

三级微纳超疏水表面的超快激光复合制备及防除冰性能研究

潘瑞^{1,2}, 张红军^{1,2}, 钟敏霖^{1,2*}

¹清华大学材料学院, 激光材料加工研究中心, 北京 100084;

²清华大学先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084

摘要 本文针对超疏水表面的防除冰性能, 采用超快激光结合化学氧化的复合制备方法, 开发了一类新的三级微纳超疏水表面结构, 这类结构由微米锥阵列支撑结构以及在其上密集生长的金属氧化物纳米草结构和弥散分布的微米或亚微米花结构组合而成。经过表面改性后, 这类三级微纳结构具有优异的超疏水性, 其接触角可超过 160° , 滚动角在 1° 以内。对这类三级微纳超疏水表面的防结冰性能进行研究后发现, 在冷凝和低温环境下, 该类超疏水表面存在合并诱导自跳跃以及分级冷凝的现象, 分级冷凝不仅可使表面上的一级冷凝液滴在高湿度环境下依然保持 Cassie 状态, 还能使液滴在结冰前脱离表面, 因此具有较好的防结冰性能; 此外, 由于表面三级微纳粗糙结构中捕获的空气囊具有较好的隔热作用, 因此该超疏水表面具有良好的延迟结冰性能, 其延迟异质形核的时间达到了 52 min 39 s。最后, 本文对三级微纳超疏水表面的疏冰性能进行了研究, 结果表明: 三级微纳超疏水表面的冰粘附强度仅为 6 kPa, 约为未经处理的铝合金表面的 $1/40$; 经过 10 次推冰测试后, 该超疏水表面的冰粘附强度依然不超过 20 kPa, 说明该表面具有良好的机械耐久性, 应用潜力巨大。

关键词 激光技术; 超快激光; 超疏水表面; 多级微纳结构; 防结冰; 疏冰

中图分类号 V261.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0202009

1 引言

结冰是一种自然现象^[1-2], 但不必要的结冰和积冰会对飞机、输电电缆、道路安全、风力涡轮机以及空调和冰箱管道等带来一定威胁, 甚至导致巨大的经济损失和严重的生命安全问题^[3-7]。目前, 传统的主动防除冰方法主要包括热气和电加热防除冰、机械振动防除冰或化学流体防除冰等^[6,8-9], 但这些防除冰方法通常存在能耗大、效率低、设备结构复杂及对环境不友好等问题。近年来, 新型的被动防除冰技术和被动防除冰表面已成为国际上的热点研究方向。与主动防除冰方法相比, 被动抗结冰技术可以从根本上实现防除冰, 从而避免了主动式除冰方法带来的诸多问题。其中, 超疏水微纳结构表面被公认为是最有可能有效解决飞机防除冰问题, 且能

大幅降低除冰系统能耗的可行方法之一, 近年来被广泛研究^[1,3,4,10-15]。

超疏水表面的防除冰性能主要体现在两个方面: 防结冰性能和疏冰性能^[2]。防结冰是指使液滴在结冰之前从超疏水表面脱离。它主要通过两种途径实现: 一是通过运动液滴的滚落或凝结液滴的合并诱导自弹跳脱离表面^[16-23]; 二是通过超疏水表面微纳结构中所捕获的空气囊的热阻效应, 延迟液滴在表面上非均匀形核的时间, 为液滴脱离表面争取足够多的时间^[4,11,24]。这两种途径均要求超疏水表面具有良好的 Cassie 状态稳定性 (Cassie 状态稳定性是指在外界环境因素的扰动下, 超疏水表面上的水滴维持荷叶不沾水状态的难易程度)。否则, 在冲击、振动等外界条件的影响下, 液滴在超疏水表面上会发生由 Cassie 状态到 Wenzel 状态 (玫瑰花瓣液

收稿日期: 2020-07-27; 修回日期: 2020-08-24; 录用日期: 2020-09-04

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104300)、国家自然科学基金(51905303, 51575309, 51210009)

* E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn

滴黏滞状态)的转变,从而浸入表面的微纳结构中,使表面的黏附性增加,导致运动液滴或冷凝的液滴黏附在超疏水表面上。此时,固液接触面积增大,热阻效应降低,无法有效延迟液滴在表面上异质形核的时间,液滴难以在结冰之前脱离表面,表面失去有效的防除冰性能。疏冰是指液滴在超疏水表面结冰以后,冰与表面之间的粘附力较弱,可在风、自身重力或外加力场等外力作用下脱离表面^[2,14-15,25]。虽然超疏水表面具有一定的防结冰性能,但是在极冷、高湿等气象条件下,超疏水表面最终会丧失防结冰特性而最终形成积冰。此时,降低冰与表面之间的粘附力便是唯一有效的解决方法。通常将冰与表面的粘附强度 $\tau < 100$ kPa 的表面称为疏冰表面^[3]。然而,在实际的被动防除冰技术中,考虑到要尽量减少外部能量的输入,一般都要求疏冰表面具有更低的冰粘附强度,即 $\tau \leq 20$ kPa^[2-3]。最理想的疏冰表面是使冰在其自身重力的作用下脱离表面。但是,目前已报道的低粘附力超疏水表面的冰粘附强度一般都在 50 kPa 以上,与液体润滑表面等其他疏冰表面相比,仍具有较高的冰粘附强度^[14],还有待进一步降低。

目前,超疏水表面的制备方法主要有光刻法、液相沉积法、电化学腐蚀法,溶胶-凝胶法、模板法和喷涂法等^[26-27],但这些方法大多都有其自身的限制性,如涉及危险的化学品、复杂的流程、低的加工效率以及对材料种类、尺寸和形状的依赖性大等。近年来,超快激光的快速发展为超疏水表面微纳结构的制备提供了新的强大工具。超快激光具有高效、灵活、非接触、高度可控以及对基材无依赖等优点^[28-32],已成

表 1 T2 铜的化学成分

Table 1 Chemical composition of T2 copper

Element	Sb	Si	Fe	Ag	Pb	S	Cu
Mass fraction / %	0.002	0.001	0.005	0.002	0.005	0.05	Bal.

表 2 6061 铝合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of 6061 aluminum alloy

Element	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
Mass fraction / %	1.2	0.4-0.7	0.7	0.15-0.40	0.15	0.04-0.35	0.25	0.15	Bal.

