

高强度超疏水表面设计与研究进展

孙俊涛

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2024年1月29日; 录用日期: 2024年3月22日; 发布日期: 2024年3月31日

摘要

荷叶与水的超疏水自然现象引起了人们的关注。由此, 人们想将这种超疏水功能运用到日常生活中的自清洁、防生物污染及防腐蚀等方面。科研工作者对荷叶的表面结构展开了研究, 发现构筑超疏水表面需要粗糙的表面结构与低表面能物质。目前对于超疏水的研究已经日渐成熟, 且已经开发出许多实现超疏水的方法, 比如刻蚀法、模板法、涂覆法等。最简单经济的方式是通过涂层实现超疏水功能。由于超疏水涂层表面是由脆弱的微纳米复合结构组成, 一旦遭到破坏, 极易失去超疏水功能, 所以构筑一种高强度的超疏水表面具有非常重要的意义。本文综合比较了超疏水表面的相关研究, 期望能够在构建高强度的超疏水表面起到一定的启发作用。

关键词

超疏水, 微结构保护, 强附着力, 自修复

Research Progress in Design of High-Strength Superhydrophobic Surface

Juntao Sun

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 29th, 2024; accepted: Mar. 22nd, 2024; published: Mar. 31st, 2024

Abstract

The superhydrophobic natural phenomenon of lotus leaves and water has attracted people's attention. Thus, people want to apply this superhydrophobic function to self-cleaning, biological pollution prevention, corrosion prevention and so on in daily life. Scientists have studied the surface structure of lotus leaves and found that rough surface structure and low surface energy materials are needed to create superhydrophobic surfaces. At present, research on superhydrophobicity is becoming increasingly mature, and many methods have been developed to achieve superhydropho-

文章引用: 孙俊涛. 高强度超疏水表面设计与研究进展[J]. 材料科学, 2024, 14(3): 319-327.

DOI: 10.12677/ms.2024.143038

bicity, such as etching, templating, and coating. The simplest and most economical way to achieve superhydrophobic function is through coatings. However, since the surface of superhydrophobic coatings consists of fragile micro-nano composite structures, they are prone to losing their superhydrophobic function once damaged. Therefore, constructing a high-strength superhydrophobic surface is of great significance. This article comprehensively compares relevant research on superhydrophobic surfaces, hoping to provide some inspiration for the construction of high-strength superhydrophobic surfaces.

Keywords

Superhydrophobic, Microstructure Protection, Strong Adhesion, Self-Repairing

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从荷叶的超疏水现象被人们发现以来,引起了研究人员极大的兴趣。荷叶的自清洁效果应用于生活中的想法正被一步步实现。但是,超疏水表面因具有增加浮力、防腐蚀、收集水、防污等功能,使得制造出坚固耐用的超疏水表面需求更加迫切。由此,人们开发出了各种制备超疏水表面的方法,比如刻蚀法、模板法、电沉积法、涂覆法[1]-[8],期望用于化工、电子信息、船舶等生活方面[9]-[14]。一般来说,材料的表面与水的静态接触角(WCA)大于 150° 而且滚动角(SA)小于 10° 时,被称为超疏水表面。人们对荷叶表面研究发现,其表面是由一层疏水的蜡质物质和许多粗糙的纳米结构组成。随后,江雷院士[15][16]提出,超疏水表面通常是由低表面能物质和微纳米尺度粗糙结构决定的。然而,后者的机械强度总是表现较差[17][18][19][20],微纳米复合结构在遭受到外部机械力的时候极易被破坏,从而导致表面失去超疏水性。这也严重阻碍了超疏水表面的大规模制备和工业应用,因此,如何提高超疏水表面的强度是亟待解决的问题[21][22][23][24][25]。目前,研究人员通过不同的方法均设计具有一定强度的超疏水表面。相比较普通的超疏水表面,以微结构保护、高附着力成膜物、低表面能物质为主的自修复方式实现了一定的强度,且表现出优良的超疏水功能。

2. 构建耐久性超疏水表面的策略

2.1. 双尺寸结构保护

2015年, Lu 等人[26]制备了一种全氟硅烷涂层双尺寸的二氧化钛纳米颗粒的乙醇悬浮液,其中大尺寸的二氧化钛对小尺寸的二氧化钛起到了一定的保护作用。此方法成功制备出一种可以喷涂、浸渍或挤压到硬材料和软材料上的涂料,从而创造一个具有自我清洁的表面,即使在油中依然能够实现超疏水效果。在商用粘合剂表面浸涂后,经手指、擦拭、刀刮,甚至用砂纸磨40次后,超疏水性能仍保持不变。添加大尺寸粒径的纳米粒子和强粘合剂相互搭配使用的方式虽然能够赋予超疏水表面一定的强度,但是这主要来源于类似“双面胶”粘合剂的强粘合作用,而额外使用粘合剂的方式增加了操作难度,过程过于繁琐。

