

超疏水防冰材料的理论基础与应用研究进展

沈一洲, 谢欣瑜, 陶 杰, 侯文卿, 许杨江山

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016)

摘 要:近年来, 飞机防/除冰问题的研究广受关注。传统的主动防/除冰方式会增加飞机的设计与制造成本, 且持续的冷热交替和振动会降低飞机蒙皮材料的使用寿命, 存在严重的安全隐患。因此, 受自然界动植物的启发, 新型被动超疏水防冰技术被广泛讨论与研究, 为飞机防/除冰提供了一种低成本、高效、轻量的方法。针对新型被动超疏水防冰材料, 综述了近年来防冰材料的超疏水润湿理论的进展; 归纳了具有代表性的润湿理论模型, 包括杨氏方程、Wenzel 理论、Cassie-Baxter 理论、接触线理论等; 总结了当前广泛应用的防冰材料制备方法, 包括刻蚀法、溶胶-凝胶法和气相沉积法等。另外, 针对目前国内外的研究热点, 进一步阐述了超疏水材料的防冰性能及防冰机理研究, 综述了结冰形核和结冰延迟过程中的撞击液滴弹跳动力学、结冰热力学、成相理论、非均匀形核原理、传热理论等机理, 以及冰粘附性能的测试评价方法。最后, 针对冰层粘附强度的测试标准、不同冰型冰粘附力的区别、剪切力作用下除冰性能涉及的机理等问题进行了展望。

关键词:超疏水; 润湿理论; 结冰延迟; 冰粘附性能; 防冰机理

中图分类号: V259; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)05-0388-10

引用格式: 沈一洲, 谢欣瑜, 陶杰, 等. 超疏水防冰材料的理论基础与应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(5): 388-397.

SHEN Y Z, XIE X Y, TAO J, *et al.* Review on Theoretical Foundations and Applications of Superhydrophobic Anti-Icing Materials[J]. Materials China, 2022, 41(5): 388-397.

Review on Theoretical Foundations and Applications of Superhydrophobic Anti-Icing Materials

SHEN Yizhou, XIE Xinyu, TAO Jie, HOU Wenqing, XU Yangjiangshan

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In recent years, the research on aircraft de-icing has attracted much attention. Traditional active anti-icing/de-icing methods increase the cost of aircraft designing and manufacturing, accompanying the continuous vibration or cold-hot alternation greatly reduces the service life of aircraft skin materials, which causes serious potential safety hazards. Therefore, inspired by natural plants, the novel passive superhydrophobic anti-icing technology with low coast, high efficiency and light weight, has been widely discussed and studied. In this paper, the latest development of superhydrophobic wetting theory on the new passive superhydrophobic anti-icing material is reviewed. Some typical wetting theory models are summarized, including Young's equation, Wenzel theory, Cassie-Baxter theory, contact line theory and so on. Some widely used preparation methods, including etching method, sol-gel method and vapor deposition method, are also summarized. In addition, in view of the current domestic and foreign research hot spots, the anti-icing performance and mechanism of aircraft are described in this paper. The mechanism of impact droplet bouncing dynamics, icing thermodynamics, phase theory, heterogeneous nucleation theory, heat transfer theory on icing nucleation and icing delay are reviewed. Furthermore, the test and evaluation methods of icing adhesion performance are also discussed. Finally, some issues is prospected, including the test standards of icing adhesion strength, the differences of icing adhesion between different ice types, the deicing performance under shear force and the corresponding mechanism.

Key words: superhydrophobic; wetting theory; icing delay; icing adhesion; mechanism of anti-icing

收稿日期: 2020-04-26 修回日期: 2020-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51671105, 51705244);
江苏省自然科学基金项目(BK20170790)

第一作者: 沈一洲, 男, 1988 年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 沈一洲, 男, 1988 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: shenyizhou@nuaa.edu.cn

陶 杰, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师

Email: 236732568@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202004020

1 前言

冰、雪、霜会直接影响工业生产和公众生活。2008年1月,我国南方地区出现罕见的长时间冰冻天气,导致铁路、输电线、风力机等出现大规模的结冰霜冻,对民众生活造成了极大的不便^[1]。为解决铁路、电网、风力机等结冰覆冰现象^[2],防/除冰技术成为目前的一个研究热点。

防/除冰技术不仅在电力、交通、发电风力机等领域有着迫切的研究需求^[3],在航空领域的相关研究也备受瞩目^[4]。在结冰气象条件下,飞机的裸露部件表面容易发生积冰现象(见图1),如在发动机进气道、机翼等部位^[5]。飞机积冰会增加飞机自身的重量、粗化飞机表面、增大飞行阻力、降低升阻比,对其飞行稳定性有极大的影响。2006年6月3日,我国一架军用预警机在执行任务时,由于多次穿越过冷云层致使飞机积冰失控坠毁^[6]。



图1 飞机积冰现象

Fig. 1 Phenomenon of aircraft icing

因此,为保障飞机飞行安全,防/除冰技术的研究和应用具有重要的意义。目前发展的防/除冰技术主要有2类:第一类是传统的主动防/除冰方式,包括机械防/除冰、气热防/除冰、液体防/除冰和电热防/除冰等^[7]。这些主动防/除冰方式虽然有一定效果,但是会让金属材料长期处于电热条件下,导致材料热疲劳性能下降,或是处于机械振动除冰条件下,导致材料机械疲劳性能下降,最终降低飞机使用寿命,造成潜在的安全隐患。并且,某些防/除冰方式会增加飞机自身重量,增加成本,不利于飞机轻量低成本化的工程应用要求^[8]。由于传统的

主动防/除冰技术存在一定的不足,因此发展新型被动防冰技术具有必要性^[9]。

基于表面改性的被动防冰技术是新型被动防冰技术发展的重要方向^[10]。该方法的特征是对固体表面进行改性,从材料本身入手使其具有防冰能力。受荷叶自清洁现象启发(见图2),在飞机蒙皮材料表面构建类荷叶的微观结构,当过冷液滴撞击到飞机表面时,表面不易被液滴润湿,液滴可以在自身重力及风力的作用下迅速滑落。即使结冰,由于该表面的冰粘附力较弱,冰层可以被飞行过程中的气流冲刷而脱落。基于疏水性表面改性的被动防冰技术利用了材料自身的防冰性质,无需周期性除冰,大大降低了成本,避免了机械除冰、电热防/除冰等方式对飞机材料疲劳寿命的不利影响^[11]。

