

文章编号: 1671-6612 (2021) 03-312-09

# 基于纳米 SiO<sub>2</sub> 的透明疏水表面 制备与抑霜性能研究

范鹏艳 刘中良 李艳霞

(北京工业大学能源与动力工程学院 北京 100124)

**【摘要】** 在自然对流条件下对竖直放置的透明超疏水表面和无修饰玻璃表面可视化结霜研究。结果表明, 纳米二氧化硅在表面形成了几百纳米的纳米聚集团, 使得表面凹凸不平, 这种结构与荷叶表面的均有类似的微纳粗糙结构, 制备出的表面最大接触角为 153.1°, 表面具有超疏水特性; 在不同粒径下研究发现随着纳米二氧化硅粒径的降低其接触角是逐渐增大的; 涂层会对表面透射率产生影响, 15nm 下的表面透射率仅降低 8.86%; 粒径越小制作出的表面能够更有效的抑制霜层的生长, 15nm 的表面抑霜时间可延长至 770s, 相比没有涂层的表面延长了 165.5%。

**【关键词】** 疏水性; 纳米二氧化硅; 实验

中图分类号 TB61+1/TK124 文献标识码 A

## Preparation and Defrost of Transparent Hydrophobic Surface based on Nano-SiO<sub>2</sub>

Fan Pengyan Liu Zhongliang Li Yanxia

(College of Energy and Power Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, 100124)

**【Abstract】** A series of experiments on visible frosting on transparent superhydrophobic surfaces and unmodified glass surfaces were carried out under natural convection conditions. The results show that nano-silica forms hundreds of nano aggregates on the surface, which makes the surface uneven. This structure has the similar micro nano rough structure as the lotus leaf surface. The maximum contact angle of the prepared surface is 153.1° and the surface has superhydrophobic property. The contact angle increases with the decrease of nano-silica particle size. The coating has an effect on the surface transmittance, and the surface transmittance at 15nm only decreases by 8.86%. The smaller the particle size, the more effective the frost layer growth can be inhibited, and the frost suppression time at 15nm can be extended to 770s, which is 165.5% longer than that of the without coating surface.

**【Keywords】** hydrophobicity; nano-silica; experiment

基金项目: 国家自然科学基金 (资助编号: 52076004)

作者简介: 范鹏艳 (1996.07-), 女, 在读硕士研究生, E-mail: 1220523597@qq.com

通讯作者: 刘中良 (1958.11-), 男, 博士, 教授, E-mail: liuzhl@bjut.edu.cn

收稿日期: 2020-11-11

## 0 引言

随着全球经济的发展, 能源紧缺成为当下重大问题。空气源热泵由于空气的取之不尽用之不竭得到人们广泛关注<sup>[1]</sup>。在热泵机组中蒸发器的温度为

最低温度, 冬季蒸发器放在室外, 当蒸发器表面温度低于水凝固点温度且湿度达到一定值时, 与湿空气接触的蒸发器表面会发生结霜现象, 结霜使得蒸发器对外换热的热阻增加, 随着霜层的逐步增厚,

制冷机组的能耗增加, COP 降低, 机组的性能受到影响<sup>[2]</sup>。在一定情况下, 一定厚度的霜层会使得制冷机组会出现停车现象<sup>[3][4]</sup>, 因此如何防止表面结霜成为当下的研究热点。

当下的除霜方式主要有两种: 主动除霜和被动除霜<sup>[5]</sup>。主动除霜主要是采用电加热除霜、逆循环除霜、热气旁通除霜、超声波除霜以及吸湿剂除霜等<sup>[6]</sup>。被动除霜大多采用改变表面形貌的方式, 例如在表面增加微槽, 亦或是给表面喷涂疏水、超疏水、亲水或超亲水涂层从而达到抑霜的效果。制备亲水涂层的方法有: 溶胶—凝胶法、电化学沉积法、静电纺丝法、等离子体技术、使用吸水性高聚合物等<sup>[7]</sup>; 制备疏水表面有: 电化学沉积法、化学腐蚀法、热氧化法、阳极氧化法等<sup>[8][9]</sup>。Wang 等人<sup>[10]</sup>通过实验证明了用铝酸盐偶联剂覆盖的疏水表面相比于普通的铝表面抑霜效果更为显著。Kim 团队<sup>[11]</sup>对接触角为 2.5° 的亲水性翅片、接触角为 75° 普通翅片以及接触角为 142° 的疏水性翅片进行了对比研究, 研究发现疏水性翅片形成的霜层分布均匀、抑霜效果更好, 使得疏水性翅片换热器的平均效率高于亲水性翅片换热器的平均效率。赵玲倩<sup>[12]</sup>、李丽艳<sup>[13]</sup>等人使用氧化法制备出接触角可达 153.2° 的超疏水表面, 并通过详尽的实验观察表明, 超疏水表面主要对有液核成霜有抑霜效果, 而对为无液核成霜疏水性不仅不能抑制结霜反而使结霜得到了强化, 因为超疏水表面的 CuO 颗粒和凹穴为凝华核化提供更为有力的条件。

坚固性好、透明且与冰和各种液体亲和力低的涂层在户外、海洋和航空航天领域中有广泛应用前景, 但是由于材料特性的各种矛盾因此对该种涂层制备是非常困难。近年来喷涂法、液体注入法<sup>[14]</sup>、溶液—凝胶法<sup>[15]</sup>、层层自组装法 LBL (Layer by Layer)<sup>[16][17]</sup>、热镜法<sup>[18]</sup>的提出为制备透明性好稳定性高的表面提供了可能。喷涂法即制备出混合溶液, 使用喷枪将混合溶液喷涂在基底上使得表面具有超疏水性。喷涂的物质是具有纳米颗粒的混合溶液, 何威等人<sup>[19]</sup>使用改性的 P25 二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 混合在玻璃上喷涂制备出透明的超疏水表面, 制备出的表面接触角可达 156°, 滚动角小于 5°。溶液—凝胶法是以烷基或烷氧基硅烷做前驱体, 在前驱体中加入合适比例的成膜物质和具有一定功能的共前驱体得到改

