# 氧化还原法制备超疏水表面及其 防覆冰性能

Fabrication of superhydrophobic surface by redox process and its anti-icing performance

> 占彦龙<sup>1,2</sup>,李 文<sup>2</sup>,李 宏<sup>1</sup>,胡良云<sup>1,2</sup> (1 湖北师范大学 物理与电子科学学院,湖北 黄石 435002; 2 湖北理工学院 湖北省矿区环境污染控制与修复重点 实验室,湖北 黄石 435003) ZHAN Yan-long<sup>1,2</sup>,LI Wen<sup>2</sup>,LI Hong<sup>1</sup>,HU Liang-yun<sup>1,2</sup> (1 School of Physics and Electronic Science,Hubei Normal University,Huangshi 435002,Hubei,China;2 Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control & Remediation,Hubei Polytechnic University,Huangshi 435003,Hubei,China)

摘要:使用化学氧化还原法制备出疏水性能优异的超疏水表面,使用接触角测量仪、扫描电镜对表面浸润性及形貌进行 表征分析。制得的铝基体超疏水表面接触角高达 163.31°,滚动角小于 5°。探究不同反应时间对表面形貌和浸润性的影 响,使用自制的结冰监测系统对制备出的超疏水表面的静态和动态水滴防覆冰性能进行探究,并结合一维传热理论和经 典成核理论对实验结果进行分析。结果表明,反应 80min 时表面疏水效果最好,超疏水表面静态水滴延缓结冰时间约是 普通样品的 5 倍,结冰温度也低了 3.3℃,动态水滴撞击表面时,超疏水表面始终无积水和覆冰,表现出优异的静态和动 态防覆冰性能。

关键词:氧化还原法;超疏水;静态防覆冰;动态防覆冰

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000389

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2019)01-0058-06

**Abstract:** Superhydrophobic surfaces with excellent hydrophobic properties were prepared by chemical redox process. The surface wettability and morphology were characterized and analyzed by contact angle measurement and scanning electron microscopy(SEM). The contact angle of the superhydrophobic surface is as high as 163. 31°, and the sliding angle is less than 5°. The effect of different reaction time on surface morphology and wettability was investigated, the performance of the static water droplets and the dynamic anti-icing performance of the superhydrophobic surface was explored by using a self-made icing testing system, and the experimental results were analyzed by combining the one dimensional heat transfer theory and classical nucleation theory. The results show that the surface hydrophobic is surface is about 5 times than the normal sample, icing temperature is also low 3. 3°C. There is no accumulated water and ice from start to end on superhydrophobic surface when water droplets impacting the cold surface.

Key words: redox process; superhydrophobic; static anti-icing; dynamic anti-icing

表面积雪、覆冰是常见的自然现象,但有时给人们 的日常生产生活造成严重不便,甚至威胁到人们的生 命财产安全,带来灾难。如道路覆冰会造成交通瘫痪, 输电线覆冰会造成电网中断,房屋覆冰会导致房屋坍 塌等<sup>[1-2]</sup>。世界上很多国家和地区常年遭受着冰雪灾 害,我国也经常遭受冰雪灾害的困扰,特别北方地区。 现行的除冰方式有很多种,如机械除冰、热力除冰、化 学喷洒除冰、超声振动除冰、电磁脉冲除冰等,这些基

59

于热力、电力、人力等被动除冰方式不仅耗时耗力、耗能、效率低且成本昂贵,并不能从根本上解决这一问题<sup>[3-4]</sup>。因此,寻找一种更有效的主动的办法来防止表面覆冰的发生极其重要。

