑表面的最优选择。

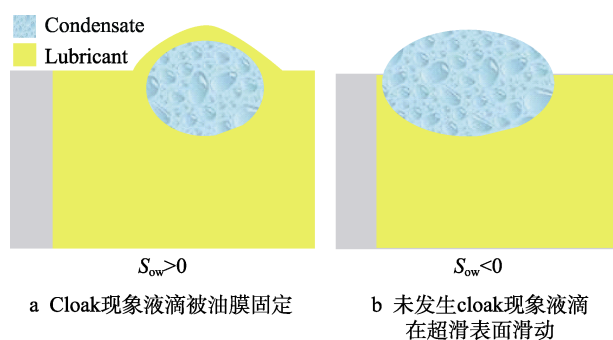


图 6 Cloak 现象对超滑表面液滴凝聚的影响  
Fig.6 Effect of cloak phenomenon on droplet condensation on LIS/SLIPS surface: a) condensated droplets by oil film after cloak occurred; b) droplets sliding on the LIS/SLIPS surface without cloaking

润滑油的黏度影响环境介质在超滑表面油膜上的运动。当外界液滴冲击 SLISP/LIS 表面时，低黏度润滑油与外界液滴的界面剪切力小，有助于液滴滑移<sup>[57]</sup>。然而，过低的黏度可能会影响 LIS/SLIPS 的稳定性，使油膜受到剪切力而发生流失。J. David<sup>[48]</sup>研



究了液滴在 LIS/SLIPS 表面的运动。发现低黏度液滴, 比如水滴, 其浸油表面的运动形态为滚动, 而不是滑动, 且滚动速度和润滑油黏度有关, 并建立了液滴移动速度、基底纹理尺寸、倾斜角度之间的函数关系。Daniel<sup>[58]</sup>认为, 离子液体黏度 (28 cp, 25 °C) 远远低于全氟聚醚室温黏度 (800 cp, 25 °C), 液滴在其表面滑动的速度更大, 滑动角更小。Han Yeong<sup>[59]</sup>在刻蚀的模板上压印 PDMS 形成粗糙表面, 将不同黏度的硅油 (100、500、1000 cp) 以不同量 (2%、8%、15%) 填充 PDMS, 制备了不同参数的超滑表面。结果表明, 低黏度、低填充量的硅油, 能防止冰核聚集, 具有长效且更优异的防冰性能。然而 Weisensee 研究表明<sup>[49]</sup>, 低黏度润滑油 krytox (12 cst) 降解速度远远大于高黏度油层 (140 cst)。另一方面, Caitlin<sup>[18]</sup>通过气相色谱定量计算流失油量, 研究了超滑表面在流体环境中的失效过程。结果表明, 油的不同类型、流速等因素虽然对润滑油流失有影响, 却并没有量级上的本质差异。他认为值得注意的是, 不同的环境介质流动模式, 如气体-水-润滑油界面裹挟油, 会造成表面迅速失效及连续油膜的破坏; 而完全浸没在水中的水-润滑油界面反而流失较少。因此, 润滑油黏度更多影响液滴在超滑表面的运动、附着状态, 同时, 其对油膜抵抗环境冲击也有一定程度的影响。过低的黏度会降低油膜的稳定性。

一般而言, 润滑油的性能稳定, 蒸气压较低 (全氟聚醚 krytox 为  $10^{-8}$  Pa, 矿物油为  $10^{-2}$  Pa, 硅油为  $10^{-1}$  Pa), 能长效贮存。然而, 大部分润滑油的本质为碳化合物, 碳碳键、碳氢键等键能较低, 实际服役过程中的高温、紫外辐射等易造成润滑油降解。Zhang<sup>[60]</sup>研究了浸润 krytox 油的超滑表面。结果显示,

在 65~75 °C 环境下, 润滑油逐渐蒸发, 超滑表面功能丧失, 逐渐转变为超疏水表面, 导致表面接触角反而不断上升。离子液体比全氟聚醚具有更好的稳定性, 在 250 °C、强紫外照射、高真空等恶劣环境下, 离子液体依然保持稳定的疏液性能。

综上, 笔者认为润滑油的选择需要综合考虑互溶性、表面能、黏度、挥发性等因素参量, 结合实际服役环境, 选择合适的润滑油。不能为了追求某一性能, 而过于选择某一指标的润滑油。过低的表面能、黏度都不利于稳定超滑表面形成。