采用 TruMicro 5000 工业级高功率飞秒激光器(波长为 1030 nm,脉冲宽度为 800 fs,激光的中心波长为 1030 nm,重复频率为 200 kHz,焦斑直径约为 38 μm) 在样品表面进行图案化烧蚀,制备出周期性三维微米锥阵列表面结构;然后将得到的预制

为各种材料表面微纳结构加工的研究热点。利用超快激光可以在金属表面上烧蚀和诱导出随机或阵列分布的具有不同形貌特征的微米、纳米或者微纳复合结构,如纳米颗粒、纳米波纹、微槽、微凸起等^[28-30,33-34],充分展现了超快激光在材料表面微纳结构加工方面的灵活性、可控性和可用性。然而,目前的研究多集中在超快激光在材料表面形成微纳结构方面,而对超快激光制备微纳结构之后的进一步处理,特别是将超快激光制备的微纳结构作为前驱结构,在其基础上进一步原位生长多维多尺度的超疏水表面复杂微纳结构,并深入研究其防除冰性能,还鲜见相关的研究报道。

本文采用超快激光复合化学氧化方法,制备了一类新的三级微纳超疏水表面结构,该结构由超快激光预制备的微米锥阵列支撑结构,以及在其上通过化学氧化法原位形成的密集金属氧化物纳米草结构和弥散分布的微米或亚微米花结构组合而成。本文系统地研究了该类超疏水表面上的分级冷凝和冷凝液滴自弹跳现象,以及冰粘附强度,探索了三级微纳超疏水表面在防结冰和疏冰方面的性能,为实现超疏水表面的广泛应用奠定实验基础。

2 实验方法

本文中超疏水表面的制备及其防除冰性能的研究涉及两种金属材料:T2 铜(购于深圳市佰德五金机械有限公司)和 6061 铝合金(购于深圳市瑞弘佳金属材料有限公司)。它们的化学成分分别如表 1、2 所示。这两种常见金属材料已被广泛应用于机械、电力、电子、建筑、交通、国防等关键领域。

微米锥阵列结构的样品置于 0.05 mol/L 过硫酸铵与 1.5 mol/L 氢氧化钠混合水溶液中进行化学氧化处理,氧化温度为 90 $^{\circ}\text{C}$,时间为 1~50 min。氧化反应完成后取出样品,分别用无水酒精和蒸馏水进行淋洗,随后将样品置于高纯氮气中进行干燥。将

干燥后的样品进行氟化处理即可得到三级微纳超疏水表面。

采用接触角测量仪测量样品表面的接触角和滚动角,采用扫描电子显微镜(SEM)和 LEXT OLS4200 3D 激光共聚焦显微镜表征样品的表面形貌,采用 Rigaku D/Max2500 X 射线衍射仪(XRD)分析样品表面的化学成分。

本文通过对超疏水表面上液滴冷凝现象的观察以及延迟异质形核时间的测量来表征三级微纳超疏水表面的防结冰性能。防结冰性能测试在自制环境控制罩内的制冷台上进行,如图 1 所示。

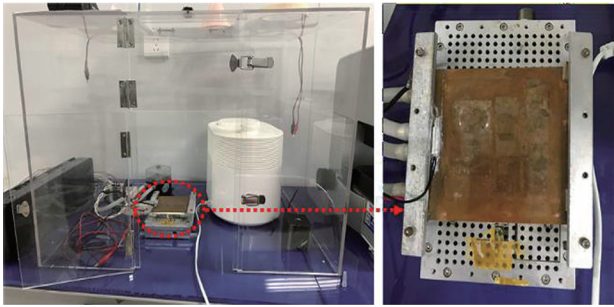


图 1 用于超疏水表面防结冰性能观察的实验室自制环境控制罩及制冷台

Fig. 1 Home-made environmental control hood and the cooling stage for anti-icing performance observation of superhydrophobic surfaces

在液滴冷凝现象的观察中,将样品置于制冷台上,温度控制在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,环境相对湿度为 50% ,并将制冷台置于显微镜下,通过移动显微镜的聚焦位置和放大倍数,对表面上不同区域冷凝的液滴进行观察和记录。样品表面延迟结冰实验在制冷台上进行,温度恒定在 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度控制在 50% ,用注射器将 2 mL 纯净水注入样品表面的比色皿中,用摄像机对比色皿中水的结冰过程进行实时录像。本文将比色皿中注入纯净水后至比色皿中的水开始结冰之间的时间(不是水全部结冰的时间)定义为样品的延迟结冰时间。

本文采用冰剪切强度来表征超疏水表面的疏冰性能。剪切强度测试装备如图 2 所示,样品的冷冻温度为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷冻时间为 2 h ,比色皿中的水全部转变为冰;将剪切强度测试装备置入冰箱,采用 0.5 mm/s 的速度使测力计导杆缓慢推动冰块,直至冰块与待测样品发生相对移动,测力计的计算机端实时记录测试过程中剪切力 F 的大小。每组参数下制备 6 个样品,冰粘附强度的计算结果为 6 次测试的平均值。



图 2 超疏水表面冰剪切强度的测试装备

Fig. 2 Fixture of ice adhesion strength tests for superhydrophobic surfaces

3 结果与讨论

3.1 超快激光复合法制备三级微纳超疏水表面结构

图 3 是采用超快激光复合法在金属铜和铝合金表面制备的三级微纳结构的表面形貌及超疏水性。图 3(a)~(a3)是在铜表面制备的“微米锥+微米花+纳米草”三级微纳结构,将其记为 Cu-MNGF。由图可知,Cu-MNGF 表面主要由微米锥阵列结构、微米锥结构表面密集生长的纳米草结构、微米锥表面以及微米锥与微米锥之间弥散分布的微米花组成,其中:纳米草通过微米锥表面的铜与氧化处理溶液反应生长而成,其平均宽度为 50 nm ,长度为 $300\sim 500\text{ nm}$;微米花由纳米片堆叠生长而成,由溶液中沉积而来,直径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 3(b)~(b2)是铝合金表面制备的“微米锥+亚微米花+纳米草”三级微纳结构,将其记为 Al-MNGF。由图可知,该表面由周期性分布的三级微纳结构组成,其中:纳米草为二维纳米片结构,密集生长在三维微米锥表面;亚微米花由纳米片堆叠生长而成,直径约为 500 nm ,弥散分布在微米锥上。整个三维三级复杂微纳结构具有一体化互连的结构特性。

对以上两种微纳结构表面进行氟化改性处理,然后进行超疏水性能测试。测试结果表明,液滴在 Cu-MNGF 结构表面的接触角(CA)可达 161.5° ,滚动角(SA)为 0.5° ,在 Al-MNGF 结构表面的接触角可达 161.0° ,如图 3(c)~(e)所示。可见,MNGF 表面具有优异的超疏水性。

接下来,本文以铜超疏水表面为代表,研究超快激光复合法制备的三级微纳结构的演变过程。图 4 和图 5 是在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下,氧化时间对三级 Cu-MNGF 表面结构形貌的影响。由图可知,当氧

