

复合超疏水表面制备及其上 液滴运动特性研究*

张静娴¹, 姚朝晖¹, 郝鹏飞¹,
傅承诵¹, 南 豆², 韦进全²

(1. 清华大学 航天航空学院, 北京 100084;
2. 清华大学 材料学院, 北京 100084)

摘要: 采用光刻法制备出微米尺度的硅微方柱结构,并利用化学气相沉积的方法在其上可控地生长定向碳纳米管,由此制备出具有可控比例微纳二级结构的超疏水表面.通过扫描电子显微镜(SEM)测量和接触角、滚动角测试的方法对具有不同微纳结构比例及尺寸的表面形貌和性能进行探查和测试,对制备过程中参数的选择做出了优化处理.得到了表面性质均匀、稳定的二级结构超疏水表面.通过粒子图像测速(PIV)的方法测量在结构表面滚动液滴的内部流动形态,并与一级结构表面进行对比.分析并总结了该文中表面的疏水机理及表面微纳结构比例、形态、尺寸等因素对疏水性能的影响.

关键词: 超疏水; 微纳二级结构; PIV (particle image velocimetry); 流动减阻

中图分类号: O363.2 **文献标志码:** A

doi: 10.3879/j.issn.1000-0887.2014.03.011

引 言

超疏水表面在工农业生产、日常生活中都有广泛的应用前景:将超疏水表面制备在建筑物或生活用品上,可以使表面具有自清洁效应;将其制备在高压电线上,可使其防水,从而避免积雪引起的倒塌;将其制备在管道内部或船只舰艇的外部,可以减小流动的阻力,大大节省能量.因此,研究超疏水表面的制备及其减阻的机理具有深远的意义.

通常用接触角来描述固液表面的浸润性质:当固体表面与水的接触角大于 90° 时,称表面为疏水;当接触角大于 150° 时,称表面为超疏水.研究表明,表面结构和材料的表面能是影响表面接触角的重要因素,而单纯地改变表面能即采用改变表面材料的方法所能获得的最大接触角 119° ,无法达到超疏水的要求.因而,表面的微细结构是获得超疏水性能的关键.

自然界中的荷叶就是超疏水的一个绝佳范例.2002年江雷研究小组发现^[1],荷叶表面具

* 收稿日期: 2013-10-06; 修订日期: 2013-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(11272176)

作者简介: 张静娴(1990—),女,重庆云阳人,硕士生(E-mail: zhang-jing-x@126.com);

姚朝晖(1968—),女,安徽巢县人,副教授,博士(通讯作者. E-mail: yaozh@tsinghua.edu.cn).

有微纳二级的结构:在微米尺度的乳突上细密的分布着纳米结构。

近年来已有一些研究小组制备微米或纳米量级的表面,并对其进行层流至湍流状态下的管流减阻研究。Ou 等^[2]在 2004 年首次对微结构超疏水表面的层流减阻机理进行了研究。通过在硅片上光刻出不同的微米结构并进行 OTS 自组装膜疏水处理实现了表面的超疏水化,并用 micro-PIV 的手段对表面速度滑移进行了测量。研究发现,微结构间气体空隙的存在和保持是造成界面速度滑移的主要原因。

Woolford 等^[3]通过测量压降和用 PIV 观测的方法研究了沿流向和展向的微脊对流动的影响。微脊采用光刻的方法制备,并用聚四氟乙烯在表面涂覆,形成超疏水表面。研究发现只有沿流向的微脊有减阻效果,用壁面摩擦因数衡量减阻达 11%,而沿展向的微脊造成了阻力的增加,壁面摩擦因数增大 6.5%。同样,Massachusetts 大学的 Daniello 等^[4]也利用光刻的方法制备了具有硅微柱的表面进行湍流减阻研究。研究发现当微结构的尺寸与流动边界层相当时会对流动产生较大影响,使得阻力减小。Martell 等^[5]通过直接数值模拟的方法来研究超疏水表面在湍流流动下的减阻。与上述实验类似,他们采用的模型也是交错排列的微柱,认为接触面处于 Cassie 状态。他们发现微细超疏水结构带来了壁面的速度滑移,从而造成了槽道速度剖面的偏置。研究认为微细结构的超疏水表面在湍流流动下能带来显著的减阻,而这种减阻效应是通过层流底层的操控获得的。东京大学的 Fukagata 等^[6]提出了一种在湍流条件下减阻率计算的理论公式。Aljallis 等^[7]将疏水的纳米颗粒喷涂在铝板和机翼模型表面,进行外流减阻研究,发现了明显的减阻。研究认为这种减阻不仅依赖于表面的速度滑移,还与表面的结构特征与气膜稳定性相关。