### 3.2 基底制备

基底通过纹理、多孔、沟壑、点阵等形式构造微纳结构, 增大与润滑的接触面积, 提供了锁住润滑油的毛细力<sup>[61]</sup>。目前报道的超滑表面微纳粗糙结构的基底制备方法非常多, 如刻蚀法、溶胶凝胶法等, 如图 7 所示。其中, 刻蚀法、沉积法工艺复杂, 不适用于大规模制备。有机物聚合与溶胶凝胶法可在不同基材上构建<sup>[70-73]</sup>, 制备工艺简单, 不受涂覆方法、基材等方面的限制, 但是对施工温度与表面修饰有要求。喷涂法涂层与基底的粘附力往往不足。除此之外, 其他制备工艺, 如 3D 打印<sup>[31]</sup>、水热法<sup>[64]</sup>、蒸汽诱导相分离<sup>[74-75]</sup>、聚合物结晶<sup>[76]</sup>、嵌段共聚物的胶束化<sup>[77]</sup>、胶体平板印刷<sup>[78]</sup>以及纳米合成<sup>[79]</sup>等, 同样可以被借鉴用来构造微纳结构。

粗糙基底制备方法多种多样, 上述列举的方法不仅适用于超滑表面, 似乎也同样可以用来制备超疏水基底。因此, 究竟什么是超滑涂层的基底制备特点, 何种类型的基底有效, 粗糙度范围是多少, 成为科研人员探索的难题。Reeta Pant<sup>[17]</sup>研究了不同刻蚀程度

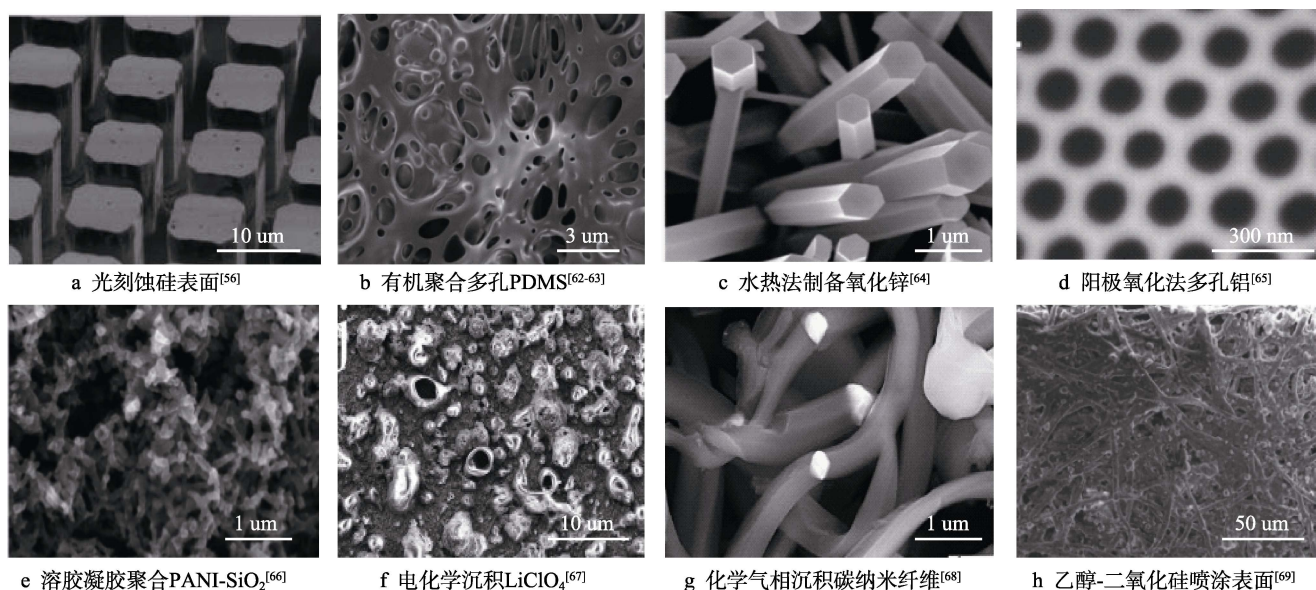


图 7 粗糙多孔结构的基底形貌

Fig.7 Substrate morphology of rough porous structure: a) photoetched silicon surface<sup>[62]</sup>; b) organic polymeric porous PDMS<sup>[63]</sup>; c) hydrothermal ZnO<sup>[64]</sup>; d) porous anodic aluminum oxidation<sup>[65]</sup>; e) polyaniline-silicon dioxide by sol-gel method<sup>[66]</sup>; f) electrodeposited LiClO<sub>4</sub><sup>[67]</sup>; g) carbon nano-fiber by CVD<sup>[68]</sup>; h) surface sprayed with ethanol-silicon dioxide<sup>[69]</sup>

的硅表面粗糙度（光滑、24.5、57.9、139.6、2900 nm）对超滑表面稳定性的影响，发现粗糙度为 24.5 nm 时，SLIPS 涂层稳定性最好，而过于平坦的表面或者粗糙度过大的表面，润滑油都容易流失。Enshuang Zhang<sup>[80]</sup>通过控制退火温度以及电沉积氧化镍表面不同的形态，得到三种不同表面——多孔表面、凸起表面、微粗糙表面，其粗糙度分别为 21、15、6  $\mu\text{m}$ 。油滴对粗糙表面的吸附力从 1  $\mu\text{N}$  过渡到 60  $\mu\text{N}$ 。前

