微纳结构对硅基超疏水表面冷凝特性的影响

董健，董鹤，龙芝剑，郭有海，叶森斌

（浙江工业大学，杭州 310023）

摘　要：目的 研究微米结构中心距对微纳二级结构超疏水硅表面热交换效率的影响。**方法** 首先采用湿法腐蚀在硅表面构建中心距分别为 22、24、26、28、30 μm 的微米四棱台结构，然后采用溶胶-凝胶法在表面涂覆疏水的纳米二氧化硅颗粒，获得微纳二级结构超疏水表面。通过表面接触角测量仪分析表面的湿润性，通过扫描电镜观察表面的微观形貌特征，使用光学显微镜观察冷凝小液滴自迁移现象，使用电子天平称量表面的冷凝集水质量。**结果** 当纳米结构相同时，随着微米结构中心距的增加，液滴静态接触角减小，冷凝小液滴的自迁移频率变慢，相同时间段内，平均集水效率下降。当相对湿度大于 90%时，会出现表面“淹没”现象。微纳二级结构超疏水硅表面（微米结构间距 22 μm）的集水效率是单独微米结构硅表面的 1.38 倍、单独纳米结构疏水表面的 1.27 倍、疏水硅光片表面的 1.75 倍、光二氧化硅亲水表面的 3.6 倍。**结论** 当纳米结构相同时，在一定范围内适当减小微米结构的中心距，有助于增强微纳二级结构超疏水硅表面热交换效率。

关键词：微纳二级结构；超疏水；硅表面；冷凝液滴；自迁移；集水效率

中图分类号：TG174.4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2019)09-0104-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.010

Effect of Micro/Nano Structure on Condensation Characteristics of Hierarchical Superhydrophobic Silicon Surface

DONG Jian*, *DONG He*, *LONG Zhi-jian*, *GUO You-hai*, *YE Sen-bin

(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of microstructure center distance on heat transfer performance of micro-nano hierarchical superhydrophobic silicon surface. The wet etching was applied to construct micro-nano pyramid structures with center distance of 22, 24, 26, 28 and 30 μm on the silicon surface and then sol-gel method was used to coat hydrophobic nano silica particles to obtain micro-nano hierarchical superhydrophobic surface. The wettability and microtopography characteristics of the superhydrophobic silicon surface were analyzed by contact angle meter and scanning electron microscope. Spontaneous migration of small condensate droplets was observed by optical microscope. The electronic balance was used to measure the mass of the collected condensation water. For the same nanostructure, with the increase of microstructure center distance, the static contact angle of droplets became smaller, the spontaneous migration of small condensate droplets became slower and the average water collection efficiency decreased within the same period. Flooding was observed when relative humidity was larger than 90%. The water collection efficiency of the micro-nano structured hierarchical superhydrophobic silicon surface (22 μm micro-distance) was 1.38 times as large as that of the monolayer microstructure Si surface, 1.27 times as

收稿日期：2019-01-17；修订日期：2019-04-12

Received：2019-01-17；**Revised**：2019-04-12

基金项目：国家自然科学基金项目（51875527, 51775507）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51875527, 51775507)

作者简介：董健（1968—），男，博士，副教授，主要研究研究方向为微纳米机械、微纳米结构表面设计与制造。邮箱：zjutdj@zjut.edu.cn

Biography：DONG Jian (1968—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: design and manufacture of micro-nano structured surface. E-mail: zjutdj@zjut.edu.cn

large as that of the monolayer nanostructure hydrophobic surface, 1.75 times as large as that of the hydrophobic smooth Si surface and 3.6 times as large as that of the hydrophilic smooth SiO_2 surface. For the same nanostructure, reducing the micro-structure spacing is helpful to enhance the surface heat exchange efficiency of hierarchical superhydrophobic silicon surface.

