



## 微纳分级结构超疏水铝表面的构筑及其机械稳定性

刘 静<sup>1</sup>, 邢 敏<sup>1</sup>, 雷西萍<sup>1,2</sup>, 关晓琳<sup>3</sup>, 袁蝴蝶<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055;

2. 西安建筑科技大学 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 西安 710055;

3. 西北师范大学 化学化工学院, 兰州 730070)

**摘 要:** 超疏水金属表面因其机械稳定性差在工业应用中易受到限制。为此, 本文提出了一种新的方法以改善超疏水表面在外力作用下的机械稳定性。采用化学刻蚀结合阳极氧化法制备了具有阶梯-纳米线-纳米孔三元分级结构的铝合金, 利用自制的电喷涂装置将多巴胺和 $\text{NaIO}_4$ 水溶液同时喷涂在分级铝表面, 成功地沉积了聚多巴胺。再通过Schiff碱和Michael加成反应, 将低表面能物质十八胺接枝到改性后的铝表面, 得到超疏水铝。通过FTIR和XPS分析超疏水铝表面的化学成分。机械稳定性测试结果表明, 即使在经受700 cm的砂纸磨损或500 g的喷砂冲击后, 样品表面仍表现出优异的疏水性。在超声处理60 min后, 与未添加聚多巴胺的表面相比, 本文所制备的超疏水铝黏附性显著提高。这表明聚多巴胺作为铝基底与低表面能物质之间的过渡层, 以类似双面胶的作用, 可大幅提升超疏水表面的机械稳定性。

**关键词:** 铝合金; 超疏水; 聚多巴胺; 机械稳定性

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3060-11

中图分类号: TG178

文献标志码: A

**引文格式:** 刘 静, 邢 敏, 雷西萍, 等. 微纳分级结构超疏水铝表面的构筑及其机械稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3060–3070. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41068

LIU Jing, XING Min, LEI Xi-ping, et al. Construction of micro-nano hierarchical structured superhydrophobic aluminum surfaces and its mechanical stability[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3060–3070. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41068

2008年以来, 超疏水涂层因其优异的疏水性在自清洁<sup>[1-2]</sup>、防结冰<sup>[3-4]</sup>、防腐<sup>[5-6]</sup>、生物医药<sup>[7]</sup>等领域有广阔应用前景, 受到广泛关注。目前, 超疏水材料的发展仍处于实验室阶段, 由于制备工艺复杂、成本高、机械稳定性差, 尚未得到广泛应用<sup>[8-11]</sup>。其中, 机械稳定性差的原因有两个方面, 一是超疏水表面的微纳结构在本质上是脆弱的, 二是基底与低表面能物质之间的相互作用弱<sup>[12]</sup>。

到目前为止, 解决这一问题的方法众多, 包括采用胶黏剂<sup>[13]</sup>增强涂层与基体之间的相互作用, 利用更大的微结构构建多层结构来保护纳米结构<sup>[14]</sup>, 以及制备自愈合的超疏水表面<sup>[15]</sup>。与纳米结构相比, 制造微结构可以承受更大的压力, 作为缓冲层覆盖微结构, 保护脆弱的纳米结构, 增强机械稳定性。当微观结构受到外力的破坏, 如机械磨损、冲击、超声振动等, 纳米结构仍然可以保留, 并提供

**基金项目:** 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室开放基金资助项目(KF-18-01); “超级电容器电极材料设计与应用”团队建设资金资助项目

**收稿日期:** 2021-06-09; **修订日期:** 2021-12-01

**通信作者:** 雷西萍, 教授, 博士; 电话: 18392365551; E-mail: leixiping123456@163.com

良好的超疏水性能。

多巴胺(DA)含有丰富的儿茶酚、氨基、亚氨基等官能团, 这些官能团容易被氧化成多巴醌、醌碱, 然后与氨基、巯基、金属离子等亲核官能团通过希夫碱或Michael加成反应<sup>[16]</sup>形成共价键。这些丰富的基团可以使聚多巴胺(PDA)作为双面胶层, 有效地增强基底与低表面能物质之间的相互作用。因此, 低表面能物质与基体产生的附着力得到加强, 超疏水表面的机械稳定性有望得到提高。同时, PDA环保且易于制备, 广泛应用于化工<sup>[17]</sup>、医药<sup>[18-19]</sup>、废水处理<sup>[20]</sup>、电池<sup>[21]</sup>等领域。

然而, 传统的多巴胺化学聚合方法由于存在聚合时间长(24 h以上)、受容器容量控制的样品量有限、损耗较大等缺点, 不适合大规模制备<sup>[22]</sup>。此外, 在碱性环境下, 多巴胺的儿茶酚基团易被氧化为苯基二醌<sup>[23]</sup>, 导致酚羟基含量降低, PDA与基底或低表面能物质之间的黏附力下降<sup>[24]</sup>。为解决这一问题, HONG等<sup>[25]</sup>开发了一种用于多巴胺快速喷涂的方法, 适合大规模制备。该技术通过促进儿茶酚基团与氧化剂 $\text{NaIO}_4$ 反应, 提高聚合速度。

由于分级结构和PDA特性的优点, 本文初步采用化学法制备了具有微纳结构的铝表面, 然后采用快速同步电喷涂技术形成PDA作为过渡层, 并接枝十八胺, 最终得到具有独特分级结构的超疏水铝表面。通过砂纸磨损试验、喷砂试验和超声处理等一系列测试方法, 对其机械稳定性进行了评价, 并详细讨论了PDA作为双面胶的作用机理。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与试剂

商用1060铝片(99.6% Al, 0.25% Si, 厚度: 0.25 mm), 清河县创盈金属材料有限公司生产; 盐酸、 $\text{NaIO}_4$ 、Tris溶液、NaOH, 分析纯, 均由国药集团化学试剂有限公司生产; 草酸, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂生产; 多巴胺, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司生产; 十八胺, 分析纯, 天津福辰化学试剂厂生产。

### 1.2 超疏水铝的制备

以尺寸为20 mm×30 mm×0.25 mm的铝片为基底, 将其置于烧杯中, 以乙醇和去离子水依次超声

清洗10 min, 于干燥箱中烘干。将上述样品置于2 mol/L HCl溶液中, 80 °C下刻蚀60 s, 构筑微米结构。将其作为阳极, 石墨为阴极, 0.3 mol/L草酸溶液为电解液, 进行阳极氧化(氧化电压130 V, 起始温度1 °C, 氧化时间3.0~8.0 min)以进一步构筑纳米结构的阳极氧化铝(AAO), 刻蚀完毕后使用去离子水洗涤, 置于80 °C烘箱中烘干, 获得最终微纳分级结构的铝合金。