性的 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 将配置好的溶胶涂在基底上并进行凝胶和热处理从而得到具有一定粗糙结构的超疏水膜。Wang<sup>[20]</sup>、Latthe<sup>[21]</sup>、Xu<sup>[22]</sup>等人同样使用 TEOS 进行水解, 在之前的研究基础上改变了前驱体和反应发生的条件从而得到了不同的 SiO<sub>2</sub> 溶胶。Wang 等人<sup>[20]</sup>改变了 TEOS 水解的酸度以及凝胶的温度, 当 TEOS 在 70°C、pH 为 1.2 的酸性环境中进行水解, 溶胶凝胶在 20°C 下进行老化 48h 出来出来的 SiO<sub>2</sub> 透明膜可以实现了 90.9% 的透过率, 其表面接触角可达到 154.3°。Latthe 等人<sup>[21]</sup>使用氟化铵 (NH<sub>4</sub>F) 作为催化剂、甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 作为疏水剂在温度为 27°C 下将用甲醇 (MeOH) 稀释的 TEOS 进行水解, 从而得到二氧化硅醇, 将二氧化硅醇和 MTES 的混合物搅拌至少 1h 得到硅醇溶胶。此方法下得到的涂层表面接触角可达到 160°。Xu 等人<sup>[22]</sup>改变了共前驱体, 其使用原硅酸四乙酯和甲基三乙氧基硅烷作为前驱体, 在碱性条件下进行催化水解得到富含甲基的二氧化硅纳米颗粒的硅溶胶, 其最大透过率达到 97.1%, 表面接触角也可增至到 152°。

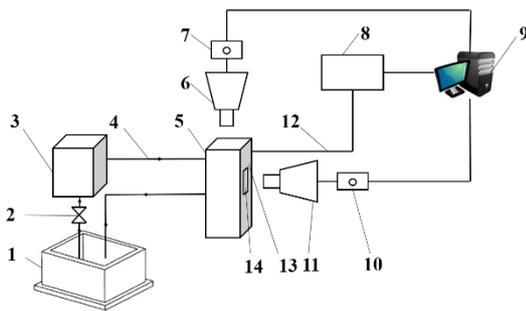
目前, 相对成熟的表面改性技术主要包括化学刻蚀/腐蚀法、电化学沉积法、热氧化法、溶胶凝胶法。这些方法都会对表面产生大大小小的影响, 尤其是表面的颜色发生改变, 无法应用在玻璃、后视镜、眼镜等需要透明的场合。而且这些方法依赖于基底, 也即仅适用于特定的基底材料。实际上, 目前可实现透明的疏水表面制备工艺不仅复杂, 而且需要大量的化学合成从而需要使用大量化学试剂, 制备的周期长, 操作风险大。

本文采用了纳米二氧化硅和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 喷涂法在玻璃表面上制备出具有粗糙结构的透明表面。利用接触角测量仪对表面接触角进行了测量、利用光谱测量仪测量了透光率, 利用场发射扫描电镜对表面性能进行了表征。并通过实验研究了纳米二氧化硅的粒径大小对表面形貌、接触角、表面透射率以及抑霜性能的影响。

## 1 实验装置

实验装置主要由制冷系统、数据采集系统以及可视化系统三部分组成, 如图 1 所示。制冷系统是由半导体制冷提供低温, 冷却水箱提供冷水对制冷台实现循环冷却降温。结霜是在制冷台冷板上进行

的。冷板是一  $150\text{mm} \times 52\text{mm} \times 6\text{mm}$  的紫铜板，在冷板的左下和右上分别在距离冷板边缘  $10\text{mm}$  处各有一个直径为  $3\text{mm}$  的孔用于冷板固定；在距离冷板边缘  $29.5\text{mm}$  处钻深为  $10\text{mm}$  直径为  $1\text{mm}$  的孔用于布置 4 个 T 型热电偶，用于测量冷板表面温度。用导热硅脂将尺寸为  $30\text{mm} \times 30\text{mm} \times 2\text{mm}$  的玻璃片粘贴在冷板上，考虑到玻璃的导热系数小，所以在其外表面粘贴 1 个热电偶（直径  $0.255\text{mm}$ ）用于测量其表面温度。数据采集系统是包括数据采集仪（Agilent 34970A）和台式计算机，用于采集和储存温度数据；可视化系统由两个体视显微镜（OLYMPUS SZX-16，放大倍数为  $10.332 \sim 187.45$ ）和两个 CCD 图像传感器分别从竖直和水平两个方向对结霜过程进行图像采集。



1-冷却水箱；2-水调节阀；3-低压整流电源；4-水流入管道；  
5-半导体制冷台；6、11-OLYMPUS 体视显微镜；  
7、10-CCD 图像传感器；8-数据采集仪；9-计算机；  
12-热电偶线；13-冷板；14-玻璃片

图1 实验系统图

Fig.1 Experimental system

## 2 制备方法与表面表征

### 2.1 制备方法

采用喷涂法制备透明疏水表面。涂层制备的原料包括去离子水、无水乙醇、正己烷、纳米二氧化硅（直径  $20\text{nm}$ ）、聚二甲基硅氧烷 PDMS 以及固化剂（美国道康宁）。制备步骤主要包括：①清洗。将玻璃片放入无水乙醇中超声清理  $5\text{min}$ ，取出，放入去离子水清洗  $5\text{min}$ 。取出玻璃基底后用氮气吹干，静置，等待喷涂。②超疏水涂料制备。将一定量的 PDMS 放入  $50\text{mL}$  的正己烷溶液中，再加入  $1\%$  的 PDMS 的固化剂混合。混合的溶液超声  $30\text{min}$ 。将  $0.6\text{g}$  的纳米二氧化硅放入混合溶液中。纳米二氧化硅的含量为 PDMS 的  $20\%$ ，纳米二氧

化硅和 PDMS 的总质量为混合溶液的  $10\%$ 。将配置好的溶液超声  $40\text{min}$ ，即可获得超疏水涂料。③喷涂。将配置好的超疏水涂料灌入经过干燥的、喷口直径为  $1\text{mm}$  的喷枪中，使用压力为  $0.4\text{MPa}$  的空气进行喷涂，喷涂次数为 4 次，每次喷涂间隙为  $10\text{min}$  以能保证混合液能够均匀覆盖在玻璃基地上，形成厚度均匀的表面。④烘干。将喷涂好的表面放入温度为  $150^\circ\text{C}$  的鼓风干燥箱中，干燥  $1\text{h}$ 。

### 2.2 表面表征

#### 2.2.1 接触角测试

表面接触角的测量是表征表面润湿特性的重要手段。通常，人们将表面接触角大于  $150^\circ$  且滚动角小于  $5^\circ$  的表面称为超疏水表面。表面接触角用德国 Dataphysics 公司生产的 OCA20 光学接触角测量仪测量，用 SNAo21/o21 注射针控制水滴（ $5\mu\text{L}$ ）的大小。随机选取表面上的 5 个位置进行测量，取其平均值作为表面的接触角。

#### 2.2.2 表面透光率测试

使用荷兰 AVANTES 光谱仪测量涂层的光学透明度。透明度是在透射模式下，用压缩的硫酸钡粉末作为反射标准，在  $300\text{nm} \sim 900\text{nm}$  的波长范围内测量得到的。

#### 2.2.3 表面形态测试

使用场发射扫描电子显微镜 SU8020 对制备的表面形态进行表征。将表面进行喷金处理，喷金时间为  $1\text{min}$ ，再将喷金后的表面放入场发射扫描电子显微镜中进行微形态形貌表征。

