

荷叶效应的研究

刘双平, 俞 熹

(复旦大学 物理系, 上海 200433)

摘要: 荷叶效应源于物体表面微米-纳米结构带来的超疏水性. 本文通过较为简便的实验装置, 研究了超疏水表面的水滴形态; 在 MATLAB 环境下, 利用图形工具箱 (IPT) 对数字图像进行处理; 结合 Runge-Kutta 算法和 Newton-Raphson 迭代法, 通过拟合 Young-Laplace 方程实现了对接触角较高精度的测量; 并在此基础上, 定性研究了 Wenzel 态和 Cassie 态下水滴润湿性质的不同以及超疏水表面对于不同粒度的沙粒的自清洁能力, 对认识荷叶效应这一自然界中的常见现象提供了简便而直观的方法.

关键词: 荷叶效应; 超疏水; 自清洁; 接触角; Young-Laplace 公式; 数字图像处理

中图分类号: O 414.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0712(2011)09-0050-05

荷花 (*Nelumbo Nucifera*) “出淤泥而不染”(《爱莲说》, 周敦颐), 这一现象源于荷叶所具有的独特的“荷叶效应”: 水滴能在荷叶表面自由地滚落, 同时带走其表面的灰尘和杂质. 荷叶的这种自清洁效应与荷叶表面的超疏水性有着密切联系; W. Barthlott 等通过对荷叶表面结构的观察和分析^[1], 揭示了荷叶表面的微米和纳米级的结构是导致超疏水性以及自清洁效应的关键(见图 1). 这一发现对于仿生学有着重要的意义: 通过模仿荷叶的表面结构, 人们可以制备出人造超疏水表面^[2-4], 并由此衍生出大量的实际应用^[5, 6], 如建筑表面的防水防尘, 衣物的防污等.

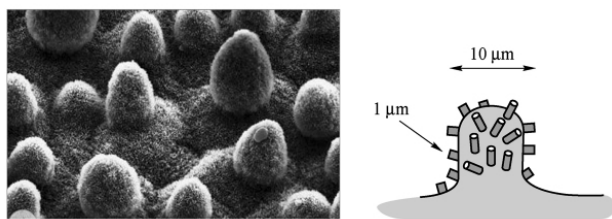


图 1 荷叶表面电镜照片及结构示意图^[1]

因此, 研究荷叶效应的特性对于认识物体表面的润湿性及其在实际中的一些应用很有帮助. 目前市场上用来研究表面润湿性的仪器价格较为昂贵, 且使用方法比较复杂, 这就为初步研究荷叶效应的

相关特性以及相关演示实验的设计设置了很高的门槛. 本文通过组合一些常见的简便仪器, 观察到微小液滴在超疏水表面的形态, 并结合 MATLAB 的数字图像处理技术较为精确地测量出了相应的接触角; 同时对该超疏水表面对于不同粒度灰尘的自清洁能力进行了定性的研究. 该实验装置和流程简单易行, 同时结合了定量和定性研究两种实验方法, 对学生进行荷叶效应的初步探究以及相关教学演示实验提供了很好的解决方案.

2 荷叶效应的物理基础

2.1 接触角与液滴形状的描述

接触角是指水滴在与固体接触时, 接触处的切线与固体表面所成的角, 如图 2(a) 所示. 当这个接触角不小于 150° 时, 该固体表面可以认为是超疏水表面^[7], 见图 2(b).

固体表面的液滴形状可以用 Young-Laplace 公式描述:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

式(1)中 Δp 是液滴表面的压强, γ 为水的表面张力, R_1 和 R_2 为液滴某一点的两个主曲率半径. 对于轴对称液滴, 只需取出液滴沿固体平面垂直轴的一个截面进行研究. 重力场中的液滴表面某一点的压强差

收稿日期: 2010-08-08; 修回日期: 2011-03-11

基金项目: 国家基础科学人才培养基金 (J0730310) 资助

作者简介: 刘双平 (1988—) 男, 湖南长沙人, 复旦大学物理系 2006 级本科生.