KEY WORDS: micro-nano hierarchical structure; superhydrophobic; silicon surface; condensate droplets; spontaneous migration; water collection efficiency

相变传热表面具有较高的传热系数，因此在热管理系统中被广泛应用[1-5]。相较于膜状冷凝，滴状冷凝具有更高的传热系数[6-11]，理想的冷凝表面应该具有较高的滴状冷凝效率和较快的冷凝液滴分离速率[12-13]。中国科学院化学所王健君[14]做了大量关于防冰高分子材料的研究。张博[15]使用格子玻尔兹曼法研究了液滴在固体表面的润湿及去润湿行为，考察了液滴润湿行为与表面纳微结构的关系。Daniel 等[16]和 Chen[17]制作了包含亲水区和疏水区的梯度浸润表面，并在此表面做了冷凝实验，发现冷凝液滴可以自发地由疏水区移动到亲水区。李翔、齐金宝等[18]在铜表面上构建了不同微结构，并研究了微纳结构对滴状冷凝传热性能的影响。彭本利等[19]设计了超疏水-疏水组合表面，研究了常压蒸汽在该表面的冷凝过程，观测到冷凝液滴可以在表面张力差的作用下自发地从疏水区迁移超疏水区。中国科学院江雷[20]也研究了冷凝液滴在同质微纳二级结构表面的生长过程，观察到小液滴形成后，在整个长大的过程中，一直处于 Cassie 状态，并对此作出了解释。陈雪梅等[21]用湿法腐蚀和深反应离子刻蚀（DRIE）法在硅表面制作了金字塔-圆柱型微纳二级结构，并研究了该表面冷凝液滴的成核和生长情况，得到了冷凝液滴脱落半径、密度和微纳二级结构几何参数的统计关系。Rykaczewski 等[22-24]观察到冷凝小液滴在超疏水表面先按照接触面积几乎不变，接触角增大的方式生长，然后按照接触角不变，接触面积增大的方式生长，并且在生长过程中，三相线的移动是不连续的。刘天庆等[25-26]通过理论计算对上述现象进行了解释，并根据冷凝液滴在微纳二级结构表面上自由能变化曲线，提出了液滴的生长经历了从 Wenzel 状态到 Cassie 状态的转变过程。Boreyko 等[27-28]观测到在超疏水表面上的冷凝液滴合并以后，可以发生弹跳现象，从而脱离表面，并首先提出具有微纳二级结构形貌特征的超疏水表面可以提高冷凝液滴的自迁移速率。王建君[29]等发现在各向异性超疏水表面上的冷凝小液滴弹跳后，其运动轨迹会向特定的方向发生偏移。王四芳等[30]基于能量法在理论上分析了超疏水表面液滴合并诱导弹跳现象。杨荣桂等[31]发现，液滴在超疏水表面的合并弹跳可以增强导热性。Miljkovic 等[32]发现，冷凝过程中处于 Wenzel 状态的液滴的生长速率远大于处于 Cassie 状态的液滴；王建君[33-34]等发现，适当地在超疏水表面上加入亲水结构，可以加强冷凝小液滴的自移除特性。然而，以上研究中没有进行集水实验，难以说明超疏水表面在连续长时间冷凝过程中的热交换特性。

本文以荷叶为仿生对象，结合 MEMS 加工工艺，在硅基底上制备具有类荷叶结构的微米结构，其结构尺寸为 5~9 μm（与荷叶结构相似），进而利用溶胶凝-胶法制备 SiO_2 纳米结构，其结构尺寸为 100~300 nm（与荷叶结构类似）。通过设计不同微米结构中心距的微纳二级结构超疏水表面，研究了微米结构中心距与液滴接触角、冷凝液滴自迁移频率和水蒸气冷凝效率之间的关系。制作了疏水的单独微米结构硅表面、单独纳米结构硅表面、光硅表面和亲水的光二氧化硅表面作为陪片，与微纳二级结构超疏水硅表面进行接触角和冷凝集水效率的比照。本文的研究结果可以应用于构建冷凝自集水表面，也可以应用于构建相变强化传热表面。

1　试样的制备

1.1　微纳复合结构超疏水硅表面的制备

1.1.1　制备微米结构

微米结构主要利用湿法腐蚀工艺，结合条形补偿技术，在硅基底上腐蚀出四棱台微米结构，基底为 101.6 mm（4 英寸）圆形硅片，厚度为(400±10) μm，单面抛光。具体工艺过程如下：

1）热氧化。在硅片的抛光面沉积厚度为 100 nm 的 SiO_2 薄膜，作为湿法腐蚀过程中硅的掩膜。

2）光刻。利用光刻机将掩膜图形由光刻板转移至样品硅片上，并清洗掉掩膜图案之外的光刻胶。使用显微镜检查光刻效果，若效果不佳，需要重新制作。所用条形补偿掩膜图案如图 1 所示。