本实验引入聚多巴胺(PDA)作为过渡层, 使铝基底与十八胺(ODA)紧密相连。首先配制两种溶液: A (30 mL  $80 \times 10^{-3}$  mol/L DA水溶液)和B(含 $200 \times 10^{-3}$  mol/L Tris、 $6 \times 10^{-3}$  mol/L NaOH、 $160 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{NaIO}_4$ 混合溶液, 共30 mL), 分别置于如图1所示的两个容器中。采用电喷涂法将上述溶液同时喷涂在AAO表面并停留1.0 min, 得到聚多巴胺涂层, 即AAO-PDA。喷涂参数设计如下: 固定喷头与样品距离为10 cm, 喷涂面积为2 cm×3 cm, 喷涂电压为10 V, 每次各喷涂1.0 mL, 重复4次。所有过程均在室温空气下进行。喷涂装置设计如图1所示。再将Al片在ODA中70 °C下浸渍1.5 h, 然后用热乙醇溶液洗涤, 80 °C干燥30 min, 制备出超疏水铝, 即AAO-PDA-ODA。实验流程如图2所示。AAO-ODA的制备过程与AAO-PDA-ODA相似, 仅省略了喷涂多巴胺步骤。

### 1.3 样品表征与性能测试

采用接触角测量仪(Theta Lite, Sweden Biolion Technology Co., Ltd., Sweden)表征样品的润湿性, 即接触角(CA)与滚动角(SA), 液滴体积为5  $\mu\text{L}$ 。每个样品随机选取5个不同的点重复测试, 取算术平均值作为最终结果。在样品表面喷金处理后, 通过扫描电子显微镜(SEM, VEGAII XMU, USA)观察表面形貌。采用红外光谱仪(FTIR, Nicolet N 10 MX (Thermo Nicolet, USA))分析超疏水表面的化学结构, 扫描范围为400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 范围, 速度为4  $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ 。通过X射线光电子能谱(Kratos axis ultra DLD, British KRATOS)在对表面化学键进行了分析。室温下, 将尺寸为2.0 mm×3.0 mm的样品置于样品台, 以Al  $K_{\alpha}$  (1486.6 eV)为射线源, 采用C 1s (284.8 eV)进行电荷校准。

通过砂纸磨损、喷砂、超声震荡等方法对试样的机械稳定性进行了测试。在砂纸磨损实验中, 将

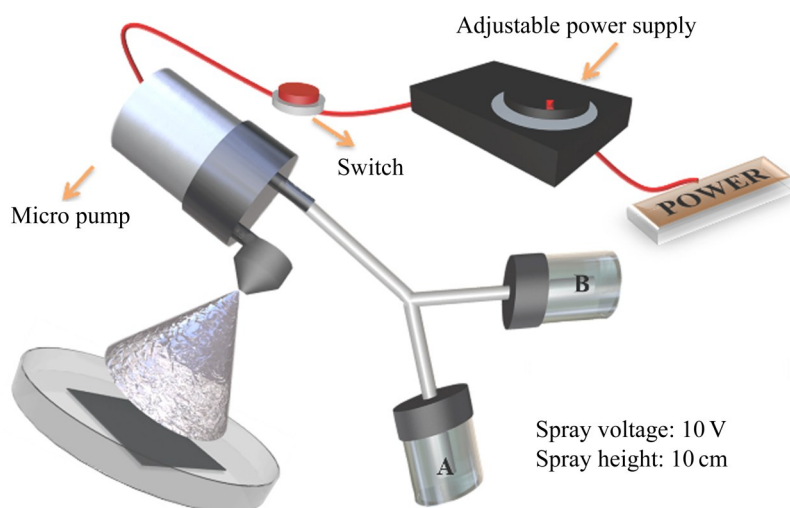


图1 自制PDA溶液快速喷涂设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of self-made simultaneous electric spray equipment of forming PDA

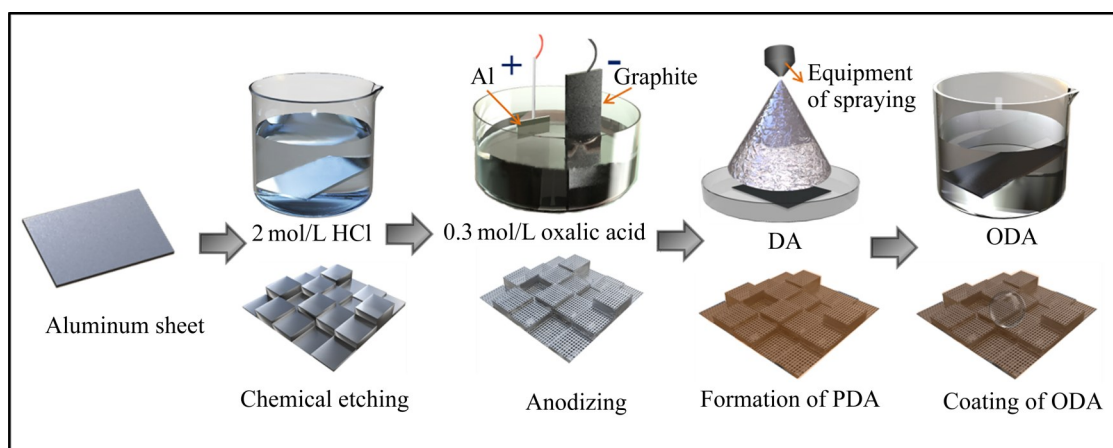


图2 AAO-PDA-ODA的制备流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of fabrication process of AAO-PDA-ODA

试样放置于360目砂纸上,施加1.96 N载荷,产生2 kPa的压力,并以1 cm/s的速度沿着砂纸磨损。每磨损100 cm测试试样表面的CA和SA。采用ISO标准砂(厦门爱思欧标准砂有限公司)进行喷砂试验。样品每经受100 g喷砂冲击测试其CA和SA,直到CA降低到150°,失去超疏水性能。最后,采用40 kHz的超声波清洗机处理试样,对Al基材与低表面能物质ODA之间的附着力进行表征,每10 min测量一次接触角,共计60 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学成分分析

利用FTIR和XPS分析了不同制备阶段样品的

化学成分。如图3(a)中的FTIR光谱所示,与AAO相比,喷涂有PDA的AAO-PDA样品在1600  $\text{cm}^{-1}$ 和1250  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了两个峰,分别归属于聚多巴胺的C=C伸缩振动和C=O剪切振动。这表明PDA在AAO表面成功制备。在AAO-PDA-ODA中出现的3350  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰归属于PDA和ODA衍生的O—H和N—H的伸缩振动。由文献[16]可知,在环境条件下,由于金属或金属氧化物的作用,表面通常会发生羟基化或水合作用。此外,在1383  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了C=N键长的剪切振动,表明PDA可以与ODA发生Michael加成反应。

