



环境百科

表面褶皱：无序的，还是有序的？

作者：楚增勇，国防科技大学 理学院 研究员。



封面图片：沙漠风景—表面有序的褶皱波纹。

(来源: <https://www.enterdesk.com/download/60264-325000/>)

原子级平整的表面只在晶面上存在，而各种尺度不平整的褶皱图案在自然环境中随处可见。地壳运动导致山体隆起，蛋白质流失增添皮肤皱纹，热力学涨落赋予二维材料天生的褶皱。无序的、不可控的褶皱会对材料的性能产生不良的影响，但有序的、可控的褶皱带来可调的物理化学性能，在智能表面、柔性器件等领域反而具有独特的优势。因此大量的研究工作聚焦在将无序的褶皱调控成有序可控的微纳米图案，从而促进了褶皱图案的广泛应用。本文重点介绍几种有序褶皱图案快捷可控的构筑方法及其典型的应用。

目录

表面褶皱：无序的，还是有序的？	1
1. 自然界的表面褶皱现象	3
1.1 地球表面的地壳褶皱	3
1.2 生物体表面的皮肤褶皱	3
1.3 二维材料表面的微纳褶皱	5
1.4 晶体表面的原子排列褶皱	5
2. 表面褶皱现象的基本原理及其利害	6
2.1 平面起皱	6
2.2 曲面起皱	6
2.3 褶皱的害处	7
2.4 褶皱的益处	8
3. 表面褶皱图案的构筑方法	8
3.1 预拉伸平面有序收缩法	8
3.2 预拉伸弹性纤维轴向收缩法	9
3.3 充气气球放气收缩法	10
3.4 环境刺激响应动态诱导法	10
4. 表面褶皱图案的典型应用	11
4.1 液滴操控应用	11
4.2 自适应伪装应用	12
4.3 健康医疗监测应用	12
4.4 柔性电子器件应用	13
4.5 电磁屏蔽与吸收应用	13
5. 谨记于心的信息	14
参考资料及说明	15
了解更多信息：	15

自然界的表面褶皱现象

层状岩石在地质作用下形成的没有断裂的一系列波状的弯曲变形就叫褶皱。褶皱通常是在构造运动作用下产生的塑性变形的结果，是广泛存在的一种地质构造基本形态。除了地质运动构筑的大尺度地壳表面褶皱外，小到细胞表面、分子表面、原子表面，自然界存在不同尺度的表面褶皱现象，且各自尺度的表面褶皱发挥着不同的功能^[1]。那么，存在绝对平整的表面吗？理论上绝对平整的表面是不存在的，当然，我们可以说在某一尺度上存在平整的表面，如原子级平整的晶体表面。放在更小的尺度上，晶体表面的原子也是呈现波纹褶皱的。

1.1 地球表面的地壳褶皱



图1. 地壳褶皱形貌-山神庙褶皱，位于中国北京享有“活的地质教科书”之称的门头沟区，堪称“天然的地质博物馆”。[图片来源：

https://www.peopleweekly.cn/html/2020/guojiagongyuan_0601/32034.html]

褶皱是很常见的地质现象，是地壳中最基本的构造型式（图1）。褶皱是由岩石中原来近于平直的各种面（例如层理面）发生弯曲而显示的变形。形成褶皱的变形面绝大多数是沉积岩的岩层面，而变质岩中的劈理、片理、片麻理以及岩浆岩中的原生流面也可变形褶皱弯曲。但褶皱构造还是在沉积岩层中最为发育，它形象地反映了岩石曾经发生过塑性变形。褶皱的大小不一、尺度不同，有些可以非常小，有些却可以和山一样大。

1.2 生物体表面的皮肤褶皱



图2. 动物皮肤褶皱-灵活的非洲象鼻子。 [图片来源:

<https://baijiahao.baidu.com/s?id=1794901805955107675&wfr=spider&for=pc>]

生物体皮肤表面都存在着褶皱。以非洲象鼻子为例，其长度在1.7米至2米之间，紧密地分布着10万块肌肉，皮肤表面布满环形的褶皱（图2）。褶皱的存在增强了皮肤的摩擦力，并且使得长长的鼻子可以弯曲、伸展，因此鼻子是非洲象身上最灵活的部分。别看象鼻软趴趴的象一条巨型水蛭，但用处巨大，不仅可以帮助大象够到高处的香蕉串，还可以帮助大象喝水。此外，我们人类的肘部、膝部等关节部位也存在保障大范围运动的皮肤褶皱。蛋白质流失增添的皮肤皱纹是人类衰老的体现。独一无二的指纹则是每个个体身份的标志。



图3. 水果皮肤褶皱-哈密瓜表面的交错纹路。 [图片来源:

https://mbd.baidu.com/newspage/data/dtlandingsuper?nid=dt_5725911397665589724]

除了动物皮肤外，水果表面也存在各种不同的褶皱图案。水果表面的褶皱图案主要是由于水分流失和呼吸作用导致的。长时间储存的水果，如苹果，表面发生皱缩的主要原因是呼吸作用分解了大量的有机物，导致苹果中的有机物大量减少，同时长时间的水分散失也会使苹果表面发生皱缩。而哈密瓜外表皮

的纹路则是由于果肉生长速度比表皮快，导致表皮被撑开，随后愈合形成的（图3）。在哈密瓜的生长过程中，果肉内部的生长速度比表皮快，这使得表皮被撑开，形成裂纹。这些裂纹在愈合过程中形成了我们看到的纹路。辣椒表面的褶皱受到几何结构和力学性能的影响。环形核壳结构物质的曲率变化会导致辣椒在生长过程中形态变化，进而产生复杂的褶皱。

