

## 研究综述

# 超疏水表面服役稳定性的研究进展

吴银涛, 王波\*, 王潇

(北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124)

**摘要:** **目的** 超疏水表面脆弱、耐久性差且难以修复等情况一直是超疏水涂层在实际应用过程中面临的最大挑战, 通过总结和分析找到解决这一问题的方法。**方法** 本文对超疏水涂层可能遇到的破坏和对应的耐久性类型进行了系统分析和总结, 针对每种耐久性类型分别归纳出多种测试方法并对每种测试方法对应的控制参数进行了详细阐述, 对不同耐久性类型和测试方法也分别进行了详细的举例说明。**结果** 针对超疏水涂层耐久性差的问题, 本文总结出两类提高表面耐久性的方法, 分别是提高超疏水涂层的机械稳定性和赋予涂层良好的自修复能力。提高涂层机械耐久性的方法包括构造多层次分层结构、提高涂层与基底的黏结能力、构建自相似超疏水表面, 记忆建立“盔甲”结构等。自修复能力包括粗糙结构的自修复、低表面能物质的自修复、整体的自修复。**结论** 有了强机械稳定性, 超疏水涂层在面对破坏时也有了更好的抵御能力。而具备良好的自修复能力, 则可以保障涂层在被破坏后仍可以恢复至超疏水状态。此外, 本文还对超疏水涂层的未来发展进行了展望, 即找到一种满足各种耐久需求、低成本、适合大面积生产的超疏水表面制备方法。

**关键词:** 超疏水涂层; 耐久性; 微纳米粗糙结构; 低表面能; 自修复

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0095-16

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.008

## Research Progress of Superhydrophobic Surfaces Service Stability

WU Yin-tao, WANG Bo\*, WANG Xiao

(Materials and Manufacturing Department, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**ABSTRACT:** Superhydrophobic coatings have broad application prospects in various fields such as life, industry, and national defense due to their special wetting properties. Especially the promotion of waterproof chips and waterproof glass has made people growing aware of the importance of superhydrophobic coatings. And through years of in-depth research and exploration of superhydrophobic coatings, the functions of the superhydrophobic coatings have become increasingly extensive, and they have gradually developed into multifunctional coatings with self-cleaning, anti-fogging, antibacterial, anti-icing, flame retardant, electromagnetic shielding, conductive and other properties. As the application fields of superhydrophobic coatings become wider, the role they can play in the future will also increase.

However, in current life and production, superhydrophobic coatings have not yet been widely used. The main reason is that the superhydrophobic coatings prepared by most current methods are fragile, poorly durable and difficult to repair. Through

收稿日期: 2022-08-16; 修订日期: 2023-03-08

Received: 2022-08-16; Revised: 2023-03-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51571003)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51571003)

引文格式: 吴银涛, 王波, 王潇. 超疏水表面服役稳定性的研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 95-110.

WU Yin-tao, WANG Bo, WANG Xiao. Research Progress of Superhydrophobic Surfaces Service Stability[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 95-110.

\*通信作者 (Corresponding author)

in-depth research on superhydrophobic coatings and their durability, it is found that the main factors for superhydrophobic properties of coatings are the surface micro-nano rough structure and the low surface energy. The rougher the micro-nano structure and the lower the surface energy, the stronger the hydrophobicity of the coating. However, the micro-nano rough structure and low surface energy materials are very fragile. The micro-nano rough structure on the surface is easily to be destroyed by some mechanical external forces such as mechanical wear, object collision, sharp tool cutting, water impact, peeling, etc. Substances with low surface energy will also decompose and age due to ultraviolet radiation, high temperature, acid-base corrosion, electrochemical corrosion, etc. Both of these situations will cause the superhydrophobic coating to lose its hydrophobicity.

To better solve this problem, this paper studied the coating's characteristics including wear resistance, adhesion, toughness, hardness, heat resistance, frost resistance, acid and alkali corrosion resistance, electrochemical corrosion resistance, pollution resistance and UV resistance. For each durability type, a variety of test methods were summarized, the control parameters corresponding to each test method were explained in detail. Detailed examples of different durability types and test methods were also given. This paper also summarized two types of methods to improve surface durability for the problem of poor durability of superhydrophobic coatings. one was to improve the mechanical stability of the superhydrophobic coating and the other was to give the coating a good self-healing ability. The methods to improve the mechanical durability of the coating included constructing a multi-level hierarchy, improving the bonding ability between the coating and the substrate, constructing a self-similar superhydrophobic surface and establishing an "armor" structure, etc. Self-healing ability included self-healing of rough structure, self-healing of low surface energy materials and overall self-healing. With strong mechanical stability, the superhydrophobic coatings have better resistance to damage, and with good self-healing ability, it can ensure that the coatings can still return to the superhydrophobic state after being damaged. Finally, the future development of superhydrophobic coatings is prospected: find a low-cost, mass-producible superhydrophobic surface preparation method that meets various durability requirements.

**KEY WORDS:** superhydrophobic coating; durability; micro-nano-rough structure; low surface energy; self-healing

近几年,随着研究人员对超疏水机理的了解愈发加深,使得它在不同行业里发挥的作用愈发重要,应用也愈发广泛。超疏水涂层对液体腐蚀介质有很强的排斥作用,能有效减少或阻止腐蚀介质渗透,从而提高材料的耐腐蚀性能,延长材料使用寿命<sup>[1]</sup>。此外,还可通过表面上的气液界面阻隔效应与表面组分中的疏水基团所产生低表面能效应的协同作用实现滑移效应,从而达到水下减阻的效果<sup>[2-5]</sup>。由于超疏水表面的固-液接触面积积极小,液滴成核能垒很高,从而使得冰很难在超疏水表面成核<sup>[6]</sup>。此外,超疏水涂层的低表面能可有效降低冰层的黏附力<sup>[7]</sup>,从而赋予了其很好的防结冰能力。超疏水材料还由于其疏水亲油的能力,可以用来进行油水分离<sup>[8-10]</sup>。利用疏水三维多孔材料进行物理吸油的方法也是目前非常有效的油水分离技术之一<sup>[11-13]</sup>。固体表面的疏水性越高,雾滴的成核能垒越高<sup>[14]</sup>。超疏水涂层的粗糙结构还使雾滴在表面处于 Cassie 状态。随着雾滴的长大也会自动滑落,达到非常好的防雾效果。除此之外,超疏水涂层还在自清洁<sup>[10, 15]</sup>、电极材料<sup>[16-18]</sup>等领域都有着广泛的应用,并且涂层还可以与材料的其他性能相互作用,协同发展出了兼具阻燃<sup>[19]</sup>、导电<sup>[20]</sup>、抗菌<sup>[21]</sup>和电磁屏蔽<sup>[22]</sup>等超疏水表面,使得超疏水涂层的商业价值得到显著提升。

目前可以运用自上而下、自下而上、自上而下与

自下而上相结合的方法制备出超疏水涂层<sup>[23]</sup>。自上而下包括:模板法<sup>[24]</sup>、机械加工法<sup>[25]</sup>、光刻法<sup>[26]</sup>和刻蚀法<sup>[27]</sup>等。自下而上包括:溶胶凝胶法<sup>[28]</sup>、气相沉积法<sup>[29]</sup>、喷涂法<sup>[30]</sup>、自组合法<sup>[31-32]</sup>等。自上而下与自下而上相结合的方法则有相分离法<sup>[33]</sup>等。通过这几种方法可以精确地制备出所需要的超疏水涂层。

但是超疏水涂层在实际应用中会遇到机械磨损、紫外照射、腐蚀、高温、水流冲击、污染、剥离等各种外部影响,微纳米结构在机械磨损下极易发生应力集中而破坏,低表面能物质在与腐蚀介质接触或在紫外、盐雾侵蚀情况下会发生降解<sup>[34-35]</sup>,使超疏水涂层部分或全部遭到破坏,失去超疏水性能。所以超疏水涂层的耐久问题已经成为了其实际应用所面临的主要障碍<sup>[36-37]</sup>。为了解决超疏水涂层耐久性的问题,本文详细介绍了超疏水涂层耐久性的评测方法并总结了提升超疏水表面耐久度的制备方案。

## 1 超疏水表面稳定性的测评方法及研究进展

由于超疏水涂层比较脆弱,粗糙结构或低表面能中任何一个被破坏都会导致涂层失去超疏水性。而在实际应用中,这两者总会不可避免地遭受物理外力或化学腐蚀等方面的影响而被破坏。为了更好

地研究涂层耐久性, 对涂层进行统一的耐久测评尤为重要, 目前已经开发了多种对涂层耐久性的具体测评方案, 主要可以从涂层的力学性能、抗紫外能力、耐腐蚀性、温度和自清洁能力等方面进行分类, 采用磨损法<sup>[38]</sup>、刀片划割法<sup>[39]</sup>、冲击法<sup>[40]</sup>、洗涤法<sup>[41]</sup>、胶带剥离法<sup>[42]</sup>、旋转弯曲法<sup>[43]</sup>、铅笔硬度测试法<sup>[44]</sup>、高温法<sup>[45]</sup>、冻融循环测试法<sup>[45]</sup>、紫外照射法<sup>[46]</sup>、酸碱腐蚀法<sup>[47]</sup>、电化学腐蚀法<sup>[48]</sup>和污染-冲洗法<sup>[49]</sup>等对涂层的耐久性进行测试。几种典型的测评方案如表 1 所示。

表 1 超疏水涂层耐久性几种典型测评方法  
Tab.1 Several typical evaluation methods for durability of superhydrophobic coatings

Performance type	Test performance	Test method	Control parameters	Reference
Mechanical property	Abrasion resistance	Abrasion method	Pressure, contact area, movement mode, etc	[36]
	Adhesion	Blade cutting method	Hardness, pressure, etc	[37]
		Ballistic method	Impact material, drop height, impact speed, etc	[38]
	Tenacity	Washing method	Detergent type, detergent dosage, mixing speed, etc	[39]
		Tape stripping method	Tape type, stripping cycle, etc	[40]
		Rotary bending method	Tensile bending mode, tensile degree, test cycle, etc	[41]
Temperature	Hardness	Pencil hardness test method	Pencil hardness grade, pressure, scraping times, etc	[42]
	Heat resistance	High temperature method	Temperature, high temperature time, etc	[43]
	Freezing tolerance	Freeze-thaw cycle test method	Low temperature and high temperature, cycle period, etc	[43]
UV resistance	UV resistance	Ultraviolet irradiation	UV type, exposure time, etc	[44]
Corrosion resistance	Acid and alkali resistance	Acid-base corrosion method	PH value of corrosive solution, immersion time, etc	[45]
	Resistance to electrochemical corrosion	Electrochemical corrosion method	Type of corrosion system, corrosion time, etc	[46]
Self-cleaning ability	Antifouling property	Contamination-flushing method	Type of pollutants, size of particulate pollutants, etc	[47]

1.1 磨损法

在日常生活中, 物体之间经常发生碰撞摩擦导致涂层磨损, 所以耐磨性是涂层耐久性中非常重要的性能之一。切向磨损法是测评涂层耐磨性最常用的方法<sup>[36]</sup>, 切向磨损法主要通过线性磨损、圆形磨损两种方式进行测评。线性磨损是最为常见的定量测试方法, 样品只需在表面做简单的往返运动, 实验选用不同的磨料施加不同的压力, 控制两表面之间的接触量、相对速度等变量对样品耐磨性进行研究, 实验装置可以使用 Taber 磨耗机或自己搭建。

