

超疏水涂层防覆冰技术研究进展

陈小东, 胡丽娜, 杜一枝

(新疆大学电气工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要: 覆冰现象时刻威胁着电力系统的安全运行, 过去几十年里, 研究人员采用各种措施来预防电力设备表面覆冰, 但这些措施都无法从根本上解决该问题。超疏水涂层由于具有独特的微纳米结构及低表面能物质, 在低温环境下, 能够延缓结冰且降低表面的冰附着力。从超疏水涂层的防覆冰机理入手, 重点综述国内外超疏水涂层防覆冰的实验研究现状, 并将影响防覆冰性能的因素分为环境因素和基底因素, 分析当前方案的局限性, 同时阐述提高超疏水涂层机械鲁棒性的设计与制备方面的最新进展, 最后提出超疏水涂层在电力系统应用中存在的问题以及未来的发展方向。该综述有助于研究人员建立评估超疏水涂层的防覆冰性能的试验规范, 并推进超疏水涂层防覆冰技术在电力系统中的应用。

关键词: 电力系统; 超疏水涂层; 防覆冰机理; 环境因素; 基底因素

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)04-0301-10

引用格式: 陈小东, 胡丽娜, 杜一枝. 超疏水涂层防覆冰技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(4): 301-310.

CHEN X D, HU L N, DU Y Z. Research Progress of Anti-Icing Technology of Superhydrophobic Coating[J]. Materials China, 2024, 43(4): 301-310.

Research Progress of Anti-Icing Technology of Superhydrophobic Coating

CHEN Xiaodong, HU Lina, DU Yizhi

(School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: Icing always threatens the safe operation of power system. In the past few decades, researchers have taken various measures to prevent the icing on the surface of power equipments, but these measures can not fundamentally solve this problem. Due to its unique micro-nano structure and low surface energy materials, superhydrophobic coating can delay icing and reduce the adhesion ability of surface ice at low temperature. Therefore, started with the anti-icing mechanism of superhydrophobic coating, this paper focuses on the experimental research status of anti-icing of superhydrophobic coating at home and abroad, divides the factors affecting the anti-icing performance into environmental factors and substrate factors, analyzes the limitations of the current schemes, and expounds the latest design and preparation progress on improving the mechanical robustness of superhydrophobic coating. Finally, the problems existing in the application of superhydrophobic coating in power system and the future development direction are put forward. This review is helpful for researchers to establish test specifications for evaluating the anti-icing performance of superhydrophobic coatings and promote their application in power system.

Key words: power system; superhydrophobic coating; anti-icing mechanism; environmental factors; substrate factors

1 前言

随着特高压直流输电技术的突破和新能源并网需求的

增多, 电力设备数量激增, 设备表面凝露^[1, 2]、覆冰现象降低了电网供电能力, 给电网的检修维护提出巨大挑战。

在国内外学者的不断探索下, 目前主要有 2 种思路来应对电力设备的防覆冰问题: 除冰和防冰^[3, 4]。除冰方法包括: 机械除冰法^[5, 6]、热力除冰法^[7-9]、电磁除冰法和超声波除冰法^[10]、化学除冰法^[11, 12]。防冰方法包括被动除冰法以及其它方法^[13]。被动除冰方法是指涂覆电热防冰材料^[14, 15]和光热防冰材料^[16, 17], 这种方法会导致电线中有泄露电流, 且增加线路损耗。近 10 年来, 随着仿生涂层材料的发展^[18], 研究人员从单一的除冰或防

收稿日期: 2022-04-23 修回日期: 2022-07-15

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2021D01C100); 天山青年计划项目(2020Q012); 天池百人计划项目(TCBBR202106)

第一作者: 陈小东, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 胡丽娜, 女, 1986 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: hulina@xju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202204022

冰开始走向“防-除并举”，着重于防。

受“荷叶效应”启发，1996 年 Onda 等^[19]在玻璃板上用烷基烯二聚体制备粗糙表面，并在其上涂覆低表面能材料，首次获得了人工超疏水表面，为超疏水涂层的制备提

供重要思路。该涂层使液滴难以附着于表面，在很大程度上减少了表面结冰概率和结冰量。图 1 列举了自然界中超疏水涂层的例子^[20-23]。全力挖掘超疏水涂层在防覆冰领域的潜力，对我国“双碳”目标的实现具有重大意义。

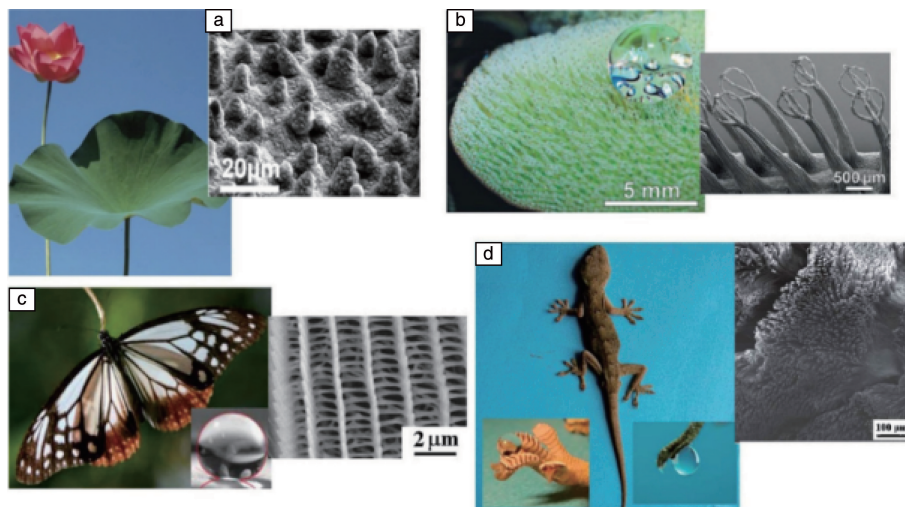


图 1 自然界中超疏水涂层的例子：(a) 莲叶^[20]，(b) 鼠尾草表面^[21]，(c) 蝴蝶翅膀^[22]，(d) 壁虎足底^[23]

Fig. 1 Examples of superhydrophobic coatings in nature: (a) lotus leaf^[20]，(b) sage surface^[21]，(c) butterfly wings^[22]，(d) gecko foot^[23]

目前研究现状表明，还没有一种材料可以完全解决如低温高湿等的复杂环境中的结冰问题，现有关于超疏水涂层的研究多数处于实验室阶段。因此，本文从超疏水涂层的防覆冰机理着手，重点综述超疏水涂层防覆冰性能的主要影响因素，探讨与工程实际应用环境的差距，总结当前设计方案的局限，同时针对超疏水涂层机械稳定性差这一问题，阐述提高涂层鲁棒性的设计与制备方法的最新进展。本综述希望为适应复杂环境的超疏水涂层的设计提供支撑，加快工业化进程。