1.3 二维材料表面的微纳褶皱

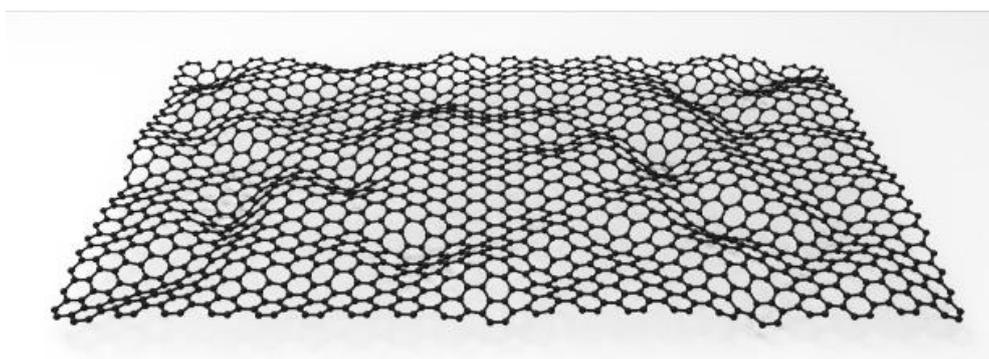


图4. 二维材料石墨烯的表面褶皱。[图片来源：由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

石墨烯是一种具有原子层厚度的碳材料，由 sp^2 杂化的碳原子互连而成，整体呈蜂窝状结构（图4）。当二维原子晶体材料的长度或宽度超过临界值（石墨烯为 10 nm）时，会因为热力学涨落的影响而自发地形成褶皱结构。石墨烯表面褶皱的振幅在 0.7nm 到 30nm 之间，平均高度约为 8nm。理论上 C-C 键长度为 0.142nm，然而实际中其键长约为 0.130nm 到 0.154nm，键长受到了不同程度的压缩和拉伸。因此，石墨烯表面的褶皱现象可以归因于其单层原子层结构，原子在法方向上容易失稳，也正是由于表面褶皱的存在而使得石墨烯可以稳定的存在^[2]。

1.4 晶体表面的原子排列褶皱

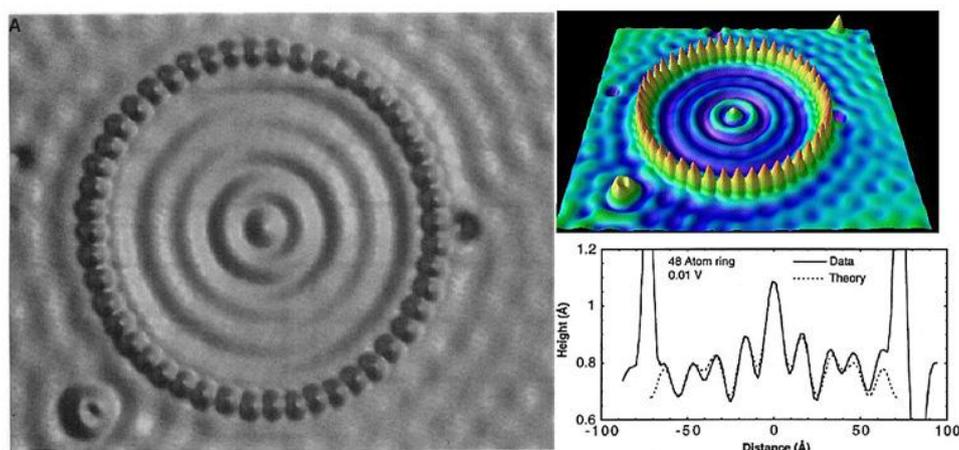


图5. 扫描隧道显微镜对 Cu(111) 晶体表面上 Fe 原子的操纵形成的“量子围栏” [图片来源：左图为 STM 图像，右下为对应的线扫形貌图，来自 Science, 1993, 262, 218-220; (DOI: 10.1126/science.262.5131.218) 右上为渲染图，来自网络]

扫描探针显微镜的问世是表面科学的一次里程碑式的进步。借助扫描探针人们从此真正“看到”了材料表面的原子像，并且实现了对单个原子的直接操纵（图5）。其中，原子力显微镜利用的是扫描探针与基底间的作用力，扫描隧道显微镜借助的是隧穿电流的变化。从图5可以看出，Cu(111)晶体表面在原子级显微镜下也呈现波纹状结构，特别是人工操纵形成的“量子围栏”，更呈现典型的原子级褶皱特征^[3]。

2. 表面褶皱现象的基本原理及其利害

2.1 平面起皱

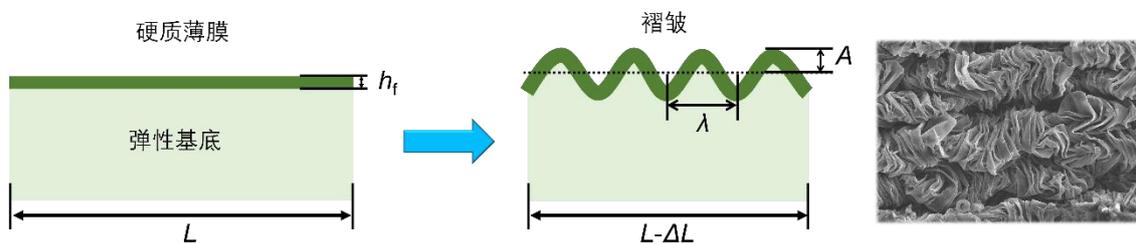


图6. 双层薄膜平面起皱形成正弦形波纹状表面褶皱 [图片来源：由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

