

从自然到仿生的超疏水纳米界面材料

江 雷

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

〔摘要〕 浸润性是固体表面的重要特征之一,它是由表面的化学组成和微观几何结构决定的。日前我们关于荷叶和水稻叶的研究显示,一种具有较大接触角和较小滚动角的超疏水表面,需要微米和纳米级的结构有机结合形成复合结构,而且表面微观结构的排列方式会影响水滴的运动趋势。通过对水黾腿表面结构的详细研究,得到了超疏水性质与微、纳米结构取向之间的关系。据此,我们已成功制备出了超疏水和超双疏的纳米界面材料,并实现了热响应性和光响应的超疏水与超亲水可逆“开关”材料。

〔关键词〕 超疏水 纳米结构 超亲水 浸润性

〔中图分类号〕 O647.11 O63.1+1

〔文献标识码〕 A

〔文章编号〕 1000-7857(2005)02-0004-05

SUPER-HYDROPHOBIC NANOSCALE INTERFACE MATERIALS: FROM NATURAL TO ARTIFICIAL

JIANG Lei

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The wettability of solid surfaces is a very important property, and is governed by both the chemical composition and geometrical microstructure of the surface. Our recent studies on lotus and rice leaves reveal that a super-hydrophobic surface with both a large CA and small sliding angle needs the cooperation of micro and nanostructures, and the arrangement of the microstructures on this surface can influence the way a water droplet tends to move. The study on the surface structures of the water-strider's legs reveals the relationships between super-hydrophobicity and orientation of the micro and nano-scale composite structures. Accordingly, super-hydrophobic and super-amphiphobic nano-scale interface materials have been successfully prepared and the reversible switcher materials on super-hydrophobicity and super-hydrophilicity have been realized.

Key Words: super-hydrophobic, nano-scale structure, super-hydrophilic, wettability

CLC Numbers: O647.11 O63.1+1

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2005)02-0004-05

1 引言

浸润性是固体表面的重要特征之一,它是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的^[1]。如利用紫外光诱导产生的超亲水性 TiO₂ 表面引起了人们的极大兴趣,水在这一表面的接触角为 0°^[2],这种超亲水材料已经成功地被用作防雾及自清洁的透明涂层^[3]。近年来,超疏水性表面引起了人们的普遍关注。所谓超疏水表面一般是指与水的接触角大于 150°的表面,它在工农业生产和人们的日常生活中都有着极其广阔的应用前景^[4],例如,它可以用来防雪、防污染、抗氧化以及防止电流传导等^[5]。

一般来说,超疏水性表面可以通过两种方法来制备,一种是在疏水材料(接触角大于 90°)表面构建粗糙结构;另一种是在粗糙表面上修饰低表面能的物质。目前,许多制备粗糙表面的方法已有报道,例如:熔融烷基正乙烯酮二聚体(AKD,一种石蜡)的固化^[6];聚四氟乙烯(PTFE)存在时聚丙烯(PP)的等离子体聚合(或刻蚀)^[7];微波等离子体增强化学气相沉积法(MWPE-CVD)^[8];阳极氧化法^[9],即将多孔氧

化铝凝胶浸入沸水中^[10],将升华材料与硅石或铝石混合^[11];相分离法^[12]以及模板法等^[13]。为了有效地得到超疏水表面,用低表面能物质,如氟硅烷(FAS)对表面进行修饰是很有必要的^[5,9,12]。

接触角是衡量固体表面疏水性的标准之一,但是判断一个表面的疏水效果时,还应该考虑到它的动态过程,一般用滚动角来衡量^[13]。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,字母表示为 θ_R)之差。滚动角的大小也代表了一个固体表面的滞后现象(hysteresis)。一个真正意义上的超疏水表面应该既具有较大的静态接触角又具有较小的滚动角。

2 植物叶表面的疏水性

植物叶表面的自清洁效果引起了人们的很大兴趣。Barthlott 和 Neihuis 通过观察植物叶表面的微观结构,认为这种自清洁的特征是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起的^[15],但其中的机理尚不明确。最

收稿日期: 2004-12-02

基金项目: 国家重点基础研究项目(G1999064504),国家自然科学基金重大项目(20125102,90306011)

作者简介: 江雷,男,1965~;北京中关村北一街2号中国科学院化学研究所,研究员,长期从事具有特殊浸润性的纳米界面材料研究;