两种结构表面无法锁住油，反而被水侵蚀，只有微粗糙的表面可以附着油。与此类似，Philseok Kim<sup>[70]</sup>研究了粗糙结构的突触长度、分级结构对超滑表面稳定性的影响。针对油的损失量、接触角、滑动角，对比光滑、微米、纳米、分级四种表面（图 8 所示）的区别发现，纳米级的粗糙表面能最大程度地抵抗流体的剪切力，而对于仿生荷叶的超疏水表面，则是分级结构的粗糙表面能提供最大的接触角。

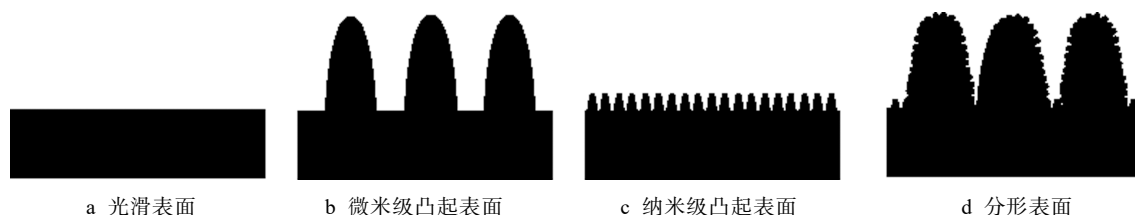


图 8 四种类型界面制备超滑表面的稳定性比较

Fig.8 Stability comparison of LIS/SLIPS surfaces prepared by four types of interfaces:  
a) smooth surface; b) micron scale rough surface; c) nano scale rough surface; d) fractal surface

Kim aizenberg 等<sup>[70]</sup>研究发现水流冲刷条件下，润滑油的量并不是影响超滑表面性能的重要因素，而是表面粗糙度。通过定性分析微米结构、纳米结构以及微纳复合结构的基底 SLIPS 的水流剪切力实验，得出了纳米结构在对抗剪切力时更有优势，而其他结构很容易造成润滑油的流失。然而 Caitlin Howell<sup>[18]</sup>对比了溶胶凝胶法在 PMMA 表面制备纳米级粗糙基底以及 PMMA 的光滑基底表面灌注 krytox 得到的两种超滑表面，通过气相色谱研究涂层在动态流体下的失效过程，认为粗糙基底与光滑基底的失效过程并没有本质区别，润滑油流失量级为  $\text{ng}/\text{cm}^2$ 。

因此，笔者认为，制备超滑表面所需要的基底与超疏水结构的基底可能存在差异。对于超滑表面，纳米级的粗糙度可能更有利于构建稳定油膜。纳米级的空隙一方面提供毛细力锁住润滑油，同时不会因为粗糙度过大而影响液滴在表面的运动。相对于微米级粗糙度的大孔隙，纳米级粗糙结构形成了更密集的突触点，能更加有效地承载环境介质冲击，增强稳定性。

### 3.3 基底修饰

固体基材的微纳结构中存贮的气体可能会给完全填充带来阻力，而且也很难测定微纳结构中的表面能是否有助于润滑油的填充<sup>[81]</sup>。因此，通过特殊低表面能基团预处理，有助于润滑油在微纳结构中的铺展与贮存<sup>[82]</sup>；同时，低表面能物质修饰能增强表面疏液性能。

常见的修饰物，如硅烷偶联剂，可通过硅-羟基连接无机基材和通过氨基等连接有机物，增强基底的锁油能力；氟化物，如氟硅烷、氟碳材料（ $\text{C}_2\text{F}_8$ ）等，能降低基底表面能，同时氟化官能团与氟化润滑油有较好的相容性，可与润滑油反应生成前驱物或互溶小分子（如硅油），帮助 PDMS 等有机硅树脂填充。

Liu<sup>[83]</sup>将硅片刻蚀为宽度 10  $\mu\text{m}$ 、间距 5  $\mu\text{m}$  的纹理结构，研究了经不同官能团（如羟基、甲基、氨基、酯、长链氟化物）表面修饰后，离子液体 $[\text{HOEMIm}][\text{BF}_4]$ 对硅基材的浸润。结果发现，长链氟化物修饰后的表面吸附力最低，静态接触角最大。Caitlin Howell<sup>[18]</sup>通过溶胶凝胶法制备了一层以 PMMA 为基底的粗糙表面，对比氟化处理与无任何处理表面的差异发现，灌注 krytox 润滑油并将多余的润滑油排出后，粗糙结构有（ $0.05 \pm 0.01$ ）g 的残余润滑油，而没有经过氟化处理的表面只有 0.003 g，几乎没有残余润滑油。结果表明，氟化处理增加了润滑油对表面的附着。