荷叶表面具有极好的超疏水性和自清洁能力,是 因为其表面复合微纳米乳突结构和低表面能蜡质物质 共同作用的结果<sup>[5]</sup>。"荷叶效应"被揭示以来,人们发 现超疏水因其拥有极好的疏水性和低黏附力在工业、 建筑、航空航海和日常生活中有广泛的应用前景[6-10]。 大量研究表明[11-15] 超疏水表面具有防覆冰的能力,如 Guo 等<sup>[16]</sup>制备了微米结构、纳米结构和微-纳米复合 结构的超疏水表面,结冰实验结果表明微-纳米复合结 构的超疏水表面的防覆冰能力最好。Mishchenko 等[17]研究了亲水、疏水和超疏水表面的动态液滴结冰 过程,研究结果表明当液滴滴落到超疏水表面时,液滴 在结冰之前就反弹脱离表面从而防止覆冰。Zuo 等[18] 制备的二元复合结构超疏水铝表面不仅能延缓 冰的形成还能减小冰与表面的黏附力。将超疏水用于 主动防止冰雪灾害是迫切的需要,也将是必然的趋势。 超疏水能够防覆冰的原理在于,一方面超疏水具有极 大的静态接触角,阻碍了热交换,增大了固液间的能 垒,延缓了冰的形成,使水滴在结冰之前离开材料表 面,防止覆冰的形成;另一方面超疏水极小的动态滚 动角减小了水滴或湿雪、覆冰与表面之间的黏附力,使 水滴或覆冰在自身重力或风力等外力作用下易于脱 落,延迟,甚至阻止雨雪、冰在表面的累积,从而达到防 覆冰的效果[19-20]。铝是地壳中含量最高的金属元素, 拥有丰富的矿藏资源,铝材质轻且质地较硬,具有较好 的延展性,良好的导电导热性,吸音耐低温性等一系列 优异的性能,在日常生活、工业、建筑、航天航空、轮船 汽车等领域有着广泛的应用,相比于金属铜有着更为 广泛的应用,价格也比铜低廉,基于此本工作选用铝材 使用化学氧化还原法制备出疏水性能优异的铝基超疏 水表面,实验方法简单,成本低廉,易于实现,能够较好 地延缓静态水滴结冰时间和结冰温度,对于动态水滴 撞击制备的超疏水表面也能够避免表面覆冰的发生, 表现出优异的防覆冰性能。

## 1 实验

## 1.1 实验材料及设备

铝片,99.9%,天津市凯通化学试剂有限公司;硫酸铜、月桂酸,分析纯,均购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司;无水乙醇,分析纯,购于天津市北联精细化学品开发有限公司;去离子水,实验室自制。DHG-

9123A型电热恒温鼓风干燥箱,KQ-400KDE型高功 率数控超声波清洗器。表面浸润性的表征使用 KrussDSA100接触角测量仪,表面形貌分析使用 S-3400N型扫描电子显微镜。

## 1.2 超疏水表面的制备

将铝片剪成规格为 20mm×20mm×2mm,使用 3000 目砂纸打磨去掉氧化层并获得微米级的粗糙结构。分别使用无水乙醇、去离子水超声清洗 10min 后 浸入 0.05mol/L 的硫酸铜水溶液中,反应设定的不同 时间后取出去离子水超声清洗 10min,放入鼓风干燥 箱中 60℃干燥 1h 后置于 5%月桂酸酒精溶液中改性 1.5h,自然干燥后得到样品。实验中涉及的反应及改 性机理如图 1 所示。



图 1 超疏水表面制备过程示意图 Fig. 1 Schematic diagram of fabrication process of superhydrophobic surface

## 2 结果及分析

#### 2.1 表面形貌分析

图 2 为不同反应时间样品表面扫描电镜图。图 2 (a),(b),(c),(d),(e)反应时间分别为 20,40,60,80, 100min,(f)为(d)的低倍数 SEM 图。可以看出,氧化 还原反应置换出的铜在表面生长形成树枝晶,反应 20min 时表面只有少量铜晶体产生,如图 2(a)所示。 随着反应时间的增加,树枝晶越长越大,也越来越密 集,反应 100min 时表面长满铜树枝晶,如图 2(e)所 示。从图 2(f)可看出 80min 时表面均匀地长满树枝 晶结构,表面整体呈现出微纳米复合的珊瑚丛状形貌, 为超疏水的形成提供了必要的微结构基础。

### 2.2 表面浸润性

使用接触角测量仪测量所得样品静态接触角和滚动角,用微量注射器在样品上滴一滴体积为 4µL 的纯净水滴,每个样品测量 5 次取平均值。测得的结果如图 3 所示,未经处理的铝表面接触角为 46.24°,随着反应时间的增加,表面接触角呈先增大后减小的趋势,滚



图 2 不同反应时间样品表面扫描电镜图 (a)20min;(b)40min;(c)60min;(d)80min;(e)100min;(f)图(d)的低倍 SEM 图 Fig. 2 SEM images of sample surface with different reaction time (a)20min;(b)40min;(c)60min;(d)80min; (e)100min;(f)low magnification SEM image of fig. (d)



动角先减小后增大。反应 30min 时表面只有少量铜 产生,表面粗糙度过低,粗糙间隙捕获的空气不足以使 水滴形成超疏水状态。反应时间为 80min 时获得的 样品疏水性最好,此时接触角高达 163.31°,滚动角约 5°。分析原因为反应 80min 时表面形成的微纳复合结 构最好,此时微观粗糙度最大化,继续增加反应时间导 致表面沉积的铜枝晶过于密集反而使微观粗糙度降 低,从而使接触角减小。