2 超疏水涂层防覆冰机理

表面结冰从宏观上可分为 3 个阶段：首先是水蒸气或小液滴在冷表面凝结；其次是过冷液滴结冰；最后是液滴完全冻结，固态冰继续增长^[24, 25]。超疏水涂层的防覆冰机理可从 3 个方面阐释：一是超疏水涂层表面的过冷液滴滑落^[26]；二是超疏水涂层表面可延缓液滴结冰过程^[27, 28]；三是超疏水涂层的低表面能可降低冰与基底的粘附力^[29, 30]。

2.1 过冷液滴滑落

超疏水涂层具有微纳米粗糙结构及低表面能物质，液滴在表面呈 Cassie-Baxter 状态^[31]，此状态下，液滴与表面粗糙结构之间存在“空气垫”，这些空气垫起到“托举”作用，减小了液滴与表面的接触面积。相较于亲水和

疏水表面，当液滴撞击到超疏水表面或液滴受到外力时，在 -25 ℃ 左右液滴出现明显的收缩和反弹行为^[32]，且最大限度地缩短过冷水与表面的接触时间。但是在高湿度、接近露点温度时，超疏水表面的接触角降低，滚动角增加，这种液滴的弹跳效应可能无效^[33]，因此在表面试验时，要仔细考虑环境因素。除了“空气垫”作用，冷凝形成的小水珠在超疏水涂层纳米结构的毛细管力作用下逃逸出纳米间隙，随后与其他水珠结合成小水滴，该过程释放的能量使得水滴发生自迁移^[34]。由于“空气垫”作用和自迁移现象，液滴在结冰之前会从超疏水表面滑落，从而大大降低表面的结冰概率和结冰量。图 2 为液滴在超疏水表面的各种状态。



图 2 液滴在超疏水表面的各种可能状态：(a) Cassie-Baxter 状态，(b) 液滴在表面滑落，(c) 液滴弹跳

Fig. 2 Possible states of droplets on superhydrophobic coatings: (a) Cassie-Baxter state, (b) droplets sliding on the surface, (c) droplet bouncing

2.2 延缓结冰时间

经典成核理论中，均相成核能垒由式(1)计算：

$$\Delta G_e^{\text{homo}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (1)$$

式中, γ 为冰和水的界面张力, ΔG_v 为单位体积冰和水的自由能之差。考虑到外界因素对成核的促进作用, 此时结冰为异相成核过程, 成核能垒为^[35]:

$$\Delta G_e = \Delta G_e^{\text{homo}} f(m, x) \quad (2)$$

式(2)中, 系数 $f(m, x)$ 取值在 0 到 1 之间。对于表面的结冰现象, 在一定的驱动力下, 主要考虑表面形貌对成核能垒的影响^[35], 即:

$$f(m, x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1 - mx}{w} \right) + \frac{x^3}{2} \left[2 - 3 \left(\frac{x - m}{w} \right) + \frac{(x - m)^3}{w} \right] + \frac{3mx^3}{2} \left(\frac{x - m}{w} - 1 \right) \quad (3)$$

式(3)中, $w = (1 + x^2 - 2xm)^{1/2}$, $m = \cos \theta$, $x = r/r_c$, θ 为冰核与表面的接触角, r 为成核促进粒子半径, r_c 为结冰的临界成核半径。

研究表明, 在一定的驱动力下, 液滴在凸面成核时, 基底曲率半径越小, 成核能垒越高; 而在凹面成核时, 刚好相反^[36, 37]。最近, 作者课题组最新研究成果也证实了这一点^[38]。除此之外, 作者团队从理论上确定了圆柱体表面液滴成核所需能垒, 成核能垒处在平面、球面液滴成核能垒之间^[38]。由于超疏水表面微纳米粗糙结构的存在, 使液滴的成核能垒高于普通表面, 从而导致液滴

结冰过程得到延缓。成核基底的形貌也影响成核速率, 研究发现 20 nm 的颗粒尺寸设计比 100 nm 的颗粒尺寸设计具有更低的冰核形成速率^[39]。

从传热角度分析, 超疏水涂层粗糙结构中的空气起到了“隔离”和“热障”作用, 导致传热速率大大降低(图 3^[40]), 减缓液滴在冷表面的成核以及成核后冻结峰的传播^[41]。

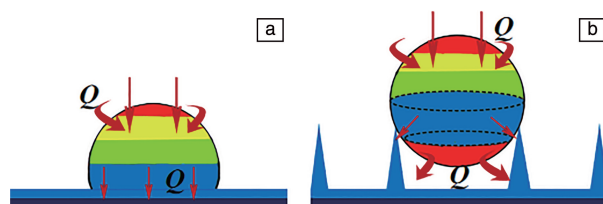


图3 冻结液滴在不同表面的散热过程示意图^[40]: (a) 亲水表面, (b) 疏水表面

Fig. 3 Heat dissipation process schematics of frozen droplets on different surfaces^[40]: (a) hydrophilic surface, (b) hydrophobic surface

超疏水涂层边缘结冰现象也是表面结冰速率减缓的原因之一, 由于超疏水涂层边缘处热力学相变驱动力大于中间, 因此超疏水表面结冰是由边缘逐渐向中间蔓延, 减缓了整个表面结冰过程。图 4 为超疏水铜表面的边缘结冰现象^[42]。

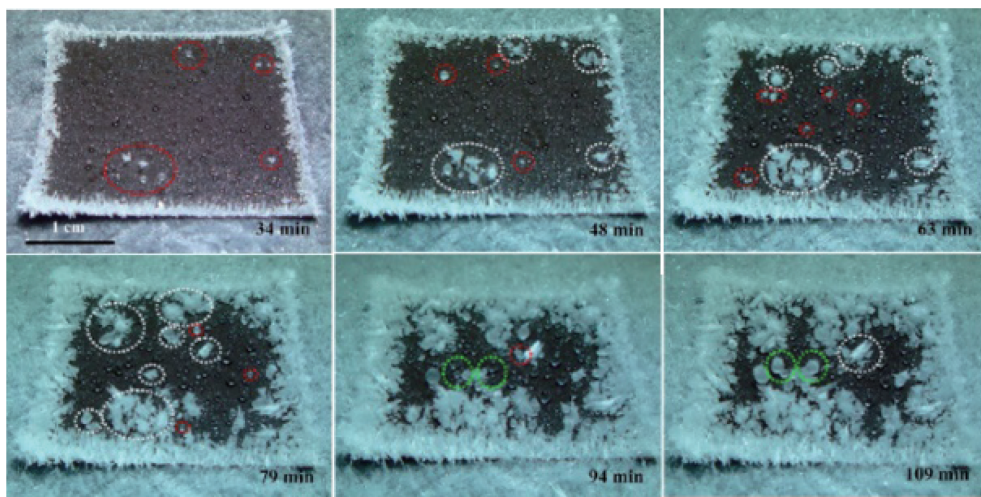


图4 超疏水铜表面边缘结冰现象^[42]