### 3.4 润滑油注入工艺

润滑油的注入是实现基底与表层润滑油结合的关键工艺。但如何将液态润滑油注入微米/纳米级的多孔或纹理结构的基底中，是一项非常大的挑战。大多数报道采用了浸泡灌注法制备 LIS/SLIPS，即将粗糙基底浸没在润滑油中，灌注驱动力为基底微纳结构的毛细力及润滑油的表面张力。然而基底是否被完全填充，被许多研究者忽视。Lee 等认为<sup>[65]</sup>浸泡法不能保证孔隙的完全填充，尤其对于狭长的孔洞，内部贮存的空气难以短时间被油置换，且残留的气泡难以去除，如图 9 所示。Junghoon Lee<sup>[65]</sup>等开发出溶液交换法，先通过小分子乙醇填充孔洞，再通过一种润滑油的溶剂 Vertrel XF 作为中间物，置换出乙醇，最后通过全氟聚醚油置换出 Vertrel XF。该方法填充速度快、填充完全，可作为制备 slips 的新方法。

笔者认为，其他领域的相关方法也值得借鉴，如真空灌注、压力注入等方法，通过在孔道内外形成压力差，驱使液体流动填充孔道。Martin J<sup>[84]</sup>采用真空法，在封闭容器中将孔径 70 nm 孔中的气体抽出，再灌注 PVA 溶液，通孔填充深度达 150  $\mu\text{m}$ ，盲孔填充



深度为 2  $\mu\text{m}$ 。Jie Kong<sup>[85]</sup>采用压力注入法,对多孔基底施加 2 Hz 震动的同时,通入 0.6 MPa 的热空气,将聚合物强制压入孔洞中。对于较浅的孔洞及高黏度润滑油,加热法也可以实现填充。S Grimm<sup>[86]</sup>通过加热法将 PDVF 填充入孔径为 1.5  $\mu\text{m}$  的孔洞中。基底孔洞中的空气因加热膨胀逸出,同时高温降低了填充液体的黏度,增强了润湿性能。

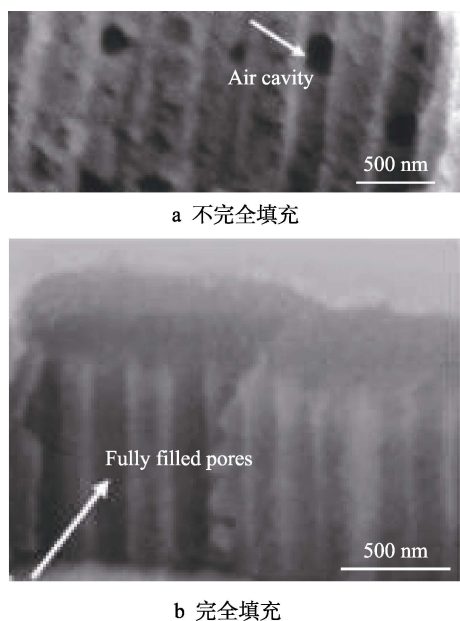


图9 多孔结构灌注后截面形貌图

Fig.9 Morphology image of cross section of porous structure: a) partial impregnation; b) full impregnation

## 4 总结与展望

超滑表面因其独特的功能成为研究热点。然而如何制备性能稳定优异的超滑表面,仍然存在很多误区、争议与盲点。简单地引用超疏水结构的粗糙基底,并在其上灌注足量的润滑油,并不能制备具有稳定防护功能的超滑表面。设计制备性能稳定持久的超滑表面需要深入理解其界面涉及的四个相态——固体基体、液相油膜、液相环境介质、气相环境之间的物理、化学作用。本文通过文献调研,总结出设计超滑表面须满足的 5 个必要条件。在制备过程中,基底粗糙度与润滑油的选择是重点,不同的研究结果也存在较大差异。超疏水的粗糙基底的制备方法并不一定适用于超滑涂层。研究表明,超滑表面的粗糙度最优为纳米级粗糙,可以提供锁住润滑油的毛细力,同时不影响液滴滑动。为了实现超滑表面的疏液性能,一味追求低表面能也不可取。润滑油过少的表面容易发生 cloak 效应,滑动的液滴将裹挟油膜流失。而看似化学惰性的润滑油,却依然向介质环境缓慢进行着分子扩散。因此,如何解决超滑表面长效服役是非常重大的挑战。此外,润滑油的黏度选择必须合适,过于追

求优异的滑动性能而选择低黏度的润滑油,容易受到外界流体剪切力的影响而使油膜丧失。即使严格按照设计准则,超滑表面在恶劣环境中(如高温、紫外照射、冰冻-解冻循环等),依然会发生油层降解、功能失效。

目前而言,超滑表面制备存在工艺复杂,长效服役可靠性差的问题。随着超滑表面研究的深入与应用需求拓展,寻找工艺简单、性能稳定、功能多样、服役寿命长的制备方法将是未来的发展方向:

1) 设计新结构、新材料控制润滑油分泌、自修复功能,减少环境对润滑油的冲击作用,能有效延长服役寿命。如 Tenjimbayashi<sup>[87]</sup>制备了一种插入式三层多孔结构表面(PVDF-Lubricant-PVDF),润滑油通过多孔结构自分泌补给表面的液膜,实现了长效耐蚀。

