

# 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能

龙江游<sup>1</sup> 吴颖超<sup>2</sup> 龚鼎为<sup>1</sup> 范培迅<sup>1</sup> 江大发<sup>1</sup> 张红军<sup>1</sup> 钟敏霖<sup>1</sup>

<sup>1</sup>清华大学材料学院激光材料加工研究中心, 北京 100084

<sup>2</sup>亚琛工业大学材料学院, 德国 亚琛 52056

**摘要** 超疏水表面的制备及其抗结冰性能受到广泛关注,但超疏水表面的微观结构及浸润性能对其抗结冰性能的影响规律仍无定论。利用飞秒激光在金属铜表面制备了一系列具有不同微观特征的微纳米结构,这些表面经过化学修饰后都具有超疏水性,同时对水具有不同的粘附性。系统研究了这些超疏水表面的抗结冰性能,结果表明,这些超疏水表面在低温(-5 ℃, -10 ℃)下都能延缓表面水滴的结冰过程。超疏水表面对水的粘附性对其抗结冰性能有显著影响,粘附性较小的超疏水表面比高粘附的超疏水表面具有更为优异的抗结冰性能。

**关键词** 材料; 超疏水; 水粘附性; 抗结冰; 飞秒激光; 铜

中图分类号 O647.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0706002

## Femtosecond Laser Fabricated Superhydrophobic Copper Surfaces and Their Anti-Icing Properties

Long Jiangyou<sup>1</sup> Wu Yingchao<sup>2</sup> Gong Dingwei<sup>1</sup> Fan Peixun<sup>1</sup> Jiang Dafa<sup>1</sup>

Zhang Hongjun<sup>1</sup> Zhong Minlin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laser Materials Processing Research Centre, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

<sup>2</sup>College of Material Science, RWTH Aachen University, Aachen 52056, German

**Abstract** In recent years, the anti-icing properties of superhydrophobic surfaces attract tremendous attention of researchers. However, the effect of surface microstructures and wettabilities on their anti-icing properties is still controversial. Different microstructures on copper surface are fabricated by a femtosecond laser. After surface chemical modification, these surfaces show superhydrophobicity combined with different adhesion to water. Their anti-icing properties are studied. The result shows that all these superhydrophobic surfaces delay the ice formation in low temperatures (-5 ℃, -10 ℃). In addition, the superhydrophobic surface adhesion to water affects the anti-icing property. Low superhydrophobic surface adhesion to water benefits their anti-icing property.

**Key words** materials; femtosecond laser; superhydrophobic surfaces; anti-icing; self-clean surface

**OCIS codes** 160.3900; 320.7160; 310.4925

## 1 引 言

冰雪是常见的自然现象,但是在某些条件下,冰雪的附着和积聚会带来巨大的经济损失,例如飞行器表面和某些关键部位在高空中结冰,会严重影响飞行器的稳定性和安全性,甚至造成飞行事故;输电线路结厚冰会严重威胁电力、铁路和通信网络的安全运行。工程上主要利用机械或加热技术来除冰、融冰,但这些方法往往伴随着复杂的结构设计和大量额外的能量消耗。随着现代科学技术的发展,通过在材料表面构建抗

收稿日期: 2015-01-05; 收到修改稿日期: 2015-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(51210009)

作者简介: 龙江游(1989—),男,博士研究生,主要从事飞秒激光加工方面的研究。E-mail: longjy12@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 钟敏霖(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事激光成形制造和激光微纳米制造等方面的研究。

E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn(通信联系人)

结冰功能涂层,或者对原本的材料表面进行处理使其具有抗结冰的性能,这些主动抗结冰技术受到了越来越多的关注<sup>[1-2]</sup>。

超疏水表面近年来受到广泛关注,在自清洁表面、微流体控制、油水分离等领域展现出了良好的应用前景。大量研究也表明,超疏水表面具有优异的抗结冰性能<sup>[2]</sup>。Cao等<sup>[3]</sup>利用纳米颗粒和聚合物复合的涂料,在铝表面实现了超疏水性,这种超疏水表面具有优异的抗结冰性能,且其抗结冰性能与纳米颗粒的尺寸有关,利用优化参数制备的表面,可以有效避免-20℃的过冷水在表面的结冰。Antonini等<sup>[4]</sup>对普通铝和聚四氟乙烯(PTFE)涂覆的超疏水铝表面在开放式风洞内进行了抗结冰试验,结果表明,在模拟冻雨条件下,超疏水铝表面可以有效降低结冰量,在使用相同电加热系统的条件下,超疏水表面可以降低80%的防结冰能耗。但是,关于不同超疏水表面的抗结冰性能目前仍有争议,例如,Yin等<sup>[5]</sup>研究了5μL水在超亲水、亲水、疏水以及超疏水表面上的结冰过程,结果表明,表面浸润性与结冰的难易无关。在不同倾角的表面上喷洒过冷水测量冰的增长,结果显示超疏水表面具有较低的滚动角,在结冰初期降低了冰的堆积,但后期无明显优势。Jung等<sup>[6]</sup>发现具有纳米级粗糙度的高度亲水的表面具有远优于超疏水表面的抗结冰性能,提出抗结冰表面必须优化润湿性和粗糙度这两个矛盾的影响因素<sup>[6]</sup>。

