

# 基于润湿过渡的玻璃表面亲水微结构的 理论设计与制造

杨亮, 王志兴, 王琦

(大连交通大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116028)

**摘要:** **目的** 为实现一种仿生蜂窝状的微结构的理论设计与制造, 达到对接触角的理论预测, 并进行试验的测量验证。**方法** 通过建立蜂窝状微结构的理论模型, 基于润湿的 Cassie-Baxter 态到 Wenzel 态的转化理论, 采用数值仿真程序对该结构接触角进行预测。采用纳秒脉冲光纤激光器在玻璃表面加工出蜂窝状结构。**结果** 通过首次建立蜂窝微结构理论模型可得到接触角的表达式, 在满足物理约束(重力、拉普拉斯压力、内外压差)的条件下可得到最优的边界条件。利用数值仿真程序, 得到的接触角预测值和纳秒激光技术加工后的测量值吻合良好, 误差均小于  $5^\circ$ 。同时, 表面接触角随着蜂窝状结构尺寸的减小而减小, 在蜂窝状结构边长约为  $10\ \mu\text{m}$  时达到超亲水状态。**结论** 基于润湿过渡理论建立的蜂窝状微结构理论模型是可行的, 可以准确预测微结构的表面亲水性(表观接触角)。通过纳秒激光的吸光材料辅助烧蚀技术, 可以在玻璃表面准确地加工出微米级的蜂窝结构。利用生物学仿生技术设计的蜂窝微结构, 能够起到减小表观接触角的效果, 从而有效地改善玻璃表面的亲水性。

**关键词:** 亲水性表面; C-W 态转变; 纳米级激光; 蜂窝结构; 数值预测

**中图分类号:** V261.8; TG665 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)07-0158-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.015

## Theoretical Design and Fabrication of Hydrophilic Microstructure on Glass Surface Based on Wetting Transition

YANG Liang, WANG Zhi-xing, WANG Qi

(School of Mechanical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

**ABSTRACT:** In order to obtain a reliable hydrophilic microstructure that can transform from the Cassie-Baxter state to the Wenzel state, a honeycomb-like microstructure was designed. It was inspired by the natural biological structure. By establishing a theoretical model of the honeycomb microstructure and using a numerical simulation program, the contact angle of the structure was predicted. Finally, a nanosecond pulsed fiber laser is used to process a honeycomb structure on the glass surface. The results show that the contact angle expression can be obtained by establishing the theoretical model of the honeycomb

收稿日期: 2020-11-03; 修订日期: 2020-12-30

Received: 2020-11-03; Revised: 2020-12-30

基金项目: 英国工程与自然科学研究理事会项目 (EP/K018345/1, EP/T024844/1); 英国皇家学会国际交流项目 (IEC/NSFC/181474)

Fund: The Engineering and Physical Sciences Research Council of UK (EP/K018345/1, EP/T024844/1), Royal Society-NSFC International Exchange Scheme (IEC/NSFC/181474)

作者简介: 杨亮 (1975—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为机械装备制造技术。

Biography: YANG Liang (1975—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: mechanical equipment manufacturing technology.

引文格式: 杨亮, 王志兴, 王琦. 基于润湿过渡的玻璃表面亲水微结构的理论设计与制造[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 158-164.

YANG Liang, WANG Zhi-xing, WANG Qi. Theoretical design and fabrication of hydrophilic microstructure on glass surface based on wetting transition[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 158-164.

microstructure for the first time. The optimal boundary conditions can be obtained under the conditions of satisfying the physical constraints. The error between the predicted value of the contact angle and the measured value after processing is less than  $5^\circ$ . The surface contact angle decreases as the size of the honeycomb structure decreases. When the side length of honeycomb structure is about  $10\text{ }\mu\text{m}$ , it reaches the super-hydrophilic state. The theoretical model of honeycomb microstructure based on wetting transition theory is feasible and can predict the surface hydrophilicity (apparent contact angle). Through nanosecond laser ablation technology assisted by light absorbing material, micron scale honeycomb structure can be accurately processed on glass surface. The honeycomb microstructure designed by bionic technology can reduce the apparent contact angle and effectively improve the hydrophilicity of glass surface.