平面起皱主要发生在双层或多层体系中，已有研究主要聚焦于薄膜/基底双层体系的表面起皱，可以通过对薄膜施加压应力使其起皱（图6）^[4]。当薄膜中压应力足够大时，便会以表面起皱的形式释放整个体系的应力，从而形成新的平衡态。根据薄膜和基底之间的失配模量和失配应变，以及基底的预拉伸状态等，可以形成多种表面起皱形貌，包括褶皱（wrinkle）、折叠（fold）、山脊（ridge）等。表面褶皱的临界波长（ λ ）仅由薄膜/基底的模量比和薄膜厚度决定，在较软基底表面的硬质薄膜倾向于形成较大的褶皱波长；同样地，褶皱的振幅（ A ）一般与薄膜厚度成正比，并且与薄膜/基底的模量比有关。

2.2 曲面起皱

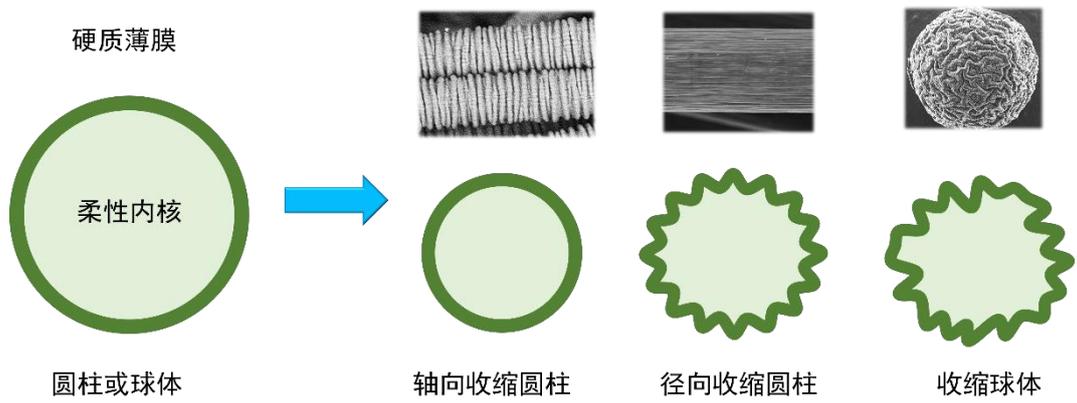


图7. 圆柱或球体平面起皱形成多种多样的表面褶皱 [图片来源：由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

曲面比平面增加了一个维度，在原有平面基础上增加了曲率变量。典型的曲面涉及圆柱体表面与球体表面，曲面的表面失稳与三个维度是否同步变化有关（图7）^[4]。圆柱体的表面失稳模式主要有两种：一种是不改变圆柱体中轴线的表面径向收缩起皱，另一种是圆柱体的轴向收缩或整体屈曲起皱。圆柱体可能形成简单的轴向环形褶皱或齿轮状褶皱形貌。球体就算三个维度不同步变化，其褶皱形貌都是比较复杂的六边形或迷宫形褶皱图案。力学分析表明，不管是核壳圆柱体，还是核壳球体，其表面起皱主要取决于核壳模量比和曲率。在许多具有核壳结构的类球形植物表面，都可以观察到多样的起皱形貌，例如大韩甜瓜、脊瓜、小南瓜、脱水花粉粒和脱水豌豆等。

2.3 褶皱的害处



图8. 褶皱衣服熨烫前后外观的变化 [图片来源：<https://weibo.com/ttarticle/p/show?id=2309404670857304736025>]

有的衣服如百折裙利用褶皱带来美感，但是通常情况下，我们需要将具有褶皱的衣服熨烫后直挺后再进行穿着（图8）。二维材料在转移过程中极易产生褶皱，如果控制不好，会严重影响二维材料光电器件的性能。在信息领域，随

随着芯片工艺的不断缩小，晶圆表面的平面度要求已达到纳米或亚纳米级。这是因为光刻机的镜头要实现纳米级的成像分辨率，需要增大镜片的数值孔径，晶圆表面的高低起伏必须落在焦深范围内。晶圆表面不够平坦，将导致高低处的光刻出现问题。因此，在许多精细加工领域，必须严格控制不期望产生的褶皱起伏现象。

2.4 褶皱的益处

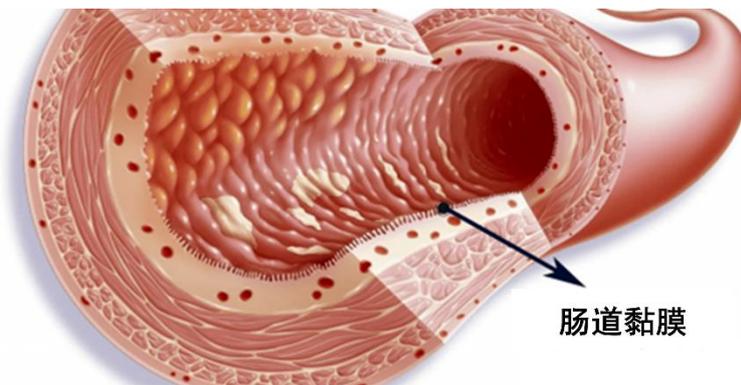


图9. 肠道黏膜褶皱 [图片来源: https://news.sohu.com/a/542508764_121118802]