将疏水性最好的样品倾斜约 5°放置在接触角测量仪样品台上,让一滴体积约 10µL 的水滴从顶端自由滚落,使用接触角测量仪捕捉水滴滚落时的图像,如 图 4(a),(b)所示,水滴由(a)向(b)滚落,水滴很容易 滚落,表明制得的超疏水表面不仅具有很强的疏水性能,而且表面的黏附力很低。

## 2.3 防覆冰性能

使用自制的结冰监控系统探究制备的超疏水表面



图 4 水滴从倾斜的超疏水样品上滚落瞬间图片 (a)0.15s 时刻捕获的照片;(b)0.20s 时刻捕获的照片 Fig. 4 Instantaneous images of water droplet rolling down from titled superhydrophobic surface (a)photo captured at 0.15s; (b)photo captured at 0.20s

的静态和动态防覆冰性能。该系统如图 5 所示,主 要由水循环冷却系统、制冷系统(功率 25W)、样品 台、温度和湿度传感器、滴水装置、照相机及控制电 脑等组成。制冷系统的制冷片给样品降温,水冷系 统给制冷片降温。制冷片两侧都涂覆一层导热硅脂 以增强制冷效果。滴水装置由铁架台和分液漏斗组成,提供连续水滴模拟自然水滴撞击冷表面。温度和湿度传感器及照相机通过 USB 通信线与电脑连接,对样品台表面的温度、湿度和图像进行监控和采集。



图 5 自制结冰测试系统图 Fig. 5 Scheme diagram of the self-made icing testing system

### 2.3.1 静态水滴防覆冰

取疏水性能最好的样品测试其静态水滴防覆冰性 能,将样品置于样品台上,一未经处理的铝片作为对 照,分别在表面滴一滴体积约为 10µL 的纯净水滴。 图 6 为未处理样品与超疏水样品的结冰过程图像,图 6(a-1)~(a-8)为未处理的样品,图 6(b-1)~(b-8)为 超疏水样品。实验在室温条件下进行,初始温度为 12.8℃,湿度为68%。图6(a-1),(b-1)分别为水滴在 普通和超疏水样品表面的原始图像,随着实验的进行, 表面温度和湿度逐渐下降。由于半导体制冷片优异的 制冷性能,当实验进行到 34s 时温度降至一0.3℃,湿 度为 52%,未处理的样品表面水滴迅速结冰,对比图 6 (a-2),(a-3)可看出,结冰后水滴中间的透明圆孔消失 了(红色圆圈内所示)。超疏水样品表面水滴依然呈球 形,底部只有一点轻微的铺展,如图 6(b-3)所示。实 验进行到 172s,温度降至一3.6℃,湿度为 46% 时超疏 水样品表面水滴开始结冰,可以看出结冰由下往上进 行,经8s完成结冰,如图6(b-4)~(b-7)所示。实验进 行 300s 温度降至一10℃停止实验,此时结冰的水滴上 面和周围都结满了霜,由于水的特性,结冰时体积也有 所膨胀。相同条件下,超疏水样品比未处理样品的结 冰时间延长了146s,结冰温度也低3.3℃,表现出较好 的延缓静态水滴结冰性能。

根据一维传热理论,水滴 0℃结冰时,其延迟结

冰的时间 t 实际为水滴从起始温度  $T_0$  降到 0  $\mathbb{C}$  所用的时间,其方程可表述为<sup>[21]</sup>:

$$VT_0/t = KS$$
 (1)

式中:V为水珠体积,K为常数(与基片温度及水的比 热等相关),S为水珠与冷表面的实际接触面积。若水 滴在温度为 T ℃时候结冰,则将该方程进行推广为:

$$V(T_0 - T)/t = KS \tag{2}$$

对于本实验中未经处理的样品,-0.3℃时结冰, 则延长结冰的时间可表达为 $t_a = V(12.8 - (-0.3))/KS = 13.1V/KS$ 。对于超疏水样品,从图6(a-1),(b-1)水滴在普通和超疏水样品表面的原始状态可知,超 疏水状态下的水滴与基底的接触线约为未经处理的样 品的1/2,则接触面积约为未经处理的样品的1/4,结冰 时间 $t_b = V(12.8 - (-3.6))/K(S/4) = 65.6V/KS$ 。