2) 向润滑油中添加功能粒子,如杀菌剂、缓蚀剂、防冰剂、荧光物质、石墨烯等,能极大增强涂层功能,拓展涂层使用范围。如 Tian Dongliang<sup>[88]</sup>发现,将磁颗粒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入润滑油,并灌注到氧化锌多孔结构中,可通过改变涂层底部磁场,使磁颗粒在多孔结构中重新组装分配,实现对液滴毫秒级的控制。

3) 引入智能材料,如形状记忆材料、响应型凝胶、相变材料等,使超滑表面根据环境智能调整自身参数,通过主动改变表面相态、极性、排列分布或释放新的物质,更好地适应恶劣环境的变化。如 Kengo Manabe<sup>[89]</sup>通过层层组装及气相沉积,得到粗糙结构基底,再通过灌注液体石蜡,制备得到超滑表面。此外,还可通过温度控制涂层透光性能:当温度升高时,石蜡融化,涂层透光性增强。这些新的制备方法将进一步改良超滑表面/涂层,增加表面/涂层性能可靠性、可控性,推动超滑表面/涂层在生产应用中发挥更大作用。

## 参考文献:

- [1] WONG T S, KANG S H, TANG S K, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477(7365): 443-447.
- [2] AMINI S, KOLLE S, PETRONE L, et al. Preventing mussel adhesion using lubricant-infused materials[J]. Science, 2017, 357(6352): 668-673.
- [3] SU B, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired interfaces with superwettability: From materials to chemistry[J]. Journal of the American chemical society, 2016, 138(6): 1727-1748.
- [4] DENG X, MAMMEN L, BUTT H J, et al. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating[J]. Science, 2012, 335(6064): 67-70.
- [5] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Repellent materials: Robust self-cleaning surfaces that function when