生物组织的表面褶皱在过滤和吸收营养物质方面发挥着重要作用（图9）。胃壁由黏膜、黏膜下层、肌层和浆膜组成，胃黏膜的自然褶皱，有助于胃部扩张；成年人的小肠足有5-7m长，内部有很多褶皱（即皱襞），皱襞上还有很多呈绒毛状凸起的小肠绒毛，这极大增加了小肠与待吸收物质的接触面积；大肠长约1.5m，内表面有环形皱襞，没有绒毛状凸起，是人体数以百万亿计的肠道细菌生活的场所。

对于二维材料而言，机械应变会强烈扰动能带结构，从而可以通过机械变形来有效调节其光学、电学、力学特性，使其具有与自然状态的二维材料截然不同的物理化学性质。因此，将二维材料构筑成不同的褶皱结构，可实现对其物理性质的调控。这将促进这些具有褶皱结构的二维材料在智能表面、可穿戴设备、健康监测等诸多领域的应用，这为探索二维材料异质变形与新兴功能之间的耦合提供了新的机会。

3. 表面褶皱图案的构筑方法

3.1 预拉伸平面有序收缩法

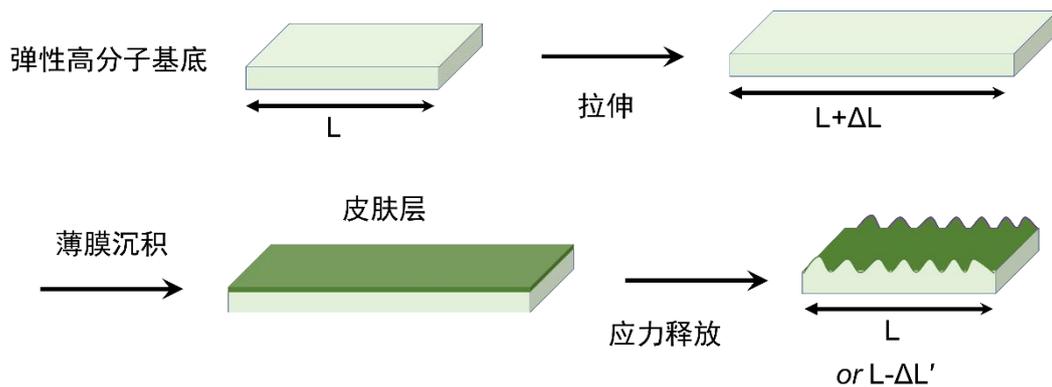


图10. 预拉伸平面有序收缩法构筑表面褶皱图案 [图片来源: 由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

道法自然, 科学家提出一系列基于表面起皱的微构筑方法, 并已经发展为一种普适的表面结构化方法。褶皱产生的原因是外界刺激 (如拉伸、受热、光照、溶剂润湿等) 导致体系内部应力失衡。为了重新平衡应力分布, 材料表面会自发产生屈服变形。其中, 预拉伸平面有序收缩法是最常用的一种褶皱构筑方法 (图10) [4]。

在这一过程中, 先将弹性高分子基底预拉伸到一定长度, 然后在预拉伸的弹性基底上沉积薄膜, 获得弹性模量不同的皮肤层, 然后再释放应力就可以获得平面起皱的图案。单个方向拉伸、单个方向收缩, 得到的图案是正弦波; 两个方向拉伸、先后分别释放应力, 得到的图案是“之”字形 (Zigzag); 两个方向拉伸、同时按不同方式释放应力, 得到的图案是复杂的迷宫型。

3.2 预拉伸弹性纤维轴向收缩法

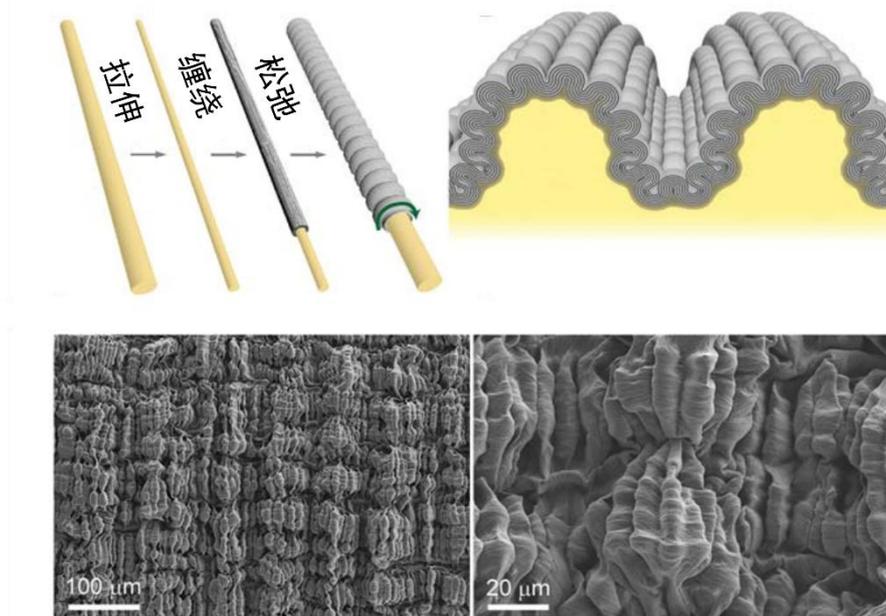


图11. 预拉伸弹性纤维轴向收缩法构筑表面褶皱图案 [图片来源: Science, 2015, 349: 400. DOI: 10.1126/science.aaa7952]