本实验中采用的反应条件可以使聚合反应发生,并且去离子水可将表面残留的DA从Al底物上除去<sup>[25]</sup>。从图3(b)可以看出,AAO-PDA中出现了



一个新的N1s特征峰,这显然源于PDA,而不是多巴胺,因为多巴胺中含有一定数量的氨基和亚氨基等活性基团。同时,由于PDA中碳骨架的引入,表面的C1s含量也大幅增加。AAO表面形成PDA后,AAO的Al2p和O1s峰被完全屏蔽或减弱<sup>[26]</sup>,而C1s峰增强,这进一步证实了PDA已成功附着在AAO表面。然而,AAO-PDA进一步被

ODA覆盖,但没有出现新元素,这是由于ODA和PDA有相同的化学元素(包括C和N)。由图3(c)可知,C1s的XPS谱主要由284.88 eV、287.08 eV和288.68 eV三个峰组成,分别代表了C—C、C—N/C—O和O—C=O。这些基团是源于多巴胺聚合产生的吡啶和醌基结构,这进一步证实AAO表面的形成。

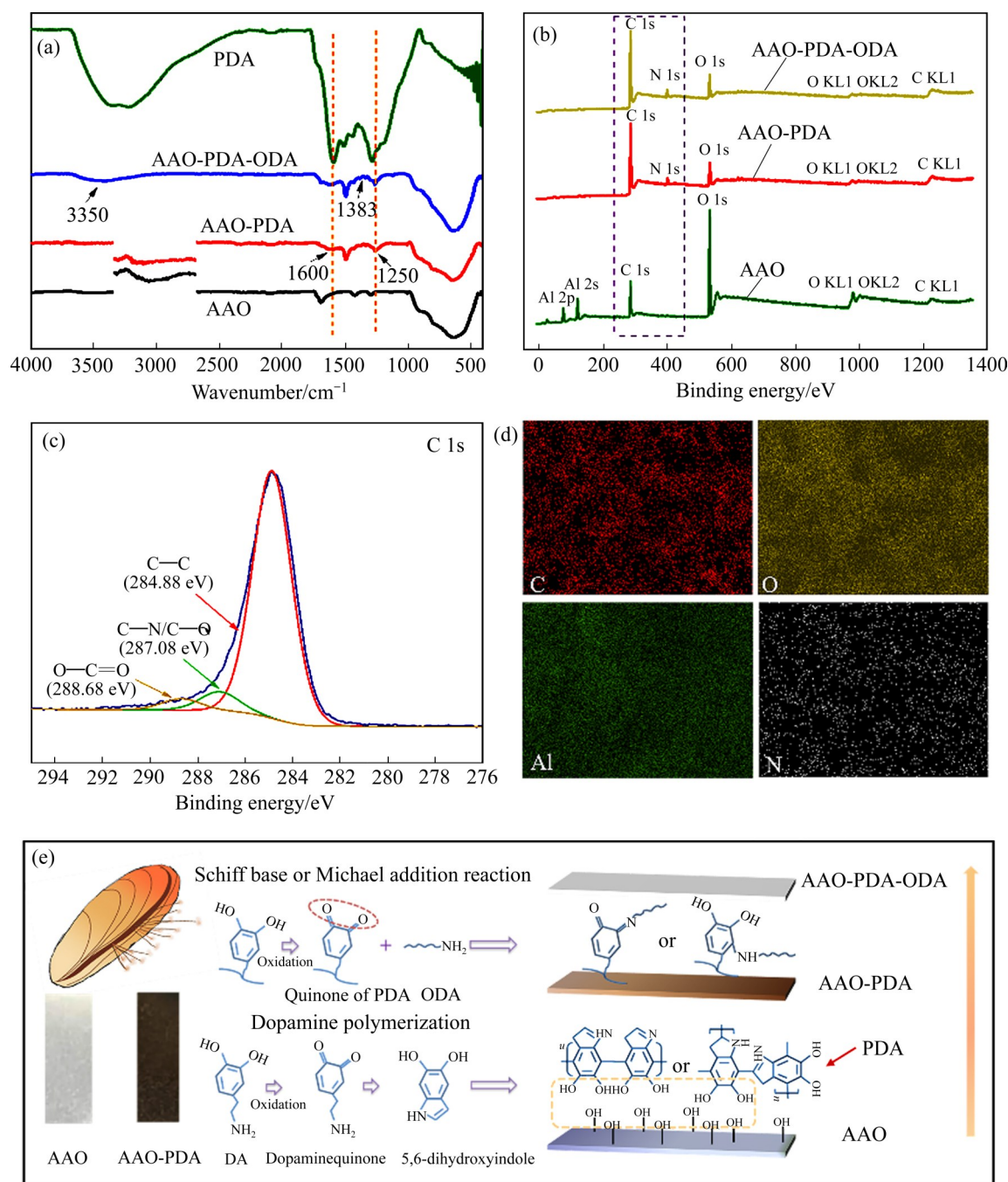


图3 超疏水表面化学成分分析结果

**Fig. 3** Chemical composition analysis results of superhydrophobic surfaces: (a) FTIR spectra; (b) XPS spectra; (c) XPS spectra of C 1s of AAO-PDA; (d) Elemental mapping results of AAO-PDA; (e) Supposed mechanism of PDA bonded with AAO and ODA

对比 AAO-PDA 和 AAO-PDA-ODA 的 XPS 结果, C 和 N 的相对含量变化不大, 无法证明 ODA 涂覆在 PDA 表面。因此, 基于此选择 AAO-PDA 检测元素分布。利用 SEM-EDS 对 AAO-PDA 进行元素面扫, 得到结果如图 3(d) 所示, 除了 Al 和 O 元素外, C 和 N 元素也均匀分布在 AAO-PDA 表面, 这说明采用本文自制喷涂装置成功制备了 PDA。

此外, 根据图 3(e) 左插图中所示的颜色也能判断 DA 在 Al 基材上聚合, 即由原来的浅灰色(AAO)变为深棕色(PDA)。将溶液 A 和 B 喷涂在 AAO 表面, DA 只需几分钟即可聚合形成 PDA。如图 3(e) 描述的作用机理, PDA 可黏附在 AAO 表面主要有两方面原因<sup>[16]</sup>: 一是聚多巴胺涂层中含有大量邻苯二酚基团, 可与 AAO 表面的羟基产生大量氢键作用; 另一个是 ODA 既有疏水烷基长链, 也有极性氨基基团, 可与 PDA 中的多巴醌基团反应形成碳