**KEY WORDS:** hydrophilic surface; C-W state transition; nanoscale laser; honeycomb structure; numerical prediction

固体表面的润湿性对于基础研究和实际应用至关重要。超亲水表面具有自清洁、防雾、提高表面换热效率的特点,作为一种非常特殊的现象而受到了广泛的关注<sup>[1-2]</sup>。为了获得亲水表面,在表面设计与制造亲水微结构是物理改性技术的主要研究内容,也是表面制造工程领域的研究热点<sup>[3]</sup>。设计的微观结构是否亲水一直是研究人员主要关注的问题。一般来说,润湿性是说明液体和固体表面之间亲和力量度的性质,而接触角(CA)是使这一概念量化的参数<sup>[4]</sup>。超亲水表面是指与水接触角小于  $5^\circ$  的表面。

一般来说,表面的化学特性决定了表面张力,因此从严格意义上说也就决定了润湿性,而表面粗糙度允许在一定程度上对其进行修改。基于这些前提,提出了几种理论来解释固体表面的润湿性<sup>[5]</sup>。其中,粗糙表面的理论主要有 Cassie-Baxter 状态模型<sup>[6]</sup>和 Wenzel 状态模型<sup>[7]</sup>。Cassie-Baxter 状态表明材料表面处于高能状态(通常接触角较大)。相反, Wenzel 状态通常处于较低的能量和较小的接触角。尽管能量势垒的存在阻止了自发转变,但已经观察到从亚稳 Cassie-Baxter 态到稳定 Wenzel 态的润湿转变的存在<sup>[8-9]</sup>。为了诱导从高能态(Cassie-Baxter)到低能态(Wenzel)的转变,必须施加外部刺激<sup>[10-12]</sup>,如液滴的压缩、基片的振动、液体的加热、电场的应用或其他外力,使克服能量障碍和触发润湿过渡成为可能<sup>[13-19]</sup>。当从 Cassie-Baxter 状态过渡到 Wenzel 状态时,液滴会填充粗糙表面的气孔,并且观察到的表观接触角会减小。因此,利用 C-B 状态转化理论去分析

所设计的微结构是否能达到所期望的亲水性能,必定是一种行之有效的理论方法。

本文设计了一种基于生物模拟结构的超亲水蜂窝结构,利用润湿过渡理论对结构的亲水性进行了分析,给出了接触角的理论预测值。最后,利用激光加工技术在玻璃表面制造结构,测量实际接触角,并与理论预测值进行比较。

## 1 微蜂窝亲水性结构的设计

功能结构设计的灵感往往来自大自然。通过对自然生物结构的研究,已创建了具有生物启发性的抗反射、自清洁和减阻特性的表面结构,以及新型的粘合剂系统<sup>[20]</sup>。刘克松等<sup>[21]</sup>研究了防雾蚊眼,设计了一种基于六角形结构的人工复合眼结构,具有特殊的润湿性能。受此启发,本节提出了一种基于激光加工的高斯槽微多孔六角形结构,称为微蜂窝结构。

蜂窝孔阵列的设计如图 1 所示。其中,  $P$  是相邻两个六角孔之间的螺距,  $L$  表示六边形结构的长度,  $b$  表示壁厚。蜂窝孔侧壁的截面轮廓符合高斯曲线的分布(图 2b),即侧壁的形状和结构深度应符合激光加工所能达到的要求。理论上,微孔的二维轮廓可以用高斯函数来描述,如方程(1)所示。

$$z = -a \times e^{-\frac{x^2}{2c^2}} \quad (1)$$

式中:  $a$  是高斯常数;  $c$  是标准偏差。在图 2a 所示高斯曲线中,  $-3c$  和  $+3c$  之间的面积比例约为

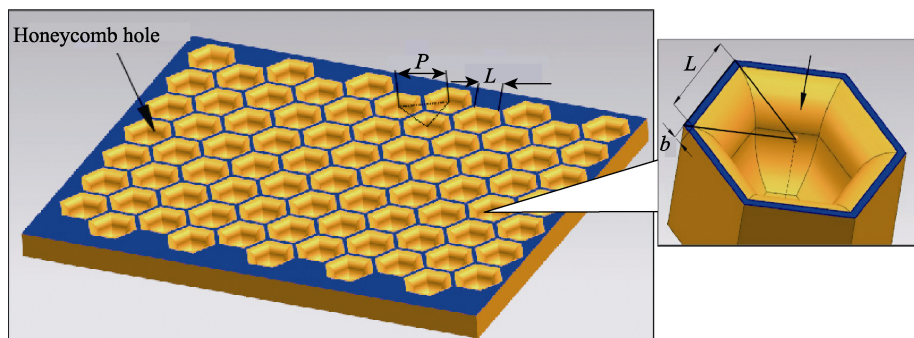


图 1 设计的蜂窝结构模型

Fig.1 Model of the designed honeycomb structure

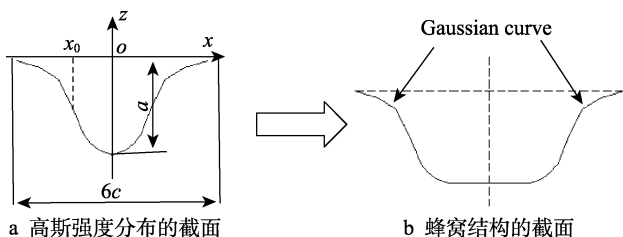


图2 激光束的高斯强度分布和蜂窝结构的截面  
Fig.2 Gaussian intensity profile of the laser beam (a) and cross-section of honeycomb structure (b)