利用预拉伸的弹性纤维，通过轴向收缩法可以构筑圆柱形曲面的环形褶皱。即，对高弹性纤维预拉伸，然后在弹性体表面包裹碳纳米管片，再释放应力，可以构建鞘芯型褶皱结构导电纤维（图11）^[5]。在径向是明显的短周期褶皱，在轴向是明显的长周期褶皱，二者随拉伸可逆地变化。聚丙烯腈纤维加热裂解也存在收缩起皱的现象。

3.3 充气气球放气收缩法



图12. 充气气球放气收缩法构筑表面褶皱图案 [来源：由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

利用充气气球放气收缩法是一种更加简便宜行的方法，构筑过程中不需要使用夹具来预拉伸基底材料（图12）。所使用的气球可以是球形气球、柱形气球或其他异形的气球。气球充气后，在气球表面涂覆涂层，如氧化石墨烯，而后室温下干燥，形成一层均匀薄膜。然后缓慢释放空气，气球收缩，当压缩应力超过一定临界值时，形成高度折叠的氧化石墨烯褶皱^[4]。由于具有了褶皱，吸光度增加，颜色会显著加深。

由于放气过程中三个维度同步收缩，根据收缩率的不同，所得形貌可以从六边形逐步过度到高度交织迷宫型图案。如果使用的是柱状气球或异形气球，由于三个维度不同步，可能得到如图11所示的具有不同取向结构的褶皱图案。

3.4 环境刺激响应动态诱导法

除了上述预拉伸法外，受热、光照、溶剂润湿等均可以产生褶皱。此外，具有刺激响应性、可动态调节的周期性多尺度微纳米褶皱图案，能够按需原位自主调控材料的性能，在自清洁、减阻、黏附、抗干扰、伪装和组织工程等领域具有更广阔的应用前景。因此，研究者们已经尝试将动态的物理作用或化学反应引入到经典的双层褶皱体系，用于调控褶皱结构，实现智能表面材料的构筑。例如，利用热可逆 Diels-Alder 反应、光可逆二聚、溶剂润湿等方式可以构筑动态褶皱体（图13）^[6]。

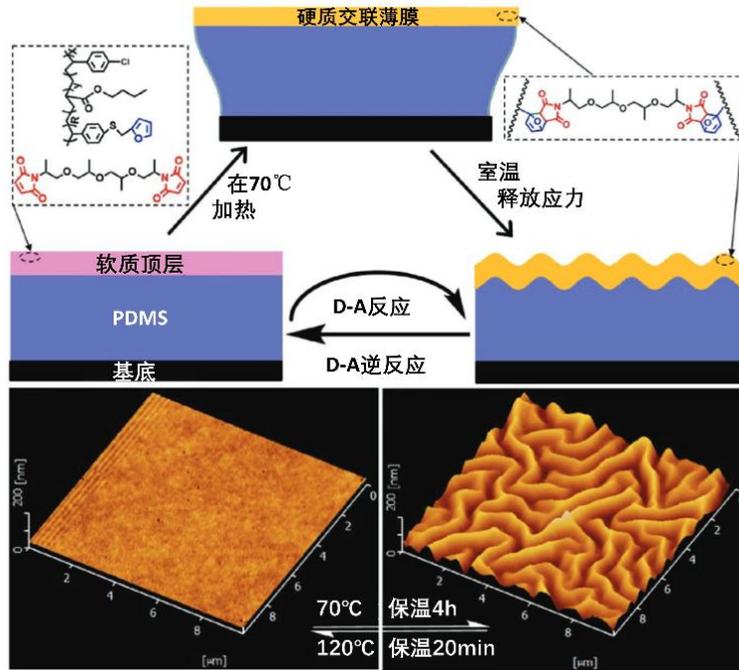


图 13. 基于可逆 Diels-Alder 反应的可擦除皱纹方案。 [来源：Adv Mater, 2016, 28:9126. DOI:10.1002/adma.201602105]

表面褶皱图案的典型应用

4.1 液滴操控应用

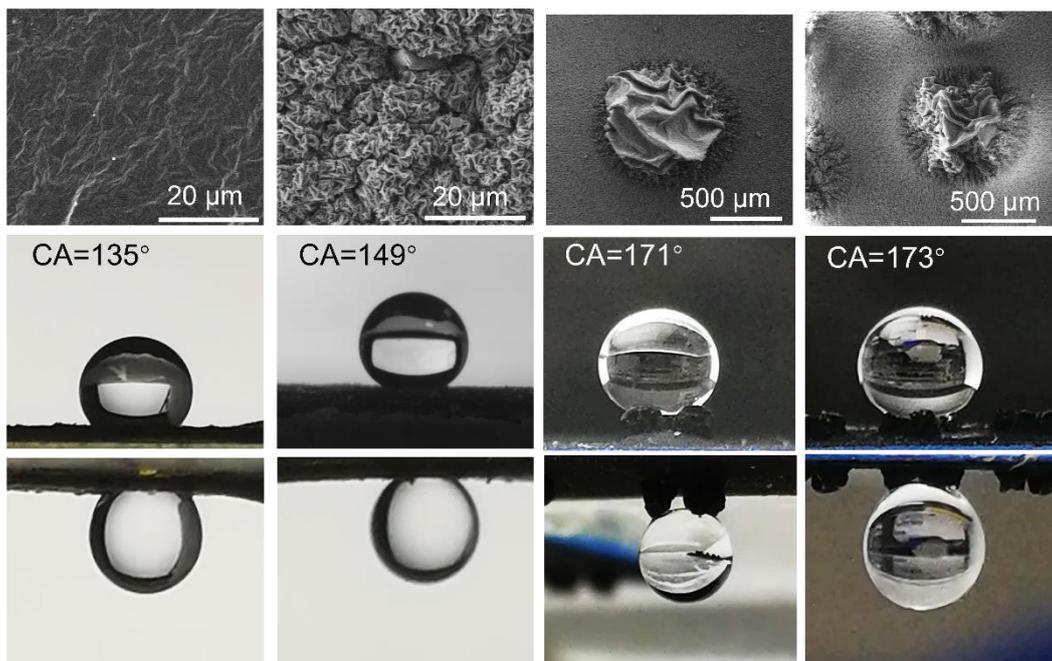


图 14. 多级褶皱氧化石墨烯图案用于液滴操控 [来源：由国防科技大学 MOST 实验室提供并

授权使用]