E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

近,我们报道了一个新的发现,认为在荷叶表面微米结构乳突上还存在纳米结构,这种微米结构与纳米结构相结合的阶层结构是引起表面超疏水的根本原因,并且由此而产生超疏水表面具有较大的接触角及较小的滚动角。图 1a 是荷叶表面大面积的扫描电镜(SEM)照片。从图中可以看到,荷叶表面由许多乳突构成,乳突的平均直径为 $5\sim 9\mu\text{m}$ 。水在该表面上的接触角和滚动角分别为 $161.0\pm 2.7^\circ$ 和 2° 。图 1b 是单个乳突高倍放大的 SEM 照片。如图所示,每个乳突是由平均直径为 $124.3\pm 3.2\text{ nm}$ 的纳米结构分支组成。另外,在荷叶的下一层表面我们同样可以发现纳米结构(如图 1c 所示),它可以有效地阻止荷叶的下层被润湿。这些纳米结构,尤其是微米乳突上的纳米结构,对超疏水性起到重要的作用。

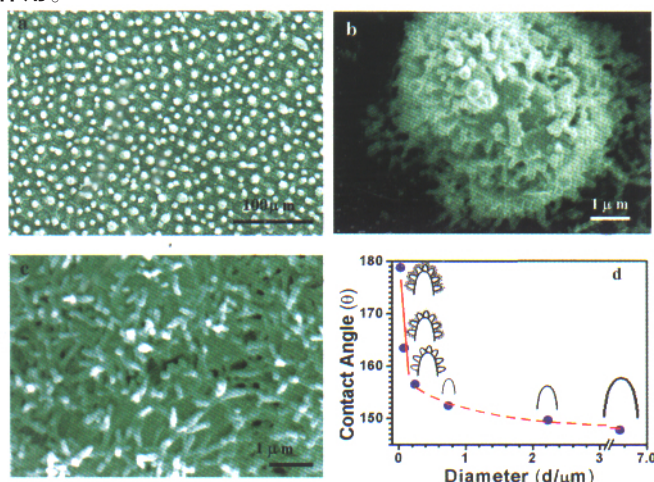


图 1 a 大面积荷叶(*Nelumbo nucifera*)表面的 SEM 图
b 图 a 中单个乳突高倍放大的 SEM 图
c 荷叶下一层表面的 SEM 图
d 由计算所得表示接触角与直径之间关系的曲线

根据 Adamson 和 Gast 的描述,我们可以建立一个超疏水与阶层结构之间的模型^[17],粗糙表面被认为是存在于乳突上。由于荷叶表面的阶层结构非常类似于 Koch 曲线所描述的分形结构^[18],因此,我们可利用分形结构方程来计算粗糙因子。通过变换粗糙因子,可以用下面的公式来描述粗糙表面接触角(θ_t)与光滑表面接触角(θ)之间的关系:

$$\cos\theta_t = f_s \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos\theta - f_v \quad (1)$$

在这里, $(L/l)^{D-2}$ 表示表面粗糙因子, L 和 l 分别表示具有分形行为表面的上限和下限的极限尺度, D 是分形维。对于荷叶表面, L 和 l 分别对应乳突直径及纳米结构尺寸。在 Koch 曲线中, D 在三维空间的值大约是 2.2618, L/l 为 3^n , n 值由具体的分形结构来决定, n 值增大则表面粗糙因子也增大。因此,如果上限极限尺度 L 一定,则随着 n 值的增大, l 值将减小。在公式(1)中, f_s 和 f_v 分别表示表面上固体与空气所占分数($f_s+f_v=1$),由图 1a 可以计算出 f_s 和 f_v 值分别为 0.2056 和 0.7944。另外,根据文献报道, θ 值为 $104.6\pm 0.5^\circ$ ^[19]。因此,根据公式(1),当 $n=0,1,2,3,4$ 时, θ_t 值可分别计算得 147.8° , 149.7° , 152.4° , 156.5° , 163.4° 。利用以上结果,我们可以得到图 1d, 该图中的曲线表示荷叶表面接触角与直径之间的关系,在图中接触角为 160° 时对应直径为 128 nm。这一结果