Fig. 4 Icing on the edge of superhydrophobic copper surface^[42]

2.3 降低冰与基底的粘附力

冰的粘附力是衡量超疏水涂层防覆冰性能的重要指标。从根本上说, 冰与固体表面之间的相互作用包括长程的范德华力、短程静电作用和界面微观凸起的机械联锁^[29], 水在表面上的吸附由粘合力 and 内聚力之间的平衡造成, 水分子之间氢键以及水分子和衬底之间氢键的

相对强度决定了吸附力的大小。超疏水表面具有键合强度较低的氢键位点, 导致水分子之间的内聚力大于水对基体的粘合力, 使得液滴与超疏水表面的接触角较大, 接触面积较小^[43], 从而降低表面冰的粘附力, 许多研究也证实了这一点^[44-46]。但也有学者发现, 超疏水涂层在经过多次结冰—融冰实验后, 表面防覆冰能力减

弱,原因是液滴体积膨胀破坏了表面微观结构^[47]。图 5 为结冰导致超疏水表面微观结构被破坏的示意图。因此,对于超疏水涂层是否真正有利于减小冰的粘附有待进一步研究。

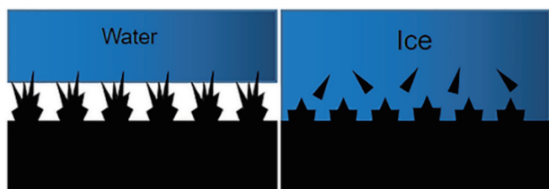


图 5 结冰导致超疏水表面微观结构被破坏^[47]

Fig. 5 Microstructure of superhydrophobic surface being destroyed by freezing^[47]

除了上述 3 个方面,还要综合考虑液滴中的杂质、表面化学性质、环境因素(温度、湿度、风速)的协同作用,这样问题也更加复杂,需要国内外学者展开更深入的研究。

3 超疏水涂层防覆冰性能的实验研究

超疏水涂层在低温高湿条件下是否具有良好的防覆冰性能,如较长的液滴冻结延迟时间和较低的冰粘附力,以及是否存在浸润性的转变,如由表面超疏水变为疏水,在学术界仍存在争议,原因在于各个研究之间实验条件不同。

成冰方式可分为:静态结冰,即水蒸气在基底表面冷凝结冰;动态结冰,即液滴撞击冷基底表面凝结结冰。多数实验研究以一定条件下超疏水涂层表面液滴结冰速度、结霜量以及冰附着力的大小,作为防覆冰性能的评判依据。总结近几年国内外文献发现,将防覆冰性能影响因素可分为 2 类:一类是环境因素,即温度、湿度、液滴撞击速度、风速;另一类是基底因素,即粗糙度、浸润性、机械鲁棒性。

3.1 环境因素

环境因素对超疏水涂层防覆冰性能的影响可分为三方面:一是对液滴结冰时间延迟的影响,多数研究表明超疏水涂层可以延迟液滴结冰;二是对基底上液滴润湿状态改变的影响,这直接关系超疏水涂层防冰、除冰性能;三是对动态结冰中液滴撞击表面后动力学行为的影响。

3.1.1 温度

液滴结冰过程伴随着液滴与环境之间的热传递,温度不仅影响热传递速率,也是构造成核能垒的关键因素。

2010 年,周艳艳^[48]开展了 -7.5 、 -11.8 、 -21.1 、 -28 及 -35 ℃环境温度下普通铝表面、疏水铝表面、超

疏水铝表面结霜试验,结果显示随着温度的降低,3 种表面的结霜量都不断增加,但在同一温度下,超疏水铝表面的结霜量相较于普通铝表面有很大程度的减少,说明超疏水铝表面具有很好的防覆冰性能。2011 年,徐文骥等^[49]测量了基底温度为 -5.2 、 -10.1 及 -14.2 ℃时普通铝片和超疏水铝片表面结霜质量和边缘处结霜高度,发现随着温度降低,二者边缘处霜高都相应增加且差异不大,但是处于同一基底温度时超疏水铝片表面的结霜质量较少,当完成 50 次结霜除霜实验后,超疏水性能仍能保持。2014 年,Hao 等^[50]探究了温度对超疏水铜表面结冰、结霜行为的影响,发现基底温度越低,样品表面结冰、结霜速度越快。2015 年,Ou 等^[51]在不同温度下测量了亲水、疏水和超疏水表面冰的粘附力,结果显示随着温度的降低,冰在 3 种表面的粘附力均有所增加。但是对于超疏水样品,其表面冰粘附力增加幅度比亲水和疏水样品更为明显,这是因为温度较低时,液滴渗透到微结构内部,与表面形成机械联锁。2015 年,Shen 等^[52]研究了不同样品表面液滴结冰时冰层生长速度与温度的关系,结果表明冰层生长速度随着温度降低而增大,但是超疏水表面的冰层生长速度随温度降低的变化幅度相对较小,这归因于超疏水表面缓慢增加的冰成核速率。2017 年,Emelyanenko 等^[53]记录了不同温度下超疏水表面液滴弹跳效率,发现 -17 ℃、湿度为 75%时,超疏水橡胶表面的反弹效率达到 100%;当温度在 -20 ℃下,弹跳效率达到 70%,主要原因是随着温度的降低接触面积和液滴扩散反冲时间显著增加。

3.1.2 湿度

环境湿度对超疏水涂层表面结冰有促进作用且会增大表面冰的附着力,原因是当环境湿度较大,微小液滴在表面凝结成较大液滴,此时液滴压力大于毛细管力,导致表面由原来 Cassie-Baxter 状态过渡为 Wenzel 状态,这一点被许多文献提及^[54, 55]。图 6 为湿度对表面液滴浸润状态的影响示意图。