99.7%，因此选择 $\pm 3c$ 之间的曲线表示脉冲激光加工的高斯孔，参数 $a$ 在几何上表示高斯孔的深度， $6c$ 在几何上表示孔的宽度。

## 2 微观结构亲水性分析

根据前面文献的分析可以看出，通过分析水滴从 Cassie-Baxter 状态到 Wenzel 状态转化，可以得到微观结构亲水性的判断。因此，超亲水性研究是分析液/固体从 Cassie-Baxter 状态到 Wenzel 状态的接触过程。接触角是研究亲水性最常用的参数，因此首先要给出接触角从 Cassie-Baxter 状态到 Wenzel 状态变化的数学表达式。

图3给出了相邻蜂窝孔的几何截面。当水滴与微孔表面刚刚发生接触时，水滴处于 Cassie-Baxter 状态，其表观接触角 $\theta_D$ 可以表示为：

$$\cos \theta_D = f_1 \cos \theta_A - f_2 \quad (2)$$

式中： $\theta_A$ 是前进接触角； $f_1$ 是固液界面投影与蜂窝总投影面积的比； $f_2$ 是液气界面的投影与蜂窝总投影面积的比。为了确定 $f_1$ 和 $f_2$ ，简化参数解，水滴底部的弧可以看作一条直线（表示为 $CG$ ）。同时引入两个中间变量 $f'_1$ 和 $f'_2$ ，分别表示 $f_1$ 和 $f_2$ 在蜂窝孔界面内的投影线比，并由 $(DC+ED)/(OA+AF)$ 和 $(BC+BG)/(OA+AF)$ 给出定义。

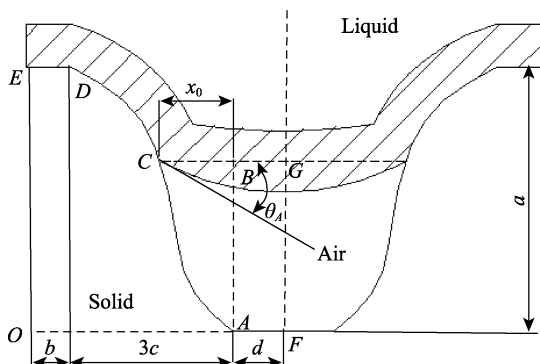


图3 相邻蜂窝孔的截面  
Fig.3 Cross-section of neighbouring honeycomb holes

为了求 $DC$ 段的弧长，需要建立一个高斯函数，点 $C$ 是固液接触区的边界点。选取 $AF$ 作为 $x$ 轴， $AB$ 作为 $y$ 轴，在 $x$ 轴上从 $C$ 点到 $A$ 点的距离表示为 $x_0$ 。

根据弧长公式可得 $DC$ 的弧长为：

$$DC = \int_{x_0}^{3c} \sqrt{1 + \frac{a^2 x^2}{c^4} \cdot e^{-\frac{x^2}{2c^2}}} dx \quad (3)$$

变量 $f'_1$ 和 $f'_2$ 的表达式为：

$$f'_1 = \frac{b + \int_{x_0}^{3c} \sqrt{1 + \frac{a^2 x^2}{c^4} \cdot e^{-\frac{x^2}{2c^2}}} dx}{b + 3c + d} \quad (4)$$

$$f'_2 = \frac{d + x_0}{b + 3c + d} \quad (5)$$

本文所设计的蜂窝具有较为复杂的结构，为此选择六分之一的蜂窝结构作为研究对象，其沿图1黑色箭头方向的投影图如图4所示。

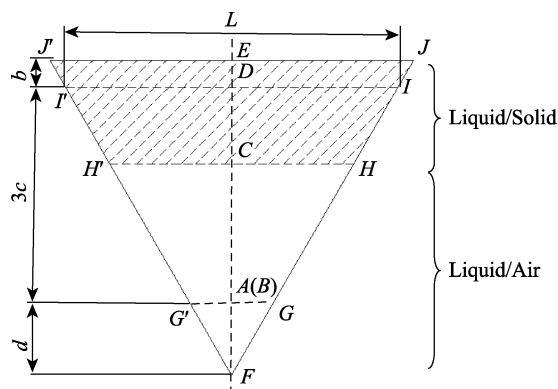


图4 蜂窝的投影视图（蜂窝孔的六分之一）  
Fig.4 Projection view of the honeycomb (one-sixth of a honeycomb hole)