可应用于各种类型的疏水表面。

3 纳米结构产生高接触角

固体表面的纳米结构对超疏水性起到重要的作用,它可以产生很高的接触角。最近,我们制备了具有纯纳米结构紧密排列的阵列碳纳米管(ACNT)膜^[20],图 2a 和 2b 分别表示所得 ACNTs 的俯视及侧面 SEM 图。如图所示,这些纳米管的排列基本与基底垂直,管径均匀,平均外径约 60 nm。测量结果表明,水在 ACNT 膜表面的接触角为 $158.5\pm 1.5^\circ$,具有超疏水性。而且,经 FAS 修饰后,这种膜呈现出超双疏性,也就是说,与水和油的接触角都大于 160° ,这一现象是由于纳米结构和氟硅烷的修饰共同引起的。根据以上研究结果,我们又报道了利用一种新的模板挤压法制备具有超疏水表面的聚丙烯腈(PAN)纳米纤维^[21]。图 2c 是纤维侧面的 SEM 图。纤维的末端是针状的,末端的平均直径和纤维之间的平均距离分别是 104.6 nm 和 513.8 nm。PAN 纳米纤维的结构与 ACNT 的结构类似,所不同的是前者的浓度较低,这种结构更有利于提高表面空气所占分数,使接触角增大^[22]。结果表明,水在 PAN 纳米纤维表面的接触角在没有任何低表面能物质修饰时即可高达 $173.8\pm 1.3^\circ$ (图 2d),针状结构被认为是形成超疏水表面的理想结构。

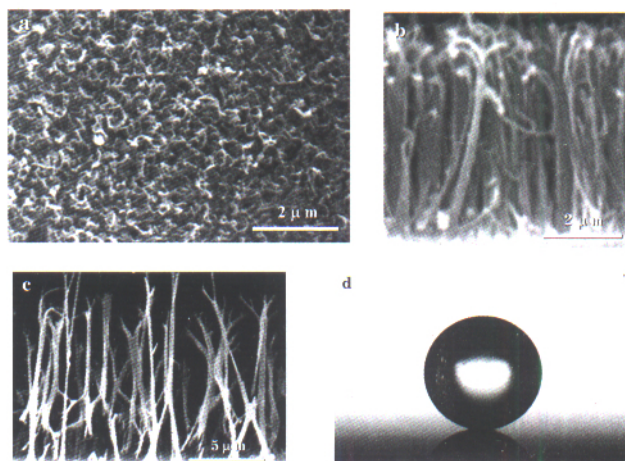


图 2 a 紧密排列的 ACNT 膜 SEM 的俯视图
b 紧密排列的 ACNT 膜 SEM 的侧面图
c PAN 纳米纤维的侧面 SEM 图
d 水滴在 PAN 纳米纤维表面的形状图

通过对 ACNT 膜及 PAN 纳米纤维的研究,可以得出结论:纳米结构对增大表面接触角起到有效的作用。这一结论也可由公式(1)来说明,不考虑 f_s 和 f_v ,纳米结构本身即可增大表面粗糙度,从而产生大的接触角。然而,无论是 ACNT 膜还是 PAN 纳米纤维表面的滚动角都很大,大于 30° ,这是由于水滴通常会滞留在这些纳米结构表面的缘故。更为重要的是,我们首次报道利用一种双亲高分子来制备超疏水性纳米结构表面^[23],这是由于所使用的聚乙烯醇(PVA)分子在制备过程中发生了表面分子的重排,使疏水基团($-\text{CH}_2-$)更趋于表面造成的。这一研究结果对利用各种材料制备超疏水表面开拓了新的前景。例如,它们可以有效地用于自清洁的纺织品、交通标志、卫星天线、玻璃等。

但是,这种超疏水表面还不能使用在不同的 pH 环境

中。虽然聚四氟乙烯薄膜具有很强的耐化学腐蚀性,但是此材料只对于纯水显示出超疏水的性质。我们通过一种简单而典型的热解方法,以聚丙烯腈作为前体制备了具有纳米结构的碳纤维薄膜。该薄膜在全 pH 值范围内(1.07~13.76)均显示出了超疏水的性质。也就是说,不仅对纯水的接触角大于 150° ,对于腐蚀性的酸和碱溶液,其接触角同样也大于 150° 。我们认为正是石墨状纳米结构的形成产生了这种独特的性质^[24]。从应用的角度看,这种表面材料在化工材料和微流体器件中是非常重要的。