#### 2.2.4 结霜测试

将制备的玻璃表面牢固地贴敷在冷板上，再将表面上覆盖一层保鲜膜（注意清除掉保鲜膜下的空气）。随后，启动半导体制冷装置，对玻璃板进行降温冷却。当玻璃板表面温度稳定在设定的温度后，扯掉保鲜膜，开始结霜实验。重点研究了环境温度和湿度以及冷板温度对玻璃表面结霜过程对影响，并对结霜过程加以拍摄记录结霜过程（包括霜晶形态）进行可视化记录、观察和研究。

在厚度方向上搭建一个 CCD 摄像头，从厚度方向上对表面霜层厚度进行观察。在 0 时刻对原始表面位置进行拍摄记录，之后在结霜实验中阶段性地对霜层厚度进行拍摄。在实验进行的前  $30\text{min}$  采取每间隔  $1\text{min}$  拍摄一次， $30 \sim 120\text{min}$  采取每间隔  $5\text{min}$  拍摄一次，直至实验结束。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米二氧化硅表面的形貌分析

在制冷领域中按照制冷所得到的温度可以划分为 4 个领域, 分别是 120K 以上的普通制冷, 120~20K 之间的深度制冷, 20~0.3K 之间的低温制冷以及低于 0.3K 的超低温制冷。本文主要研究冷板表面温度在 -5℃ 左右时, 透明表面疏水特性对结霜特性的影响, 属于普通制冷的范围。在普通制冷

下, 人们发现, 霜晶的形成需要经过以下几个过程①液滴生成; ②液滴长大与合并; ③形成过冷水珠; ④液滴冻结; ⑤初始霜晶形成; ⑥霜层的形成。经过 PDMS 和纳米二氧化硅对玻璃表面进行修饰后, 在纳米二氧化硅的影响下在玻璃表面上形成了一种具有类似荷叶表面的微纳粗糙的二元结构, 正是这种结构使表面出现了超疏水性。

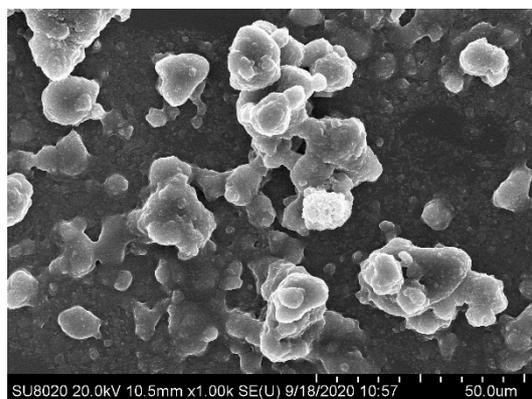
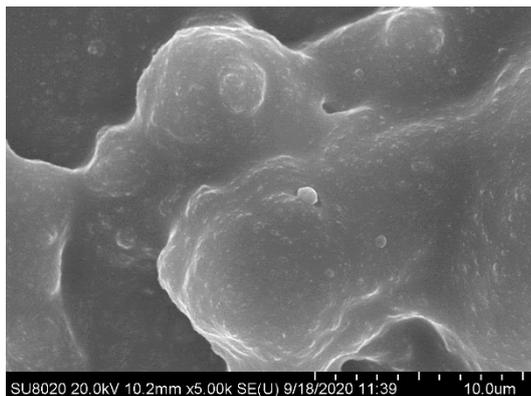
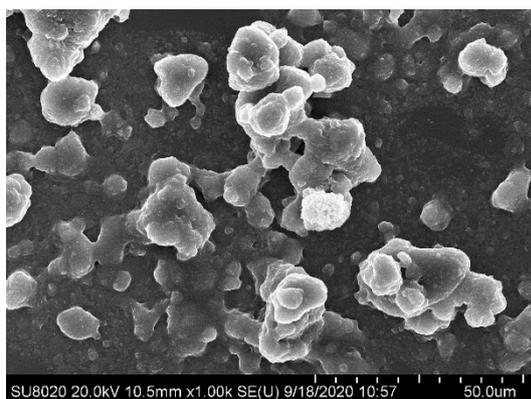
如

(a) 放大倍数 1000

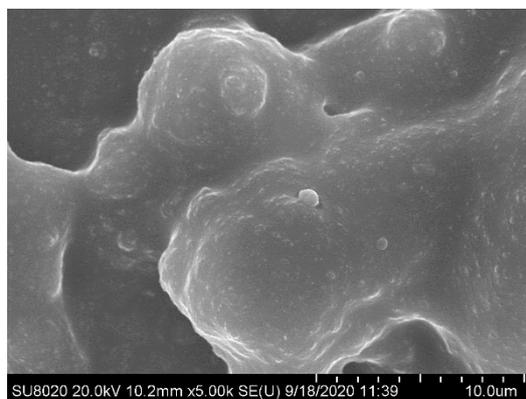
(b)

放大倍数 5000

图 2 是由 15nm 构建出的疏水表面进行的扫描电镜测试图。从图中可以看出, 纳米二氧化硅和微纳米的粗糙结构使得表面具备了疏水的特性。纳米二氧化硅经过超声溶解、喷涂以及高温加热固化过程使得纳米体与 PDMS 粘结在一起, 从而形成了几百纳米的纳米聚集团, 因此表面上会由于纳米二氧化硅的附着, 使得表面凹凸不平, 其表面粗糙度也迅速增加。从不同倍数的 SEM 图中可以明显的观察到, 制备的 SiO<sub>2</sub>/PDMS 涂料的结构与荷叶表面的均有类似的微纳粗糙结构, 表面具有超疏水特性。



(a) 放大倍数 1000



(b) 放大倍数 5000

图 2 SiO<sub>2</sub>/PDMS 修饰表面的 SEM 图

Fig.2 SEM of PDMS/SiO<sub>2</sub> coating surface

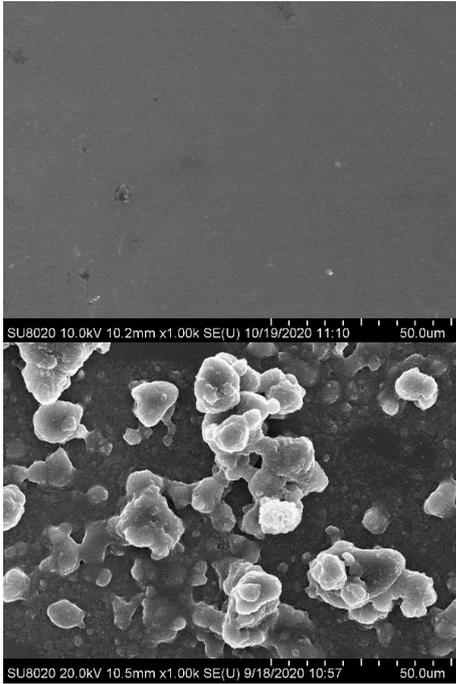
#### 3.2 纳米二氧化硅粒径对接触角的影响

在涂料配置中发现, 纳米二氧化硅粒径分布广,

粒径差异较大,而且由于是纳米二氧化硅附着在玻璃表面对表面形态产生影响,因此纳米二氧化硅粒径的大小对疏水性和表面涂层抑霜性能会产生很大的影响。本小节对 15nm、30nm 以及 50nm 的二