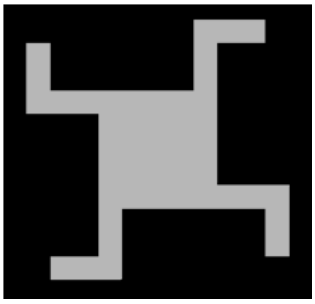


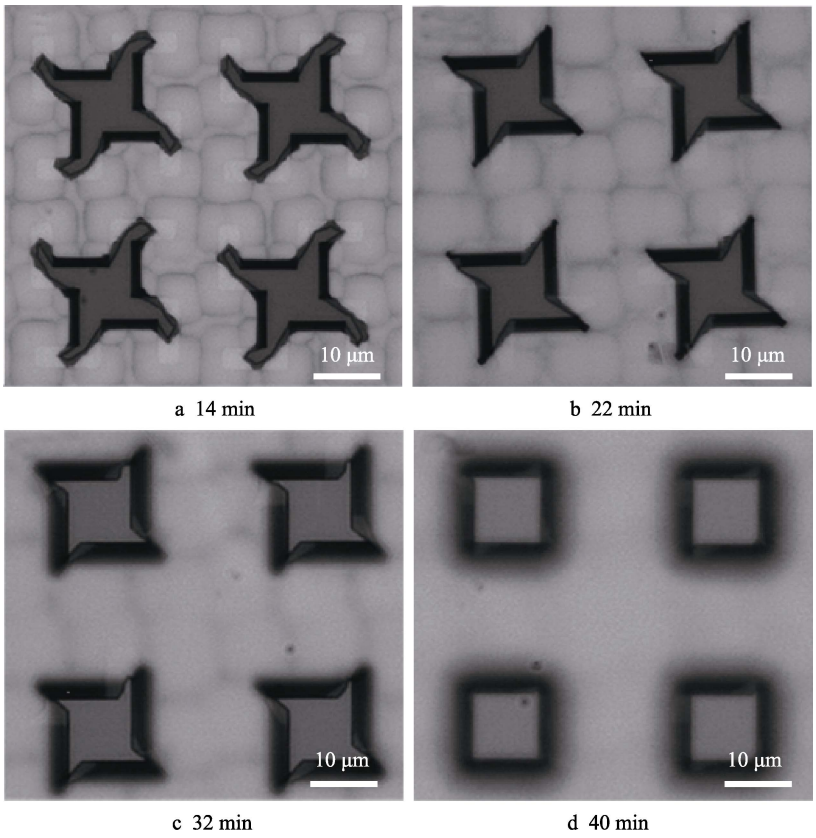
图 1　条形凸角补偿掩膜图

Fig.1 Masks of bar type convex corner compensation

3）去氧化层。利用反应离子刻蚀将样品硅片上无光刻胶覆盖的 SiO_2 氧化层去除。

4）去光刻胶。利用去胶溶液去除剩余光刻胶，先目检，再镜检，用显微镜观察表面光刻胶是否被去除干净，掩膜版图是否完整，达到要求方可进行下一步。

5）KOH 湿法腐蚀。在 50 ℃的条件下，使用 40%（质量分数）的 KOH 溶液刻蚀硅基底，每隔一段时间用显微镜观测表面腐蚀情况，以确定是否达到了设计要求。反应开始 14、22、32、40 min 时的样品镜检图如图 2 所示。由图 2 可知，反应时间为 40 min 时，可以得到较为完整的四棱台结构。本次所制备的正四棱台结构上底边长为 10 μm，高度为 5 μm，侧面和底面的夹角为 54.74°。



a 14 min　　b 22 min

c 32 min　　d 40 min

图 2　KOH 溶液腐蚀 Si 表面显微图像

Fig.2 Microscope image captured in KOH etching Si

6）去除剩余氧化层。微米四棱台结构腐蚀完成后，需要用反应离子刻蚀法去掉四棱台顶面剩余的 SiO_2 氧化层。

1.1.2　制备复合纳米涂层

文中制备纳米结构具体过程如下：

1）使用量筒量取 165 mL 无水乙醇放入烧杯中，洗净量筒，取 15 mL 氨水（质量分数为 28%）加入无水乙醇中。将烧杯放入加热磁力搅拌器中，在 60 ℃的条件下搅拌 300 s。