继而, Wang 等人[27]在2020年提出了将超疏水与机械稳定性拆分至两种不同的结构尺度,通过光刻蚀方式在玻璃表面制造出微米级的框架保护结构。如图1所示,该微米结构是一个相互连接的表面框

架,其外貌形似“口袋”,呈倒金字塔形结构。然后,向微米结构里面填充氟化后的疏水纳米粒子,这种表面框架起到了“铠甲”的作用,避免了脆弱的疏水纳米结构被大于框架尺寸的物体去除。Wang 等人提出的制备方法可以应用于多种硬基底——包括硅、陶瓷、金属和透明玻璃等硬质基底后,展现出极高的表面强度。通过光刻蚀的方式,在固体表面制造出的超疏水表面即使在被砂纸和锋利的钢刀片磨损后,表面的超疏水性仍能保持不变。虽然该方法显著加强了超疏水表面的强度,但是在实际生活中仍存在应用困难、操作难度较高的问题,同时对基底也有特定的要求。

2022年,Yang 等人[28]利用电刻蚀法,制备得到具有许多巢状“微容器”的微观结构,然后,通过电沉积法将设计的低表面能物质作为纳米结构,被储存并保护在这些巢状微容器中。通过对表面进行表征和测试,证实了这种超疏水表面独特的结构设计具有超高的水接触角和低附着力。此外,该超疏水表面具有良好的抗机械损伤性、良好的耐腐蚀性、高环境耐久性和自清洗性能。2023年,Su 等人[29]受双尺寸粒径粒子的启发,选择具有优异热稳定性、高硬度、低成本的石英砂颗粒(QS MPs)和环氧(EP)胶黏剂来构建微纳复合结构中的微观结构,充当提供机械耐久性的“护甲”,而改性的超疏水 SiO_2 纳米颗粒(msSiO_2 NPs)被限制在 QS MPs 之间的空腔中,形成超疏水复合材料(EP@QS@msSiO_2)。此外, QS MPs 表面含有大量的羟基基团,可以与 EP 黏合剂中含氧官能团形成氢键,从而形成坚固的“护甲”微结构。得益于强大的“护甲”, EP@QS@msSiO_2 复合材料在不同环境测试(如循环机械磨损、紫外线辐射处理、酸碱处理、NaCl 盐溶液浸泡、温度处理和刀刮)后仍能保持极佳的疏水性。

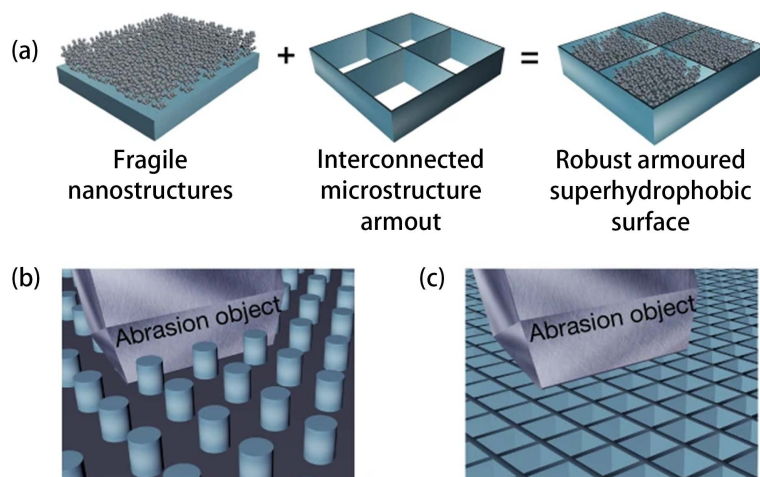


Figure 1. (a) Strategy to enhance the strength of superhydrophobic surfaces by filling hydrophobic nanostructures within protective microstructures; (b) Schematic diagram of a superhydrophobic surface without protective structures when subjected to external damage; (c) Schematic diagram of a superhydrophobic surface with microstructural protection when subjected to external damage [27]

图 1. (a) 保护性微结构内填充疏水纳米结构提高超疏水表面强度策略; (b) 没有保护结构的超疏水表面在受到外部破坏时示意图; (c) 具有微观结构保护的超疏水表面在受到外部破坏时示意图[27]

通过对脆弱的疏水纳米结构保护的策略,明显提高了超疏水表面的机械强度。这种方法的核心在于通过设计特定的结构,为微纳米级别的疏水层提供有效的保护[30] [31] [32]。但目前,大多数的微观结构都是在特定的基底上构筑。在柔性基底上构筑的高强度超疏水具有局限性,该策略不适用于大规模的制备。而现有的大多数“护甲”结构都是依赖于外部添加物来形成的,这意味着它们缺乏内在的支撑,从而在受到外部压力或冲击时容易受到破坏[33] [34]。因此,要实现这一策略的成功应用,关键在于设计出一种既具备优良超疏水性,又具备强大耐久性的“护甲”结构,但是这不可避免地增加了该表面的操作