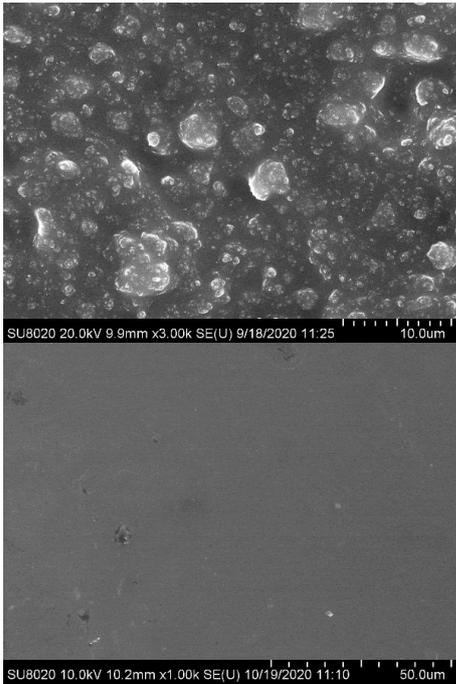
氧化硅进行了研究。

对不同粒径制备出的表面进行了 SEM 测试,不同粒径下的表面结果有明显的差异如



(a) 无涂层 放大倍数 1000×

(b)  $d_s=15\text{nm}$  放大倍数 1000×



(a) 无涂层 放大倍数 1000×

(c)  $d_s=30\text{nm}$  放大倍数 3000×

(d)  $d_s=50\text{nm}$  放大倍数 3000×

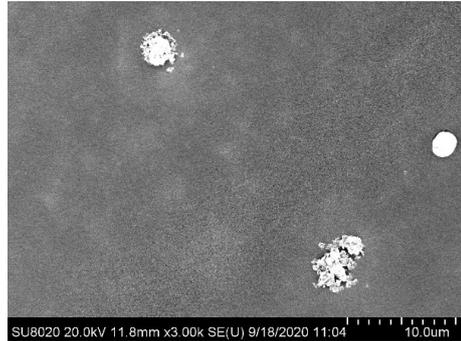
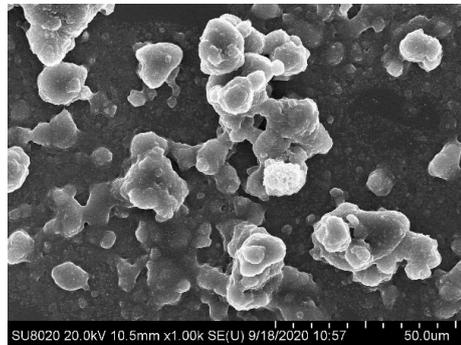
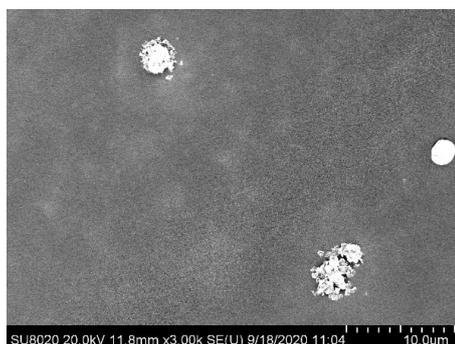
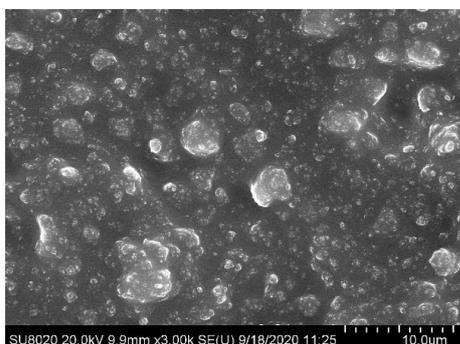


图 3 表面是由纳米颗粒和微突起构建出微粗纳的二维结构,纳米二氧化硅的微颗粒团使得表面变得凹凸不平,相比于普通的玻璃表面其疏水表面变得更加粗糙、不平整。由于表面是由纳米颗粒构建出的粗糙结构,因此颗粒的大小对于微粗糙结构有着至关重要的影响。对比不同粒径下的表面可以发现,在相同配置浓度下颗粒越小,表面上纳米二氧化硅排列的越紧密、突出的微颗粒也会越多,表面也会越粗糙。对四个表面放大比较发现,玻璃表面形态基本平整,因此表面光滑、接触角小。50nm 的颗粒与 PDMS 基本已混合均匀,因此表面上突出的粗糙结构少量出现;粒径减小到 30nm,突出的微粗糙结构明显增多,表面已经被纳米二氧化硅完全覆盖,但是聚集体内部存在许多空隙,因此制备出的表面接触角已经明显增大但是不能完全达到超疏水的标准;当颗粒的粒径减少至 15nm 时,从



(a) 无涂层 放大倍数 1000×

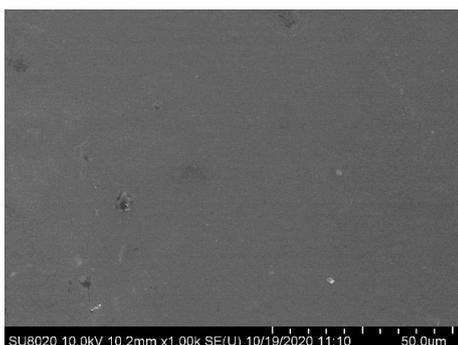
(b)  $d_s=15\text{nm}$  放大倍数 1000×



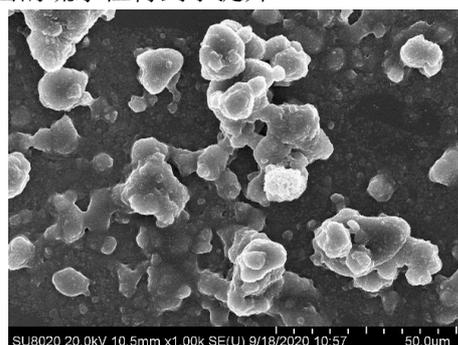
(c)  $d_s=30\text{nm}$  放大倍数 3000 $\times$

