

仿生特殊浸润性界面在化学工程与工艺中的应用

曹墨源¹, 巴特尔¹, 柏浩²

(¹ 化学工程联合国家重点实验室, 天津大学化工学院, 天津 300350;

² 化学工程联合国家重点实验室, 浙江大学, 浙江 杭州 310058)

摘要: 仿生特殊浸润性界面材料是一类新兴的功能材料。此类界面材料与特定流体之间存在极致的相互作用, 如完全浸润、完全不浸润及可调性浸润等, 使其在物理学、化学、工程学、生命科学等学科都发挥出特殊的功能。通过学习自然界具有特殊结构与化学组成的生命体, 研究人员可以构筑多种对流体具有排斥、吸引、疏导等作用的特殊浸润界面材料, 从而优化目前科研及生产中的流体操控过程。“三传一反”中存在大量的固/液/气多相作用过程, 这为仿生特殊浸润界面材料提供了重要的应用场所, 同时也对此类材料的设计提出了新的要求。介绍了仿生特殊浸润界面材料在传统化工相关领域的几类应用, 包括冷凝换热、多相分离体系、设备防腐防污, 非均相催化, 以及定向流体传质等方向, 并总结仿生特殊浸润界面材料在化工过程中应用的挑战与机遇, 对此类界面材料在化工过程中的发展前景进行展望。

关键词: 仿生材料; 特殊浸润性界面; 传热; 分离; 防腐蚀; 传质

中图分类号: TQ 021

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 11—4592—13

Applications of bio-inspired surfaces possessing special wettability in chemical engineering and technology

CAO Moyuan¹, BA Teer¹, BAI Hao²

(¹State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University,

Tianjin 300072, China; ²State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University,

Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

Abstract: Bio-inspired interfacial materials are new class of functional materials. The materials with special wettability have emerged as a powerful tool for solving the real-world issues in both researches and applications relating to physics, chemistry, engineering, etc. Within the last decade, the functional interfaces possessing extreme interaction with different fluids has been massively designed and prepared, such as superhydrophobicity, superhydrophilicity, and so on. On the basis of the unique interaction between fluids and solids, these functional interfacial materials offer great opportunity to develop the fluid delivering process, which could open a new way to optimize the current chemical engineering. In this review article, we firstly introduce the basic knowledge of bio-inspired interface materials and the special wetting phenomena in solid/liquid/gas three-phase systems. In the second part, five important applications in field of chemical engineering were reviewed, including heat transfer, multiphase separation, anti-corrosion of reactors and pipes, heterogeneous catalysis, and the directional transport of fluids. The perspective and the current challenge of “how to apply the bio-inspired interface materials” are proposed in the last

2018-05-30 收到初稿, 2018-08-12 收到修改稿。

联系人及第一作者: 曹墨源 (1988—), 男, 博士, 副研究员。

基金项目: 化学工程联合国家重点实验室开放基金项目 (SKL-CHE-16B04); 天津大学自主基金项目 (2018XZY-0059)。

Received date: 2018-05-30.

Corresponding author: CAO Moyuan, moyuan.cao@tju.edu.cn

Foundation item: supported by the State Key Laboratory of Chemical Engineering (SKL-CHE-16B04) and the Tianjin University (2018XZY-0059).

part.

Key words: bio-inspired materials; special wettability; heat transfer; separation; anti-corrosion; mass transfer

引 言

“出淤泥而不染”是人类对荷叶特殊的浸润行为最早的诠释之一。散落在荷叶上的水珠可以在叶片上自由滚动，并带走叶片上沾染的污泥。这种特殊的浸润行为在使得叶片清洁无污的同时，也保证了叶片上的气孔不被液体阻塞。借助于现代科研手段，研究人员发现正是荷叶表面的微米-纳米复合的多级植物蜡结构，使得荷叶表面拥有了极强的疏水性能^[1-2]。与荷叶性质相对应，鱼鳞片上的粗糙水凝胶层具有极强的亲水性。基于此，水下的油污几乎不能沾污鱼鳞表面，使得其在污浊的环境中依然可以快速游动生存^[3]。在自然界，此类特殊浸润性界面不胜枚举，如猪笼草口缘区的自润滑表面^[4]、沙漠甲虫的图案化背部^[5]、水上漂的水龟腿部纤毛结构^[6]以及可以主动搬运气体的潜水钟蜘蛛^[7]等。凭借这些进化得到的特殊界面形态，动植物得以在复杂环境中存活。

不同于对传统固-液-气三相界面作用的认知，此类生物界面往往具有极端的固体-流体浸润性质，即超浸润性。超浸润界面材料是一种与液体或者空气在三相表面上有极端相互作用的材料^[8]。例如，仿荷叶超疏水材料，水与其表面的接触角大于 150° ，这意味着水珠在该材料表面上几乎不能浸润黏附。而对此类超疏水材料的微观结构进行进一步选择性修饰后，超疏水材料又可以表现出对水较高的黏附性，即超疏水高黏附^[9]。与超疏水相对，超亲水材料表面与水滴的接触角则可以接近 0° ^[10-11]，其表面和内部结构也都拥有良好的吸水能力，这使得水珠可以在材料表面几乎全部展开，覆盖在材料表面上。如前所述，不同的超浸润表面材料对流体展现出的超浸润性质不尽相同，超浸润界面材料的应用介质(空气中、水下、油下等环境)也极大程度地影响了其表面特殊浸润性质^[12-13]，Tian 等^[14]通过归纳总结，提出了超浸润体系(图 1)，包括空气介质中的超亲水、超疏水、超亲油、超疏油表面在内的多种

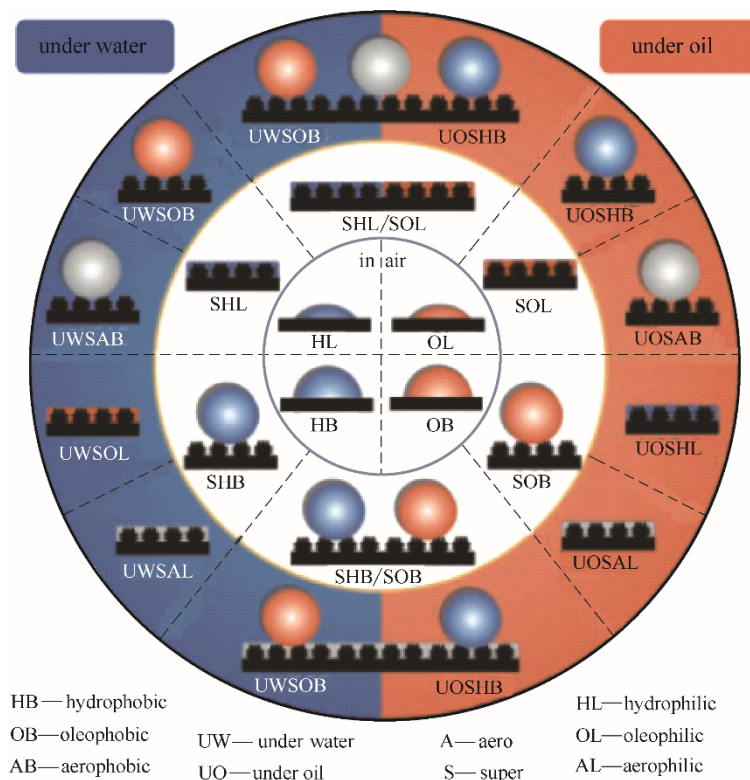


图 1 超浸润界面体系

Fig.1 Supewetting interface materials system

超浸润表面, 为推动特殊浸润性表面材料的应用做出了贡献。

以自然超浸润界面为基础制备的仿生特殊浸润界面材料因其特殊的结构和浸润性, 能够实现对流体的排斥、吸引、引导等作用, 从而达到优化操控流体行为的目的, 进一步影响流体物理形态、流动方向和相态转化过程^[15-16], 实现了在工业生产过程中的应用^[17]。如化工生产过程中, 反应物大多以气相和液相两种相态存在, 同时在关键步骤中也存在着相态转化, 利用仿生特殊浸润界面材料, 控制反应器和管路表面液相的物理形态, 实现对液相腐蚀反应的控制, 而对相态转化过程中液膜形成的调控可以对传热过程、物质交换过程进行优化, 对流体流动方向的控制更能够实现蒸汽的富集和定向运输(图 2)。

本文将首先简单介绍仿生特殊浸润性的相关理论知识, 然后介绍仿生特殊浸润界面材料在冷凝换热过程、膜分离和膜蒸馏、设备防腐防污、定向流体传质以及非均相催化等传统化工相关领域的应用, 最后总结仿生超浸润界面材料在化工过程中应用的挑战, 并对此类界面在化工过程中的发展进行展望。