作者所在的实验室之前也做过类似的研究^[8]。研究采用的是用缠绕碳纳米管的颗粒粘接在槽道内表面构成的超疏水槽道。通过压降测量和 PIV 测量,发现槽道在层流和湍流情况下均有显著的减阻效应:层流减阻达到 22.8%,湍流减阻达到 53.3%。但这种超疏水表面的制备方法其微纳二级结构比例是不可控的,而且表面不均匀性较大,不利于进一步地机理分析。

根据现有的研究,超疏水表面能实现较大的流动减阻,但现有研究只采用了一级微/纳米结构进行研究,对表面减阻的机理还未有较明确的结论。运用仿生的思想,与自然界中的荷叶类似,本文通过光刻硅和生长碳纳米管的方法制备出微纳二级结构表面,并用其对表面接触属性与液滴在表面的滚动情况做出相应的测量。

1 超疏水表面的制备

本文采用的微纳二级结构超疏水表面是由硅微柱的一级结构和其上生长的碳纳米管二级结构共同组成的。

1.1 一级结构制备与疏水处理

一级结构为有间距的硅微方柱结构,采用光刻法刻蚀得到,示意图如图 1。

共制得两种尺寸的微米结构,记为一级结构 A 和一级结构 B,对应微方柱边长 a 分别为 $16\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$,间距 b 分别为 $16\ \mu\text{m}$, $30\ \mu\text{m}$,高度 h 分别为 $30\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$ 。将在这两种尺寸的结构上分别生长碳纳米管,并做对应的测量。

目前对液滴与微结构表面的接触主要存在两种模型来描述:Wenzel 模型和 Cassie 模型。Wenzel 模型认为微结构与液滴处于完全接触状态,微结构的存在使得实际固液接触面积与表

观接触面积存在不同,从而影响了接触角.Cassie 模型则认为微结构间存在气体,可将液滴托于微结构上方,从而只在上表面进行接触。

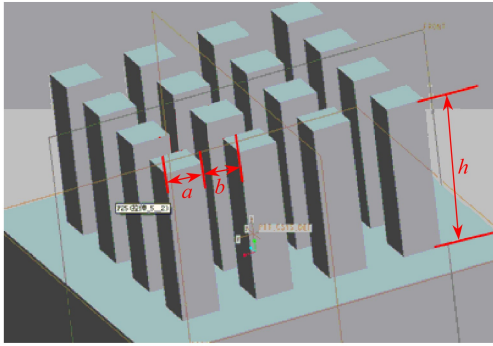


图 1 一级结构示意图

Fig.1 Sketch of the micro-textures

对于亲水材料,液滴会被吸附到微结构间,形成 Wenzel 状态.根据 Wenzel 理论可知,表面微结构会使得原有表面的亲疏水性能对应得到增强.因硅片原本是亲水材料,刻蚀得到的硅微结构必须经过疏水处理,将原材料转变为疏水材料才能拥有更好的疏水性能。

本文采用在加工过的硅片表面生成一层 OTS 自组装膜的方法进行表面的疏水处理.OTS 全名为十八烷基三氯硅烷,其表面能很低,具有良好的疏水性质.具体制备方法如下:

- 1) 配置 Piranha 溶液.Piranha 溶液是由浓硫酸和过氧化氢溶液按体积比 7 : 3 的比例配置而成的.这种溶液能够洗掉硅片表面的杂质。
- 2) 把恒温水箱加热到 92 °C 左右,将硅片放入 Piranha 溶液中,并把盛有硅片和 Piranha 溶液的烧杯在恒温水箱中放置 30 min .
- 3) 配置 OTS/Hexadecane 溶液,Hexadecane 和 OTS 溶液体积配比为 250 : 1.
- 4) 把 OTS/Hexadecane 溶液放置在干燥箱中干燥预热,防止 OTS 遇水发生反应。
- 5) 将需要进行 OTS 疏水化处理的硅片放进 OTS/Hexadecane 溶液中保持 20 min,整个过程中,溶液和硅片都需要放置在干燥箱内。
- 6) 取出样品,将样品放置在三氯甲烷溶液之中浸泡 15 min,这么做是为了洗掉硅片表面多余的 OTS/Hexadecane 溶液。
- 7) 再将样品放入酒精中浸泡半个小时,这是为了洗掉硅片表面的三氯甲烷溶液。
- 8) 将样品放入干燥箱中干燥。

1.2 二级结构制备

二级结构为碳纳米管,其直径为 10~20 nm,可以通过控制参数控制其生长的高度.由于碳纳米管本身具有较好的疏水性能,生长结束后不再经过其他疏水处理。

采用化学气相沉积的方法进行制备.实验设备选用 SK-G05123K 开启式真空/气氛管式电炉、D08-2A/ZM 型和 D08-3F 型流量控制仪。

碳纳米管的生长过程如下:

- 1) 分别使用丙酮、酒精、去离子水经超声振荡清洗硅晶片 5 min,以去除表面污物;
- 2) 选用二茂铁粉末作为生长的催化剂,二甲苯作为碳源,在氢气(利用氢气的刻蚀作用保

证碳管定向生长)和氩气的氛围中,800 °C下在硅表面合成碳管,通过调整碳源的供给速率与供给时间控制碳管的高度;

3) 将生长碳管后的硅片用去离子水洗净后吹干。

碳纳米管的生长设备示意图如图 2.硅片放在石英舟(quartz boat)上;氩气和氢气的混合气体从 air inlet 流入,至 air outlet 排出;选用二茂铁-二甲苯溶液作为碳源从注射口(injection port)注入。

由于碳纳米管本身具有疏水特性,因此无需再进行其他的疏水处理.如此,以已制得的一级结构为基底制备了具有微纳二级结构的表面,其示意图和 SEM 扫描图片如图 3 所示。

可以看到,真实生长出的碳管并没有示意图那么规则整齐,这是因为后长出的碳管会附着在已长出碳管上并发生缠绕.但是表面的微纳米结构仍然存在,并且通过测量发现其仍具有优异的疏水性能。

未来将进一步降低碳源的供给速率,使得碳纳米管长尽量短,表面微观形态更加整齐,以实现更好的表面性能。

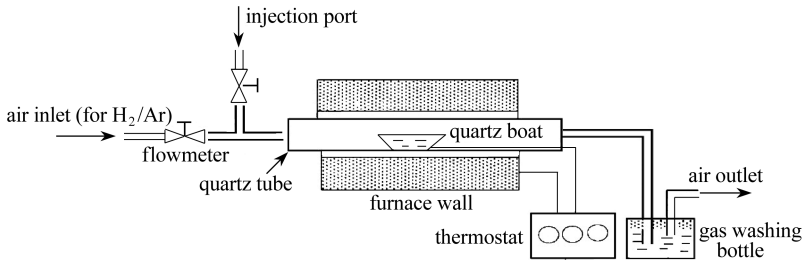
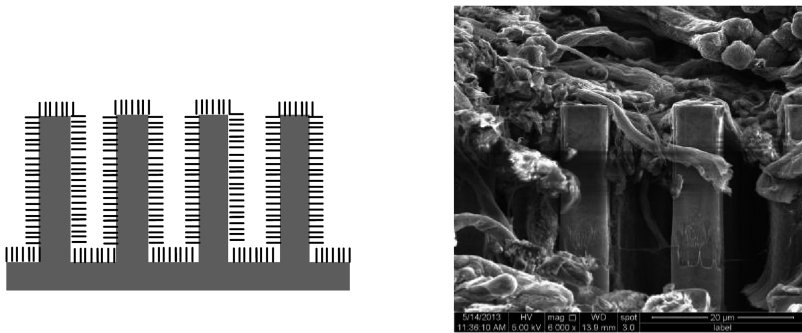