- exposed to either air or oil[J]. *Science*, 2015, 347(6226): 1132-1135.
- [6] LIU Y Y, CHEN X Q, XIN J H. Can superhydrophobic surfaces repel hot water?[J]. *Journal of materials chemistry*, 2009, 19(31): 5602-5611.
- [7] MAZUMDER S, RD F J, DIETRICH A M, et al. Role of hydrophobicity in bacterial adherence to carbon nanostructures and biofilm formation[J]. *Biofouling*, 2010, 26(3): 333-339.
- [8] SIGAL G B, MILAN M, WHITESIDES G M. Effect of surface wettability on the adsorption of proteins and detergents[J]. *Journal of the American chemical society*, 1998, 120(14): 3464-3473.
- [9] LÓPEZMORENO A, SEPÚLVEDASÁNCHEZ J D, GUZMÁN EM M A, et al. Calcium carbonate precipitation by heterotrophic bacteria isolated from biofilms formed on deteriorated ignimbrite stones: Influence of calcium on EPS production and biofilm formation by these isolates [J]. *Biofouling*, 2014, 30(5): 547-560.
- [10] FEDERLE W, RIEHLE M, CURTIS A S G, et al. An integrative study of insect adhesion: Mechanics and wet adhesion of pretarsal pads in ants[J]. *Integrative & comparative biology*, 2002, 42(6): 1100-1106.
- [11] ZHANG J, GU J, TU J. Robust slippery coating with superior corrosion resistance and anti-icing performance for AZ31B mgalloy protection[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(12): 11247-11257.
- [12] XIAO R, MILJKOVIC N, ENRIGHT R, et al. Immersion condensation on oil-infused heterogeneous surfaces for enhanced heat transfer[J]. *Scientific reports*, 2013, 3(6): 1988.
- [13] EPSTEIN A K, WONG T S, BELISLE R A, et al. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance[J]. *Proceedings of the national academy of sciences*, 2012, 109(33): 13182-13187.
- [14] ZHANG Chun-hui, ZHANG Bo, MA Hong-yu, et al. Bioinspired pressure-tolerant asymmetric slippery surface for continuous self-transport of gas bubbles in aqueous environment[J]. *ACS nano*, 2018, 12(2): 2048-2055.
- [15] TOKAREV I, MINKO S. Multiresponsive, hierarchically structured membranes: New, challenging, biomimetic materials for biosensors, controlled release, biochemical gates, and nanoreactors[J]. *Advanced materials*, 2010, 21(2): 241-247.
- [16] SMITH J D, GOUNDEN C, YAGUE J. Methods and articles for liquid-impregnated surfaces for the inhibition of vapor or gas nucleation: WO, WO/2014/145586[P]. 2014.
- [17] PANT R, UJJAIN S K, NAGARAJAN A K, et al. Enhanced slippery behavior and stability of lubricating fluid infused nanostructured surfaces[J]. *European physical journal applied physics*, 2016, 75(1): 11301-11320.
- [18] HOWELL C, VU T L, JOHNSON C P, et al. Stability of surface-immobilized lubricant interfaces under flow[J]. *Chemistry of materials*, 2016, 27(5): 1792-1800.
- [19] SETT S, YAN X, BARAC G, et al. Lubricant-infused surfaces for low-surface-tension fluids: Promise versus reality[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(41): 36400-36408.
- [20] WEI C, FADEEV A Y, MENG C H, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples[J]. *Langmuir*, 1999, 15(10): 3395-3399.
- [21] DELMAS M, MONTHIOUX M, ONDAR U T. Contact angle hysteresis at the nanometer scale[J]. *Physical review letters*, 2011, 106(13): 136102-136107.
- [22] ANAND S, PAXSON A T, DHIMAN R, et al. Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces[J]. *Acs nano*, 2012, 6(11): 10122-10129.
- [23] MILJKOVIC N, ENRIGHT R, WANG E N. Effect of droplet morphology on growth dynamics and heat transfer during condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces[J]. *Acs nano*, 2012, 6(2): 1776-1785.
- [24] DOU R, CHEN J, ZHANG Y, et al. Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer[J]. *Acs appl mater interfaces*, 2014, 6(10): 6998-7003.
- [25] LIAO Rui-jin, ZUO Zhi-ping, GUO Chao, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property[J]. *Applied surface science*, 2014, 317: 701-709.
- [26] KREDER MI J, ALVARENGA J, KIM P, et al. Design of anti-icing surfaces: Smooth, textured or slippery?[J]. *Nature*, 2016, 1(1): 1-15.
- [27] SUBRAMANYAM S B, RYKACZEWSKI K, VARANASI K K. Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces[J]. *Langmuir the acs journal of surfaces & colloids*, 2013, 29(44): 13414-13418.
- [28] LIN Zhu, XUE Jian, WANG Yuan-yi, et al. Ice-phobic coatings based on silicon-oil-infused polydimethylsiloxane[J]. *Applied materials & interfaces*, 2013, 5(10): 4053-4062.
- [29] CHARPENTIER T V, NEVILLE A, BAUDIN S, et al. Liquid infused porous surfaces for mineral fouling mitigation[J]. *Journal of colloid & interface science*, 2015, 444: 81-86.
- [30] XIAO L, LI J, MIESZKIN S, et al. Slippery liquid-infused porous surfaces showing marine antibiofouling properties [J]. *Acs appl mater interfaces*, 2013, 5(20): 10074-10080.
- [31] HOWELL C, VU T L, LIN Je J, et al. Self-replenishing vascularized fouling-release surfaces[J]. *Acs appl mater interfaces*, 2014, 6(15): 13299-13307.
- [32] WU W, DECONINCK A, LEWIS J A. Omnidirectional printing of 3D microvascular networks[J]. *Advanced materials*, 2011, 23(24): H178-H183.
- [33] SOLOMON B R, KHALIL K S, VARANASI K K. Drag reduction using lubricant-impregnated surfaces in viscous laminar flow[J]. *Langmuir*, 2014, 30(36): 10970-10976.
- [34] WANG Yang, ZHANG Hai-feng, LIU Xiao-wei, et al. Slippery liquid-infused substrates: A versatile preparation, unique anti-wetting and drag-reduction effect on water[J].