众所周知,ZnO 是一种宽带半导体,它作为透明的导电材料和纳米材料引起了人们的极大关注。我们利用电化学沉积的方法制备了 ZnO 导电薄膜,并研究了其疏水性质^[25]。通常,在电位范围为 $-0.7 \sim -1.4\text{V}$ 时得到的是平滑而致密的薄膜。当在过电位(电位范围为 $-2.0 \sim -3.0\text{V}$)下进行电沉积时,形成了相对粗糙的薄膜,随着沉积时间的延长,多孔结构出现了。这种多孔结构的产生是形成相互连通的网状结构而引起的。利用上述方法制备的多孔 ZnO 薄膜具有导电性,从近似于指数形状的 I-V 曲线,证明此薄膜是半导体薄膜。有趣的是,该薄膜对水的接触角为 $128.3 \pm 1.7^\circ$,而用热解喷涂法制备的 ZnO 薄膜对水的接触角为 109° 。可见,产生疏水性的原因是纳米孔网状结构的表面能够储存较多的空气。对于导电疏水材料的制备,Meerreyes^[26a]是通过在导电聚吡咯中掺杂具有低表面能的含氟对离子来实现的。氟掺杂的聚吡咯小球对水的接触角为 96° ,氟掺杂聚吡咯涂敷在织物上后,其对水的接触角为 110° 。这些数据均小于我们所制备的导电 ZnO 薄膜。当我们用氟硅烷对其表面进行修饰后,该表面显示出了超疏水的性质,与水的接触角为 152° 。上述实验结果表明,由于纳米多孔结构有利于空气的储存,因此多孔 ZnO 表面具有疏水性,通过低表面能物质的修饰,疏水性质增强,显示了超疏水特性。该制备方法简单、可控,并可用于其它氧化物材料体系。

4 外场刺激下的超亲水—超疏水可逆开关

我们利用两步溶液法制备了 ZnO 阵列纳米棒^[26b],其形貌如图 3 所示,并发现其浸润性具有光响应的特点,即刚刚制备出的阵列纳米棒对水的接触角为 $161.2 \pm 1.3^\circ$,表现为超疏水性;当紫外光照射 2 小时后其对水的接触角为 0° ,表现为超亲水性;光照后在暗处放置 1 周,又恢复为超疏水性,此过程可以重复进行。上述现象表明这种阵列 ZnO 纳米棒具有光响应的亲水—疏水可逆变化的开关效应。我们知道,表面能和表面粗糙度是影响表面浸润性的两个重要因素,而在纳米棒的生长过程中,只有当结晶表面的表面自由能相差较大时,各向异性的纳米棒生长才能实现,并且生长较快的面会逐渐消失,而留下表面能较低的、生长速度较慢的面^[26b]。对各向异性的 ZnO 纳米棒,沿不同方向的晶体生长速度关系是: $[-100] > [-101] > [001] \approx [00-1]$ ^[26b]。图 3 示出的 ZnO 纳米棒几乎都沿 $[001]$ 方向生长。与其它无规则生长的 ZnO 纳米晶薄膜^[26b]相比,此处的阵列 ZnO 薄膜具有最低的表面能。

图 3 同样示出了纳米棒分别生长在衬底上,并且在单个的纳米棒之间的槽中存在空气。通过提高空气/水的界面比例^[26b],可以加强粗糙界面的疏水性^[26b]。因此低表面自由能和高的表面粗糙度导致其超疏水性;当紫外光照后,ZnO

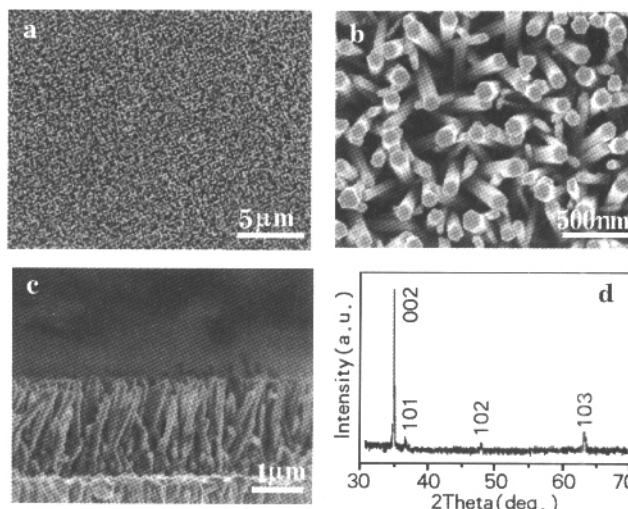


图3 a,b 阵列 ZnO 纳米棒薄膜的扫描电镜照片
c 阵列 ZnO 纳米棒薄膜的侧面扫描电镜照片
d 阵列 ZnO 纳米棒薄膜的 XRD

表面产生大量的氧空位,氧分子和水分子会竞争性地吸附在空位处,水分子更容易吸附在表面上,因此 ZnO 纳米棒由超疏水性变为超亲水性。在暗处放置后,氧分子更容易被吸附在氧空位上,逐渐变为超疏水。因此在光照和非光照下 ZnO 纳米棒能够发生超疏水—超亲水的可逆变化。