图 2 定向生长碳纳米管设备示意图

Fig.2 Schematic of the devices for depositing carbon-nanotubes



(a) 二级结构示意图

(a) Sketch of the nano-texture

(b) SEM 表面形貌

(b) SEM image of the nano-texture

图 3 二级结构示意图及 SEM 表面形貌

Fig.3 Sketch and SEM image of the nano-texture

2 实验方法与过程

本文采用粒子图像测速(PIV)的方法测量了一级结构表面和二级结构表面滚动液滴的内部流动形态.具体实验装置如图 4 所示。

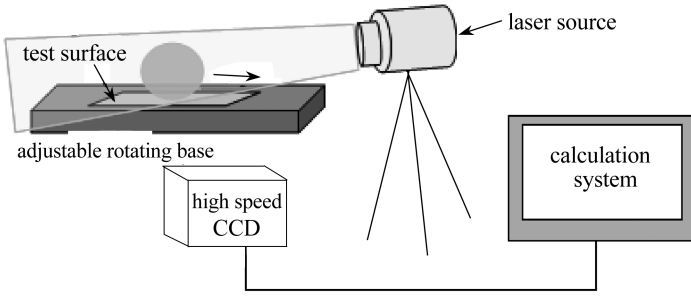


图 4 PIV 测量表面滚动液滴

Fig.4 Measurement of droplet rolling on surface by PIV

实验用连续激光源为半导体激光源,功率在 $0 \sim 1.5 \text{ W}$ 范围可调,高速相机拍摄频率为每秒 200 张,曝光时间为 10^{-3} ms ,旋转基台精确度为 1° 。观测液滴中混合了直径 $1 \mu\text{m}$ 的荧光粒子 (fluospheres, orange fluorescent, 540/560)。

待测基底固定在旋转基台上,将液滴小心地滴放在基底上,相机垂直于液滴滚动面放置。调节液滴位于相机焦平面处,并调节激光片光源与液滴滚动方向平行,且恰巧通过液滴中心截面。将旋转基台缓慢地转动,接近滚动角附近时开始拍摄记录,得到多幅图像后进行后续互相关处理可得液滴内部速度场的图像。PIV 拍摄得到的原始图片,如图 5 所示。

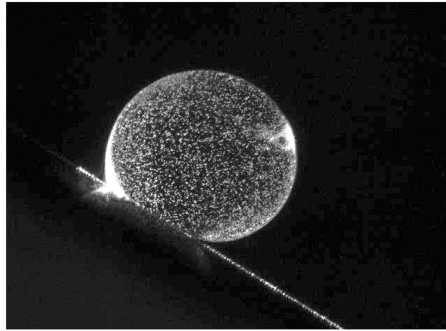


图 5 液滴 PIV 拍摄图片

Fig.5 PIV picture of a droplet on inclined surface

3 数据处理与分析

3.1 表面性质分析

用 $3 \mu\text{L}$ 的液滴测量 6 种表面的接触角和滚动角,分别为:两种二级结构表面,对应不同的一级结构记为 micro-nano-textured A 和 micro-nano-textured B;OTS 处理过的一级结构表面,记为 OTS-micro-textured A 和 OTS-micro-textured B;OTS 处理过的光滑硅表面,记为 OTS-silicon;未经任何处理的光滑硅表面,记为 ordinary silicon。

滚动角的大小与测量液滴有关。测量液滴越大,越易滚动,滚动角越小。实验中使用 $3 \mu\text{L}$ 的液滴使表面的滚动角看起来偏大,若加大到 $5 \mu\text{L}$ 或 $10 \mu\text{L}$,滚动角会大大减小。但由于实验设备限制,大液滴在 PIV 拍摄时会超出镜头范围,因此,为与 PIV 实验匹配,这里仍使用 $3 \mu\text{L}$ 液滴。