1 背景知识

材料表面的浸润性通常以水与材料表面的接触角的大小来定义。在一般情况下, 一个液滴与固体表面接触后不会完全铺展开来而是在液滴边缘与固体表面形成一定的角度, 这个角度就被定义为接

触角, 以 θ 表示。接触角最初由 Thomas Young 引入界面科学, 并且推导出了用于计算在理想光滑表面上液滴接触角的 Young 氏方程^[18]。

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

式中, γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} 分别为固/气、固/液和液/气界面的张力, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; θ 为固/液/气三相平衡状态下的液滴表观接触角, ($^\circ$)。通过式(1), Young 将接触角大于 90° 的固体表面定义为疏液体表面, 将接触角小于 90° 的固体表面定义为亲液体表面。在这之后 Vogler^[19]通过研究固体材料对水分子构型的内在物理化学作用, 将亲/疏水性能的临界接触角重新定义为 65° 。

Young 氏方程只适用于理想的光滑表面, 但是在实际的科学研究中, 固体表面往往是十分粗糙的, 使得固体表面接触角的测量存在着较大误差。基于此, Wenzel^[20]将固体表面粗糙度的概念引入了 Young 氏方程, 对其进行了修正, 得到了 Wenzel 方程。

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \quad (2)$$

式中, θ 和 θ_r 分别为粗糙表面的本征接触角和表观接触角, ($^\circ$); r 为粗糙表面的粗糙度, 其定义为粗糙表面实际的固液接触面积和表观接触面积的比值($r \geq 1$)。所以对于疏水性的材料[接触角(CA) $> 90^\circ$], 增加表面的粗糙度可以增强其疏水性能, 而对于亲水的表面(CA $< 90^\circ$), 增加粗糙度对可以提高其亲水性能, 如图 3 所示。

当材料表面存在不可浸润的空气层时或第二种组分之时, 简单的 Wenzel 方程便无法满足要求。为解释此类特殊浸润状态, Cassie 和 Baxter^[21]在

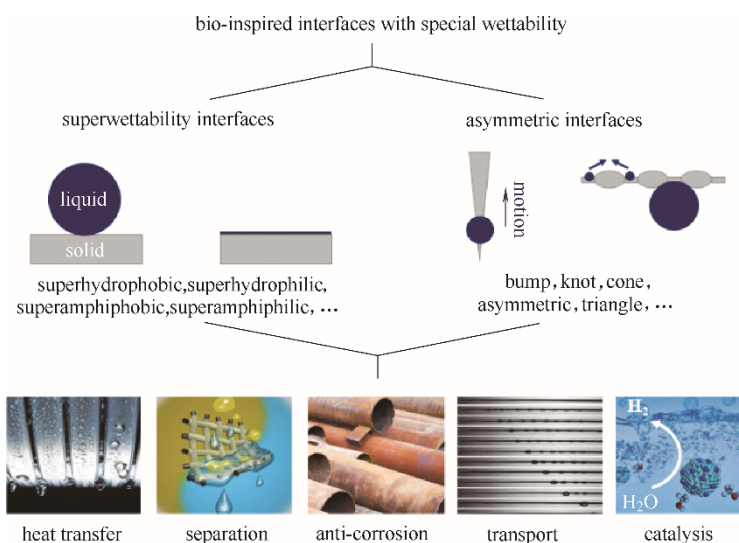


图 2 仿生特殊浸润界面材料的分类特点及其在化工中的潜在应用

Fig.2 Brief introduction of bio-inspired interface with special wettability using in chemical engineering

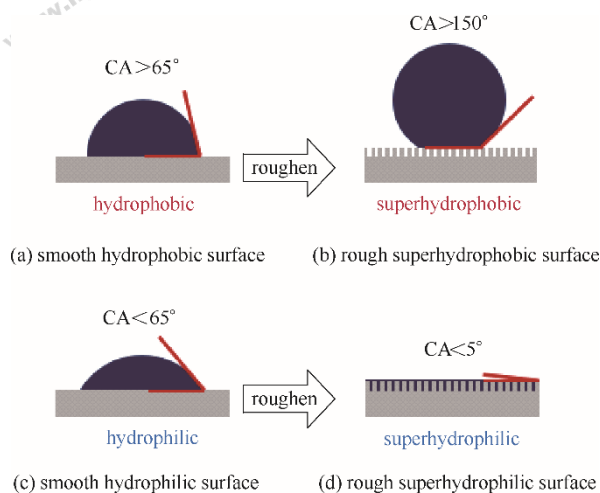


图 3 表面粗糙度对浸润性的影响

Fig.3 Influence of surface roughness on wettability

Wenzel 方程的基础上, 又进行了优化, 得到了 Cassie-Baxter 方程

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

式中, f_1 和 f_2 分别为化学组分 1 和化学组分 2 在单位面积上表面积所占分数; θ_1 和 θ_2 分别为二者的本征接触角, ($^\circ$)。当一个表面粗糙到可以截留空气或者拥有大量微小空隙时, 其表面可以看成由空气和表面材料本身构成的二化学组分材料(空气的本征接触角为 180°)进而计算表观接触角。所以通过构建空隙结构的表面或者进一步提高疏水表面的粗糙程度将会增强表面的疏水性。Wenzel 方程和 Cassie-Baxter 方程的提出, 补充了 Young 氏方程的不足, 更为超浸润界面材料的构建, 提供了重要的理论支撑。

大自然中的一些超浸润表面除了拥有良好的浸润性能, 同时还拥有着不对称的梯度结构, 这种结构将会使液滴产生各向异性的形变, 从而使得两端产生 Laplace 压差, 用以推动液滴的定向输运。弧形液面的 Laplace 压差可以表达为

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (4)$$

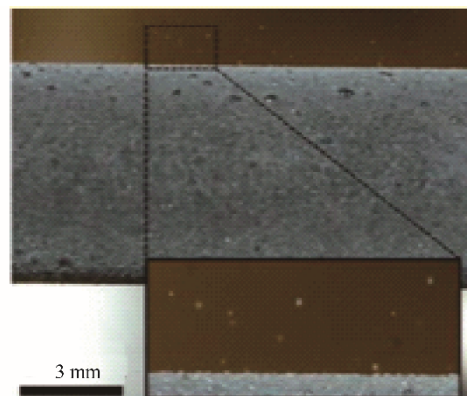
式中, γ 为液滴的表面张力, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$; R 为弧形液面的曲率半径, m 。当超浸润材料结构为圆锥形或三角形等不对称形状时, 液滴在其外表面上也可以产生 Laplace 压差^[22-24], 其表达式为

$$\Delta P = -\int_{x_B}^{x_A} \frac{2\gamma}{(R + R_0)^2} \alpha dx \quad (5)$$

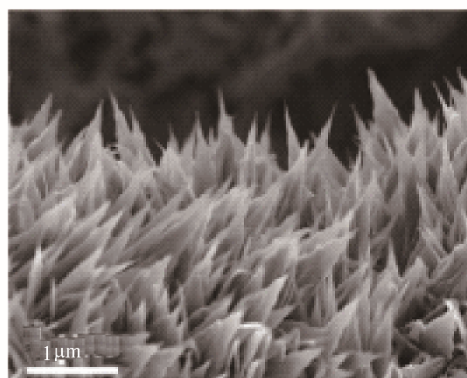
式中, R 为圆锥的端点曲率半径, m ; R_0 为液滴半径, m ; x_A 和 x_B 分别为液滴顶端和底部在圆锥结构上的位置, m ; α 为圆锥顶角的一半, ($^\circ$)。

2 冷凝传热过程中的应用

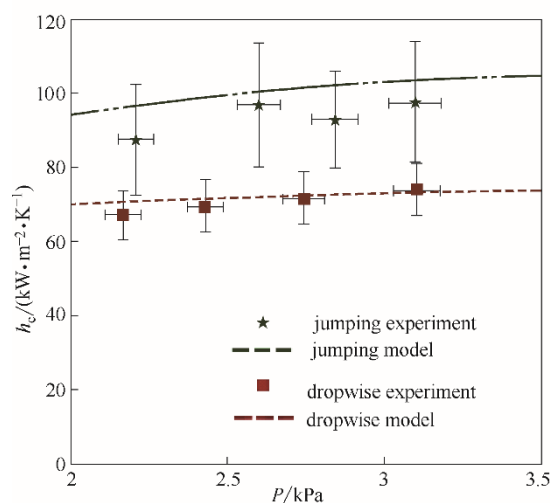
传热强化是化工领域的核心课题之一。调控界面上的相变过程将会明显影响材料的换热过程^[25]。在基于相变的换热过程中, 高温的废料蒸汽或需要冷却的蒸汽产品通过冷凝放热变成液滴, 放出的热量被传递给需要加热的流体, 完成传热过程^[26]。蒸