我们还研究了温度响应高分子材料——聚异丙烯丙烯酰胺修饰表面的浸润性,及粗糙度对浸润性的影响^[27]。对于

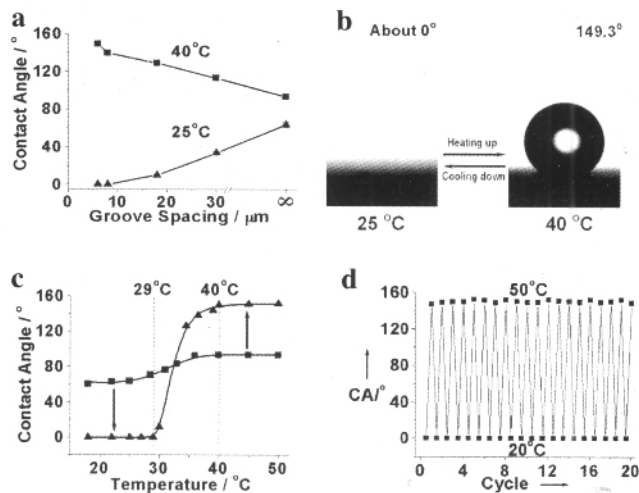


图4 表面粗糙度增强了 PNIPAAm 修饰表面的浸润性

- 粗糙表面的凹槽距离(D)分别与较低温度(实三角, 25°C)和较高温度(实方块, 40°C)下水的接触角之间的关系(凹槽距离 ∞ 表示平整的基底)
- 在凹槽距离为 $6\mu\text{m}$ 的 PNIPAAm 修饰表面上,当温度变化范围为 25°C 到 40°C 之间时,超亲水与超疏水热响应开关的水滴形状变化图(水的接触角分别为 0° 和 $149.3 \pm 2.5^\circ$)
- 温度与水在 PNIPAAm 薄膜上的接触角之间的依赖关系(实三角代表凹槽距离为 $6\mu\text{m}$ 的粗糙表面,实方块代表平整的基底)
- PNIPAAm 修饰的凹槽距离为 $6\mu\text{m}$ 的粗糙表面上水的接触角随温度循环时的可逆变化情况

平整表面,聚异丙烯酰胺薄膜显示出温度响应的亲水—疏水可逆变化的开关效应。当温度从 25°C 上升到 40°C 时,水的接触角从 63.5° 增加到 93.2°。该现象可能是分子内和分子间氢键的竞争而引起的。在低于低临界溶液温度时,松散卷曲的构象结构以及 PNIPAAm 链和水分子间形成的氢键使膜的表面自由能很高,导致 PNIPAAm 膜的亲水性;当温度高于低临界溶液温度时,在 PNIPAAm 链上的 C=O 和 N-H 基团形成分子内氢键,分子链变得致密,分子间氢键被破坏,使得膜的表面自由能变小,因此温度高时表现为疏水性。当我们用激光刻蚀技术增加基底的粗糙程度,再用聚异丙烯酰胺对此表面进行修饰后,当温度低于 29°C 时,其与水的接触角为 0°,显示出超亲水的性质;当温度高于 40°C 时,其与水的接触角为 150°,显示出了超疏水的特性,见图 4。此处温度的改变成为材料从超亲水到超疏水性质可逆转变的开关,表面功能材料的修饰和表面粗糙度的协同作用实现了这种刺激响应的表面浸润性。其中功能材料提供了温度响应的表面亲水—疏水的化学变化,而增大表面粗糙度可以提高 PNIPAAm 膜的这种亲水—疏水变化。

5 纳米结构与微米结构结合产生低滚动角

纳米结构与微米结构相结合产生的阶层结构为仿生超疏水表面的制备提供了一种新的思路。根据这一发现,我们制备了同时具有高接触角及低滚动角的类荷叶状 ACNT 膜。图 5a 表示类荷叶状 ACNT 膜的俯视图,由图可知,乳突的平均直径以及它们之间的平均距离分别为 $2.89 \pm 0.32 \mu\text{m}$ 和 $9.61 \pm 2.92 \mu\text{m}$ 。图 5b 为具有纳米结构的单个乳突高倍放大的 SEM 图,其中纳米管的平均外径为 30~60nm (根据透射电子显微镜 TEM 测量得)。研究结果还表明,这一膜表面的接触角约为 160°,滚动角约为 3°,说明类荷叶状 ACNT 膜同时具有高接触角和低滚动角,这两个方面对超疏水表面起着同等重要的作用。相比之下,类荷叶状 ACNT 膜的滚动角要远小于紧密排列的 ACNT 膜,这是由于固体与液体之间建立了离散的接触,直接影响到三相接触线的形状、长度以及连续性,从而使得滚动角大大降低^[6,7]。