测量结果如表 1 所示。

表 1 不同表面的接触角与滚动角

Table 1 Contact angle and rolling angle for different surfaces

	ordinary silicon	OTS-silicon	micro-textured A	OTS-micro-textured A
contact angle $\theta_c / (^\circ)$	55.6	97.2	0	142.5
rolling angle $\theta_r / (^\circ)$	-	-	-	44
	micro-nano-textured A	micro-textured B	OTS-micro-textured B	micro-nano-textured B
contact angle $\theta_c / (^\circ)$	155.1	0	122.7	153.3
rolling angle $\theta_r / (^\circ)$	24	-	-	14

从表 1 中接触角 (θ_c) 数值来看,硅片本身是亲水的,刻蚀一级微结构后表面变为了超亲水,OTS 处理能有效地提高表面接触角,处理后的光滑硅片达到了疏水,而一级结构的处理使得接触角得到了进一步显著地提高.这和之前所说 Wenzel 状态下微结构会加强原表面的亲/疏水性能的推断是一致的.生长二级结构后,接触角得到进一步提高,实现了超疏水。

从滚动角数值来看,液滴只能在 3 种表面上发生滚动,它们分别是:OTS 处理后的一级 A 结构、二级 A 结构和二级 B 结构(OTS-micro-textured A, micro-nano-textured A 和 micro-nano-textured B).对于亲水表面,液滴与之粘附力大难以滚动是易于理解的,但是为什么对于疏水效果还不错的 OTS 处理后的一级 B 结构液滴仍不能发生滚动呢?对于这一现象的解释需要结合对于微结构上固液接触模型来讨论.Wenzel 状态下液滴嵌于微结构间,而 Cassie 状态下液滴被托于结构上表面,很显然 Cassie 模型要比 Wenzel 模型容易发生滚动得多.因此对于一级 B 结构表面上液滴无法滚动的情况,可以解释为结构间距大、高度小、液滴在其上塌陷,形成 Wenzel 状态,不利于滚动。

从滚动角数据还可看出,二级结构能够显著地减小表面的滚动角.这对流动减阻有很大的意义.这个结果和之前江雷小组对荷叶表面的研究及对二级结构的推测是一致的。

3.2 液滴在表面的运动

对 PIV 结果进行互相关处理,网格大小为 32×32 像素,每次移动步长为 8 像素,对高亮点和低亮点进行了滤去处理.针对液滴可滚动的 3 种表面进行测量,分别为:OTS 处理过的一级 A 结构(微方柱边长 $a = 16 \mu\text{m}$,间距 $b = 16 \mu\text{m}$,高度 $h = 30 \mu\text{m}$),记为 OTS-micro-textured A;在一级 A 结构上生长碳纳米管后的二级结构表面,记为 micro-nano-textured A;在一级 B 结构(微方柱边长 $a = 20 \mu\text{m}$,间距 $b = 30 \mu\text{m}$,高度 $h = 20 \mu\text{m}$)上生长碳纳米管后的二级结构表面,记为 micro-nano-textured B。

图 6 所示为 3 种表面上液滴刚刚开始运动时的内部速度场分布。

从图 6 可以看出,液滴在 3 种表面的运动可分为两个部分:在图中由虚线圈标出的内部区域,液滴运动速度沿壁面方向,且在整個区域内分布较均匀,作者认为这部分区域的运动形式是沿壁面方向的滑动;在虚线圈外部的环状区域内,速度大小和方向均随位置有较大的变化,认为这部分区域的运动是绕中心区域的滚动.由上可得,液滴在所测表面的运动是由中心大部分区域沿壁面方向的滑动和液滴最外层薄液膜的滚动两部分共同组成的.这一点和实验室早期的研究结论^[9]相符.比较图中 3 种表面上的液滴速度场分布可见,液滴刚刚开始运动时刻,其速度大小关系为:OTS-micro-textured A < micro-nano-textured A < micro-nano-textured B.由上

文中滚动角的测量可知,在本文测量的3种表面上,滚动角 θ_r 的大小关系为:OTS-micro-textured A > micro-nano-textured A > micro-nano-textured B.结合两者可以看出,液滴在micro-nano-textured B表面的滚动角最小,而运动速度最大,因此液滴在该表面运动性能最好.此外,可以看出,在3种表面上,液滴最外层滚动液膜的厚度也是不同的,micro-nano-textured B对应的滚动层最厚,OTS-micro-textured A表面对应的滚动层最薄,这和液滴运动速度的变化趋势是相同的.笔者猜测,滚动层可以减小液滴运动时与表面的阻力,从而使得运动更为容易,而滚动层的本身又和表面与液滴的接触状态密切相关.