难度。由于涂层使用的简便, 若将双尺寸结构保护的策略运用到涂层中, 可以有效降低操作难度, 并且还可以突破基底限制, 增加超疏水表面使用性。

2.2. 高附着力成膜物

通过涂层的方法制备超疏水表面是最为简便的方式之一, 且凭借着对基底没有特殊性要求优势, 受到研究人员广泛的关注[35]。以中国科学院江雷院士提出的低表面能物质与微纳米复合结构相结合的“二元协同效应”为指导, 大多数研究工作者采用氟硅烷改性纳米粒子与成膜物结合的方法制得涂层液, 然后通过喷涂、浸涂等工艺构筑粗糙的超疏水表面。但是只添加单一尺寸的纳米粒子构筑的粗糙表面, 其表面往往会因磨损而导致粗糙结构被破坏, 使得表面超疏水性能降低甚至消失。因此, 研究者尝试借助双尺寸的刚性纳米粒子保护策略和增加成膜物与基底附着力, 从而提高超疏水表面的强度[25]。

2012年, Xu等人[36]通过辐射微乳液聚合制备了覆盆子形状的 SiO_2 /聚苯乙烯(SiO_2 /PS)颗粒双尺寸结构(图2): 以甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)功能化 SiO_2 颗粒(176 nm)为原料, 对苯乙烯(St)进行伽马射线诱导微乳液聚合后, 获得了具有亚微米 SiO_2 芯的覆盆子 SiO_2 /PS颗粒(257 nm), 并由纳米PS乳胶颗粒(58 nm)修饰。通过制备微米与纳米双层结构与高粘度的涂层结合得到超疏水膜。当清晰的覆盆子形状的 SiO_2 /PS颗粒沉积在空白玻璃基板上时, 通过扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察到双尺寸粗糙度表面拓扑结构。该薄膜的静态水接触角高达 151° 。同时, 证明双尺寸结构与强粘剂相互搭配的方式可以赋予超疏水涂层优良的机械稳定性。

2015年, Xue等人[37]采用简单的喷涂方法, 将氟硅烷改性硅纳米颗粒引入羟基丙烯酸树脂中, 在室温下与聚异氰酸酯交联, 得到具有良好耐磨性和稳定粘附性的超疏水丙烯酸聚氨酯(SAPU)涂层。通过二氧化硅NPs中硅醇基团与固化剂中异氰酸酯基团的反应, 将疏水二氧化硅NPs稳定地固定在SAPU树脂基体中, 同时在涂层表面构建分层微纳米级粗糙度结构。双重特性保证SAPU涂层具有 $>160^\circ$ 的静态水接触角(CA)和 10° 的滑动角, 经过砂纸的耐磨性实验, 与砂纸磨损后200次后疏水角 $>150^\circ$, 以及其他横切等的相关性能测试后涂层也未发生脱落, 均说明了丙烯酸聚氨酯与基底的强粘合作用赋予了超疏水表面机械稳定性。

2023年, Xu等人[38]在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三嵌段聚合物溶液中加入C9石油树脂, 使SBS主链延长, 并进行交联反应, 形成致密的空间交联结构, 提高了SBS的存储稳定性、粘度和耐老化性。该组合溶液是一种稳定和有效的粘合剂。Xu研究者采用两步喷涂技术, 先将高附着力的成膜物喷涂在基底, 再将疏水二氧化硅纳米颗粒溶液喷覆在成膜物表面, 经过热固化处理之后, 形成耐用的纳米超疏水涂层。由于C9石油树脂与SBS交联反应使其与基底具有很强粘合作用, 从而使得超疏水表面具有良好的机械性能。

基于增加涂层与基底附着力提高了超疏水表面的机械强度, Zhong等人[39]通过简单的实验开发了以环氧树脂为成膜物, 制备了透明和耐用的超疏水双层涂层, 包含疏水二氧化硅颗粒在顶部和底部的环氧树脂强粘层。涂层玻璃在550 nm处的透光率高达90.3%, 接近于裸玻璃的91.8%的透光率。同时, 通过砂纸研磨试验、模拟海水浸没试验和热处理试验, 验证了该涂层的稳定性。同年, Zheng等人[40]通过喷涂和热处理方法, 在不同基底上制备了以改性环氧硅树脂为成膜物, 聚四氟乙烯和石墨烯为疏水粒子的超疏水涂层。借助改性环氧硅树脂强粘合的优势, 与疏水的聚四氟乙烯粉末混合后得到成膜物溶液, 然后通过机械破碎的方式将石墨烯添加至混合溶液中, 目的是获得具有多功能性且坚固的超疏水涂层。试验表明, 当涂层中石墨烯含量为6 mg/mL时, 涂层的水接触角(WCA)和水滑动角(WSA)值分别达到 159.2° 和 4° 。在100次摩擦磨损后, 该表面能够保持超疏水性。通过理论设计增加成膜物与基底的附着力, 在一定程度上赋予超疏水涂层高的机械稳定性。同样, 通过各种性能试验证明, 增加涂层与基底附着力