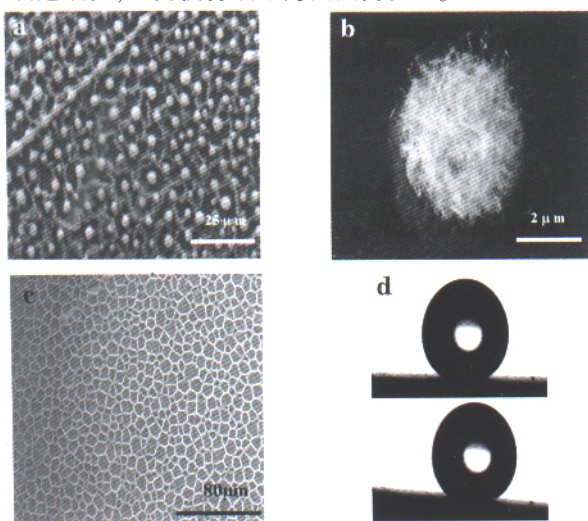


图 5 a 类荷叶状 ACNT 膜 SEM 的俯视图
b 图 a 中单个乳突高倍放大的 SEM 图
c 大面积蜂房状 ACNT 膜的 SEM 图
d 水滴在类荷叶状 ACNT 膜表面的滚动行为

基于以上研究结果,我们还制备了具有不同图案结构,如蜂房状、岛状、柱状的阵列碳纳米管膜^[28],它们既具有微米结构又具有纳米结构。图 5c 表示所制得的蜂房状阵列碳纳米管膜的大面积形貌图,蜂房的平均直径为 3~15 μm 。根据 TEM 测量结果,这些蜂房是由中空的多壁碳纳米管组成,单个碳纳米管的平均直径约 25~50nm。图 5d 表示水滴在类荷叶状阵列碳纳米管膜表面的滚动行为,水滴在表面上极不稳定,稍微抖动一下就可以使它快速滑落而不在表面留下任何痕迹。另外,我们以聚苯乙烯为原料,通过电纺的方法制备出一种具有多孔微球与纳米纤维复合结构的超疏水薄膜。其中多孔微球对薄膜的超疏水性起主要作用,而纳米纤维则交织成一个三维的网络骨架,“捆绑”住多孔微球,增强了薄膜的稳定性^[29]。

6 表面微米结构的排列影响滚动各向异性

各向异性是图案结构表面的重要特征之一,引起了人们的极大兴趣^[30]。对于植物来说,我们知道水滴可以在荷叶表面的各个方向任意滚动,然而,最近我们发现在水稻叶表面存在着滚动的各向异性,这一现象被认为是由于表面微米结构乳突的排列影响了水滴的运动造成的。图 6a 表示大面积水稻叶的表面形貌图(其中内部插图为一个乳突的高倍放大)。由图可知,水稻叶表面具有类似于荷叶表面的微米与纳米相结合的阶层结构,但是,在水稻叶表面,乳突沿平行于叶边缘的方向排列有序(箭头方向),而沿着垂直方向呈无序的任意排列(垂直于箭头方向),水滴在这两个方向的滚动角值也不相同,其中沿平行方向为 3~5°,垂直方向为 9~15°。三相接触线被认为是影响水滴滚动行为的主要因素;在水稻叶表面,三相接触线由微米结构乳突来决定,相比之下,由于荷叶表面的乳突分布是均一的,因此在各个方向上产生的三相接触线也相似。以上研究结果为制备浸润性可控的固体表面提供了重要的信息,为此,我们制备了类水稻叶状 ACNT 膜,膜表面的形貌如图 6b 所示,碳纳米管在两个方向上排列不同,水滴沿着箭头方向易于滚动。另外,我们还可以制备其它类型的表面,通过改变参数来设计合成实用性的超疏水表面,使纳米管道的应用成为可能。