Gong 等<sup>[48]</sup>将 2 cm×2 cm 的样品载荷 100 g 水平放置在 1200 目的砂纸上, 如图 1 所示缓慢向前移动 10 cm, 将涂层旋转 90°后继续移动 10 cm。整个过程定义为一个磨损循环, 记录了样品的水接触角和滚动角随磨损循环次数的变化。Liu 等<sup>[39]</sup>采取近似的方法用 2000 目的砂纸在样品表面进行不同周期的磨损, 并观察记录了样品的疏水性和微纳米结构随磨损次数的变化。经测试发现在磨损 100 次后, 随着磨损次

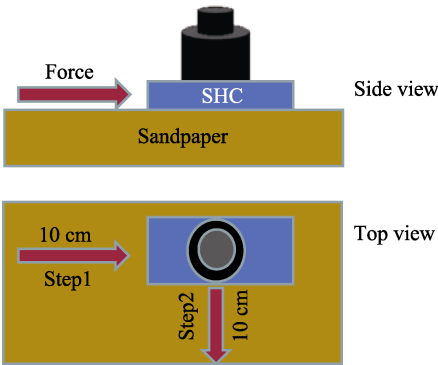


图 1 磨损实验示意图及润湿性变化<sup>[48]</sup>  
Fig.1 Schematic diagram of wear test and wettability change<sup>[48]</sup>

数的增多, 样品疏水性逐渐变差, 但是仍保持着超疏水性, 经历 1 000 次左右的磨损, 才逐渐失去超疏水性。圆形磨损与线性磨损基于相同的概念, 使用相同的实验设备, 唯一的区别是磨损材料执行的运动类型。圆形磨损的磨料为圆盘形状, 进行旋转运动, 可以测试涂层不同方向上的耐磨性。Raimondo 等<sup>[50]</sup>在

60 r/min 的磨毡盘（直径 60 mm）上施加 4 N 的载荷测试涂层的耐久度，涂层经过磨损后仍保持较好的疏水性。由于圆形磨损在不同半径处的线速度也不同，导致不同部位以不同的速度进行磨损，所以圆形磨损作为测试方法效果并不理想。

## 1.2 冲击法

涂层在应用中很容易遭到液体、固体颗粒和大风的冲击，不仅会破坏涂层的粗糙结构，还会把微结构中捕捉的空气冲走，使得涂层的疏水状态从 Cassie 状态转为 Wenzel 状态。所以对耐冲性的测试是判断其耐久性的重要方式之一。可以采用固体颗粒、液体或高压气流对样品进行冲击测试<sup>[40,51]</sup>。通常可以通过改变冲击物的高度、速度、总质量和冲击次数等条件测试涂层疏水性的变化来判断涂层的耐冲性。

液体冲击最常见的方法为水流冲击和水滴冲击，可以通过改变水流的速度、压强和冲击时间等变量进行测试。Luo 等<sup>[52]</sup>对涂层的抗高速液滴冲击能力进行了深入研究，水滴分别从 5、20、100 cm 的高度自由下落，对涂层进行冲击发现疏水性并没有变化，然后如图 2a 所示做了高速水流垂直冲击和 45° 冲击的实验。高速水流撞击涂层的平均速度为  $15.0 \text{ ms}^{-1}$ ，并对冲击后涂层的疏水性和表面特征进行记录。Zhang 等<sup>[53]</sup>将样品放在 45° 倾斜的基板上，距离水管下方 5 cm，然后在不同压强（10~100 kPa）下喷射 10 min，涂层经受了 5 次循环实验，才逐渐失去超疏水性，之所以采取 45° 的倾斜角，是因为这个角度可以使表面的结构发生显著改变。

砂冲法是最常见的固体冲击法，不仅会改变涂层的表面粗糙结构，还会对表面有磨损作用。涂层受到的冲击能量为  $m_s gh$ ，影响冲击能量的主要变量为砂子的总质量和起始点的高度。此外，因  $m_s = \rho v$ ，所以在砂冲实验中还需要控制砂砾的大小。Chen 等<sup>[54]</sup>为了研究涂层的耐冲性，如图 2b 所示搭建了砂冲装置，采用平均粒径为 300~500  $\mu\text{m}$  的海砂，冲击高度为 40 cm，对多功能超疏水涂层进行冲击，基底与水平表面保持 45°，测试发现涂层可以在 410 s 内完全承

受砂粒的冲击。随着冲击时间的增加，最终在受冲击区形成孔洞，硅壳被部分破坏。除了液体和固体冲击外，对于应用于航空航天的表面或受强风影响地区的室外表面，也需要采用气体冲击法模拟大风对涂层的影响。Mohammad 等<sup>[55]</sup>采用高压气枪在不同的冲击角度下，如图 2c 所示对样品施加 5~8 bar 的高压气流。喷嘴与基板的距离约为 10 cm。试验后对样品进行测试观察，发现高压气流对样品的疏水性和粗糙结构并没有影响。

以上 3 种方法是目前测试涂层耐冲性最主要的 3 种方法，但是冲击法不像磨损法一样有专属的测试仪器，还需要自己搭建设备，没有统一的标准，没办法对样品的耐冲性进行统一量化分析，所以为冲击法提供一种专属的测试仪器和测量标准是非常有必要的。

## 1.3 胶带剥离法

在涂层的实际应用中，很多时候进行耐久性的第 1 项测试就是黏附性测试，如果黏附性不强，当涂层经受较小的机械外力时涂层就会脱离，完全失去疏水性。胶带剥离测试是最简单的黏附性测试，可以测量涂层与基底、纳米颗粒与黏结剂的附着力。剥离实验的操作很简单，只需要将胶带贴在样品表面进行施压，确保没有空气残留，再从一端剥离胶带，对涂层进行检查，观察涂层是否存在，如果存在，则进一步观察涂层表面粗糙结构是否被破坏并进行润湿性检测。

Zhang 等<sup>[53]</sup>对涂层的粘附性进行了测试，并记录了涂层的润湿性随胶带剥离次数的变化。在经过 225 次剥离实验后，涂层的水滚动角超过  $10^\circ$ ，但水滴仍能很容易地滚落。在经过 300 次胶带剥离后，表面的水接触角降低至  $(150.7 \pm 0.8)^\circ$ 。Sajia 等<sup>[42]</sup>使用 3M 胶带对样品进行胶带剥离实验（如图 3 所示），用 1 kg 的滚筒在薄膜上滚动 2 次，对胶带进行均匀施压然后剥离。胶带的粘贴和剥离作为 1 个循环，每个循环都使用 1 根新的胶带。经过 10 次循环后，发现涂层的接触角没有明显的变化，保持在  $(155 \pm 2)^\circ$  左右，且表面剥离后的扫描电镜图像与原始涂层相比，形态退化可以忽略不计。

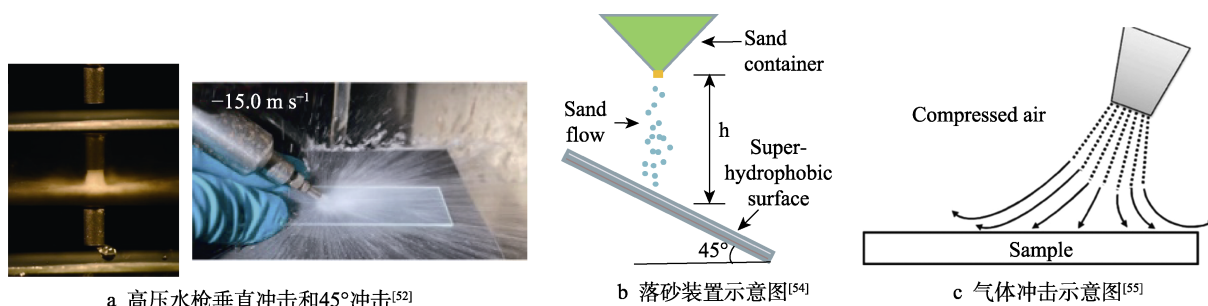


图 2 不同冲击方法示意图

Fig.2 Schematic diagram of different impact methods: a) vertical impact and 45° impact of high-pressure water gun<sup>[52]</sup>; b) schematic diagram of shakeout device<sup>[54]</sup>; c) schematic diagram of gas shock<sup>[55]</sup>



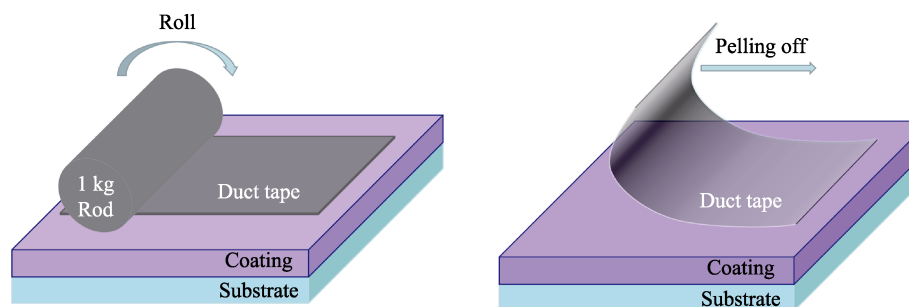


图 3 胶带剥离实验示意图<sup>[42]</sup>  
Fig.3 Schematic diagram of tape peeling test<sup>[42]</sup>

## 1.4 高温

超疏水涂层中的低表面能物质大部分属于有机物,而且疏水颗粒和基底也是通过有机聚合物进行黏结,有机物在高温下很容易发生热降解和氧化,导致涂层的粗糙结构被破坏,低表面能物质失效。所以超疏水涂层的耐高温性能也是其化学稳定性的重要参考。测试过程为将涂层置于高温环境中,看涂层是否发生明显形变,如果没有再对涂层进行润湿性测试和微纳米观察。也可以通过热重实验对样品的具体热分解过程进行分析。

Xiao 等<sup>[45]</sup>采用最高可烧结 1 200 °C 的真空管式炉对样品进行处理,在不同温度下处理后,测量了不同样品的接触角和滚动角,结果如图 4a 所示。为了了解样品超疏水性丧失的原因,又对高温处理后的样品进行表面形貌分析。在高温处理 20 min 后,样品表面形貌均与原始的微纳米结构相似,然后测量处理前后不同表面的原子百分比,发现 C 和 F 含量大大降低。因此可以推断,表面超疏水性的失效是由于氟化硅烷在高温下的分解所致。Zhang 等<sup>[56]</sup>把样品放在 400 °C 的温度下处理 1 h,涂层的接触角并没有变化,滚动角也只增加了 3°,说明涂层具有很好的热稳定性。

为了更清楚地了解涂层的热分解,有些实验也对

样品进行了热重分析。Zhu 等<sup>[38]</sup>将涂层样品置于不同温度(20~280 °C)下 2 h,记录涂层的润湿性变化,并采用热重分析仪对样品进行热重分析。热重分析在氩气的保护下进行,加热速率为 5 °C/min,对镀锌 LDH 涂层和 STA 的热分解过程进行了表征。

## 1.5 紫外照射法

超疏水涂层经常被应用在户外,而光老化是导致涂层老化失效主要的原因之一。因为具有高能的光子会使某些材料发生降解,尤其是有机材料,而绝大多数的超疏水涂层都含有有机成分,所以制备的耐久涂层具有一定的光稳定性是非常必要的。而紫外线拥有比可见光更高的能量,所以采用紫外线照射是短时间内测试材料光稳定性非常有效的方法之一。在测试的过程中,可以改变紫外光的类型和照射的时间,以进行对比试验。

