

关于关于超疏水界面的探究与设计的实验报告

课程名称：基础化学实验

课程日期：2022 年 12 月 3 日

第一作者：安阳

班级：22

学号：22377264

邮箱：anyang@buaa.edu.cn

单位：北京航空航天大学

地址：北京市海淀区学院路 37 号



摘要 向自然学习是原始创新科学研究的源泉，是创造新材料的重要途径。本实验以探究超疏水界面为核心内容，观察了多种自然界中存在的超疏水表面，并制备了仿生超疏水材料界面，并通过测定其滚动角和接触角的方式评估疏水程度。另外本实验是线上实验，整体实验过程以线上方式进行，是本学期最后一次化学实验。

关键词 超疏水 玫瑰花瓣 壁虎脚 蝴蝶翅膀 水黾腿部

1 引言

向自然学习是原始创新科学研究的源泉，是创造新材料的重要途径。通过对自然界中超浸润界面材料的微观结构的深入研究，研究者揭示了生命体系内具有超浸润界面性质的机理，提出了超浸润纳米界面材料的设计思想，取得了有创新意义的仿生超浸润界面材料体系研究成果，并已成为化学、材料、生命和物理等学科交叉研究的热点之一。

2 自然界中常见的超疏水现象

2.1 超疏水低黏附表面

2.1.1 荷叶的自清洁效应

荷叶表面具有超疏水特性，水滴在其表面无法滑动铺展而保持球形滚动状，从而达到自清洁的效果；润湿性是固体材料表面的重要性质之一，决定材料表面润湿性能的关键因素包括材料表面的化学组成和表面的微观几何结构。荷叶表面的自清洁现象也被称为“荷叶效应”。

2.1.2 蚊子复眼的微纳复合结构

蚊子复眼排列有紧密的六边形小眼，而在每个小眼上都排列有紧密的六边形突起；这种微纳复合结构使其拥有了极强的疏水性，有效地阻止了雾滴在蚊子眼睛的表面附着和凝聚，从而给蚊子带来清晰的视野。

2.2 超疏水高黏附表面

2.2.1 玫瑰花瓣的超高水黏附特性

玫瑰花瓣表面由微米尺度的乳突组成，而在乳突的尖端则是许多纳米尺度的折叠结构，气体可以存在于纳米折叠结构之中，而水则可以轻松刺入微米乳突之间，使得玫瑰花瓣具有超疏水高黏附特性。

2.2.2 壁虎脚表面的超疏水现象

壁虎脚的表面具有良好排列的微米刚毛，刚毛的末端有上百个更小的纳米尺度末端组成。壁虎脚有着自清洁、超疏水以及对水的高黏附性，使得壁虎可以在光滑的墙面高速灵活地移动。

2.3 超疏水低黏附、各向异性表面

2.3.1 蝴蝶翅膀的微纳米鳞片

蝴蝶翅膀被大量的沿着轴心放射方向定向排列的微纳米鳞片覆盖，使得水滴可以容易地沿着放射方向滚走，同时会在相反方向嵌住。这种各向异性的粘附，保证了蝴蝶飞行时的稳定性，避免灰尘的堆积。

2.3.2 水黾腿部的条状微米结构

水黾腿部覆盖了大量有序的条状微米结构，而每个微米条状结构又是由呈螺旋状的纳米沟槽组成。这种独特的分层微纳米结构可以捕捉气体，从而在水黾的腿与水面之间形成气膜。水黾每一条腿所具有的超疏水作用力可以支撑其大约 15 倍的体重。

3 疏水性能的评价指标

3.1 接触角

一般情况下,当固体表面接触到液滴时,液滴不会在固体表面完全铺展,而是在液滴边缘与固体表面呈现出一定的角度,这个角度称作接触角(contact angle),一般表示为 θ 。

3.2 Young 氏方程

接触角定义为在静态固-液-气三相接触中,在三相交点处气-液界面的切线与固-液接触线之间的夹角.液滴在理想光滑固体表面达到稳态时满足界面张力平衡方程 Young 氏方程式 1.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

其中 γ_{sv} , γ_{sl} 和 γ_{lv} 分别代表固-气、固-液和液-气的表面张力, θ 代表平衡状态下的表观接触角.接触角是判断某种液体能否浸润固体表面的重要指标.

基于 Young 氏方程,对亲液疏液体表面的分界线被定位为 90° .在 1998 年,Vogler 对浸润性分界线重新进行划分,从材料对水分子构型影响的角度将亲水疏水界限划分为 65° .