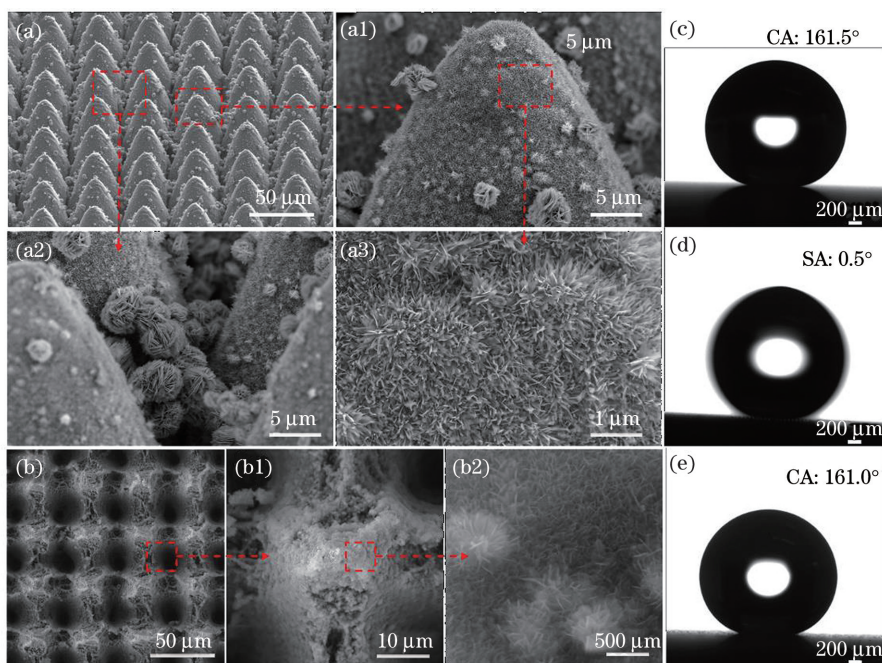


图 3 超快激光复合制备的三级微纳超疏水表面结构。(a)~(a3) 三级微纳铜超疏水表面;(b)~(b2) 三级微纳铝合金超疏水表面;(c)~(d) 三级微纳铜超疏水表面的接触角和滚动角;(e) 三级微纳铝合金超疏水表面的接触角
 Fig. 3 Triple-scale micro-nanostructured superhydrophobic surfaces fabricated via ultrafast laser hybrid method. (a)~(a3) Triple-scale micro-nanostructured copper superhydrophobic surface; (b)~(b2) triple-scale micro-nanostructured aluminum alloy superhydrophobic surface; (c)~(d) contact angle and sliding angle of the droplets on the copper superhydrophobic surface; (e) contact angle of the droplet on the aluminum alloy superhydrophobic surface

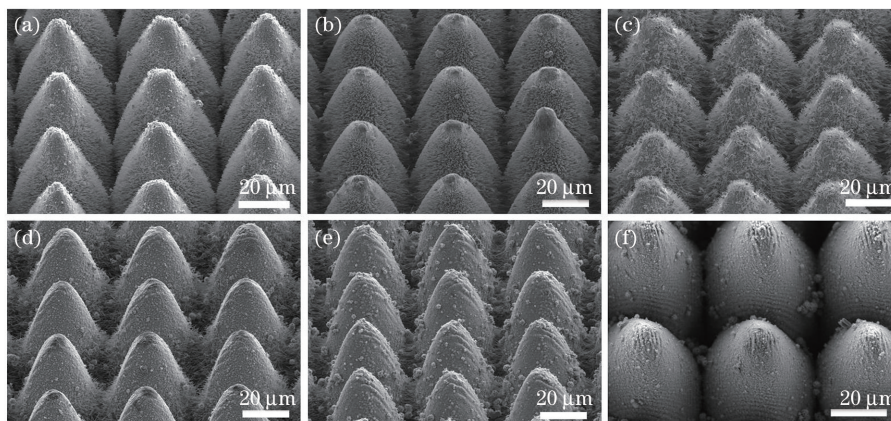


图 4 在 90 °C 的反应温度下,氧化时间对三级 Cu-MNGF 表面结构形貌的影响。(a) 1 min; (b) 2 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 10 min; (f) 15 min

Fig. 4 Morphologies of Cu-MNGF surfaces chemically oxidized at 90 °C for different time. (a) 1 min; (b) 2 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 10 min; (f) 15 min

化时间较短时,微米锥表面上形成了密集的纳米棒结构,如图 4(a)和 5(a)所示,并在微米锥顶部表面形成了体态柔软的纳米草,如图 5(a1)所示,此时表面几乎没有微米花结构出现。随着氧化时间增加,纳米棒结构由于发生水解而开始逐渐消失,且随着水解的进行,纳米棒结构逐渐转变为纳米管,如图 4(b)~(d)和图 5(b)所示;且随着水解时间的进

一步延长,纳米管的管壁越来越薄,如图 4(e)和 5(c)所示,直至最后完全水解,消失不见,如图 4(f)和 5(d)所示。在纳米棒逐渐消失过程中,纳米草逐渐密集覆盖整个微米锥结构,且纳米草的形貌和尺寸并没有明显变化,如图 5(a1)~(c1)所示;同时,微米花也逐渐沉积在微米锥表面以及微米锥与微米锥之间,且数量略显增多,尺寸也略有增大;随着氧

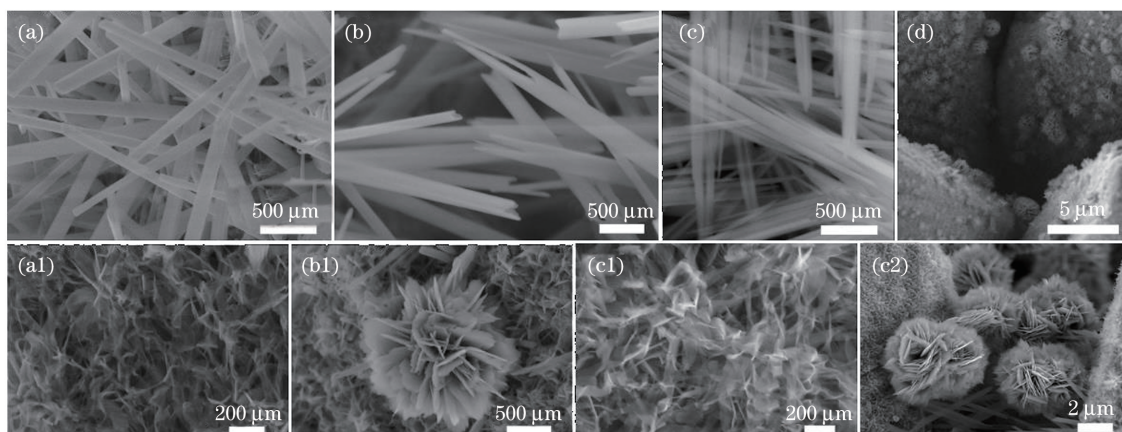


图 5 在 90 °C 的反应温度下,氧化时间对 Cu-MNGF 表面纳米结构的影响。(a)(a1) 1 min; (b)(b1) 5 min; (c)(c1)(c2) 10 min; (d) 15 min

Fig. 5 Nanostructure morphologies of Cu-MNGF surfaces chemically oxidized at 90 °C for different time. (a)(a1) 1 min; (b)(b1) 5 min; (c)(c1)(c2) 10 min; (d) 15 min

化时间从 5 min 延长到 10 min,微米花的直径逐渐由 2 μm 增大到了 5 μm ,如图 5(b1)、(c2)所示;当氧化时间为 15 min 时,纳米棒已经完全消失,表面全部由密集的纳米草覆盖,并伴有随机弥散分布的微米花,如图 5(d)所示。此后,继续延长氧化时间,当氧化时间为 50 min 时,微米锥表面的纳米草逐渐变得具有一定的挺度,如图 3(a3)所示,且表面上沉积的微米花的数量也增多,但微米花的直径并没有明显变化,如图 3(a2)所示。至此,便形成了典型的 MNGF 表面结构,该表面经氟化处理,具有优异的超疏水性能。

此外,本文还研究了氧化时间对超疏水表面接触角和滚动角的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可知,随着氧化时间增加,整体上看(除了氧化时间为 3 min 时),接触角逐渐增大,滚动角逐渐减小。这是因为随着氧化时间增加,表面结构的粗糙度逐渐增大,结构级数也由二级逐渐增加至三级,从而提高

表 3 氧化时间对微纳超疏水表面接触角和滚动角的影响
Table 3 Effect of oxidation time on contact angle and sliding angle of micro/nano superhydrophobic surfaces