- Journal of materials chemistry A, 2016, 4(7): 2524-2529.
- [35] CARLSON A, KIM P, AMBERG G, et al. Short and long time drop dynamics on lubricated substrates[J]. *Epl*, 2013, 104(3): 34008-340020.
- [36] ZHANG Jun-ping, WANG Ai-qin, SEEGER S. Nepenthes pitcher inspired anti-wetting silicone nanofilaments coatings: Preparation, unique anti-wetting and self-cleaning behaviors[J]. *Advanced functional materials*, 2014, 24(8): 1074-1080.
- [37] DAMLE V G, TUMMALA A, CHANDRASHEKAR S, et al. 'Insensitive' to touch: Fabric-supported lubricant-swollen polymeric films for omniphobic personal protection gear[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(7): 4224-4232.
- [38] MANABE K, KYUNG K H, SHIRATORI S. Biocompatible slippery fluid-infused films composed of chitosan and alginate via layer-by-layer self-assembly and their antithrombogenicity[J]. *Acs applied materials & interfaces*, 2015, 7(8): 4763-4771.
- [39] MANNA U, LYNN D M. Fabrication of liquid-infused surfaces using reactive polymer multilayers: Principles for manipulating the behaviors and mobilities of aqueous fluids on slippery liquid interfaces[J]. *Advanced materials*, 2015, 27(19): 3007-3012.
- [40] LEE C, KIM H, NAM Y. Drop impact dynamics on oil-infused nanostructured surfaces[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2014, 30(28): 8400-8407.
- [41] KIM P, WONG T S, ALVARENGA J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance[J]. *Acs nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
- [42] ROWTHU S, HOFFMANN P. Perfluoropolyether-impregnated mesoporous alumina composites overcome the dewetting-tribological properties trade-off[J]. *Acs applied materials & interfaces*, 2018, 10(12): 10560-10570.
- [43] REYSSAT M, ISHINO C, REYSSAT E, et al. Wicking within forests of micro-pillars[J]. *Epl*, 2007, 79(5): 56005-56018.
- [44] LI Yang, LI Long, SUN Jun-qi. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. *Angewandte chemie*, 2010, 122(35): 6265-6269.
- [45] JING W, KATO K, BLOIS A P, et al. Bioinspired omniphobic coatings with a thermal self-repair function on industrial materials[J]. *Acs applied materials & interfaces*, 2016, 8(12): 8265-8271.
- [46] ZHANG Yun-dian, YE Xue-ming. Oil-bearing structures on the working surface of thin-wall cylinder liners[J]. *Mechanical & electrical engineering magazine*, 1999, 6: 47-48.
- [47] PRESTON D J, SONG Y, LU Zheng-mao, et al. Design of lubricant infused surfaces[J]. *Acs applied materials & interfaces*, 2017, 48: 42383-42392.
- [48] SMITH J D, DHIMAN R, ANAND S, et al. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces[J]. *Soft matter*, 2013, 9(6): 1772-1780.
- [49] WEISENSE P B, WANG Yun-bo, QIAN Hong-liang, et al. Condensate droplet size distribution on lubricant-infused surfaces[J]. *International journal of heat & mass transfer*, 2017, 109: 187-199.
- [50] WEI C, ZHANG G, ZHANG Q, et al. Silicone oil-infused slippery surfaces based on sol-gel process-induced nanocomposite coatings: A facile approach to highly stable bioinspired surface for biofouling resistance[J]. *Acs applied materials & interfaces*, 2016, 8(50): 34810-34819.
- [51] WANG H, XUE Y, DING J, et al. Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane[J]. *Angewandte chemie*, 2011, 123(48): 11635-11638.
- [52] PFRUENDER H, JONES R, WEUSTERBOTZ D. Water immiscible ionic liquids as solvents for whole cell biocatalysis[J]. *Journal of biotechnology*, 2006, 124(1): 182-190.
- [53] VOROBEOV A. Dissolution dynamics of miscible liquid/liquid interfaces[J]. *Current opinion in colloid & interface science*, 2014, 19(4): 300-308.
- [54] RYKACZEWSKI K, LANDIN T, WALKER M L, et al. Direct imaging of complex nano to microscale interfaces involving solid, liquid, and gas phases[J]. *Acs nano*, 2012, 6(10): 9326-9334.
- [55] SCHELLENBERGER F, XIE J, ENCINAS N, et al. Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces[J]. *Soft matter*, 2015, 11(38): 7617-7626.
- [56] RYKACZEWSKI K, PAXSON A T, STAYMATES M, et al. Dropwise condensation of low surface tension fluids on omniphobic surfaces[J]. *Sci rep*, 2014, 4(3): 4158-4164.
- [57] KIM J H, ROTHSTEIN J P. Droplet impact dynamics on lubricant-infused superhydrophobic surfaces: The role of viscosity ratio[J]. *Langmuir*, 2016, 32(40): 10166-10176.
- [58] MIRANDA D F, URATA C, MASHEDER B, et al. Physically and chemically stable ionic liquid-infused textured surfaces showing excellent dynamic omniphobicity [J]. *Apl materials*, 2014, 2(5): 644-648.
- [59] YEONG Y H, WANG C, KYNNE J, et al. Oil-infused superhydrophobic silicone material for low ice adhesion with long-term infusion stability[J]. *ACS applied materials interfaces*, 2016, 8: 32050-32059.
- [60] ZHANG Jun-ping, WU Lei, LI Bu-cheng, et al. Evaporation-Induced transition from nepenthes pitcher-inspired slippery surfaces to lotus leaf-inspired superoleophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30(47): 14292-14299.
- [61] COURBIN L, DENIEUL E, DRESSAIRE E, et al. Imbibition by polygonal spreading on microdecorated surfaces[J]. *Nature materials*, 2007, 6(9): 661-664.
- [62] EDUOK U, FAYE O, SZPUNAR J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials[J]. *Progress of organic coating*, 2017, 111: 124-163.