Song 等<sup>[57]</sup>采用加速老化测试设备对样品的抗紫外老化性能进行测试。样品到荧光灯的距离为 30 cm,紫外光的照射强度为 0.51 W/m<sup>2</sup>,腔室温度设置为 80 °C,对样品照射 15 天,测试发现涂层始终保持超疏水性,表明涂层具有良好的抗紫外光性能。Kumar 等<sup>[46]</sup>使用 254 nm (UV-C) 和 365 nm (UV-A) 2 种波长的紫外灯对样品进行紫外抗性实验。将样品置于

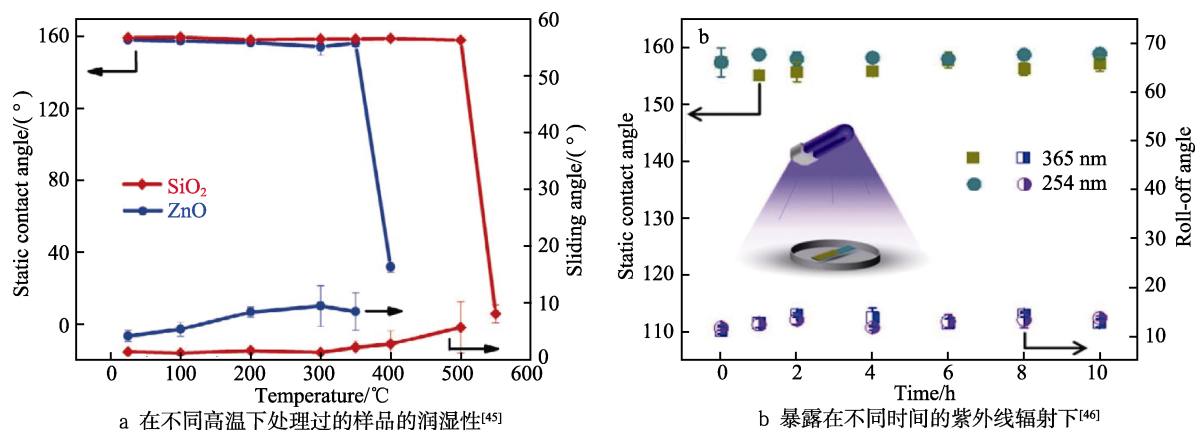


图 4 样品在高温、紫外处理润湿性的变化

Fig.4 Changes in wettability of samples under high temperature and UV treatment: a) wettability of samples treated at different temperatures<sup>[45]</sup>; b) Exposed to ultraviolet radiation at different times<sup>[46]</sup>

紫外光柜中,用预定波长的紫外光照射1 h,重复10次。每小时测1次润湿状态。实验统计了照射10 h的数据,如图4b所示,在10 h的照射过程中,样品疏水性几乎未发生变化,可以看出涂层表现出良好的抗紫外性能。

## 1.6 耐腐蚀性

超疏水表面的2个基本要素是微纳米粗糙结构和低表面能,一些机械外力容易使粗糙结构被破坏,而低表面能的失效原因主要有3个方面:随着粗糙结构一起被破坏、时间久自然老化、发生腐蚀反应失效。所以涂层想要具备好的耐久性。就一定要有较好的耐腐蚀性。涂层一般遭受的腐蚀类型有2种:酸碱腐蚀和电化学腐蚀。

### 1.6.1 酸碱腐蚀法

强酸和强碱的化学性质非常活泼,具有很强的腐蚀性。当涂层在酸碱环境中时,涂层表面的粗糙结构很容易被直接腐蚀破坏,并且低表面能物质很容易与酸碱发生反应,致使涂层失去疏水性,所以耐酸碱性是耐久涂层必测的性能之一。酸碱腐蚀的测试方法很简单,只需要把样品浸泡在不同pH值的溶液里一段时间,然后观察表面结构和润湿状态的变化即可。

Liu等<sup>[47]</sup>使用pH=1硫酸和pH=13氢氧化钠作为腐蚀液,每2天测量1次涂层的润湿性,发现涂层在腐蚀液中的浸泡时间对涂层表面的化学性质有轻微影响。随着浸泡时间的增加,涂层的接触角逐渐降低,滚动角逐渐增加。但在浸泡10天后,接触角仍 $>150^\circ$ ,滚动角 $<10^\circ$ ,仍保持超疏水性。Zhu等<sup>[38]</sup>不仅对不同pH值的腐蚀液进行了横向对比试验,还对同一pH值下不同的浸泡时间进行了纵向观察。首先,测试样品在不同酸性和碱性溶液中的稳定性,以硫酸、氯化钠和氢氧化钠为溶质,制备出了不同pH值的溶液。将涂层样品浸没在pH为1~13的溶液中1 h,并记录涂层的润湿性,然后为了更好地测评,又分别在pH为1和13的溶液中进行长时间浸泡并记录。涂层浸在不同pH值溶液中1 h的润湿性如图5所示,滚动角并没有很大的变化,在pH为13时接触角虽明显降低但仍为超疏水状态。然后对长时间浸泡在pH为1和13中的涂层进行观察,结果发现在pH为1的强酸溶液中涂层刚开始仍保持着良好的疏水性,随着浸泡时间的延长,涂层的疏水性能逐渐下降。在浸泡48 h后,涂层转变为高黏附状态,水接触角急剧降低。对涂层进行SEM观察后发现薄片结构已不再明显,但针状结构仍然完整。对损伤涂层进行疏水改性后,涂层不能再次获得超疏水性,说明酸性溶液对涂层具有不可逆的损伤。随后,对浸入强碱性溶液中的涂层进行观察,发现涂层在浸泡24 h后水接触角 $<150^\circ$ ,浸泡26 h后滚动角 $>10^\circ$ ,失去超疏水性,对其进行显微观察发现表面结构并未被破坏,仅与低表面能物质发生了反应。

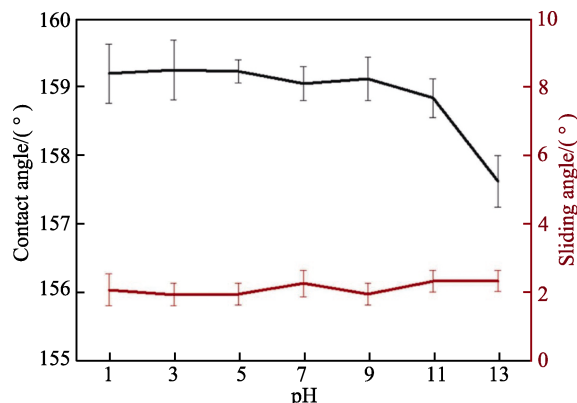


图5 涂层在不同的pH溶液中浸泡1 h的润湿性<sup>[38]</sup>

Fig.5 Wettability of coatings immersed in different pH solutions for 1 h<sup>[38]</sup>

### 1.6.2 电化学腐蚀

相比于酸碱腐蚀,电化学腐蚀在生活中更加常见,特别是在高湿度、高盐含量、高年平均温度等极端环境下,像海洋里或沿海地区电化学腐蚀非常严重,所以对电化学腐蚀进行防护和测试非常有必要。和别的测试不同,电化学测试有专属的仪器,一般采用电化学工作站测量涂层的耐腐蚀性。采用三电极系统进行电位动力学极化试验和EIS试验,以样品作为工作电极,铂片作为对电极,不同的样品选用对应的参比电极。以质量分数为3.5%的氯化钠溶液作为实验溶液,浸泡一定时间,在OCP值稳定后,分别进行电位动力学极化试验和EIS试验。

Gong等<sup>[48]</sup>采用中性盐雾加速腐蚀试验和电化学试验,研究了超疏水涂层的耐腐蚀性能。图6a为样品的Tafel曲线,与铝合金相比,涂层的腐蚀性降低了4个数量级。一般来说,较高的腐蚀电位( $E_{corr}$ )和较低的腐蚀电流密度( $J_{corr}$ )意味着更好的耐腐蚀性<sup>[58]</sup>,然后对样品进行了EIS分析。结果如图6b所示,Nyquist图中电容环的直径越大,则代表耐腐蚀性更好<sup>[59]</sup>。通过涂层与铝合金的对比表明,超疏水涂层相较铝合金在沿海大气环境中具有更好的耐腐蚀性。Zhang等<sup>[60]</sup>采用Auto Lab电化学工作站进行电化学测量,温度设为25℃。将制备的样品、铂板和饱和钙线电极分别作为工作电极、对电极和参比电极。对工作电极,样品的背面和边缘用石蜡密封,留下1 cm<sup>2</sup>的暴露区域。在测试之前,监测1 h试样的开路电位( $E_{ocp}$ )达到准稳态。电位动力极化(PDP)曲线测量扫描速率为1 mV/s,电化学阻抗谱(EIS)的 $E_{ocp}$ 频率范围从100 kHz到10 mHz,正弦波振幅为5 mV。对不同样品的PDP曲线、Nyquist图、Bode相位图和Bode模量图进行了分析对比。

通过酸碱浸泡、电化学腐蚀等实验能够具体且有效地测试样品的耐腐蚀性能,加强研究人员对腐蚀的了解,促进涂层抗腐蚀性能的发展。

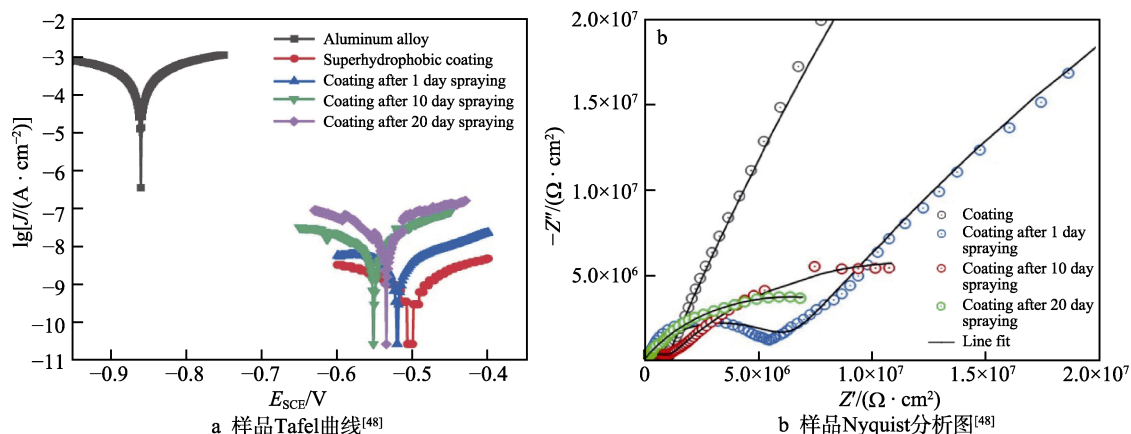


图 6 样品电化学分析图

Fig.6 Electrochemical analysis diagram of sample: a) Tafel curve of sample<sup>[48]</sup>; b) Nyquist analysis diagram of sample<sup>[48]</sup>

