

仿生冷凝微滴自驱离表面的最新进展

方桂安*, 罗莊竹老师†

中山大学 智能科学与技术 20354027

【摘要】 本次学术前沿调研作业我选择了《Recent Progress in Bionic Condensate Microdrop Self-Propelling Surfaces》, 该工作得到了国家重点研发计划 (2017YFB0406100)、国家自然科学基金 (21573276)、中科院青年创新促进会 (2011233)、111 计划 (B14009) 和中德科学促进中心中德联合研究项目 (GZ1257) 的支持。发表在 ADVANCED MATERIALS (影响因子 32.086) 期刊上, 非常值得我们学习。

【关键词】 仿生表面, CMDSP

1 通讯作者及其科研团队

1.1 通讯作者简介

高雪峰研究员在仿生超浸润与高效传质传热微纳界面研究领域获得了重要进展, 先后在 Nature、Adv. Mater.、Angew. Chem. Int. Ed.、Adv. Funct. Mater.、ACS Appl. Mater. Interfaces 等国际知名杂志发表论文 40 余篇, 他引 6400 多次; 已授权中国发明专利 9 件。

仿生超浸润研究代表性成果如下: 揭示了水黾腿超疏水机制 (Nature 2004, 第一作者); 揭示了蚊子复眼超疏水防雾机制 (Adv. Mater. 2007, 第一作者); 系统研究了超疏水纳米多孔结构表面黏附力调控机制 (Adv. Mater. 2009, 通讯作者); 设计制备了非粘超疏水棱状纳米针阵列结构 (Adv. Funct. Mater. 2010, 通讯作者); 报道了聚合物类蛾眼纳米突起结构优异的宽谱广角抗反射与超亲水防雾功能 (Small 2014, 通讯作者)。

1.2 科研团队简介

弓晓晶现任中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所高雪峰课题组副研究员, 一直致力于凝聚态物理的研究工作, 涉及氮化物生长动力学

特性、纳米管道输运性质以及氮化物半导体与软物质结合的交叉体系中的新颖特性。

博士期间主要利用分子动力学模拟方法研究在纳米管道 (包括生物水通道) 中水分子的传输性质, 证实了约束在纳米管中的水分子会表现出与宏观不一样的特性。进入苏州纳米所之后, 继续从事相关研究工作, 并将分子动力学方法用于氮化物生长初期动力学性质的探索。着重纳米管道中离子选择机理研究, 取得的研究成果已获得同行认可。

江雷, 无机化学家, 中国科学院化学研究所研究员, 是本文通讯作者的博导。1965 年 3 月生于吉林长春, 籍贯江苏镇江。1987 年毕业于吉林大学物理系, 1990 年获该校化学系硕士学位, 1992 年至 1994 年日本东京大学中日联合培养博士, 1994 年回国后获吉林大学博士学位。曾任日本神奈川科学院研究员。现兼任北京航空航天大学化学与环境学院院长。2009 年当选中国科学院院士。

主要从事仿生功能界面材料的制备及物理化学性质的研究, 揭示了自然界中具有特殊浸润性表面的结构与性能的关系, 提出了“二元协同纳米界面材料”设计体系。在超双亲/超双疏功能材料的制备、表征和性质研究等方面, 发明了模板法、相分离法、自组装法、电纺丝法等多种有实用价值的超疏水性界面材料的制备方法。制备出多种具有特殊功能的仿生超疏水界面材料。曾获 2005 年国家自然科学基金二等奖等。

调研时间: 2022 年 12 月 25 日

报告时间: 2022 年 12 月 25 日

† 指导教师

*学号: 20354027

*E-mail: fangan@mail2.sysu.edu.cn

2 研究背景及意义

近年来, 仿生超疏表面冷凝微滴自驱离性能 (Condensate Microdrop Self-propelling, CMDSP) 越来越受到广大研究人员的重视, 作为一种典型的固液界面动态弹离的现象, 对于其基础研究和众多应用, 诸如自清洁, 防覆冰, 冷凝传热强化等, 具有重要的研究意义。冷凝是工业生产中常见的一种现象, 当常温水蒸气遇到低温基底时, 容易冷凝形成液滴。对于冷凝来讲, 膜状冷凝和滴状冷凝是两种主要的冷凝模式。相较膜状冷凝, 滴状冷凝在相变传热方面是它的十倍左右。对于滴状冷凝来说, 重力诱导是其主要的脱落方式, 一旦冷凝液滴的直径达到临界值, 冷凝液滴便会由于重力而脱落。有别于重力诱导脱落, 冷凝微滴融合诱导驱离是一种很有效的滴状冷凝脱落模式, 它不需要借助任何外力的驱动, 而是通过液滴融合所释放的多余表面能来进行诱导。