策略是行之有效的。

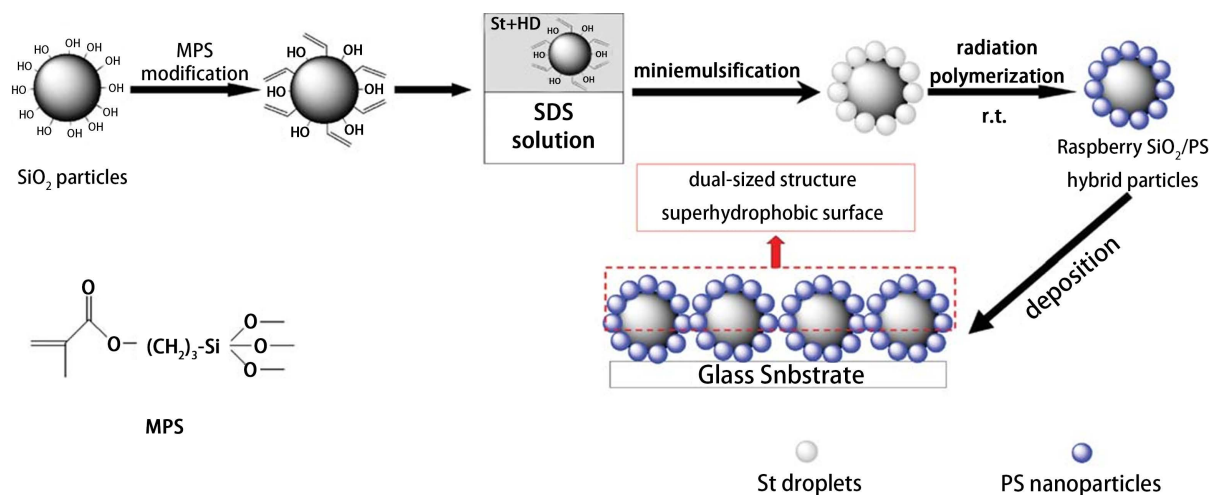


Figure 2. Schematic diagram of preparation of superhydrophobic films composed of SiO_2/PS raspberry-like particles [36]
图 2. 由 SiO_2/PS 覆盆子颗粒组成的超疏水膜的制备示意图[36]

通过设计高附着力涂层的策略以增强超疏水表面强度的研究，可以看出高附着力策略在多个领域均展现出广泛的应用前景。这种策略的独特之处在于，它能显著提高超疏水涂层与基材之间的结合力[41]，从而确保涂层在各种环境下的稳定性和持久性。同时，这种制备方法相对简单，适用于大规模生产，为超疏水表面的广泛应用奠定了基础。然而，胶黏与涂料策略并非完美无缺。目前，大多数有机胶黏剂在高温或强腐蚀等极端环境下表现欠佳，限制了其在这些领域的应用。在无机胶黏剂方面，尽管有一些报道提到了如磷酸铝等材料，但这些材料的种类仍然相对有限。在未来的研究当中，同时开发出耐高温、耐腐蚀种类多的高附着力类型的有机胶黏剂/无机胶黏和涂料材料，也是一项重要的任务，以拓宽超疏水表面的应用领域和提高其实用性。

为了解决上述问题，研究学者致力于将自修复功能与高附着力超疏水涂层相结合[42]，目的是当超疏水涂层失效时，能够在一定条件下自发地修复涂层的超疏水性能，延长超疏水表面的使用寿命。

2.3. 自修复超疏水表面

自修复超疏水表面是涂层表面遭到破坏后，通过特定条件引发，使得涂层内部低表面能物质向涂层外表面迁移或者重新释放出新的微纳米结构方式[43]，从而能够延长超疏水表面寿命的一种策略。

其中，Wu 等人[44]采用一步浸没工艺，分别在铜和铝合金上构建了机械和化学耐用的超疏水表面，也可用于机械应力或化学损伤破坏的表面。通过将破坏的表面浸入或者喷涂再生溶液及风干，基底即很容易地修复，恢复持久的超疏水性。随之，Li 等[45]设计了一种超分子聚合物材料(N-Boroxine-PDMS)和 SiO_2 纳米颗粒交联，成功制备了具有自发自愈能力的无氟、透明和超疏水涂层，其水接触角表现为 160.9° ，滑动角为 1° 。由于 N-Boroxine-PDMS 低聚物容易迁移到受损表面，因此涂层能够重复和自发地愈合。该课题组实验表明，使用设计的超分子聚合物作为涂层材料可以提供一种简单有效的方法，在超疏水涂层中同时集成良好的透明度、稳定性和自发的室温自愈能力。