## 1.7 抗污性

涂层很容易暴露在肮脏环境里,使得涂层的粗糙结构和低表面能物质被破坏或覆盖,从而失去超疏水性,污染物能否被自动去除,直接影响着涂层能否继续使用。所以对涂层的抗污性及自清洁能力进行测试是非常有必要的。涂层的污染物主要来源于两方面:颗粒和有机物<sup>[61-62]</sup>。

颗粒是最常见的污染物,它很可能附着在微纳米结构之间或者直接将粗糙结构覆盖,导致涂层的低表面能结构被破坏,使涂层失去超疏水性。如果颗粒对涂层的附着力非常低,当有水冲洗或风吹时,污染物可以轻易被清理干净,在户外即可实现自清洁。为了验证涂层的抗污性,Allahdini 等<sup>[49]</sup>对颗粒的干污染和湿污染(污染物悬浊液)2种情况进行了分析,先将涂层基质完全浸没在多种颗粒污染物组成的悬浊液中。然后将样品置于 70 °C 的烤箱 30 min 蒸发水,并与浸没前做精确质量对比,研究表面污染物残留的存在。此外,还如图 7 所示做了与未疏水处理表面的对比。然后将一些炭黑颗粒撒在样品表面,并随后在表面通过洒水观察颗粒的冲洗情况。结果发现疏水涂层的污染物并没有残留,而未疏水处理的涂层污染物却仍黏附在表面。这是因为在超疏水表面,水对颗粒的附着力大于颗粒对涂层的附着力,而原始表面则相反。

有机物很容易附着在超疏水涂层表面,使涂层的低表面能物质不能暴露在外,且许多有机物的表面张力较低,很容易渗透到粗糙结构的凹槽中,使超疏水涂层失去疏水性,所以涂层需要有一定的抗油污能力才能持久使用。对有机污染物的抗污性即为有效降解石油污染物的光催化能力。Liu 等<sup>[39]</sup>为了证明所制备超疏水涂层的光催化活性,将亚甲基橙水溶液在 365 nm 的紫外照射下加入一小块超疏水涂层,并测试不同照射时间后的紫外可见光谱,结果发现紫外照射 6 h 后,亚甲基橙几乎完全分解,肉眼看不到橙色。所以所制的超疏水涂层可以有效降解有机污染物。Zhu 等<sup>[63]</sup>使用柴油测试涂层的抗油性,将疏水样品与

普通样品进行水流冲击对比,结果发现疏水涂层表面的油很容易被冲下来,而普通样品上的油仍附着在表面,表明所制得的涂层具有很好的抗油性。

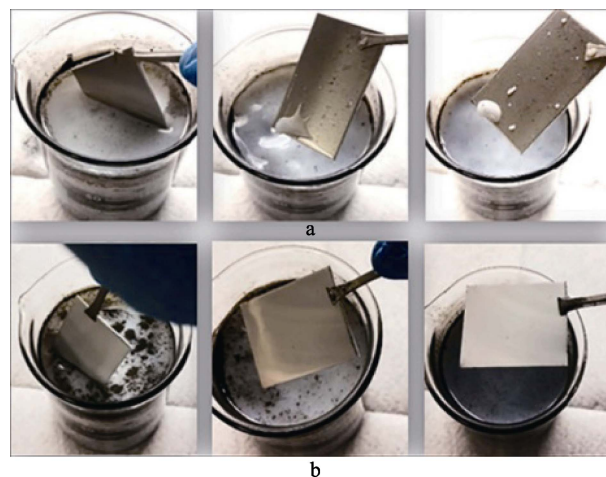


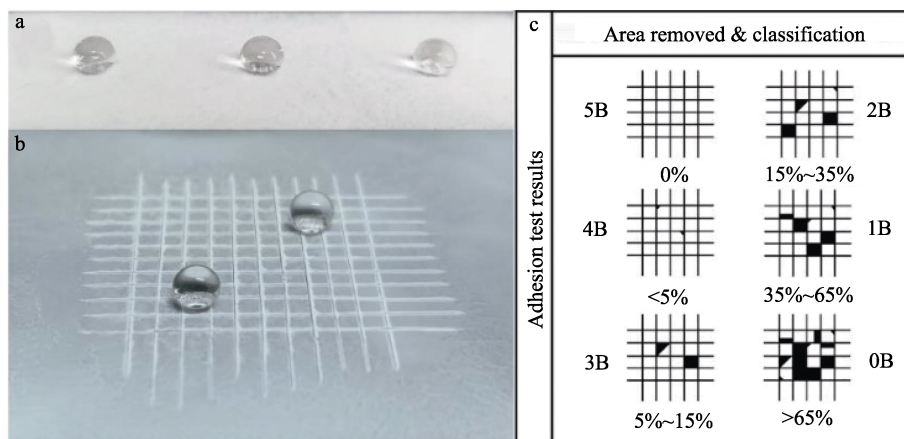
图 7 (a) 普通样品与 (b) 超疏水样品的抗污测试对比<sup>[49]</sup>  
Fig.7 Comparison of antifouling test between ordinary sample (a) and superhydrophobic sample (b)<sup>[49]</sup>

## 1.8 其他测试方法

除了以上几种方法外,还有一些耐久性的测试方法,像刀片划割法、洗涤法、旋转弯曲法、铅笔硬度测试法、冻融循环测试法、等离子体处理法等,但是测试普遍性较低,实验之间的可比性较差。

刀片划割法可以测试出涂层的硬度和附着力,在薄膜的目标区域上通过刀划形成 1 个正方形网格或 X 形状网格。用胶带以 45° 粘在这个交叉线上,然后移除,按照 ASTM D3359 标准使用 5B、4B、3B、2B、1B 和 0B 级对样品进行评级,其中 5B 级涂层对基材的附着力最高,0B 的附着力最差。Liu 等<sup>[39]</sup>对样品进行了刀划实验(如图 8 所示),测出涂层在 4H 内表现出 4B 级的附着力和硬度。根据目前的涂层标准,所制备的涂层符合实际应用的通用要求。旋转弯曲试验是研究涂层柔韧性的主要测试方法之一。通过样品



图 8 划割实验后涂层水滴照片和实验参考标准<sup>[39]</sup>Fig.8 Photos of coating water drops and experimental reference standards after cutting test<sup>[39]</sup>

的拉伸、弯曲和扭转可以测试出样品的抗机械变形能力。Lu 等<sup>[43]</sup>为了测试样品的抗变形能力,对样品分别进行了拉伸、弯曲和旋转实验。将样品安装在游标卡尺上,并拉伸到一定的长度来测试涂层的抗拉伸性能,在施加应变范围为 0~40%的拉伸和释放过程中,涂层表面的红色水滴在第 1 次拉伸和释放过程中呈近似球形,且经过 500 次循环后,只能观察到表面的微小接触角变化。然后对表面进行 AFM 测试,发现涂层垂直于拉伸方向出现了裂缝,并且随着应变的增加而增加。但是涂层具有多层结构,在放回松弛状态时,又开始了自愈合。随后将样品压缩进行弯曲试验,和拉伸试验类似,涂层在经历 500 次弯曲试验后,润湿状态并没有发生改变。为了研究涂层面对更加复杂机械变形时的状态,又对涂层进行了旋转实验,发现即使旋转 180°也几乎不影响涂层的疏水性,而且变形后还能自修复。通过以上实验说明该涂层具有非常好的抗机械变形能力和自我恢复能力。目前测试过程中使用样品的尺寸、形状和具体参数都没有统一规定,所以实验之间的对比性不高。

超疏水涂层的应用过程中很可能会遇到不稳定热流等温差巨大的环境,会导致涂层在经历冰冻融化后发生表面脱离。而冻融循环测试法可以很好地模拟这一环境,从而测试涂层的耐冻性和对基底的附着性。Xiao 等<sup>[45]</sup>为了研究涂层的抗冻性和机械稳定性,使用冰箱和烘箱对涂层进行了冻融循环测试。涂层经历了 30 次 400 °C~-10 °C 的循环,结果发现 SiO<sub>2</sub> 超疏水表面的接触角和滚动角变化不大。而 ZnO 涂层在经历几次循环后便失去疏水性。这是因为 SiO<sub>2</sub> 疏水涂层是通过多层纳米颗粒的堆叠形成的,每个颗粒都经过氟硅烷的修饰。因此耐高低温循环性能更好。很多超疏水涂层的制备都是将疏水颗粒喷涂到基底表面,而洗涤法是测试颗粒或涂层与基底之间附着力非常好的方式。这种方法不仅可以测试超疏水涂层,还可以测试超疏水织物。Majid 等<sup>[41]</sup>通过测定改性纺织品的洗涤牢度,对改性纺织品进行洗涤,并在每次洗

涤周期后测量样品的水接触角。发现样品接触角在每次洗涤周期后略有下降。对样品进行 SEM 测试,结果发现未清洗、清洗 5 次、清洗 15 次的过程中,织物上的疏水颗粒逐渐减少。结果表明,洗涤容易使超疏水颗粒被带走,导致疏水性下降,但去除的过程是渐进的,残留的颗粒仍然防水。

除了以上介绍的几种方法,还有一些测试涂层耐久性的方法,但是这些方法并没有统一的测试标准。实验间横向对比参考价值低,影响材料耐久性检测的发展,所以需要尽快对一些耐久性测试方法进行统一规范,实验结果提供统一参考标准,增加实验间的比较性,使未来材料耐久性测试方法发展得更加完善。

## 2 耐久型超疏水表面的实现策略

### 2.1 建立机械稳定型涂层

#### 2.1.1 建立多层次分层结构

超疏水表面上的微纳米粗糙结构比较脆弱,容易因加工和使用过程中的冲击、摩擦等机械作用而损坏。而同时具有多层次的粗糙度则能够保障涂层在受到磨损等破坏时哪怕部分层次粗糙结构被破坏,仍有其他层次的粗糙结构维持涂层的超疏水状态<sup>[64]</sup>。此外,多层次粗糙结构能够使涂层表面粗糙度更高,固液接触面积比更小,临界接触角也会更小,使涂层表面能够更好地处于 Cassie 状态<sup>[65-66]</sup>。而且这种多层次的结构能够更好地获取空气并储存下来,使液气界面的稳定性增加,从而增大 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变的难度,进而使 Cassie 状态更加稳定,涂层的疏水性得以提高。

Sun 等<sup>[67]</sup>受弹尾虫角质层分层结构的启发通过三维激光光刻技术设计了锥形柱子阵列结构。如图 9 所示,每个柱子都有多层、双重入的悬垂物,直径从上到下逐渐增加。柱子阵列的高静态润湿和多层屏障,使液体逐步渗透。尤其是双重入结构之间的协同



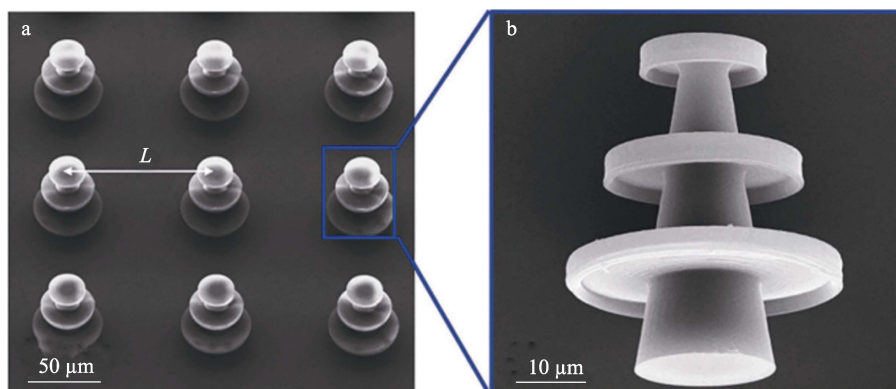


图 9 锥形柱子阵列结构<sup>[67]</sup>  
Fig.9 Conical column array structure<sup>[67]</sup>