这种新型传热传质界面可用于设计开发高性能相变基热控器件以满足电子器件日益增长的散热需求、研制更节能环保的热泵/空调散热器以及开发其它新型的节能热控系统。

不同于常规疏水表面的珠状冷凝液滴重力滑离模式, 这种新型纳米仿生界面可实现小尺寸冷凝微滴自弹离, 其驱动能源于微滴自身相互融合过程中释放的微弱过剩表面能 (无需重力、蒸气剪切力等任何外力辅助)。

3 内涵: CMDSP 表面的生物原型

众所周知, 经过数亿年的进化和自然选择, 生物体已经发展出复杂而神奇的功能来生存和适应环境。向自然学习是设计和开发功能材料的有效途径。在过去的二十年中, 仿生超润湿表面的研究取得了重大突破, 为日常生活和工业中出现的问题提供了有希望的解决方案。在此, 我们展示了指

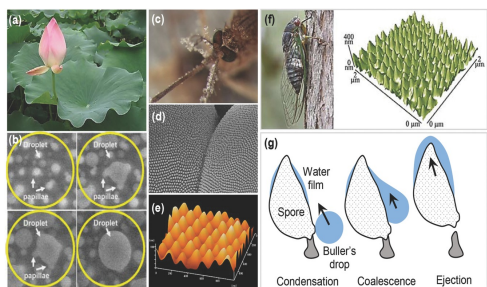
导设计和创造 CMDSP 表面的生物灵感, 这些表面拥有小规模凝结物微滴的显著自我清除能力。Gao 等人首先报道了蚊子眼睛表面密密麻麻的纳米骨架对凝结的微滴完全没有粘性 (图 1c-e), 显示了干式防雾功能。随后, Wisdom 等人报道, 蝉翼上紧密排列的纳米骨架表面的微小凝结物微滴 (图 1f) 可以通过相互凝聚的方式跳跃着自我清除, 显示出水分自洁功能。基于这些启发, 作者的研究小组通过自序氧化铝模板辅助的纳米压印和化学蚀刻实现了仿生聚合物纳米环和纳米锥的可控制造, 并证明了凝结物微滴的不同传输行为: 在纳米环表面凝聚但没有跳跃, 在纳米锥表面凝聚引起的自跳跃。显然, 削尖锥形的纳米管是实现 CMDSP 功能的关键。与莲花状的微结构和纳米结构形成鲜明对比的是, 具有较小尖端尺寸和间隔的密实的纳米锥体可以防止水分渗透, 同时最大限度地减少固液界面的粘附, 这是产生所需 CMDSP 功能的关键。

应该指出的是, 冷凝水微滴的自跳现象在自然界中并不独特。例如, 布勒滴效应本质上是一种典型的 CMDSP 效应, 基底真菌利用这种效应主动将其孢子喷射到空气中。如图 1g 所示, 一个微小的微滴, 称为布勒滴, 在孢子的底部 (阴影区域) 凝结并生长, 而孢子的一侧积聚着一个独立的液体。当布勒氏滴和孢子上的液体达到一个临界尺寸时, 它们会发生接触并产生巨大的动力, 最终将整个孢子喷射出去。实质上, 孢子的喷出是由凝结的液滴的凝聚所驱动的, 释放的表面能量可以有效地转移为动能。请注意, CMDSP 现象在其他生物体中也被发现, 如水黽的腿和蝴蝶的翅膀。

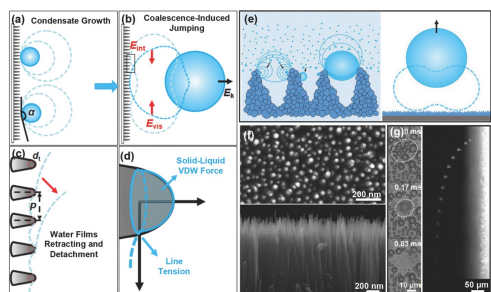
4 原理: 仿生 CMDSP 表面的机理和构造规则

4.1 CMDSP 机制

最近, 人们在理解 CMDSP 机制方面做了很多努力。Boreyko 和 Chen 首先建立了一个简单的毛细管-惯性缩放模型来评估自跳液滴的速度, 假设通过冷凝液微滴的凝聚释放的表面能 (E_s) 完全转化为动能 (E_k)。然而, 自跳微滴的实验速度显然比其理论值要小。后来, 研究人员指出, 必须考虑粘性流动 (E_{vis}) 和界面粘附 (E_{int}) 引起的能量耗散, 而由于微滴尺寸远小于毛细管长度, 重力势



