

文章编号: 1000-7032(2015)11-1330-05

微纳跨尺度结构 ZnO 表面的壁面减阻特性

吴春霞*, 宋 刑, 何自娟, 孙清锋

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 通过化学气相沉积方法获得了具有良好超疏水特性的微纳跨尺度结构 ZnO 表面, 其表面接触角为 150.7° 。扫描电镜 (SEM) 的测试结果表明, 样品结构为 ZnO 微米柱阵列和在上面交织生长的高密度 ZnO 针状纳米线的复合结构。通过流变仪, 采用分步流动模式对样品表面在不同的剪切速率和不同间距的情况下进行测量, 得到了扭矩与剪切速率之间的关系。进一步选择覆盖硅烷的光滑 Si 表面作为对比样品, 选用 40% 的甘油作为试验液体, 当剪切速率接近 20 s^{-1} 时, 测试的表面滑移长度为 $46.8 \mu\text{m}$ 。这表明微纳跨尺度结构的 ZnO 表面可有效增加流体减阻特性, 有利于制备具有减阻效应的微器件。

关键词: 微纳跨尺度结构; ZnO; 壁面减阻; 滑移长度

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153611.1330

Superhydrophobic Drag Reduction Characteristics of The Surface of Micro-nano Hierarchical ZnO Structure

WU Chun-xia*, Song Xing, HE Zi-juan, SUN Qing-feng

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

* Corresponding Author, E-mail: chxwu7771@ujs.edu.cn

Abstract: Micro-nano hierarchical ZnO structures with superhydrophobic surfaces were synthesized by chemical vapor deposition. The contact angle of the water droplet on the sample surface was 150.7° . The sample structure of micro-column array with nanoneedles on top was confirmed by SEM. By using the AR-G2 Rheometer with step-by-step measurement mode, the relationship between torque and shear rate was obtained by varying the shear rates and spacing. Smooth silicon surface with silane on top and 40% glycerol were used as comparison. The slip length of the surface was $46.8 \mu\text{m}$ when the shear rate was 20 s^{-1} . This indicates that the surface of micro-nano hierarchical ZnO structures is beneficial to increasing the drag properties of the liquid.

Key words: micro-nano multi-scale structures; ZnO; drag reduction; slip length

1 引 言

人们在分析连续流体的流动时证明:流体的滑移能够通过变化流体与界面的相互作用而得到。实验中无论是通过流体的速度测量,还是在设定压强差下流体通过管道的流量测量结果都表

明在经过一定处理的表面上,液体和固体间有滑移现象发生。目前占据主导地位的边界气层理论,可以在一定程度上解释滑移现象,并且和实验的结果比较吻合。另外人们也开始通过表面结构的设计得到一系列具有减阻效果的超疏水表面^[1-4],譬如纳米草坪结构表面、圆柱阵列表面和

脊状表面等。K. Watanabe 等^[5]在特定的实验系统下,观察到了表面的减阻效果,并证明表面存在微细的裂纹槽是发生减阻现象的原因,表明开展表面结构的优化工作对研究流体减阻现象具有重要的意义。

在现实中,维持物体的表面性质从来就是一个很大的工程问题。因为表面有可能和环境中的各种物质发生反应后变质,另外样品的剥离和灰尘的附着都会影响到表面的光学效应。对减阻机理的研究,有利于找到合适的表面材料和结构,使携带附着物的液体容易从表面滑落下来。液体在壁面上的减阻效果的研究,目前应用前景最可观的当属微纳系统和生物系统中的应用。在微纳系统中,表面体积比的增大使液体与表面的作用占据了力作用的主导地位。如果表面没有滑移,即使在较大的压力差下,微管道的流量仍然很小,无法使微管道应用于工程上;而对于相互间具有相对运动速度的一对表面而言,由于微纳结构中两表面的间距很小,在没有滑移的情况下,由于剪切应力,表面和液体都很容易被破坏。在生物系统中,很多疾病都是因为传输系统的堵塞而造成的。如果我们能够在表面添加涂层或改变表面的结构而产生滑移,即可增加传输物质的流动速度,在一定程度上减少很多疾病的发生。另一方面,很多人造器官与人体的亲和性有赖于其与人体的其他器官间的物质流动,如果我们使这些器官具有一定的减阻性能将会使人造器官取得更大的成功。

