

自然对流条件下仿生超疏水表面的抑霜研究

勾昱君 刘中良 王皆腾 程水源

(北京工业大学 环境与能源工程学院“传热强化与过程节能”教育部重点实验室, 北京 100022)

摘要 仿生超疏水表面具有多重纳米和微米级的超微结构, 其与水滴的接触角一般在 150 度以上, 本文将这种仿生超疏水表面应用到制冷抑霜实验中, 观察其表面上水珠的生成、冻结、初始霜晶的出现以及最终霜晶的特殊形态, 与普通金属表面上霜的形成过程相比, 这种表面具有很强的抑霜性, 在 -10°C 的冷表面上它能延迟初始霜晶的形成 55 min 以上, 其最终形成的霜晶结构松散, 较易去除。在实验中首次发现了在该表面上形成的霜晶形态特异, 类似一朵朵菊花。最后本文从理论上分析了这种表面的抑霜机理。

关键词 仿生超疏水表面; 莲花效应; 结霜; 接触角; 成核势垒

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2007)04-0631-03

FROST FORMATION ON A BIONIC SUPER-HYDROPHOBIC SURFACE UNDER NATURAL CONVECTION CONDITIONS

GUO Yu-Jun LIU Zhong-Liang WANG Jie-Teng CHENG Shui-Yuan

(The Education Ministry Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract Bionic super-hydrophobic surface has a multiple micro-nano-binary structure (MNBS) similar to the microstructure shown on a lotus leaf. This kind of the surfaces has a contact angle of water greater than 150° and a roll angle smaller than 5° . In this paper, the frost deposition phenomena on a bionic super-hydrophobic surface were observed. The surface has a 159° contact angle and is made of many micro bumps. The formation of water droplets, the droplet freezing process, the formation of initial frost crystals and the frost layer structure on a cold bionic super-hydrophobic surface under natural convection conditions were closely observed. The frost layer structure on the super-hydrophobic surface shows remarkable differences to that on a plain copper surface: the structure is weaker, looser, thin and easy to be removed and most importantly, it is of a very special pattern, a pattern similar to chrysanthemum, a frost layer structure that has not been reported before as far as the present authors could know. The experimental results also show that the super-hydrophobic surface has a strong ability to restrain frost growth. The frost deposition on this bionic surface was delayed for 55 min compared with the plain copper surface under the conditions of a cold plate temperature -10.1°C , air temperature 18.4°C and relative humidity 40%. A theoretical analysis was also presented to explain the observed phenomena.

Key words bionic super-hydrophobic surface; lotus effect; frost deposition; contact angle; nucleation barrier

1 引言

结霜现象的广泛存在给我们日常的工作生活带来很多麻烦, 不但降低了传热效率, 而且还会堵塞空气通道, 影响整个系统的正常工作。长期以来, 很多研究人员从影响结霜的各个因素着手, 力图找到一种有效的方法, 能抑制或延迟霜晶的形成。其中

一部分学者先后开展了对换热器表面涂以某种疏水物质来延缓结霜的研究, 疏水表面与水滴的接触角大, 水滴被冻结得时间晚, 延缓了初始霜晶的形成。由于疏水表面的这种抑霜特性, 各种疏水表面被广泛开发并被应用到具体的换热器表面。

目前, 一种仿生超疏水表面引起了人们的普遍

收稿日期: 2007-03-01; 修订日期: 2007-04-28

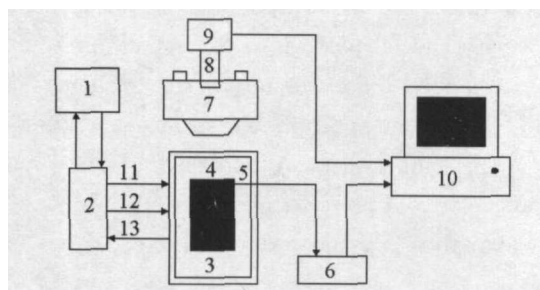
基金项目: 国家“973”计划资助项目 (No.G2005CB724201); 国家自然科学基金资助项目 (No.50376001); 北京市自然科学基金资助项目 (No.3073014); 2006 北京市拔尖创新人才选拔计划项目 (No.20061D0501500186)

作者简介: 勾昱君 (1978-), 女, 河北唐山人, 硕士生, 教师, 主要从事制冷抑霜实验的研究。

关注,这种表面具有多重纳米和微米级的超微结构,其与水滴的接触角一般在 150 度以上,滚动角在 5 度以下。这种表面的研发最初是受到自然界中荷叶表面自洁效果的启发,首先由德国波昂大学的植物学家 Wilhelm Barthlott^[1] 于 1997 年提出,并首先把这种现象命名为“莲花效应”(Lotus Effect)。最近几年,这种表面在国内得到了广泛的研究,今年我国科学家已成功制出了在金属表面上的仿生超疏水薄膜。虽然这种表面的研究受到了国内外学者的广泛关注,但是还没有出现把这种表面实际应用到制冷防霜领域中的相关报道,这方面的研究几乎是空白。本文就从实验的角度研究一下该表面对于冷壁面上结霜情况的影响,从理论上分析了该表面之所以抑霜的原因,从而验证了这种表面应用到制冷防霜领域中的可行性。