能可能被忽略。对此,作者小组进一步发现,除了固液之间的范德华吸引力,在计算粘附引起的耗散时,三相接触线的纳米级线张力也不能被忽视。正如一个简化模型所显示的,该模型只考虑两个直径相同的微滴的合并(图 2a-d),由于释放的表面能量扣除粘性流动引起的能量耗散,可以产生多余的能量。原则上,只要过剩的表面能量大于界面粘附引起的能量耗散,合并后的微滴就可以自我移动。显然,控制足够低的粘附力是确保理想的 CMDSP 效果的关键。请注意,这种分析也适用于多个微滴的情况。同时,其他流体力学分析提出,瞬间形成的液体桥在低粘附性表面上的冲击和变形也是实现合并的微滴喷射的关键,通过这种方式可以将多余的表面能量转化为动能。



4.2 仿生 CMDSP 曲面构造规则

与传统的超疏水表面的应用不同,例如,一般以水滴或液体的方式接触宏观水体,生物启发的 CMDSP 表面对水分和由此产生的冷凝微滴。原则上,为了实现 CMDSP 功能,一个理想的超疏水表面结构必须满足图 2e 所示的以下三个标准:

1. 构件的间隔应尽可能小,例如亚微米级,以避免水分渗透;
2. 它们的尖端尺寸应尽可能小,以减少界面粘附;
3. 构件必须有一定的高度或深度,以避免悬浮水桥的崩溃。

遵循这些设计原则并受到自然界的启发,作者小组提出并证明,通过在材料表面原位生长紧密排列的纳米针,然后进行疏水处理,可以实现小规模冷凝微滴的高效自驱离。以作者合成的紧密排列的氧化锌纳米针为例(图 2f),其间距 ≈ 60 nm,顶部直径 ≈ 20 nm,高度 ≈ 3 μ m,实验证明,凝结水滴的离开尺寸可以在微观上得到控制,其中

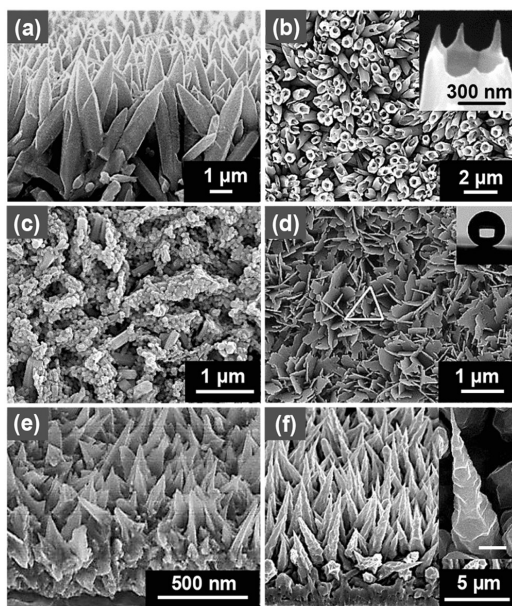
80% 以上的水滴小于 10 μ m (图 2g)。与此形成鲜明对比的是,在平整疏水表面的凝结水滴可以相互凝聚,但不能自我移动。它们被牢牢地钉在表面上,液滴的直径从几十微米到几百微米不等。请注意,与生物纳米针阵列相比,紧密排列的纳米针不仅在较小的尺度上实现了凝结微滴更有效的自我清除,而且还提供了更多的成核点。这对于增强凝结的热传导来说是优选的。原则上,任何具有小特征尺寸(尖端尺寸和空间)和一定高度(或深度)的亚微尺度结构都可以成为创建 CMDSP 表面的有效候选者。事实上,除了密密麻麻的纳米针阵列,包括纳米锥,纳米针,纳米钉和针状纳米管,其他结构,如纳米线,纳米片阵列,纳米杆盖的纳米孔,纳米颗粒的多孔结构,纳米颗粒的聚集物和双层结构都已被证实可以有效地赋予材料表面所需的 CMDSP 功能,只要它们遵循这些基本的结构规则。