氮双键( $C=N$ )<sup>[26]</sup>。因此, 聚多巴胺可作为双面胶将 AAO 和 ODA 通过希夫碱反应以氢键和共价键的形式牢固结合。

## 2.2 机械稳定性评价

### 2.2.1 线性耐磨测试

为探究 PDA 对 AAO-ODA 和 AAO-PDA-ODA 试样磨损一定距离后润湿性的影响, 进行了线性耐磨测试, 结果如图 4(a) 所示。当试样在砂纸表面磨损 400 cm 后, AAO-ODA 表面的接触角由 163.15° 下降到 124.51°, 下降了 38.64°; 而 AAO-PDA-ODA 表面的接触角从 159.26° 下降到 153.18°, 下降了 6.08°, 即使磨损 700 cm 后, 接触角仍高达 144.29°。可见 PDA 的引入有效提高了超疏水表面的耐磨性能。AAO-ODA 表面磨损 300 cm 后, 水滴无法滚动。随着磨损距离的增加, 表面形貌和低表

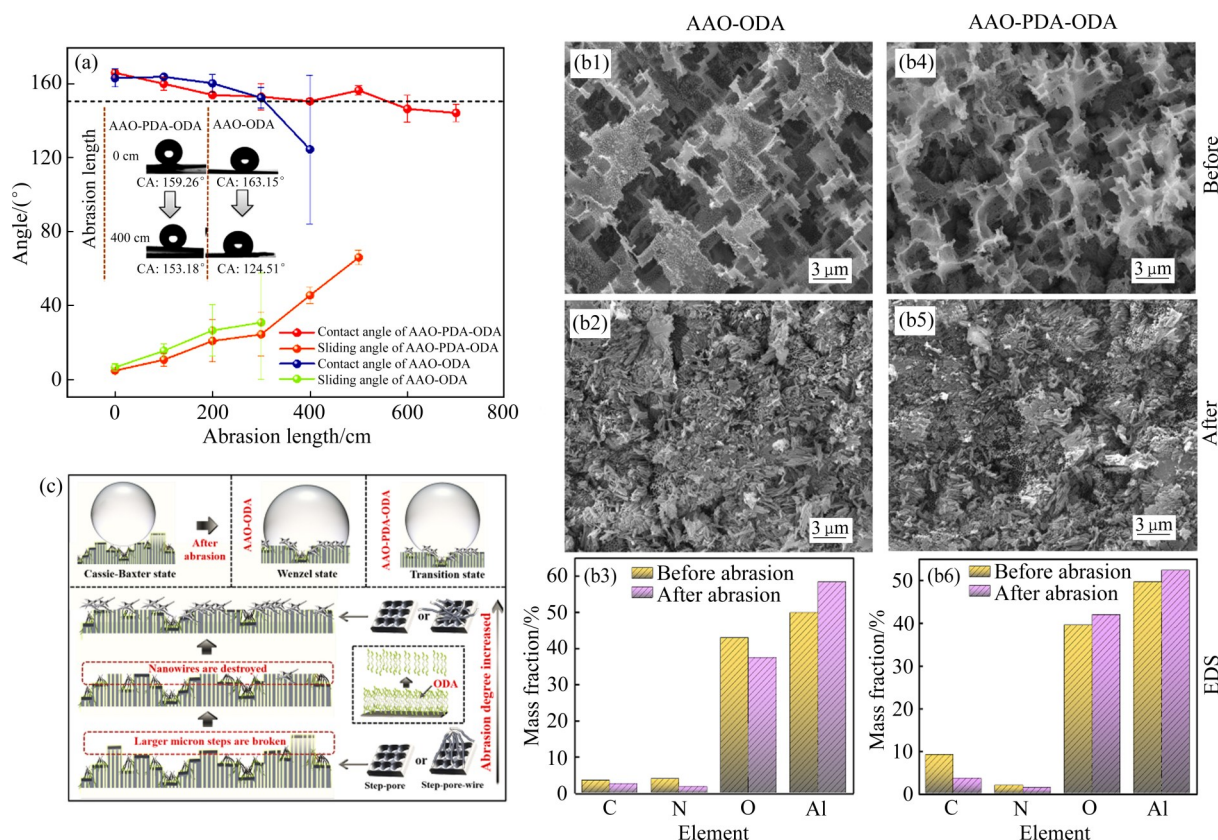


图4 超疏水表面线性耐磨测试及磨损机理图

**Fig. 4** Linear abrasion test and wear mechanism diagrams for superhydrophobic surfaces: (a) Effect of wear distance on surface hydrophobicity in linear abrasion test; (b1), (b2) Refers to SEM photograph of AAO-ODA before sandpaper abrasion and after abrasion for 400 cm, respectively; (b3) EDS results of AAO-ODA corresponding to sample AAO-ODA; (b4), (b5) Refers to SEM photograph of AAO-PDA-ODA before sandpaper abrasion and after abrasion for 700 cm, respectively; (b6) EDS results of AAO-PDA-ODA corresponding to sample AAO-PDA-ODA; (c) Supposed mechanism of PDA improved abrasion resistance of super-hydrophobic Al surface



面能物质被破坏,失去了超疏水性能。根据 Cassie-Baxter 模型<sup>[25]</sup>:

$$\cos \theta_s = f_1 (\cos \theta_c + 1) - 1 \quad (1)$$

式中:  $f_1$  为水在超疏水表面的接触面积分数;  $\theta_s$  和  $\theta_c$  分别为超疏水铝和纯铝( $\theta_c=71.15^\circ$ )表面的接触角;  $f_2$  为超疏水表面捕获的空气比例,  $f_1+f_2=1$ 。磨损 400 cm 后, AAO-PDA-ODA 的  $f_1$  值由 4.9% 增加到 8.13%, 仅增加了 3.23%。相同距离磨损后, AAO-ODA 的  $f_1$  值由 3.24% 增加到 32.76%, 增加了 29.52%, 是 AAO-PDA-ODA 的 9.14 倍。这些结果表明, 引入 PDA 作为过渡层可以显著提高超疏水表面的耐磨性。

为了进一步探讨润湿性变化的机理, 对磨损前后试样表面的微观形貌进行了研究。由图 4(b1)可知, AAO-ODA 表面拥有大量宽度约 0.5~12  $\mu\text{m}$  的微尺度梯状结构, 这可归因于制备过程中最初的 HCl 蚀刻, 经过进一步的观察, 这些梯状结构是由许多直径约 250 nm 的孔组成的, 主要由阳极氧化反应引起<sup>[27]</sup>。此外, 在纳米孔中还出现了少量的纳米线, 这是由于凹处先于凸处发生反应, 从而形成了独特的分级结构。砂纸磨损 400 cm 后, 表面的微阶梯结构被彻底破坏, 纳米线随机分布(如图 4(b2)所示)。然而, 表面仍具有少量的纳米孔以维持一定的疏水性。