利用飞秒激光在金属铜表面制备了多种尺度的微纳结构,经过表面化学修饰,这些表面的接触角都大于150°,同时滚动角可以在0~90°之间变化,实现了不同粘附性的超疏水表面的制备。通过对这些超疏水表面降温,研究了微小水滴在这些超疏水表面结冰的过程,讨论了超疏水表面形貌对抗结冰性能的影响。结果表明,飞秒激光制备的超疏水表面可以有效延迟水的结冰过程,但是延迟的效果与超疏水表面对水的粘附性有关,具有低粘附性自清洁效果的超疏水表面具有更为优异的抗结冰性能。

## 2 实验装置

实验选用质量分数为99.9%的工业用纯铜,激光处理前先机械抛光到镜面光泽,然后放入酒精溶液超声清洗。

使用通快公司的TruMicro 5050飞秒激光器对样品进行处理,激光波长1030 nm,重复频率400 kHz,脉冲宽度(800±200) fs,输出功率设定为4 W。通过配有100 mm焦距透镜的扫描振镜控制激光在平面内的运动,聚焦后的光斑大小约30 μm。激光处理过程在空气中进行,扫描路径为交叉线,激光分别沿横向和纵向逐行扫描,扫描间距都设定为30 μm。在实验中仅仅通过改变激光的扫描速度来改变最终微纳米结构的形貌。

激光处理后的样品放入酒精溶液中超声清洗,之后放入质量分数为1%的十三氟辛基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中浸泡4 h,再放入120℃的烘箱烘烤3 h。

用LEO-1530扫描电镜和三维白光干涉仪观察样品表面形貌,样品表面的接触角通过OCA 15 plus接触角测量仪进行测量,采用斜板法测量样品表面的滚动角。测量接触角和滚动角时,所使用的液滴大小都为4.5 μL。

样品的抗结冰性能通过自制的仪器测量,样品被放置在一个平台上,平台表面的温度可以冷却到-15℃,当平台的温度到达设定值并稳定后,通过精密微量注射器向样品表面注射4.5 μL的水滴,通过接触角测量仪的观察系统实时记录样品表面水滴的变化情况,记录开始结冰的时间。整套装置被放置在自然氛围条件下,环境湿度约为40%,环境温度约为20℃。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 飞秒激光制备具有不同粘附性的超疏水表面

图1所示为所制备的不同样品的接触角和滚动角的测量结果。实验发现,通过在一定范围内改变激光的扫描速度制备的样品不仅具有较大的接触角,同时具有不同的滚动角。如图1(b)所示,抛光后铜表面水的接触角仅为61°,氟硅烷修饰铜表面的接触角也仅为111°[见图1(c)],但是在激光扫描并表面氟硅烷修饰后,样品的接触角都超过了150°。滚动角随扫描速度的变化而变化,当扫描速度较低时,表面水的滚动角较低,展现出类似荷叶变化的自清洁特性<sup>[7-8]</sup>,而当扫描速度增加时,表面水的滚动角增加,在扫描速度达到100 mm/s时,即使样品翻转,水滴也不能在表面滚动,展现了类似玫瑰花的高粘附性<sup>[9]</sup>,将这种状态的滚动角定义为90°。

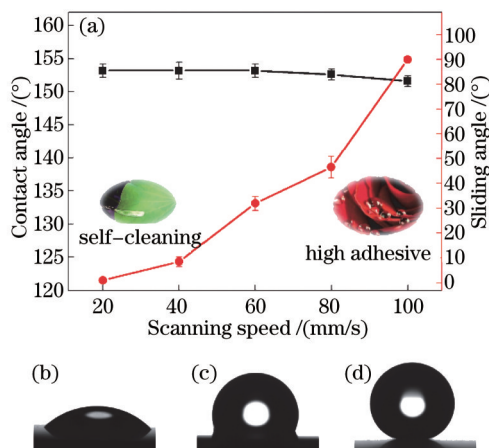


图1 (a) 在不同激光扫描速度下制备样品的接触角和滚动角; (b) 经过机械抛光后的铜表面; (c) 经过化学修饰的抛光铜表面; (d) 经过激光扫描、化学修饰后的铜表面(激光扫描速度 20 mm/s)