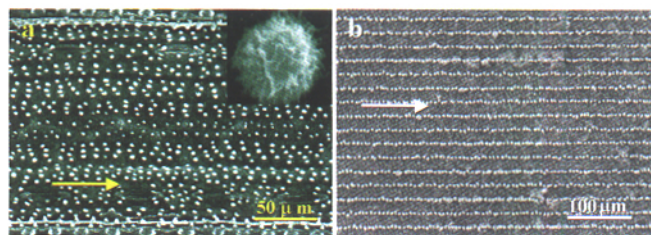


图 6 a 大面积水稻叶(Oryza sativa)表面的 SEM 图
b 类荷叶状 ACNT 膜 SEM 的俯视图

7 水黾在水上行走的奥秘

一种常见的生活在池塘、河流和溪水表面的昆虫——水黾,为何能够毫不费力地站在水面上,并能快速地移动和跳跃?通过对其腿部微观结构的观察,我们发现水黾的这种优异的水上特性,并不是像以前的学者认为的依靠的是分泌油脂所产生的表面张力效应,而是利用其腿部特殊的微纳米结构效应来实现的。从扫描电镜照片(图 7)中可以看到其腿部由很多取向的刚毛组成。这些针状的刚毛,直径在

3 μm 到几百纳米不等。大多数刚毛的长度为 50 μm , 与腿的表面以倾斜 20° 的方向排列。在每个微米级的刚毛上存在着很多复杂的纳米级沟槽, 从而形成独特的分级结构。根据 Cassie 定理, 这种微结构可以被看作是固—气组成的异相表面。空气被有效地吸附在这些取向的微米刚毛和螺旋状纳米沟槽的缝隙内, 在其表面形成一层稳定的气膜, 阻碍了水滴的浸润, 宏观上表现出水腿的超疏水特性。对其腿的力学测量表明: 仅仅一条腿在水面的最大支持力就达到了其身体总重量的 15 倍。正是水腿腿部这种独特的微、纳米分级结构使其在水面上行动自如, 即使在狂风暴雨和急速流动的水流中也不会沉没。这一新的发现将有助于在不远的将来设计出新型微型水上交通工具^[31]。

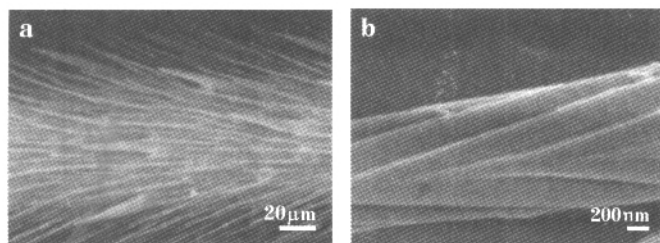


图 7 水腿的扫描电镜 SEM 照片
a 水腿的无数细长微刚毛 (20 μm)
b 单根刚毛上的精细螺旋状的纳米凹槽结构 (200 nm)

7 结论

本文简要回顾了近年来超疏水表面的发展历史, 并通过植物叶表面的研究, 为制备仿生超疏水表面提供了新的方法。研究表明, 纳米结构对得到具有高接触角的超疏水表面起着重要作用, 而纳米与微米结构相结合的阶层结构可以有效地降低水滴在表面的滚动角, 而且微米结构在表面的排列直接影响到水滴的运动趋势。今后研究工作的重点应集中在超疏水表面在各个领域, 如纺织^[32]、涂层^[33]、基因传输^[34]、微流体^[35]以及无损失液体输送^[36]的广泛应用上。

(注: 本文以 Adv. Mater. 2002, 14, 1 857~1 860 的译稿为主要内容)^[37]

参考文献 (References)

- [1] L Jiang, R Wang, B Yang, T J Li, D A Tryk, A Fujishima, K Hashimoto, D B Zhu. *Pure Appl Chem*. 2000, 72~ 73
- [2] R Wang, K Hashimoto, A Fujishima, M Chikuni, E Kojima, A Kitamura, M Shimohigoshi, T Watanabe. *Nature*. 1997, 388: 434
- [3] A Fujishima, K Hashimoto, T Watanabe. *TiO₂ Photocatalyst, Fundamentals and Applications*[M]. BKC Inc, Tokyo, 1999
- [4] A Nakajima, K Hashimoto, T Watanabe. *Monatshefte für Chemie*. 2001, 132: 31
- [5] A Nakajima, A Fujishima, K Hashimoto, T Watanabe. *Adv. Mater*. 1999, 11: 1 365
- [6] T Onda, S Shibuichi, N Satoh, K Tsujii. *Langmuir*. 1996, 12: 2 125
- [7] W Chen, A Y Fadeev, M C Heieh, Döner, J Youngblood, T J McCarthy. *Langmuir*. 1999, 15: 3 395
- [8] Y Wu, H Sugimura, Y Inoue, O Takai. *Chem. Vap. Deposition*. 2002, 8: 47
- [9] K Tsujii, T Yamamoto, T Onda, S Shibuchi. *Angew Chem Int.*