Oxidation time at 90 °C /min	CA/(°)	SA/(°)
1	154.31±0.2	6.5±0.8
2	155.9±0.5	5.3±1.1
3	154.13±0.2	8.14±3.8
4	158.4±0.9	4.7±0.2
10	159.0±0.5	4.4±0.7
15	160.6±0.5	2.2±0.6
50	161.4±0.5	0.5±0.1

了表面的超疏水性,使得表面的接触角增大,滚动角减小;但是在氧化时间为 3 min 时,表面的接触角略有降低,而滚动角突然增大。这是因为,当氧化时间为 3 min 时,表面上形成的纳米棒结构已经发生了水解,使得与液滴接触的纳米结构减少,在一定程度上降低了有效的表面粗糙度,从而降低了表面的超疏水性,使接触角降低,滚动角增大。

以上研究结果表明,微纳结构的表面粗糙度和级数是决定材料表面超疏水性能的关键因素。在本研究中,因为氧化时间为 50 min 时,表面的超疏水性最好,因此,对于 Cu-MNGF 超疏水表面,在 90 °C 的氧化温度下,其表面制备纳米结构的最佳氧化时间为 50 min。

3.2 超快激光复合法制备三级微纳超疏水表面的分级冷凝现象

凝结液滴的合并诱导自跳跃是指在冷凝环境下,水蒸气在超疏水表面上冷凝形成的微小水滴在彼此合并过程中,由于表面能的释放而发生的自发跳跃现象。从能量角度来看,小液滴合并自跳跃现象的发生需要液滴释放的界面能大于表面的黏附功,而表面的黏附功与液滴在表面的润湿状况相关:表面黏附性和液体的浸润深度越小,黏附功就越小。因此,超疏水表面结构的黏附性越小,就越有利于实现液滴合并诱导自跳跃。

图 6 是在冷凝气氛下通过显微镜观察到的液滴在超疏水表面上的冷凝现象。由图 6 可知,液滴在表面上呈滴状冷凝,且表面上持续发生着液滴的形核、长大、合并及自跳跃现象。图 6(a)中 A 区域的几个小液滴,在下一张照片中发生了合并,成为一个

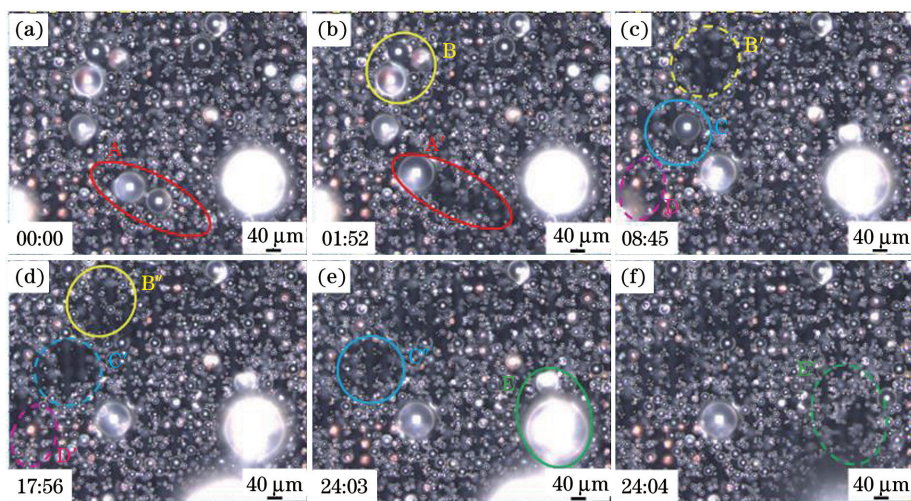


图 6 液滴在三级 Cu-MNGF 超疏水表面上的滴状冷凝及合并诱导自跳跃现象

Fig. 6 Dropwise condensation and coalescence-induced jumping of condensed droplets on the triple-scale Cu-MNGF superhydrophobic surface

液滴,如图 6(b)中的 A'所示。在图 6(b)中,B 区域内直径为 10~80 μm 的多个液滴在发生合并过程中发生自跳跃从表面脱离,从而使该区域的表面刷新,如图 6(c)中的 B'所示;随着冷凝过程的继续进行,该区域中的冷凝液滴重新形核和长大,开始新一轮的冷凝过程,如图 6(d)中的 B''所示。相同的现象

可以在 C~C'~C''、D~D'以及 E~E'区域观察到。可见,超疏水表面上的冷凝液滴可以在结冰前通过合并诱导自跳跃脱离表面,从而使超疏水表面具有防结冰性能。

实际上,液滴除了会在超疏水表面上发生凝结外,在微纳结构中间也会发生冷凝现象。如图 7 所

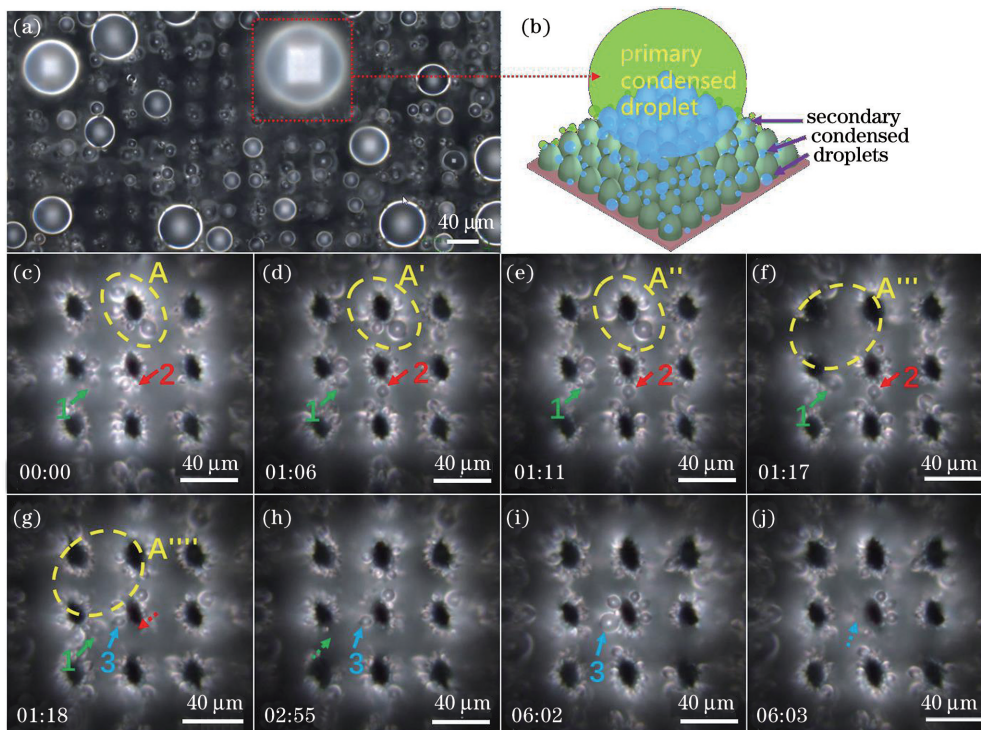


图 7 三级 Cu-MNGF 超疏水表面上的分级冷凝现象。(a) 凝结了一级冷凝液滴和二级冷凝液滴的超疏水表面;