$I'I'J'$ 部分的面积表示为 $S_{ED}$ ：

$$S_{ED} = bL + \frac{\sqrt{3}}{3}b^2 \quad (6)$$

$HH'I'$ 部分的面积是 $DC$ 的弧长乘以梯形中线的长度，可以表示为 $S_{DC}$ ：

$$S_{DC} = \frac{x_0 + 2d + 3c}{2(3c + d)} \cdot L \cdot \int_{x_0}^{3c} \sqrt{1 + \frac{a^2 x^2}{c^4} \cdot e^{-\frac{x^2}{2c^2}}} dx \quad (7)$$

$FHH'$ 部分的面积是三角形的面积，可以表示为 $S_{CF}$ ：

$$S_{CF} = \frac{(x_0 + d)^2}{2(3c + d)} \cdot L \quad (8)$$

$FJJ'$ 部分的面积是三角形的面积，可以表示为 $S_{EF}$ ：

$$S_{EF} = \frac{(3c + d + b)^2}{2(3c + d)} \cdot L \quad (9)$$

最后， $f_1$ 和 $f_2$ 的表达式为：

$$f_1 = \frac{S_{ED} + S_{DC}}{S_{EF}} \quad (10)$$

$$f_2 = \frac{S_{CF}}{S_{EF}} = \frac{(x_0 + d)^2}{(3c + d + b)^2} \quad (11)$$

由式(6)一(11)和式(2)即可得到接触角的数学表

达。然而,在一般情况下,要实现微结构达到亲水(超亲水)状态,应满足一定的物理约束。图 5 显示水滴在玻璃基片表面的接触状态,其中  $h$  是水滴在柱间凹陷的高度,  $\theta_A$  是基片的前进接触角,  $R$  是水滴的半径。假设液滴凹陷的界面是球表面的一部分,  $r$  是球半径。根据 Hans-Jürgen Butt 等人<sup>[22]</sup>的研究分析,设计亲水结构中考虑压力的作用,一般有两种机理,一种为基于液体界面的曲率可以达到图形几何设定的值,从而使液体接触衬底,称之为下凹穿刺;另一种是基于液气界面可脱离顶部球体向下移动的原理,称为起(脱)钉穿刺。本文主要是从几何角度建立亲水模型,

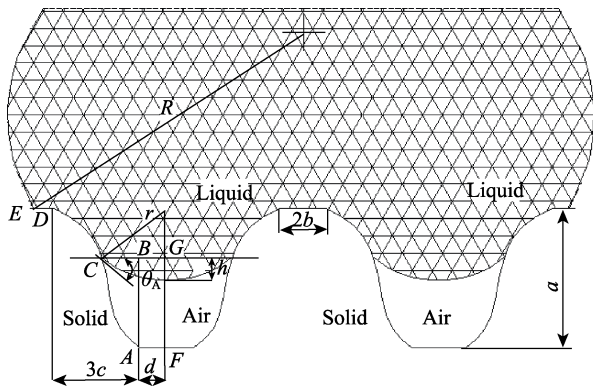


图 5 接触表面的液滴  
Fig.5 Droplet contacting the surface

因此采用第一种理论,液滴的状态由重力( $W$ )和穿刺压力( $P$ )确定。

为了在基片表面达到亲水状态,必须存在重力大于穿刺压力的条件。每个蜂窝孔的平均液滴质量( $m$ )由公式(12)计算。

$$m = \frac{\rho \left( \frac{4}{3} \pi R^3 g \right) \cdot S_{CF}}{S_{EF}} \tag{12}$$

穿刺压力( $P$ )满足拉普拉斯关系式,可以通过杨氏方程<sup>[23]</sup>计算。为了简化计算,将六边形表面视为曲率半径为  $r$  的球冠。

$$P = 4\pi\gamma_{lg} \frac{(1 - \cos \theta_A)(x_0 + d)}{\sin \theta_A} \cdot \frac{\pi R^2 \sin^2 \theta_A}{6S_{EF}} \tag{13}$$

$$P - m \leq 0 \tag{14}$$

式中:  $\gamma_{lg}$  是液体和气体之间的表面张力。根据方程式(12)—(14)和式(8)—(9),可以得到最终的优化边界条件:

$$x_0 \geq \frac{\pi\gamma_{lg}(1 - \cos \theta_A) \cdot \sin \theta_A \cdot (3c + d)}{\rho g R L} - d \tag{15}$$

利用数值仿真程序进行上述理论的数值模拟,可以获得接触角的理论预测值,其中所使用的基本参数如表 1 所示。

表 1 优化中使用的参数  
Tab.1 Parameters used in the optimization

Advancing contact angle $\theta_A/(^\circ)$	Droplet radius $R/\text{m}$	Surface tension $\gamma_{lg}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	Water density $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
50	0.001 06	0.073	1000