当表面能较低、粗糙度较高时，相对而言，该固体表面具有较高的疏水性。较于平面结构，引入褶皱结构后，其疏水性通常都会增加。但是，如果利用亲水材料（如氧化石墨烯）构筑多级褶皱结构，该结构本征亲水，又宏观疏水，可以呈现一定程度的玫瑰花瓣效应，可以悬挂液滴。玫瑰花瓣效应可以用于液滴操控，就是对微小液滴进行操控（图14）^[7]。液滴操控可以进一步促进数字微流控、淡水收集、界面传热等领域的发展。

4.2 自适应伪装应用

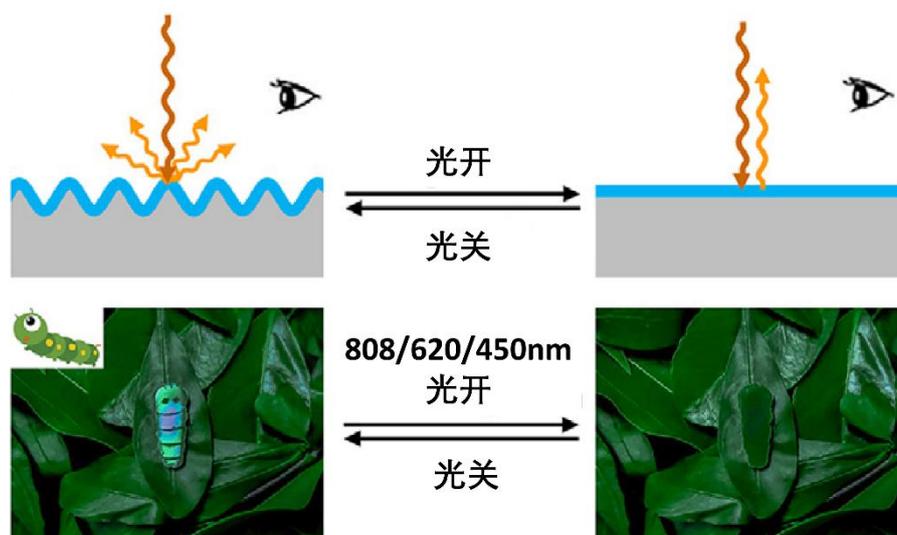


图15. 基于光驱动动态表面皱纹的自适应伪装技术。 [来源: PNAS, 2021, 118: e2114345118. DOI: 10. 1073/pnas. 2114345118]

伪装在自然界、工程和军事中都很普遍。动态表面皱纹使材料能够按需控制反射的波长，提供了一种自适应伪装潜力。例如由含蒽共聚物（PAN）和含颜料的聚二甲基硅氧烷（颜料 PDMS）可组成自适应伪装双层系统（图15）^[8]。在该系统中，光热效应可诱导颜料 PDMS 热膨胀从而消除皱纹。多波长光驱动的动态表面皱纹可以调节光的散射和 PAN 薄膜干涉色的可见度。因此，样品的颜色可以在区分状态和与伪装状态之间切换。这种基于光驱动动态表面皱纹的自适应可见伪装策略，配置简单，易于操作。

4.3 健康医疗监测应用

电阻型应变传感器可以通过监测电阻测量形状变化，广泛应用于可穿戴设备与健康医疗监测领域。褶皱型电阻传感器上褶皱与褶皱之间存在许多接触点，可以将其看作无数个开关器件，当对其施加外加应力时，褶皱随着弹性基底的拉长而展开或收缩，发生接触点断裂或接触，从而导致电阻发生变化。这种传感器不仅可以检测肢体等大范围运动，还可以检测呼吸、脉搏等微弱形变（图15）。