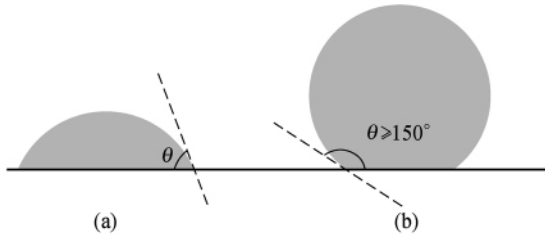


图 2 接触角示意图

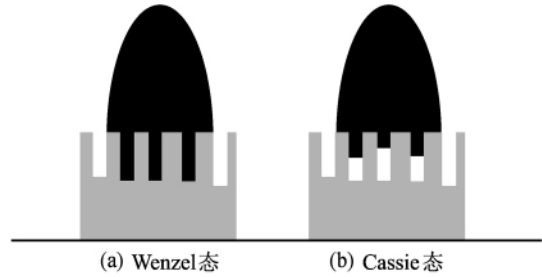


图 4

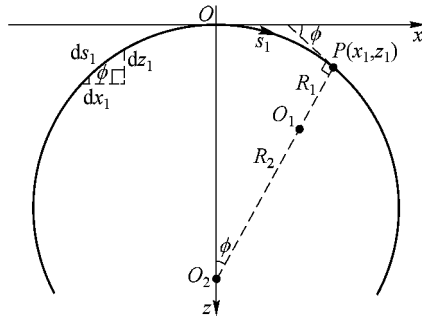


图 3 轴对称液滴几何分析

由两部分组成: 一部分是高为 z_1 处 (P 点) 液体的压强 $\Delta p_z = (\Delta\rho)gz_1$, $\Delta\rho$ 为液面两相的密度差; 另一部分是液滴顶部(图 2 中 O 点) 的压强 Δp_0 . 由轴对称条件可知, $R_1 = R_2 = R_0$, 因此 $\Delta p_0 = 2\gamma/R_0$. 因此, 由压强平衡 $\Delta p = \Delta p_z + \Delta p_0$ 以及几何关系 $R_2 \sin \phi = x_1$ 可以整理得到^[8]:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{x_1} \right) = \frac{2\gamma}{R_0} + (\Delta\rho)gz_1 \quad (2)$$

其中 x_1, z_1 为图 3 中的相应坐标 g 为重力加速度 ϕ 为过曲线上某一点的切线的斜率值. 式 (2) 是对液滴形状进行拟合的理论基础.

2.2 液滴形成的状态:Wenzel 态和 Cassie 态

为了描述粗糙表面上液滴的接触角, R. Wenzel^[9] 和 A. Cassie^[10] 分别提出了两种液滴和表面接触的模型. R. Wenzel 认为液滴将粗糙固体表面所有凹凸处均填满, 如图 4 (a) 所示; 而 A. Cassie 认为在液滴与表面接触处形成三相接触, 在固体表面的凹陷处填充有少量空气, 见图 4 (b).

事实上, H. Kusumaatmaja 等通过在超疏水表面研究液滴的蒸发凝结过程得出结论^[11]: Wenzel 态和 Cassie 态实际上是液滴在不同初始条件下所达到的不同亚稳态; 从一种态变化至另一种态需要越过很大的势垒, 液滴在该过程中会自发碎裂, 因此, 改变液滴的形成方式, 可以改变其在粗糙固体表面的状态, 从而改变固体对于液滴的润湿性能.

2.3 自清洁效应

自清洁效应实际上是超疏水表面的动态润湿行为. 当水滴在超疏水表面运动时, 其一定处于 Cassie 态(在 Cassie 态下, 水滴与固体表面接触的表现面积中有很一部分实际上是与空气直接接触, 因而当水滴发生运动时, 摩擦阻力相对较小). 此外, 水滴的表面张力使得其形状接近于球体, 因此水滴在超疏水表面上的运动类似于球体的滚动. 当水滴遇到尺寸相对其自身直径较小的杂质时, 其对于杂质的粘附作用(表面张力) 远大于固体表面对该杂质的粘附作用, 于是可以将杂质吸附于液体表面并逐渐将其包裹在液滴内部, 使之随液滴的运动一起运动(见图 5), 从而实现了杂质的清除即自清洁效应.

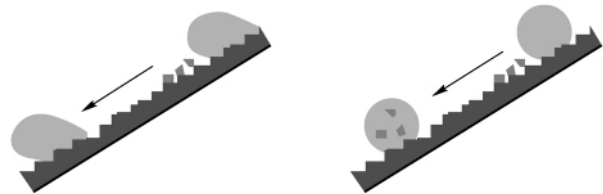


图 5 自清洁效应示意图

3 实验器材和装置

3.1 测量超疏水表面的接触角

实验装置简图如图 6 所示.