目前,国内外研究者对材料的超疏水性能研究越来越关注。据报道,在低于0℃的环境中,超疏水表面仍具有良好的疏水性能,可以延迟结冰时间^[12]、降低冰粘附力^[13]。因此,许多研究者针对基于表面改性的被动防冰技术,做了大量的研究工作,并分析了超疏水表面防冰机理,包括撞击液滴弹跳动力学、结冰热力学、成相理论、非均匀形核原理等^[14]。防冰原理中,冰粘附性能是评价防冰材料的关键判据,越来越多的研究者意识到研究冰粘附性能相关机理的重要性。然而,对于疏水性表面改性被动防冰技术的研究目前还处在起步阶段。冰粘附性能是评价超疏水防冰表面的重要参数,但关于冰层在固体表面的粘附性能的相关机理及判据的报道尚不多见,仅仅是简单地测试材料的冰粘附力的报道对此项研究的价值不高。本文针对新型疏水被动防冰技术的研究进展进行综述。

2 润湿性表征及理论

表面润湿性是超疏水被动防冰技术的首要研究对象,其性质主要由接触角、滚动角、接触角滞后等衡量。而影响液体浸润性的2个主要因素是表面自由能和表面微观结构^[10]。研究指出,在光滑表面上仅仅降低表面自由能,接触角只能提高至120°^[15],但在此基础上构造粗糙的微观结构,可以将接触角提高至150°以上,使表面获

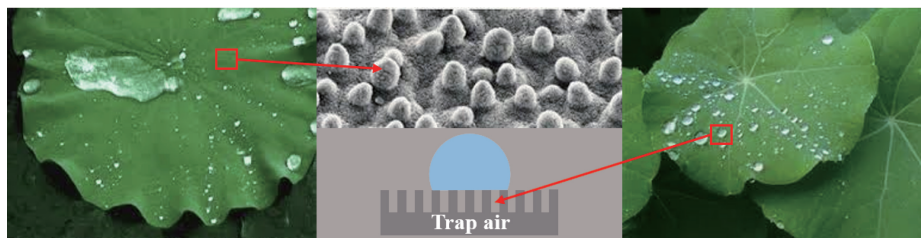


图2 荷叶自清洁现象

Fig. 2 Self-cleaning phenomenon of lotus leaf

得理想的超疏水性能^[16]。正是由于超疏水表面具有较大的接触角和较小的滚动角,使水滴极易流走,因而具有优异的防冰性能。下文将从理论机制上阐述如何改变固体表面的润湿性从而使其获得超疏水性。

2.1 杨氏方程描述的理想固体表面润湿理论

构建润湿物理模型时,假设固体表面是光滑、均质、各向同性的理想表面,此时的接触角称为本征接触角(θ)。如图 3 所示,在固-液-气三相交点处做气-液界面切线,它与固-液交界线的夹角就是接触角。Young 通过对固体润湿现象的研究,提出了著名的杨氏(Young's)方程,如式(1)^[17]:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} \quad (1)$$

其中, γ_{sl} 、 γ_{lg} 、 γ_{sg} 分别是固-液、气-液、固-气界面的表面张力。由式(1)可知,通过降低固体表面自由能而降低固-液相之间表面张力的方法,可以增大接触角,使表面不易被润湿。

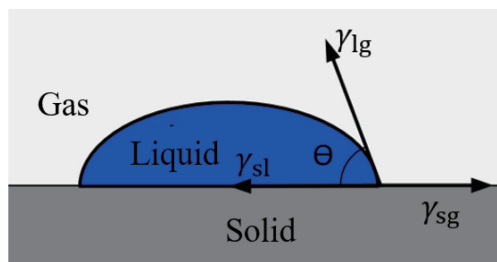


图 3 液滴在固体表面的接触角示意图

Fig. 3 Schematic of the contact angle of a droplet on solid surface

2.2 非理想固体表面润湿理论

2.2.1 Wenzel 润湿模型理论及其应用

与理想固体表面不同,自然界或实际应用中的固体表面往往具有一定的粗糙度,实验测得的接触角称为表观接触角(θ^*)。在杨氏方程的基础上,Wenzel 等^[18]假设液滴润湿能填满非理想固体表面上的凹槽部分,液滴可以嵌入到粗糙结构中去,即“湿接触”(见图 4a),通过微小变化引起的自由能变化得到热力学平衡稳态时的表观接触角和本征接触角的关系方程,即 Wenzel 方程^[19]:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (2)$$

其中, r 为粗糙度,指实际固液接触面积与表观固液接触面积之比($r \geq 1$)^[20]。

从 Wenzel 方程可以看出,对于本征接触角小于 90° 的固体表面,增加粗糙度,其表观接触角会减小,表面更容易被浸润;对于本征接触角大于 90° 的固体表面,增加粗糙度,其表观接触角会增大,表面更不易被浸润。因此,调控固体疏水表面粗糙度可以获得超疏水表面。但是,Wenzel 方程只适用于热力学平衡稳定状态,应用范围有限。

2.2.2 Cassie 润湿模型理论及其应用

Cassie 等^[21]在 Wenzel 模型的基础上,提出了固体表面由 2 种不同的化学物质组成时的润湿机理。假设固体表面是一个由 2 种成分均匀分布在其上的复合表面,在复合表面上它们的本征接触角分别为 θ_1 和 θ_2 ,其面积分数分别为 f_1 和 f_2 , $f_1 + f_2 = 1$ 。将空气视为一种成分,则 Cassie 润湿模型表明液滴不能完全填满非理想固体表面上的凹槽部分,液滴不嵌入粗糙结构中,即“干接触”(见图 4b),热力学平衡时,得到表观接触角 θ^* 与复合接触界面本征接触角 θ_1 和 θ_2 之间的关系方程如式(3):

$$\theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

由于液滴在气体表面上的表观接触角为 180° ,得到方程如式(4):

$$\theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_1 - 1 \quad (4)$$

此方程为 Cassie-Baxter 方程,它的应用更为广泛,解释了一些特殊非润湿现象,如水滴从荷叶上滚落等。该方程是解释超疏水材料滚动角的理论基础,更是研究冰层在固体表面的粘附性能的重要理论依据。但是,宏观组成不均匀的固体表面不适用于 Cassie 模型^[22, 23]。