Fig.1 (a) Contact angles and sliding angles of femtosecond laser fabricated samples under different scanning speeds; (b) mechanical polished Cu sample; (c) polished Cu sample after surface chemical modification; (d) laser fabricated Cu sample after laser irradiation and surface chemical modification (scanning speed of 20 mm/s)

利用电子扫描显微镜和三维白光干涉仪观察了不同激光扫描速度下样品表面的形貌变化。如图2所示,激光扫描后的铜表面主要由规则的周期性微米级凸出及凹陷组成,其周期均约为 30  $\mu\text{m}$ ,在微米结构上还分布有亚微米级的波纹结构及纳米级的颗粒。随激光扫描速度的降低,微米结构的深度增加,表面的纳米颗粒也更加丰富。如图2(g)~(j)为白光干涉仪获得的三维形貌及截面轮廓图。结果显示在激光扫描速度为 60 mm/s 时,表面微米结构的平均深度约为 9.8  $\mu\text{m}$ ,而当扫描速度增加到 100 mm/s 时,表面微米结构的平均深度降为 6.4  $\mu\text{m}$ 。当扫描速度低于 60 mm/s 时,由于表面微纳结构强烈的陷光效应<sup>[10]</sup>,无法通过光学方法获得有效的表面结构信息。

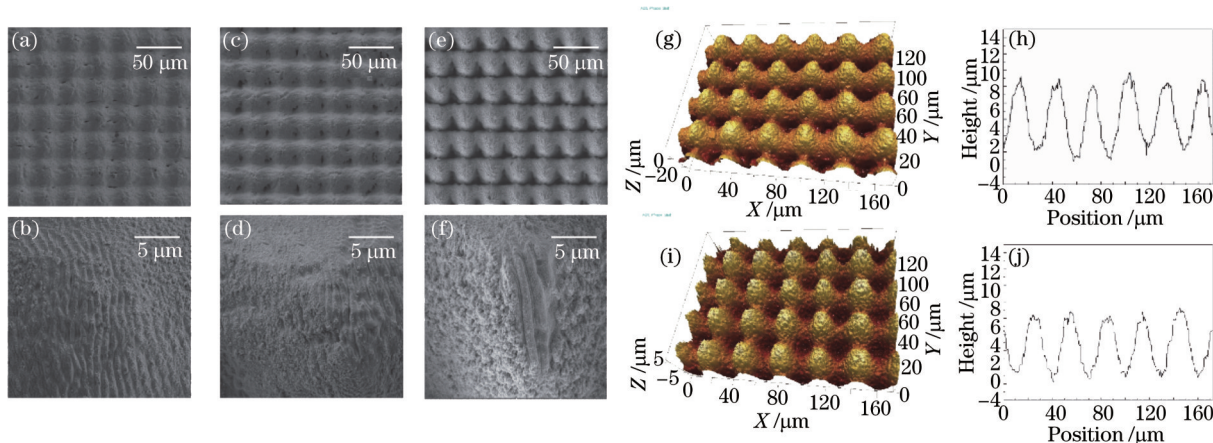


图2 激光扫描后样品表面的形貌。(a)~(f) 不同扫描速度下样品表面的扫描电镜图,激光扫描速度分别为(a)、(b) 20 mm/s; (c)、(d) 60 mm/s; (e)、(f) 100 mm/s; (g)~(j) 利用白光干涉仪获得的不同扫描速度下样品表面的三维形貌及对应横截面的轮廓图,激光扫描速度分别为(g)、(h) 60 mm/s; (i)、(j) 100 mm/s

Fig.2 Laser structured sample surfaces. (a)~(f) Scanning electron microscope micrographs of laser structured sample surfaces, scanning speeds of the laser beams are (a), (b) 20 mm/s; (c), (d) 60 mm/s; (e), (f) 100 mm/s; (g)~(j) three-dimensional topographies and corresponding cross-sectional profiles of laser structured sample surfaces, scanning speeds of the laser beams are (g), (h) 60 mm/s; (i), (j) 100 mm/s