(b) 分级冷凝示意图;(c)~(j) 表面微纳结构中二级冷凝液滴的运动和行为

Fig. 7 Hierarchical condensation phenomenon on triple-scale Cu-MNGF superhydrophobic surface. (a) Hierarchical condensation with the primary condensed droplets and the second condensed droplets; (b) schematic of hierarchical condensation; (c)~(j) the movement and behavior of the second condensed droplets within the surface structures

示,当把显微镜的聚焦面移动到大液滴底部,即超疏水表面上的气-液界面时,可以观察到在大液滴下方的表面微纳结构中同时进行着大量更小液滴的快速生长和消失,如图 7(a)、(b)所示,这种现象称为分级冷凝^[35]。为了方便进行说明,本文将超疏水表面上冷凝的较大液滴称为一级冷凝液滴,将超疏水表面结构中冷凝的较小液滴称为二级冷凝液滴,如图 7(b)所示。通过对微纳结构中的二级冷凝现象进行细致的观察可以发现,相比于微米锥底部,在微米锥顶部冷凝的小液滴的形核-消失频率较高,如图 7(c)~(j)所示,区域 A~A'~A''~A'''~A''''显示了微米锥顶部区域小液滴的出现和消失过程。由图可知,由于微米锥顶部区域的空间较小,形成的二级冷凝小液滴一旦互相接触便会发生合并诱导自跳跃并入到上部的大液滴中,有些液滴也会与一级冷凝大液滴直接接触而被大液滴吸附合并,由此便刷新了顶部的凝结区域,使其在随后的冷凝过程中开始新一轮的液滴形核、长大与消失。而在微米锥底部形成的小液滴,如图中标记的小液滴 1、2 和 3,在冷凝过程中通过与周围小液滴的合并而不断长大,由于存在更大的生长空间,形成的液滴在被合并或发生弹跳之前一般具有较大的尺寸,如图 7(g)~(i)所示。此外,由小液滴 1、2、3 的变化可以发现,这类小液滴随着冷凝过程的进行,在尺寸逐渐增大的同时,轮廓线也逐渐清晰。这表明,这类小液滴在长大过程中存在沿着微米锥表面自发向上的运动。这是由于微米锥和微米锥之间形成的空隙类似于 V 型结构,在这些 V 型空隙下部凝结的小液滴,在空隙曲率差异引起的拉普拉斯压力梯度的作用下会逐渐

向微米锥顶部移动^[35]。在这个过程中,该液滴不断合并沿途遇到的更小尺寸的小液滴,且合并释放的表面能也会进一步促进该液滴自发的向上运动(两种合并液滴的尺寸差别较大时,释放的表面能不足以使较大的液滴发生自弹跳);最后,在某一时刻该液滴遇到与其尺寸相近的液滴便会发生合并,或者同时与周围多个小液滴发生合并,释放出足够的表面能,使其发生自跳跃,一起并入表面上的一级冷凝液滴;或者,该液滴通过自发向上移动直接与表面上的一级冷凝液滴直接接触而被并入到一级冷凝液滴中。

由以上分析可知,分级冷凝现象不仅使冷凝的大液滴在超疏水表面上呈 Cassie 状态,还使微纳结构中凝结的二级小液滴不断地并入上部的一级冷凝液滴,使一级冷凝液滴持续维持 Cassie 状态,而不向微纳结构渗入,使得超疏水表面具有较好的 Cassie 状态稳定性^[36-37]。一级冷凝液滴可以通过合并诱导自跳跃或者在其自身重力的作用下脱离表面,从而可以使超疏水表面持续维持防除冰性能。

3.3 超快激光复合法制备三级微纳超疏水表面的延迟结冰性能

在冰点温度以下,由于超疏水表面粗糙结构中捕获的空气囊具有隔热作用,因此,液滴在超疏水表面上并不是立即结冰,而是存在延迟结冰的现象。为了探索三级微纳超疏水表面的延迟结冰性能,本文采用对比分析的方法,对光滑铜亲水表面(Cu-S)、双级微纳铜超疏水表面(由“微米锥+纳米棒”组成,记为 Cu-MNR)和三级微纳铜超疏水表面(Cu-MNGF)的延迟结冰时间进行了分析,结果如图 8 所示。

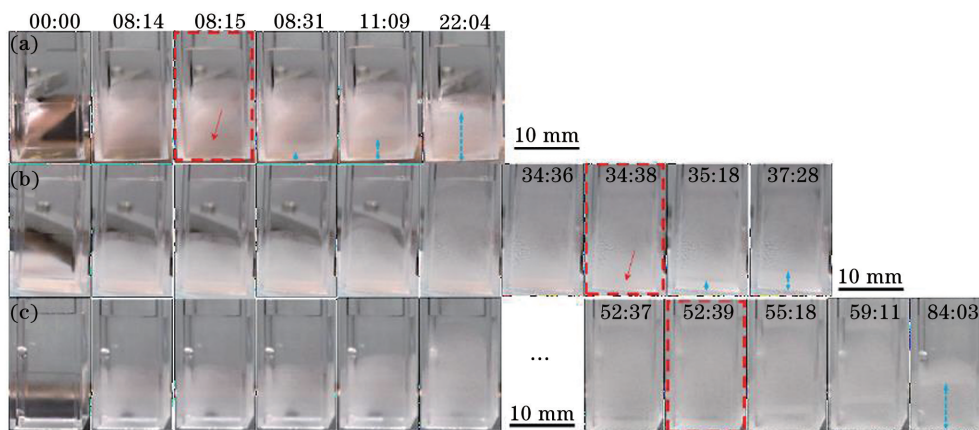


图 8 不同超疏水表面上延迟异质形核的时间。(a) 光滑亲水铜表面(Cu-S); (b) 双级微纳铜超疏水表面(Cu-MNR); (c) 三级微纳铜超疏水表面(Cu-MNGF)

Fig. 8 Delaying icing time of different superhydrophobic surfaces. (a) Smooth hydrophilic Cu surface(Cu-S); (b) dual-scale micro/nano superhydrophobic Cu surface (Cu-MNR); (c) triple-scale micro/nano superhydrophobic Cu surface (Cu-MNGF)

由图 8 可知,液体柱在这些表面上的结冰过程均是始于固液接触面积的非均匀成核,成核以后结晶面便从底部垂直向液体内部逐渐推移。光滑亲水铜表面、双级微纳铜超疏水表面和三级微纳超疏水表面的延迟结冰时间依次为 8 min 15 s、34 min 38 s 和 52 min 39 s,即三级微纳超疏水表面的延迟结冰时间最久。这主要是因为三级微纳超疏水表面的黏附性最小,液体在三级微纳超疏

水表面上的浸润深度最浅。根据经典形核理论,空气囊厚度越大,热阻性能越强,从而表面上的过冷度就越小,液滴就越不容易结冰。

为了进一步研究表面粗糙度以及氟化层对延迟结冰性能的影响,本文还对氟化表面(记为 F)、抛光未氟化表面(记为 S)和未抛光未氟化表面(记为 R)的延迟结冰时间进行了研究,结果如图 9 所示。