当前,对固体表面减阻情况的研究主要分为两个方面:一是通过对流体在流动中速度分布的测量对减阻现象进行研究^[6-7];二是对减阻效果进行研究,主要是构造管道^[8-11],通过衡量压强和流量之间的关系来得出结论。Choi 和 Kim^[1-2]运用流变仪测量了针形阵列表面的有效滑移长度,开创了流变仪在减阻方面的研究。本文通过流变仪对化学气相沉积(CVD)方法获得的微纳跨尺度结构 ZnO 表面进行实验研究,得出了其表面的流体减阻效果。

2 实 验

2.1 样品制备

样品是通过 VLS 机理在中温管式炉中生长的。高纯(99.99%)锌源置于石英舟中,石英舟置于刚玉管的中间。在距离锌源 0.5 cm 处放一

块 Si(100)衬底。炉子以一定的速率缓慢加热,同时向炉子中注入流量为 150 cm³/min 的高纯氮气。当到达指定温度时,充入流量为 10 cm³/min 的氧气,整个生长过程压力为 133 Pa。从炉子中取出的样品表面呈灰白色,被标记为 S_B。

2.2 表面减阻性能测试

我们对表面在不同的剪切速率和间距下进行测量,得出了扭矩随剪切速率变化的关系。实验中应用的流变仪是 TA 公司的 AR-G2 流变仪,夹具为平板夹具。实验采用分步流动模式,在每个剪切速率下都保持一段时间,最后得到这个剪切速率下的一系列测量值。我们设定的采集数据前的稳定时间为 30 s,采集数据的时间为 30 s,这样得到的结果较为稳定。为了保证实验中不发生二项流,我们把剪切速率限制在 100 s⁻¹以下。实验中用的液体选用相对比较粘稠的甘油(40%);与样品进行比较的是覆盖硅烷的光滑的 Si 表面。

表面的减阻性能通过流体的滑移长度衡量。流体的滑移长度是与表面选取点无关的量,然而,由于超疏水表面与流体接触具有不均匀性,流体滑移长度不能直接通过某一特定位置的滑移长度来表示,只能通过流体在表面上的平均效果来表达,称之为流体有效滑移长度,即流体在表面上的平均滑移速度与流体的平均剪切速率之比:

$$b_{\text{eff}} = \frac{\bar{v}_s}{dv/dz}, \quad (1)$$

式中: b_{eff} 为流体在超疏水表面上的有效滑移长度,为简化仍以 b 表示; \bar{v}_s 为流体在表面上的平均滑移速度, dv/dz 为流体平均承受的剪切速率。根据实验仪器给出的理论,其剪切速率定义为:

$$\dot{\gamma} = \frac{R}{D}\omega, \quad (2)$$

其中, R 为夹具半径, D 为夹具与超疏水表面间的间距, ω 为夹具旋转速率。而剪切应力定义为:

$$\tau = \frac{2}{\pi R^3}M, \quad (3)$$

其中 M 为施加在夹具上的扭矩。从式(3)可见,在夹具选定的情况下,剪切应力只与扭矩有关系,所以扭矩 M 很容易用剪切应力表示出来。而剪切应力和剪切速率间又是线性的关系:

$$\tau = \mu\dot{\gamma}, \quad (4)$$

所以,如果不存在滑移,则扭矩与转速之间的关系应该是:

$$M = \frac{\pi R^3}{2} \mu \frac{R}{D} \omega, \quad (5)$$

若考虑滑移引起的减阻效果,则式(5)不能成立。假设在夹具转速为 ω 的情况下,等效的滑移速度为 ω' ,则可以用 $\omega - \omega'$ 代替式(5)中的 ω ,即可得到存在滑移时的扭矩计算式:

$$M = \frac{\pi R^3}{2} \mu \frac{R}{D} (\omega - \omega'), \quad (6)$$

如果等效滑移速度能够用 Navier 公式表示^[12],即 $\omega' = b \frac{\omega - \omega'}{D}$,则式(6)变为:

$$M = \frac{\pi R^3}{2} \mu \frac{R}{D} \frac{D}{D + b} \omega = \frac{\pi R^3}{2} \mu \frac{D}{D + b} \left(\frac{R}{D} \omega \right), \quad (7)$$

从式(7)可以看出,若 $b = 0$,由于剪切速率可用式(5)表示,则同一剪切速率下, M 都不随 D 的变化而变化;从式(7)中,通过 M 随 $\frac{R}{D} \omega$ 的变化曲线,我们可以得出不同剪切速率下等效滑移长度的变化规律以及间隙 D 的改变对曲线的影响。