同样地，Cai 等人[46]将聚硼硅氧烷(PBS)通过真空灌注的方式将其限制在超轻石墨烯网络中，以形成具有自我修复能力的坚固、特殊功能的石墨烯泡沫，该复合材料 CA 值可以达到 168° 。该材料在受到破坏后，在没有外部刺激的情况下被压缩并完全恢复其性能。此外，所制备的复合泡沫保留了原始石墨烯泡沫的孔隙率。Li 等人[47]通过喷涂由环氧树脂(EP)、聚二甲硅氧烷(PDMS)和改性二氧化硅组成的

无氟悬浮液来制备坚固的超疏水涂层。该涂层具有良好的超疏水性，接触角为 159.5° ，滚动角为 3.8° 。EP + PDMS@SiO₂ 涂层暴露于恶劣条件下，包括在沸水中浸泡 2 小时或液氮中浸泡 1 小时和强烈的紫外线辐射 48 小时，以及强烈的化学腐蚀，仍保持超疏水性能。此外，所得到的涂层能够承受各种机械耐久性实验，如胶带经刀刮削、手磨削、100 次砂纸研磨循环，还表现出抗 O₂ 等离子体刻蚀的自愈合能力，在空气和油的条件下具有良好的自洁能力。

Li 等人[48]通过原位重氮自由基聚合制备了一种坚固的自修复超疏水织物。通过使用重氮盐、铜粉和抗坏血酸，在棉织物表面构建微/纳米结构，CF₃Ph-Cu₂O/Cu₇C₁₄(OH)₁₀H₂O@棉织物(CF₃Ph-Cu_xO@CF) 表面经过 20 次洗涤和 1500 次研磨后仍能保持超疏水性，显示出良好的机械耐久性，如图 3 所示。

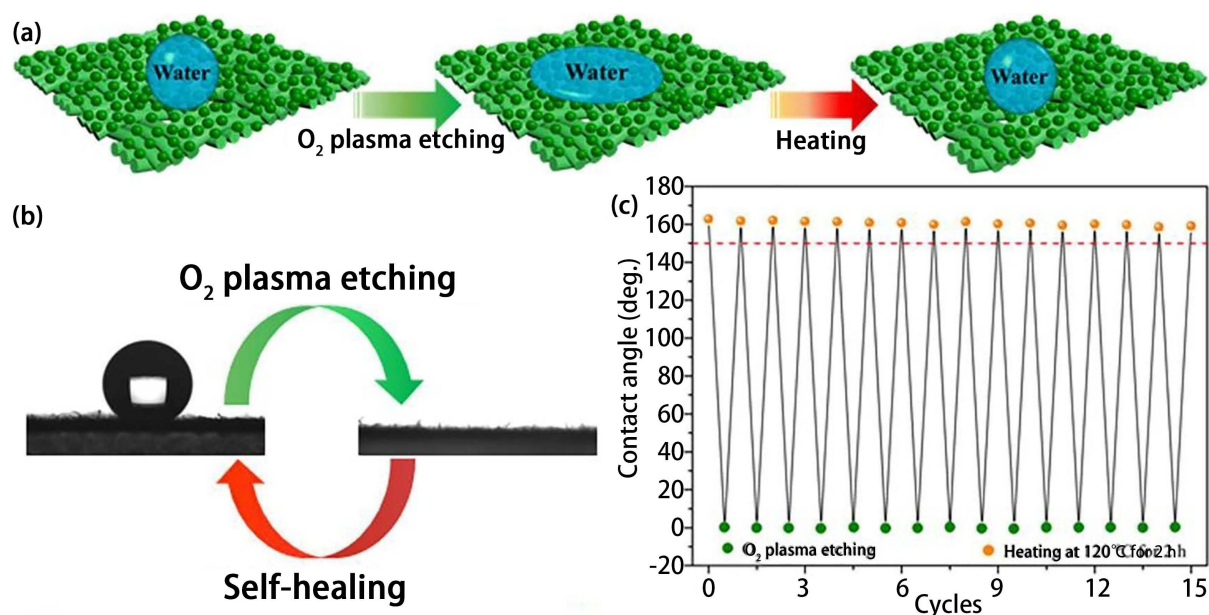


Figure 3. (a) Schematic diagram of the O₂ plasma etching and high-temperature self-healing process on the CF₃Ph-Cu_xO@CF surface and its reparability; (b) Reversible transition between superhydrophobic (left) and superhydrophilic (right) states of the prepared fabric surface during O₂ plasma etching and self-healing process; (c) Change in WCA of the prepared fabric after 15 repeated plasma heat treatments [48]

图 3. (a) CF₃Ph-Cu_xO@CF 表面 O₂ 等离子体蚀刻和高温自愈过程的示意图和可修复性；(b) 在 O₂ 等离子体蚀刻和自愈合过程中，所制备的织物表面的超疏水(左)和超亲水(右)状态之间的可逆转变；(c) 15 次重复等离子体热处理后制备织物的 WCA 变化[48]