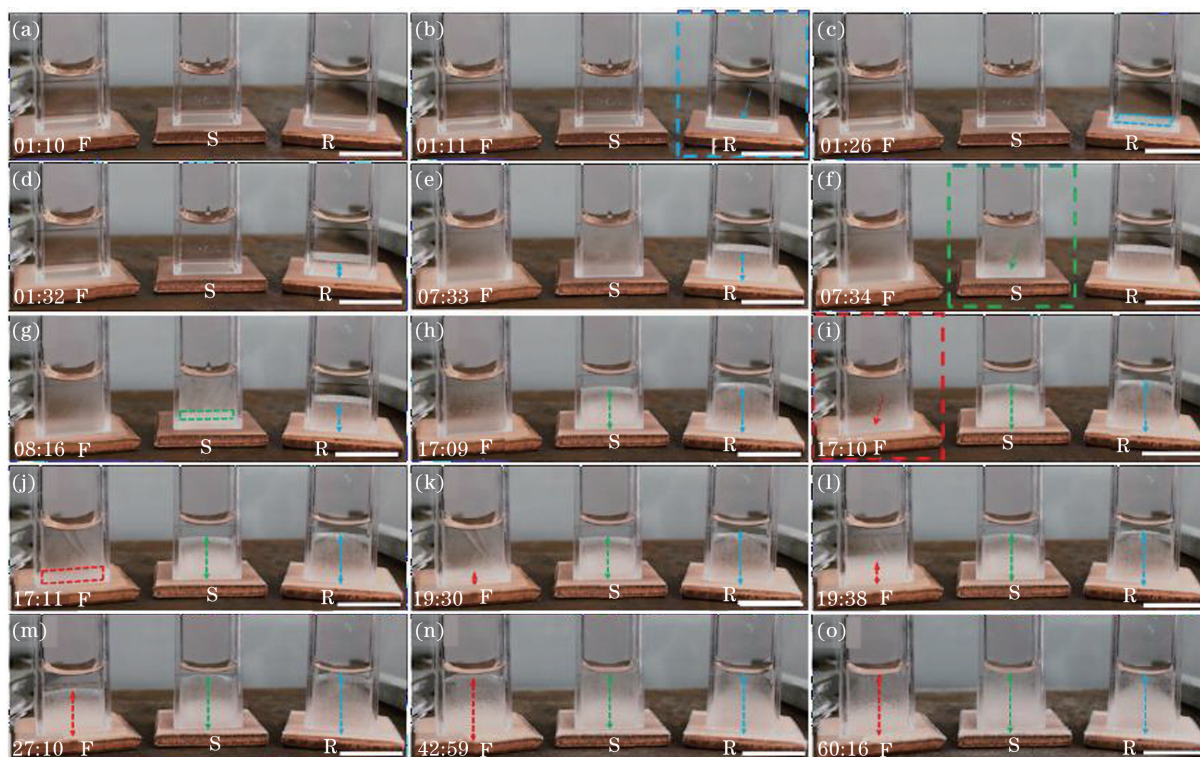


图 9 三种不同平面上延迟结冰的情况(F 为氟化表面,S 为抛光未氟化表面,R 为未抛光未氟化表面,图中比例尺尺寸均为 10 mm)。(a) 三种平面均尚未结冰;(b) R 表面的固液界面处开始结冰;(c)~(d) R 表面液柱中的结冰面持续上移;(e) S 表面的固液界面处开始结冰;(f)~(h) R 和 S 表面上的结冰面持续上移;(i) F 表面的固液界面处开始结冰;(j)~(o) R、S 和 F 表面上的结冰面持续上移,直至整个液柱全部结冰

Fig. 9 Delaying icing process of three flat surfaces (F denotes fluoridized flat surface, S denotes polished but not fluoridized surface, and R denotes neither polished nor fluoridized surface. Scale bar: 10 mm). (a) All of the three surfaces are not yet icing; (b) icing starts at the solid-liquid interface of R surface; (c)~(d) the icing interface in the liquid column on the R surface keeps moving up; (e) icing starts at the solid-liquid interface of S surface; (f)~(h) the icing interfaces in the liquid columns on both the R and S surfaces continuously move up; (i) icing starts at the solid-liquid interface of F surface; (j)~(o) the icing interfaces on the R, S and F surfaces continuously move up, until all the liquid columns transform to ice

由图 9 可知,F、S、R 三种表面的延迟结冰时间依次为 17 min 10 s、7 min 34 s 和 1 min 11 s,即氟化表面的延迟结冰时间最长。这是因为氟化层的存在使得表面更加疏水,相比于未氟化亲水表面,液体与表面的亲和性更低,更有利于延迟结冰。相比于抛光的亲水表面,未抛光的亲水表面具有更大的表面粗糙度,进一步增加了表面的亲水性,使得液体与

表面的润湿更加充分,传热性能增加,因此更容易结冰。所以,对于亲水表面而言,由于水与表面充分润湿,传热接触界面较大,因此延迟结冰性能差。

3.4 超快激光复合法制备三级微纳超疏水表面的疏冰性能

因为铝合金在航空关键构件、交通运输工具、冰箱和空调等领域具有广泛应用,因此本文接下来研

究了三级微纳铝合金超疏水表面的疏冰性能。图 10(a)是铝合金三级微纳超疏水表面的冰粘附强度测试结果,可知,该铝合金超疏水表面的冰粘附强度仅为 6 kPa,与未经处理的铝合金表面相比(240 kPa),冰粘附强度大幅降低。这主要是因为三级微纳超疏水表面具有良好的 Cassie 状态稳定性,可以使表面在凝结和/或冷冻条件下仍保持空气囊的稳定性,在结冰过程,表面的超疏水性使冰核被限

制在表面结构的顶部,形成了粘附强度较弱的“Cassie 冰”,防止了粘附强度较大的“Wenzel 冰”的形成^[38-39]。因此,三级微纳铝合金超疏水表面具有较低冰粘附强度。

此外,经过 10 次推冰测试后发现,该三级微纳铝合金超疏水表面的冰粘附强度依然不高于 20 kPa,如图 10(b)所示,这说明该超疏水表面的具有较好的推冰机械耐久性。

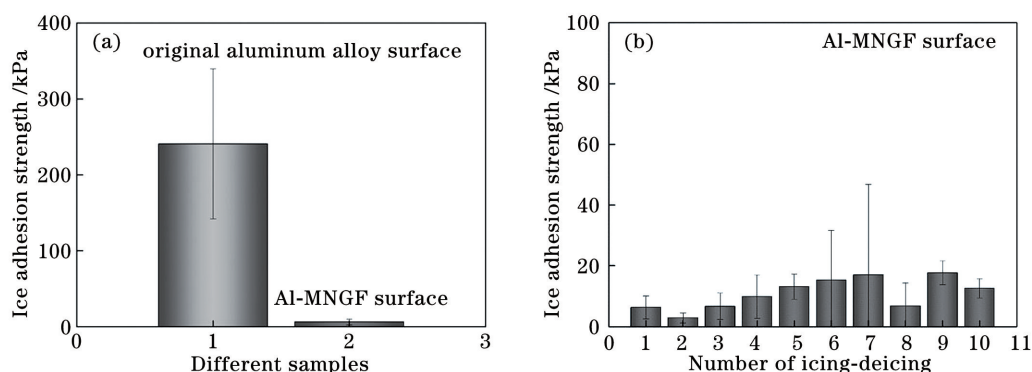


图 10 不同铝合金超疏水表面的冰粘附强度及 Al-MNGF 表面上连续 10 次推冰的测试结果。(a)冰粘附强度;(b)推冰测试结果

Fig. 10 Ice adhesion strength of different aluminum alloy superhydrophobic surfaces and test results of ten consecutive icing-deicing cycles on Al-MNGF surface. (a) Ice adhesion strength; (b) test results of ten consecutive icing-deicing cycles