(a) superhydrophobic pipe for heat transfer



(b) SEM of micro-structure



(c) enhancement of heat transfer using superhydrophobic surface

图 4 超疏水界面在换热管上的应用

Fig.4 Heat transfer based on superhydrophobic pipe

汽冷凝过程包含两种基本模式:①在亲水表面冷凝,冷凝液滴形成连续液体薄膜,称之为膜状冷凝;②在疏水表面冷凝,冷凝液滴在表面自我更新,最后形成分散的液滴,称之为珠状凝结。膜状冷凝过程中因为形成了连续液相薄膜,使得传热系数较小阻碍了后续的传热过程。对于珠状冷凝过程,由于过程中在疏水表面形成的是分散液滴,进而有大量的空位给过热蒸汽进行冷凝传热^[27-29]。所以,当采用仿荷叶超疏水表面作为冷凝界面时,冷凝液滴的直径将会降至微米尺寸,这会大大提高冷凝界面上的液滴更新频率和减少对于上升热气流的阻力^[26]。基于此类重要的特点,利用金属基超疏水表面提高换热效率的研究得到科研工作者的广泛关注。

Miljkovic 等^[30]将铜片浸泡在热碱性溶液中,形成刀片片的氧化铜微结构(约 1 μm)。进而在氧化铜表面覆盖氟硅化合物制备了超疏水表面[图 4(a)、(b)]。通过实验证明,该功能表面可以在液滴未大量聚集前有效地移除液滴,阻止形成液膜。相比于其他表面,该功能表面的热通量和冷凝传热系数可以分别提高 25%和 30%[图 4(c)]。

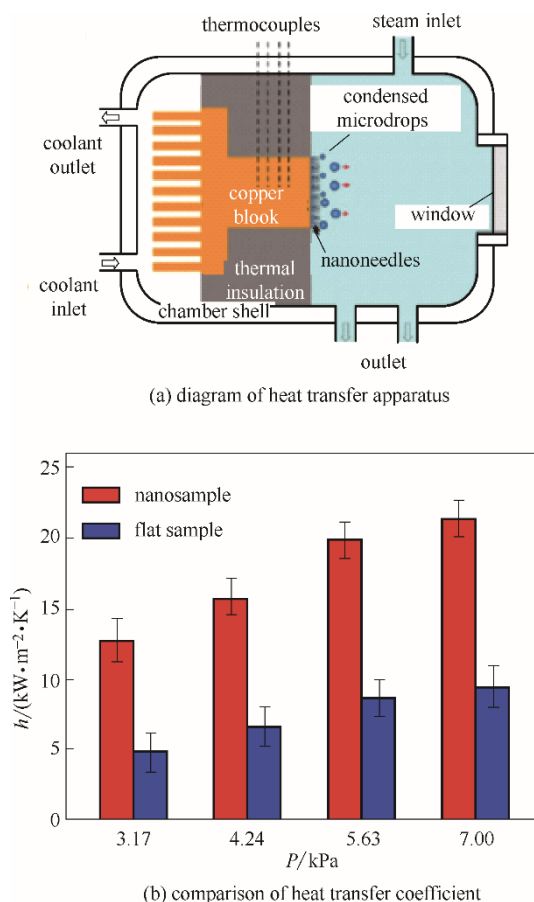


图 5 增强传热的超疏水表面

Fig.5 Superhydrophobic surface for enhanced heat transfer

Wen 等^[31]通过电化学沉积的方法在铜表面制备了纳米针状的结构,然后浸泡在正十八硫醇的热乙醇溶液中,从而形成疏水表面。通过实验发现,该针状结构的表面可以有效阻止蒸汽水分子进入表面内部,使得液滴成核现象大都发生在纳米针顶端,这就使得液滴可以更快地从表面掉落而不进入表面内部。进一步,通过用冷流体进出口温度差换算传热通量,研究人员测得了不同蒸汽温度/冷凝表面温度差情况下的传热通量的大小,对比其他改性材料,该方法在更广泛温度差的范围内(最大值为 24 K)将热通量提高了 100%,这大大促进了超疏水表面在实际中的应用的。

Zhu 等^[32]通过电化学沉积方法制备了具有不规则针状丛林结构的功能表面,对该表面氟硅烷化使其具有超疏水性。通过测定在不同热蒸汽压下的传热系数,该小组研究人员发现比起普通平整表面该功能表面的传热系数可以提高 125%(图 5)。对该现象进一步研究后发现,该功能表面的不规则针状丛林结构,为液滴成核提供了大量位置,使得表面上可以同时开始凝结大量的液滴,其分级结构的边缘减小了凝结成核的能垒,为液滴吸收蒸汽提供便利,形成的小液滴在 Laplace 压差作用下向顶端运动、

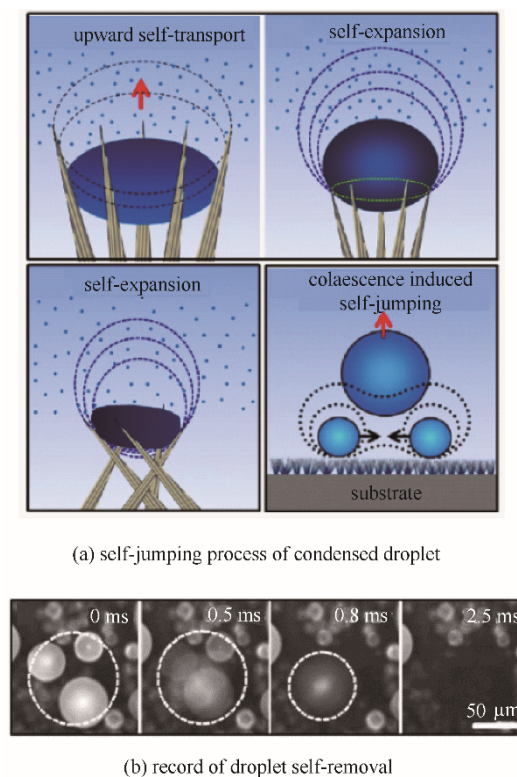


图 6 超疏水表面上的液滴自驱离

Fig.6 Self-jumping process of condensed droplets on superhydrophobic surface

聚集最后掉落。同样该功能表面的低表面黏附力使得聚集形成的液滴在较小直径时便会掉落,这加快了传热界面的更新速度,减少了传热阻力,提高了换热效率(图 6)。由此可见利用超疏水界面可以在换热界面最大限度地限制液膜的形成,同时形成的小液滴可以在表面能的推动下实现自驱离,使传热界面保持清洁稳定,可以有效地强化化工传热过程^[33]。

3 多相分离过程中的应用

仿生特殊浸润性材料的核心功能是调控固-液-气三相相互作用行为。因此在多相分离过程中,特殊浸润材料可以显示出多种优势。利用仿生特殊浸润界面设计方法对分离材料进行设计使其能够高效分离特定组分,或者增强现有材料的能力,得到了广泛关注。例如,膜分离技术存在的一个重要问题便是膜在使用过程中易发生膜孔润湿或者污染,导致膜通量和截留率下降,最终影响膜性能^[34]。利用超疏水化的膜组件来降低膜润湿速率将有效解决膜孔润湿问题^[35-36]。

Razmjou 等^[37]通过利用低温水热法制备 TiO_2 涂层后经过表面氟硅烷化,制备了具有超疏水性质的聚偏氟乙烯(PVDF)膜。在对改性膜的检测时,为了突出膜的浸润状态对通量的影响,该研究小组选择高的分离侧流体压力(15 kPa)和较低的原料液压力(5 kPa),发现在使用 15%(质量)乙醇为原料液后,超疏水膜的通量缓慢下降,未改性的 PVDF 膜的通量呈现断崖式下降并出现负值,这表明超疏水结构可以有效减少膜的润湿问题,从而能够减少因润湿带来膜通量下降的影响(图 7)。Zhang 等^[38]利用相反转方法制备了 PVDF 膜并以此作为基底,利用纳米二氧化硅粒子与聚二甲基硅氧烷的复合涂层对其进行超疏水化,然后选择使用 25%(质量)氯化钠溶液为原料液进行测试,结果表明在长时间高盐浓度环境下,改性超疏水膜的抗润湿作用十分显著,一定程度上保证了高通量的稳定。

化工生产中时常会产生大量油水混合物,通过设计将多种超浸润性功能同时制备在膜上,如同时拥有超亲水和超疏油的功能材料,可以实现在选择性透过特定液体的同时,阻碍另一相的通过,从而达到分离的目的^[39]。Xue 等^[40]通过在金属网上覆盖超亲水且在水下超疏油的聚丙烯酰胺(PMA),成功制备了可以分离油水混合物的多孔材料,通过测定该材料对于混合物的分离效果,发现其拥有极高的选择性和分离效率(图 8)。Shi 等^[41]在陶瓷薄膜上制