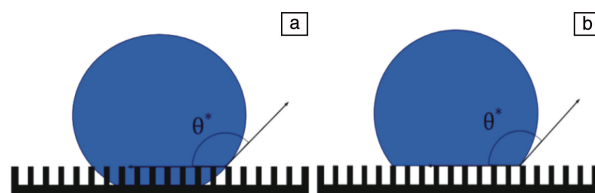


图 4 润湿理论模型示意图:(a) Wenzel 润湿模型;(b) Cassie 润湿模型

Fig. 4 Schematics of the wetting theoretical models; (a) Wenzel model; (b) Cassie model

2.2.3 Wenzel 模型与 Cassie 模型的关系

Wenzel 模型和 Cassie 模型均能描述疏水现象,但是由于它们的机理不同,水滴在表面上的运动特性也不相同。

液滴在固体表面的运动特性是研究冰层粘附性能和过冷液滴结冰的前提条件。表征液滴的运动特性,如能否或易否从表面滚落,其表征参数为滚动角 α 。液滴的滚动行为如图 5a 所示,当滚动角较小时,液滴易滚动脱落,反之则难以滚动,滚动角 α 是液滴能在倾斜固体表面瞬间滚动时的角度。滚动角直接取决于接触角滞后 $\Delta\theta$,接触角滞后 $\Delta\theta$ 的大小是液滴在固体表面的前进接触角 θ_A 与后退接触角 θ_R (见图 5b) 的差值。其中前进接触角是通过增加液体使三相接触线瞬间移动时的角度,即得到 θ_A ,后退接触角是通过减少液体使三相接触线瞬间移动时的角度,即得到 θ_R 。

因此,在 Wenzel 模型下,液滴浸入粗糙结构凹槽

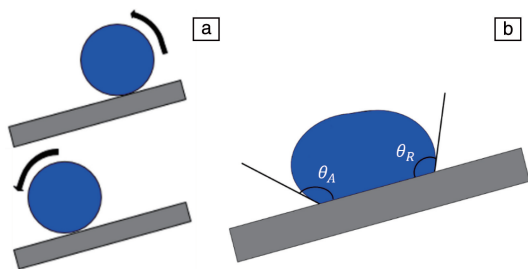


图5 液滴的动态润湿特性: (a)液滴在固体表面的滚动行为示意图, (b)前进接触角 θ_A 和后退接触角 θ_R 示意图

Fig. 5 Dynamic wettability of liquid droplets: (a) schematic of the rolling behavior of a droplet on solid surface, (b) schematic of advanced contact angle θ_A and receding contact angle θ_R

中,使滚动角过大,即使接触角达到甚至大于 150° ,液滴也难以滚动,并且液体与固体表面有很强的粘附力;而在Cassie模型下,液滴未浸入凹槽结构中,表面捕获大量空气,液滴不仅可以达到 150° 的接触角,还能自由滚动,即使表面结冰,表面的冰粘附力也很小。但是,Cassie模型是一种亚稳状态,在受到外界扰动时,固液间的气相结构会遭到破坏,从而转化为稳定的Wenzel模型。

2.3 特殊浸润性表面

研究者在观察荷叶表面的微观结构时,还发现一种微纳米的分级复合结构。通过比较微纳米分级复合结构与单级微观结构,研究者发现分级复合结构能明显降低滚动角,使水滴易在表面滚动滑落(见图6)。原因是这种分级的微纳米结构能够降低液滴与固体表面的接触面积,从而影响三相线的轮廓、周长和连续性等,即使一级结构被液滴浸润,二级纳米结构也难以润湿,从而使表面保持Cassie润湿模型,使滚动角下降^[24-26]。其中,Grundke等^[26]就在粗糙聚四氟乙烯(PTFE)表面的微米针状结构上构建了二级纳米结构。



图6 微米-纳米分级复合结构示意图

Fig. 6 Schematic of micro-nano graded composite structure

3 超疏水防冰材料制备技术

基于润湿理论可知,超疏水性是防冰材料具有优异防冰性能的重要前提,基于表面的超疏水性,液滴能够快速驱离表面,不在表面富集,从而使得表面不易形成冰层,达到防冰的目的。进一步地,当液滴处于超疏水表面上时,固-液之间形成较小的接触面积,当液滴结冰时,能够降低热传递效率,提升防冰时间。此外,当表面形成冰层时,较小的固-冰接触面积还能降低冰粘附力。同时可知,制备超疏水表面的方法为:使表面粗糙化,并与采用含氟材料等低表面能物质修饰表面相结合,包括刻蚀法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、模板法、自组装法等。

3.1 刻蚀法

在基体表面进行刻蚀而获得超疏水表面的方法被广泛认可,并且,刻蚀法有利于微纳米复合二级结构的构建,以进一步提升基体表面的超疏水性。Kim等^[27]基于电化学腐蚀和水热合成技术,采用全氟硅烷对 TiO_2 多壁纳米管进行改性,制得了直径为8 nm的超双疏表面,该 TiO_2 纳米管的纳米结构能提供一种有效的空气捕获结构,以提高其表面双疏水性能。此外,采用刻蚀法制备超疏水铝表面的技术发展迅速。Zhang等^[28]采用液滴刻蚀和化学改性相结合的方法,成功制备了超疏水铝表面,液滴刻蚀法不仅制备方法简单,还能较好地保持铝材料的完整性,制备方法和表面性能如图7所示。为在铝材料

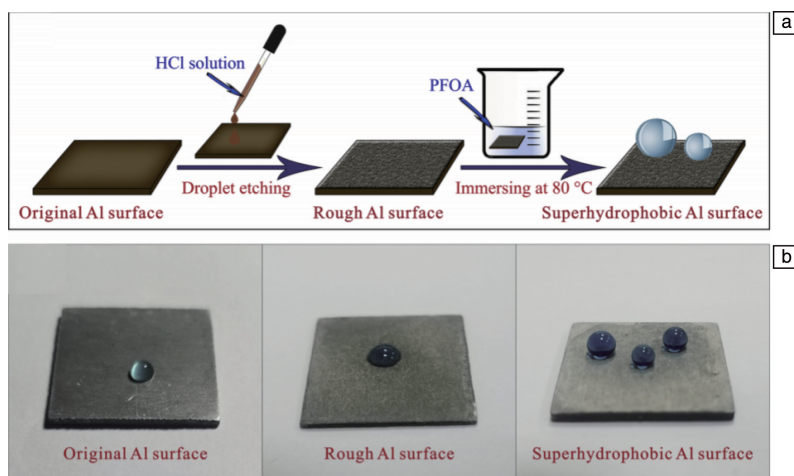


图7 超疏水铝表面^[28]: (a)制备过程, (b)润湿性表征

Fig. 7 Superhydrophobic aluminum surface^[28]: (a) preparation process, (b) wettability characterization