5 表界面行为及机理: 金属基 CMDSP 表面

到目前为止,在制造由无机氧化物、硅、聚合物和金属等材料制成的仿生 CMDSP 表面方面已经取得了很大的突破。受益于成熟的自上而下的微纳米加工技术,各种硅纳米结构(如纳米针和纳米锥)及其与常规微结构(如微柱和微锥)的结合已经相继被用于制造仿生 CMDSP 表面,并深入研究了微尺度上冷凝液微滴的传输行为。基于自序阳极氧化铝模板辅助的纳米压印和蚀刻,基于聚合物的 CMDSP 表面模仿生物纳米阵列结构也已实现,并用于强调锐化锥形纳米夹子的必要性,以实现理想的 CMDSP 功能。同样,各种湿化学方法已经被开发出来,用于在金属材料表面原位生长仿生 CMDSP 纳米结构。众所周知,铜和铝是使用最广泛的金属材料,其表面功能化的最新进展在能源相关的应用中显示出显著潜力。接下来我将介绍金属基 CMDSP 表面的最新进展。

5.1 铜基 CMDSP 表面

众所周知,对于铜表面的 CMDSP 功能化,具有丰富形态的无机氧化物纳米结构可以相对容易地生长。到目前为止,人们在制造由各种无机氧化物纳米结构组成的铜基 CMDSP 表面方面做了很多努力。受自然界的启发,Qu 等人合成了一种具

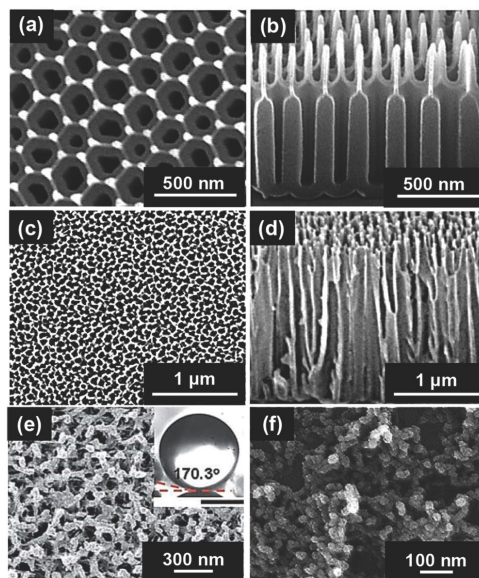


有 CMDSP 功能的铜基氧化锌纳米铅笔阵列结构, 它是通过扩散限制的湿化学晶体生长和硅烷改性实现的 (图 3a)。在此基础上, Luo 等人利用氧化锌纳米铅笔作为模板, 提出了一种熟练的优先蚀刻策略, 实现了可控的尖端状纳米管阵列结构的制造 (图 3b)。这种结构可以在氟硅烷改性后赋予铜基材以所需的 CMDSP 功能。与容易在硅或玻璃表面生长的密实的氧化锌纳米针相比, 铜表面上合成的纳米铅笔和纳米管阵列的密度较低 (即成核密度低)。显然, 现阶段不容易实现在铜表面上原位生长紧密的氧化锌纳米针阵列, 因为它们有很大的晶格失配。除了直接模仿生物纳米锥和更高密度的纳米针的努力, 其他基于 CMDSP 原理的生物启发研究也被验证是有效的。例如, Luo 等人设计并制造了一种铜基 CMDSP 多孔膜的氧化铈纳米颗粒 (图 3c)。这样的纳米结构可以通过智能控制各向同性的纳米颗粒的优先晶体生长和在一部电沉积过程中协同利用微小的氢泡作为造孔模板来实现。原位生长的氧化铜片状纳米结构 (图 3d) 也可以呈现 CMDSP 功能。此外, 通过在图案化的铜微柱上原位生长氧化铜纳米线, 呈现出一种分层的微纳米结构, 在疏水处理后显示出 CMDSP 功能。

与无机 CMDSP 纳米结构的发展相比, 关于金属 CMDSP 纳米结构的报告是稀少的。最近, 作者小组报道了一种电沉积方法, 在铜表面原位生长超薄的镍纳米骨 (图 3e), 在硫醇改性后显示