2）用量筒取 18 mL 正硅酸乙酯加入步骤 1）的混合溶液中，保持温度为 60 ℃，反应 17 h 可以得到 SiO_2 颗粒粒径为 100 nm 的均匀溶胶。将制得的溶胶放入旋转蒸发器中蒸发至 40 mL，蒸发温度设定为 35 ℃，加入 2 mL 硅烷偶联剂 KH-560，室温条件下改性 30 h。

3）取一个干净烧杯，使用量筒量取 165 mL 无水乙醇放入烧杯中，洗净量筒，取 15 mL 氨水加入无水乙醇中。将烧杯放入加热磁力搅拌器中，在 27 ℃的条件下搅拌 300 s。

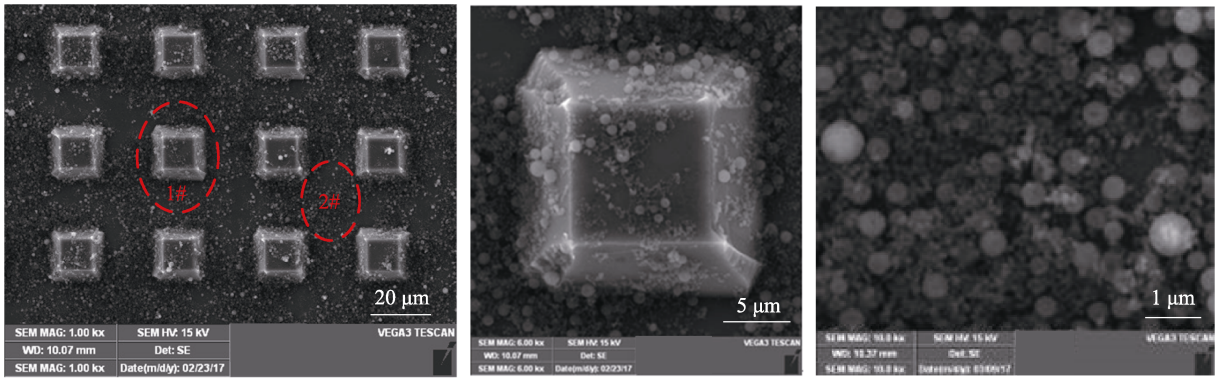
4）用量筒取 18 mL 正硅酸乙酯加入步骤 1）的混合溶液中，保持温度为 27 ℃，反应 17 h 可以得到 SiO_2 颗粒粒径为 300 nm 的均匀溶胶。将制得的溶胶放入旋转蒸发器中蒸发至 40 mL，蒸发温度设定为 35 ℃，加入 2 mL 硅烷偶联剂 KH-550，室温条件下改性 30 h。

5）将量筒、烧杯等仪器清洗干净，烘干，用量筒取 40 mL 无水乙醇放入烧杯中，向烧杯中加入 0.4 mL 十七氟癸基三乙氧基硅烷溶液和 1 mL KH-550 溶液，混合搅拌均匀。滴定盐酸溶液，将溶液 pH 值调节至 3~5。将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌 30 min 待用。

将上述步骤 2）和 4）两种溶液混合搅拌反应 34 h。取 5 mL 上述纳米复合溶胶，加入 2 mL 步骤 5）中的

溶胶，超声混合 30 min。在含有微米结构的硅片上涂膜，置于真空干燥箱中，在 120 ℃条件下，烘干 1 h，得到含有复合纳米 SiO_2 涂层的微纳二级结构超疏水表面。

图 3a 是复合纳米涂层硅基微纳二级结构超疏水表面放大 500 倍的扫描电镜图，图片使用 FEI Nova NanoSEM 450 型扫描电镜获取。由图 3a 可知，本次制备的超疏水表面微米结构排列比较均匀，呈现出比较完美的四棱台结构。图 3b 是图 3a 中 1#位置放大 6000 倍的扫描电镜图，通过照片可以观测到纳米 SiO_2 颗粒在单个微米结构表面的分布情况。由图 3b 可知，微米四棱台底部的 SiO_2 颗粒分布密度略大于顶部，造成这一现象的原因是微米结构的存在，使表面有相对的“凸起”。在溶胶-凝胶过程中，部分 SiO_2 颗粒会沿着四棱台斜面滑落到底部，导致底部 SiO_2 颗粒的轻微堆积。图 3c 是图 3a 中 2#位置的扫描电镜图，由图 3c 可知，复合纳米涂层中大量小的 SiO_2 粒子附着在大的 SiO_2 粒子上，许多孔洞存在于复合涂层的粗糙结构中，使纳米结构具有更复杂的表面形貌特征。



a 微纳结构硅表面SEM图　　b 微米正四棱台及其表面纳米结构　　c 纳米结构SEM图

图 3　微纳复合结构超疏水硅表面 SEM 图

Fig.3 SEM images of micro-nano structured hierarchical superhydrophobic silicon surface: a) SEM image of micro-nano structure surface; b) Micro-semi-pyramidal structure and nanostructure; c) SEM image of nanostructure