表面构造微纳米复合二级结构, Zhan 等^[29]采用 CuCl_2 溶液刻蚀铝表面的方式, 使表面形成微纳米坑纹理, 并将其浸入硬脂酸乙醇溶液中降低表面能, 从而获得了具有复合二级结构的超疏水铝表面。

3.2 溶胶-凝胶法

硅氧烷基溶胶-凝胶法是制备有机-无机硅基杂化纳米材料的一种简便方法。在碱性条件下, Goto 等^[30]采用溶胶-凝胶法制备得到含联苯链段的氟烷基乙烯基三甲氧基硅烷低聚物纳米复合材料, 通过这种纳米复合材料改性的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 表现出疏油性以及荧光发射能力, 同时对玻璃基板也可以显示出超临界特性。此外, 将溶胶-凝胶法与喷涂技术相结合也能使基体获得超疏水性, Yang 等^[31]将溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 溶胶喷涂于基体表面, 并使表面经过聚甲基丙烯酸六氟丁酯 (PHFBMA) 氟化改性, 获得了低表面能, 使用不同 pH 溶液和有机溶剂对表面进行测试后, 证明了基体表面具有出色的疏水性。

3.3 气相沉积法

化学气相沉积法 (CVD) 是制备超疏水薄膜的首选工艺。Im 等^[32]在实验中引入新型氧化剂 CuCl_2 , 通过气相沉积法得到了玄武岩状纳米多孔聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 薄膜, 经过新型 CVD 改性及氟材料修饰后, PEDOT 薄膜拥有分级多孔结构, 显示出疏油性和超疏水性。除此之外, 气相沉积法制备的薄膜材料还具有均匀

性佳和功能性好, 在制备大面积超疏水表面上具有较好的前景。2020 年, Sakalak 等^[33]利用化学气相沉积技术研究了一种大规模制备超疏水表面的方法, 成功在柔性基体表面沉积超疏水薄膜, 且制备的超疏水表面任意位置的接触角均较大, 能满足生产要求。

3.4 模板法

天然材料和人工结构材料均可以用作构建具有分级结构的疏水表面的模板, 其中聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是最广泛应用于复制模板结构的基础材料。该模板材料凝固后, 其表面的图案可以转移到固体负复制品上, 类似地, 制备正 PDMS 复制品时可以利用负复制品作为其模板。以干燥的天然芋叶片为模板, 可以制备基于 PDMS 的仿生复制品, 经过二氧化硅纳米颗粒进一步改性及化学气相沉积碳氟化合物材料后, 该 PDMS 复制品显示出超疏油和超疏水性能^[34], 并且, 其疏水性可以通过表面化学组成进行调控。

除了以 PDMS 为模板材料外, Deng 等^[35]采用蜡烛烟灰作为复制模板材料, 在玻璃载玻片上制备了透明的超疏水涂层。用 25 cm 厚的二氧化硅涂覆多孔蜡烛烟灰沉积物, 经煅烧和硅烷化后, 涂层变得透明且呈现出超双疏性。在高度为 25 cm、砂砾磨损速度为 2 m/s 时, 该表面仍然能保持超双疏性能 5 min, 其砂磨损试验过程及表面性能如图 8 所示。

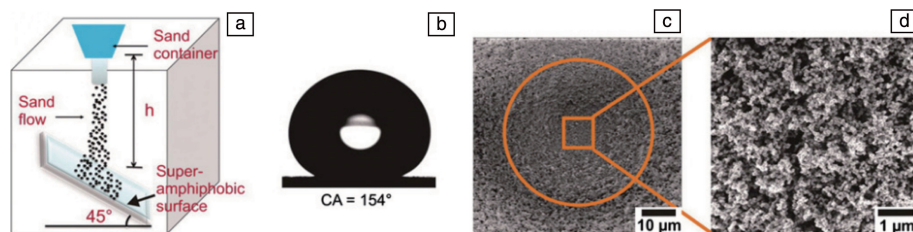


图 8 砂磨损后的涂层表面性能^[35]: (a) 砂磨损试验示意图, (b) 接触角示意图, (c) 砂磨损后球形凹坑 SEM 照片, (d) 表面形貌 SEM 照片

Fig. 8 Surface properties of coating after sand abrasion^[35]: (a) schematic of sand sand abrasion testing, (b) schematic of contact angle, (c) SEM image of spherical dimple after sand abrasion, (d) SEM image of surface microstructure

除了上述的合成方法之外, 还有自组装技术、激光加工等新兴制备方法, 越来越多的制备方法被用于制备不同要求、不同功能的疏水表面, 多种方法相结合的制备技术也越来越受到研究者的关注。此外, 研究人员也开发了许多简易的方法来构造特殊超疏水表面材料。

4 超疏水防冰材料的性能研究进展

相较于飞机传统的防/除冰技术, 被动防冰材料具有成本低、效率高、能耗少等优势, 可以有效解决飞机结冰问题并保障飞行安全。被动防冰材料不仅要求材料表

面具有超疏水性, 还应有较低的黏滞力, 包括固-液之间的粘附力和固-固之间的冰粘附强度, 从而在飞机服役期间既可以使液滴在结冰前从其表面离开并延长液滴结冰时间, 又能使已形成的冰层在外力作用下脱落^[36, 37]。利用超疏水材料表面的基本特性达到延长结冰时间、降低冰粘附强度、提升防冰时间等作用的研究对飞机表面的防除冰技术的发展具有重要意义。因此, 国内外的研究者针对超疏水防冰材料的防冰性能及其机理做了大量的研究。

4.1 国内防冰材料研究进展

减少热交换作用是提高超疏水防冰材料性能的重要

方法。中国科学院化学研究所吕建勇等^[38]对其中的机理进行了讨论,认为超疏水表面可以捕获大量空气,进而有效削弱固体表面与液态水的热交换作用,使撞击到固体表面的液滴及冷凝液滴在发生冻结之前及时被除去。同样地,当冰已经形成时,超疏水表面能够捕获液体使其进入表面结构中,冰粘附力也可以显著降低,形成的冰就可以通过大气中的风或其自身重力的作用而脱落。这种引入超疏水材料的被动防冰技术,利用材料表面结构捕获空气或水以提升防冰性能的方式被认为是绿色环保的。