与具有单一功能的超疏水涂层相比，自修复超疏水涂层同时具有超疏水性和自修复性，能让其使用寿命得到显著延长，同时也可减少材料维修的人力和物力[49] [50]。这一自我修复的能力主要源于两方面因素[51] [52] [53]：首先，当超疏水表面因各种原因失去其超疏水功能时，通过加热的方式促使了低表面能物质重新向涂层表面迁移。这些低表面能物质在迁移过程中重新覆盖了表面，从而恢复了涂层的超疏水特性。这一过程类似于一种“自我更新”机制，使得表面能够在受损后迅速恢复其原有的功能[12]。其次，通过巧妙的结构设计，超疏水表面能够在磨损后暴露出新的微纳米复合结构。这些新结构的出现，不仅提高了表面的疏水性，还再次赋予了表面的超疏水能力。这种设计方式不仅充分利用了微纳米结构的特性，而且确保了超疏水表面的持久性和稳定性。

总的来说，虽然自修复超疏水涂层的研究已经取得了一定的进展，但是能够进行工业化生产的自修复超疏水材料还不是很多。这主要是因为自修复超疏水材料的制备过程复杂，导致其生产成本较高，不利于工业化生产；自修复超疏水涂层的力学强度和耐久性不够；超疏水涂层的制备原料多为具有低表面

能的含氟类物质，但是氟类物质对环境污染严重，期望未来开发出绿色环保的新型超疏水涂层。

3. 结束语

随着科技的发展，对于超疏水表面研究的深入，发现超疏水表面在实际应用中有一个不可忽视的重要问题：其超疏水性能并不持久。在受到轻微的摩擦、冲击或外部环境的影响下，这些表面很容易被破坏，导致其超疏水特性消失。由此，如何制备持久且具有广泛适用性的超疏水表面显然成为了近几年的研究焦点。研究者们提出了很多增强超疏水表面强度的策略，实现了制备多样化，比如微结构保护、高附着力成膜物以及自修复设计等方法等。在一定程度上，诸多制备策略已然提高了超疏水表面的耐磨性和强度。其中，高附着力涂层的策略因其制备简便、成本低廉的优势，被认为是最有可能应用于实际生活的技术，从而有望在高附着力超疏水涂层的基础上进行自修复功能的设计，达到涂层表面强度和自我修复能力的双重效果。但是，从应用角度成本、环境污染、性能等方面仍然具有一定的挑战性。因此，对高强度超疏水表面进行持续研究，仍具有重要意义和实际价值。

参考文献

- [1] Maghsoudi, K., Vazirinasab, E., Momen, G., *et al.* (2020) Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Polymeric Surfaces by Polymer Molding Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**, 9343-9363. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00508>
- [2] Nayak, B.K., Caffrey, P.O., Speck, C.R., *et al.* (2013) Superhydrophobic Surfaces by Replication of Micro/Nano-Structures Fabricated by Ultrafast-Laser-Microtexturing. *Applied Surface Science*, **266**, 27-32. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.052>
- [3] 马宁, 张鑫宇, 孙岩, 等. 化学刻蚀-阳极氧化复合制备钛合金超疏水表面试验研究[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 197-205+273.
- [4] Phuong, N.T., Tran, H.N., Plamondon, C.O., *et al.* (2019) Recent Progress in the Preparation, Properties and Applications of Superhydrophobic Nano-Based Coatings and Surfaces: A Review. *Progress in Organic Coatings*, **132**, 235-256. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.042>
- [5] Hooda, A., Goyat, M.S., Pandey, J.K., *et al.* (2020) A Review on Fundamentals, Constraints and Fabrication Techniques of Superhydrophobic Coatings. *Progress in Organic Coatings*, **142**, Article ID: 105557. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105557>
- [6] Zhang, P. and Lv, F.Y. (2015) A Review of the Recent Advances in Superhydrophobic Surfaces and the Emerging Energy-Related Applications. *Energy*, **82**, 1068-1087. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.061>
- [7] Mohamed, A.M.A., Abdullah, A.M. and Younan, N.A. (2015) Corrosion Behavior of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Arabian Journal of Chemistry*, **8**, 749-765. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006>
- [8] 赵美蓉, 周惠言, 康文倩, 等. 超疏水表面制备方法的比较[J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 361-379.
- [9] Xue, C.H., Zhang, L., Wei, P.B., *et al.* (2016) Fabrication of Superhydrophobic Cotton Textiles with Flame Retardancy. *Cellulose*, **23**, 1471-1480. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0885-2>
- [10] 尤航, 彭毅, 杨冲, 等. 金属超疏水涂层制备及其耐腐蚀性能研究进展[J/OL]. 中国有色金属学报, 2023: 1-28. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20231211.0922.001.html>, 2024-01-29.
- [11] 王申奥, 何梦倩, 武玉璐, 等. 透明 PDMS 超双疏涂层的制备及性能研究[J]. 内蒙古石油化工, 2023, 49(11): 9-14.
- [12] Sam, E.K., Sam, D.K., Ly, X.M., *et al.* (2019) Recent Development in the Fabrication of Self-Healing Superhydrophobic Surfaces. *Chemical Engineering Journal*, **373**, 531-546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.077>
- [13] Tong, W. and Xiong, D.S. (2019) Bioinspired Superhydrophobic Materials: Progress and Functional Application. *Journal of Inorganic Materials*, **34**, 1133-1144.
- [14] Cong, Q., Qin, X.Z., Chen, T.K., *et al.* (2023) Research Progress of Superhydrophobic Materials in the Field of Anti-/De-Icing and Their Preparation: A Review. *Materials*, **16**, Article 5151. <https://doi.org/10.3390/ma16145151>
- [15] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 现代科学仪器, 2003(3): 6-10.
- [16] Su, B., Tian, Y. and Jiang, L. (2016) Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 1727-1748. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12728>