(d)  $d_s=50\text{nm}$  放大倍数 3000 $\times$

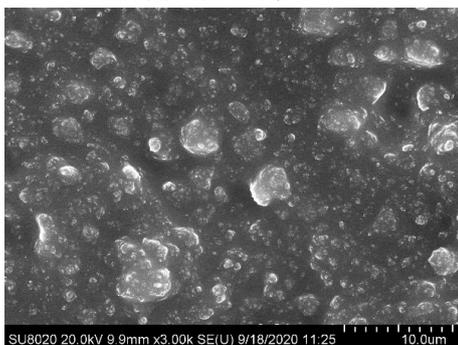
图 3 中可以明显的观察到纳米颗粒体构建出的微粗糙结构。在 SiO<sub>2</sub> 和 PDMS 的混合溶液中, 溶解的纳米 SiO<sub>2</sub> 通过相分离分散至涂层表面并且完全遮盖住玻璃, 一定程度上减少了表面能, 使得表面的疏水性得到了提升。



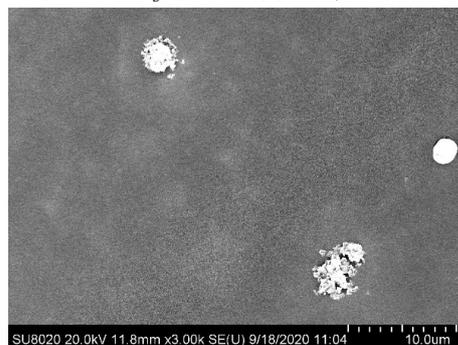
(a) 无涂层 放大倍数 1000 $\times$



(b)  $d_s=15\text{nm}$  放大倍数 1000 $\times$



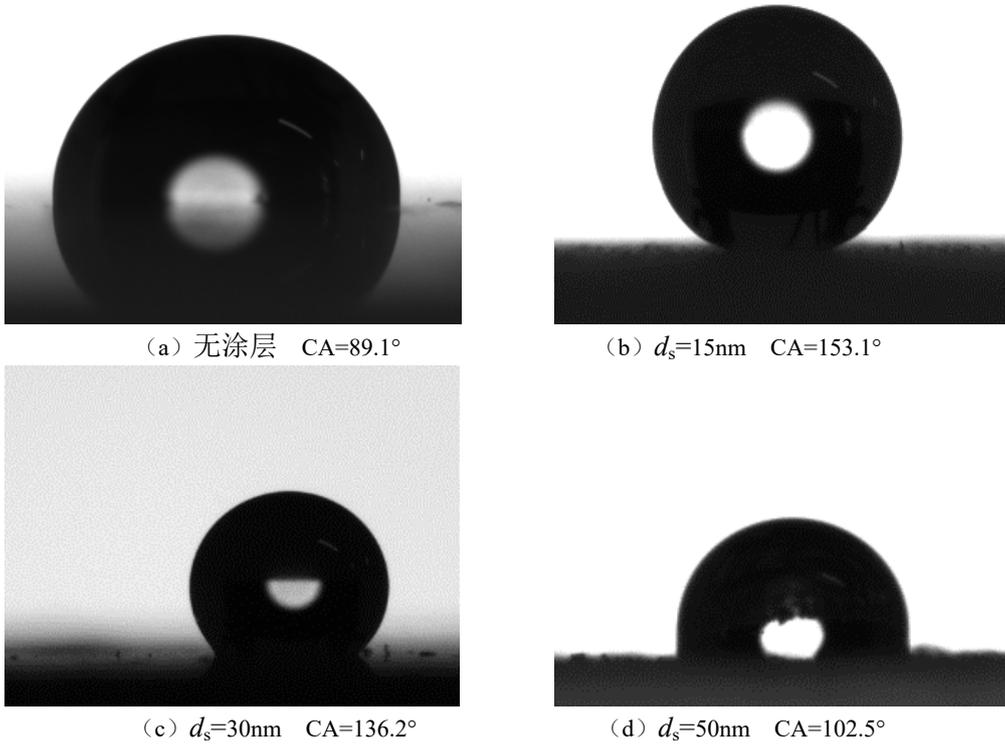
(c)  $d_s=30\text{nm}$  放大倍数 3000 $\times$



(d)  $d_s=50\text{nm}$  放大倍数 3000 $\times$

图 3 3 种不同粒径 SiO<sub>2</sub> 修饰表面的 SEM 图

Fig.3 SEM of SiO<sub>2</sub>/PDMS surface with 3 different particle sizes



(a) 无涂层 CA=89.1°

(b)  $d_s=15\text{nm}$  CA=153.1°

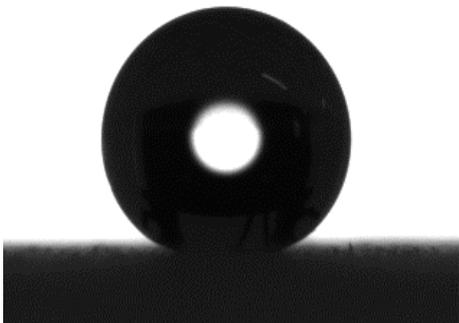
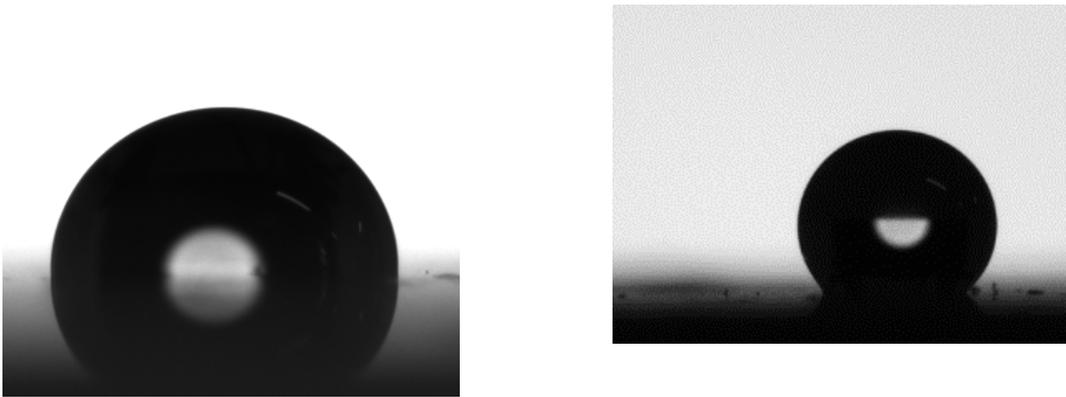
(c)  $d_s=30\text{nm}$  CA=136.2°