相关研究表明,表面的微纳结构会对粘附力产生重要影响。Bharat 等<sup>[11]</sup>研究了水在不同玫瑰花瓣表面及具有蜡质结晶的规则柱状结构表面的粘附特性,发现微米结构越细越高,间距越大,纳米结构的密度越小,水滴的粘附力越强。这种表面粘附力的改变主要与表面微纳结构导致的表面浸润状态的改变有关<sup>[12]</sup>。一般而言,两种浸润模型被广泛用于材料表面浸润性的讨论,当液体表面直接与固体表面接触时,材料的浸



润性一般可以用Wenzel模型解释,而当液体表面不直接与固体表面接触,而是形成固液气三相线时,一般利用Cassie模型解释<sup>[13]</sup>。在Cassie模型中,液体与固体间存在空气,水滴以非浸润模式接触表面,此时水滴与表面不仅具有很大的接触角,而且粘附力较低,水滴很容易在表面滚动,在宏观上,表现为极低的滚动角。随着固液间空气的减少,液体开始部分与固体表面形成线接触或面接触,随着固液接触面的增加,表面会向Wenzel模型转换,表现为表面粘附力和滚动角的增加<sup>[14-15]</sup>。对于自然界中具有高粘附性的玫瑰花,它的表面也主要由周期性的微米凸出组成,其凸出的直径约为16 μm,深度约为7 μm<sup>[9,16]</sup>。对于本实验中激光制备的表面,当扫描速度为100 mm/s时,其凸出周期约为30 μm,深度约为6.4 μm,具有与玫瑰花相似的结构,因而具有高粘附性。当扫描速度减小,微米结构深度增加,表面纳米结构更为丰富,水滴更难渗入微米结构中,浸润方式逐渐向Cassie模型转变,因此表现为滚动角的减小。

### 3.2 超疏水表面在低温下的浸润性变化

超疏水表面在低温下的浸润性对于其抗结冰性能有重要影响,为了了解激光制备的超疏水表面在低温下的浸润性,测量了在低温下(0 ℃、-5 ℃、-10 ℃),制备样品的接触角和滚动角变化。为了表示方便,用Cu指代机械抛光后的铜样品,MCu指代机械抛光并化学修饰后的铜样品, $V_x$ 指代激光扫描速度为 $x$ 时制备的超疏水样品。如图3所示,在低温下,样品表面的接触角都有所降低,扫描速度越高制备的样品接触角降低越多,在-5 ℃以下时,所有超疏水样品都丧失了超疏水性,接触角小于150°。同时滚动角在低温下也都显著增加,对于扫描速度大于40 mm/s制备的样品,在0 ℃时,都成为了高粘附表面,水滴不能在表面滑动。对于扫描速度低于40 mm/s制备的样品,在低温下,依然保持了一定的滚动性。

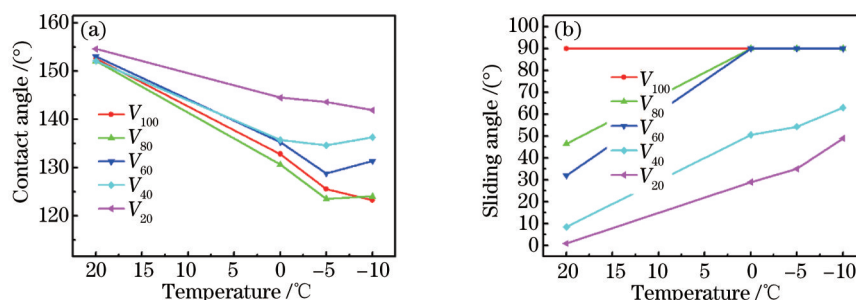


图3 (a) 超疏水样品接触角和(b)滚动角随样品温度的变化

Fig.3 (a) Contact angle and (b) sliding angle of the laser fabricated superhydrophobic samples change with temperature

还通过样品表面对水的回弹性来表征样品表面在低温下粘附性的变化<sup>[17]</sup>。对于具有自清洁性能的超疏水样品,其表面对水的粘附力很低,一定大小的水滴从一定高度落下后,可以在表面多次反弹,而当表面对水的粘附力增加时,回弹的次数会降低。对于具有高粘附力的超疏水表面,水滴从高处落下后会牢牢地粘在表面,不能反弹。图5为将5 μL的水从20 mm的高度滴下,通过高速摄像机记录水滴的反弹过程。如对于激光扫描速度为20 mm/s制备的样品,在常温下(20 ℃),表面对水的粘附力很低,水滴能反弹3次。当表