通过 EDS 分析进一步了解 PDA 对超疏水表面的影响, 结果如图 4(b3)所示。磨损后, 源于 ODA 中的 N 元素的含量(质量分数)由原来的 3.87% 下降到 1.73%, 下降了 2.14%, 说明表面损失了部分 ODA。如图 4(b4)所示, 由于 AAO-PDA-ODA 表面被 HCl 蚀刻, 其外围的阶梯状结构宽度仅为 0.2  $\mu\text{m}$ , 且阶梯状结构下还有许多直径约为 50 nm 的针状纳米线簇。砂纸磨损 700 cm 后, 如图 4(b5)所示, AAO-PDA-ODA 与 AAO-PDA 的形貌相似, 即纳米线结构下均匀分布着纳米孔。从图 4(b6)可以看出, AAO-PDA-ODA 中属于 PDA 和 ODA 的 N 元素在磨损后仅从 1.93% 下降到 1.37%, 降幅小于 AAO-ODA, 仅下降了 0.56%。XPS 结果表明, 在 AAO-PDA-ODA 中, PDA 和 ODA 的 N 含量分别为 7.15% 和 1.71%。它们的 N 含量比( $w(N_{\text{PDA}})/w(N_{\text{ODA}})$ )约为 4.18, 数值较高, 因此在磨损过程中 AAO-PDA-ODA 表面的 ODA 损失可以忽略不计。由此, 可推

断出 PDA 增强了 ODA 与 Al 基材的结合力。

由图 4(c)可知, 具有微纳结构的超疏水表面由上至下主要由微阶梯、纳米线和纳米孔组成。这些粗糙结构中会截留大量空气, 因此, 磨损前超疏水表面的润湿状态属于 Cassie-Baxter 模型。由于三元结构之间形成了气垫效应, 液滴与超疏水表面的接触面积减小。当表面经受砂纸磨损, 较大的微阶梯结构和坚固的 AAO 可以有效保护位于其下方的脆弱的纳米线结构。随着进一步的磨损和撕裂, 底层的纳米线结构暴露出来。尽管纳米线由 AAO 组成, 但由于尺寸较小, 纳米线也开始受到破坏。同时, 表面裸露出纳米孔阵列, 为保留一定的疏水性提供了基础。这种三级微纳米复合结构比单一结构表现出更强的机械稳定性。随着磨损程度的增加, 超疏水表面截留的空气减少, 接触面积增加, 从而改变了原来的 Cassie-Baxter 状态。当 AAO-ODA 表面的 ODA 完全损失时, 就完全转变成了 Wenzel 状态。因此, 在 ODA 和 Al 基体之间引入 PDA 可以提高两者之间的结合力。

### 2.2.2 抗冲击性能

超疏水表面在室外环境中经常遭遇沙尘暴、暴雨等恶劣天气破坏。因此, 为模拟外部环境, 本文进行了落砂实验<sup>[28-30]</sup>。由图 5(a)可知, CA 值的变化表明 AAO-PDA-ODA 比 AAO-ODA 更稳定。经过 100~500 g 标准砂冲击后, 对应的 CA 值相对稳定(依次为  $150.04^\circ$ 、 $151.93^\circ$ 、 $153.06^\circ$ 、 $157.24^\circ$ 、 $145.00^\circ$ ),  $f_1$  值由 10.10% ( $\text{CA}=145.00^\circ$ ) 变化为 13.64% ( $\text{CA}=157.24^\circ$ )。滚动角(SA)上, 在受到 300 g 砂粒冲击后, AAO-ODA 和 AAO-PDA-ODA 表面都失去了滚动性。而 AAO-PDA-ODA 相较于 AAO-ODA 有较大的缓解。因此, 在 AAO 表面引入 PDA 的确可以提高其超疏水性。

为阐明落砂后超疏水表面的分级结构是否发生了改变, 利用 SEM 观察了 AAO-ODA 和 AAO-PDA-ODA 的表面形貌。如图 5(b1)和 5(b3)所示, 经过落砂试验后, 两种样品的形貌基本相同, 表面微阶梯和纳米线结构均被破坏, 纳米孔裸露。但受到破坏的结构仍能保持一定的粗糙度, 且其 CAs 相对稳定。

对落砂实验前后的样品表面进行 EDS 分析, 结果如图 5(b2)所示。源于 ODA 的 N 元素含量(质量分数)由原来的 3.87% 下降到 1.92%, 下降了 0.95%。

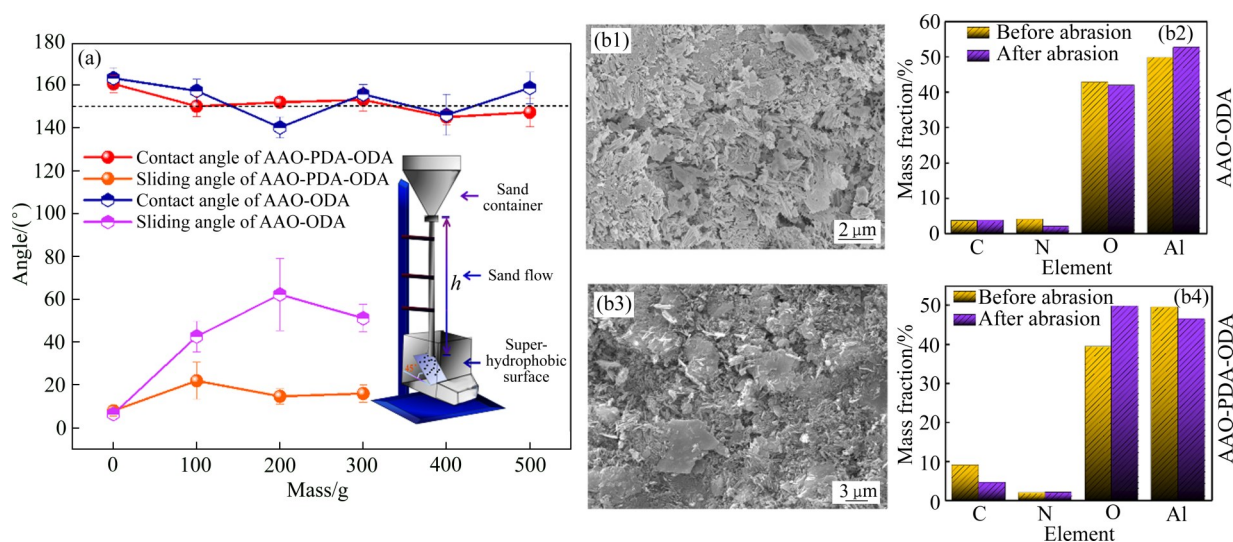


图5 超疏水表面耐冲击性能测试

**Fig. 5** Impact resistance test of super-hydrophobic Al: (a) Change in contact angle after sandblasting; (b1), (b3) Refers to SEM photograph of AAO-ODA and AAO-PDA-ODA after suffering from 0.49 N of sandblasting, respectively; (b2), (b4) Refers to EDS results of AAO-ODA and AAO-PDA-ODA suffering from 0.49 N before and after sandpaper abrasion, respectively