标准测试时,流体边界形状为鼓状,若其中之一表面上流体存在滑移,由式(7)可得到滑移公式:

$$b = \pi R^3 \mu D / (2M) (\omega R / D) - D, \quad (8)$$

其中, R 是液体与样品的接触范围, D 是两种薄膜的距离, ω 是旋转的速度, M 是扭矩, μ 是与液体有关的参数。

在本实验过程中,由于测试表面具有超疏水表面,而夹具为疏水表面,在界面张力的作用下,两表面构成的间隙内部的流体填充形状,如图 1 所示。此时,流体在竖直方向上的分布空间不均匀,使得流体所受的剪切不均匀,因此不能直接用公式(8)来计算滑移长度。我们引入一个有效测量半径 R' 去代替公式(8)中的 R ,而流体的粘度可

以通过流变仪测试平台进行测量。在这种情况下,我们用 M' 去代替公式(8)中的 M ,这样滑移长度可以表示为:

$$b = (R'/R)^4 (M/M') D - D. \quad (9)$$

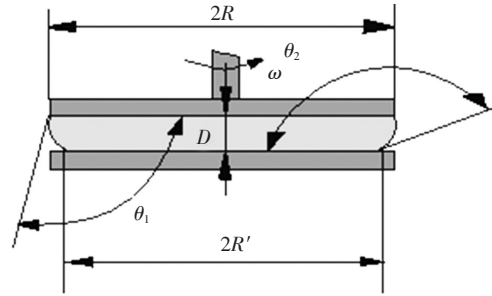


图 1 夹具与超疏水表面构成的间隙内部的流体填充形状示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the fluid between the fixture and superhydrophobic surface

3 结果与讨论

从样品 S_B 的 SEM 照片(图 2(a))可以看到:样品表面为与衬底表面垂直的 ZnO 微米柱阵列和交织覆盖生长在其顶部的高密度 ZnO 针状纳米线的复合结构。能谱图分析显示,无论是微米柱还是纳米线结构,都是由氧和锌两种元素构成的。

图 2(a)的右上角插图作为样品 S_B 表面与水滴接触的照片,其表面接触角为 150.7° 。在液滴与物体表面接触时:若液滴填充于粗糙表面上的凹坑,即形成“润湿表面”时称为润湿接触,即 Wenzel 模式;若液滴不填充于粗糙表面上的凹坑而位于粗糙突起的顶部,即形成“复合表面”时称为复合接触,即 Cassie 模式。对于 Cassie 模式,微细结构化了的表面的结构尺度小于液滴的尺寸,表面

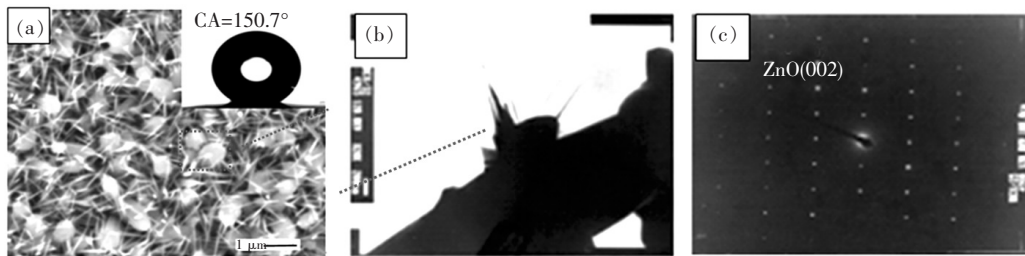


图 2 (a) 样品 S_B 的 SEM 照片,右上角插图为样品与水滴接触的照片; (b) 样品表面一个典型结构的 TEM 照片; (c) 单根纳米线的选区电子衍射图样(SAED)。

Fig. 2 (a) SEM image of sample S_B , inset is the image of the sample S_B contact with droplet. (b) TEM image of one ZnO microrod/nanowire structure. (c) Selected area electron diffraction (SAED) of one nanowire.