### 3 试验装置细节

为了验证第 2 节理论及其预测值的准确性,需要对所设计的微结构进行加工,并利用检测仪器对加工制造后的微结构表面的亲水角进行测量。本文选择的加工母材为玻璃基片,所设计的微结构选择使用本课题组的一项激光加工专利技术,该技术提供一种激光加工工艺方法,包括设计的一种吸光辅料涂敷技术,能够实现红光纳秒激光的玻璃表面微细加工。具体的试验细节如下所述。

#### 3.1 玻璃基板的预处理和后处理说明

使用玻璃表面微结构激光加工方法。主要思想是利用吸光辅助材料( $\text{TiO}_2$ )实现玻璃基板表面激光的微烧蚀。试验工件的预处理和后处理如下:

将玻璃显微镜载玻片(类型 CAT.No.7101)用清水洗涤,然后在超声清洗机中清洗 5 min。干燥后,将  $\text{TiO}_2$  溶液均匀地涂敷在载玻片的表面,置于阴凉干燥的室温下,水平放置 48 h。

激光加工后,将样品在超声清洗设备中用去离子水冲洗半小时,以除去表面的熔融物和二氧化钛。然后,将试样分别在丙酮和乙醇中进行 30 min 超声洗浴。最后,将这些样品在烤箱中干燥。在测量接触角之前,在样品表面涂覆硅烷试剂(1H, 1H, 2H, 2H Perfluorooctyltriethoxysilane, 97%, Alfa Aesar Ltd),然后在 100  $^\circ\text{C}$  真空烘箱中硅烷化 12 h,以降低其表面自由能。

#### 3.2 试验装置和表面测量方法

激光加工试验是在图 6 所示的混合超精密机床上进行的。该机床配备了纳秒脉冲光纤激光器,其中心发射波长为 1064 nm。激光源的平均输出功率为 20 W,最大脉冲重复频率为 200 kHz。操作过程中,激光束穿过透镜并聚焦在精密 X-Y-C 载物台上的样品表面。

通过 Mitutoyo 表面粗糙度测量系统(Surftest SV-2000/3000)测量加工过的微结构的二维轮廓。通过 Dino-lite 数字显微镜(AM4115TW)测量蜂窝凹



槽的形态。通过 Zygo 白光干涉仪 (OMP-0469F) 测量微结构的形态。用 Loaw 工业相机 (UltraMacro 5X) 测量表面上的接触角。所选的水滴量为  $5\ \mu\text{L}$ 。对于每个样品, 测量水滴的接触角 3 次, 并计算平均值。

同时, 为了获得试验所得的凹槽尺寸值, 首先对激光加工的凹槽的工艺特性进行研究, 分别给出  $a$ 、 $c$  的基本尺寸以及与激光特性参数之间的关系。利用该参数作为理论仿真的基础数值。

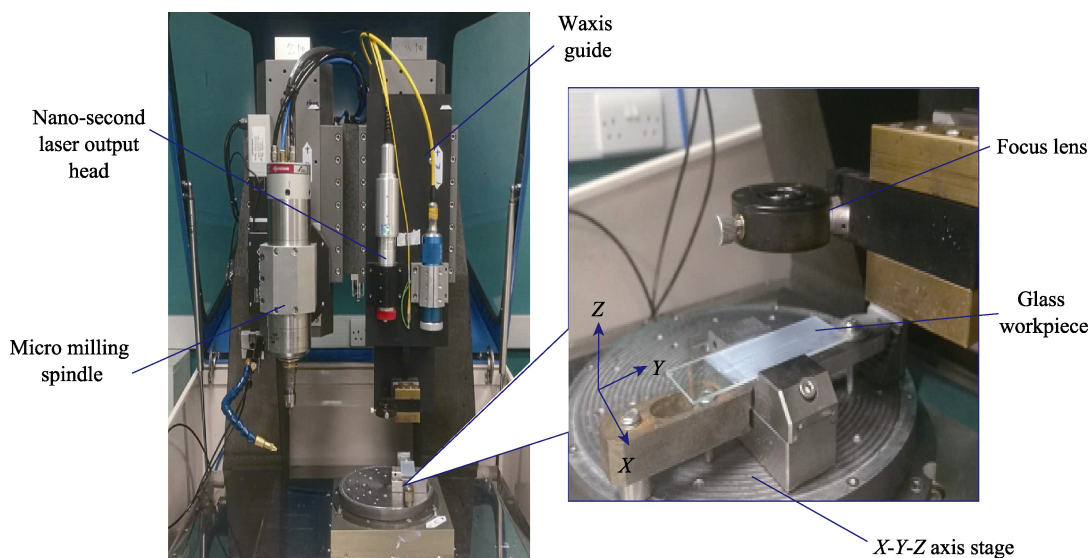


图6 混合超精密激光机和载玻片  
Fig.6 Hybrid ultraprecision laser machine and glass slide

## 4 结果与讨论

利用上述激光加工设备对玻璃表面进行加工, 图7给出了蜂窝结构边长为  $20\ \mu\text{m}$  的光学显微镜照片 (图7a) 和白光干涉照片 (图7b和图7c)。可以看出, 通过吸光辅助材料的激光烧蚀技术, 可以利用纳