3.3 Wenzel 理论

Young 氏方程是理想状态下的表面张力平衡方程,仅适用于光滑均匀的固体表面,不适用于粗糙表面.Wenzel 在 Young 氏方程中引入了粗糙度,对理想状态的 Young 氏方程进行了修订.其方程式 2.

$$\begin{aligned} \gamma_{sv} &= \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta_r \\ \cos \theta_r &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (2)$$

其中 θ 和 θ_r 为固体表面的本征接触角和表观接触角; r 为固体表面的粗糙度因子,定义为粗糙表面的实际固液接触面积与表观接触面积之比, r 的数值在理论上 ≥ 1 .因此,在 Wenzel 模型下,固体表面粗糙度的增加会增加固体表面的亲疏水性.

3.4 Cassie 理论

在疏水粗糙表面与液体的接触中,液体很难完全浸润固体表面,Wenzel 方程并不适用.1944 年,Cassie 和 Baxter 进一步拓展了 Wenzel 理论并优化了 Young 氏方程,将表面组成分量加入了方程.

假设固体表面是由两种物质 1 和 2 组成,这两种不同成分的表面是以极小块的形式均匀分布在表面上的(每一小块的面积都远小于液滴的尺寸).它们的本征接触角分别用 θ_1 和 θ_2 表示,在单位面积上所占的表面积分数分别为 f_1 和 f_2 ($f_1 + f_2 = 1$),则有 Cassie-Baxter 方程式 3.

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

3.5 滚动角

一般认为,接触角越大其表面疏水性也就越高,但是由于液体在固体表面具有一定的粘滞行为,在很多情况下单纯用静态接触角来衡量固体表面的浸润性是远远不够的.考虑到液滴的动态过程,人们又提出了固体表面的动态接触角,即滚动角.

滚动角定义为前进接触角(简称前进角, θ_a)与后退接触角(简称后退角, θ_r)之差,滚动角的大小反映了液体在一个固体表面的滞后现象.

3.6 接触角的测定

借助接触角测定仪的液滴角度测量法(量角法)是测量接触角的最常用的方法之一.该方法是将固体表面上的液滴,或将浸入液体中的固体表面上形成的气泡投影到屏幕上,然后直接测量切线与相界面的夹角,直接测量接触角的大小.

4 实验过程

4.1 仪器与试剂

仪器: 扫描电镜、接触角仪、冷冻干燥机、真空干燥箱、真空干燥器、微量进样器、冻干瓶、培养皿、剪刀、镊子、烧杯、离心管、载玻片、胶头滴管.

试剂: 生物样品(荷叶、玫瑰花、蝴蝶、水龟、蚊子、壁虎)、液氮、硅橡胶、氧化铝模板、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、氟硅烷.

4.2 自然界生物体超疏水界面的结构与性能

4.2.1 冷冻干燥制备荷叶样品

将荷叶剪成 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 大小的样品,将荷叶置于 50mL 离心管中.向 100mL 塑料烧杯中倒入液氮,用镊子捏住离心管的管口,将离心管放到液氮中冷冻 5 分钟.启动冻干仪和真空泵,点击屏幕上的 OK 按钮,点击右

上角的右箭头按钮，进入主界面。点击 AUTO 按钮，让冻干仪开始预冷，将 50mL 离心管放到冻干瓶里，并将冻干瓶安装到冻干仪上。冻干完成后，点击冷冻干燥机屏幕上的 AUTO 按钮，让冻干机停止冻干，取下冻干瓶，得到冻干的荷叶样品。

将排水管接到冻干仪上，点击屏幕上的 DEFR 按钮，让冻干仪里的水汽排出去。排气完成后，再次点击 DEFR 按钮，关闭排气，取下排气管后，关闭冻干仪和真空泵。

4.2.2 荷叶的微纳米结构及浸润性研究

打开循环水冷却仪，点击 DISPLAY 开关，打开扫描电子显微镜。拾取样品台至样品架上，将样品台固定在样品架上，并点击 SRT 键。点击 S-4800 发射场扫描电子显微镜主机交换仓上 A/R 按钮。

待按钮灯开始闪烁、蜂鸣器响后，将样品杆在 UNLOCK 与 LOCK 两个位置之间切换，将样品杆旋转到 UNLOCK 位置。向右拉动样品杆，打开样品仓，再将样品杆推回一点，露出样品杆插入样品台的插头。拖拽样品台至样品杆左侧插头，将样品台上的小孔对准样品杆的插头，插入样品杆。然后将样品插入并转至 LOCK 位置。向右拉动样品杆，将样品台拉动到到交换仓内，直到听到样品台卡在交换仓上的声音。

点击 EVAC 按钮，待按钮灯闪烁，蜂鸣器响后，点击按 OPEN 按钮，按钮灯闪烁听到交换仓阀门打开的“嗒”声后，向左推动样品杆到样品杆移动限位，将样品台推入扫描电镜中。将样品杆从 LOCK 位置转回 UNLOCK 位置，向右拉出样品杆。点击 CLOSE 按钮至闪烁（蜂鸣器响后，交换仓阀门关闭）。点击 OK，确认样品台大小高度。