浙江大学 Zhan 等^[39]提出了一种通过电子转移活性自由基聚合生成的表面引发活化剂将含氟聚合物接枝到

二氧化硅纳米颗粒上合成防冰材料的方法,并采用差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)对水的结晶点进行了表征。结果表明,水的结晶点可降低 6.82 °C 左右。在低温静态接触角试验中,该材料的结冰时间从 188 推迟至 10 054 s,呈现出优异的防冰性能,其表面制备及应用示意图如图 9 所示。同时,该团队进一步验证了表面结构捕获空气对结晶延迟的作用,并从物理化学性质、非均相成核理论和传热理论等方面对该材料的防冰机理进行了探讨,为更深一步研究飞机防冰技术提供了宝贵资料。

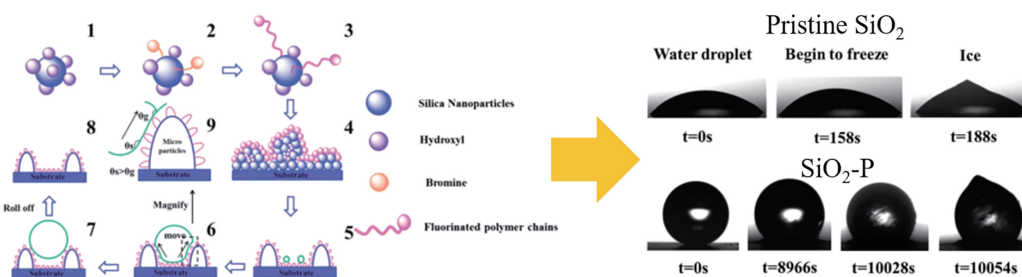


图9 超疏水表面的制备与应用^[39]

Fig. 9 Schematic of the preparation and application of the superhydrophobic surface^[39]

吉林大学 Liu 等^[40]针对积冰问题做了大量研究,首先对铝合金进行激光加工得到了防冰表面,并引入了一种模型用于分析液滴与结构表面之间的传热过程,为超疏水材料表面防止积冰的研究提供了理论依据。结果显示,表面静态结冰延迟了 1938 s,但在低温下,由于表面冷凝液滴占据空气气穴位置等原因,使形成的冰层具有较大的粘附力而不易除去。2020 年,北方大学 Qi 等也进行了超低温下表面防冰性能的研究,结果发现,当超疏水载玻片暴露于 -40.0 °C 的超低温时,水滴的冻结时间可延长至 372 s,该表面表现出优异的低温防冰性能^[41]。

研究冰形成的结晶温度和结晶时间是研究结晶延迟问题的关键。对于超疏水表面的结晶延迟机理,国内研究者提出用热力学理论解释其内在机理。对于超疏水表面,由于粗糙度因素,结晶可以描述为非均相形核。在经典形核理论的基础上^[42],可以计算形核自由能垒 ΔG ,如式(5)和式(6):

$$\Delta G = \left(\frac{2\pi R^3}{3} \Delta g - 2\pi R^2 \gamma_{sl} \right) f(\theta) \quad (5)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (6)$$

其中, R 为晶胚半径, Δg 为冰和水之间的吉布斯能垒密度差。根据方程, ΔG 正比于 $f(\theta)$, 即增大接触角将增大形核自由能垒并延缓冷凝水的结晶。上述液滴在表面较差的传热效率下可以延缓液滴结冰,这是因为表面与

液滴构成三相界面系统,传热过程会随三相界面系统接触状态而改变^[43]。另外,根据传热方程和傅里叶法则,可知水滴降低的温度 ΔT 与所需能量 Q 之间的关系符合式(7):

$$\Delta T = \frac{\rho_w C_p (T_1 - T_2)}{Q} \quad (7)$$

其中, ρ_w 是水的密度, C_p 是常压下水热容。显然, ΔT 反比于 Q , 即 Q 较大时, ΔT 较小。因此,由傅里叶法则可知,固液接触面积越小,热辐射损失越小^[44],固液接触面小的超疏水表面可以获得更多热量, ΔT 会相应减小,即液滴降温较少,延迟了其结冰时间。这种从热力学解释结晶延迟是目前国内对防冰性能机理探究的重要方向。

另外,浙江大学唐永强等^[45]报道了过冷条件下,超疏水表面粗糙结构和含氟量对防冰性能所起的关键作用。湖北工业大学 Ruan 等^[46]在低温下研究了风力作用下的改性二氧化硅超疏水涂层的防冰性能,结果表明,在 -10 °C、5 m/s 风速下,该涂层表现出优异的结冰延迟性能。江苏工业大学 Lei 等^[47]详细记录了 -16 ~ -4 °C 的低温环境中,亲水、疏水和超疏水表面的结冰过程,发现超疏水表面在 -8 和 -4 °C 时,水滴仍能从冷的表面滚走。华东理工大学 Lv 等^[48]在紫外线固化下将纳米颗粒 SiO_2 粘接到聚氨酯表面,制备了高稳定性超疏水表面,其在

-10 °C 下放置 100 h 仍具有较好的防冰性能。

近年来,国内研究者也意识到研究飞机防冰粘附力的必要性。南京大学王媛怡等^[49]采用腐蚀和涂层相结合的方法制备了防冰超疏水铝材料,其在-10 °C 下不仅表现出优异的超疏水性能,更表现出了优异的疏冰性能。经过 20 次覆冰除冰和 40 次覆冰除冰试验后,该表面的冰粘附力仅仅是普通超疏水表面的 20% 和 16%。西安交通大学金海云等^[50]采用简单的化学腐蚀工艺结合氟硅烷薄膜覆盖制备得到防冰材料,发现其防冰性能提高了 68.22%,结冰时间延长了 6 倍,表现出优异的防冰性能。但是,该研究中还未涉及防冰粘附力的机理探究,仅仅做了防冰性能测试。此外,He 等^[51]通过降低基材的弹性模量,使得固体表面与冰层之间的刚度不匹配,诱导微裂纹的产生,固体表面结冰后冰粘附力仅为 0.9 kPa。针对不同条件,尤其是不同温度/湿度环境、不同结冰条件、不同冰型等情况下的防冰行为还未有研究。此外,尽管有些报道进行了高空服役条件下防冰除冰粘附力测试等基础探究,但是对冰粘附力深度探究仍较少,如不同冰型下冰粘附力对材料表面防冰行为影响的具体机理以及由除冰造成的应力集中等还尚不明确。