(d)  $d_s=50\text{nm}$  CA=102.5°

图 4 3 种不同粒径下的接触角测量值

Fig.4 Contact angle of surface with 3 different particle sizes

从接触角



(a) 无涂层 CA=89.1°

(b)  $d_s=15\text{nm}$

CA=153.1°

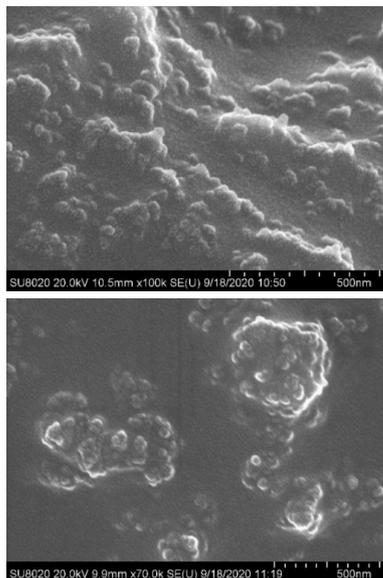
(c)  $d_s=30\text{nm}$  CA=136.2°

(d)  $d_s=50\text{nm}$

CA=102.5°

图 4 中可以看到, 在同样的浓度、喷涂相同的次数下, 不同纳米二氧化硅颗粒的大小产生的疏水性是

不同的, 即接触角也不相同。相比于没有纳米二氧化硅的表面, 其接触角均是有所增加的, 50nm、30nm、15nm 分别增加了 15.0%、52.9%和 71.8%。



而且随着纳米二氧化硅颗粒粒径的减小, 其接触角是逐渐增大的。为了解释接触角的差异对不同粒径构建出的表面结构进行局部放大后如



(a)  $d_s=15\text{nm}$  放大倍数 100000 $\times$  (b)  $d_s=30\text{nm}$  放大倍数 70000 $\times$  (c)  $d_s=50\text{nm}$  放大倍数 100000 $\times$

图 5 所示, 从图中可以明显的观察到纳米颗粒的粒径越小其所构建出的表面上微纳米的突起越多, 凸起结构之间的粘结也会更紧实, 表面也会变得更加粗糙。放大倍数同为 3000 倍时, 15nm 的表面与 30nm 表面最大的不同之处在于聚集体与聚集体间的间隙差距, 在 30nm 下可以明显的观察到聚集体之间空隙较大, 正是因为颗粒没有完全覆盖于整个表面使得表面接触角增大但是并未达到超疏水表面。在 50nm 下表面上仅是部分区域突起, 因此表面相较于玻璃表面粗糙但是整体的疏水性并不佳。

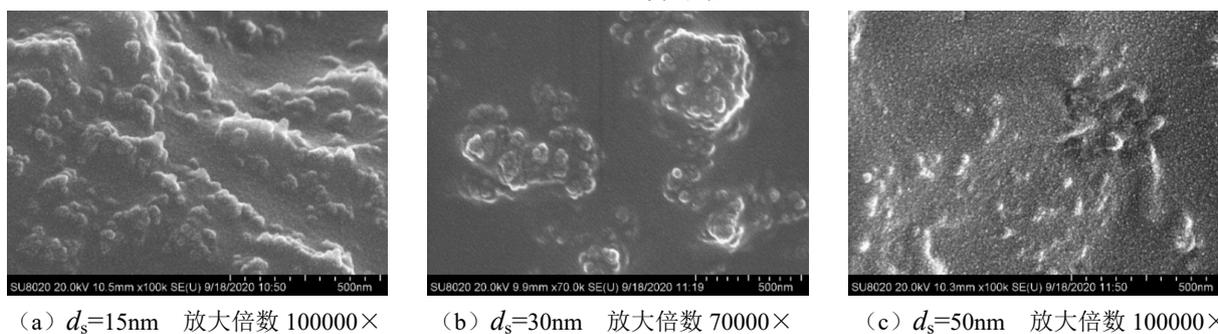


图 5 3 种不同粒径 SiO<sub>2</sub> 修饰的疏水表面 SEM 图

Fig.5 SEM of hydrophobic surfaces with 3 different particle sizes

### 3.3 纳米二氧化硅粒径对透明度的影响

纳米二氧化硅粒径过大不仅仅会影响表面的疏水性能, 其透明度也会受其影响。在不同粒径下的三种表面其均保持一定的透明度, 在图 6 中可以观察到 15nm 的表面上能明显观察到纳米颗粒, 其涂层下的文字依旧清晰可见, 随着粒径的增加表面上的颗粒逐渐消失但是涂层下方的字体变的更加模糊、文字出现虚影。从透射率测试发现, 涂层的增加使得表面的透射率均有所下降, 15nm、30nm、

50nm 透射率分别降低至 75.1%、71.7%和 68.9%, 相比于没有涂层的表面分别降了 8.86%、12.99%和 16.38%。

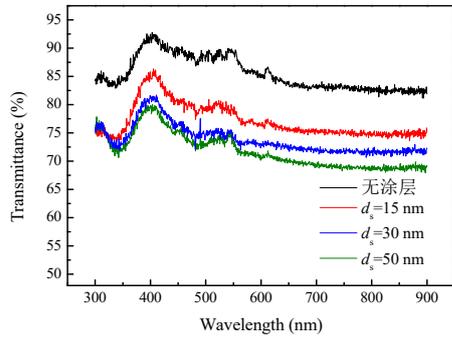
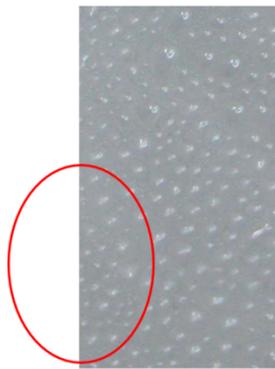


图 6 3 种不同粒径 SiO<sub>2</sub> 表面的透光率图

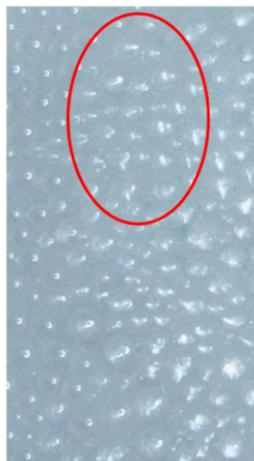
Fig.6 Transmission of surface with 3 different particle sizes