4 结 论

采用超快激光复合化学氧化的方法,制备出了一种新的三级微纳超疏水表面结构,该类结构由微米锥阵列支撑结构以及在其上密集生长的纳米结构和弥散分布的微米或亚微米花组成;经过表面改性后,这类三级微纳结构具有优异的超疏水性,其接触角可超过 160° ,滚动角在 1° 以内。此外,本文对表面微纳结构演变过程和超疏水性进行了研究,结果表明,微纳结构的表面粗糙度和级数是决定材料表面超疏水性的关键因素。

三级微纳超疏水表面在冷凝环境下存在合并诱导自跳跃和分级冷凝现象,这使得超疏水表面具有良好的防除冰性能。分级冷凝现象使得微纳结构中凝结的二级小液滴不断并入表面上的一级冷凝液滴中,使一级冷凝液滴持续具有较好的 Cassie 状态稳定性,进而使超疏水表面即使在高湿度环境下也依然可使表面的冷凝液滴发生合并诱导自跳跃,从而具有较好的防除冰性能。

三级微纳超疏水表面的黏附性较小,固液接触面积较小,表面粗糙结构中捕获的空气囊具有较好的隔热作用,使得三级微纳超疏水表面具有良好的延迟结冰性能,其延迟异质形核的时间可达到 52 min 39 s。

超疏水表面的疏冰性能测试结果表明,三级微纳铝合金疏水表面的冰粘附强度仅为 6 kPa,约为未经处理的铝合金表面的 1/40;进行 10 次推冰测试后发现,该表面的冰粘附强度依然不高于 20 kPa,这表明三级微纳超疏水表面可具有较好的推冰机械耐久性。

参 考 文 献

- [1] Irajzad P, Al-Bayati A, Eslami B, et al. Stress-localized durable icephobic surfaces [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(4): 758-766.
- [2] Kreder M J, Alvarenga J, Kim P, et al. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 15003.
- [3] Golovin K, Kobaku S P R, Lee D H, et al. Designing durable icephobic surfaces [J]. *Science Advances*, 2016, 2(3): e1501496.
- [4] Guo P, Zheng Y M, Wen M X, et al. Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(19): 2642-2648.
- [5] Wang F, Xiao S B, Zhuo Y Z, et al. Liquid layer generators for excellent icephobicity at extremely low temperatures [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(10): 2063-2072.
- [6] Jin M M, Shen Y Z, Luo X Y, et al. A combination structure of microblock and nanohair fabricated by

- chemical etching for excellent water repellency and icephobicity[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 883-890.
- [7] Long J Y, Wu Y C, Gong D W, et al. Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(7): 0706002.
龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. *中国激光*, 2015, 42(7): 0706002.
- [8] Yu F. Diversification development strategy and path of anti-icing system technology for aircraft[J]. *Civil Aircraft Design & Research*, 2020(1): 38-43.
余放. 飞机防除冰系统技术多元化发展战略与路径[J]. *民用飞机设计与研究*, 2020(1): 38-43.
- [9] Wei D C, Zhang G X, Chen Y B. Effects of air-gap on the temperature rise characteristics of AC-SDBD actuator anti-icing and deicing actuator under high frequency [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2021, 42(4): 124195.
魏德宸, 张国鑫, 陈永彬. 气隙构型对高频交流 SDBD 防除冰激励器的温升影响 [J]. *航空学报*. 2020, 42(4): 124195.
- [10] Nosonovsky M, Hejazi V. Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 8488-8491.
- [11] Wang Y Y, Xue J, Wang Q J, et al. Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3370-3381.
- [12] Cui W J, Jiang Y, Mielonen K, et al. The verification of icephobic performance on biomimetic superhydrophobic surfaces and the effect of wettability and surface energy [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 503-514.
- [13] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
- [14] Golovin K, Dhyani A, Thouless M D, et al. Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing[J]. *Science*, 2019, 364(6438): 371-375.
- [15] Golovin K, Tuteja A. A predictive framework for the design and fabrication of icephobic polymers [J]. *Science Advances*, 2017, 3(9): e1701617.
- [16] Bird J C, Dhiman R, Kwon H M, et al. Reducing the contact time of a bouncing drop [J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 385-388.
- [17] Hao P F, Lv C, Niu F L, et al. Water droplet impact on superhydrophobic surfaces with microstructures and hierarchical roughness[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2014, 57(7): 1376-1381.
- [18] Zhang R, Hao P F, Zhang X W, et al. Supercooled water droplet impact on superhydrophobic surfaces with various roughness and temperature[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 122: 395-402.
- [19] Hao Q Y, Pang Y C, Zhao Y, et al. Mechanism of delayed frost growth on superhydrophobic surfaces with jumping condensates: more than interdrop freezing[J]. *Langmuir*, 2014, 30(51): 15416-15422.
- [20] Peng Q, Jia L, Guo J, et al. Forced jumping and coalescence-induced sweeping enhanced the dropwise condensation on hierarchically microgrooved superhydrophobic surface[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(13): 133106.
- [21] Boreyko J B, Collier C P. Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1618-1627.
- [22] Vahabi H, Wang W, Mabry J M, et al. Coalescence-induced jumping of droplets on superomniphobic surfaces with macrotecture [J]. *Science Advances*, 2018, 4(11): eaau3488.
- [23] Zhang Q L, He M, Chen J, et al. Anti-icing surfaces based on enhanced self-propelled jumping of condensed water microdroplets[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(40): 4516-4518.
- [24] Bahadur V, Mishchenko L, Hatton B, et al. Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27(23): 14143-14150.
- [25] Yan Y D, Luo N Z, Xiang X G, et al. Fabricating mechanism and preparation of anti-icing & icephobic coating[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(1): 214-222.
阎映弟, 罗能镇, 相咸高, 等. 防覆冰涂层构建机理及制备[J]. *化学进展*, 2014, 26(1): 214-222.
- [26] Xu J H, Li M, Zhao Y, et al. Advance of wetting behavior research on the superhydrophobic surface with micro-and nano-structures [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(11): 1425-1433.
徐建海, 李梅, 赵燕, 等. 具有微纳米结构超疏水表面润湿性的研究 [J]. *化学进展*, 2006, 18(11): 1425-1433.
- [27] Wen Q Y, Guo Z G. Recent advances in the fabrication of superhydrophobic surfaces [J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(10): 1134-1149.
- [28] Han J P, Cai M Y, Lin Y, et al. 3D re-entrant nanograss on microcones for durable superamphiphobic surfaces via laser-chemical hybrid