理论上,超疏水样品结冰所需时间约为未经处理 样品的 $t_b/t_a = 5.01$ 倍,与实验所得结果 180s/34s = 5.29 倍基本一致。由于超疏水状态下,根据 Cassis-Baxter 模型<sup>[22]</sup>:

$$\cos\theta_{\rm c} = f(\cos\theta_0 + 1) - 1 \tag{3}$$

式中: θ。表观接触角; θ。为本征接触角; f 为固-液接 触面积分数。计算得此时超疏水表面固-液接触面积 分数约为 2.5%,则液-气接触面积分数高达 97.5%, 接触部位的粗糙结构间存在大量空气,使得其固液实 际接触面积进一步减小,热阻增大。因此,实验测得



图 6 未处理样品(a)与超疏水样品(b)静态水滴结冰图像
(1)t:0s,T:12.8℃;(2)t:15s,T:6.5℃;(3)t:34s,T:-0.3℃;
(4)t:172s,T:-3.6℃;(5)t:175s,T:-3.6℃;(6)t:178s,T:-3.6℃;
(7)t:180s,T:-3.6℃;(8)t:300s,T:-10℃
Fig.6 Static icing images of untreated sample(a) and

superhydrophobic sample(b) (1)t:0s, T:12. 8 °C;(2)t:15s, T:6. 5 °C; (3)t:34s, T:-0. 3 °C;(4)t:172s, T:-3. 6 °C;(5)t:175s, T:-3. 6 °C; (6)t:178s, T:-3. 6 °C;(7)t:180s, T:-3. 6 °C;(8)t:300s, T:-10 °C

的结果比理论计算出的结果略大。

从微观上液滴或霜晶的成核、生长、合并长大等过 程对超疏水表面延缓结冰进行分析。根据经典成核理 论,平表面凝露或霜晶形核的系统自由能碍 ΔG 与其 本征接触角密切相关<sup>[23-24]</sup>:

 $\Delta G = \pi \gamma_{lv} r_c^2 f(\theta)/3, J = J_0 \exp(-\Delta G/kT)$  (4) 式中:  $\gamma_{lv}$ 是液-气表面能;  $r_c$ 是临界成核半径,可由 Kelvin 经典方程给出,  $f(\theta) = 2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta$ ;  $J_0$  为 成核速率的动力学常数。一定温度的冷表面,表面接 触角越大,成核能碍  $\Delta G$  越大,成核速率 J 越小。低温 环境下水滴或者水蒸气结冰结霜是不可避免的,但是 超疏水由于其具有大的接触角和小的滚动角,能从根 本上阻止、延缓冰核的形成,降低冰核形成的概率和速 率,使水滴在宏观上结冰之前就脱离表面,从而表现出 防覆冰性能。

2.3.2 动态水滴防覆冰

同样取疏水性能最好的样品测试其动态水滴防覆 冰性能,以未经处理的铝片作为对照。将样品台倾斜 约5°放置,使用双面胶将样品固定在样品台上,打开 分液漏斗使水滴连续不断均匀地从约 2cm 的高度滴 下,同时打开电源开始实验。随着实验的进行,表面温 度和湿度迅速下降,图7为超疏水样品和未加工样品 表面结冰图像,图7(a-1)~(a-5)为超疏水样品,图7 (b-1)~(b-5)为未经处理的铝样品。从图 7(a-1)~ (a-5)可以看出, 超疏水表面自始至终都没有积水和覆 冰出现,即使表面温度低至一3℃,周围都结满了冰霜。 制备的超疏水表面具有极好的超疏水性、小的滚动角 和低黏附力,使得水滴撞击到表面后迅速弹开并滚落, 聚集在样品旁边并结冰,如图7(a-1)~(a-5)样品左侧 所示。而水滴滴落到未加工的铝片表面无法弹开和滚 落,在表面累积并结冰,最终表面被冰霜所覆盖,如图 7(b-1)~(b-5)所示。实验表明制备的超疏水表面具 有优异的动态水滴防覆冰性能。



# 3 结论

(1)使用氧化还原法在铝表面生长出树枝晶微纳 米复合结构,经月桂酸降低表面能后获得性能优异的 超疏水表面,接触角高达163.31°,滚动角小于5°,实 验表明反应80min时表面疏水效果最好。

(2)超疏水表面延缓静态水滴结冰时间约是普通 样品的5倍,结冰温度也低3.3℃,与理论计算出的结 果基本一致,表现出优异的静态抗结冰性能。

(3)模拟自然界动态水滴撞击冷表面,水滴撞击到 未经处理的普通铝片表面无法滚落,在表面累积并结 冰,而水滴撞击到超疏水铝表面弹开并滚落,表面始终 无积水和覆冰,表现出优异的动态防覆冰性能。