在受到 500 g 的砂粒冲击后, 如图 5(b1)所示, 出现了可能是微纳结构受到破坏形成的板状结构, 并裸露出底层光滑的铝表面。从图 5(b4)可以看出, 落砂前后 AAO-PDA-ODA 的 N 含量(质量分数)分别为 1.93% 和 2.06%, 变化不大。这说明落砂对 AAO-PDA-ODA 的影响不大, 这主要是由于粗糙结构的存在和较少的 ODA 损失, 因此其滚动角要优于 AAO-ODA, 与上述线性磨损实验结果一致。这再次证明了 PDA 的引入可以有效地提高 ODA 与 Al 基材之间的结合力以及微纳米分级结构的稳定性, 从而使其抗冲击性能得到明显改善。

### 2.2.3 黏附性能

除了粗糙结构外, 低表面能物质与基底之间的结合力是影响超疏水表面机械稳定性的另一个重要因素<sup>[31]</sup>。覆盖在基底上的单层低表面能物质通常是分子或纳米级, 受到轻微的机械冲击时, 容易造成层脱落。因此, 底层亲水底物暴露, 导致的超疏水特性消失<sup>[32]</sup>。大多数关于超疏水表面的研究很少提及低表面能物质的黏附性能<sup>[33-35]</sup>。为了验证 PDA 对 ODA 与 Al 基板黏附性的影响, 对试样进行了超声波处理。

由于空化效应导致超声过程中产生大量微小气泡并发生内爆, 会瞬间或永久破坏超疏水表面的低表面能物质与衬底之间的结合力<sup>[36]</sup>。采用 40 kHz

超声波清洗机测试不同超声时间对 ODA 在 Al 基底上的黏附性影响。从图 6(a)可以看出, 随着时间的推移, CA 明显下降, 超声仅 2 min 后 CA 值就下降到 150°, 这说明超声可以很容易地去除 AAO-ODA 和 AAO-PDA-ODA 中的 ODA。进一步比较它们的 CA 值, 超声 20 min 内, AAO-ODA 的值略高于 AAO-PDA-ODA 的, 但随着时间的推移, AAO-ODA 中的 ODA 受到强烈破坏, CA 大大降低到 17.48°。在亲水状态下, 根据 Wenzel 模型<sup>[37]</sup>:

$$\cos \theta_s = \varphi_s (\cos \theta_c - 1) + 1 \quad (2)$$

式中:  $\varphi_s$  和  $(1-\varphi_s)$  分别为固相和液相在液体下的分数。由式 (1) 和式 (2) 可知,  $f_l$  从 5.11% 增加到 93.18%, 即水滴与 AAO-ODA 的接触面积增加了 88.07%。而对于 AAO-PDA-ODA, CA 值一直稳定在 133.49°, 直到 60 min,  $f_l$  从 7.1% 增加到 17.63%, 增加了 10.53%, 仍高于未引入 PDA 试样的 CA 值。

如图 6(b1)所示, 超声处理 60 min 破坏了 AAO-ODA 表面表层的阶梯状微结构和纳米线结构, 只留下直径约为 200 nm 的蜂窝状纳米孔阵列。这些纳米孔阵列在 Al 表面的分布并不平滑, 有一定的起伏。从图 6(b2)可以看出, 超声处理前后 ODA 的 N 含量从 3.87% 下降到 0.71%, 损失了 3.16%。由于 ODA 损失过多, 超声作用 60 min 后, AAO-ODA 由 Cassie-Baxter 变为亲水状态, 导致 CA 降低。对



比图 6(b1)和(b3)中 AAO-ODA 和 AAO-PDA-ODA 的 SEM 结果,除了 AAO-PDA-ODA 的纳米阵列结构比 AAO-ODA 的纳米阵列结构起伏更大外,两者形貌相似。从图 6(b4)的 EDS 结果可以看出,超声前后的 AAO-PDA-ODA 中 N 元素的含量仅降低了 0.15%。与 AAO-ODA 相比,润湿性略有下降。然而,尽管两表面的阶梯状微结构和纳米线在超声过程中都受到了破坏,但亲水性 AAO 阵列却明显存在。如图 3(e)所示,对于 AAO-ODA,由于 ODA 与 AAO 之间的氢键作用较弱,因此很容易被超声波破坏,而引入 PDA 作为双面胶后,通过与 AAO 和 ODA 间形成氢键和共价键可以增强 AAO 和 ODA 的相互作用。因此, PDA 可以有效改善超疏水表面的黏附性能,其原因可能是超声空化损坏了铝表面

的微阶梯、纳米线结构和低表面能物质。但超声波的功率不足以破坏底部的纳米孔阵列,且孔壁中仍存在少量的 ODA(见图 6(b4))。但 ODA 简单附着在 AAO 表面,相互作用弱,与 AAO 的结合力容易被破坏。而对于 AAO-PDA-ODA 表面, PDA 通过大量氢键和共价键将 ODA 与 AAO 表面紧密结合,使 ODA 与 AAO 之间的附着力增强,机理如图 6(c)所示。

如图 7 所示,进一步说明了 AAO-ODA 和 AAO-PDA-ODA 超声处理后的润湿状态。由于二者都对应于 Cassie-Baxter 模型,所以它们在初始时都有一个相对较高的 CA 值。粗糙的微纳米复合结构捕获了大量的空气,由空气形成的气垫效应将液体与基材隔离,使液体不能完全填充粗糙表面的孔