实验中采用超疏水涂料制备超疏水平面, 其标称接触角为 160° , 主要用于木材、石料表面; 取边长约 10 cm 的正方形三合板一块, 将超疏水涂料用羊毛刷均匀涂敷在其表面上, 放在阴凉通风处晾干 24 小时后, 实验所用的超疏水平面即制作成功, 其 SEM 下成像如图 7 所示.

成像 CCD 采用的是 Canon IXUS - 75 相机; 透镜组的放大率约 10 倍. LED 光源的作用是产生强光

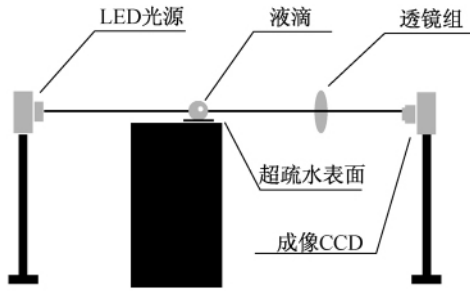


图6 接触角测量装置示意图

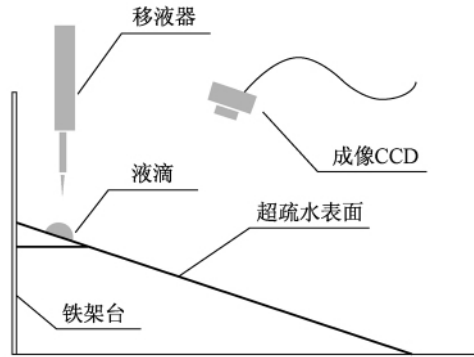


图9 自清洁效应研究装置示意图

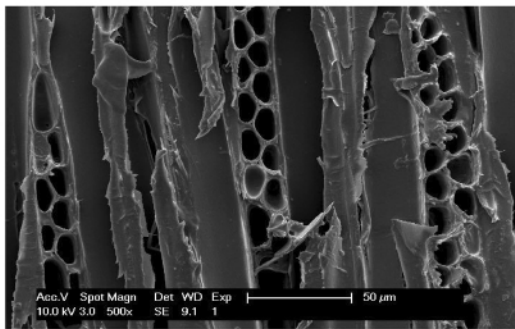


图7 超疏水表面的 SEM 成像图

将水滴的周围照亮,大幅提高数字图像中水滴本身与周围环境的对比度(如图8所示).水滴是通过量程为 $0.5 \sim 10 \mu\text{L}$ 的移液枪滴下.

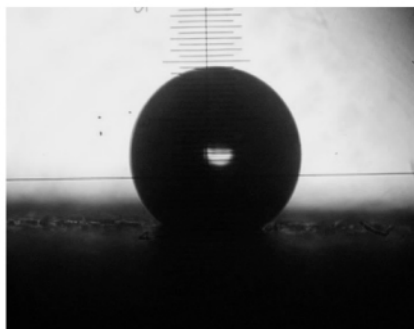


图8 背光时拍摄的液滴图像($2.0 \mu\text{L}$)

进行实验的时候要先将成像 CCD、透镜组、液滴以及 LED 光源均调至水平共线,从而保证成像的清晰以及调节的方便.

3.2 定性研究自清洁效应

实验中采用的装置简图如图9所示:将超疏水平板斜搁置在如图所示的铁架台上,这样既可以较为容易地调整和测量平板倾斜的角度,亦可以保证实验装置的稳定.实验所用水滴采用量程为 $100 \sim 1000 \mu\text{L}$ 的移液枪滴下,使得液滴既能顺利滚落,又

不会碎裂;取普通黄沙若干,并使用目数为 $10 \sim 80$ (相应粒度为 $0.2 \sim 2 \text{ mm}$) 的筛子筛出 10 种不同大小的沙粒作为杂质进行实验.

4 实验结果

4.1 接触角的测量

实验得到的液滴图像如图8所示.实验采用 MATLAB 对图像进行提取分析,并进行相应的拟合计算.整体流程如图10(a)所示.

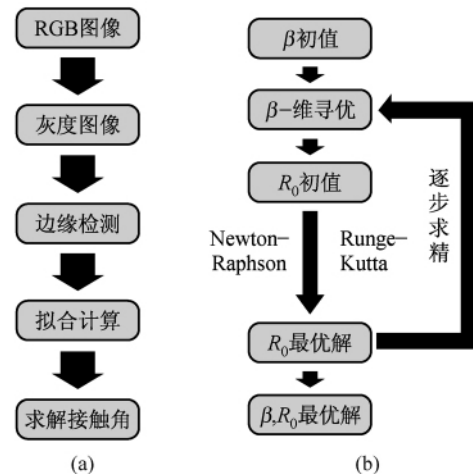


图10 求解接触角实验流程

读入图像后,首先利用 IPT 工具箱中的 edge 函数和相关滤波工具将边缘提取出来,再手工去除几个明显因曝光原因造成的错误数据点,从而获得完整的液滴边界.