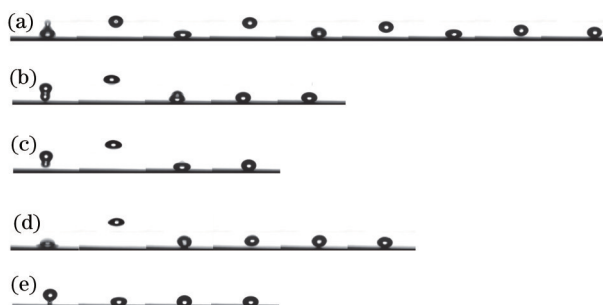


图4 水在超疏水样品表面回弹的高速摄影截图。(a)~(c)温度分别为20 ℃、-5 ℃、-10 ℃时,水在扫描速度为20 mm/s制备的超疏水样品表面的回弹性;(d)、(e)温度分别为20 ℃、-5 ℃时,水在扫描速度为60 mm/s制备的超疏水样品表面的回弹性

Fig.4 Snapshots of a droplet impacting the laser fabricated superhydrophobic surface. (a)~(c) Superhydrophobic sample is fabricated under the scanning speed of 20 mm/s, and the temperatures are 20 ℃、-5 ℃ and -10 ℃, respectively; (d),(e) superhydrophobic sample is fabricated under the scanning speed of 60 mm/s, and the temperatures are 20 ℃ and -5 ℃, respectively

面温度降低为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水滴仅能反弹一次[见图4(b)、(c)]。对于激光扫描速度为 $60\text{ mm/s}$ 制备的样品,在常温下( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),其表面对水就有一定的粘附力,因此水滴仅能反弹一次[见图4(d)],当表面温度降低为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,液滴就被牢牢地粘附在表面,不能反弹[见图4(e)]。这一结果与样品滚动角的结果是一致的,如图3(b)所示, $V_{20}$ 样品在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的滚动角为 $35^{\circ}$ ,与 $V_{60}$ 样品常温时的滚动角( $32^{\circ}$ )基本相当,因此 $V_{20}$ 样品在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的水滴反弹性能与 $V_{60}$ 样品常温时水滴反弹性能一致。

结果表明,在低温下,飞秒激光制备的超疏水表面的疏水性能降低,对水的粘附性增加。对于激光制备的微纳结构,水在表面的粘附性主要由水与固体表面接触的情况决定,当固液接触面积增加时,表面接触由Cassie模型向Wenzel模型转换,导致粘附性的增加。因此,上述现象还说明,飞秒激光制备的超疏水表面在低温下有向Wenzel态转变的趋势。

这种超疏水表面随温度的降低对水粘附力增加的现象在一些研究中也被发现。Mockenhaupt等<sup>[18]</sup>研究了自然界中8种超疏水植物表面,这些植物表面具有不同的微纳米结构,在正常条件下都具有较大的接触角和较小的滚动角,但是当表面温度降低时,具有微纳双层复合结构的植物表面依然保持了原来的自清洁特性,但是其他仅具有微米结构或纳米结构的植物表面的接触角降低,滚动角大幅增加。大量的研究表明,这种超疏水表面在低温下接触角降低,对水的粘附力增加的现象主要是由于低温下水汽在表面的凝结造成的<sup>[19-20]</sup>。由于样品的表面温度低于环境温度,环境中的水汽会在表面冷凝,使得水滴更容易渗入表面的微纳结构,造成水滴的浸润形式向Wenzel状态转变,表现为滚动角的大幅增加。由于在低速下制备的超疏水样品的表面微米结构较深,同时有更为丰富的纳米结构,这种转变过程会更为困难,因此在低温下滚动角依然能低于 $90^{\circ}$ 。