秒激光器在玻璃表面获得规则的六边形蜂窝结构, 其边长尺寸大小可达几十微米甚至更小。

同时, 本文采用静滴法测量蜂窝结构表面水滴的表观接触角, 以表征样品表面的亲水性能。其中, 侧视图由工业微距镜头相机捕获, 接触角由图像处理软件确定。图8给出了具体测量的表面接触角的照片 (铺展时间均在  $10\ \text{s}$  以内)。

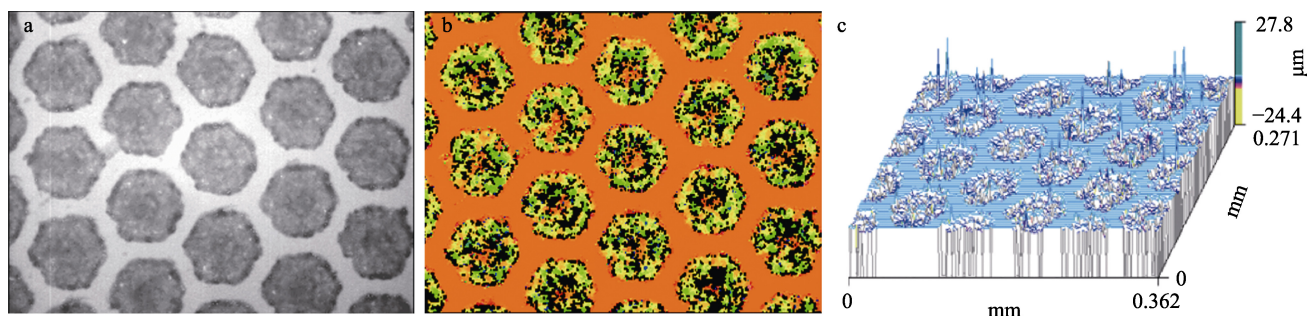


图7 结构的光学显微镜和白光干涉照片  
Fig.7 Optical microscopy and white light interference photograph of a structure

测量结果表明, 蜂窝微结构表面的接触角均小于玻璃本身的本征接触角, 说明所设计制造的微结构具有较好的亲水性能。同时, 由图8可以看出, 随着蜂窝结构边长尺寸的减小, 接触角也随之减小。当边长为  $10\ \mu\text{m}$  时, 接触角达到  $4.7^\circ$  ( $<5^\circ$ ), 可知此时的微结构表面已经达到了超亲水的状态。图9给出了原

始表面和超亲水表面的图像。可以看出, 在超亲水表面水滴完全散开, 处于完全润湿状态。

同时, 图8给出的四种边长条件下的亲水角测量值如表2 (第3列) 所示, 根据第3节中的理论公式, 计算获得的预测接触角如表2第2列。预测值与试验测量值吻合良好, 误差值均小于  $5^\circ$ , 表明本文所建立