- method[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 726-736.
- [29] Han J P, Cai M Y, Lin Y, et al. Comprehensively durable superhydrophobic metallic hierarchical surfaces via tunable micro-cone design to protect functional nanostructures[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(12): 6733-6744.
- [30] Long J Y, Fan P X, Gong D W, et al. Ultrafast laser fabricated bio-inspired surfaces with special wettability[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(8): 0800001.
龙江游, 范培迅, 龚鼎为, 等. 超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面[J]. *中国激光*, 2016, 43(8): 0800001.
- [31] Zhang J Z, Chen F, Yong J L, et al. Research progress on bioinspired superhydrophobic surface induced by femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(11): 110001.
张径舟, 陈烽, 雍佳乐, 等. 飞秒激光诱导仿生超疏水材料表面的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(11): 110001.
- [32] Cheng J, Cao J L, Zhang H C, et al. Preparation of pump-free transport trajectory on infiltration controllable surface using ultrafast laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(11): 1102012.
成健, 曹佳丽, 张恒超, 等. 基于超快激光的浸润性可控表面无泵运输轨迹制备[J]. *中国激光*, 2019, 46(11): 1102012.
- [33] Jiang G C, Pan R, Chen C H, et al. Ultrafast laser fabricated drag reduction micro-nano structures and their corrosion resistance [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0802005.
- 江国琛, 潘瑞, 陈昶昊, 等. 超快激光制备水面减阻微纳结构及其耐蚀性研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(8): 0802005.
- [34] Pan R, Zhong M L. Fabrication of superwetting surfaces by ultrafast lasers and mechanical durability of superhydrophobic surfaces [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(12): 1268-1289.
潘瑞, 钟敏霖. 超快激光制备超疏水超亲水表面及超疏水表面机械耐久性[J]. *科学通报*, 2019, 64(12): 1268-1289.
- [35] Yan X, Chen F, Sett S, et al. Hierarchical condensation[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 8169-8184.
- [36] Pan R, Cai M Y, Liu W J, et al. Extremely high Cassie-Baxter state stability of superhydrophobic surfaces via precisely tunable dual-scale and triple-scale micro-nano structures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 18050-18062.
- [37] Pan R, Cai M Y, Liu W J, et al. Ultrafast laser hybrid fabrication of hierarchical 3D structures of nanorods on microcones for superhydrophobic surfaces with excellent Cassie state stability and mechanical durability[J]. *Journal of Laser Applications*, 2020, 32(2): 022047.
- [38] Meuler A J, McKinley G H, Cohen R E. Exploiting topographical texture to impart icephobicity[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7048-7052.
- [39] Meuler A J, Smith J D, Varanasi K K, et al. Relationships between water wettability and ice adhesion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3100-3110.

Ultrafast Laser Hybrid Fabrication and Ice-Resistance Performance of a Triple-Scale Micro/Nano Superhydrophobic Surface

Pan Rui^{1,2}, Zhang Hongjun^{1,2}, Zhong Minlin^{1,2*}

¹*Laser Materials Processing Research Center, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;*

²*Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Abstract

Objective Ice accretion and its subsequent removal can be great threats to aircrafts, power lines, wind turbines, marine structures, and even the pipes of air conditioners or refrigerators, which may lead to serious life safety problems and enormous economic loss. Traditional deicing methods, such as mechanical vibration deicing, electrothermally deicing, or chemical fluid deicing are usually energy-intensive and/or environmentally unfavorable. Alternatively, emerging passive anti-icing (for prevention or delay of ice accumulation) and icephobic (for easy removal of ice) surfaces have been widely studied. Among them, superhydrophobic surfaces are promising candidates

due to their extreme high-water repellency. However, superhydrophobic-based ice-resistant surfaces are facing three possible problems, including low humidity tolerance, relatively high ice adhesion strength which needs to be further reduced and poor deicing mechanical durability. In the present study, we report a novel kind of triple-scale micro/nano-structured superhydrophobic surface with comprehensive anti-icing and icephobic properties via ultrafast laser hybrid fabrication. This type of superhydrophobic surface exhibits excellent Cassie state stability, high humidity resistance, and good deicing durability. We hope that our basic strategy and findings can be helpful for the design of new robust ice-resistant superhydrophobic surfaces and the relationships between superhydrophobicity and ice resistance.

Methods Copper and aluminum alloys have been employed in the present study. First, the triple-scale micro/nano structures, composed of microcone arrays covered with densely grown nanograsses and dispersedly distributed micro and/or submicron flowers, were fabricated on the surfaces via a hybrid method combining ultrafast laser ablation and chemical oxidation. Then, the resultant surfaces were chemically modified by fluoride to induce superhydrophobicity. After that, contact angle and sliding angle of the surfaces were tested on a video-based optical contact angle measuring device. Then, the morphologies and chemical compositions of the textured surfaces were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The effects of chemical oxidation time on the morphology and superhydrophobicity of the prepared surfaces were studied. In the next step, condensation observations and icing delay experiments were performed on the optimized superhydrophobic surfaces to assess their anti-icing performance. Furthermore, ice adhesion strength and icing-deicing cycles were also measured and performed for the prepared superhydrophobic surfaces to characterize their icephobic properties.

Results and Discussions The prepared triple-scale micro/nano-structured surface possesses excellent superhydrophobicity with a contact angle greater than 160° and a sliding angle less than 1° (Fig. 3). With increasing oxidation time, the nanostructures formed on the microcone arrays on the surfaces evolved from nanorods to nanograsses via hydrolysis (Figs. 4 and 5). Overall, the resultant contact angle increases and the sliding angle decreases with increasing oxidation time (Table 3). The anti-icing function study shows that the optimized superhydrophobic surface is featured with hierarchical condensation and coalescence-induced jumping of the condensed droplets under condensation and freezing conditions due to its low surface adhesion (Figs. 6 and 7). Since the air pockets trapped in the surface structures perform as a thermal barrier layer, the prepared superhydrophobic surface exhibits good icing delay performance with an icing delaying time of 52 min 39 s (Fig. 8). The icephobicity study of the prepared superhydrophobic surfaces shows that the ice adhesion strength of the superhydrophobic surface can be as low as 6 kPa, which is 40 times lower than that of the original aluminum alloy surface (Fig. 10). In addition, after 10 repeated icing-deicing cycles, the ice adhesion strength of the superhydrophobic surfaces are still no more than 20 kPa (Fig. 10), demonstrating decent deicing robustness.

Conclusions In the present study, a novel kind of triple-scale micro/nano-structured superhydrophobic surface, composed of periodical microcone arrays covered with densely grown nanograsses and dispersedly distributed micro/submicro-flowers, were successfully fabricated via ultrafast laser hybrid method. After chemical modification, such a surface possesses excellent superhydrophobicity with a contact angle greater than 160° and a sliding angle less than 1° . The surface morphology evolution shows that the superhydrophobicity of the prepared surface is determined by the surface roughness and hierarchical level. The observed hierarchical condensation phenomenon on the prepared superhydrophobic surface ensures the Cassie state stability of the primary condensed droplets even under high humidity and the condensed droplets can slide off the surface before freezing due to low surface adhesion, thus enabling the prepared superhydrophobic surface with great anti-icing performance. The ice adhesion strength of the superhydrophobic surface can be as low as 6 kPa, which is very competitive even compared with the interfacial slippage surfaces and the low interfacial toughness surfaces (the reported ice adhesion strength can be as low as 5 kPa), indicating that superhydrophobic-based icephobic surfaces can also exhibit ultralow ice adhesion. Our study shows that such kinds of triple-scale micro/nano-structured superhydrophobic surfaces with comprehensive anti-icing and icephobic properties can be obtained through rational surface design, which couples multi-scale micro/nano roughnesses and hierarchical levels.

Key words laser technique; ultrafast laser; superhydrophobic surface; multi-scale micro/nano structures; anti-icing performance; icephobic property

OCIS codes 320.7130; 140.7090; 140.3390