备了可以调控厚度的超薄单层碳纳米管,该材料在表现出疏水性的同时也表现出了亲油性。将油水乳液利用压力差分离,油性液体通过的同时水被阻挡,最后可以很快得到分离产物,并且当对比于商品化分离膜时,所制备的分离膜的分离效果与膜表面稳定性也十分突出。这些研究对化工生产中油水乳状混合液的分离提供了能耗更低的解决方案。

进入新世纪,化石燃料燃烧、钢铁工业的发展

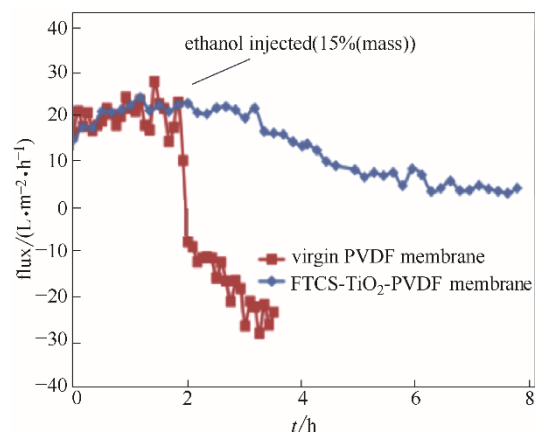
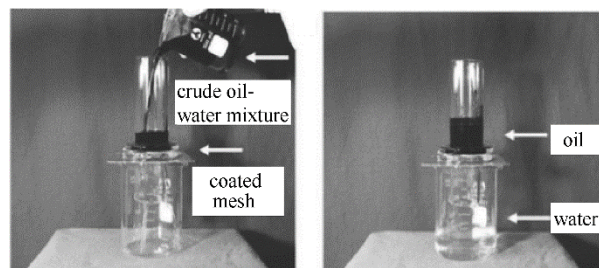
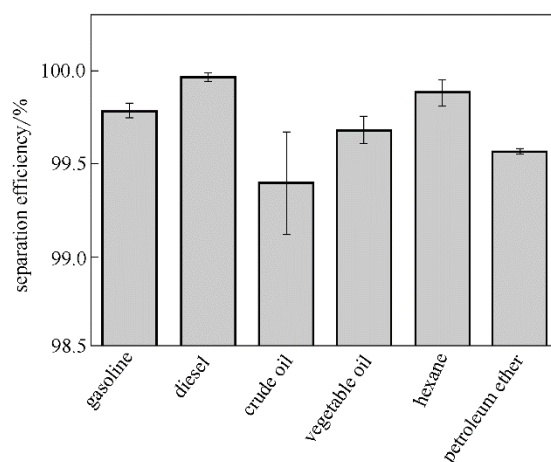


图 7 超疏水膜对孔润湿效应的减少

Fig.7 Anti-wetting performance of superhydrophobic membrane



(a) oil-water separation process



(b) separation efficiency towards different oils

图 8 基于超亲水网材的油水分离过程

Fig.8 Crude oil-water separation based on superhydrophilic mesh

使得大气中的 CO_2 含量大大增加,随之而来的温室效应使得地球环境被进一步破坏,所以减少 CO_2 的排放成为了当今社会需要解决的问题。如今,利用甲基二乙醇胺(MDEA)吸收 CO_2 是主要的减排方法。Geyer 等^[42]提出利用膜接触器分离原理可以有效地吸收排放出的 CO_2 (图 9)。该小组研究人员通过将聚酯织物浸泡在甲苯、甲基三氯化硅和水的混合溶液中,制备了拥有超疏液性质的高机械强度薄膜。同时该功能薄膜可以有效阻止高黏度的 MDEA 溶液浸润。利用制得的功能薄膜将吸收液 MDEA 与 CO_2 原料气分开,通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱法(ATR-FTIR)检测吸收液中 CO_2 的含量,证实了相比于其他商业分离薄膜,该功能薄膜的 CO_2 吸收能力可以提高 40%,并保持不被吸收液浸润。进一步,将功能薄膜与碱性吸收液 MDEA 长时间接触或者加热至 200°C ,发现其仍然保持着良好的疏液体能力。这些优良的性质使得该功能薄膜解决了目前商业分离薄膜易被吸收液 MDEA 浸润、低的化学和热稳定性以及易污染的问题,为 CO_2 的膜分离过程提供了帮助。如上所述,仿生超浸润界面材料可以高效区分不同表面能的多相体系,从而实现了利用简单方式进行大规模化的相分离过程,这将会为强化

传统化工分离过程提供新材料和新思路^[43]。诚然,此类超浸润分离界面大多依赖于纳米尺度表面结构,这使得材料的表面力学强度和长期稳定性有所下降。合理选择不同性质的微-纳米结构化界面,使之应用于特定分离场合,也是仿生超浸润分离材料重要的研究内容。

4 设备防护中的应用

在化工设备中,存在着大量的金属反应釜和流体输送管道。其外部长时间暴露在空气中,容易因日光雨水的侵蚀造成强度下降,产生安全隐患。其内部由于和潜在的腐蚀性液体、气体接触,产生结构损伤,进一步影响反应釜的可靠性以及管路的传输效率。因此,解决化工生产过程中的防腐问题就显得迫在眉睫。金属腐蚀的主要原因是其活跃的化学性质,使得在其表面在环境中发生化学或者电化学腐蚀,变成氧化态或者离子态。在压力、表面裂缝等因素下发生结构破坏,使得金属性能降低,其电子和光学性能也被毁坏。通常来说,在金属表面诱导形成一层钝化层,将会有效地解决金属腐蚀问题。仿生超疏水界面较传统 Cr 钝化不锈钢表面,有着无毒性、环境友好性质,同时对比于新型的金属化合物薄膜、有机薄膜、纳米薄膜以及其他混合钝化薄膜,其表面微纳米结构吸收气体后形成气层可以有效防止水、氧气和 Cl^- 等腐蚀媒介对于保护膜的渗透,阻止腐蚀发生。并且液滴与表面接触后会很快掉落带走污物,保护金属表面^[44]。所以,将仿生超疏水涂层用于金属表面防腐,得到了研究者的广泛关注。

利用纳米硅材料来构建超疏水涂层是一种有效的方法。纳米硅可以在材料上形成粗糙表面从而提供超疏水性^[45]。Su 等^[46]利用纳米二氧化硅和全氟硅烷材料(perfluoroalkyltriethoxysilane)在玻璃表面上制备了超疏水层,进而, Bhagat 等^[47]通过简便的浸泡覆膜法在不锈钢材料表面制备了超疏水涂层。在该实验中研究人员将正硅酸甲酯和 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷(HDMS)溶于甲醇溶剂中,正硅酸甲酯的水解作用在溶液中产生了 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团并沉降形成三维网状结构,随后加入表面改性剂 HDMS 与之反应,最后将金属样品放在室温下干燥,得到超疏水表面。研究人员同时发现可以通过调整甲醇和正硅酸甲酯的摩尔比来调节表面粗糙度从而达到不同的疏水能力。化工生产中,防腐材料稳定性十分重要。Chen 等^[48]利用纳米硅喷砂处理不

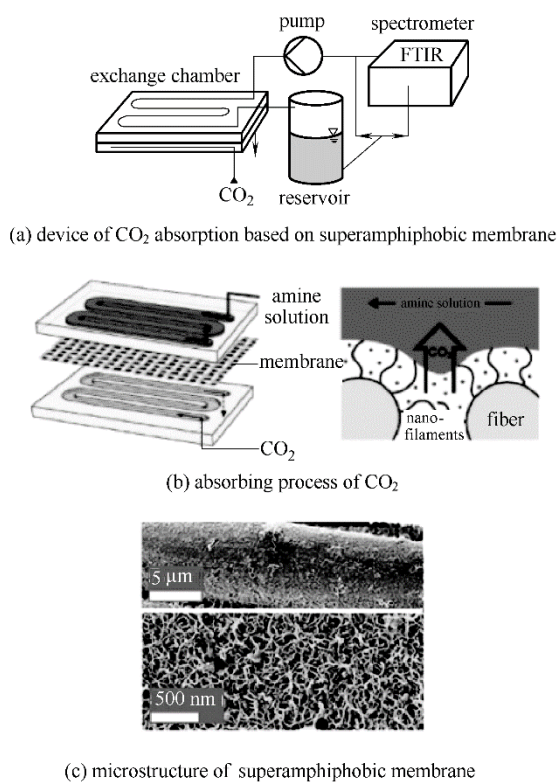
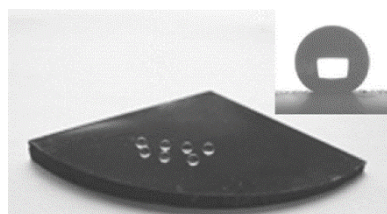