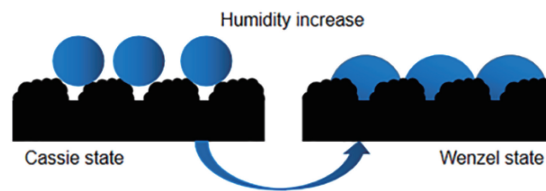


图 6 湿度增加促使液滴浸润状态改变

Fig. 6 Increase of humidity causing the change of droplet infiltration state

卢津强^[56]报道了在相对湿度分别为 50%、70% 和 90%条件下超疏水铜表面的结冰情况,发现环境湿度对超疏水涂层表面边缘的结冰行为几乎没有影响,但随着

环境湿度增大,超疏水铜表面的结冰量逐渐增多,在与普通表面、亲水表面的对照实验中,超疏水表面在延迟结冰时间和减少结冰量方面都具有显著优势。Yin 等^[57]关注了在温度为 $-10\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,湿度为10%,30%,60%及90%时自然荷叶与超疏水涂层表面接触角和滚动角的变化,发现当表面温度接近露点温度且湿度较高($>60\%$)时,接触角减小、滚动角增加,此时表面液滴状态从Cassie-Baxter状态变为Wenzel状态,超疏水表面的浸润性增加,当表面凝结水消失,超疏水性得到恢复。Wang 等^[33]发现当温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,相对湿度从10%变化到90%,接触角和滚动角从 163° 和 6° 变为 138° 和 20° ,这种变化必然与超疏水表面微纳米结构中水的冷凝有关;除此之外,还探究了不同湿度条件下,10 μL 过冷水滴从5 mm高度撞击 10° 倾斜超疏水表面的动态行为,结果表明随着湿度增加,回弹高度急剧下降,当相对湿度超过95%时,液滴无法在超疏水表面反弹。

3.1.3 液滴撞击速度和风速

液滴撞击速度直接影响超疏水表面Cassie状态的稳定性、液滴与表面接触后的动力学过程以及传热过程,如果液滴的速度较快,接触超疏水表面时获得的动能大,克服了表面微结构产生的毛细管力,从而穿透微结构中滞留的空气,此时表面浸润性将大大增加^[58]。同时,撞击速度越快,液滴在表面的扩散系数越大,结冰越迅速^[59],而且与底层固体的接触面积增加,传热增强,导致更多非均质冰核形成。

Han 等^[60]探究了不同直径的超疏水圆柱体弯曲表面上液滴撞击速度对液滴铺展直径以及液滴与表面接触时间的影响,如图7所示,液滴铺展直径随着液滴撞击速度增大而增大,但液滴与曲面接触时间随之减少。

Zhu 等^[61]关注了风场条件下超疏水表面的除冰性能,发现当风速为7 m/s时,吹落光滑基体表面冰珠大约需要12 s,但吹落经过氟化修饰处理后的超疏水表面的冰珠仅需7 s,说明超疏水涂层拥有较强风场除冰能力,该研究有望推动超疏水涂层在实际工程中的应用。

以上研究成果多数是在实验室特定环境下开展试验获得的,然而在实际工作环境中,温度、湿度、风速等因素多变,而且积冰形成的方式不同,如雪、霜冻、冻雨等。因此在户外复杂环境中开展超疏水涂层的抗结冰试验应引起重视。

3.2 基底因素

超疏水涂层对水的粘附力较低,但是对冰是否具有低粘附力,学者们的观点并不一致,原因在于冰与水粘附机制不同^[62]。对冰的粘附力是评价超疏水涂层防覆冰性能的重要指标,探究与水浸润性相关的参数(接触角、

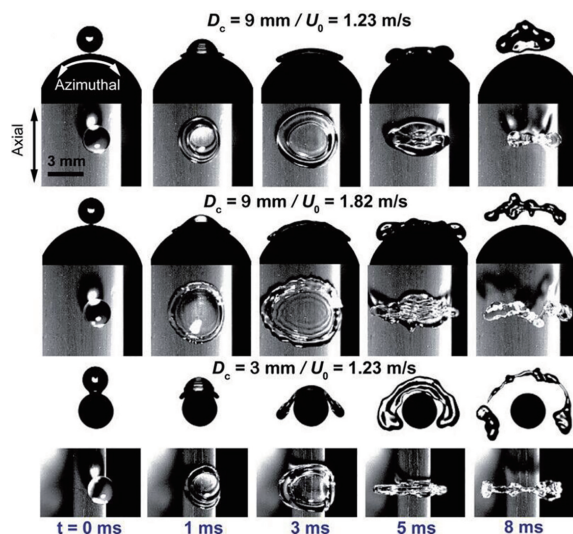


图7 水滴以不同速度撞击超疏水圆柱体表面的图像^[60]

Fig. 7 Dynamic images of droplet impingement on superhydrophobic cylindrical surface at different velocities^[60]

滚动角等)如何影响表面对冰的粘附力,将直接影响超疏水/冰涂层的设计。

3.2.1 接触角和滚动角

接触角和滚动角是表征超疏水涂层的重要指标。关于接触角如何影响表面冰的粘附力,目前的研究结果仍存在争议。

1997年,Saito 等^[63]制备了聚四氟乙烯含量为30%~90%的超疏水材料,并通过实验发现聚四氟乙烯含量增加使得表面接触角增加、表面能降低,而表面能的降低进而导致表面冰的粘附力减小,因此超疏水表面接触角的增加会导致表面冰粘附力的减小。同年,该团队发现聚四氟乙烯超疏水材料表面冰的粘附力和由接触角计算得出的表面自由能之间为线性关系^[64]。2009年,Dotan 等^[65]通过离心测力装置测试了亲水、疏水、超疏水等5种材料表面冰的粘附力,结果显示冰附着力随着接触角的增大而减小。在前人基础上,Ozbay 等^[66]在金属、橡胶和聚合物表面进行结冰实验,结果表明表面润湿性和由表面接触角计算得出的表面能之间具有显著的相关性,且二者共同影响表面冰的粘附力。

随着研究的深入,人们发现冰的粘附力和接触角的相关性并非简单的线性关系。研究人员将更多的注意力放到接触角的滞后性对表面冰的粘附力的影响。Kulinich 等^[67]利用离心装置测量了6种材料表面冰的粘附力,发现粗糙疏水表面冰的粘附力与表面接触角无关,而与接触角滞后密切相关。Meuler 等^[68]制备了21种不同润湿性的涂层,发现冰的粘附力和后退接触角具有很强的相关性,因此可以通过测量表面后退接触角对表面的“憎冰

性”进行预测。与前人得出的结论不同, Wu 等^[29]制备了 37 种不同表面形貌的超疏水涂层, 发现冰的粘附强度与表面接触角、接触角滞后不存在简单的相关性, 不能直接作为防冰超疏水涂层的结构设计参数, 而应结合表面浸润性以及结冰过程中传热传质特性。