作用,使突破压力从上到下逐渐增加。多层次的分层结构也使得涂层具有超强的机械耐久性。Lu 等<sup>[43]</sup>结合疏水锌薄膜和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 衬底,构建了具有迷宫状褶皱的薄膜-衬底体系,设计出 1 种非氟化柔性超疏水表面。涂层表现出优异的耐久性和疏水性,这是由于 Zn/PDMS 表面迷宫状褶皱的多层次纹理结构,对粗糙结构有很好的保护作用且提供了足够的气袋来形成稳定的 Cassie 状态。

虽然多层次分层结构对超疏水涂层的耐磨性及疏水性有很好的保障,但是如果粗糙结构与基底的结合力较差,黏附性不够,还是很容易被破坏,所以只构建多层次分层结构还是不够,需要与其他的方法相结合。

### 2.1.2 提高涂层与基底的粘结能力

虽然多层次结构能保障超疏水涂层的疏水性和耐磨性,但是如果粗糙结构与基底的结合力较差,黏附性不够,粗糙结构还是很容易被破坏,所以想要获得机械稳定性的耐久涂层,除了构建多层粗糙结构外,低表面能材料还必须与基底牢牢结合在一起<sup>[68-70]</sup>。增加材料与基底之间黏结能力的过程是自上而下的策略,目前的方法主要有添加黏结剂、让涂层与基底之间形成共价键、与涂层交联、将弹性/软材料引入

涂层等<sup>[71]</sup>。

Luo 等<sup>[52]</sup>采用二次喷涂法在基底喷涂乙烯共丙烯酸 (EAA) 和微/纳米掺杂的疏水  $\text{SiO}_2$  颗粒 (如图 10 所示),制备出了透明、疏水性优异且具有高耐久性的 EAA- $\text{SiO}_2$  涂层。选用 EAA 是因为其具有高黏性、高透明度、高灵活性且本身具有疏水性等优秀特征。涂层可以经受 60 次平均速度 16 m/s 的高压水流垂直冲击和 45°冲击。Zhang 等<sup>[72]</sup>介绍了 1 种基于 PDMS 的柔性超疏水泡沫制备新方案,使用火焰扫描策略将 PDMS 泡沫火焰处理产生微纳米硅粗糙结构,结合在软骨架上,形成坚固的超疏水表面。超快的火焰扫描工艺所生产的超疏水表面具有很好的机械灵活性和耐久性,样品经过 60%应变的严重压缩、100%应变的拉伸和 90°弯曲后,仍可以恢复其原始尺寸,在 100 个循环压缩试验中没有结构损伤,并且在不同酸碱试剂中浸泡、紫外照射等测试下,疏水性并没有明显下降,仍保持很好的疏水性。

### 2.1.3 自相似超疏水表面

涂层表面的粗糙结构很容易被破坏,致使耐久性下降,而自相似涂层可以很好地解决这个问题。涂层底部与顶部具有相同的组成和结构,即使顶部表面层

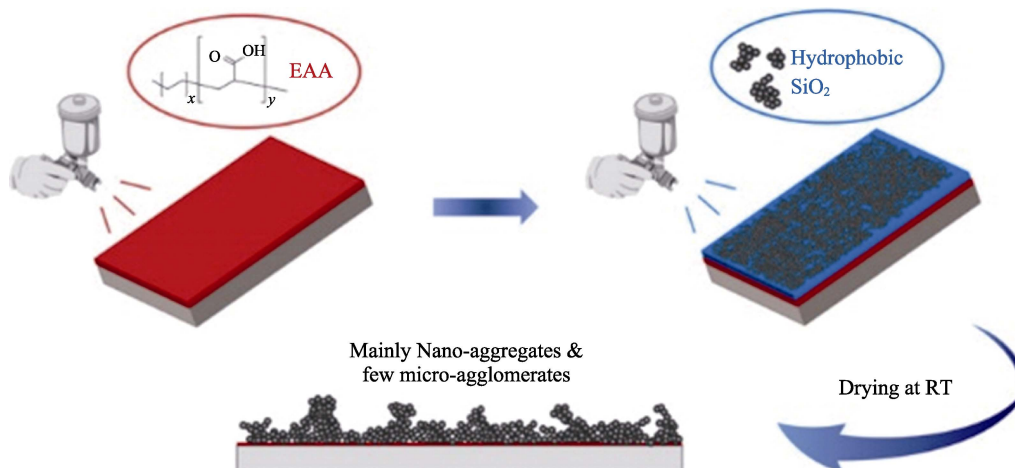


图 10 EAA- $\text{SiO}_2$  涂层的制备工艺<sup>[52]</sup>  
Fig.10 Preparation route of EAA- $\text{SiO}_2$  coatings<sup>[52]</sup>

被磨损,涂层仍具有很好的粗糙结构,使得涂层具有很好的机械耐久性。自相似不仅是性能上的宏观相似性,也是整个涂层<sup>[73-74]</sup>物理结构和化学性质上的微观相似性。

Liu 等<sup>[39]</sup>认为具有三维结构的微/纳米材料具有最佳的稳定性。四足动物形的氧化锌(T-ZnO)是一种具有独特三维几何结构的宽带隙半导体。他们采用水热反应搭配喷涂法实现了 T-ZnO 的表面超疏水改性和超疏水涂层的制备。利用甲基丙烯酸酯共聚物共价键合到 T-ZnO 表面并与甲基丙烯酸酯共聚物基体交联制得各向同性共交联网络,所制的涂层具有良好的机械耐久性,甚至在 100 次磨损后,涂层的接触角从 155° 提高到 162°,这是由于顶部的粗糙结构被破坏后,反而在底部形成了更粗糙的结构。经过 1 000 次严重的机械磨损后,涂层的接触角仍能保持在 150° 以上。

Wen 等<sup>[75]</sup>将尼龙纳米纤维与氟化水性聚氨酯结合,成功制备出 1 种如图 11 所示的坚固自相似三维超疏水微纤无纺布(SSMF),表面在经过 2 100 次磨损后,接触角仍为约 152°,滚动角约为 8°,与原始状态的疏水性几乎相同,磨损织物表面的低表面能物质仍然丰富。并且 SSMF 能够承受广泛的机械损伤,包括刮刀试验、手指擦拭、胶带剥离、螺丝刀刮

擦等,并且能保持良好的防水性。三维自相似的粗糙结构就是其具有良好耐久性和持久超疏水性的原因。

#### 2.1.4 建立“盔甲”结构

超疏水涂层需要有很大的表面粗糙度,因此会很大程度上减小液体和固体表面之间的接触面积<sup>[76-77]</sup>。粗糙结构在机械载荷下承受着很高的局部压力,使得它们极易受到磨损破坏<sup>[37]</sup>。为了防止表面粗糙结构受损,研究者们发现可以通过给脆弱的粗糙结构建立“盔甲”结构,使得涂层具有超高的耐机械磨损能力。

Wang 等<sup>[78]</sup>通过对结构力学和疏水性原理综合分析,提出了给粗糙结构增加“盔甲”的新思路。首先,在坚硬的基板上刻蚀出微米级别的连续均匀结构,再将疏水纳米颗粒填充至凹槽内,见图 12。连续的微米结构会疏水纳米颗粒起到保护作用,从而大大增加了涂层的耐久性。然后通过对侧壁力学稳定性及固液接触分数进行模拟分析与实验验证,发现侧壁角度设置为 120° 左右,超疏水性和力学稳定性都可以得到平衡和保证。Lin 等<sup>[79]</sup>将碳纳米纤维(CNF)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)组装而成的膜嵌入不锈钢网(SSM)的保护支架中,形成网络镶嵌门控结构,该结构对外部刺激具有优异的抵抗力,特别是针对机械磨损,不锈钢网对超疏水膜有着很好的保护作用。

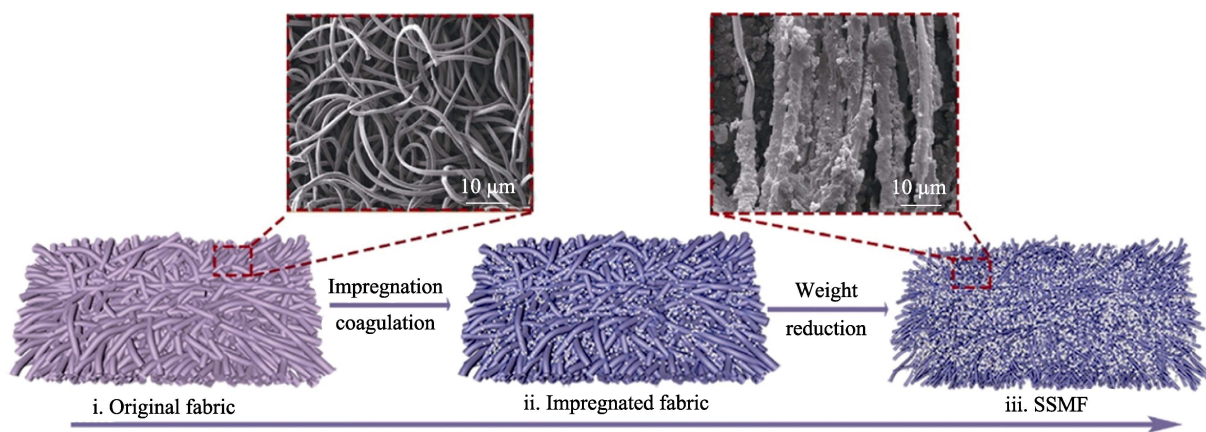


图 11 SSMF 的制备工艺<sup>[75]</sup>  
Fig.11 Preparation process of SSMF<sup>[75]</sup>

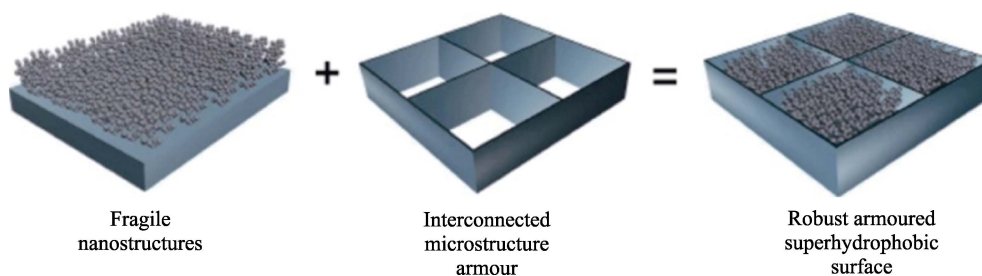


图 12 超疏水“盔甲”结构示意图<sup>[78]</sup>  
Fig.12 Structure diagram of superhydrophobic "armor"<sup>[78]</sup>