为了拟合得到的液滴轮廓,可以将式(2)中的 x_1, z_1, ϕ 写为弧长 s_1 的函数,并将 x_1, z_1 和 s_1 对 R_0 进行如下约化:

$$x = \frac{x_1}{R_0}, \quad z = \frac{z_1}{R_0}, \quad s = \frac{s_1}{R_0} \quad (3)$$

根据图 2 中所示的 dx_1 、 dz_1 、 ds_1 三者之间的关系,可结合式(3)将式(2)写成微分方程组:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{ds} &= \cos \phi \\ \frac{dz}{ds} &= \sin \phi \\ \frac{d\phi}{ds} &= 2 + \beta z - \frac{\sin \phi}{x} \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\beta = (\Delta\rho) gR_0^2/\gamma$, 为液滴轮廓的形状参数. 对于给定的 β 值, 式(4)可以采用 Runge - Kutta 法求解.

拟合的目标函数是所有的实验数据点到上述计算曲线的最短距离的平方和:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [(R_0 x_i - X_i)^2 + (R_0 z_i - Z_i)^2] \quad (5)$$

因此,整个拟合问题转化为一个对 β 和 R_0 的双参数寻优问题. 文献[8]提供了一种很好的寻优思路,其流程图如图 10(b)所示. 首先对 β 进行一维寻优,再针对每一个 β 值,采用 Newton - Raphson 迭代法对 R_0 求得最优解;之后再对 β 逐步求精. 这样,给定 β 的精度以及两个参数的初值后,就可以自动对 β 和 R_0 求得最优值.

对于一个体积为 2 μL 的水滴的左右两边轮廓,进行如图 11 所示的拟合,计算所得的两边接触角的拟合数值为:

$$\begin{cases} \phi_R = 153.75273^\circ \\ \phi_L = 153.75258^\circ \end{cases}$$

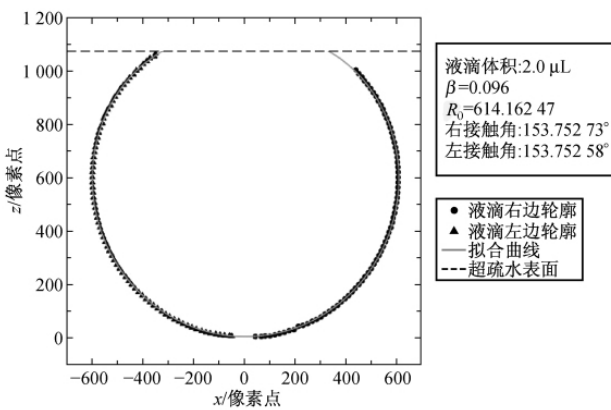


图 11 水滴轮廓拟合结果
(因计算机处理问题,图像上下反转)

右接触角和左接触角的拟合值相差非常小,结合其他测量值的误差范围 ($<0.1^\circ$),估算该表面对水的接触角约为 $\phi = 153.8^\circ$. 另外,从图 11 中可以很明显地看出拟合曲线和实验数据点几乎完全重合,这也定性地证明拟合精度是很高的.

对于体积为 1.5 ~ 7.0 μL 的水滴测出的接触角如图 12 所示. 可以看出接触角在水滴体积为 3.5 ~ 6.5 μL 的范围内的值较为稳定;而在其他范围内起伏很大. 这可能是由于不同大小的水滴在经历不同的滴落方式后更倾向于不同的亚稳态,从而造成接触角大小的起伏.

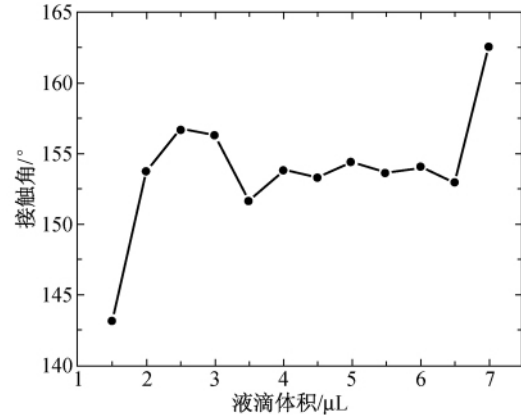


图 12 不同大小液滴的接触角与其体积的关系

4.2 自清洁效应的定性研究

1) 液滴所处的亚稳态

实验中发现,水滴的滴落方式对于水滴在超疏水表面的运动会产生决定性的作用. 当采用先放平表面,滴落水滴后再抬起倾斜的方式时,倾斜角约 30° 水滴才能滚落; 而若采取先保持表面倾斜,再滴落水滴的方法,当倾斜角约为 5° 时,水滴一旦滴落即开始滚落.