4.2 国外防冰性能研究进展

对于国内外超疏水材料防冰性能的研究,国外比国内更具深度和广度,特别是对防冰机理的研究更为具体。关于液滴在超疏水表面的动力学行为就有较多报道。撞击液滴动力学分析是超疏水表面防冰性能优劣的理论依据,液滴与表面的接触时间影响其动量和能量的传递,缩短动态液滴与表面的接触时间对防冰技术研究尤为重要^[52]。Gauthier 等^[53]在 *Nature Communications* 上发表了关于液滴在宏观疏水表面弹跳行为的研究,发现改变冲击速度,液滴在超疏水表面上的接触时间是不同的,提出了一种定量分析方法来研究弹跳液滴的动力学性质以减少液滴与表面的接触时间。此外,研究表明在冲击过程中打破接触界面的径向对称性也可以显著减少撞击液滴与表面的接触时间^[54]。

国外研究者在材料表面润湿性的影响因素方面也有一些报道。稳定的 Cassie 模型能使表面捕获更多空气,形成最小界面能得状态^[55]。Bormashenko 等^[56]探究了润湿模型转变的机理,模拟了分子润湿模型转变过程,并解释了 Cassie 模型的稳定性。

研究影响飞机结冰的因素及其内在机理也是研究飞机防冰技术的关键。Nguyen 等^[57]研究了纳米柱高度对防冰性能的影响,发现任何高度的纳米柱在具有非常小的顶部直径时,其结冰延迟时间也较少,同时发现,这种顶部直径较小的纳米柱确保了亚稳态 Cassie 模型的能垒计算。Gohari 等^[58]讨论了表面粗糙度对成核及冰增长机

制的影响。研究表明,表面粗糙化使表面不易结冰,并引入了水固化机理,为被动超疏水防冰材料的制备提供了更全面的设计方法。Kirillova 等^[59]通过实验和蒙特卡罗模拟验证了枝晶形成的机理,发现表面在多种效应协同作用下的冰粘附力极低,仅 56 kPa,为制备防冰材料的合理设计提供了另一条新路径。

此外,Boinovich 等^[60]在铝合金表面制备了超疏水涂层,通过对比蒸馏水和盐水在-20 °C 下的结晶数据,观察到盐水的结冰延迟时间显著增加,盐水液滴的结冰延迟超过 6 h。该团队用疏水表面和溶液/空气界面附近的双电层结构和断裂离子的概念解释了这个现象。Rahimi 等^[61]对其制备的具有微纳米锥结构的超疏水镍膜进行了单次结冰/融冰试验,发现纯水滴的接触角从 156°减小到了 141°,盐水液滴接触角从 154°减小到了 138°。分析造成这种现象的主要原因是凹陷冰的形成、毛细管冷凝和结霜。

总之,超疏水表面的过冷水结冰是一个非常复杂的现象,是多重作用的结果,可能取决于冰粘附力、水动力条件和水膜结构表面,需要进一步研究来确定这些因素。研究者们希望能利用好研究工作中提出的理论结果,为洞察这一复杂现象提供理论基础,合理设计防冰超疏水表面的表面纹理等其他促进防冰的因素。

超疏水表面接触角大于 150°、滚动角小于 10°,可以使液滴从表面滚落,但超疏水表面并不总是疏冰的。研究表明,疏水表面背后的疏冰机理与熵驱动的疏水相互作用相似^[62]:水分子向一定位置的熵驱动扩散直接影响了冰晶在饱和蒸汽中的生长,因此控制这些性能可以控制材料的抗冰性能。Barthwal 等^[63]通过将润滑硅油注入超疏水表面双尺度微/纳米结构的方法,使材料表面在低温(-25 °C)下仍保持较低冰粘附强度,为 35 kPa 左右。制备获得的不同防冰涂层示意图和其冰粘附强度对比如图 10 所示^[63]。

因此,除了疏水特性外,固-固之间的冰粘附特性也是防冰研究的关键,而使用纳米结构膜来控制疏水性和粘附性是一个非常具有前景的研究热点。Subramanyam 等^[64]也研究了润滑剂浸渍结构表面的冰粘附特性,测量结果表明,在浸渍有润滑剂的热力学稳定的结构表面的冰粘附强度高于具有过量润滑剂的表面的冰粘附强度,且冰粘附强度随结构密度增加而减小,这种采用优化润滑剂浸渍表面的方法可以优化现有防冰技术。Bengaluru 等^[65]发现纳米结构的表面粘附强度很小,甚至低于光滑表面,反而超疏水性能好的微纳米二级结构的表面粘附强度远远大于光滑表面。该团队以 Cassie 模型和 Wenzel 模型为依据对此发现作出了解释:纳米结构尺寸很小,液滴难以进入粗糙结构内部沟槽中,捕获了大量空气,即处于 Cassie 模

型,所以冰粘附强度很小。除此之外,Meuler等^[66]讨论了水滴前进和后退接触角与不同涂层的冰粘附强度之间的关系。虽然国外的研究者对防冰材料粘附力的机理分

析有了一定基础,但是对于不同的冰型,粘附力对除冰防冰造成的应力集中、剪切力影响还少有报道。

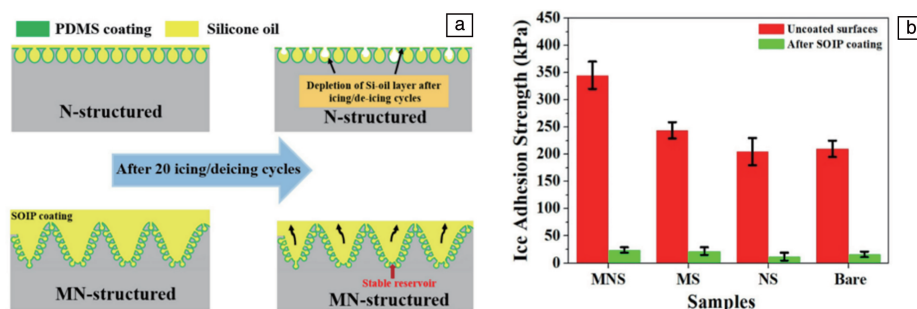


图10 不同防冰涂层20次除冰试验前后的冰粘附强度比较图^[63]: (a)不同防冰涂层示意图, (b)冰粘附强度比较图

Fig. 10 Comparison of ice adhesion strength on different anti-icing coatings^[63]: (a) schematic of the different anti-icing coating, (b) the comparison of ice adhesion strength