3.2.2 浸润性

关于超疏水表面浸润性的研究表明, 超疏水表面并不一定具有降低冰粘附力的作用, 这一点与超疏水表面

的理论研究所推断的结果大相径庭。

2010 年, Varanasi 等^[69]通过光刻工艺获得一系列疏水硅柱, 然后喷涂低表面能物质获得超疏水表面。利用扫描电镜记录了霜在超疏水表面的形成过程, 如图 8 所示。图片显示霜在超疏水表面形成时, 基底的部分微观结构已经被水浸润且逐渐形成霜晶, 这将对超疏水表面后续防覆冰性能产生影响。

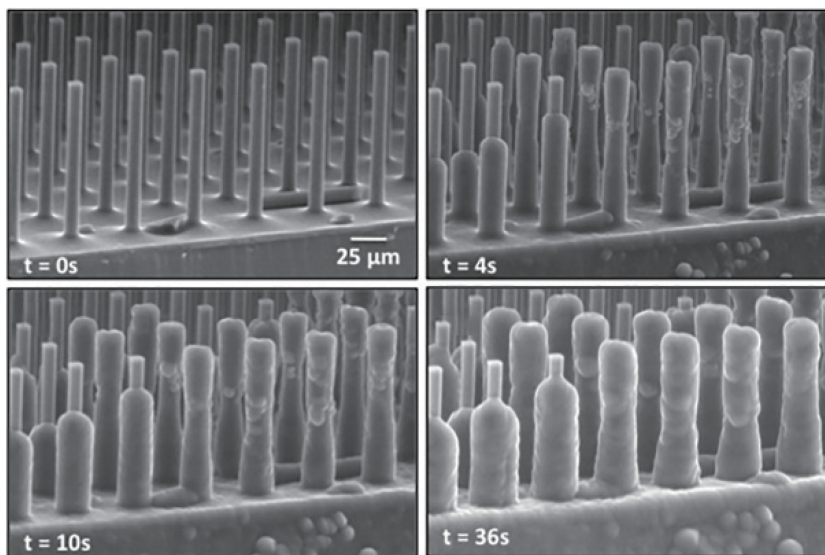


图 8 霜在超疏水表面微观结构中逐渐形成^[69]

Fig. 8 Gradually formed frost in the microstructure of superhydrophobic surface^[69]

2011 年, Kulinich 等^[47]分别利用浸涂、旋涂、喷涂方法制备了 3 种不同浸润性的涂层, 并测量了 3 种涂层表面冰的粘附力, 结果显示浸涂法制备的涂层表面冰的粘附力最小, 且在结冰—除冰实验中, 该涂层也展现出了更加优异的机械稳定性。2012 年, Chen 等^[70]探究了表面形貌和表面化学性质对冰粘附强度的影响, 结果显示粗糙表面冰的粘附强度高于光滑表面, 原因是冰与超疏水表面的粗糙结构形成机械连锁。与其结论相反, 2014 年 Bharathidasan 等^[71]的研究成果表明, 亲水涂层表面冰的粘附力高于疏水涂层, 并将疏水表面冰的低粘附力归因于低表面能物质。

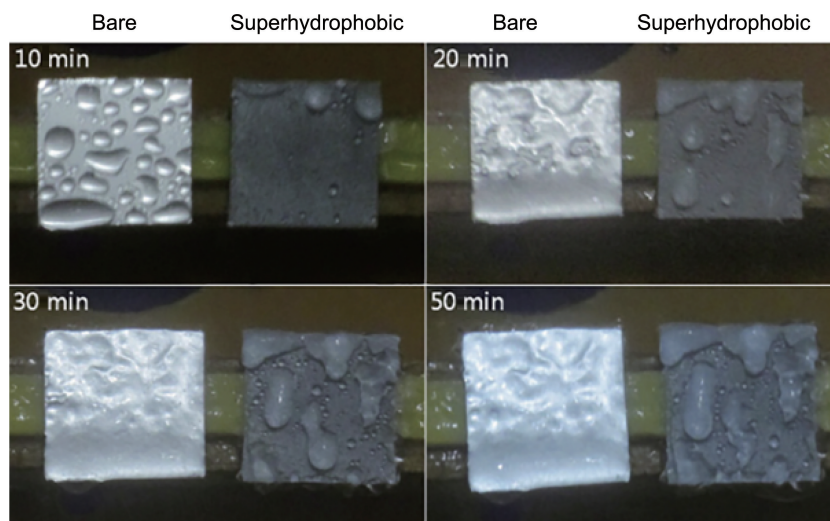
除了影响表面冰的粘附力, 一些学者关注了浸润性对表面液滴冻结过程的影响。Liu^[72]等研究了表面润湿性对液滴撞击曲面后动态特性的影响, 结果表明, 当曲率比一定时, 较差的表面润湿性会阻碍液滴的扩散, 但会促进液滴的收缩和回弹。张青等^[73]在导线表面制备了超憎水涂层, 探究表面浸润性对导线表面覆冰的影响。实验结果表明, 超憎水性涂层不利于过冷水滴在导线上

粘附和冻结, 可以显著抑制和缓解铝导线表面覆冰的形成和增长。Liao 等^[74]发现与普通表面相比, 超疏水涂层可以有效延迟表面液滴结冰, 原因在于超疏水涂层粗糙结构中的空气起到“隔离”和“热障”作用, 另外由于液滴自迁移现象, 部分液滴会在结冰之前滚落下来, 减少了结冰概率。图 9 所示为裸铝表面和超疏水铝表面结冰情况。

3.2.3 粗糙度

表面粗糙度是冰粘附力的一个重要影响因素, 增加粗糙度, 可以提高界面拉普拉斯力, 阻碍液滴从 Cassie 状态向 Wenzel 状态转变。

Satio 等^[64]探究了表面粗糙度对疏水表面和亲水表面冰粘附力的影响, 发现这 2 种材料呈现出截然相反的结果。对于疏水表面, 表面粗糙度的增加导致表面冰粘附力的减小, 而对于亲水表面, 表面粗糙度的增加导致表面冰粘附力的增加。与其结论不同, Tarquini 等^[75]开展了直升机桨叶表面超疏水涂层的脱冰性能研究, 发现冰粘附力随表面粗糙度增加而增加, 认为冰和固体表面之间的有效接触面积增加导致脱冰所需的力增加。