### 3.3 超疏水表面的抗结冰性能

通过自制的实验装置,记录了飞秒激光制备的超疏水样品在低温下的延迟结冰时间。如图5所示,对于原始的仅经过抛光处理的铜片,在低温下,水滴在其表面会快速结冰,尤其是在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下,水滴在接触表面 $6\text{ s}$ 后就会完全结冰。当抛光的铜表面经过化学修饰后,水滴在表面的结冰时间有所延长,在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始结冰的时间分别为 $5\text{ min}$ 和 $3\text{ min}$ 。对于飞秒激光制备的超疏水样品,这一时间被进一步延长,而且延长时间与超疏水表面的低温粘滞性呈现一定相关性。对于扫描速度大于 $40\text{ mm/s}$ 制备的样品,在低温下时,都成为了高粘附表面,这些表面在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时延迟结冰的时间基本相同,均在 $20\text{ min}$ 左右。但是对于扫描速度不大于 $40\text{ mm/s}$ 制备的样品,在低温下,滚动角依然小于 $90^{\circ}$ ,这些表面在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时延迟结冰的能力大幅提高,在 $40\text{ min}$ 以上。在更低温度下( $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),各超疏水表面延迟结冰的差异有所减小,对于低温下粘附力较低的样品 $V_{40}$ 和 $V_{20}$ ,它们的延迟结冰时间分别为 $8.5\text{ min}$ 和 $14.5\text{ min}$ ,而对于低温下具有高粘附力的样品 $V_{60}$ 、 $V_{80}$ 、 $V_{100}$ ,它们的延迟结冰时间都在 $7\sim 8\text{ min}$ 。

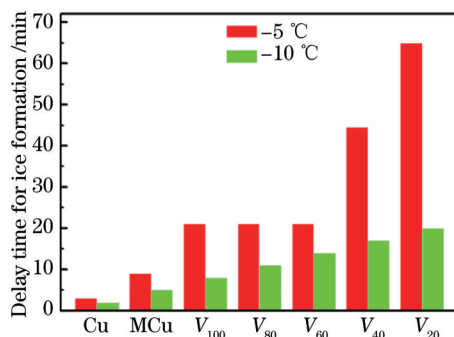


图5 不同样品表面在低温下延迟结冰的时间

Fig.5 Delay time for ice formation under low temperature of different samples

图6为不同样品表面在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的结冰过程。可以看出,普通的铜表面在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下会快速结冰,结冰后水滴的表面呈现圆锥形。而飞秒激光制备的超疏水表面,可以有效延缓结冰过程,由于样品表面长时间在低温下,在水滴结冰前,表面会先部分结霜,如图中水滴旁边的粗糙部分所示。水滴在低温表面结冰的过程并不是缓慢的渐进过程,如图7所示,当到达某个时刻时,原本透亮的水滴在表面会迅速结晶,失去原有的透明

性,再经过一段时间,形成最终的锥形冰晶的形貌。

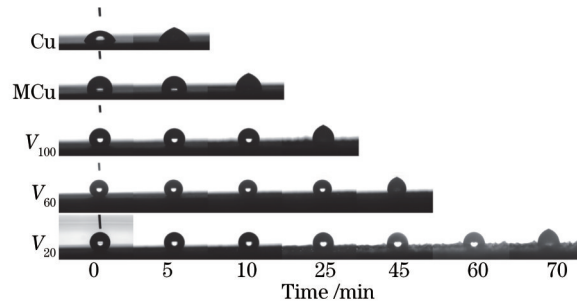


图6 不同样品表面在-5 °C下结冰的过程

Fig.6 Ice formation process of a water droplet on different samples at -5 °C

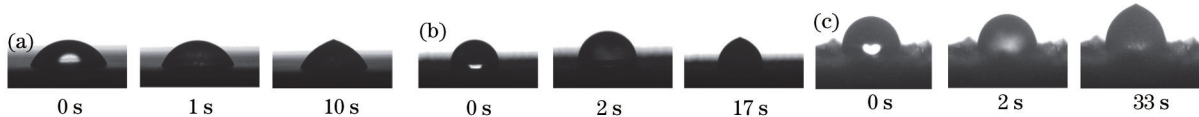


图7 不同样品表面水滴在结冰前后的形貌,以开始结冰前一瞬间为计时起点。(a) 原始抛光铜表面;

(b) 经化学修饰的抛光铜表面; (c)  $V_{20}$  样品表面

Fig.7 Shape of a water droplet on different sample surfaces before and after freezing. The time just before freezing is set as the starting point. (a) Polished copper surface; (b) polished copper surface after chemical modification; (c)  $V_{20}$  surface

水在物体表面的结晶过程需要经历形核和生长两个过程,其中形成稳定的形核核心是结冰过程的关键。根据经典形核理论<sup>[21]</sup>,水的形核速率  $J$  可以表示为

$$J = J_{\text{bulk}} V + J_{\text{w-a}} S_{\text{w-a}} + J_{\text{w-s}} S_{\text{w-s}}, \quad (1)$$