## 2.2 建立自修复涂层

在长时间的应用中,超疏水表面不可避免地会受到机械外力或化学腐蚀的破坏,导致涂层表面的粗糙结构或低表面能物质被破坏,从而失去疏水性,如果被破坏的疏水表面可以自修复,那将是实现长期耐用超疏水涂层的最佳策略。研究发现,有些涂层在特定湿度、温度、机械外力、紫外线照射等诱导条件下<sup>[40,80-83]</sup>,低表面能物质会向表面迁移,重建表面微观结构,使涂层的超疏水性得以恢复。目前自修复型超疏水涂层可以通过三方面来实现:粗糙结构的自修复、低表面能物质的自修复、表面整体自修复。

### 2.2.1 粗糙结构自修复

在机械磨损的情况下,表面的粗糙结构很容易遭到破坏。目前可以通过化学诱导使涂层内部发生化学反应,也可以用物理作用促使微纳米粗糙结构得以重构。Luo 等<sup>[84]</sup>受天然珍珠层结构的启发,制备出由正十八胺改性的氧化石墨烯(NGO),并经过 Diels-Alder 反应合成无溶剂自愈合聚氨酯(SFPU-DA),进而组成新型多层无机-有机薄膜。通过逐层组装工艺(如图 13 所示),制备出了自修复的超疏水无溶剂聚氨酯复合膜(NGO/SFPU-DA 膜)。所制的聚氨酯具有很好的热自修复性,在 120 °C 下,120 s 内表面折痕和裂纹就会完成愈合。涂层即使经过 21 次的摩擦,其超疏水性也没有显著降低。并且 NGO/SFPU-DA 薄膜的抗拉强度和剥离强度可达到 22.6 MPa 和 88.6 N/30 mm,具有非常强的机械稳定性。

大多数的自修复涂层都需要在特定的条件下才能

恢复,并不能及时地真正做到“自修复”。Wu 等<sup>[85]</sup>提出了 1 种只需要水与被破坏的涂层接触,被破坏部分的牺牲层就会水解脱落,露出全新超疏水表面的新方案。以水溶性聚乙烯醇(PVA)聚合物黏结剂作为缓冲层和牺牲层。具有超疏水的铝表面在底部。PVA 黏结剂在中间。最上层的是超疏水的聚二甲基硅氧烷(PDMS)和 SiO<sub>2</sub> 层。当外力较弱时,结合层将作为缓冲层来保护底层的纳米结构。当最上层被破坏时,其超疏水性暂时消失。水可以与牺牲层接触,导致其溶解,结合层脱落,在牺牲层后面 1 个完整的铝超疏水表面露出。涂层还具有不错的疏水性和耐酸碱腐蚀性,而且由于有缓冲层的保护作用,涂层的耐磨性很好,不仅破坏后的涂层接触角不变,滚动角也会变得更小。

### 2.2.2 低表面能物质自修复

低表面能是超疏水涂层必备的要素之一,但是一般低表面能物质都在涂层的表面,很容易被破坏,使涂层失去耐久性。受到荷叶的启发,研究人员意识到如果在低表面能物质被破坏时,涂层可以不断地把低表面能物质补上,那就可以实现超疏水涂层的自修复。Wang 等<sup>[86]</sup>提出以硅油为模板向十六烷基三甲基溴化铵与乙醇的水溶液中加入硅油直接合成了 1 种新型介孔硅壳/油核微球(SOMs),见图 14。将微球喷涂到基底表面制备出超疏水涂层,涂层具有非常好的疏水性,接触角可达到 168°,滚动角低至 1.4°。当微球被破坏时,硅油就会从里面流出,并迁移至表面,重新恢复低表面性,使得超疏水涂层自修复。

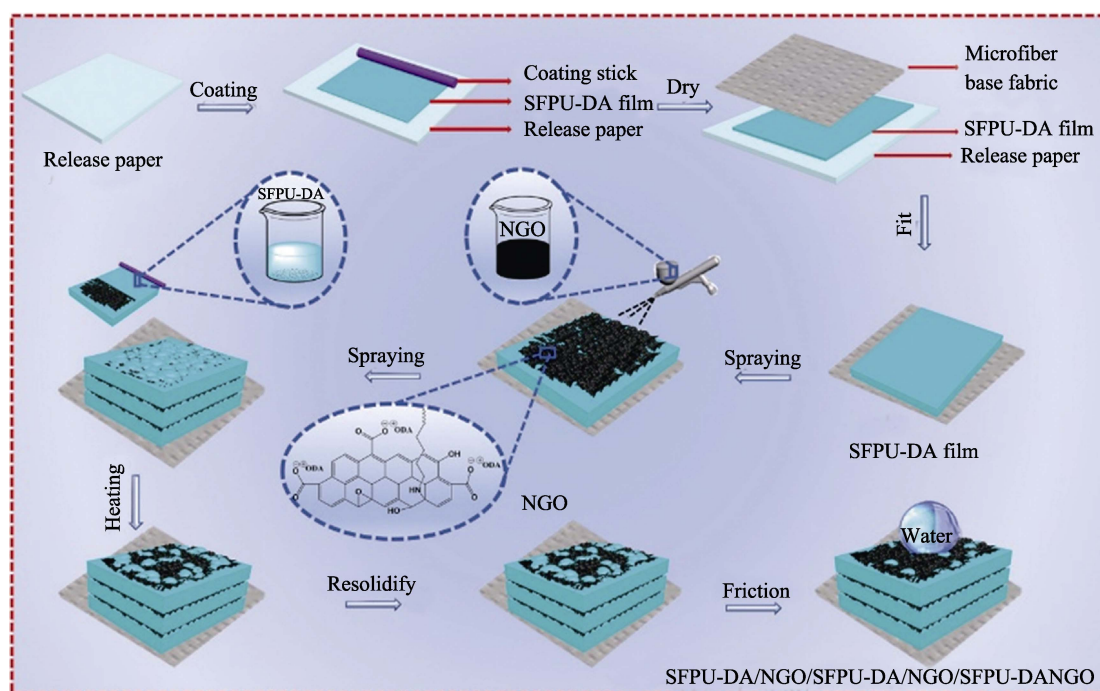


图 13 NGO/SFPU-DA 涂层的制备工艺<sup>[84]</sup>  
Fig.13 Preparation process of NGO/SFPU-DA coating<sup>[84]</sup>



虽然引入可愈合的聚合物或可迁移的低表面能材料可以制备出自愈合的超疏水表面,但大部分表面受到外部能量输入的限制来驱动愈合过程太过漫长。Wang 等<sup>[87]</sup>模拟荷叶蜡结构提出独特的两步复制法制备出自愈超疏水聚(二甲基硅氧烷)/n-非腺烷蜡复合结构,复制的乳头结构可以提高表面粗糙度,n-非腺烷蜡提供低表面能。涂层可以通过表面蜡再生哪怕在严重的等离子体蚀刻后也可自发恢复其超疏水性。涂层具有强自修复能力的原因是 n-非腺烷蜡的运输。在  $O_2$  等离子体处理后,低表面能的 n-非腺烷蜡被刻蚀,表面转化为亲水表面,具有高表面能,亲水表面与空气的界面自由能会大于 n-非腺烷蜡与空气的界面自由能,二者的自由能差驱动蜡从 PDMS 运输到表面,使低表面能和表面粗糙结构同时恢复。值得注意的是整个过程不需要外界刺激,并且由于 PDMS 的分子链具有高迁移率,使得疏水蜡运输速度很快,在室温下只需要 20 min 就可以完全恢复。

### 2.2.3 表面整体自修复

由于低表面能的自修复和粗糙结构的自修复都有很好的效果,研究人员开始尝试将 2 种策略进行结合,开发出粗糙结构与低表面能同时自修复的工艺方法,从而满足物理和化学损伤均可自修复的要求。

Chen 等<sup>[88]</sup>提出 1 种具有双自愈能力的柔性超疏水纳米复合涂层,见图 15。聚氨酯(PU)主链上

的二硫键、硅纳米颗粒修饰的石墨烯、PU 之间的多氢键使得涂层具有内在的自愈能力。同时 PU 侧链上的疏水长链可以在涂层表面迁移,修复涂层表面受损部分。这种纳米复合涂层即使在表面活性剂中磨损或浸泡在水溶液中,也具有自愈能力,并且涂层具有内部和表面双重自愈能力和多功能性,保证了其良好的长期使用性。

大多数的自愈方案都是 1 种机理或 2 种机理相配合,而 Shan 等<sup>[89]</sup>提出了具有三重自愈能力的超疏水自修复涂层。他们采用双层结构制备了超疏水弹性体(HB-亚胺-BZnPDMS),底层为硅弹性体(亚胺-BZn-PDMS),具有亚胺/配位双交联结构,室温自愈效率为 94%。顶层为亚胺-BZn-PDMS/ $SiO_2$  纳米复合材料,具有超疏水性。HB-亚胺-BZn-PDMS 弹性体在室温下具有快速表面氧化/分解、破裂和针孔三重自愈能力,在磨损和拉伸条件下具有较高的耐久性。亚胺-BZn-PDMS 的双动态键在弹性体上产生针孔后,通过键交换在室温下 20 min 快速恢复超疏水性。在表面化学损伤后,HB-亚胺-BZn-PDMS 弹性体也表现出快速(40 min)的室温自愈能力,优于目前大多数的自愈超疏水材料。表面整体自修复可以同时从粗糙结构和低表面能两方面对涂层进行修复,同时满足内部和外部的条件,使用起来具有更加优异的效果,具有广泛的应用前景。