### 3.4 纳米二氧化硅粒径对抑霜性能的影响

在相同的配方以及相同的喷涂方式下表面疏水性的差异使得表面抑霜性能也有差别，如



(a) 无涂层  $t=290s$



(b)  $d_s=50nm$   $t=410s$

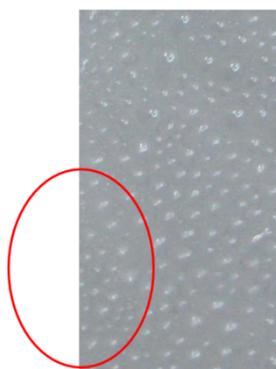


(c)  $d_s=30nm$   $t=590s$

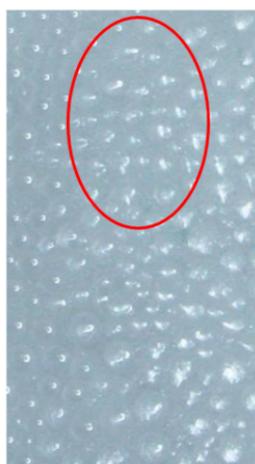


(d)  $d_s=15nm$   $t=770s$

图 7 所示，当纳米颗粒过大时，其初始霜晶出现的时间为 410s，相比于没有涂层的玻璃表面其抑霜时间仅仅延长 110s。当纳米二氧化硅颗粒粒径在 30nm 以内时可以发现，纳米颗粒的存在可以使得表面的疏水性有很大的提升。30nm、15nm 颗粒制备出的表面其初始霜晶出现的时间分别可以延长至 590s 和 770s，抑霜时间分别延长了 103.4% 和 165.5%。由此可见，纳米颗粒粒径越小，其表面的疏水性越好，抑霜性能也越佳。



(a) 无涂层  $t=290s$



(b)  $d_s=50nm$   $t=410s$



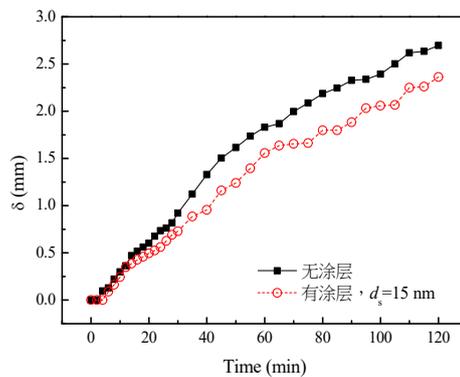
(c)  $d_s=30nm$   $t=590s$



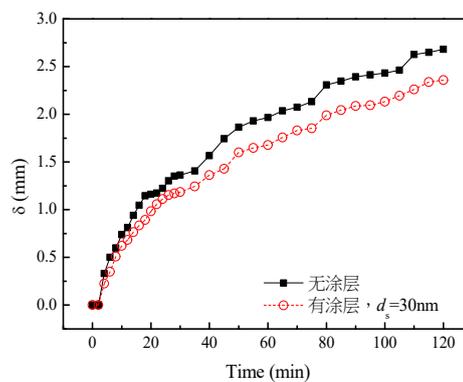
(d)  $d_s=15nm$   $t=770s$

图 7  $T_a=25\pm 0.5^\circ C$ ,  $T_w=-3^\circ C$ ,  $\varphi=60\%$  时 3 种不同粒径下的结霜图 (10.332 $\times$ )

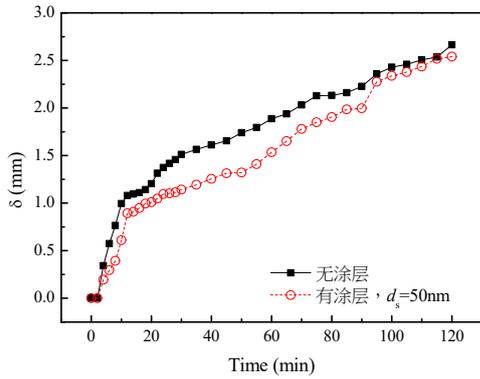
Fig.7 Frosting of surface with 3 different particle sizes ( $T_a=25\pm 0.5^\circ C$ ,  $T_w=-3^\circ C$ ,  $\varphi=60\%$ , 10.332 $\times$ )



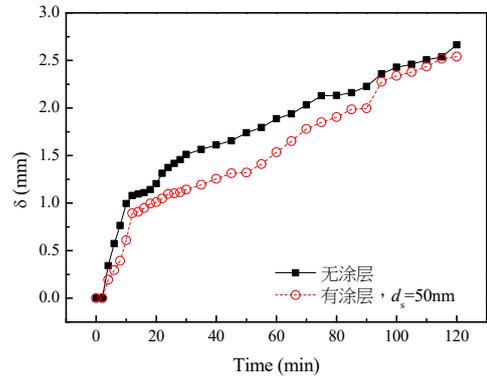
(a)  $d_s=15nm$



(b)  $d_s=30nm$



(c)  $d_s=50\text{nm}$

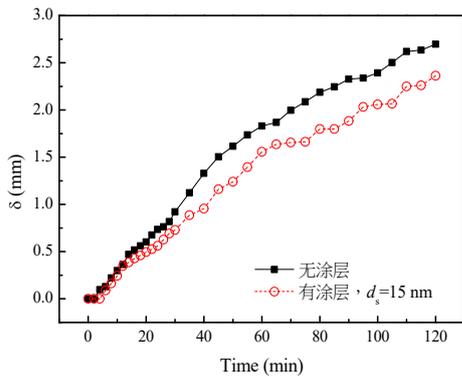


(c)  $d_s=50\text{nm}$

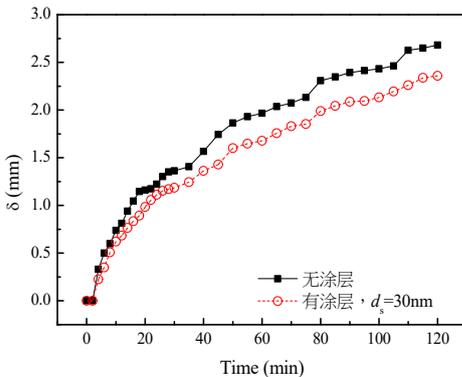
图 8 不同粒径下霜层厚度变化图

Fig.8 Variation of frost thickness under different particle sizes

从霜层厚度



(a)  $d_s=15\text{nm}$



(b)  $d_s=30\text{nm}$

图 8 上分析发现三种涂层其霜层厚度增长速度均低于没有涂层的表面, 这表明三种涂层均能起到抑霜效果。有涂层的疏水表面和无涂层的玻璃表面均是在相同的实验条件下进行实验的, 因此空气中含有水蒸气质量是一定的。但是在不同表面在结霜末期其霜晶质量和霜层厚度是有差异的, 对霜层的密度进行了计算发现: 没有涂层的玻璃表面霜层密度  $162.6\text{kg/m}^3$ ,  $15\text{nm}$ 、 $30\text{nm}$  和  $50\text{nm}$  密度分别为  $116.4\text{kg/m}^3$ ,  $121.9\text{kg/m}^3$  和  $127.9\text{kg/m}^3$ 。这说明随着粒径的不断增大其霜层密度也是逐渐增加, 纳米颗粒粒径越大霜层则越厚实, 但是均低于没有涂层的表面。从结霜后期三种表面霜层厚度差图 9 分析可以发现, 纳米二氧化硅粒径越小其霜层厚度差越大, 这表明粒径越小制作出的表面能够更有效的抑制霜层的生长。