- [17] Xue, F.X., Shi, X.T., Bai, W.X., *et al.* (2022) Enhanced Durability and Versatile Superhydrophobic Coatings via Facile One-Step Spraying Technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **640**, Article ID: 128411. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128411>
- [18] Li, X.Y., Yang, K.L., Yuan, Z.Q., *et al.* (2023) Recent Advances on the Abrasion Resistance Enhancements and Applications of Superhydrophobic Materials. *The Chemical Record*, **23**, e202200298. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200298>
- [19] Cao, Y., Cheng, H.D., Gu, N., *et al.* (2023) Excellent Mechanical Durability of Superhydrophobic Coating by Electrostatic Spraying. *Materials Chemistry and Physics*, **301**, Article ID: 127658. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127658>
- [20] 何志豪, 张柄桢, 潘维浩, 等. 耐磨防覆冰聚四氟乙烯表面设计与加工[J/OL]. 复合材料学报, 2024: 1-13. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240029.001>, 2024-01-29.
- [21] 徐文婷, 傅平安, 欧军飞. 耐久超疏水表面的研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 23-39.
- [22] Chen, G.H., Xu, Y.J., Zhang, B.Z., *et al.* (2023) Superhydrophobic Coating with Super-High Adhesive Strength to Substrate. *Materials Letters*, **351**, Article ID: 135084. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135084>
- [23] Zhu, K., Li, Z.T., Cheng, F., *et al.* (2021) Preparation of Durable Superhydrophobic Composite Coatings with Photo-thermal Conversion Precisely Targeted Configuration Self-Heal Ability and Great Degradability. *Composites Science and Technology*, **213**, Article ID: 108926. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108926>
- [24] Mao, F.F., Li, C.Q., Mao, T.C., *et al.* (2022) Preparation and Properties of a Strong and Durable Composite Superhydrophobic Coating. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, 1297-1311. <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.174.1297>
- [25] 张跃忠, 李斌, 贾兵兵, 等. 金属基底力学耐久性超疏水涂层的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(10): 3299-3320.
- [26] Lu, Y., Sathasivam, S., Song, J.L., *et al.* (2015) Robust Self-Cleaning Surfaces That Function When Exposed to either Air or Oil. *Science*, **347**, 1132-1135. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0946>
- [27] Wang, D., Sun, Q., Hokkanen, M.J., *et al.* (2020) Design of Robust Superhydrophobic Surfaces. *Nature*, **582**, 55-59. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2331-8>
- [28] Yang, S.J., Luo, S., Yang, L.S., *et al.* (2022) A Durable Superhydrophobic Surface with Protective Nest-Like Micro-Containers. *Materials Today Communications*, **33**, Article ID: 104460. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104460>
- [29] Su, C.Z., Zhou, L., Yuan, C.Y., *et al.* (2023) Robust Superhydrophobic Composite Fabricated by a Dual-Sized Particle Design. *Composites Science and Technology*, **231**, Article ID: 109785. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109785>
- [30] Athauda, T.J., Williams, W., Roberts, K.P., *et al.* (2013) On the Surface Roughness and Hydrophobicity of Dual-Size Double-Layer Silica Nanoparticles. *Journal of Materials Science*, **48**, 6115-6120. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7407-5>
- [31] Zhang, K., Han, Q.Y., Liu, C., *et al.* (2017) Superhydrophobic and Superparamagnetic Composite Coatings: A Comparative Study on Dual-Sized Functional Magnetite Nanoparticles/Silicone Rubber. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **27**, 1816-1825. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0646-1>
- [32] Conradi, M. and Kocijan, A. (2016) Fine-Tuning of Surface Properties of Dual-Size TiO₂ Nanoparticle Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **304**, 486-491. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.059>
- [33] Qu, A.L., Wen, X.F., Pi, P.H., *et al.* (2008) Morphologies and Superhydrophobicity of Hybrid Film Surfaces Based on Silica and Fluoropolymer. *Journal of Materials Science & Technology*, **24**, 693-699.
- [34] 吴银涛, 王波, 王潇. 超疏水表面服役稳定性的研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 95-110.
- [35] 曾盛渠, 董雪芳, 叶真午, 等. 静电喷涂高附着力疏水涂层及其性能[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 203-208.
- [36] Xu, D.Z., Wang, M.Z., Ge, X.W., *et al.* (2012) Fabrication of Raspberry SiO₂ Polystyrene Particles and Superhydrophobic Particulate Film with High Adhesive Force. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 5784-5791. <https://doi.org/10.1039/c2jm15364e>
- [37] Xue, F., Jia, D.M., Li, Y., *et al.* (2015) Facile Preparation of a Mechanically Robust Superhydrophobic Acrylic Polyurethane Coating. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 13856-13863. <https://doi.org/10.1039/C5TA02780B>
- [38] Xu, B., Zhou, Y., Gan, S., *et al.* (2023) A Simple and Convenient Method for Preparing Fluorine-Free Durable Superhydrophobic Coatings Suitable for Multiple Substrates. *Materials*, **16**, Article 1771. <https://doi.org/10.3390/ma16051771>
- [39] Zhong, M.Z., Zhang, Y., Li, X.Q., *et al.* (2018) Facile Fabrication of Durable Superhydrophobic Silica/Epoxy Resin