式中  $J_{\text{bulk}}$  表示水中自发形核的速率,  $V$  表示水滴的体积,  $J_{\text{w-a}}$  表示水与空气接触部分的形核速率,  $S_{\text{w-a}}$  表示水与空气接触的面积,  $J_{\text{w-s}}$  和  $S_{\text{w-s}}$  分别表示水与基体接触部分的形核速率和相应的接触面积。水中自发形核以及水与空气接触部分的形核以均质形核为主,水与基体接触部分的形核以异质形核为主,在相同温度下,异质形核的能量壁垒远低于均质形核,因此,整体的形核速率主要由  $J_{\text{w-s}}$  和  $S_{\text{w-s}}$  决定。  $J_{\text{w-s}}$  主要取决于温度以及异质形核能量壁垒  $\Delta G$ , 温度越低,能量壁垒越低,形核速度越快,其中:

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma_{\text{sl}}^3 T_{\text{slf}}^2}{3H_{\text{sl}}^2 (T_{\text{slf}} - T_{\text{interface}})^2} f(\theta), \quad (2)$$

式中  $\gamma_{\text{sl}}$  是冰与水的界面能,  $T_{\text{slf}}$  是凝固前沿的温度,  $H_{\text{sl}}$  是凝固潜热,  $T_{\text{interface}}$  是界面的温度,  $f(\theta)$  是与表面浸润性相关的参数,其值为<sup>[22]</sup>

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2, \quad (3)$$

式中  $\theta$  是在水里形成的冰核在基体表面的接触角,是一个宏观上不可测量的参数,表征相对于在水中行核,在基体上形核时能量壁垒的下降程度。当  $\theta = 180^\circ$  时,相当于均质形核的过程,当  $\theta = 0^\circ$  时,表示在有冰核形成的条件下,形成具有临界尺寸的冰胚不再需要额外的能量,仅仅依靠扩散过程<sup>[23]</sup>,这也说明通过提高水中冰在基体表面的接触角,可以提高基体表面形核的能量壁垒。该值与水在基体表面的平衡接触角有关,对于本征疏水的表面,其形核的能量壁垒高于亲水表面<sup>[21-22]</sup>。

由于环境的温度为  $20^\circ\text{C}$ , 而基体的表面温度较低,水与基体接触部分的界面温度主要由传热过程中的热阻决定,对于处于 Cassie 状态的超疏水表面,其界面中的空气会显著增加传热过程的热阻,且界面处水与空气的接触面积越大,与基体接触的面积越小,则热阻越大,传热过程越为缓慢,这会显著降低形核速率  $J_{\text{w-s}}$ 。因此,整体而言,处于 Cassie 状态的超疏水表面其形核速率  $J_{\text{w-s}}$  会低于处于 Wenzel 状态下的超疏水表面。

$S_{\text{w-s}}$  主要取决于表面浸润性,对于材料表面,

$$S_{\text{w-s}} = \pi R^2 f_r, \quad (4)$$

式中  $R$ ,  $f$ ,  $r$  分别表示水滴与表面接触部分的半径、水直接与基体表面接触的百分比、水与基体接触部分基体

的粗糙系数。材料表面的接触角越大,  $R$  的值越小, 而对于超疏水表面而言, 越接近 Cassie 状态,  $f$  的值越小。对于实验中的超疏水表面, 在低温下的接触角越大, 滚动角越小, 其最终的  $S_{w-s}$  越小, 抗结冰性能更为优异。

对于实验中的样品 MCu, 由于其疏水的表面特性, 使得形核能量壁垒高于原始的 Cu 表面,  $S_{w-s}$  也比原始的铜表面有所减小, 在低温下, 水滴在表面的结冰时间得到了延迟, 但是这种延迟效果有限。

对于激光制备的超疏水表面, 由于表面微纳结构的存在, 使得表面部分区域处于 Cassie 的接触状态, 这使得形核能量壁垒进一步增加, 形核速率进一步降低, 同时由于其较大的低温接触角, 进一步降低了  $S_{w-s}$ 。这些方面的因素使得激光制备超疏水表面的开始结冰时间得到了大幅延迟, 且这种延迟效果与超疏水表面所处的状态有密切关系, Cassie 状态的超疏水表面具有更为优异的抗结冰性能。

## 4 结 论

通过飞秒激光在金属铜表面制备周期性微纳米结构, 同时利用表面化学修饰的方法制备了具有不同类型的超疏水表面。这些超疏水表面的超疏水性能在低温下都会显著降低, 表现为接触角降低, 滚动角增加。同时, 在低温下, 激光制备的超疏水表面表现出了一定的抗结冰性能, 表面对水粘附力越低的超疏水样品抗结冰性能更为优异。