上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 在液滴下将有截留的空气存在, 所以表观上的固-液接触面实际上由固-液接触面和气-液接触面共同组成。于是随表面粗糙度的增加, 接触角会增大。由于我们的样品表面为无序的针状纳米线交织覆盖与底部的微米柱构成的微纳跨尺度结构, 其表面存储空气的能力较强, 也就是说, 水滴只存在于纳米线的上端部分, 样品并没有被浸润, 因此样品表面具有超疏水特性。

为了进一步了解样品表面的微观结构特性, 在图 2(b) 中给出了样品 S_B 表面一个典型结构的 TEM 图片, 可以清楚地观察到针状的 ZnO 纳米线直接在 ZnO 微米柱的顶端生长, 因此样品表面的针状纳米线与样品的结合力很强。图 2(c) 为单个针状纳米线的选择区域电子衍射图样 (SAED), 其规则排列的衍射点间距结果表明单个纳米线是沿 c 轴取向生长的单晶结构。

对所制备的表面采用 AR-G2 流变仪对表面滑移长度进行测量。采用经过硅烷化的光滑 Si 表面作为参考表面, 硅烷化的目的是降低测试表面的表面能, 使流体在间隙内的铺展呈现出标准的状态。图 3 列出了样品 S_B 和硅烷化的光滑 Si 表面扭矩的对照关系。可以看到, 在同样的剪切速率下, 测试样品表面时施加在夹具的扭矩小于对光滑 Si 表面测试得到的扭矩。这种差距大部分是由流体在超疏水表面上的小接触面积导致的, 流体与超疏水表面接触面积减小, 受到的剪切面积比标准情况小, 使得同样的剪切下所需的总扭矩变小。为计算流体滑移长度, 需要去除流体与超疏水表面接触面积减小所带来的影响。

图 4 分别显示了样品 S_{B-1} 和 S_{B-2} 、硅烷化的光滑 Si-1 和 Si-2 的扭矩比率。可以看到, S_{B-1}/S_{B-2} 、

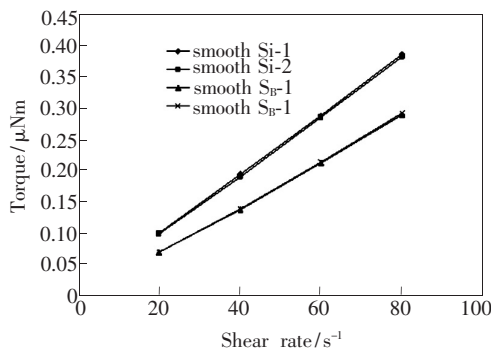


图 3 样品 S_B 和硅烷化的光滑 Si 表面扭矩的对照关系
Fig. 3 Surface torque of sample S_B and silanated smooth Si

Si-1/Si-2 的扭矩比值接近于 1。这表明实验系统具有很好的稳定性。Si-1/ S_{B-1} 的扭矩比值等于式(9)中的 M' 与 M 的比值。

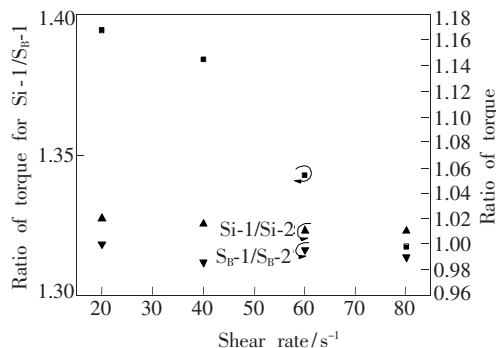


图 4 样品 S_{B-1} 和 S_{B-2} 、硅烷化的光滑 Si-1 和 Si-2 的扭矩比率。
Fig. 4 Torque ratio of sample S_{B-1} , S_{B-2} , Si-1, and Si-2.

为计算式(9)中的有效接触半径, 需要考虑超疏水样品和夹具构成的间隙内的液体形状对扭矩的影响。值得注意的是, 在测试过程中, 测试流体在超疏水表面上发生了超疏水状态转换, 从原来的 Cassie 接触状态转换到 Wenzel 接触状态, 这种转换没有影响到测试过程中流体铺展的形状, 但影响了流体在表面的滑移长度, 即流体的滑移长度最终变为 0。根据这个特点, 我们根据 Wenzel 接触状态下测量得到的扭矩值和光滑 Si 表面上测量得到的扭矩值代入到公式(9)中可求出有效接触半径 R' 。

采用 Wenzel 接触状态下测量得到的参数计算出有效接触半径, 并将其代入到公式(9)中, 即可求出 40% 的甘油在所制备的氧化锌超疏水表面上的滑移长度, 如图 5 所示。在剪切速率接近 $20 s^{-1}$ 时, 滑移长度为 $46.8 \mu m$ 。微纳跨尺度结构