- Coatings with Compatible Transparency and Stability. *Surface and Coatings Technology*, **347**, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.063>
- [40] Zheng, Z.H., Liao, C.C., Xia, Y.R., *et al.* (2021) Facile Fabrication of Robust, Biomimetic and Superhydrophobic Polymer/Graphene-Based Coatings with Self-Cleaning, Oil-Water Separation, Anti-Icing and Corrosion Resistance Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **627**, Article ID: 127164. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127164>
- [41] Xu, C.L., Luo, Y.T., Zhou, L., *et al.* (2022) Fabrication of Durable Superhydrophobic Stainless Steel Mesh with Nano/Micro Flower-Like Morphologies for Self-Cleaning and Efficient Oil/Water Separation. *Journal of Bionic Engineering*, **19**, 1615-1624. <https://doi.org/10.1007/s42235-022-00231-y>
- [42] 杨宏, 鲍艳. 自修复型超疏水表面的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(8): 8031-8041.
- [43] 耿敏, 董兵海, 王世敏, 等. 自愈性超疏水表面的方法及应用进展[J]. 功能材料, 2018, 49(6): 6049-6056.
- [44] Wu, D.H. and Guo, Z.G. (2018) Robust and Multi-Repaired Superhydrophobic Surfaces via One-Step Method on Copper and Aluminum Alloys. *Materials Letters*, **213**, 290-293. <https://doi.org/10.1007/s42235-022-00231-y>
- [45] Li, X., Li, B., Li, Y., *et al.* (2021) Nonfluorinated, Transparent, and Spontaneous Self-Healing Superhydrophobic Coatings Enabled by Supramolecular Polymers. *Chemical Engineering Journal*, **404**, Article ID: 126504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126504>
- [46] Cai, Y.H., Chen, D.Y., Li, N.J., *et al.* (2019) Self-Healing Graphene-Reinforced Composite for Highly Efficient Oil/Water Separation. *Langmuir*, **35**, 13950-13957. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02315>
- [47] Li, D.W., Wang, H.Y., Liu, Y., *et al.* (2019) Large-Scale Fabrication of Durable and Robust Super-Hydrophobic Spray Coatings with Excellent Repairable and Anti-Corrosion Performance. *Chemical Engineering Journal*, **367**, 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.093>
- [48] Li, W.L., Liu, K.X., Zhang, Y.X., *et al.* (2022) A Facile Strategy to Prepare Robust Self-Healable Superhydrophobic Fabrics with Self-Cleaning, Anti-Icing, UV Resistance, and Antibacterial Properties. *Chemical Engineering Journal*, **446**, Article ID: 137195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137195>
- [49] 王鹏, 梁爽, 王鑫, 等. 自修复超疏水涂料在金属防腐应用中的研究进展[J]. 涂料工业, 2021, 51(7): 83-88.
- [50] 张茗珺, 张琲瑶, 李鑫, 等. 自修复超疏水涂层研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 168-175.
- [51] Zhang, X.G., Yang, J.Y., Zhang, W., *et al.* (2024) Facile Preparation of Durable Superhydrophobic Coating with Microstructure Self-Repairing Function by Spraying Method. *Progress in Organic Coatings*, **187**, Article ID: 108166. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108166>
- [52] Huang, X., Kong, X., Cui, Y.W., *et al.* (2018) Durable Superhydrophobic Materials Enabled by Abrasion-Triggered Roughness Regeneration. *Chemical Engineering Journal*, **336**, 633-639. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.036>
- [53] Yu, M.D., Cui, Z.Y., Ge, F., *et al.* (2019) Fabrication of Durable and Roughness-Regeneration Superhydrophobic Composite Materials by Hot Pressing. *Composites Part B: Engineering*, **179**, Article ID: 107431. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107431>