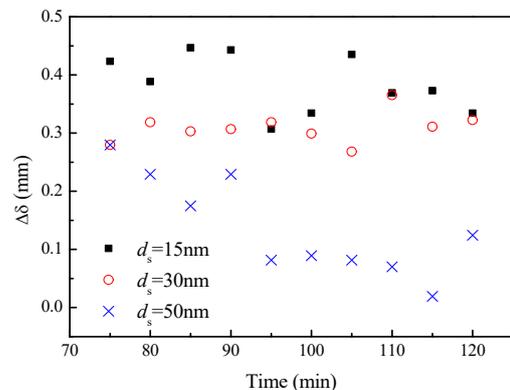


图 9 不同粒径下霜层厚度差图

Fig.9 Frost thickness difference under different particle sizes

#### 4 结论

(1) 纳米二氧化硅在表面形成了几百纳米的

纳米聚集团,使得表面凹凸不平,这种结构与荷叶表面的均有类似的微纳粗糙结构,制备出的表面最大接触角为153.1°,表面具有超疏水特性。

(2)不同粒径下的表面制备出的接触角不同,添加纳米二氧化硅可以增大表面接触角,50nm、30nm、15nm分别增加了15.0%、52.9%和71.8%。随着纳米二氧化硅颗粒粒径的减小,其接触角是逐渐增大的。

(3)纳米二氧化硅粒径过大不仅仅会影响表面的疏水性能,其透明度也会受其影响。从透射率测试发现,涂层的增加使得表面的透射率均有所下降,15nm、30nm、50nm透射率分别降低至75.1%、71.7%和68.9%,相比于没有涂层的表面分别降了8.86%、12.99%和16.38%。采用15nm制备的表面透射率最高。

(4)随着纳米颗粒粒径的降低表面抑霜时间得到了延长,30nm和15nm的表面分别延长了103.4%和165.5%。结霜后期三种表面霜层厚度差分析可以发现,纳米二氧化硅粒径越小其霜层厚度差越大,这表明粒径越小制作出的表面能够更有效的抑制霜层的生长。

#### 参考文献:

- [1] 孙茹男,罗会龙.空气源热泵除霜研究现状及展望[J].制冷与空调,2020,34(5):607-612.
- [2] 牛建会,马国远,范秀颂,等.空气源热泵蒸发器并联轮换除霜理论研究[J].制冷与空调,2020,(2):15-20.
- [3] Hakkaki-Fard A, Aidoun Z, Ouzzane M. Applying refrigerant mixtures with thermal glide in cold climate air-source heat pumps[J]. Applied Thermal Engineering, 2014,62(2):714-722.
- [4] Dong J K, Jiang Y Q, Yao Y, et al. Operating performance of novel reverse-cycle defrosting method based on thermal energy storage for air source heat pump[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011,18(6):2163-2169.
- [5] 余柯忆,余南阳.疏水表面改性在换热器抑霜上的实验研究[J].制冷与空调,2020,(1):10-14.
- [6] Amer M, Wang C C. Review of defrosting methods[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017,73:53-74.
- [7] 斯芳芳,张靓,赵宁,等.超亲水表面制备方法及其应用[J].化学进展,2011,23(9):1831-1840.
- [8] 温智,孟令玲,张晨,等.金属基底超疏水表面制备技术发展及滴状冷凝强化传热应用展望[J].当代化工,2018,47(3):618-621.
- [9] OBERLI L, CARUSO D, HALL C, et al. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014,210:47-57.
- [10] WANG Z, KWON D, DEVRIES K, et al. Frost formation and anti-icing performance of a hydrophobic coating on aluminum[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2015,60:132-137.
- [11] KIM K, LEE K. Frosting and defrosting characteristics of a fin according to surface contact angle[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2011,54(13):2758-2764.
- [12] 赵玲倩,刘中良,李丽艳,等.疏水性对竖直冷表面上自然对流结霜特性的影响[J].制冷学报,2019,40(3):43-51.
- [13] 李丽艳,刘中良,赵玲倩,等.结霜初期无液核形成时的抑霜研究[J].工程热物理学报,2019,40(1):198-203.
- [14] TENJIMBAYASHI M, TOGASAWA R, MANABE K, et al. Liquid-infused smooth coating with transparency, super-durability, and extraordinary hydrophobicity[J]. Advanced Functional Materials, 2016,26:6693-6702.
- [15] 鲍田,王东.玻璃表面二氧化硅基超疏水膜的研究进展[J].表面技术,2019,46(8):156-164.
- [16] RICHARDSON J J, BJORNMALM M, CARUSO F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. Science, 2015,348(6233):2491.
- [17] BRAVO J, ZHAI L, WU Z, et al. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles[J]. Langmuir, 2007,23(13):7293-7298.
- [18] 张寅平,葛新石,胡汉平,等.利用热镜防止汽车挡风玻璃结霜的理论和实验研究——I.理论分析部分[J].工程热物理学报,1991,(4):401-405.
- [19] 何威,高鑫,韩峰.玻璃表面PDMS/TiO<sub>2</sub>杂化超疏水涂层的制备[J].广东化工,2016,43(10):39-40.
- [20] WANG S D, LUO S S. Fabrication of transparent superhydrophobic silica-based film on a glass substrate[J]. Applied Surface Science, 2012,258(14):5453-5450.
- [21] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, et al. Porous

- superhydrophobic silica films by sol-gel process[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2010,130(1-3): 115-121.
- [22] XU J, LIU Y, DU W, et al. Superhydrophobic silica antireflective coatings with high transmittance via one-step sol-gel process[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 631:193-199.
- 

（上接第311页）

- [13] Sze To G N, Wan M P, Chao C Y H, et al. A methodology for estimating airborne virus exposures in indoor environments using the spatial distribution of expiratory aerosols and virus viability characteristics[J]. *Indoor Air*, 2008,18(5):425-438.
- [14] Murakami S. Analysis and design of micro-climate around the human body with respiration by CFD[J]. *Indoor Air*, 2004,14(s7):144-156.
- [15] 刘平,王贝贝,赵秀阁,等.我国成人呼吸量研究[J]. *环境与健康杂志*,2014,31(11):953-956.
- [16] Wan Yang, Linsey C Marr. Dynamics of Airborne Influenza A Viruses Indoors and Dependence on Humidity[J]. *PLOS ONE*, 2011,6(6).
- [17] 廖悦. 高海拔地区供暖病房飞沫污染物的传播及风险评估[D].重庆:重庆大学,2017.
- [18] Lippmann M, Albert R E. The effect of particle size on the regional deposition of inhaled aerosols in the human respiratory tract[J]. *American Industrial Hygiene Association journal*, 1969,30(3).