上述实验过程中,移液管相当接近物体表面 ($<0.1 \text{ mm}$),且水滴相当微小 ($100 \mu\text{L}$),因此其初始的动能不应是造成明显差别的原因,故上述倾角的明显差别应该来源于两种滴落方式造成了水滴倾向于不同的亚稳态: 先滴后斜的方式更倾向于 Wenzel 态,水滴好像“粘”在了表面上; 而先斜后滴的方式更倾向于 Cassie 态. 一般来说,自然界的荷叶很难见到绝对的水平面,当有水滴滴落时,它们都相当于先斜后滴的滴落方式,因此荷叶效应中的自清洁效应是 Cassie 态的独有特性.

2) 水滴在超疏水表面的自清洁能力

水滴在超疏水表面的运动是非常迅速的,因此,普通摄像机(约 30 帧/s)难以捕捉到水滴的行为. 但通过对实验前后的沙粒数量的统计可以大致了解水滴对于不同粒度沙粒的清洁能力.

对于布满粒度约为 0.2 mm 的沙粒的一块区域, 在水滴经过的路径方向上长约 1.5 cm. 图 13 显示了水滴经过后沙粒的分布情况. 可以看出, 水滴经过的路径上, 所有的沙粒均被清除, 而其他部分的沙粒几乎没有移动. 当有数量较多的水滴经过时, 这些沙粒就可被全部清除.

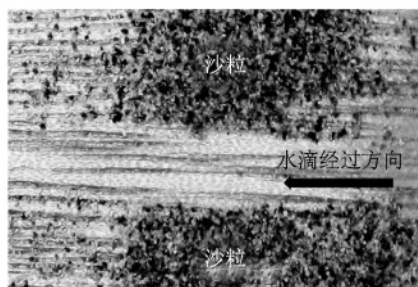


图 13 水滴经过后沙粒分布情况

另一方面, 水滴的自清洁能力也是有限的, 如果在较长距离(约 10 cm)上放置上述沙粒, 那么大小约为 60 μL 水滴滚落时, 将会在 8 cm 处停下来, 而且水滴内部包裹着大量的沙粒. 值得注意的是, 即使水滴内部的沙粒很多, 也不会有沙粒在水滴滚落的过程中从水滴中分离出来.

此外, 水滴对于尺度较大的沙粒, 也能起到很好的清洁作用. 图 14 显示了这一效果: 500 μL 的液滴在滚落的过程中包裹了一些粒度为 1.6 mm 的沙粒.



4 水滴对于大粒度沙粒的清洁效果

5 结论

本实验首先对实现荷叶效应的基础——超疏水表面的特性进行了定量的研究, 并采用 MATLAB 和图 10 所示的算法对实验所得的水滴轮廓进行了拟合, 获得了较好的结果. 在较高的精度上测量出了接触角的大小, 并且通过不同大小液滴的接触角测量指出了 Wenzel 态和 Cassie 态对于接触角的影响; 其

次对荷叶效应的内在机理做了一些定性的探讨, 指出 Wenzel 态和 Cassie 态会在不同条件下形成, 并且研究了超疏水表面水滴对不同粒度沙粒的自清洁能力及其限度, 十分直观地展示了自清洁效应的基本特性.

本文工作获得国家自然科学基金委基础科学人才培养基金(No J0730310)的资助, 特此感谢. 同时还要感谢周鲁卫和岑剡老师以及施巍、徐国强、刘捷孟同学在实验各个方面给予的帮助; 感谢上海市叶香枫环保科技发展有限公司提供了超疏水涂料.