此外,在被动超疏水防冰兴起的同时,许多研究者对亲水材料是否一定不防冰提出了质疑。而Cherny等^[67]证明了超亲水聚电解质涂料用于防冰的可行性。同时,有报道称被动超疏水防冰材料不能实现长程有效的防冰,要与主动除冰相结合。美国莱斯大学Wang等^[68]通过在表面喷涂全氟十二烷基石墨烯纳米带(FDO-GNR)薄膜获得防冰和主动除冰兼有的性能,发现温度在 $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,持续的液滴不会黏在超疏水表面上,而且可以利用氟化润滑液成功实现除冰和防冰的切换。这种新型的防冰除冰相结合的模式也为飞机防冰提供了一条新思路。

5 结 语

本文综述了近年来超疏水被动防冰材料的防冰理论和热点问题,为高效防冰材料的开发提供了参考。目前,国内外超疏水材料防冰性能的研究进入了新的高度,关于被动超疏水防冰材料的制备和性能测试也多有报道,这类材料均具有一定程度的防覆冰效果。在此基础上,许多研究者也进一步探索了影响材料润湿性及防冰性能的因素。其中,高湿低温环境对材料防冰性能的影响较大。在探寻结冰形核和结冰延迟等防冰性能上,研究者从物理化学性质、非均相成核理论和传热理论等方面对超疏水防冰机理进行了详细阐述。此外,防冰过程中冰粘附力严重影响除冰效果,其内在机理对未来防冰技术研究及应用有重要的指导作用,虽然关于冰粘附力的测试评价方法有一定的报道,但目前仍没有统一的标准,很难对各个文献中所说的冰粘附力进行纵向比较。最重要的是,关于冰粘附力的内在机理及其在剪切力作用下的脱冰机理等分析鲜有报道,其对高性能防冰材料的开发具有重要理论指导意义。

目前,国内防冰研究大多还停留在制备及表征防冰

特性上,而国外研究已经进入探索防冰现象的影响因素及内在机理层面。然而,对不同结冰条件、不同冰型对飞机除冰效果的影响及内在机理还很少有人报道,探索风力除冰的剪切力与冰粘附力的内在关系及作用机理也少有报道。研究冰粘附性能将是未来被动超疏水防冰技术的重点研究方向,对未来能够广泛工业化地应用于飞行器材料领域有着奠基意义。

被动超疏水防冰材料的研究探索只是掀开了冰山一角,形成冰粘附强度的测试标准迫在眉睫。利用数值仿真与实验相结合的手段研究不同冰型、不同服役条件下,风力除冰的剪切性能失效以及应力集中等问题是实际需求。针对飞机服役条件,即环境温度为 $-50\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、过冷液滴平均直径约 $40\text{ }\mu\text{m}$,开展系统的防冰研究更是迫在眉睫。虽然目前超疏水被动防冰材料表现出优异的防冰疏冰性能,但是由于飞机服役期间温度过低、持续时间过长,在今后的应用中仍需要与主动除冰技术相结合,推动飞机防冰技术的发展。

参考文献 References

- [1] 李再华,白晓民,周子冠,等. 电网技术[J], 2008, 32(4): 7-13.
LI Z H, BAI X M, ZHOU Z G, et al. Power System Technology [J], 2008, 32(4): 7-13.
- [2] LIAO R, ZUO Z, GUO C, et al. Applied Surface Science [J], 2014, 317(30): 701-709.
- [3] FRANKENSTEIN S, TUTHILL A M. Journal of Cold Regions Engineering [J], 2002, 16(2): 83-96.
- [4] BAARS W J, STEARMAN R O, TINNEY C E. Journal of Aeroelasticity and Structural Dynamics [J], 2010, 2(1): 35-52.
- [5] 蒋天俊. 结冰对飞机飞行性能影响的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008.