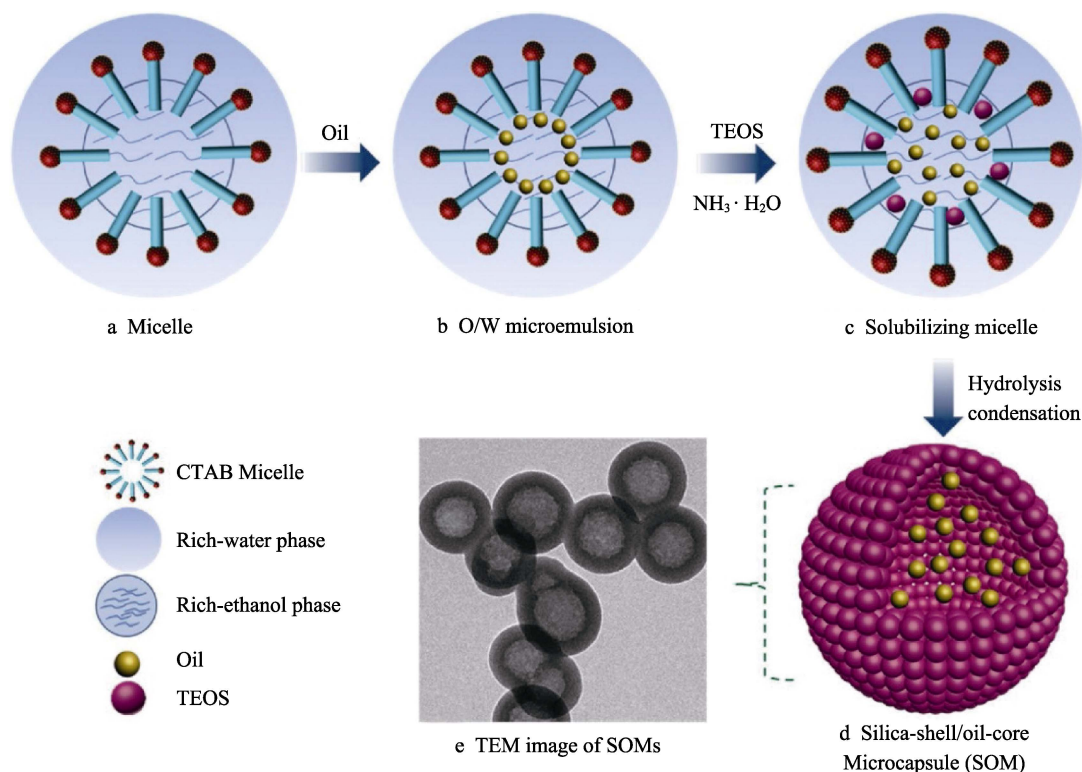
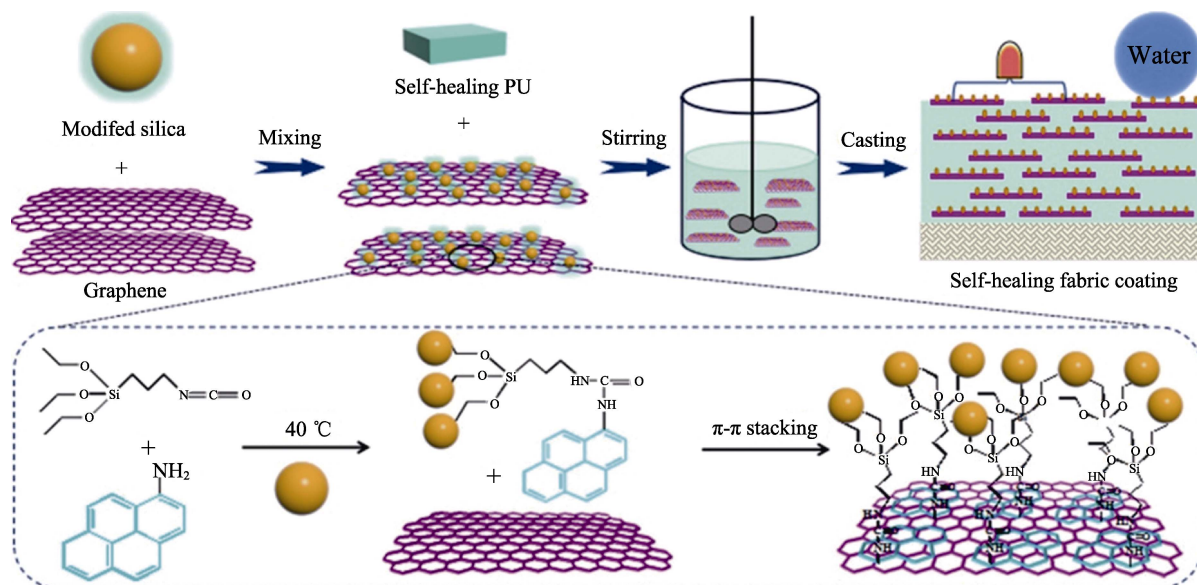


图 14 介孔 SOMs 的合成工艺示意图<sup>[86]</sup>

Fig.14 Schematic process for synthesis of mesoporous SOMs<sup>[86]</sup>:a) Micelle; b) O/W microemulsion; c) Solubilizing micelle; d) Silica-shell/oil-core Microcapsule (SOM); e) TEM image of SOMs

图 15 自修复柔性导电涂层制备工艺示意图<sup>[88]</sup>Fig.15 Diagram for preparation process of self-healing flexible and conductive coatings<sup>[88]</sup>

### 3 总结

超疏水涂层具有非常好的应用前景,但是耐久性差一直是影响其大规模应用的最大障碍。为了更好地制备具有超高耐久性的超疏水涂层,本文对超疏水涂层的各种耐久性能进行了分析,总结出导致超疏水涂层疏水性变差的主要原因为:涂层受到机械磨损、冲击、污染、剥离等情况,从而导致微纳米结构在应力集中下被破坏;涂层在高温、腐蚀、紫外照射等条件下,低表面能物质发生降解。为了解决这些问题,本文归纳出可以通过构建多层次分层结构、提高涂层与基底的黏结能力、构建自相似超疏水表面、建立“盔甲”结构、建立自修复涂层等方法,以增强超疏水涂层的耐久性。为了使超疏水涂层尽快被大面积运用,应把这些增强涂层耐久性的方法应用到实际的生产当中,并通过继续深入研究找到 1 种满足各类需求、低成本、适合大面积制备的工艺方法。

#### 参考文献:

- [1] VAZIRINASAB E, JAFARI R, MOMEN G. Application of Superhydrophobic Coatings as a Corrosion Barrier: A Review[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 341: 40-56.
- [2] AHMAD K, ZHAO X Z, PAN Y L. Effect of Surface Morphology on Measurement and Interpretation of Boundary Slip on Superhydrophobic Surfaces[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(7): 594-598.
- [3] WANG B, WANG J D, DOU Z L, et al. Investigation of Retention of Gases in Transverse Hydrophobic Micro-grooved Surfaces for Drag Reduction[J]. Ocean Engineering, 2014, 79: 58-66.
- [4] WOOLFORD B, PRINCE J, MAYNES D, et al. Particle Image Velocimetry Characterization of Turbulent Channel Flow with Rib Patterned Superhydrophobic Walls[J]. Physics of Fluids, 2009, 21(8): 3395-3478.
- [5] ROTHSTEIN J P. Slip on Superhydrophobic Surfaces[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2010, 42: 89-109.
- [6] HEYDARI G, THORMANN E, JARN M, et al. Hydrophobic Surfaces: Topography Effects on Wetting by Supercooled Water and Freezing Delay[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(42): 21752-21762.
- [7] RAHIMI M, AFSHARI A, THORMANN E. Effect of Aluminum Substrate Surface Modification on Wettability and Freezing Delay of Water Droplet at Subzero Temperatures[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(17): 11147-11153.
- [8] YAO Xi, SONG Y L, JIANG L. Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces[J]. Advanced Materials, 2011, 23(6): 719-734.
- [9] ZHANG W B, SHI Z, ZHANG F, et al. Superhydrophobic and Superoleophilic PVDF Membranes for Effective Separation of Water-in-Oil Emulsions with High Flux[J]. Advanced Materials, 2013, 25(14): 2071-2076.
- [10] LIU K S, YAO X, JIANG L. Recent Developments in Bio-Inspired Special Wettability[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(8): 3240-3255.
- [11] ZHANG J, JI K J, CHEN J, et al. A Three-Dimensional Porous Metal Foam with Selective-Wettability for Oil-Water Separation[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(16): 5371-5377.
- [12] YIN G Z, ZHAO D L, ZHANG L W, et al. Highly Porous 3D PLLA Materials Composed of Nanosheets, Fibrous Nanosheets, or Nanofibrous Networks: Preparation and the Potential Application in Oil-Water Separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 1-11.
- [13] GE B, ZHANG Z Z, ZHU X T, et al. A Superhydrophobic/

- Superoleophilic Sponge for the Selective Absorption Oil Pollutants from Water[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 457: 397-401.
- [14] 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.
- [15] [15] LI S Y, WANG Y P, XU S F, et al. Ultradurable Superhydrophobic Natural Rubber-Based Elastomer Enabled by Modified Multiscale Leather Collagen Fibers[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(13): 344-344.
- [16] ZHENG S S, LI Q, XUE H G, et al. A Highly Alkaline-Stable Metal Oxide@Metal-Organic Framework Composite for High-Performance Electrochemical Energy Storage[J]. *National Science Review*, 2020, 7(2): 305-314.
- [17] LI Y, XU Y X, LIU Y, et al. Exposing {001} Crystal Plane on Hexagonal Ni-MOF with Surface-Grown Cross-Linked Mesh-Structures for Electrochemical Energy Storage[J]. *Small*, 2019, 15(36): 1902463.
- [18] YAN M, WANG W P, YIN Y X, et al. Interfacial Design for Lithium-Sulfur Batteries: From Liquid to Solid[J]. *Energychem*, 2019, 1(1): 100002.
- [19] MAO M, XU H, GUO K Y, et al. Mechanically Flexible, Super-Hydrophobic and Flame-Retardant Hybrid Nano-Silica/Graphene Oxide Wide Ribbon Decorated Sponges for Efficient Oil/Water Separation and Fire Warning Response[J]. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2021, 140: 106-191.
- [20] YE L J, GUAN J P, LI Z X, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Controllable Electrical Conductivity and Water Adhesion[J]. *Langmuir*, 2017, 33(6): 1368-1374.
- [21] BAYER I S, BISWAS A, ELLIALTIOGLU G. Fabrication of Super Water Repellent Silver Flake/Copolymer Blend Films and Their Potential as Smart Fabrics[J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(4): 576-585.
- [22] LI Z T, LIN B, JIANG L W, et al. Effective Preparation of Magnetic Superhydrophobic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PU Sponge for Oil-Water Separation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 56-64.
- [23] LI X M, REINHOUDT D, CREGO-CALAMA M. 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.
- [24] YUAN Z Q, CHEN H, TANG J X, et al. A Novel Preparation of Polystyrene Film with a Superhydrophobic Surface Using a Template Method[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2007, 40(11): 3485-3489.
- [25] WANG S T, LIU K S, YAO X, et al. Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8230-8293.
- [26] REN M, HU X, LI Y S, et al. Crack Growth-Driven Wettability Transition on Carbon Black/Polybutadiene Nanocomposite Coatings Via Stretching[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(38): 7678-7685.
- [27] LOMGA J, VARSHNEY P, NANDA D, et al. Fabrication of Durable and Regenerable Superhydrophobic Coatings with Excellent Self-Cleaning and Anti-Fogging Properties for Aluminium Surfaces[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 161-170.
- [28] CZYZYK S, DOTAN A, DODIUK H, et al. Processing Effects on the Kinetics Morphology and Properties of Hybrid Sol-Gel Superhydrophobic Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105501.
- [29] LI S H, PAGE K, SATHASIVAM S, et al. Efficiently Texturing Hierarchical Superhydrophobic Fluoride-Free Translucent Films by AACVD with Excellent Durability and Self-Cleaning Ability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17633-17641.
- [30] LIU L, LEI J L, LI L J, et al. Robust Rare-Earth-Containing Superhydrophobic Coatings for Strong Protection of Magnesium and Aluminum Alloys[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(16): 1870077.
- [31] CHENG Li-chen, SIMONAITIS John W, GADELRAH Karim R, et al. Imparting Superhydrophobicity with a Hierarchical Block Copolymer Coating[J]. *Small*, 2020, 16(1).
- [32] XUE C H, WU Y, GUO X J, et al. Superhydrophobic, Flame-Retardant and Conductive Cotton Fabrics Via Layer-by-Layer Assembly of Carbon Nanotubes for Flexible Sensing Electronics[J]. *Cellulose*, 2020, 27(6): 3455-3468.
- [33] FENG X J, JIANG L. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(23): 3063-3078.
- [34] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J L, et al. Robust Self-Cleaning Surfaces That Function When Exposed to Either Air or Oil[J]. *Science*, 2015, 347(6226): 1132-1135.
- [35] ZHAO Y Y, LIU Y, XU Q F, et al. Catalytic, Self-Cleaning Surface with Stable Superhydrophobic Properties: Printed Polydimethylsiloxane (PDMS) Arrays Embedded with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2632-2640.
- [36] MILIONIS A, LOTH E, BAYER I S. Recent Advances in the Mechanical Durability of Superhydrophobic Materials[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 229: 57-79.
- [37] TIAN X L, VERHO T, RAS R H A. Moving Superhydrophobic Surfaces toward Real-World Applications[J]. *Science*, 2016, 352(6282): 142-143.
- [38] ZHU G, LIU E Y, LIU L, et al. Preparation of Gahnite (ZnAl<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>) Superhydrophobic Coating on Aluminum Alloy with Self-Healing and High Stability Properties[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 634: 127977.
- [39] LIU J J, LI M, LUO C Y, et al. Eco-Friendly Synthesis of Self-Reporting Robust Superhydrophobic Coatings with