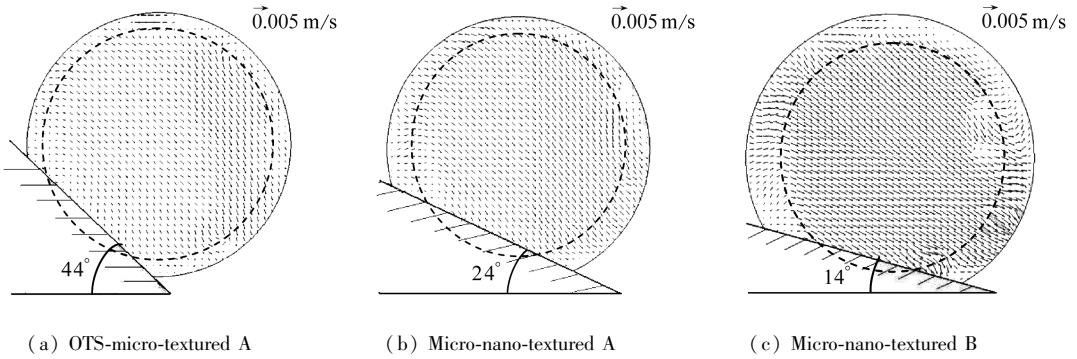


图6 液滴内部速度场分布

Fig.6 Internal velocity distribution of water droplets

本文提取了在3种表面上液滴发生临界运动时其中心线处沿壁面方向的投影速度,并作分布图,如图7所示.

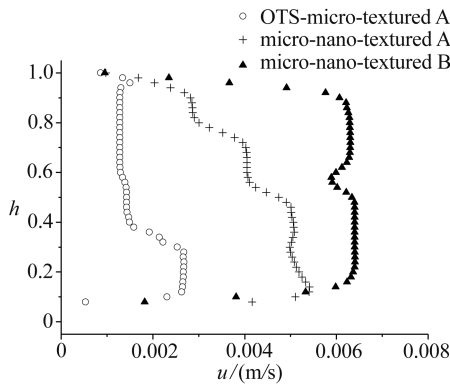


图7 液滴中心线速度分布

Fig.7 Velocity distributions of the centerlines of droplets

其中 $h = y/D$ 是无量纲高度, y 表征距壁面的真实垂直距离, D 为液滴的直径; u 是合速度大小,单位是 m/s .

图中空心圆圈表示OTS处理后的具有一级A型结构的表面,十字线表示在一级A型结构上生长二级结构的表面,实心三角表示在一级B型结构上生长二级结构的表面.

从图7可以看出,两种具有复合结构的表面上的液滴平均滚动速度均大于同参数的一级结构表面.在 $h = 0.08$ 的近壁处,液滴一级结构表面运动的速度很小,仅为 $5 \times 10^{-4} m/s$,而两种复合结构表面在该处的速度则明显增大.对A型二级复合结构,在 $h = 0.08$ 处的速度达到

0.004 m/s,和剖面内平均速度相当,达到了最大速度的80%。对B型二级复合结构,该处速度达到0.0018 m/s,是剖面平均速度的33.3%,最大速度的28.1%。值得一提的是,对B型复合结构,原有一级结构粘附无法滚动的现象得到了改善,且滚动速度较大,这说明二级纳米结构有效地阻碍了液滴的塌陷,使得液滴接触状态能更稳定地保持在Cassie状态。

4 结 论

采用光刻硅微结构和定向生长碳纳米管的方法制备了具有微纳二级结构的超疏水表面,通过与一级结构的比较,发现二级结构能够有效地增大接触角并显著地减小滚动角,使表面具有更好的超疏水性能。