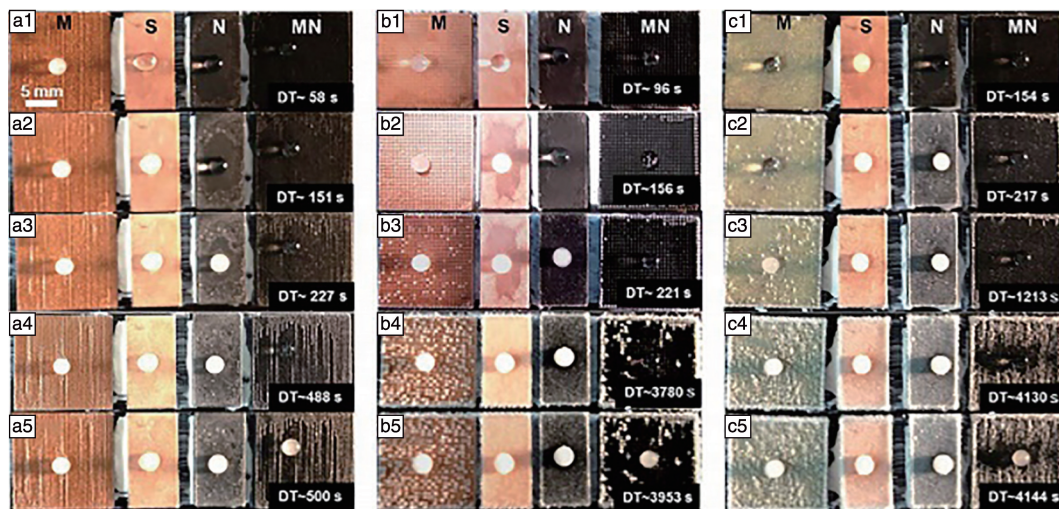
图9 裸铝和超疏水铝表面上形成釉冰的情况^[74]Fig.9 Glaze ice on the surfaces of bare aluminum and superhydrophobic aluminum^[74]

粗糙度除了影响表面冰附着力，还会影响表面的结霜行为。张友法等^[76]对比研究了单级纳米结构和二级复合结构对表面除冰、融冰的影响，如图10所示。结果表明微纳米复合结构在防覆冰性能方面并不逊色于单级纳米结构，关键在于经过多次结冰—融冰试验后，微纳米复合结构表面的防霜抗冰性能仍得到保持。

3.2.4 机械鲁棒性

微纳米结构的机械强度弱是目前超疏水涂层面临的最大问题，因此设计出坚固耐用的超疏水涂层成为近几年学者们的研究重点。

Groten 等^[77]通过实验论证了微纳米复合结构在构建机械性能稳定的超疏水表面中的重要性，尤其当涂层抵抗外界较大剪切应力时，微米结构更是起到决定性作用。在 Balordi 等^[78]的研究中，这一点同样被证明。Kondrashov 等^[79]通过刻蚀工艺制备了“微骨和纳米草”复合结构表面，经过氟化处理获得超疏水表面，该表面显示出极大的机械耐久性，尤其是抗剪切性。Zhang 等^[80]通过刻蚀法和喷涂法制备了机械稳定性强的铝合金超疏水涂层，图11所示为涂层抗磨损示意图。该涂层能够抵抗循环水喷射、砂粒冲击和砂粒剪切磨损以及手指摩擦，图12所

图10 可控阵列微纳复合结构表面结冰及结霜情况对比^[76]：(a)条纹阵列结构，(b)方柱阵列结构，(c)四棱锥阵列结构，M代表微结构表面，S代表光滑表面，N代表“纳米草”，MN代表具有微结构和“纳米草”的表面Fig.10 Comparison of icing and frosting on the surfaces of controllable array micro-nano composite structure^[76]：(a) striped array structure, (b) square column array structure, (c) quadrangular prism array structure; M represents microstructured surface, S is smooth surface, N is nanogras, MN represents the surface with microstructure and nanogras

示为喷涂有涂层的铝合金表面经过不同机械磨损以后的水滴浸润情况,经过 5 个循环的机械磨损,疏水性能不降低。

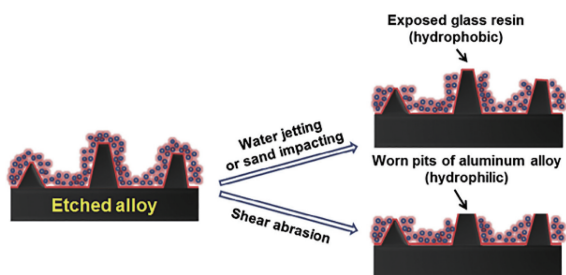


图 11 纳米复合涂层遭受水喷射、砂粒冲击和砂粒剪切磨损的示意图^[80]

Fig. 11 Schematic diagram of nanocomposite coating being subjected to water jetting, sand impact and sand shear wear^[80]

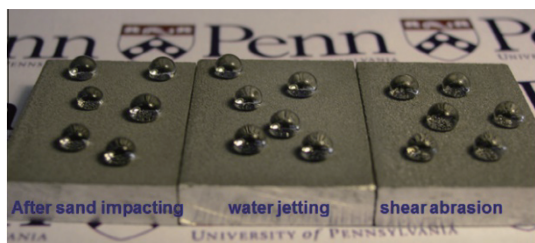


图 12 经过 5 个砂粒冲击、水喷射、砂粒剪切循环磨损后,喷涂有超疏水涂层的铝合金上的水滴^[80]

Fig. 12 Water droplets on the aluminum alloy surfaces sprayed with superhydrophobic coating after five cycles of mechanical tests^[80]

Lv 等^[81]在紫外光固化条件下制备了高强度聚氨酯超疏水涂层,除了具有自清洁、抗结冰性能外,该涂层还能抵抗 750 次磨损,展现出优异的机械稳定性。Wang 等^[82]通过刻蚀法加强微米倒金字塔结构提供耐久性,设计出一种机械鲁棒性强的超疏水涂层。这种涂层可以耐受超过 1000 次的磨损循环,是常规超疏水表面的 10 倍,为以后高机械强度的超疏水涂层设计提供思路。Wang 等^[83]展示了一种基于有机-无机多层结构设计的强大的生物激发多层涂层,该涂层的机械鲁棒性来自于有机层的润滑,在遭受机械磨损时通过多层结构的自相似性保持超疏水性。2021 年, Liu 等^[84]将高度可伸缩的纳米多孔阳极氧化铝膜与新建立的理论相结合,制备了一种具有高耐磨性的蚊眼状超疏水涂层,涂层厚度约为 50 μm ,水接触角为 168°,经线性磨损试验厚度损失 15 μm 后,涂层仍保持疏水状态,水接触角为 130°。

总的来说,因为影响规律、作用机理未知,基底因素对于冰附着力的影响尚且存在争议。但是不难看出,从微观角度来考虑冰与基体的附着现象对于超疏水涂层防覆冰技术的研究至关重要。此外,坚固耐磨涂层的设