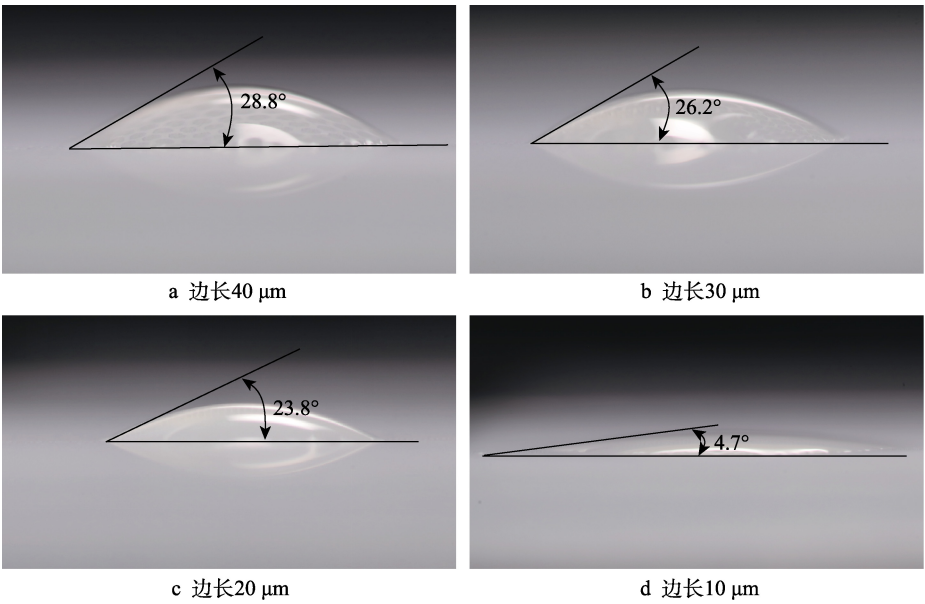


图 8 不同边长的蜂窝结构的接触角  
Fig.8 Contact angle at different side size

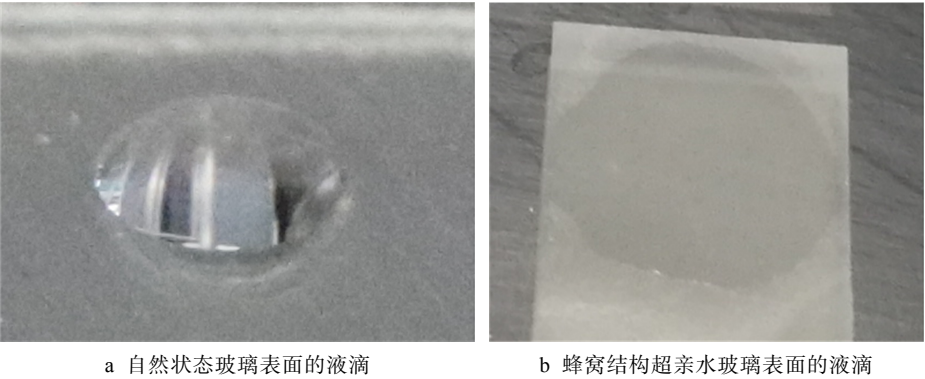


图 9 原始表面和超亲水表面的图像  
Fig.9 Images of the original surface and the super-hydrophilic surface

表 2 接触角的试验值与预测值的比较

Tab.2 Comparison between experimental and predicted values of contact angle

Side length/ $\mu\text{m}$	Predicted contact angle/ $^{\circ}$	Actual contact angle/ $^{\circ}$	Error/ $^{\circ}$	Error rate/%
40	31.2	28.8	2.4	8.3
30	27.7	26.2	1.5	5.7
20	19.1	23.8	4.7	19.7
10	0	4.7	4.7	—

的理论模型是基本准确可行的。

5 结论

1) 利用表面润湿过程理论，通过分析材料表面微结构的 Cassie-Baxter 态向 Wenzel 态转变，给出激光加工蜂窝状微结构的理论模型是合理可行的，可以比较准确地预测微结构的表面亲水性(表观接触角)。

2) 采用纳秒激光的吸光材料辅助烧蚀技术，可以成功地对玻璃表面进行微结构加工，精确地制造出微米级的蜂窝结构。

3) 基于生物学仿生技术设计的蜂窝微结构，能够起到减小表观接触角的效果。所设计的结构的表面接触角随着蜂窝状结构尺寸的减小而减小。当蜂窝结构的边长约为 10  $\mu\text{m}$  时，可以实现玻璃表面具有超亲水性能。

参考文献：

[1] FENG L, LI S H, LI Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. Advanced materials, 2002, 24: 1857-1860.

[2] WANG Z L. Recent progress in super-hydrophilic and super-hydrophobic surfaces[J]. Contemporary chemical industry, 2010, 39: 590-593