2 制冷实验装置

实验系统装置如图 1 所示,本实验的冷却装置采用半导体温差电制冷器件,制冷电源采用单相桥式硅元件整流,最低温度可达到 -26°C 。同时把具有超疏水表面和普通的紫铜表面的一块金属板两侧钻孔,深度为 13 mm,布置 4 根 T 型热电偶测温。采用显微镜观察霜的生长,利用目镜中的刻度可以读出霜的厚度,精度为 ± 0.05 。CCD 摄像镜与显微镜镜头连接,通过视频电缆将显微镜放大的图像传输到计算机,由图像采集卡记录试验过程,采集速度为 $30 \text{ f}\cdot\text{s}^{-1}$ 。



1. 冷却水系统 2. 冷台电源 3. 紫铜表面 4. 半导体冷台
5. T 型热电偶 6. HP 数据采集仪 7. 立体显微镜
8. 摄像镜头 9. CCD 10. 采集卡 11. 电缆
12. 冷却水进水管 13. 冷却水出水管

图 1 实验系统图

3 实验过程及结果

本实验所使用的仿生超疏水表面是由北京工业大学材料学院提供的,取该超疏水表面和一个普通的金属表面同时嵌入到半导体温差电制冷器件中,设定制冷台的温度为 -10°C ,环境湿度 37% 左右。实验过程中,通过显微镜结合数码相机可以拍摄到

不同时刻两个表面上霜晶的形态。

实验进行两个小时,实验过程中发现在两个不同表面上水珠出现的时间、水珠粒径的大小、水珠被冻结得时间、初始霜晶出现的时间以及最终霜晶的形态都完全不同。如图 2 所示,照片中左侧为超疏水表面,右侧为普通紫铜表面。超疏水表面上 10 min 左右才密布了细小的水珠,而此时在普通的金属表面上已经长满了霜晶;之后左侧疏水表面上的水珠又经历了成长合并这一过程,形成的水珠粒径大,如表中 30 min 时的照片所示,而右侧铜表面上的霜晶此刻已经长得高而且密实;实验进行到 50 min 时在超疏水表面上水珠才开始被冻结,55 min 时霜晶才开始形成,而且分布不均匀,霜晶开始也并不象在其它表面上一样按垂直的方向生长,而是沿着水平的方向,围绕一个中心平铺着向其他方向延伸,最后形成一簇簇类似菊花状的霜体,形态特异。

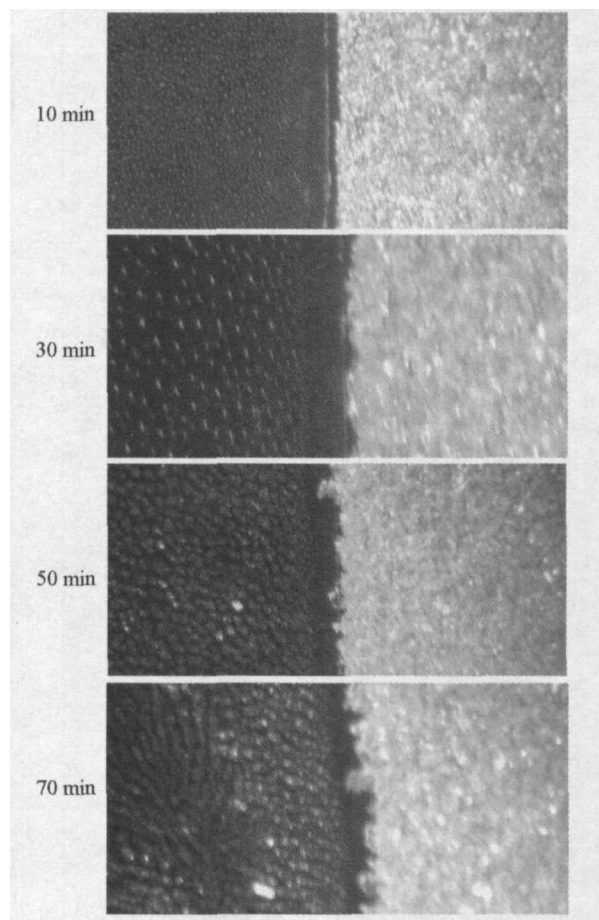


图 2 不同时刻仿生表面(左)与紫铜表面(右)上霜晶形成过程
实验条件: $T_{\infty}=18.4^{\circ}\text{C}$, $T_w=-10.1^{\circ}\text{C}$, $\phi=37\%$

图 3 所示为形成的菊花状的霜晶团。从实验得到的结果表明,这种仿生超疏水表面具有明显的抑霜效果,它可以延迟初始霜晶的形成达 55 min 以上,而且在其表面上形成的霜晶分布稀疏,结构松散,较易去除。