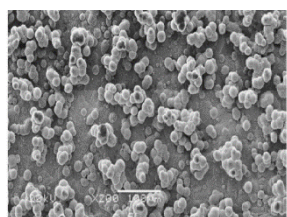
图 9 超疏液高效 CO_2 捕获膜

Fig.9 Superamphiphobic membrane for efficient CO_2 capture

锈钢, 通过化学电镀法在不锈钢表面形成 Ni 的微纳米结构, 然后浸泡在稀释的 (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trimethoxy-silane (HFTHTMS) 溶液中, 最终得到了超疏水表面(图 10)。该表面在室温下保存 90 d 后, 与水的接触角仍然保持不变。这为制备稳定的金属防腐材料提供了有效支持。



(a) superhydrophobic surface



(b) microstructure of superhydrophobic surface

图 10 超疏水表面及其微观结构

Fig.10 Superhydrophobic steel surface and its micro-structure

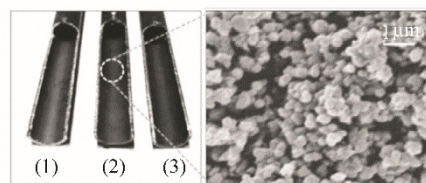
氟代高分子聚合物拥有良好的低表面能性质, 作为表面修饰材料在近年来吸引了许多科研工作者的兴趣^[49]。由其制作的超疏水涂层也可用于化工生产防腐中。通过向氟代高分子聚合物中加入分散纳米粒子, 可以提高其硬度、刚度、和弹性模量^[50-52]。Tang 等^[53]将二硫化钼和聚氨酯混合, 喷涂在不锈钢等基地上, 制备了拥有良好抗摩擦性的超疏水材料。实验显示出在 0.7 MPa 下被不锈钢摩擦 100 m 后, 聚氨酯/55.6%二硫化钼的超疏水材料与水的接触角仍大于 150°。Luo 等^[54]利用商品级的聚四氟乙烯和聚苯硫醚喷涂在金属上制备了可用于酸性、碱性、以及盐溶液环境下高稳定性、经济的超疏水材料, 同时该材料在高低温变化时也表现出较好的稳定性。

电化学沉积法是一种简便、易控、经济的大尺度制备超疏水/超疏油表面的方法, 同时对于修饰表面的厚度有着广泛的选择, 这对于化工过程中长窄管道内双轴防腐涂层的制备有着潜在的应用。Hu 等^[55]将超声波技术与电化学沉积技术结合, 创造出一种利用超声波辅助的电化学沉积/阳极氧化联合方法, 在 1.2 m 长的铜窄管内成功制备了厚度达 1 mm 的均匀双疏涂层(图 11)。基于超声波在流体中可诱导形成真空小气泡(空穴效应)以及可提供稳定

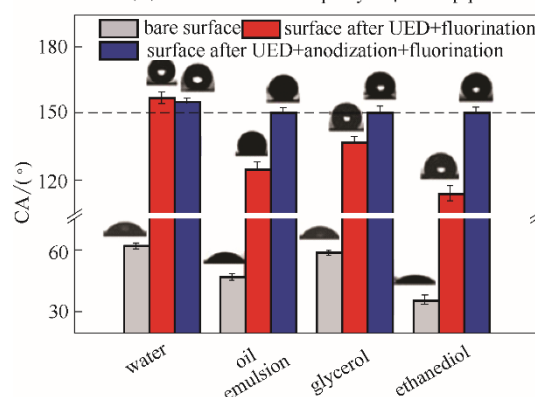
能量的特点, 研究人员利用超声波调控了电化学沉积过程中纳米结构形成, 并通过阳极氧化的方式加深纳米结构中的沟槽, 最后制备超双疏性质的表面。该方法与传统的电化学沉积法相比, 可以在增厚双疏涂层的同时, 限制表面粗糙度的增加, 让功能表面在不同时长的沉积过程中保持稳定的超双疏特性。该方法制备的功能材料还具有很好的耐摩擦性、酸碱环境下的抗腐蚀性以及抗沉淀性质, 同时其对于流体的减阻也有一定的效果^[56]。



(a) total length of superhydrophobic pipe



(b) inner-structure of superhydrophobic pipe



(c) anti-wetting performance of pipe

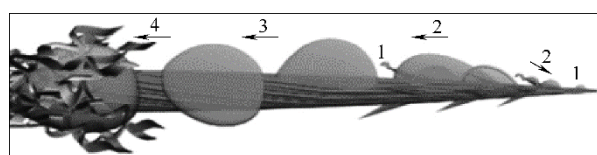
图 11 超双疏铜管及其内部结构

Fig.11 Superhydrophobic copper pipe and its inner structure

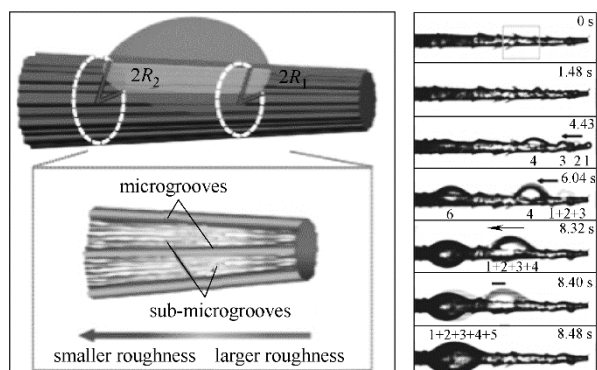
5 定向输运中的应用

大自然从不吝惜赐予人类灵感。因水源稀缺, 沙漠中的植物进化出了不同的机构来应对干旱, 仙人掌便是其中之一^[39]。Ju 等^[57]通过对仙人掌观察研究, 发现了仙人掌刺上面的独特的分级结构。仙人掌刺通体呈圆锥形, 主体结构分成三个部分: 长有定向倒刺的顶部、存在梯度变化沟壑的中部以及带状结构毛状体的底部。通过喷雾和水滴实验, 研究人员发现这种分级结构可以有效地发生协同作用, 高效地收集水分并将水从顶端运送到刺的根部[图 12(a)]。对该现象研究分析后, 研究人员提出仙人掌刺的圆锥结构使得水珠两侧受到 Laplace 压差的作用

用,从而向底部定向运输[图 12(b)]。在此类仿生原型的启发下,设计实现具有定向液体输运能力的材料体系,势必为液体输运以至于化工传质过程的强化提供灵感。进一步, Ju 等^[58]通过反复拉伸的电化学腐蚀法,制备了不同锥度的圆锥形铜丝,然后通过化学梯度改性,使铜丝表面获得了浸润性梯度。通过人造喷雾收集实验证明,锥形铜丝可以同时实现高效地捕获和定向地输运所收集的液滴(从顶端到底部)。Cao 等^[59]利用磁场诱导磁性粒子组装方法制备了大面积的锥形阵列结构,并仿造仙人掌的外形,将疏水性阵列与亲水棉絮纤维相组合,制备了类仙人掌的雾水收集装置,实现了定向液滴收集+输运的应用。这为类仙人掌刺状结构的实际应用提供了实施方案。此类锥形结构用于液体定向自输运过程并不局限于水,利用硅油等低表面能液体同样可以实现类似的定向传质过程,这可以为化工反应器中的传质强化提供方法。



(a) fog collecting process of cactus spine



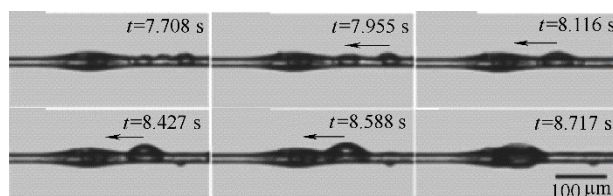
(b) directional water transport on conical spine

图 12 锥形仙人掌刺上的流体定向输运

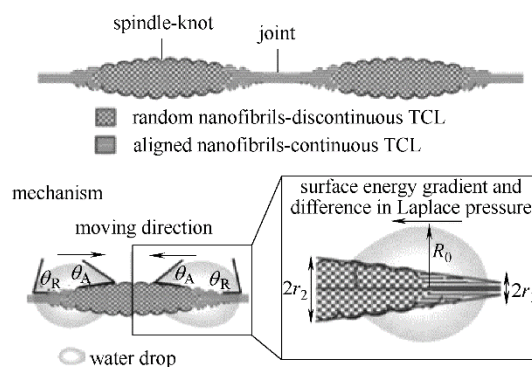
Fig.12 Mechanism of directional droplet motion on conical spine

蜘蛛网在日常生活中随处可见,经常可以发现清晨的蜘蛛网上会聚集很多水珠。Zheng 等^[60]通过研究筛孔蜘蛛的捕获丝的结构,发现在潮湿环境下,其可以形成由纳米尺度纤维构成的周期性纺锤节结构(图 13)。这是因为在干燥的蜘蛛捕获丝上有周期性的气囊,在潮湿环境下吸收水分最终变成纺锤节结构。在环境扫描电镜图片下发现,蜘蛛的捕获丝由周期性纺锤节和连接线构成,其纺锤节表面上随