- Ed. Engl*. 1997, 36: 1 011
- [10] K Tadanaga, N Katata, T Minami. *J Am. Ceram. Soc.* 1997, 80: 3 213
- [11] A Nakajima, K Abe, K Hashimoto, T Watanabe. *Thin Solid Films*. 2000, 376: 140
- [12] J Bico, C Marzolin, D Quéré. *Europhys. Lett.* 1999, 47: 220
- [13] M Miwa, A Nakajima, A Fujishima, K Hashimoto, T Watanabe. *Langmuir*. 2000, 16: 5 754
- [14] (a) W Barthlott, C Neinhuis. *Planta*. 1997, 202: 1; (b) C Neinhuis, W Barthlott. *Annals of Botany*. 1997, 79: 667
- [15] P Ball. *Nature*. 1999, 400: 507
- [16] J Zhai, H J Li, Y S Li, S H Li, L Jiang. *Physics* (in Chinese). 2002, 31: 483
- [17] A W Adamson, A P Gast. *Physical chemistry of surfaces*[M]. New York, Wiley, 1997
- [18] B B Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature* [M]. San Francisco: Freeman, 1982
- [19] W Barthlott, C Neinhuis, D Cutler, F Ditsch, I Meusel, I Theisen, H Wilhelmi. *Botanical Journal of the Linnean Society*. 1998, 126: 237
- [20] H Li, X Wang, Y Song, Y Liu, Q Li, L Jiang, D Zhu. (a) *Angew. Chem*. 2001, 113: 1 793; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40: 1 743 (b) *Chem. J. Chin. Univ.* 2001, 22: 759
- [21] L Feng, S Li, H Li, J Zhai, Y Song, L Jiang, D Zhu. *Angew. Chem*. 2002, 114: 1269; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41: 1 221
- [22] A B D Cassie. *Discuss. Faraday Soc.* 1948, 44: 11
- [23] L Feng, Y Song, J Zhai, J Xu, L Jiang, D Zhu. *Angew. Chem*. 2003, 115: 824; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42: 800
- [24] L Feng, Z Yang, J Zhai, Y Song, B Liu, Y Ma, Z Yang, L Jiang, D Zhu. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42: 4 217
- [25] M Li, J Zhai, H Liu, Y Song, L Jiang, D Zhu. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107: 9 954
- [26] (a) D Meccerreyes, V Alvaro, I Cantero, M Bengoetxea, P A Calvo, H Grande, J Rodriguez, J A Pomposo. *Adv. Mater*. 2002, 14: 749 ; (b) X Feng, L Feng, M Jin, J Zhai, L Jiang, D Zhu. *J Am. Chem. Soc.* 2004, 126: 62
- [27] T Sun, G. Wang, L Feng, B Liu, Y Ma, L Jiang, D Zhu. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43: 357
- [28] S Li, H Li, X Wang, Y Song, Y Liu, L Jiang, D Zhu. *J Phys. Chem. B*. 2002, 106: 9 274
- [29] L Jiang, Y Zhao, J Zhai. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43: 4 338
- [30] (a) M Gleiche, L F Chi, H Fuchs. *Nature*. 2000, 403: 173; (b) A M Higgins, R A L Jones. *Nature*. 2000, 404: 476
- [31] X Gao, L Jiang. *Nature*. 2004, 432: 36
- [32] D Cyranoski. *Nature*. 2001, 414: 240
- [33] A Duparré, M Flemming, J Steinert, K Reihls. *Applied Optics*. 2002, 41: 3 294
- [34] C M Henry. *Chem. Engine. News*. 2001, 35
- [35] H Kind, J M Bonard, C Emmenegger, L O Nilsson, K Hermadi, S E Maillard, L Schlappbach, L Forro, K Kern. *Adv. Mater*. 1999, 11: 1 285
- [36] H Gau, S Herminghaus, P Lenz, R Lipowsky. *Science*. 1999, 283: 46
- [37] L Feng, S Li, Y Li, H Li, L Zhang, J Zhai, Y Song, B Liu, L Jiang, D Zhu. *Adv. Mater*. 2002, 14: 1 857

(责任编辑 李慧政)