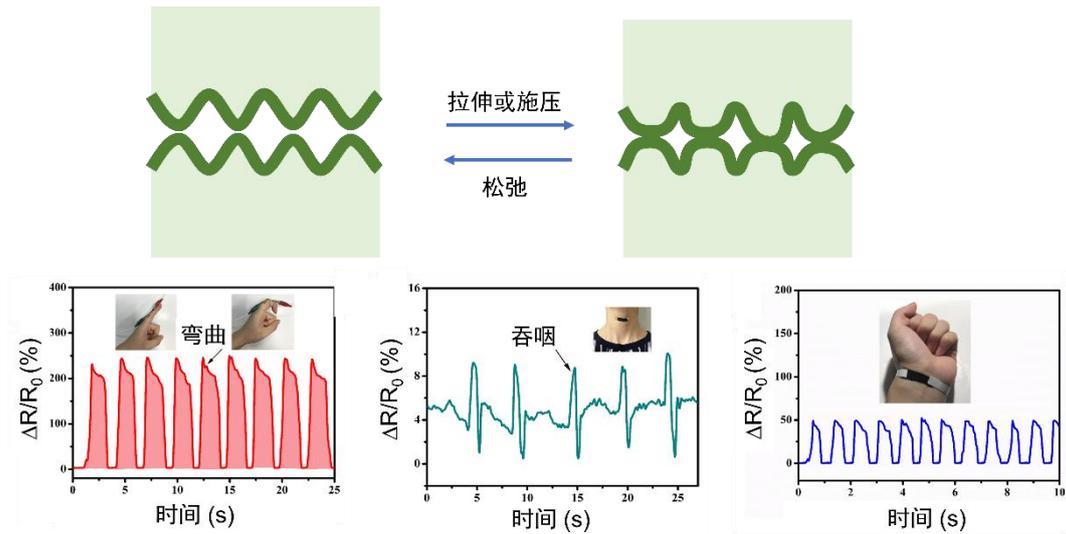


图15. 基于褶皱结构的电阻型应用传感器检测身体运动。[来源：由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

4.4 柔性电子器件应用

可拉伸电极因其在各种可穿戴和软电子设备中的潜在应用而备受关注。结构可拉伸电极包括褶皱、网格、蛇形、裂缝等。褶皱结构相对简单、可控，是可拉伸电极的最常用的结构之一。利用预拉伸弹性纤维轴向收缩法构建的鞘芯型导电纤维褶皱结构，可以在1000%的拉伸应力下电阻变化小于5%，在柔性电子器件领域展现出诱人的前景。同时，褶皱结构增强了摩擦阻力，在纳米摩擦发电机的柔性电极领域具有极大潜力（图16）。

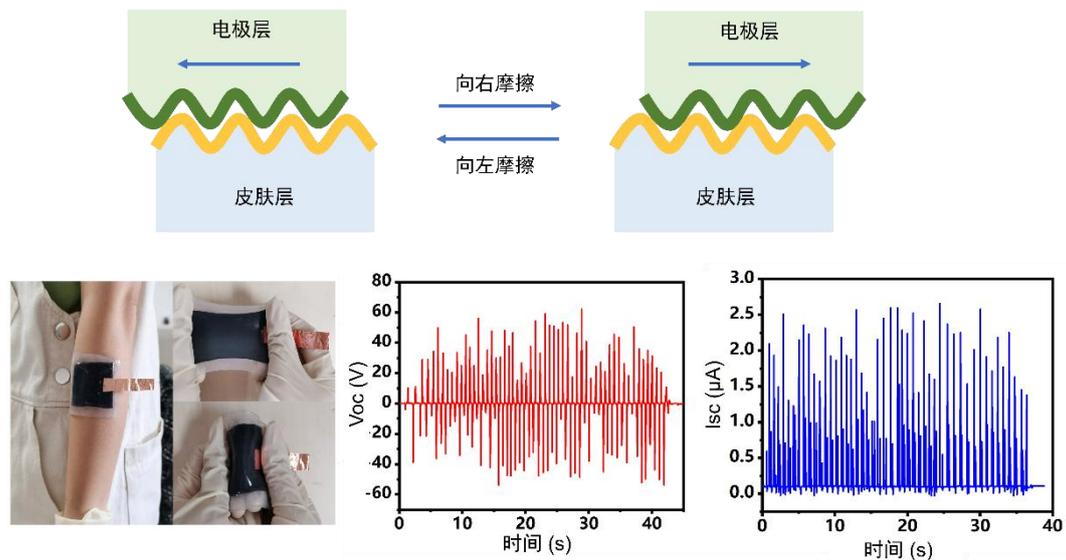


图16. 基于褶皱结构的纳米摩擦发电机。[图片来源：由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

4.5 电磁屏蔽与吸收应用

以橡胶为基底的碳纳米管褶皱层屏蔽效果良好，尤其是可以呈现拉伸增强效应（图17）^[9]。当周向拉伸方向与电场方向平行时，碳纳米管褶皱的电磁屏蔽效果反而可以得到提升。此外，在吸水性树脂小球基底上构筑了碳纳米管褶皱，与无褶皱或微褶皱状态小球相比，核壳结构褶皱小球不仅可以提高材料对电磁波的匹配性，还可以强化入射电磁波的衰减，能够实现微波波段的宽带吸收，在电磁吸收领域具有良好应用潜力。