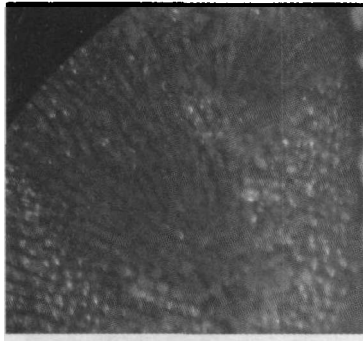


图3 仿生表面上形成的菊花状霜晶团(放大25倍)

4 理论分析

从理论上分析这种表面的抑霜机理, 可以从该表面的浸润性以及表面的微观结构考虑。浸润性可以用水滴在固体表面上所成的接触角的大小来衡量, 接触角 $\theta < 90^\circ$ 的表面称为亲水表面, $\theta > 90^\circ$ 的表面称为疏水表面, $\theta > 150^\circ$ 的表面视为超疏水表面。接触角的大小取决于固体表面的性状。

由 Cassie^[4] 和 Baxter 提出的模型—空气气穴模型可知, 液滴在与粗糙的疏水表面接触时, 由于液体表面的张力作用, 液滴并不会填满固体表面上微小沟槽部分, 沟槽中充满着空气, 所以液滴与表面的接触面积实际上有两部分组成, 液滴与固体表面上突起的接触面积及液滴与沟槽中存有的空气的接触面积, 由 Cassie 提出的接触角的计算公式为: $\cos \theta' = f \cos \theta + f - 1$, 其中 f 代表液滴与固体表面接触的面积分数, 由上式可知, 增大空气气穴所占的面积比例, 即减小 f , 将增大接触角, 提高表面的疏水性。

自然界中的荷叶之所以具有较高的疏水性是由于在高倍显微镜下观察, 荷叶表面长满了一个个“山包”, 山包表面上布满了绒毛, 在其顶端又长出了一个个类似馒头状的小突起, 在“山包”间的凹陷部份充满着空气, 这样就在紧贴叶面上形成一些极薄的只有奈米级厚的空气气穴, 液滴只能同叶面上“山包”的凸顶形成几个点接触, 导致 f 很小, 只有 2%~3%, 接触角很大能到 172° 。

而本次实验所使用的仿生超疏水表面同样是由这样的多重纳米结构及低能表面构建而成, 其表面的超疏水性可由液滴在其表面所形成的接触角证明, 如图 4 所示。根据水蒸汽在固体表面结露或结霜的机理, 接触角的大小将直接影响着水珠或冰核在固体表面上的形成。因为水蒸汽在冷表面上形成液滴或冰核时必须越过一个热力学势垒 ΔG_c , 新相晶核才能生成并继续长大, ΔG_c 的值与表面接触角的大

小密切相关, 其表达式如下:

$$\Delta G_c = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{2\sigma_{vl}}{\rho_l R_w T \ln(p/p_{sl})} \right]^2 \sigma_{vl} f(\theta)$$

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

由上式表明接触角对 ΔG_c 的影响因子为 $f(\theta)$, 经计算, $f(\theta)$ 随 θ 角的增大而单调增大^[5]。以往换热器所选用的疏水表面的接触角一般都在 110° 左右, 其成核势垒是一般亲水表面接触角 $\theta=50^\circ$ 时成核势垒的 8.8 倍, 而本实验选用仿生超疏水表面 $\theta=162^\circ$ 时的成核势垒大概是普通亲水表面 $\theta=50^\circ$ 时成核势垒的 11.8 倍, 水珠形成需要克服的能障进一步增大, 因此该表面水珠形成得晚而且稀疏, 水珠被冻结的时间被延迟了, 这就解释了为什么在该疏水表面上实验 55 min 后才有初始霜晶的出现。

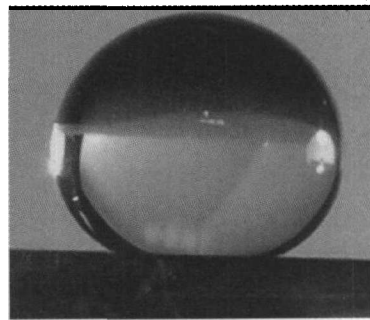


图4 仿生表面上液滴形成的较大接触角

5 结论

仿生超疏水表面由于其特殊的微观结构, 形成的接触角较大, 能大大减少水滴在该表面的凝结, 抑制初始霜晶的出现, 其最终形成的霜晶形态特殊, 类似菊花状, 分布稀疏, 较易去除。实验结果表明, 该表面上初始霜晶的出现要比普通的铜表面晚 55 min 以上。因而把这种仿生超疏水表面用在制冷抑霜领域中, 将具有非常广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the Sacred Lotus or Escape from Contamination in Biological Surface. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8
- [2] Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87
- [3] Wenzel R N. Resistance of Solid Surface to Wetting by Water. *Industrial Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994
- [4] Cassie A, Baxter S. Wettability of Porous Surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551
- [5] 吴晓敏, 王维成. 冷面结霜初始形态的理论分析. *工程热物理学报*, 2003, 24(2): 286-288