[3] ZHANG L, ZHAO N, XU J. Fabrication and application

- of superhydrophilic surfaces: A review[J]. *Journal of adhesion science and technology*, 2014, 28: 769-790.
- [4] ANDRADE J D, MA S M, KING R N, et al. Contact angles at the solid-water interface[J]. *Journal of colloid and interface science*, 1979(3): 488-494.
- [5] DURAN I R, LAROCHE G. Current trends, challenges, and perspectives of anti-fogging technology: Surface and material design, fabrication strategies, and beyond[J]. *Progress in materials science*, 2019, 99: 106-186.
- [6] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transaction of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [7] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle[J]. *J phys colloid chem*, 1949, 53: 1466.
- [8] LIU T Q, LI Y J, LI X Q, et al. Theoretical analysis of droplet transition from Cassie to Wenzel state[J]. *Chin phys B*, 2015, 24: 116801.
- [9] GIACOMELLO A, CHINAPPI M, MELONI S, et al. Metastable wetting on superhydrophobic surfaces: Continuum and atomistic views of the Cassie-Baxter-Wenzel transition[J]. *Phys rev lett*, 2012, 109: 226102.
- [10] LOPES D, RAMOS S, DE OLIVERIRA L, et al. Cassie-Baxter to Wenzel state wetting transition: A 2D numerical simulation[J]. *RSC adv*, 2013, 3: 24530.
- [11] MURAKAMI D, JINNAI H, TAKANARA A. Wetting transition from the Cassie-Baxter state to the Wenzel state on textured polymer surfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 2061.
- [12] PETERS A M, PIRAT C, SBRAGAGLIA M, et al. Cassie-Baxter to Wenzel state wetting transition: Scaling of the front velocity[J]. *Eur phys j e*, 2009, 29: 391.
- [13] LUO C, XIANG M, LIU X, et al. Transition from Cassie-Baxter to Wenzel states on microline-formed PDMS surfaces induced by evaporation or pressing of water droplets[J]. *Microfluid nanofluid*, 2011, 10: 831.
- [14] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Patterned nonadhesive surfaces: Superhydrophobicity and wetting regime transitions[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 1525.
- [15] LAFUMA A, QUERE D. Superhydrophobic states[J]. *Nat mater*, 2003, 2: 457.
- [16] TSAI P, LAMMERTINK R, WESSLING M, et al. Evaporation-triggered wetting transition for water droplets upon hydrophobic microstructures[J]. *Phys rev lett*, 2010, 104: 116102.
- [17] LEI W, JIA Z H, HE J C, et al. Vibration-induced Wenzel-Cassie wetting transition on microstructured hydrophobic surfaces[J]. *Appl phys lett*, 2014, 104: 181601.
- [18] GIACOMELLO A, MELONI S, MULLER M, et al. Mechanism of the Cassie-Wenzel transition via the atomistic and continuum string methods[J]. *J chem phys*, 2015, 142: 104701.
- [19] CHENG Z, LAI H, ZHANG N, et al. Magnetically induced reversible transition between Cassie and Wenzel states of super paramagnetic microdroplets on highly hydrophobic silicon surface[J]. *J phys chem C*, 2012, 116: 18796.
- [20] ABBOTT S J, GASKELL P H. Mass production of bio-inspired structured surfaces[J]. *Journal of mechanical engineering science*, 2007, 221: 1181-1191.
- [21] LIU K, YAO X, JIANG L. Recent developments in bio-inspired special wettability[J]. *Chem soc rev*, 2010, 39(6): 3240-3255.
- [22] HANSJURGEN B, CIRO S, PERIKLIS P, et al. Design principles for super amphiphobic surfaces[J]. *Soft matter*, 2013, 9: 418-428.
- [23] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philos trans sci*, 1805, 95: 65-87.

( 上接第 43 页 )

- [130] MEHMOOD T, KHAN B S, MUKHTAR A, et al. Influence of bath temperature and pH on the structure of electrodeposited cobalt nanowires[J]. *International journal of materials research*, 2015, 130: 256-258.
- [131] PAGNANELLI F, ALTIMARI P, BELLAGAMBA M, et al. Pulsed electrodeposition of cobalt nanoparticles on copper: Influence of the operating parameters on size distribution and morphology[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 155: 228-235.
- [132] SCHIAVI P G, ALTIMARI P, ZANONI R, et al. Morphology-controlled synthesis of cobalt nanostructures by facile electrodeposition: Transition from hexagonal nanoplatelets to nanoflakes[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 220: 405-416.
- [133] MUKHTAR A, MEHMOOD T, KHAN B S, et al. Effect of  $\text{Co}^{2+}$  concentration on the crystal structure of electrodeposited Co nanowires[J]. *Journal of crystal growth*, 2016, 441: 26-32.
- [134] MEDOZA-HUIZAR L H, ROBLES J, PALOMAR-PARDAVE M. Nucleation and growth of cobalt onto different substrates part II: The upd-opd transition onto a gold electrode[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2003, 545: 39-45.
- [135] MENDOZA-HUIZAR L H, ROBLES J, PALOMAR-PARDAVE M. Theoretical and experimental study of cobalt nucleation and growth onto gold substrate with different crystallinity[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(5): 265-271.
- [136] BRASILIENSE V, CLAUSMEYER J, DAUPHIN A L, et al. Opto-electrochemical in situ monitoring of cathodic single-cobalt nanoparticle formation[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2017, 129(35): 04394.
- [137] HAMULIĆ D, MILOŠEV I, LÜTZENKIRCHEN-HECHT D. The effect of the deposition conditions on the structure, composition and morphology of electrodeposited cobalt materials[J]. *Thin solid films*, 2018, 667: 11-20.
- [138] SONG Q S, ZHAO Y, WANG C, et al. Bubble-assisted densification of cobalt deposit during electrowinning in  $\text{CoCl}_2$  solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 10511.