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. The purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202: 1-8.
- [2] Nosonovsky M, Bhushan B. Roughness - induced superhydrophobicity: a way to design non - adhesive surfaces [J]. *J Phys: condens. Matter*, 2008, 20: 2255009.
- [3] Donghyun Kim, et al. A superhydrophobic dual - scale engineered lotus leaf [J]. *J Micromech. Microeng*, 2008, 18: 015019.
- [4] Chen Wei, Alexander Y Fadeev, Meng Che Hsieh, et al. Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 3395.
- [5] Bohlen H, Schoen M. The Lotus effect at the nanometer scale: Capillary evaporation in rectangular nonwetable grooves [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 256: 137-144.
- [6] Namavar F, Chin Li Cheung, et al. Lotus Effect in Engineered Zirconia [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 4.
- [7] Lee H J; Michielsen S. Llotus - effect: Superhydrophobicity [J]. *Journal of the Textile Institute*, 2006, 97(5): 455-462.
- [8] Ning Qiao, Zhu Zhiqiang, et al. 图像法求液滴表面张力和接触角 [J]. *Chin J Space Sci*, 2008, 28(1): 74-79.
- [9] Wenzel R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28: 988-994,
- [10] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J], *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [11] Kusumaatmaja H, Bolw M L, Dupuis A, et al. The collapse transition on superhydrophobic surfaces [J]. *EPL*, 2008, 81: 36003.

(下转 61 页)

在使用硅电池时,要根据具体要求(追求最大功率、追求稳定输出或者追求电源效率)选择负载范围,使得负载最佳匹配。

4 结束语

太阳能利用和太阳能电池特性研究是21世纪的热门话题,许多发达国家正投入大量人力物力对太阳能性能进行研究。开路电压、短路电流是其基本参数,输出功率对其影响因素是核心。本文在测量开路电压、短路电流的基础上,分析了输出功率和负载之间的关系。总结如下:

1) 负载大于 $1\ 500\ \Omega$ 时,负载功率较为稳定。硅电池可以提供一个较为稳定的电源输出。

2) 温度不同时,负载功率和负载之间关系变化不变。当负载在 $900\ \Omega$ 到 $1\ 700\ \Omega$ 的范围内时,输出功率较大。 R_L 大于 $1\ 700\ \Omega$ 时,负载功率占硅电

池输出总功率比重较大,达到70%。

3) 在使用硅电池作为电源时,应尽量使负载匹配,寻求最大功率的同时还应考虑电池的输稳定。

参考文献:

- [1] 苏忠贤,周建军. 固定式太阳能光伏板输出功率的若干问题[J]. 机电工程, 2008, 25(12): 31-34.
- [2] 任航,叶林. 太阳能电池的仿真模型设计和输出特性研究[J]. 电力自动化设备, 2009, 29(10): 112-115.
- [3] 廖志凌,阮新波. 硅太阳能电池串联电阻的一种估算新方法[J]. 电工技术学报, 2008, 23(5): 88-92.
- [4] 查璐,程晓舫,丁金磊. 基于一条 $I-V$ 曲线提取硅太阳能电池参数的一种新方法[J]. 太阳能学报, 2007, 28(9): 992-995.
- [5] 杨渭,孔祥洪,等. 大学物理实验[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2010: 156-158.

Effect of the load of crystalline silicon solar on the power

JIANG Rui-huang¹, KONG Xiang-hong², GUO Yang-xue², YANG Wei²

(1. College of Engineering Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Experimental Center of Physics, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Taking into account the load factors on the impact of silicon cells, the silicon open-circuit voltage of the battery U_{OC} , load voltage U_L are discussed for constraint of silicon cell output power. The output powers P_L under different loads R_L are calculated. The origin software is used to calculate the load when the output power reaches its maximum. The appropriate range of the load is given for three cases: the maximum, the stability and efficiency of output power.

Key words: silicon cell; load; maximum power; stability power; power efficiency

(上接 54 页)

A study on lotus effect

LIU Shuang-ping, YU Xi

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Lotus effect is based on the superhydrophobicity which results from the micro-nano structure of the surface. A simple experimental configuration is constructed to analyze the shape of a water drop on superhydrophobic surface. The image processing toolbor (IPT) in MATLAB can be utilized in dealing with the corresponding digital image. By fitting Young-Laplace equation of the drop with the assistance of Runge-Kutta method and Newton-Raphson method, the contact angle of the water drop is obtained with relatively high precision. According to this result, the difference in wetting properties between Wenzel state and Cassie state is analyzed qualitatively, and the self-cleaning ability related to sand particles in different sizes is also presented, which provides an especially convenient and intuitive method for understanding lotus effect.

Keywords: lotus effect; superhydrophobicity; self-cleaning; contact angle; Young-Laplace equation; digital image processing