点击高压控制对话框 Flashing，选择强度 2。修改电压、电流值。可以通过控制器 STAGE CONTROLLER 上黑色滚珠控制镜头移动。点击 H/L 按钮，切换到高倍放大状态。控制 STAGE CONTROLLER 上黑色滚珠，移动镜头，找到观测点。左右旋转 MAGNIFICATION 上的旋钮，可以调整镜头放大倍数（向左为减小放大倍数，向右为增加放大倍数），将镜头放大到需要倍数。在所需要的放大倍率上（高倍），左右旋转旋钮盘 FOCUS-COARSE 和 FOCUS-FINE 分别进行粗聚焦和细聚焦。

4.2.3 观察其他生物样品的微纳米结构并进行浸润性研究

利用以上类似方法，分别观察玫瑰花瓣、壁虎脚、蝴蝶翅膀、水黾腿部的微纳米结构。

4.3 超疏水界面性质的理论模型

实验者需要在本模块中学习浸润性的相关理论。

4.4 仿生制备超疏水界面材料以及应用研究

4.4.1 采用复型法仿蝴蝶翅膀材料

将高分子溶液（PDMS）倒置在洗干净的生物超浸润材料表面，然后经去气泡、干燥后揭下得到一次复型的薄膜，再用同样的方法在一次复型的薄膜经二次复型得到具有与生物超浸润材料相同结构的材料（PDMS 阳性复制品）。

4.4.2 利用扫描电镜表征微观结构

打开电脑和扫描电镜仪，将检测参数设置为低真空模式后进行扫描，观察结果。

4.4.3 测定静态接触角和滚动角

利用微量进样器吸取 50 μ L 超纯水，固定至夹具上后再放置盛有仿生超疏水结构的载玻片，利用接触角仪测量其静态接触角。使用类似的方法测量滚动接触角，但是应在实验过程中慢慢倾斜载物台，直至仿生材料上的水滴发生滚动，此时旋钮对应的角度即为滚动角。

4.5 观察结果

4.5.1 自然界生物体超疏水界面的结构与性能

- 荷叶：观察到其表面分布着大量突起。
- 玫瑰花瓣：观察到其表面分布着突起。
- 壁虎脚：观察到其表面具有良好排列的微米刚毛，每个刚毛的末端由上百个更小的纳米尺度末端组成。
- 蝴蝶翅膀：观察到其表面分布着鳞片状物质结构。
- 蚊子复眼：观察到紧密排列的六边形小眼，每个小眼上排列有紧密的六边形突起。
- 水黾腿部：观察到有大量有序的条状微米结构以约 20° 的角度定向排列。

4.5.2 仿生制备超疏水界面材料以及应用研究

观察到接触角大约为 150°，滚动角约 10°，符合超疏水界面的一般指标。

5 实验结论

我们观察到各种自然超疏水界面都有复杂的微观结构,证实了这些微观结构与超疏水特性的联系。同时制备了人工超疏水界面,并通过测量其接触角和滚动角证实了其超疏水的特性,最终制备成功这种仿生材料界面。

进行。本次实验是最后一次化学实验,同时也是唯一一次线上模拟实验。我们认为线上实验是一种较为特殊的方式,其相对于真实实验而言更为方便,容错性更高,同时也可以让本科阶段的学生接触到相对昂贵的仪器和实验。但是线上实验对学生的操作和规范要求更低,这不利于实验素养的建立和发展。总之本次线上实验对操作者而言,谈得上是一次独特的体验。

6 体会

受到外界部分因素影响,本次实验以线上模拟方式

7 致谢

感谢王广胜老师、蔡博助教对我们实验的指导。

参考文献

- [1] 宋天佑,程鹏,徐家宁,等.无机化学上册[M].第四版.北京:高等教育出版社,2019.
- [2] 华东理工大学无机化学教研组.无机化学实验[M].第四版.北京:高等教育出版社,2007.
- [3] 安阳,伊治同,谢池.关于硫酸钡溶度积常数的测定的实验报告[R].北京:北京航空航天大学,2022.
- [4] 安阳.关于醋酸解离平衡常数的测定的实验报告[R].北京:北京航空航天大学,2022.
- [5] 安阳,伊治同.关于三草酸合铁(III)酸钾的合成的实验报告[R].北京:北京航空航天大学,2022.
- [6] 安阳,谢池.关于三氯化六氨合钴(III)的制备的实验报告[R].北京:北京航空航天大学,2022.
- [7] 安阳,谢池.关于食品中亚硝酸盐含量的测定的实验报告[R].北京:北京航空航天大学,2022.
- [8] 安阳,谢池.关于硫酸亚铁铵的制备的实验报告[R].北京:北京航空航天大学,2022.
- [9] 安阳,谢池.关于由鸡蛋壳制备丙酸钙的实验报告[R].北京:北京航空航天大学,2022.