## 参 考 文 献

- 1 Li Hui, Zhao Yunhui, Yuan Xiaoyan. Anti-icing coatings: From surface chemistry to functional surfaces[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(11): 2087-2096.  
李 辉, 赵蕴慧, 袁晓燕. 抗结冰涂层: 从表面化学到功能化表面[J]. 化学进展, 2012, 24(11): 2087-2096.
- 2 Lü Jianyong, Song Yanlin, Jiang Lei, *et al.* Bio-inspired strategies for anti-icing[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3152-3169.
- 3 Cao Liangliang, Jones Andrew K, Sikka Vinod K, *et al.* Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. Langmuir, 2009, 25(21): 12444-12448.
- 4 Antonini C, Innocenti M, Horn T, *et al.* Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems[J]. Cold Reg Sci Technol, 2011, 67(1-2): 58-67.
- 5 Yin Long, Xia Qiang, Xue Jian, *et al.* In situ investigation of ice formation on surfaces with representative wettability[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(22): 6764-6769.
- 6 Jung Stefan, Dorrestijn Marko, Raps Dominik, *et al.* Are superhydrophobic surfaces best for icephobicity?[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 3059-3066.
- 7 Liu Kesong, Jiang Lei. Bio-inspired self-cleaning surfaces[J]. Annu Rev Mater Res, 2012, 42: 231-263.
- 8 Lin Chen, Zhong Minlin, Fan Peixun, *et al.* Picosecond laser fabrication of large-area surface micro-nano lotus-leaf structures and replication of superhydrophobic silicone rubber surfaces[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(9): 0903007.  
林 澄, 钟敏霖, 范培讯, 等. 皮秒激光制备大面积荷叶结构及其硅橡胶超疏水性压印研究[J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0903007.
- 9 Feng L, Zhang Y A, Xi J M, *et al.* Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4114-4119.
- 10 Fan Peixun, Zhong Minlin, Li Lin, *et al.* Rapid fabrication of surface micro/nano structures with enhanced broadband absorption on Cu by picosecond laser[J]. Opt Express, 2013, 21(10): 11628-11637.
- 11 Bhushan Bharat, Her Eun Kyu. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal[J]. Langmuir, 2010, 26(11): 8207-8217.
- 12 Lai Yuekun, Chen Zhong, Lin Changjian. A review on the recent progress in superhydrophobic surfaces with special adhesions[J]. Scientia Sinica Chimica, 2011, 41(4): 609-628.  
赖跃坤, 陈 忠, 林昌健. 超疏水表面粘附性的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(4): 609-628.
- 13 Liu K S, Yao X, Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(8): 3240-3255.
- 14 Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, *et al.* Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets[J]. Langmuir, 2002, 18(15): 5818-5822.
- 15 Cheng Z J, Du M, Lai H, *et al.* From petal effect to lotus effect: a facile solution immersion process for the fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled adhesion[J]. Nanoscale, 2013, 5(7): 2776-2783.

- 16 Xi Jinming, Jiang Lei. Biomimic superhydrophobic surface with high adhesive forces[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(17): 6354–6357.
- 17 Zhang D S, Chen F, Yang Q, *et al.*. A simple way to achieve pattern-dependent tunable adhesion in superhydrophobic surfaces by a femtosecond laser[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(9): 4905–4912.
- 18 Mockenhaupt Bernd, Ensikat Hans-Juergen, Spaeth Manuel, *et al.*. Superhydrophobicity of biological and technical surfaces under moisture condensation: stability in relation to surface structure[J]. *Langmuir*, 2008, 24(23): 13591–13597.
- 19 Wier K A, Mccarthy T J. Condensation on ultrahydrophobic surfaces and its effect on droplet mobility: Ultrahydrophobic surfaces are not always water repellent[J]. *Langmuir*, 2006, 22(6): 2433–2436.
- 20 Cheng Y T, Rodak D E. Is the lotus leaf superhydrophobic?[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 144101.
- 21 Alizadeh Azar, Yamada Masako, Li Ri, *et al.*. Dynamics of ice nucleation on water repellent surfaces[J]. *Langmuir*, 2012, 28(6): 3180–3186.
- 22 Bahadur Vaibhav, Mishchenko Lidiya, Hatton Benjamin, *et al.*. Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14143–14150.
- 23 Zobrist B, Koop T, Luo B P, *et al.*. Heterogeneous ice nucleation rate coefficient of water droplets coated by a nonadecanol monolayer[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(5): 2149–2155.

栏目编辑: 张 雁