计研发补充了涂层鲁棒性研究的空白,相信随着涂层制备技术的发展,这些坚固耐用的超疏水涂层将在工程中扮演重要角色。

4 结 语

本文从 3 个方面总结了超疏水涂层的防覆冰机理,并对近年来研究人员在探究超疏水涂层防覆冰性能影响因素方面开展的工作进行综述,目前,对各种因素的影响缺乏相应的理论分析,设计防冰超疏水涂层表面结构的依据尚不完善,且低温或高速冲击会导致超疏水涂层的接触角、滚动角发生改变,进而使得超疏水涂层丧失超疏水性,这使得超疏水涂层在工业环境中的推广仍处于瓶颈阶段。针对这些问题提出以下展望:加强超疏水涂层的防覆冰机理研究;对于动态结冰,实验过程需要考虑复杂环境因素、基底因素以及液滴本身(大小、温度)的综合作用对表面结冰时间、结冰量以及冰的粘附力的影响;进一步研究并尽快制备成本低廉、机械强度高、工程实用性强的超疏水涂层。

参考文献 References

- [1] 郭沁. 10 kV 环网柜凝露机理及防护措施分析研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2017.
GUO Q. Research on Condensation Mechanism and Protective Measures of 10 kV Ring Main Unit [D]. Baoding: North China Electric Power University, 2017.
- [2] 王喆, 李品德, 高伟, 等. 电网与清洁能源[J], 2019, 35(11): 13-19+29.
WANG Z, LI P D, GAO W, *et al.* Power System and Clean Energy [J], 2019, 35(11): 13-29+29.
- [3] HEJAZI V, SOBOLEV K, NOSONOVSKY M. Scientific Reports [J], 2013, 3: 2194.
- [4] PADILLA V, GHODS P, ALFANTAZI A. Construction and Building Materials [J], 2013, 40: 908-918.
- [5] 刘世奇. 基于隐枚举法的输电线路机械除冰次序优化[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
LIU S Q. Implicit Enumeration Based Sequence Optimization of Mechanical De-icing on Transmission Line [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2017.
- [6] 张红伟. 淮北职业技术学院学报[J], 2012, 11(3): 91-92.
ZHANG H W. Journal of Huaibei Professional and Technical College [J], 2012, 11(3): 91-92.
- [7] 杨畅, 魏春梅, 朱清波, 等. 湖北工业大学学报[J], 2018, 33(2): 17-20.
YANG C, WEI C M, ZHU Q B, *et al.* Journal of Hubei University of Technology [J], 2018, 33(2): 17-20.
- [8] 陆佳政, 朱思国, 李波, 等. 电力系统保护与控制[J], 2014, 42(11): 124-129.
LU J Z, ZHU S G, LI B, *et al.* Power System Protection and Control

- [J], 2014, 42(11): 124–129.
- [9] MOHSENI M, AMIRFAZLI A. Cold Regions Science and Technology [J], 2013, 87: 47–58.
- [10] 宦群庆. 基于超声波的输电线路覆冰厚度监测预警和防除冰技术研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- HUAN Q Q. Research on Early Warning of Ice Thickness Monitoring and Anti-Icing Technology of Transmission Lines Based on Ultrasonic [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [11] 段溢政. 玻璃表面超疏水薄膜材料的制备与防冰持久性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- DUAN Y Z. Study on Preparation and Anti-icing Durability of Super-hydrophobic Films on Glass Surface [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [12] 顾广新, 武利民. 供用电[J], 2008, 25(3): 35–37.
- GU G X, WU L M. Distribution & Utilization [J], 2008, 25(3): 35–37.
- [13] 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.
- [14] 徐超, 刘朋. 电力系统装备[J], 2019(8): 220–221.
- XU C, LIU P. Electric Power System Equipment [J], 2019(8): 220–221.
- [15] 龚奕宇. 绝缘子半导体超疏水复合涂层的制备方法与防覆冰性能 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- GONG Y Y. Preparation and Anti-icing Performances of Semiconductor & Super-hydrophobic Compound Coating for Insulators [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [16] 谢震廷, 王宏, 朱恂, 等. 化工学报[J], 2021, 72(11): 5840–5848.
- XIE Z T, WANG H, ZHU X, *et al.* CIESC Journal [J], 2021, 72(11): 5840–5848.
- [17] HAMID J N, REZA M. Progress in Organic Coatings [J], 2011, 70(1): 32–38.
- [18] SHAMSHIRI M, JAFARI R, MOMEN G. Surface and Coatings Technology [J], 2021, 424: 127656.
- [19] ONDA T, SHIBUCHI S, SATOH N, *et al.* Langmuir [J], 1996, 12(9): 2125–2127.
- [20] KOCH K, BHUSHAN B, BARTHOLOTT W. Progress in Materials Science [J], 2009, 54(2): 137–178.
- [21] BARTHOLOTT W, SCHIMMEL T, WIERSCH S, *et al.* Advanced Materials [J], 2010, 22(21): 2325–2328.
- [22] GOODWYN P P, MAEZONO Y, HOSODA N, *et al.* Naturwissenschaften [J], 2009, 96: 781–787.
- [23] LIU K, DU J, WU J, *et al.* Nanoscale [J], 2012, 4(3): 768–772.
- [24] CHAUDHARY G, LI R. Experimental Thermal and Fluid Science [J], 2014, 57: 86–93.
- [25] HUANG L Y, LIU Z L, LIU Y M, *et al.* Experimental Thermal and Fluid Science [J], 2012, 40: 74–80.
- [26] LEI S, WANG F, FANG X, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2019, 363: 362–368.
- [27] QIU C, LI M, CHEN S. Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 860(S1): 157907.
- [28] LI S J, KONG L P, LIU Y C, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects [J], 2022, 639: 128282.
- [29] WU X, SHEN Y, ZHENG S, *et al.* Langmuir [J], 2020, 36(41): 12190–12201.
- [30] PARENT O, ILINCA A. Cold Regions Science and Technology [J], 2011, 65(1): 88–96.
- [31] CASSIE A B D, BAXTER S. Transactions of the Faraday Society [J], 1944, 40: 546–551.
- [32] BAHADUR V, MISHCHENKO L, HATTON B, *et al.* Langmuir [J], 2011, 27(23): 14143–14150.
- [33] WANG Y, XUE J, WANG Q, *et al.* Applied Materials & Interfaces [J], 2013, 5(8): 3370–3381.
- [34] 武卫东, 吕婉豆, 汪德龙. 制冷技术[J], 2017, 37(1): 13–17.
- WU W D, LV W D, WANG D L. Chinese Journal of Refrigeration Technology [J], 2017, 37(1): 13–17.
- [35] FLETCHER N H. The Journal of Chemical Physics [J], 1958, 29(3): 572–576.
- [36] YAN D, ZENG Q, XU S, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C [J], 2016, 120(19): 10368–10380.
- [37] SINGHA S K, DAS P K, MAITI B. International Journal of Heat and Mass Transfer [J], 2019, 137: 390–399.
- [38] HU L N, LU H, MA X J, *et al.* Journal of Crystal Growth [J], 2021, 575: 126340.
- [39] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, *et al.* Langmuir [J], 2009, 25(21): 12444–12448.
- [40] LIU Y, LI X, JIN J, *et al.* Applied Surface Science [J], 2017, 400: 498–505.
- [41] OBERLI L, CARUSO D, HALL C, *et al.* Advances in Colloid and Interface Science [J], 2014, 210: 47–57.
- [42] YANCHESHME A A, MOMEN G, AMINABADI R J. Advances in Colloid and Interface Science [J], 2020, 279: 102155.
- [43] MUSTER T H, PRESTIDGE C A, HAYES R A. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects [J], 2001, 176(2–3): 253–266.
- [44] 汪峰, 梁彩华, 张小松. 工程热物理学报 [J], 2016, 37(5): 1066–1070.
- WANG F, LIANG C H, ZHANG X S. Journal of Engineering Thermophysics [J], 2016, 37(5): 1066–1070.
- [45] YEONG Y H, GUPTA M C. Surface and Coatings Technology [J], 2017, 313: 17–23.
- [46] PAN R, ZHANG H, ZHONG M. ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2021, 13(1): 1743–1753.
- [47] KULINICH S A, FARHADI S, NOSE K, *et al.* Langmuir [J], 2011, 27(1): 25–29.
- [48] 周艳艳. 铝基超疏水表面抗结霜结冰特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- ZHOU Y Y. A Study of Defrosting and Anti-icing Behavior on Super-hydrophobic Aluminum Surfaces [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.