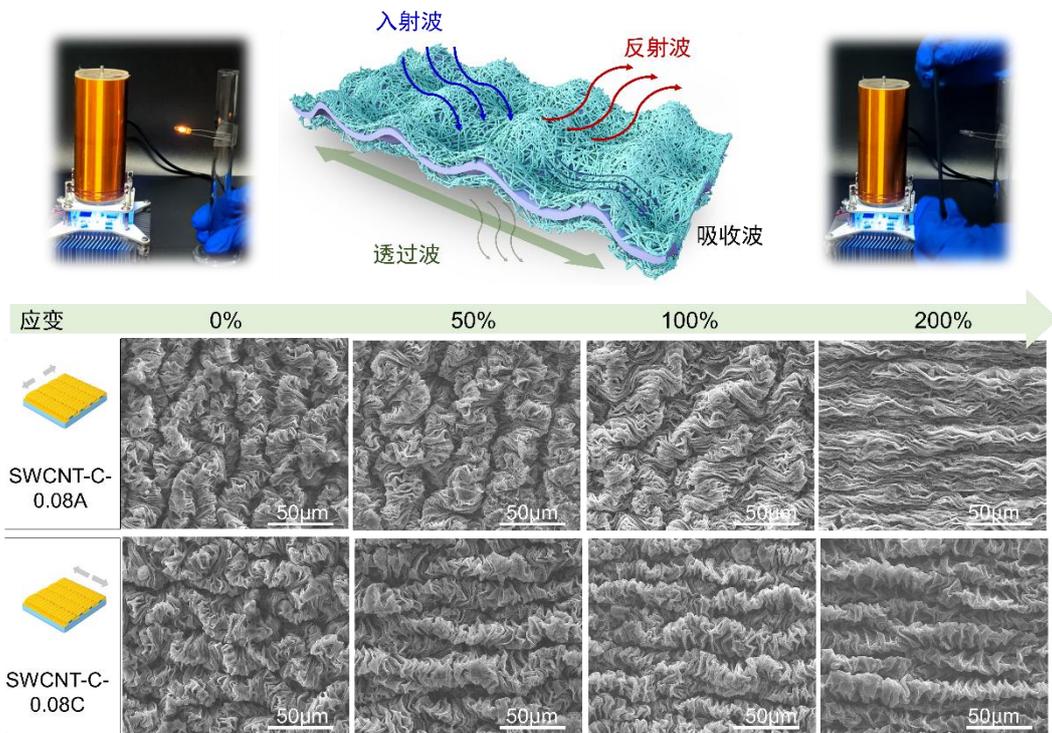


图17. 基于碳纳米管褶皱的柔性可拉伸电磁屏蔽材料。[图片来源: Nano-Micro Lett. (2024) 16:243, 由国防科技大学 MOST 实验室提供并授权使用]

5. 谨记于心的信息

层状岩石在地质作用下形成的没有断裂的一系列波状的弯曲变形就叫褶皱。褶皱是在构造运动作用下产生的塑性变形的结果。

微纳结构的表面褶皱是可以有序控制的。无序的、不可控的褶皱对材料性能会产生不良的影响，但有序的、可控的褶皱带来可调的物理化学性能。

外界刺激，如拉伸、受热、光照、溶剂润湿等，将导致体系内部应力失衡，进而诱导褶皱产生。

根据基底的不同，可以分为平面起皱与曲面起皱，都与薄膜的模量/基底的模量之比有关。曲面起皱还与曲率有关。

借助不同的基底材料，褶皱可以通过简单的预拉伸的方法构筑。利用环境刺激响应型敏感材料可以构筑动态可调的褶皱结构。

二维材料天生具有褶皱，是热力学涨落的必然结果。机械应变会强烈扰动能带结构，从而可以通过机械变形来有效调节其光学、电学、力学特性。

有序的、可调控的褶皱图案在超疏水表面、自适应伪装、健康医疗监测、柔性电子器件、电磁屏蔽与吸收等领域具有重要应用潜力。

在此，衷心感谢所有为此付出努力和贡献的个人与单位。特别感谢魏桥集团王晓东教授和中国科学院大学的相关工作人员，他们提供了宝贵的指导意见、高质量图片和文字素材，大大提升了本文内容的丰富性和专业性。感谢我的研究生们在前期参与本工作并作出了突出贡献。

参考资料及说明

- [1] Chen X, Ed. *Mechanical Self-Assembly: Science and Applications* [M]. Springer, 2013. (DOI:10.1007/978-1-4614-4562-3)
- [2] Chen WJ, Gui XC, Yang LL, Zhu H, Tang ZK. Wrinkling of two-dimensional materials: methods, properties and applications [J]. *Nanoscale Horizons*, 2018, 4:291. (DOI: 10.1039/c8nh00112j)
- [3] Crommie MF, Lutz CP, Eigler DM. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science*, 1993, 262, 218-220. (DOI: 10.1126/science.262.5131.218)
- [4] Tan YL, Hu BR, Song J, Chu ZY, Wu WJ. Bioinspired Multiscale Wrinkling Patterns on Curved Substrates: An Overview [J]. *Nano-Micro Lett* (2020) 12:101.
- [5] Liu ZF, Fang S, Moura FA, Ding JN, Jiang N, et al. Hierarchically buckled sheath-core fibers for superelastic electronics, sensors, and muscles. *Science*, 2015,349:400. (DOI:10.1126/science.aaa7952)
- [6] Hou HH, Yin J, Jiang XS. Reversible Diels–Alder Reaction To Control Wrinkle Patterns: From Dynamic Chemistry to Dynamic Patterns. *Adv Mater*, 2016, 28:9126 (DOI: 10.1002/adma.201602105)
- [7] Tan YL, Hu BR, Chu ZY, Wu WJ. Bioinspired Superhydrophobic Papillae with Tunable Adhesive Force and Ultralarge Liquid Capacity for Microdroplet Manipulation [J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29 : 1900266. (DOI: 10.1002/adfm.201900266)
- [8] Ma TJ, Bai J, Li T, Chen S, Ma XD, Yin J, Jiang XS. Light-driven dynamic surface wrinkles for adaptive visible camouflage. *PNAS*, 2021,118: e2114345118. (DOI :10.1073/pnas.2114345118)
- [9] Gong XF, Hu TJ, Zhang Y, Zeng YN, Zhang Y, Jiang ZH, Tan YL, Zou YH, Wang J, Dai JY, Chu ZY. Trunk-Inspired SWCNT-Based Wrinkled Films for Highly-Stretchable Electromagnetic Interference Shielding and Wearable Thermotherapy. *Nano-Micro Lett*, 2024, 16:243. (DOI : 10.1007/s40820-024-01454-w)

了解更多信息：

楚增勇，谭银龙. 二维材料的褶皱工程[M]. 北京：科学出版社，2023.