#### 参考文献

- [1] LI X, YANG B, ZHANG Y, et al. A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2014, 69(2): 441-447.
- [2] DOU R, CHEN J, ZHANG Y, et al. Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 6998-7003.
- [3] 张友法,余新泉,周荃卉,等.超疏水低粘着铜表面制备及其防 覆冰性能 [J].物理化学学报,2010,26(5):1457-1462.
  ZHANG YF,YUXQ,ZHOUQH, et al. Fabrication and anticing performance of a superhydrophobic copper surface with low adhesion [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5): 1457-1462.
- [4] RUAN M, LI W, WANG B, et al. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates
   [J]. Langmuir, 2013, 29(27): 8482-8491.
- [5] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [6] BOINOVICH L B, EMELYANENKO A M. Anti-icing potential of superhydrophobic coatings [J]. Mendeleev Communications, 2013, 23(1): 3-10.
- [7] LIAO R, ZUO Z, GUO C, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property [J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 701-709.
- [8] YOKOI N, MANABE K, TENJIMBAYASHI M, et al. Optically transparent superhydrophobic surfaces with enhanced mechanical abrasion resistance enabled by mesh structure [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(8): 4809-4816.
- [9] LU Y, SATHASIVAM S, SONG J, et al. Repellent materials. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil [J]. Science, 2015, 347(6226): 1132-1135.
- [10] LI J, WU R, JING Z, et al. One-step spray-coating process for the fabrication of colorful superhydrophobic coatings with excellent corrosion resistance [J]. Langmuir, 2015, 31(39): 10702-10707.

- [11] WANG Y, XUE J, WANG Q, et al. Verification of icephobic/ anti-icing properties of a superhydrophobic surface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3370-3381.
- [12] 张友法,吴洁,余新泉,等.可控阵列微纳结构超疏水铜表面冰 霜传质特性[J].物理化学学报,2014,30(10):1970-1978.
  ZHANGYF,WUJ,YUXQ,et al. Frost and ice transport on superhydrophobic copper surfaces with patterned micro-and nano-structures[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30 (10):1970-1978.
- [13] PURETSKIY N, CHANDA J, STOYCHEV G, et al. Anti-icing superhydrophobic surfaces based on core-shell fossil particles
   [J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 2(11): 1500124.
- [14] 晏忠钠,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 Z N, CHE Y H, FENG L B, et al. Anti-icing and anti-adhesion behavior of superhydrophobic aluminum alloy surface [J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(9):25-29.
- [15] WANG L, GONG Q, ZHAN S, et al. Robust anti-icing performance of a flexible superhydrophobic surface [J]. Advanced Materials, 2016, 28(35): 7729-7735.
- [16] GUO P, ZHENG Y, WEN M, et al. Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces [J]. Advanced Materials, 2012, 24(19): 2642-2648.
- [17] MISHCHENKO L, HATTON B, BAHADUR V, et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets [J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7699.
- [18] ZUO Z, LIAO R, GUO C, et al. Fabrication and anti-icing property of coral-like superhydrophobic aluminum surface [J]. Applied Surface Science, 2015, 331:132-139.
- [19] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, et al. Anti-icing superhydrophobic coatings [J]. Langmuir, 2009, 25 (21): 12444-12448.
- [20] LV J, SONG Y, JIANG L, et al. Bio-inspired strategies for anti-icing [J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3152-3169.
- [21] TOURKINE P, LE MERRER M, QUERE D. Delayed freezing on water repellent materials [J]. Langmuir, 2009, 25 (13): 7214-7216.
- [22] CASSIE A B D. Contact angles [J]. Discussions of the Faraday Society, 1948, 3:11-16.
- [23] VARANASI K K, HSU M, BHATE N, et al. Spatial control in the heterogeneous nucleation of water [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(9): 094101.
- [24] VARANASI K K, DENG T, SMITH J D, et al. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces [J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(23): 234102.

**基金项目:**青年科学基金项目(21603070)

收稿日期:2017-04-02;修订日期:2017-12-18

通讯作者:李文(1965-),男,博士,教授,主要从事仿生功能材料的研究,联系地址:湖北省黄石市桂林北路 16 号湖北理工学院湖北省矿区 环境污染控制与修复重点实验室(435003),E-mail:wenli65@sina.com