- [49] 徐文骥, 宋金龙, 孙晶, 等. 制冷学报[J], 2011, 32(4): 9–13.
XU W J, SONG J L, SUN J, *et al.* Journal of Refrigeration[J], 2011, 32(4): 9–13.
- [50] HAO Q, PANG Y, ZHAO Y, *et al.* Langmuir[J], 2014, 30(51): 15416–15422.
- [51] OU J F, SHI Q W, WANG Z L, *et al.* Science China Physics, Mechanics & Astronomy[J], 2015, 58(7): 1–8.
- [52] SHEN Y Z, TAO J, TAO H J, *et al.* Langmuir[J], 2015, 31(39): 10799–10806.
- [53] EMELYANENKO A M, BOINOVICH L B, BEZDOMNIKOV A A, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(28): 24210–24219.
- [54] LV P, XUE Y, SHI Y, *et al.* Physical Review Letters[J], 2014, 112(19): 196101.
- [55] BORMASHENKO E. Advances in Colloid and Interface Science[J], 2015, 222: 92–103.
- [56] 卢津强. 通过改变浸润性提高固体表面抗结冰性能[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
LU J Q. Improving the Anti-icing Performance of Solid Surfaces by Changing their Wettabilities[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2012.
- [57] YIN L, ZHU L, WANG Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2011, 3(4): 1254–1260.
- [58] PAN Y, SHI K, DUAN X, *et al.* International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2019, 129: 953–964.
- [59] LIU X, WANG K, FANG Y, *et al.* Experimental Thermal and Fluid Science[J], 2020, 115: 110060.
- [60] HAN J, KIM W, BAE C, *et al.* Physical Review E[J], 2020, 101(4): 043108.
- [61] ZHU C, LIU S, SHEN Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 309: 703–708.
- [62] ZHANG K, JI B. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience[J], 2012, 9(6): 831–836.
- [63] SATIO H, TAKAI K, YAMAUCHI G. Surface Coatings International[J], 1997, 80(4): 168–171.
- [64] SATIO H, TAKAI K, YAMAUCHI G. Journal of the Society of Materials Science of Japan[J], 1997, 46(9Appendix): 185–189.
- [65] DOTAN A, DODIUK H, LAFORTE C, *et al.* Journal of Adhesion Science and Technology[J], 2009, 23(15): 1907–1915.
- [66] OZBAY S, ERBIL H Y. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2016, 504: 210–218.
- [67] KULINICH S A, FARZANEH M. Langmuir[J], 2009, 25(16): 8854–8856.
- [68] MEULER A J, SMITH J D, VARANASI K K, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2010, 2(11): 3100–3110.
- [69] VARANASI K K, DENG T, SMITH J D, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2010, 97(23): 234102.
- [70] CHEN J, LIU J, HE M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2012, 101(11): 111603.
- [71] BHARATHIDASAN T, KUMAR S V, BOBBI M S, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 314: 241–250.
- [72] LIU X, WANG K, FANG Y, *et al.* Experimental Thermal and Fluid Science[J], 2020, 115: 110060.
- [73] 张青, 吕玉珍, 汪佛池, 等. 现代电力[J], 2010, 27(6): 31–34.
ZHANG Q, LV Y Z, WANG F C, *et al.* Modern Electric Power[J], 2010, 27(6): 31–34.
- [74] LIAO R, ZUO Z, GUO C, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 317: 701–709.
- [75] TARQUINI S, ANTONINI C, AMIRFAZLI A, *et al.* Cold Regions Science and Technology[J], 2014, 100: 50–58.
- [76] 张友法, 吴洁, 余新泉, 等. 物理化学学报[J], 2014, 30(10): 1970–1978.
ZHANG Y F, WU J, YU X Q, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2014, 30(10): 1970–1978.
- [77] GROTEN J, RÜHE J. Langmuir[J], 2013, 29(11): 3765–3772.
- [78] BALORDI M, CAMMI A, MAGISTRIS G S D, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 374: 549–556.
- [79] KONDRASHOV V, RÜHE J. Langmuir[J], 2014, 30(15): 4342–4350.
- [80] ZHANG Y, GE D, YANG S. Journal of Colloid & Interface Science[J], 2014, 423: 101–107.
- [81] LV L, LIU H, ZHANG W, *et al.* Materials Letters[J], 2020, 258: 126653.
- [82] WANG D, SUN Q, HOKKANEN M J, *et al.* Nature[J], 2020, 582(7810): 55–59.
- [83] WANG S, WANG Y, ZOU Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12: 35502–35512.
- [84] LIU J, ZHANG X, WANG R, *et al.* Materials and Design[J], 2021, 203: 109552.

(编辑 惠 琼)