机分布着纳米纤维,而连接线则是由平行轴线的纳米纤维构成,这使得纺锤节拥有更高的表面能,而相邻的连接线的表面能却更低,这样的表面能差异在相邻的连接线与纺锤节间形成了表面能梯度。不仅如此,在纺锤节两端也同时产生了 Laplace 压差,表面能梯度和 Laplace 压差共同作用,实现了流体流向纺锤节的定向输运(图 13)。



(a) directional droplet delivery on knotted fiber



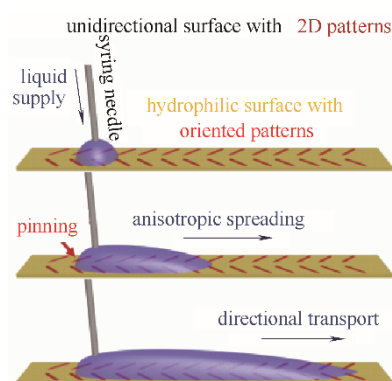
(b) mechanism of directional droplet motion

图 13 仿蜘蛛丝节状纤维上的液体定向输运

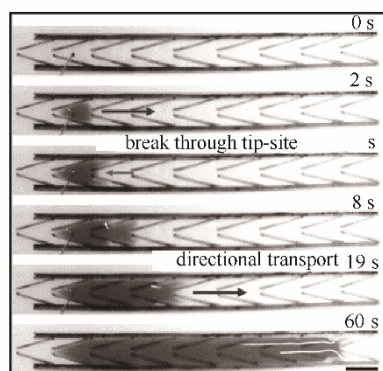
Fig.13 Directional droplet movement on knotted fiber and effect of asymmetrical Laplace pressure

受此启发, Ju 等^[61]利用尼龙纤维作为连接线,通过聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物溶液涂覆,在 Rayleigh-Taylor 不稳定性影响下,大规模制备了具有类似周期性纺锤节结构的人造蜘蛛捕获丝,扫描电镜显示出人造纺锤节上也同样拥有与蜘蛛捕获丝类似的多孔表面。在进一步的测试中,人造蜘蛛捕获丝在雾气中能够收集水分,并定向移动至纺锤节部,显示出了良好的雾气收集和定向输送流体的能力。Xue 等^[62]以此为基础,在溶液涂覆时改变拉丝的速度,制备了具有尺寸梯度的周期性纺锤节纤维。通过改变拉丝速度使得一开始覆盖在初始纤维上的 PMMA 溶液厚度逐渐变化,随后在 Rayleigh-Taylor 不稳定性 and Laplace 压差影响下最终断开形成大小梯度变化的纺锤节,形成功能纤维。通过实验观察,发现液滴可以自发的从较小尺寸的纺锤节向较大尺寸的纺锤节移动。通过设计一系列拥有不

同尺寸梯度的功能纤维,成功实现了宏观方向上的雾气收集与流体定向运输。如上所述,不对称的结构,如三角、圆锥等,在 Laplace 压差作用下也可以实现液体的定向运输^[63-64]。将结构梯度和化学梯度相结合,还可以制备出厘米尺度的液体单向运输装置。本课题组^[65]通过在超亲水 TiO_2 基底上,利用疏水马克笔绘制了具有一定倾斜角度的疏水图案“栅栏”[图 14(a)],利用不对称阻力推动液体前进,成功实现了基于 2 维平面上的液体单向运输[图 14(b)]。在进一步研究中,研究小组设计了具有不同角度多通道疏水图案和一系列组合图案,实现了可控制顺序的液体单向输送,展示出了该方法在表面流体流动序列调控以及可持续编程流体运输、混合过程方面的突出应用。该研究成果为流体单向运输操控结构从 3 维到 2 维结构的转变提供了十分简便的制备过程,为流体单向运输在实际中的应用提供了简便的思路^[66]。利用特殊浸润性界面调控各类流体的定向运输,目前还处在基础研究过程中,进一步与化工传质强化的结合还有待于后续的研究^[67-68]。



(a) directional liquid transport on 2D surface



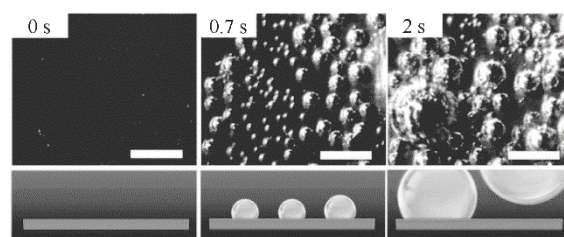
(b) record of unidirectional liquid delivery

图 14 二维图案化表面上的流体定向运输

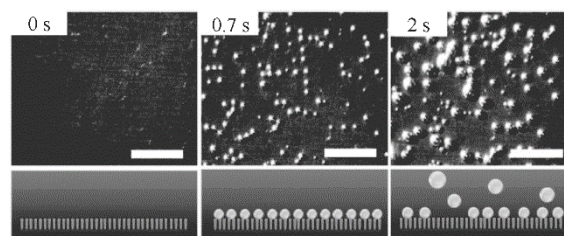
Fig.14 Unidirectional liquid delivery on 2D patterned surface with superhydrophilic channel and hydrophobic barriers

6 高效催化中的应用

常见的非均相催化过程较多涉及多相态间的相互作用及转化过程,例如电化学生制氢气、氧气参与的氧化还原过程等。通过引入超浸润概念,调控催化剂表面与对应气体间的相互作用,从而实现生成气体的快速脱除,或是原料气体的高效吸附,就成为强化此类催化过程的可行途径。Lu 等^[69]成功制备了一系列具有水下超疏气性质的二硫化钼电极,因微/纳米复合结构的存在,电极表面对气体的黏附极低,极大程度上抑制了由于气体吸附造成的电极表面利用率降低。与普通的光滑电极相比,此超疏气电极的电解制氢效率提高了近 100%,并具有更好的电解稳定性(图 15)。此类水下超疏气催化界面也在肼-空气燃料电池^[70]等方面显示出明显的强化效果。



(a) bubble evolution on smooth MoS_2 electrode

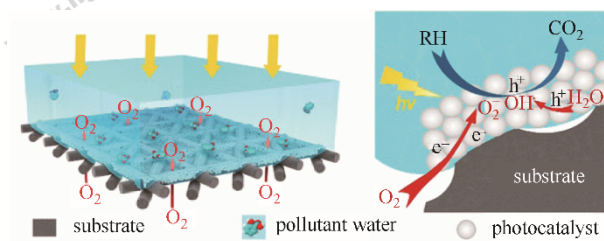


(b) bubble evolution on superaerophobic MoS_2 electrode

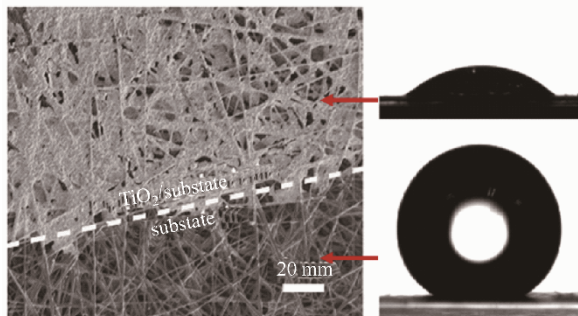
图 15 不同浸润性 MoS_2 电极上的气泡生成过程

Fig.15 Gas evolving process of MoS_2 electrode surfaces

相对于生成气体的催化反应,在酶催化和光催化等过程之中,催化剂下的氧化还原反应往往需要消耗可观的氧气^[71-72]。向催化界面引入水下超亲气概念,在固-液-气三相界面之上构建催化单元,有利于最大程度地提高局部氧气浓度,加速催化过程。Sheng 等^[73]将 TiO_2 负载与超亲气网材之上,借助于超亲气界面的氧气注入能力,此固-液-气三相体系催化有机物降解效率相比普通固液两相光催化氧化体系有了近 10 倍的提升(图 16)。除了与气体极致的相互作用,超疏水界面被证实具有特异性吸附有机物的能力,这也为非均相催化反应提供了新的载体^[74-75]。



(a) schematic diagram of tri-phase photo-catalysis system



(b) surface morphology and Janus wettability of triphase system

图 16 三相界面系统上的光催化过程

Fig.16 Photo-catalysis on a triphase system

Liu 等^[76]利用超疏水介孔聚二乙烯基苯为催化剂载体, 研究其对离子液体催化的酯交换制生物柴油过程的影响。实验证明, 相较于纯离子液体参与的均相催化体系, 加入超疏水载体的非均相还原体系因其对反应物的高效富集及吸附, 具有更高的反应活性。向工业催化领域引入仿生超浸润概念可以有效地推动负载型催化剂的研发和设计, 也势必会为高效工业催化提供更多有价值的解决方案^[77]。