- [63] JUCHNIEWICZ M, STADNIK D, BIESIADA K, et al. Porous crosslinked PDMS-microchannels coatings[J]. *Sensors & actuators B chemical*, 2007, 126(1): 68-72.
- [64] WANG P, LI T, ZHANG D, et al. Fabrication of non-wetting surfaces on zinc surface as corrosion barrier[J]. *Corrosion science*, 2017, 128: 110-119.
- [65] LEE J, SHIN S, JIANG You-hua, et al. Oil-impregnated nanoporous oxide layer for corrosion protection with self-healing[J]. *Advanced functional materials*, 2017, 27(15): 1606040-1606051.
- [66] WANG Y, SHI Y, PAN L, et al. Multifunctional superhydrophobic surfaces templated from innately microstructured hydrogel matrix[J]. *Nano letters*, 2014, 14(8): 4803-4809.
- [67] YANG Sheng-sheng, QIU Ri, SONG Hong-qing, et al. Slippery liquid-infused porous surface based on perfluorinated lubricant/iron tetradecanoate: Preparation and corrosion protection application[J]. *Applied surface science*, 2015, 328: 491-500.
- [68] QIU Ri, ZHANG Qian, WANG Peng, et al. Fabrication of slippery liquid-infused porous surface based on carbon fiber with enhanced corrosion inhibition property[J]. *Colloids & surfaces A physicochemical & engineering aspects*, 2014, 453(1): 132-141.
- [69] OGIHARA H, XIE J, OKAGAKI J, et al. Simple method for preparing superhydrophobic paper: Spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency[J]. *Langmuir*, 2012, 28(10): 4605-4608.
- [70] KIM P, KREDER M J, ALVARENGA J, et al. Hierarchical or not? Effect of the length scale and hierarchy of the surface roughness on omniphobicity of lubricant-infused substrates[J]. *Nano letters*, 2013, 13(4): 1793-1799.
- [71] MA W, HIGAKI Y, OTSUKA H, et al. Perfluoropolyether-infused nano-texture: A versatile approach to omniphobic coatings with low hysteresis and high transparency[J]. *Chemical communications*, 2013, 49(6): 597-599.
- [72] HE Min, ZHOU Xin, ZENG Xi-ping, et al. Hierarchically structured porous aluminum surfaces for high-efficient removal of condensed water[J]. *Soft matter*, 2012, 8(25): 6680-6683.
- [73] SHILLINGFORD C, MACCALLUM N, WONG T S, et al. Fabrics coated with lubricated nanostructures display robust omniphobicity[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(1): 014019-014031.
- [74] ZHAO Ning, XU Jian, XIE Qiong-dan, et al. Fabrication of biomimetic superhydrophobic coating with a micro-nano-binary structure[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2010, 26(13): 1075-1080.
- [75] ZHU Min, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu. Self-healing polymeric materials towards non-structural recovery of functional properties[J]. *Polymer international*, 2015, 63(10): 1741-1749.
- [76] ERBIL H Y, DEMIREL A L, AVCI Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1377-1380.
- [77] LU Xiao-ying, ZHANG Chang-chun, HAN Yan-chun. Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2004, 25(18): 1606-1610.
- [78] SHIU Jau-Ye, KUO Chun-wen, CHEN Pei-lin, et al. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography[J]. *Chemistry of materials*, 2004, 16(4): 561-564.
- [79] KENNETH K S L, JOSÉ B, KENNETH B K T, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests[J]. *Nano letters*, 2003, 3(12): 1701-1705.
- [80] ZHANG En-shuang, CHENG Zhong-jun, LYU Tong, et al. The design of underwater superoleophobic Ni/NiO microstructures with tunable oil adhesion[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(45): 19293-19299.
- [81] REDON R, VAZQUEZ-OLMOS A, MATA-ZAMORA M E, et al. Contact angle studies on anodic porous alumina[J]. *Colloid interf sci*, 2005, 287(2): 664-670.
- [82] REDÓN R, VÁZQUEZ O A, MATA Z M E, et al. Contact angle studies on anodic porous alumina[J]. *Journal of colloid & interface science*, 2005, 287(2): 664-670.
- [83] LIU Hong-liang, DING Yi, AO Zhuo, et al. Fabricating surfaces with tunable wettability and adhesion by ionic liquids in a wide range[J]. *Small*, 2015, 11(15): 1782-1786.
- [84] MARTÍN J, VÁZQUEZ M, HERNÁNDEZVÉLEZ M, et al. One-dimensional magnetopolymeric nanostructures with tailored sizes[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(17): 175304-175316.
- [85] KONG J, XU Y, YUNG K L, et al. Enhanced polymer melts flow through nanoscale channels under vibration[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2009, 113(2): 624-629.
- [86] GRIMM S, SCHWIRN K, GÖRING P, et al. Nondestructive mechanical release of ordered polymer microfiber arrays from porous templates[J]. *Small*, 2010, 3(6): 993-1000.
- [87] TENJIMBAYASHI M, NISHIOKA S, KOBAYASHI Y, et al. A lubricant-sandwiched coating with long-term stable anticorrosion performance[J]. *Langmuir*, 2018, 34(4): 1386-1393.
- [88] TIAN Dong-liang, ZHANG Na, ZHENG Xi, et al. Fast responsive and controllable liquid transport on a magnetic fluid/nanoarray composite interface[J]. *ACS nano*, 2016, 10(6): 6220-6226.
- [89] MANABE K, MATSUBAYASHI T, TENJIMBAYASHI M, et al. Controllable broadband optical transparency and wettability switching of temperature-activated solid/liquid-infused nanofibrous membranes[J]. *ACS nano*, 2016, 10(10): 9387-9396.