通过PIV测量表面液滴滚动的内部速度场,验证了液滴在表面的运动是由中心大部分区域的滑移和边缘薄层的滚动两部分组成的,且发现随着表面超疏水性能的优化,液滴的滚动层厚度增加。实验发现二级结构表面液滴临界滚动速度大于一级结构表面,且在壁面附近处对应的速度出现了明显增大。结合之前滚动角的测量,证明二级结构能有效地增强接触面Cassie状态的稳定性,从而使水滴在表面的运动有更小的阻力。这可能会带来优异的流动减阻性能,后续将进一步进行研究。

对于不同的一级结构基底二级结构都能对接触角和滚动角产生上述的影响,且附加二级结构后的表面受一级结构差异带来的表面性能差异被减小了。这使得对一级结构的选择范围得到了扩大。

参考文献(References):

- [1] FENG Lin, LI Shu-hong, LI Ying-shun, LI Huan-jun, ZHANG Ling-juan, ZHAI Jin, SONG Yan-lin, LIU Bi-qian, JIANG Lei, ZHU Dao-ben. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, **14**(24): 1857-1860.
- [2] Ou J, Perot B, Rothstein J P. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2004, **16**(12): 4635-4643.
- [3] Woolford B, Prince J, Maynes D, Webb B W. Particle image velocimetry characterization of turbulent channel flow with rib patterned superhydrophobic walls [J]. *Physics of Fluids*, 2009, **21**(8): 085106.
- [4] Daniello R J, Waterhouse N E, Rothstein J P. Drag reduction in turbulent flows over superhydrophobic surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2009, **21**(8): 085103.
- [5] Martell M B, Rothstein J P, Perot J B. An analysis of superhydrophobic turbulent drag reduction mechanisms using direct numerical simulation [J]. *Physics of Fluids*, 2010, **22**(6): 065102.
- [6] Fukagata K, Kasagi N, Koumoutsakos P. A theoretical prediction of friction drag reduction in turbulent flow by superhydrophobic surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2006, **18**(5): 051703.
- [7] Aljallis E, Sarshar M A, Datla R, Sikka V, Jones A, Choi C H. Experimental study of skin friction drag reduction on superhydrophobic flat plates in high Reynolds number boundary layer flow[J]. *Physics of Fluids*, 2013, **25**(2):025103.
- [8] LU Si, YAO Zhao-hui, HAO Peng-fei, FU Cheng-song. Drag reduction in ultrahydrophobic

- channels with micro-nano structured surfaces[J]. *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy*, 2010, **53**(7): 1298-1305.
- [9] HAO Peng-fei, YAO Zhao-hui, ZHANG Xi-wen. Study of dynamic hydrophobicity of micro-structured hydrophobic surfaces and lotus leaves[J]. *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy*, 2011, **54**(4): 675-682.

Study of Preparation and Dynamic Hydrophobicity of Superhydrophobic Surfaces With Micro-Nano Textures

ZHANG Jing-xian¹, YAO Zhao-hui¹, HAO Peng-fei¹,
FU Cheng-song¹, NAN Dou², WEI Jin-quan²

(1. *School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, P.R.China* ;

2. *School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University,
Beijing 100084, P.R.China*)

Abstract: A kind of superhydrophobic surface with controlled two-scale micro-nano textures was prepared. The lithography and ion etching technology were used to fabricate the micro structures on silicon wafers. Then the carbon nanotubes were controlled to grow on the prepared substrate by means of chemical vapor deposition (CVD) technology. The morphology and performance of the different surfaces have been examined by scanning electron microscope (SEM) and contact angle, rolling angle measurement. Particle image velocimetry (PIV) technology was used to capture the internal velocity distribution of water droplets rolling on the superhydrophobic surfaces with two-scale micro-nano textures. Compared with the one-scale micro-structured surface, the two-scale micro-nano-textured surfaces were found with lower rolling angle and higher rolling velocity for the droplets on them. A much higher slip velocity was found near the wall in the two-scale case, too, which may lead to significant drag reduction in the future research.

Key words: superhydrophobic; micro-nano textures; PIV (particle image velocimetry); drag reduction

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China(11272176)