- JIANG T J. Influence of Icing on Aircraft Fight Performance [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008.
- [6] 罗茜, 王亚莉. 科技视界[J], 2012(20): 125-126.
- LUO Q, WANG Y L. Science & Technology Vision[J], 2012(20): 125-126.
- [7] 王真, 蒋红娜. 中国科技信息[J], 2017(13): 56-58.
- WANG Z, JIANG H N. China Science and Technology Information [J], 2017(13): 56-58.
- [8] LI X, ZHAO Y, LI H, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 316(15): 222-231.
- [9] 周莉, 徐浩军, 龚胜科, 等. 中国安全科学学报[J], 2010, 20(6): 105-110.
- ZHOU L, XU H J, GONG S K, *et al.* China Safety Science Journal [J], 2010, 20(6): 105-110.
- [10] 沈一洲. Ti6Al4V 超疏水表面的构建及其防/除冰机理研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- SHEN Y Z. Preparation and Anti/De-icing Mechanism of the Superhydrophobic Surface on Ti6Al4V [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016.
- [11] 尹诗衡, 陈东初. 分析仪器[J], 2014(5): 1-6.
- YIN S H, CHEN D C. Journal of Analytical Instrument [J], 2014(5): 1-6.
- [12] GUO C, ZHANG M, HU J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2021, 621(20): 126587-126593.
- [13] KULINICH S A, FARZANEH M. Applied Surface Science [J], 2009, 255(18): 8153-8157.
- [14] 钱志强, 吴志坚, 王世栋, 等. 材料导报[J], 2018, 32(1): 102-109.
- QIAN Z Q, WU Z J, WANG S D, *et al.* Materials Review [J], 2018, 32(1): 102-109.
- [15] BLOSSEY R. Nature Materials[J], 2003, 2(5): 301.
- [16] 钱晨, 王华. 表面技术[J], 2019, 48(10): 238-243.
- QIAN C, WANG H. Surface Technology [J], 2019, 48(10): 238-243.
- [17] BUTT H J, GOLOVKO D S, BONACCURSO E. The Journal of Physical Chemistry B [J], 2007, 111(19): 5277-5283.
- [18] ROBERT N, WENZEL R N. Industrial & Engineering Chemistry [J], 1936, 28(8): 988-994.
- [19] WENZEL R N. The Journal of Physical Chemistry [J], 1949, 53(9): 1466-1467.
- [20] 徐文骥, 宋金龙, 孙晶, 等. 材料工程[J], 2011(5): 93-98.
- XU W J, SONG J L, SUN J, *et al.* Journal of Materials Engineering [J], 2011(5): 93-98.
- [21] CASSIE A B D, BAXTER S. Transactions of the Faraday Society [J], 1944, 40: 546-551.
- [22] EXTRAND C W. Langmuir [J], 2003, 19(9): 3793-3796.
- [23] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳, 等. 化学进展[J], 2007, 19(6): 860-871.
- ZHAO N, LU X Y, ZHANG X Y, *et al.* Progress in Chemistry [J], 2007, 19(6): 860-871.
- [24] PATANKAR N A. Langmuir [J], 2003, 19(4): 1249-1253.
- [25] KHANDAVAILI S, ROGERS P, ROTHSTEIN J P. Applied Physics Letters [J], 2018, 113(4): 041601.
- [26] GRUNDKE K, POSCHEL K, SYNYTSKA A, *et al.* Advances in Colloid and Interface Science [J], 2015, 222: 350-376.
- [27] KIM H, NOH K, CHOI C, *et al.* Langmuir [J], 2011, 27(16): 10191-10196.
- [28] ZHANG X, ZHAO J, MO J, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects [J], 2019, 567: 205-212.
- [29] ZHAN Z, LI Z, YU Z, *et al.* ACS Omega [J], 2018, 3(12): 17425-17429.
- [30] GOTO Y, TAKASHIMA H, TAKISHITA K, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science [J], 2011, 362(2): 375-381.
- [31] YANG M, LIU W, JIANG C, *et al.* Carbohydrate Polymers [J], 2018, 197: 75-82.
- [32] IM S G, KUSTERS D, CHOI W, *et al.* ASC Nano [J], 2008, 2(9): 1959-1967.
- [33] ŞAKALAK H, YILMAZ K, GÜRSOY M, *et al.* Chemical Engineering Science [J], 2020, 215(6): 115466.
- [34] GHOSH N, BAJORIA A, VAIDYA A A. ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2009, 1(11): 2636-2644.
- [35] DENG X, MAMEN L, BUTT H J, *et al.* Science [J], 2012, 335(6064): 67-70.
- [36] EMELYANENKO A M, BOINOVICH L B, BEZDOMNIKOVA A A, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2017, 9(28): 24210-24219.
- [37] FANG G, AMIRFAZLI A. Surface Innovations [J], 2014, 2(2): 94-102.
- [38] LV J, SONG Y, JIANG L, *et al.* ACS Nano [J], 2014, 8(4): 3152-3169.
- [39] ZHAN X, YAN Y, ZHANG Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2014, 2(24): 9390-9399.
- [40] LIU Y, LI X, JIN J, *et al.* Applied Surface Science [J], 2017, 400(1): 498-505.
- [41] QI C, CHEN H, SHEN L, *et al.* ACS Applied Nano Materials [J], 2020, 3(2): 2047-2057.
- [42] VARANSI K K, HSU M, BHATE N, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2009, 95(9): 094101.
- [43] GUO P, ZHENG Y, WEN M, *et al.* Advanced Materials [J], 2012, 24(19): 2642-2648.
- [44] YANG N, ZHANG G, LI B. Nano Today [J], 2010, 5(2): 85-90.
- [45] TANG Y, ZHANG Q, ZHAN X, *et al.* Soft Matter [J], 2015, 11(22): 4540.
- [46] RUAN M, ZHAN Y, WU Y, *et al.* RSC Advances [J], 2017, 7(66): 41339-41344.
- [47] LEI S, WANG F, FANG X, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2019, 363: 362-368.
- [48] LV L, LIU H, ZHANG W, *et al.* Materials Letters [J], 2020, 258:

- 126653.
- [49] WANG Y, XUE J, WANG Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 5(8): 3370–3381.
- [50] JIN H, LI Z, WEI S, *et al.* Surface Engineering[J], 2018, 34(8): 603–610.
- [51] HE Z, ZHOU Y, HE J, *et al.* Soft Matter[J], 2018, 14(23): 4846–4851.
- [52] WEISENSEE P B, TIAN J, MILJKOVIC N, *et al.* Scientific Reports[J], 2016, 6: 30328.
- [53] GAUTHIER A, SYMON S, CLANET C, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6: 8001.
- [54] BIRD J C, DHIMAN R, KWON H M, *et al.* Nature[J], 2013, 503(7476): 385.
- [55] WHYMAN G, BORMASHENKO E. Langmuir[J], 2011, 27(13): 8171–8176.
- [56] BORMASHENKO E. Advances in Colloid and Interface Science[J], 2015, 222: 92–103.
- [57] NGUYEN T B, PARK S, LIM H. Applied Surface Science[J], 2018, 435(30): 585–591.
- [58] GOHARI B, RUSSELL K, HEJAZI V, *et al.* The Journal of Physical Chemistry B[J], 2017, 121(32): 7527–7535.
- [59] KIRILLOVA A, IONOV L, ROISMAN I V, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2016, 28(19): 6995–7005.
- [60] BOINOVICH L B, EMELYANENKO A M, EMELYANENKO K A, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2016, 18(4): 3131–3136.
- [61] RAHIMI E, RAFSANJANI-ABBASI A, DAVOODI A, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2018, 333(15): 201–209.
- [62] RAMACHANDRAN R, KOZHUKHOVA M, SOBOLEV K, *et al.* Entropy[J], 2016, 18(4): 132.
- [63] BARTH WAL S, LEE B, LIM S H. Applied Surface Science[J], 2019, 496(1): 143677.
- [64] SUBRAMANYAM S B, RYKACZEWSKI K, VARANSI K K. Langmuir[J], 2013, 29(4): 13414–13418.
- [65] BENGALURU S S, KONDRASHOV V, RUHE J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(20): 12583–12587.
- [66] MEULER A J, SMITH J D, VARANASI K K, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2010, 2(11): 3100–3110.
- [67] CHERNYY S, JARN M, SHIMIZU K, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(9): 6487–6496.
- [68] WANG T, ZHENG Y, RAJI A R O, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(22): 14169–14173.

(编辑 张雨明)