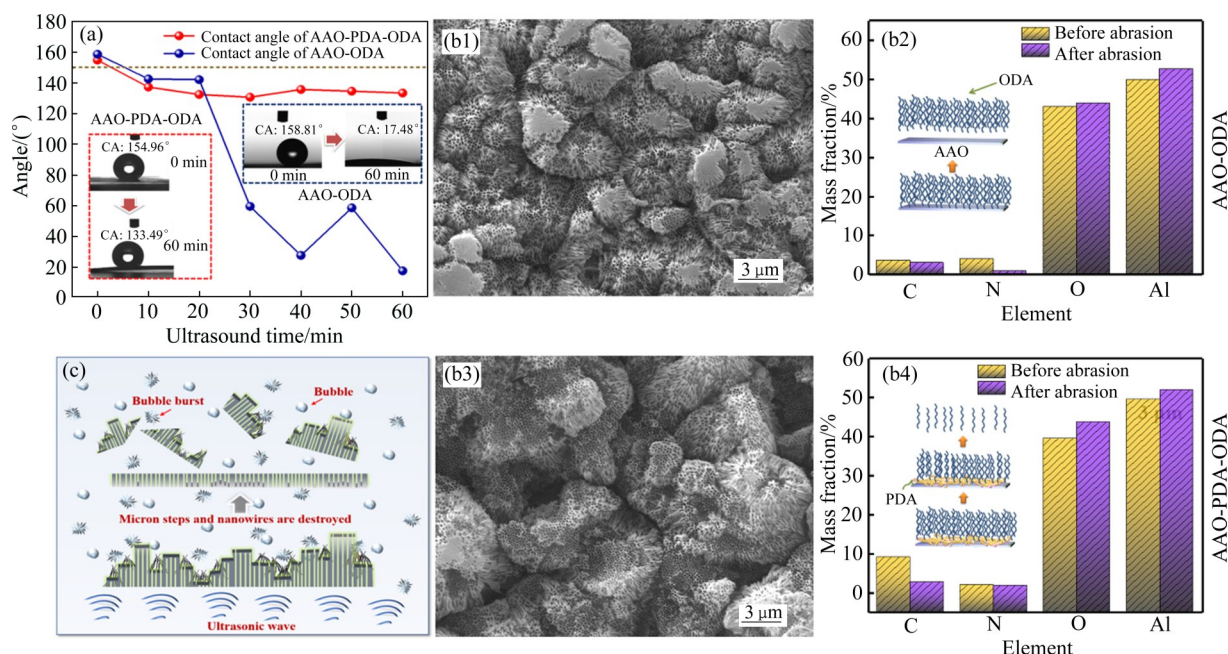


图 6 超声处理测试附着力实验结果

**Fig. 6** Results of adhesion test by ultrasonic treatment: (a) Wettability of super-hydrophobic Al surface after ultrasonic treatment; (b1), (b2) SEM image of AAO-ODA after 60 min of ultrasonic treatment and corresponding EDS results, respectively; (b3), (b4) SEM image of AAO-PDA-ODA after 60 min of ultrasonic treatment and corresponding EDS results, respectively; (c) Schematic diagram of mechanism of super-hydrophobic Al surface under ultrasonic treatment

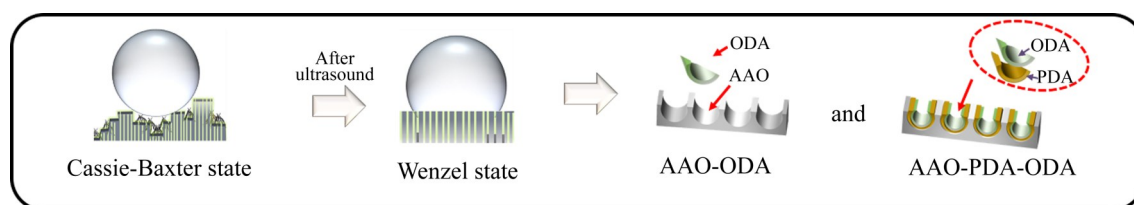


图 7 AAO-ODA 和 AAO-PDA-ODA 的润湿模型及 PDA 增强 ODA 和 AAO 的黏附性机理

**Fig. 7** Wetting model based on AAO-ODA and AAO-PDA-ODA and adhesion mechanism of PDA enhanced ODA and AAO



隙。如图6(c)所示,超声处理60 min后,破坏了表面的微米级阶梯和纳米线结构,只留下纳米孔,并损失了一定的ODA。由式(1)可知,粗糙表面的空气含量大大降低,AAO-ODA表面的空气含量由94.89%变为0,AAO-PDA-ODA由92.9%变为82.37%,即表面状态向Wenzel状态转变。这些纳米孔阵列与孔壁中的ODA共同提供了疏水性。

综上所述,AAO-PDA-ODA具有独特的阶梯状微纳米三级复合结构和过渡层PDA,赋予其较高的机械稳定性。该复合结构具有较高的粗糙度,其顶部的阶梯状微结构可以保护其下方的纳米线和纳米孔结构。另一方面,具有大量活性基团的PDA可以增强AAO与低表面能物质ODA的相互作用,使ODA牢固地锚定在基体上。

### 3 结论

1) 采用快速有效的电喷涂技术形成PDA,作为Al基体与具有强化学键的低表面能物质ODA之间的过渡层,通过FTIR和XPS分析证实了其增强超疏水表面的机械稳定性。

2) 经过一系列的评价,微阶梯-纳米线-纳米孔三元分级结构和具有类似“双面胶”功能的PDA能有效改善超疏水铝表面的力学性能,包括线性耐磨性、耐冲击和附着力,特别是砂纸磨损700 cm后,接触角仍保持在144.29°。而与AAO-ODA相比,磨损400 cm后,就失去了疏水性。

3) 结合SEM和EDS结果,分析了PDA增强铝表面机械稳定性的机理。这种独特的超疏水表面具有优异的机械稳定性,为船舶业、防覆冰、油水分离等领域的应用提供了一种新途径。

### REFERENCES

- [1] LATTHE S S, SUTAR R S, KODAG V S, et al. Self-cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 128: 52–58.
- [2] ZHANG T H, YAN T, ZHAO G Q, et al. Superhydrophobic micro/nanostructured copper mesh with self-cleaning property for effective oil/water separation[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics* 2019, 32(5): 635–642.
- [3] LI N, WU L, YU C, et al. Ballistic jumping drops on superhydrophobic surfaces via electrostatic manipulation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(8): 1703838.
- [4] 晏忠纳, 车彦慧, 冯利邦, 等. 超疏水铝合金表面的防覆冰和防黏附行为[J]. *材料工程*, 2015, 43(9): 25–29.  
YAN Zhong-na, CHE Yan-hui, FENG Li-bang, et al. Anti-icing and anti-adhesion behavior of superhydrophobic aluminum alloy surface[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(9): 25–29.
- [5] SHANG T, LIN Z, QI C, et al. 3D macroscopic architectures from self-assembled mxene hydrogels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1903960.
- [6] 刘爱辉, 徐吉林. AZ31 镁合金表面超疏水涂层的制备及耐腐蚀性[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(11): 2287–2293.  
LIU Ai-hui, XU Ji-lin. Preparation and corrosion resistance of superhydrophobic coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(11): 2287–2293.
- [7] CIASCA G, PAPI M, BUSINARO L, et al. Recent advances in superhydrophobic surfaces and their relevance to biology and medicine[J]. *Bioinspir Biomim*, 2016, 11(1): 011001.
- [8] WANG C X, ZHANG X F. A non-particle and fluorine-free superhydrophobic surface based on one-step electrodeposition of dodecyltrimethoxysilane on mild steel for corrosion protection[J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108284.
- [9] SU X, LI H, LAI X, et al. Vapor-liquid sol-gel approach to fabricating highly durable and robust superhydrophobic polydimethylsiloxane@silica surface on polyester textile for oil-water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(33): 28089–28099.
- [10] GONG D, LONG J, JIANG D, et al. Robust and stable transparent superhydrophobic polydimethylsiloxane films by duplicating via a femtosecond laser-ablated template[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(27): 17511–17518.
- [11] 丁元迪, 周 潼, 王若云, 等. 金属基体上超疏水表面的制备及其机械耐久性的研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 68–86.  
DING Yuan-di, ZHOU Tong, WANG Ruo-yun, et al. Research progress of the preparation and mechanical durability of superhydrophobic surfaces on metal substrates[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(12): 68–86.
- [12] XIU Y, LIU Y, HESS D W, et al. Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(15): 155705.
- [13] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. *Science*, 2015, 347: 1132–1135.
- [14] WANG D, SUN Q, HOKKANEN M J, et al. Design of

- robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55–59.
- [15] LAHIRI S K, ZHANG P, ZHANG C, et al. Robust fluorine-free and self-healing superhydrophobic coatings by  $H_3BO_3$  incorporation with  $SiO_2$ -alkyl-silane@pdms on cotton fabric[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10): 10262–10275.
- [16] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426–430.
- [17] CHANGANI Z, RAZMJOU A, TAHERI-KAFRANI A, et al. Surface modification of polypropylene membrane for the removal of iodine using polydopamine chemistry[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126079.
- [18] LIU Q, HUANG B X, HUANG A S. Polydopamine-based superhydrophobic membranes for biofuel recovery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(38): 11970–11974.
- [19] YOU I, SEO Y C, LEE H. Material-independent fabrication of superhydrophobic surfaces by mussel-inspired polydopamine[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(20): 10330–10333.
- [20] YANG H C, WALDMAN R Z, WU M B, et al. Dopamine: Just the right medicine for membranes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1705327.
- [21] HAN L, LU X, WANG M, et al. A mussel-inspired conductive, self-adhesive, and self-healable tough hydrogel as cell stimulators and implantable bioelectronics[J]. *Small*, 2017, 13(2): 1601916.
- [22] LIU Y, AI K, LU L. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057–5115.
- [23] LI G C, LIU B, BAI L M, et al. Improving the performance of loose nanofiltration membranes by poly-dopamine/zwitterionic polymer coating with hydroxyl radical activation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116412.
- [24] SHENG W B, ZHANG P P, LI W, et al. Mussel-inspired nitrogen-doped porous carbon as anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(3): 1800763.
- [25] HONG S H, HONG S, RYOU M H, et al. Sprayable ultrafast polydopamine surface modifications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(11): 1500857.
- [26] HONG S, NA Y S, CHOI S, et al. Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4711–4717.
- [27] YU J, WEI W, DANNER E, et al. Mussel protein adhesion depends on interprotein thiol-mediated redox modulation[J]. *Nature Chemical Biology*, 2011, 7(9): 588–590.
- [28] HEO J, KANG T, JANG S G, et al. Improved performance of protected catecholic polysiloxanes for bioinspired wet adhesion to surface oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(49): 20139–20145.
- [29] CHEN S, CAO Y, FENG J. Polydopamine as an efficient and robust platform to functionalize carbon fiber for high-performance polymer composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 349–356.
- [30] KULINICH S A, FARHADI S, NOSE K, et al. Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent?[J]. *Langmuir*, 2011, 27(1): 25–29.
- [31] JEONG C, CHOI C H. Single-step direct fabrication of pillar-on-pore hybrid nanostructures in anodizing aluminum for superior superhydrophobic efficiency[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(2): 842–848.
- [32] MILIONIS A, LOTH E, BAYER I S. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 229: 57–79.
- [33] WANG F, PI J, SONG F, et al. A superhydrophobic coating to create multi-functional materials with mechanical/chemical/physical robustness[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122539.
- [34] ZHANG X Y, WANG H Y, ZHANG X G, et al. A multifunctional super-hydrophobic coating based on PDA modified  $MoS_2$  with anti-corrosion and wear resistance[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 568: 239–247.
- [35] BECKFORD S, ZOU M. Wear resistant PTFE thin film enabled by a polydopamine adhesive layer[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292: 350–356.
- [36] BARATI D G, ALIOFKHAZRAEI M, KHORSAND S, et al. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: Review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1): 1763–1802.
- [37] 江 雷, 冯 琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 96–99.
- JIANG Lei, FENG Lin. Bioinspired intelligent nanostructured interfacial materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 96–99.

## Construction of micro-nano hierarchical structured superhydrophobic aluminum surfaces and its mechanical stability

LIU Jing<sup>1</sup>, XING Min<sup>1</sup>, LEI Xi-ping<sup>1,2</sup>, GUAN Xiao-lin<sup>3</sup>, YUAN Hu-die<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Nano Materials and Technology, Xi'an 710055, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** The application of superhydrophobic metallic surface in industry is usually limited due to its poor mechanical stability. Herein, a new method was proposed to improve its mechanical stability evaluated by a series of external force. Al alloy with hierarchical structure was fabricated by chemical etching and anodization method in sequence at initial, which owned step-nanowire-nanopore ternary structure. And then, dopamine and NaIO<sub>4</sub> aqueous were sprayed on the hierarchical Al surface simultaneously by a self-made electric spraying equipment and polydopamine was obtained successfully. After grafting low surface energy substance, octadecylamine, on the above modified Al surface by Schiff base or Michael addition reaction, super-hydrophobic Al was obtained according to FTIR and XPS analysis. In order to investigate its mechanical stability, a series of tests were operated and the results show that the super-hydrophobic Al surface retains excellent super-hydrophobicity even after friction for 700 cm with 360 mesh sandpaper or suffering from 500 g of sandblast impact. The results of ultrasound treatment for 60 min indicate that as-prepared super-hydrophobic Al possessed significantly enhances adhesion performance compared with that without polydopamine. All these results illustrate that the introduction of polydopamine as double-sided adhesive between Al substrate and low surface energy substance can obviously improve the mechanical stability of super-hydrophobic Al surface.

**Key words:** aluminum; superhydrophobic; polydopamine; mechanical stability

**Foundation item:** Project(KF-18-01) supported by the Open Fund of Key Laboratory of Eco-environment-related Polymer Materials, Ministry of Education, China; Project supported by the Team Foundation of "Design and Application of Electrode Materials for Supercapacitor", China

**Received date:** 2021-06-09; **Accepted date:** 2021-12-01

**Corresponding author:** LEI Xi-ping; Tel: +86-18392365551; E-mail: leixiping123456@163.com

(编辑 王 超)