7 结语与展望

仿生特殊浸润界面因其特殊的界面-流体相互作用能力而受到科研及应用领域的广泛关注。在实验室层面制备此类特殊浸润性材料已经不再是一个难题, 更多的研究集中在挖掘此类材料的潜力, 拓展其应用领域。化学工程及工艺中涉及大量的界面-流体相互作用, 从多相分离到非均相催化, 从设备防腐到产品纯化, 都是特殊浸润性材料施展的空间。但简单地将特殊浸润界面引入到化工系统也存在很多挑战。

首先, 材料耐久性和可靠性是各类特殊浸润性界面永恒的挑战, 尤其是对于特殊应用环境下的超疏液材料。相比于普通的平整界面, 超疏液界面往往具有微-纳米复合结构, 如纳米突起、微米阵列等。此类微结构赋予了界面材料极致的憎/亲液能力, 但也使得其力学性质大大降低。因此, 选择高强度的

基础材料与高适应性的制备方案, 是将其应用于化工过程的重要一环。

同时, 化工过程中存在大量的气-液转换过程。当液体直接冷凝于微-纳米复合结构之中时, 其超疏液性质的可靠性也存在很大挑战。相比超疏液材料, 超亲液界面相对具有更强的适应性, 其表面的精细结构会大大提高流体的铺展及输运, 进而提高气-液交换面积, 势必可以对某些特定的化工过程进行强化。

其次, 针对特定的化工过程, 设计合理的特殊浸润性界面, 也是目前应用过程中需要解决的重要课题。比如在膜分离、膜反应器相关应用, 提高材料的疏液性可以提高分离体系稳定性。反之, 在精馏塔板的设计时, 提高材料对分离体系的浸润能力, 可以提高气液接触面积, 从而强化气液交换过程。利用具有液体定向输运能力的仿生界面, 可以将流体向体系的中部或是外部进行输运。所以了解化工过程的需要, 选择合适的界面系统有利于反应体系的混合或是分离, 实现高效的传质、传热过程。

此外, 在使用仿生特殊浸润性界面时, 应充分考虑材料应用环境下的适应性。多数化工过程涉及高温、高压, 反应体系往往涉及高反应性、高黏度的体系, 这与传统仿生特殊浸润性界面的应用环境大相径庭。因此, 针对化工应用的特殊浸润性界面需要更加严谨的设计与评价。这也是目前特殊浸润性界面基础研究很少涉及的一方面问题。在今后研究中, 针对高温、高压体系的流体排斥-吸附以及定向输运问题, 将会为仿生特殊浸润性材料提出新的机遇与挑战。

将仿生思想融入目前的化工体系, 来实现化工过程的强化, 看似是天马行空的构想, 但实际上已经在很多体系中得到应用。自然界经过亿万年的进化, 其对于各类能量的高效利用, 对于流体输运过程的极端简化, 对化学反应的精密控制, 是人类难以想象的。仿生与化工的结合, 将会迸发出更多灵感的火花, 为发展优化工程工艺提出更多新思路与新方法。

References

- [1] FENG L, LI S H, LI Y S, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(24): 1857-1860.
- [2] JIANG L, ZHAO Y, ZHAI J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(33): 4338-4341.
- [3] LIU M J, WANG S T, WEI Z X, *et al.* Superoleophobic surfaces:

- bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface[J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(6): 665-669.
- [4] JIANG L, CHEN H W, ZHANG P F, *et al.* Continuous directional water transport on the peristome surface of *Nepenthes alata*[J]. *Nature*, 2016, **532**(3): 85-89.
- [5] PARKER A R, LAWRENCE C R. Water capture by a desert beetle[J]. *Nature*, 2001, **414**(6859): 33-34.
- [6] HU D L, CHAN B, BUSH J W M. The hydrodynamics of water strider locomotion[J]. *Nature*, 2003, **424**(6949): 663-666.
- [7] ELIASON C M, SHAWKEY M D. Decreased hydrophobicity of iridescent feathers: a potential cost of shiny plumage[J]. *J. Exp. Biol.*, 2011, **214**(13): 2157-2163.
- [8] CAO M Y, JIANG L. Superwettability integration: concepts, design and applications[J]. *Surface Innov.*, 2016, **4**(4): 180-194.
- [9] SETHI S, L GE, L CI, *et al.* Gecko-inspired carbon nanotube-based self-cleaning adhesives[J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(3): 822-825.
- [10] DRELICH J, CHIBOWSKI E. Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(24): 18621-18623.
- [11] DRELICH J, CHIBOWSKI E, MENG D D. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials[J]. *Soft Matter*, 2011, **7**(21): 9804-9828.
- [12] LIU M J, ZHENG Y M, ZHAI J. Bioinspired super-antiwetting interfaces with special liquid-solid adhesion[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**(3): 368-377.
- [13] LIN L, LIU M J, CHEN L, *et al.* Bio-inspired hierarchical macromolecule-nanoclay hydrogels for robust underwater superoleophobicity[J]. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(43): 4826-4830.
- [14] TIAN Y, SU B, JIANG L. Interfacial material system exhibiting superwettability[J]. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(40): 6872-6897.
- [15] 杨卧龙, 徐进良, 纪献兵. 超亲水多孔表面的小液滴发射行为及动力学特性[J]. *化工学报*, 2016, **67**(9): 3607-3615.
- YANG W L, XU J L, JI X B. Ejection profile and kinetics of droplets spreading on superhydrophilic porous surfaces[J]. *CIESC Journal*, 2016, **67**(9): 3607-3615.
- [16] 李栋, 王鑫, 高尚文, 等. 单液滴撞击超疏水冷表面的反弹及破碎行为[J]. *化工学报*, 2017, **68**(6): 2473-2482.
- LI D, WANG X, GAO S W, *et al.* Rebounding and splashing behavior of single water droplet impacting on cold superhydrophobic surface[J]. *CIESC Journal*, 2017, **68**(6): 2473-2482.
- [17] 马学虎, 兰忠, 王凯, 等. 舞动的液滴: 界面现象与过程调控[J]. *化工学报*, 2018, **69**(1): 6-43.
- MA X H, LAN Z, WANG K, *et al.* Dancing droplet: interface phenomena and process regulation[J]. *CIESC Journal*, 2018, **69**(1): 6-43.
- [18] THOMAS Y. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1805, **95**: 65-87.
- [19] VOGLER E A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces[J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1998, **74**(1/2/3): 69-117.
- [20] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**(8): 988-994.
- [21] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**: 546-551.
- [22] LORENCEAU L, QUR D. Drops on a conical wire[J]. *J. Fluid Mech.*, 1999, **510**: 29-45.
- [23] LUO C, HENG X, XIANG M. Behavior of a liquid drop between two nonparallel plates[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(28): 8373-8380.
- [24] HENG X, LUO C. Separation of oil from a water/oil mixed drop using two nonparallel plates[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(33): 10002-10010.
- [25] 柴诚敬, 张国亮. 化工流体流动与传热[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1.
- CHAI C J, ZHANG G L. *Fluid Dynamics and Heat Transfer*[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 1.
- [26] GONG X J, GAO X F, JIANG L. Recent progress in bionic condensate microdrop self-propelling surfaces[J]. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(45): 1-14.
- [27] DANIEL S, CHAUDHURY M K, CHEN J C. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface[J]. *Science*, 2001, **291**(5504): 633-636.
- [28] ROSE J W. Dropwise condensation theory and experiment: a review[J]. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part A*, 2002, **216**(2): 115-128.
- [29] CHEN J C. Surface contact—its significance for multiphase heat transfer: diverse examples[J]. *J. Heat Transfer*, 2003, **125**(4): 549-566.
- [30] MILJKOVIC N, ENRIGHT R, NAM Y, *et al.* Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(1): 179-187.
- [31] WEN R F, LI Q, WU J F, *et al.* Hydrophobic copper nanowires for enhancing condensation heat transfer[J]. *Nano Energy*, 2017, **33**: 177-183.
- [32] ZHU J, LUO Y T, TIAN J, *et al.* Clustered ribbed-nanoneedle structured copper surfaces with high-efficiency dropwise condensation heat transfer performance[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(20): 10660-10665.
- [33] CHO H J, PRESTON D J, ZHU Y Y, *et al.* Nanoengineered materials for liquid-vapour phase-change heat transfer[J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **2**(2): 1-17.
- [34] EL-BOURAWI M S, DING Z, MA R, *et al.* Review: a framework for better understanding membrane distillation separation process[J]. *J. Membrane Sci.*, 2006, **285**(1): 4-29.
- [35] 田苗苗, 李雪梅, 殷勇, 等. 超疏水膜的制备及其在膜蒸馏过程中的应用[J]. *化学进展*, 2015, **27**(8): 1033-1041.
- TIAN M M, LI X M, YIN Y, *et al.* Preparation of superhydrophobic membranes and their application in membrane distillation[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, **27**(8): 1033-1041.
- [36] 丁春立, 林帝出, 王德武, 等. 电纺及疏水改性制备 CA/SiNPs-FAS 超疏水复合膜及膜蒸馏脱盐研究[J]. *化工学报*, 2018, **69**(4): 1774-1782.
- DING C L, LIN D C, WANG D W, *et al.* Preparation of superhydrophobic CA/SiNPs-FAS electrospun nanofibrous membranes for direct contact membrane distillation[J]. *CIESC Journal*, 2018, **69**(4): 1774-1782.
- [37] RAZMJOU A, ARIFIN E, DONG G, *et al.* Superhydrophobic modification of TiO₂ nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation[J]. *J. Membrane Sci.*, 2012, **415/416**(10): 850-863.
- [38] ZHANG J, SONG Z Y, LI B A, *et al.* Fabrication and characterization of superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membrane for direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2013, **324**: 1-10.
- [39] CUI Y, LI D W, BAI H. Bioinspired smart materials for directional liquid transport[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**(17): 4887-4898.
- [40] XUE Z, WANG S, LIN L, *et al.* A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation[J]. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(37): 4270-4273.
- [41] SHI Z, ZHANG W B, ZHANG F, *et al.* Ultrafast separation of

- emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films[J]. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(17): 2422-2427.
- [42] GEYER F, SCHONECKER C, BUTT H J, *et al.* Enhancing CO₂ capture using robust superomniphobic membranes[J]. *Adv. Mater.*, 2016, **29**(5): 1-6.
- [43] WANG L, ZHAO Y, TIAN Y, *et al.* A general strategy for the separation of immiscible organic liquids by manipulating the surface tensions of nanofibrous membranes[J]. *Angew. Chem.*, 2015, **127**(49): 14732-14737.
- [44] CAO Z F, P Q, PEI C, *et al.* Super-hydrophobic coating used in corrosion protection of metal material: review, discussion and prospects[J]. *Metallurgical Res. Tech.*, 2017, **114**(2): 1-11.
- [45] FIHRI A, BOVERO E, AL-SHAHRANI, *et al.* Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: a review[J]. *Colloids Surfaces A*, 2017, **520**: 378-390.
- [46] SU C H, LI J, GENG H B, *et al.* Fabrication of an optically transparent super-hydrophobic surface via embedding nano-silica[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(5): 2633-2636.
- [47] BHAGAT S D, KIM Y, AHN Y. Room temperature synthesis of water repellent silica coatings by the dip coat technique[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(4): 2217-2221.
- [48] CHEN L J, CHEN M, ZHOU H D, *et al.* Preparation of super-hydrophobic surface on stainless steel[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**(5): 3459-3462.
- [49] RIXENS B, SEVERACI R, BOUTEVIN B, *et al.* Migration of additives in polymer coatings: fluorinated additives and poly(vinylidene chloride)-based matrix[J]. *Polymer*, 2005, **46**(11): 3579-3587.
- [50] BURRIS D L, SAWYER W G. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles[J]. *Wear*, 2006, **260**(7): 915-918.
- [51] CHEN W X, LI F, HAN G, *et al.* Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composites[J]. *Tribology Letters*, 2003, **15**(3): 275-278.
- [52] ZHANG H J, ZHANG Z Z, GUO F, *et al.* Enhanced wear properties of hybrid PTFE/cotton fabric composites filled with functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **116**(1): 183-190.
- [53] TANG Y C, YANG J, YIN L T, *et al.* Fabrication of superhydrophobic polyurethane/MoS₂ nanocomposite coatings with wear-resistance[J]. *Colloids Surfaces A*, 2014, **459**: 261-266.
- [54] LUO Z Z, ZHANG Z Z, HU L T, *et al.* Stable bionic superhydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process[J]. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(5): 970-974.
- [55] HU Z Y, WANG H Y, ZHU Y X, *et al.* Rapid development of thickness-controllable superamphiphobic coating on the inner wall of long narrow pipes[J]. *AIChE Journal*, 2017, **63**(9): 3636-3641.
- [56] 李春曦, 张硕, 薛全喜, 等. 基于抛物线形气-液界面的超疏水微通道减阻特性[J]. *化工学报*, 2016, **67**(10): 4126-4134.
- LI C X, ZHANG S, XUE Q X, *et al.* Drag reduction of superhydrophobic microchannels based on parabolic gas-liquid interfaces[J]. *CIESC Journal*, 2016, **67**(10): 4126-4134.
- [57] JU J, BAI H, ZHENG Y M, *et al.* A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus[J]. *Nat. Commun.*, 2012, **3**(4): 1247.
- [58] JU J, XIAO K, BAI H, *et al.* Bioinspired conical copper wire with gradient wettability for continuous and efficient fog collection[J]. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(41): 5937-5942.
- [59] CAO M Y, JU J, LI K, *et al.* Facile and large-scale fabrication of a cactus-inspired continuous fog collector[J]. *Adv. Mater.*, 2014, **24**(21): 3235-3240.
- [60] ZHENG Y M, BAI H, HUANG Z B, *et al.* Directional water collection on wetted spider silk[J]. *Nature*, 2010, **463**(7281): 640-643.
- [61] BAI H, JU J, JIANG L, *et al.* Large-scale fabrication of bioinspired fibers for directional water collection[J]. *Small*, 2011, **7**(24): 3429-3433.
- [62] XUE Y, CHEN Y, WANG T, *et al.* Directional size-triggered microdroplet target transport on gradient-step fibers[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(20): 7156-7160.
- [63] MALIK F T, CLEMENT R M, GRIFFITHS P, *et al.* Hierarchical structures of cactus spines that aid in the directional movement of dew droplets[J]. *Phil. Trans. R. Soc.*, 2016, **374**(2073): 1-16.
- [64] HENG X, LUO C. Bioinspired plate-based fog collectors[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**(18): 16257-16266.
- [65] GENG H, BAI H Y, FAN Y Y, *et al.* Unidirectional water delivery on a superhydrophilic surface with two-dimensional asymmetrical wettability barriers[J]. *Mater. Horiz.*, 2018, **5**(2): 303-308.
- [66] CAO M Y, JIN X, PENG Y, *et al.* Unidirectional wetting properties on multi-bioinspired magnetocontrollable slippery microcilia[J]. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(23): 1606869.
- [67] ZHANG Z H, ZHANG B, MA H Y, *et al.* Bioinspired pressure-tolerant asymmetric slippery surface for continuous self-transport of gas bubbles in aqueous environment[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(2): 2048-2055.
- [68] MA H Y, CAO M Y, ZHANG C H, *et al.* Directional and continuous transport of gas bubbles on superaerophilic geometry-gradient surfaces in aqueous environments[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**(7): 1705091.
- [69] LU Z Y, ZHU W, YU X Y, *et al.* Ultrahigh hydrogen evolution performance of under-water "superaerophobic" MoS₂ nanostructured electrodes[J]. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(17): 2683-2687.
- [70] LIU Z Y, SUN M, XU T H, *et al.* Superaerophobic electrodes for direct hydrazine fuel cells[J]. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(14): 2361-2366.
- [71] LEI Y J, SUN R Z, ZHANG X C, *et al.* Oxygen-rich enzyme biosensor based on superhydrophobic electrode[J]. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(7): 1477-1481.
- [72] XU C L, XIANG Q, SONG Z Q, *et al.* A high performance three-phase enzyme electrode based on superhydrophobic mesoporous silicon nanowire arrays for glucose detection[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(14): 7391-7395.
- [73] SHENG X, LIU Z, ZENG R S, *et al.* Enhanced photocatalytic reaction at air-liquid-solid joint interfaces[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**(36): 12402-12405.
- [74] ZHANG Y L, WEI S, LIU F J, *et al.* Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds[J]. *Nano Today*, 2009, **4**(2): 135-143.
- [75] LIU F J, LI W, SUN Q, *et al.* Transesterification to biodiesel with superhydrophobic porous solid base catalysts[J]. *ChemSuschem*, 2011, **4**(8): 1059-1062.
- [76] LIU F J, WANG L, SUN Q, *et al.* Transesterification catalyzed by ionic liquids on superhydrophobic mesoporous polymers-heterogeneous catalysts that are faster than homogeneous catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(41): 16948-16950.
- [77] LIU F J, HUANG K, ZHENG A M, *et al.* Hydrophobic solid acids and their catalytic applications in green and sustainable chemistry[J]. *ACS Catal.*, 2018, **8**(1): 372-391.