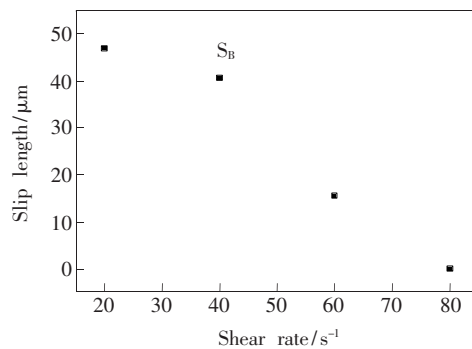


图 5 不同的剪切速率下, 40% 的甘油在 S_B 表面上的滑移长度。
Fig. 5 Slip length of glycerin (40%) in the surface of sample S_B with different shear speed

与单一的微米和纳米结构相比,能够有效提升流体的滑移长度^[12-15],提升表面的减阻效果。滑移长度的计算对微流体器件的设计具有现实的科学意义。随着剪切速率的增加,滑移长度下降。我们认为这是由旋转速率导致压力增加和液体的不稳定性造成的,当液体内部和外部的压力具有巨大差异时,接触范围会改变,滑移长度随之减少。

4 结 论

利用 CVD 方法获得了具有超疏水性的微纳

跨尺度结构 ZnO 表面,并利用流变仪采用分步流动模式研究了样品的滑移减阻特性。以覆盖硅烷的光滑 Si 表面为对比样品,选用 40% 的甘油为试验液体,对样品表面在不同的剪切速率和间距下进行测量,得出了扭矩随剪切速率变化的关系。在剪切速率接近 20 s^{-1} 时,获得滑移长度为 $46.8 \mu\text{m}$ 。壁面减阻特性的研究对微纳器件,特别是微流体器件的设计具有现实的科学意义。

参 考 文 献:

- [1] Choi C H, Kim C J. Measurement of liquid slip on nanoturf surfaces [C] // Integrated Nanosystems Design, Synthesis & Applications, Berkeley: ASME, 2005:59-60.
- [2] Choi C H, Kim C J. Large slip of aqueous liquid flow over a nanoengineered superhydrophobic surface [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96(6):066001-1-5.
- [3] Ou J, Rothstein J P. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces [J]. *Phys. Fluids*, 2005, 17(10):103606-1-6.
- [4] Ou J, Perot B, Rothstein J P. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces [J]. *Phys. Fluids*, 2004, 16:4635-4639.
- [5] Watanabe K, Yanuar, Udagawa H. Drag reduction of newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellent wall [J]. *J. Fluid Mech.*, 1999, 381:225-229.
- [6] Pit R, Hervet H, Léger L. Direct experimental evidence of slip in hexadecane: Solid interfaces [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85:980-985.
- [7] Huang P, Guasto J, Breuer K. Direct measurement of slip velocities using three-dimensional total internal reflection velocimetry [J]. *J. Fluid Mech.*, 2006, 566:465-475.
- [8] Min T, Kim J. Effects of hydrophobic surface on skin-friction drag [J]. *Phys. Fluids*, 2005, 16:L55-L59.
- [9] Kang S, Choi H. Active wall motions for skin-friction drag reduction [J]. *Phys. Fluids*, 2000, 12:3301-3305.
- [10] Choi C H, Westin K J A, Breuer K S. Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels [J]. *Phys. Fluids*, 2003, 15:2897-2902.
- [11] Sirovich L, Karlsson S. Turbulent drag reduction by passive mechanisms [J]. *Nature*, 1997, 388:753-757
- [12] Choi C H, Ulmanella U, Kim J W, et al. Effective slip and friction reduction in nanograted superhydrophobic microchannels [J]. *Phys. Fluids*, 2006, 18(8):087105-1-5.
- [13] Joseph P, Cottin-Bizonne C, Benoit J M, et al. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(15):156104-1-6.
- [14] Srinivasan S, Choi W, Park K C, et al. Drag reduction for viscous laminar flow on spray-coated non-wetting surfaces [J]. *Soft Matter*, 2013, 9:5691-5696.
- [15] Lee C, Kim C J. Influence of surface hierarchy of superhydrophobic surfaces on liquid slip [J]. *Langmuir*, 2011, 27:4243-4249.



吴春霞(1977 -),女,吉林白城人,博士,副教授,2006 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事宽带隙半导体材料及相关器件的制备及物性的研究。
E-mail: chxwu7771@ujls.edu.cn