CMDSP 功能。铜表面的 CMDSP 功能化也可以通过烟草花叶病毒的自组装和金属化原位生长的镍纳米线来实现。从高效热能传输的角度来看, 由高热导率的铜纳米结构制成的 CMDSP 表面应该更有价值, 更受欢迎。作者的研究小组报道了一种无模板的一步电化学沉积方法, 在铜表面原位大面积均匀生长密集的单晶铜纳米骨 (图 3f), 在硫醇改性后显示出所需的 CMDSP 功能。这种方法是基于四个化学效应的巧妙结合。利用类似突起的铜纳米晶作为纳米晶生长的前体, 其中优先生长可由尖端放电效应诱导; 通过添加聚乙二醇减少纳米晶的间隔, 以增加其初始成核密度。通过巧妙地利用沉积的镍原子媒介物的催化作用加速纳米晶体的 Z 轴生长, 这种媒介物是由硫酸镍和次磷酸钠的还原作用引入的, 但瞬间被铜离子取代; 以及用硼酸抑制纳米晶体的横向生长。原则上, 这种方法在工业上是兼容的, 并有望发展成为一种实用的纳米制造技术。除了增强相变传热, 这种密集的铜纳米晶还具有其他重要的应用, 例如, 在高性能电极、场发射器、SERS 基片、雨滴自洁、防腐和防冻功能等。

5.2 铝基 CMDSP 表面



由于开发铝基 CMDSP 表面仍然是一个巨大的挑战, 尽管它们具有重要的商业价值, 但很少被研究。例如, 它们可以用来改善空调、热泵、冰箱和飞机机翼等设备的节能效果。作者小组报告了一种铝基 CMDSP 功能膜, 它是基于可控的阳极氧化铝棒状纳米孔结构的制造 (图 4a,b), 并通过多

步阳极氧化和蚀刻制成。然而,这种方法很耗时。为了解决这个问题,他们进一步开发了一步升温阳极氧化法(图 4c,d)。原则上, H_3PO_4 可作为电解质用于铝表面阳极氧化以形成圆柱形纳米孔,或作为蚀刻剂用于减薄孔壁。纳米孔的生长速度可以随着电流密度的增加而增加,这可以通过阳极氧化电压来调节,而氧化铝的蚀刻率可以在加热的磷酸溶液中得到加强。通过对电化学参数的协同控制,如反应时间、温度、 H_3PO_4 浓度和初始电压,他们可以快速获得氧化铝杆覆盖的纳米孔薄膜,在疏水处理后可以表现出极低的固液附着力和 CMDSP 功能。此外,还开发了其他方法,使铝材料的表面具有 CMDSP 功能,例如,通过热水浸泡和盐水改性形成多孔纳米结构(图 4e),以及通过简便的喷涂方法产生聚合物纳米链结构(图 4f)。这些进展为开发具有自清洁、防霜和防露功能的铝基 CMDSP 表面提供了多种途径,例如,用于设计节能空调的热交换器。

6 结论

在此,我们对仿生 CMDSP 表面的最新进展做了总结。我们分别讨论了金属基 CMDSP 表面的生物学灵感、机制、构造规则、制造方法。我们认为,在不久的将来,加强传热是最有前途的应用之一,例如,利用高性能的 CMDSP 金属材料开发基于相变的传热设备,用于高科技产品的高效热管理,如大功率 LED、激光器、电力电子设备和动力电池。这一新兴研究领域仍处于起步阶段。目前,人们越来越关注开发创新的仿生 CMDSP 表面并探索其应用。受沙漠甲虫的启发,人们尝试在 CMDSP 表面整合具有优先成核能力的图案化亲水微域(图 5a,b),这有可能提高冷凝液微滴的生长速度、更新频率和稳定性。最新的纳米仿生学研究表明,水黾腿上的倾斜刚毛(图 5c,d)和蝴蝶翅膀上的棘轮状微结构(图 5e,f)具有定向输送凝结微滴的显著能力。下一个问题是开发具有合理设计的润湿性对比图案和微尺度不对称结构的金属基 CMDSP 表面,以实现更有效的冷凝传热性能,这是很有挑战性的。此外,尽管微观光学和环境扫描电子显微镜成像技术有了很大的进步,但这一领域的主要问题之一是缺乏微观的、现场的、实时的蒸汽冷凝传质和传热的表征能力。鉴于难以应用统一的标

准来测量传热系数, CMDSP 表面的冷凝传热系数与平面相比的增强系数可能是现阶段指导设计更先进冷凝表面的一种手段。一旦利用仿生学基本原理创造高性能 CMDSP 表面的概念在实验室中得到证实,将需要更多的努力来了解结构-性能关系,并开发具有应用前景和可扩展制造技术的金属基 CMDSP 表面。显然,来自不同学科(如生物学、化学、物理学、材料学和工程学)的科学家们的深入合作对于大力推动该领域的发展并为社会带来巨大利益至关重要。