- Damage Sensitive Photoluminescence[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431:134162.
- [40] GUO X J, XUE C H, SATHASIVAM S, et al. Fabrication of Robust Superhydrophobic Surfaces Via Aerosol-Assisted CVD and Thermo-Triggered Healing of Superhydrophobicity by Recovery of Roughness Structures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(29): 17604-17612.
- [41] MAJID M, FAR H S, HASANZADEH M, et al. Non-Fluorinated Sprayable Fabric Finish for Durable and Comfortable Superhydrophobic Textiles[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 157: 106319.
- [42] SAJIA A, FOX D, ZHAI L. Organic Superhydrophobic Coatings with Mechanical and Chemical Robustness[J]. Mrs Communications, 2020, 10(2): 346-352.
- [43] LU C X, GAO Y, YU S J, et al. Non-Fluorinated Flexible Superhydrophobic Surface with Excellent Mechanical Durability and Self-Cleaning Performance[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(3): 4750-4758.
- [44] PENG S, YANG X J, TIAN D, et al. Chemically Stable and Mechanically Durable Superamphiphobic Aluminum Surface with a Micro/Nanoscale Binary Structure[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(17): 15188-15197.
- [45] XIAO Z, ZHANG L Q, ZHANG W W, et al. Thermal Stability of Typical Superhydrophobic Surfaces[J]. Journal of Bionic Engineering, 2018, 15(6): 1025-1034.
- [46] KUMAR S P, SINGHAL R, SAHOO P, et al. Fabricating Low-Cost, Robust Superhydrophobic Coatings with Re-Entrant Topology for Self-Cleaning, Corrosion Inhibition, and Oil-Water Separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 600: 358-372.
- [47] LIU Y B, CAO X F, SHI J K, et al. A Superhydrophobic TPU/CNTs@SiO<sub>2</sub> Coating with Excellent Mechanical Durability and Chemical Stability for Sustainable Anti-Fouling and Anti-Corrosion[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134605.
- [48] GONG A, ZHENG Y, YANG Z K, et al. Spray Fabrication of Superhydrophobic Coating on Aluminum Alloy for Corrosion Mitigation[J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 101828.
- [49] ALLAHDINI A, JAFARI R, MOMEN G. Transparent Non-Fluorinated Superhydrophobic Coating with Enhanced Anti-Icing Performance[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 165: 106758.
- [50] RAIMONDO M, BLOSI M, CALDARELLI A, et al. Wetting Behavior and Remarkable Durability of Amphiphobic Aluminum Alloys Surfaces in a Wide Range of Environmental Conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258: 101-109.
- [51] YAMAUCHI Y, TENJIMBAYASHI M, SAMITSU S, et al. Durable and Flexible Superhydrophobic Materials: Abrasion/Scratching/Slicing/Droplet Impacting/Bending/Twisting-Tolerant Composite with Porcupinefish-Like Structure[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(35): 32381-32389.
- [52] LUO H, YANG M, LI D D, et al. Transparent Super-Repellent Surfaces with Low Haze and High Jet Impact Resistance[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(11): 13813-13821.
- [53] ZHANG Y F, GE D T, YANG S. Spray-Coating of Superhydrophobic Aluminum Alloys with Enhanced Mechanical Robustness[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 423: 101-107.
- [54] CHEN B Y, ZHANG R R, FU H X, et al. Efficient Oil-Water Separation Coating with Robust Superhydrophobicity and High Transparency[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 2187-2187.
- [55] MOHAMMAD M M, MOHAMMAD S B. Fabrication Method of Large-Scale and Mechanically Durable Superhydrophobic Silicon Rubber/Aerogel Coating on Fibrous Substrates[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2017, 14(2): 477-488.
- [56] ZHANG R, WEI J F, ZHANG J J, et al. Preparation of Stable Superhydrophobic Coatings on Complex-Shaped Substrates[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(13): 2200095.
- [57] SONG S J, YAN H, CAI M, et al. Superhydrophobic Composite Coating for Reliable Corrosion Protection of Mg Alloy[J]. Materials & Design, 2022, 215: 110433.
- [58] JIE H, XU Q J, WEI L, et al. Etching and Heating Treatment Combined Approach for Superhydrophobic Surface on Brass Substrates and the Consequent Corrosion Resistance[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 251-258.
- [59] IZADI M, SHAHRABI T, MOHAMMADI I, et al. The Electrochemical Behavior of Nanocomposite Organic Coating Based on Clay Nanotubes Filled with Green Corrosion Inhibitor through a Vacuum-Assisted Procedure[J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 171: 96-110.
- [60] ZHANG X W, WANG R Y, LONG F, et al. The Long-Term Degradation Behavior of the Durable Superhydrophobic Coating on Al Matrix[J]. Surface & Coatings Technology, 2022, 434: 128203.
- [61] ZHU H, WU L Z, MENG X, et al. An Anti-UV Superhydrophobic Material with Photocatalysis, Self-Cleaning, Self-Healing and Oil/Water Separation Functions[J]. Nanoscale, 2020, 12(21): 11455-11459.
- [62] PAKDEL E, WANG J F, KASHI S, et al. Advances in Photocatalytic Self-Cleaning, Superhydrophobic and Electromagnetic Interference Shielding Textile Treatments[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 277: 11-12.
- [63] ZHU B F, OU R J, LIU J, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Hierarchical Structure and Their Corrosion Resistance and Self-Cleaning Properties[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 28: 101608.
- [64] VERHO T, BOWER C, ANDREW P, et al. Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces[J]. Advanced Materials, 2011, 23(5): 673-678.
- [65] XIANG Y L, HUANG S L, LYU P Y, et al. Ultimate Stable Underwater Superhydrophobic State[J]. Physical

- Review Letters, 2017, 119(13): 134501-134501.
- [66] HENSEL R, FINN A, HELBIG R, et al. In Situ Experiments To Reveal the Role of Surface Feature Sidewalls in the Cassie-Wenzel Transition[J]. *Langmuir*, 2014, 30(50): 15162-15170.
- [67] SUN J, ZHU P G, YAN X T, et al. Robust Liquid Repellency by Stepwise Wetting Resistance[J]. *Applied Physics Reviews*, 2021, 8(3): 34103-34103.
- [68] ZHI J H, ZHANG L Z, YANG Y Y, et al. Mechanical Durability of Superhydrophobic Surfaces: The Role of Surface Modification Technologies[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 286-296.
- [69] COHEN N, DOTAN A, DODIUK H, et al. Superhydrophobic Coatings and Their Durability[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2016, 31(9): 1143-1155.
- [70] CHEN K L, WU Y, ZHOU S X, et al. Recent Development of Durable and Self-Healing Surfaces with Special Wettability[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(6): 463-485.
- [71] ZENG Q H, ZHOU H, HUANG J X, et al. Review on the Recent Development of Durable Superhydrophobic Materials for Practical Applications[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(27): 11734-11764.
- [72] ZHANG G D, WU Z H, XIA Q Q, et al. Ultrafast Flame-Induced Pyrolysis of Poly(dimethylsiloxane) Foam Materials toward Exceptional Superhydrophobic Surfaces and Reliable Mechanical Robustness[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(19): 23161-23172.
- [73] MAJI K, MANNA U. Hierarchically Featured and Substrate Independent Bulk-Deposition of 'Reactive' Polymeric Nanocomplexes for Controlled and Strategic Manipulation of Durable Biomimicking Wettability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6642-6653.
- [74] LI Y S, REN M, LYU P F, et al. A Robust and Flexible Bulk Superhydrophobic Material from Silicone Rubber/Silica Gel Prepared by Thiol-Ene Photopolymerization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 7256-7256.
- [75] WEN J T, SUN Z, WANG Z H, et al. Biomimetic Construction of Three-Dimensional Superhydrophobic Microfiber Nonwoven Fabric[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 612: 125990.
- [76] BUTT H J, ROISMAN I V, BRINKMANN M, et al. Characterization of Super Liquid-Repellent Surfaces[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(4): 343-354.
- [77] LIU T Y L, KIM C J C J. Turning a Surface Superrepellent Even to Completely Wetting Liquids[J]. *Science*, 2014, 346(6213): 1096-1100.
- [78] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, et al. Design of Robust Superhydrophobic Surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55.
- [79] LIN X D, HEO J, JEONG H J, et al. Robust Superhydrophobic Carbon Nanofiber Network Inlay-Gated Mesh for Water-in-Oil Emulsion Separation with High Flux[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(46): 17970-17980.
- [80] WANG M, TAN X Y, TU Y T, et al. Self-Healing PDMS/SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> Composite Coating for Highly Efficient Protection of Building Materials[J]. *Materials Letters*, 2020, 265: 1-4.
- [81] ZHANG H, MA Y, TAN J J, et al. Robust, Self-Healing, Superhydrophobic Coatings Highlighted by a Novel Branched Thiol-Ene Fluorinated Siloxane Nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 137: 78-86.
- [82] YE H C, CHEN D Y, LI N J, et al. Durable and Robust Self-Healing Superhydrophobic Co-PDMS@ZIF-8-Coated MWCNT Films for Extremely Efficient Emulsion Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 38313-38320.
- [83] LIU Y B, GU H M, JIA Y, et al. Design and Preparation of Biomimetic Polydimethylsiloxane (PDMS) Films with Superhydrophobic, Self-Healing and Drag Reduction Properties Via Replication of Shark Skin and SI-ATRP[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 318-328.
- [84] LUO X M, QIN R, FENG J Y, et al. Robust, Superhydrophobic, and Self-Healing Films with Hierarchical Nacre Mimetics: A High-Efficiency and "Green" Route Based on Solvent-Free Polyurethane/Modified Graphene Oxide Composites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022: 307-307.
- [85] WU S, WU R M, LIU R J, et al. Superhydrophobic Surface on Al Alloy with Self-Healing Performance Via Snakeskin-Like Shedding[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 640: 128555-128555.
- [86] WANG T, BAO Y, GAO Z P, et al. Synthesis of Mesoporous Silica-Shell/Oil-Core Microspheres for Common Waterborne Polymer Coatings with Robust Superhydrophobicity[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 275-282.
- [87] WANG Y K, LIU Y P, LI J, et al. Fast Self-Healing Superhydrophobic Surfaces Enabled by Biomimetic Wax Regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124311-124311.
- [88] CHEN K L, LIU H, ZHOU J L, et al. Polyurethane Blended with Silica-Nanoparticle-Modified Graphene as a Flexible and Superhydrophobic Conductive Coating with a Self-Healing Ability for Sensing Applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(1): 615-625.
- [89] SHAN Y X, LIANG S, MAO X K, et al. Stretchable Dual Cross-Linked Silicon Elastomer with a Superhydrophobic Surface and Fast Triple Self-Healing Ability at Room Temperature[J]. *Soft Matter*, 2021, 17(17): 4643-4652.

责任编辑：蓝英侨