1.2　陪片的制作

1.2.1　单独纳米结构硅表面的制备

取光硅片，重复 1.1.2 中的所有实验步骤，制作氟化溶胶（含纳米颗粒）。将最终制备的溶胶均匀涂在硅光片上，置于真空干燥箱中，在 120 ℃条件下，烘干 1 h，得到只含有复合纳米 SiO_2 结构的表面。

1.2.2　单独微米结构硅表面的制备

取光硅片，重复 1.1.1 中的所有实验步骤，制作微米结构。重复 1.1.2 中的步骤 1）、3）、5）制作氟化溶胶（不含纳米颗粒），并将制备的溶胶均匀涂抹在含有微米结构的硅片表面，置于真空干燥箱中，在 120 ℃条件下烘烤 1 h，可以得到只有微米结构的疏水表面。

1.2.3　疏水光硅表面的制备

取光硅片，重复 1.1.2 中的步骤 1）、3）、5）制作氟化溶胶（不含纳米颗粒），并将制备的溶胶均匀涂抹在含有微米结构的硅片表面，置于真空干燥箱中，在 120 ℃条件下烘烤 1 h，得到疏水光硅表面。

1.2.4　亲水光二氧化硅表面的制备

将光滑的硅片置于氧化炉中，氧化一段时间后，在其表面形成一层 0.5 μm 厚的 SiO_2 氧化层，获得亲水光二氧化硅表面。

2　超疏水表面液滴接触角的计算

由于半导体工艺制作的四棱台硅微米结构斜面与底面夹角是固定值（54.74°，由硅的湿法腐蚀工艺决定），并且液滴冷凝时有传热现象发生，在设计的微米结构间距范围内，因此液滴在整个微纳结构表面形成浸润水滴，即液滴在微米结构中处于 Wenzel 状态，在纳米结构中处于 Cassie 状态。对于微米结构是正四棱台结构的超疏水表面，当微米结构处于浸润状态时，液滴接触角可以用式(1)得到[35]：

$$\cos\theta_r^{\mathrm{w}} = r\cos\theta_{\mathrm{e}} \tag{1}$$

式中：r 表示微米结构的粗糙度因子；θ_r^{w} 表示上一级表面上的液滴接触角；对于微纳二级结构表面，θ_{e} 表示单独纳米结构硅表面的液滴接触角，并通过测量单独纳米结构修饰的硅表面获得；对于单独微米结构硅表面，θ_{e} 表示氟化修饰后光硅表面的液滴接触角。

粗糙度因子可以由式(2)获得：

$$r = 1 + \frac{4H\left(1+\cos\theta_{\mathrm{s}}\right)}{a\sin\theta_{\mathrm{s}}\left(1+\dfrac{b}{a}\right)^2}\left(1+\frac{H}{a\tan\theta_{\mathrm{s}}}\right) \tag{2}$$

式中：H 表示正四棱台高度；θ_{s} 表示正四棱台结构侧面和顶面之间的夹角（θ_{s}=125.26°）；a 表示正四棱台结构底边长度；b 表示相连两个正四棱台结构底边间距。

3　表征实验

3.1　超疏水表面液滴接触角的测量

为了探究表面微米结构和纳米结构对样品表面接触角的影响，选取微纳复合结构硅表面（微米结构中心距为 22、24、26、28、30 μm）、单独纳米结构硅表面、光硅表面和光二氧化硅表面等 4 种样品表面，采用 Dataphysics OCA35 接触角测量仪分别测量了 4 μL 水滴在这些样品表面的接触角，每个样品表面测量 5 组数据，求平均值。

3.2　小液滴自迁移频率的测量

为了研究微纳复合结构硅表面冷凝液滴的自迁移现象，并得出微米结构间距对复合结构硅表面上冷凝液滴自迁移频率的影响规律，使用微纳复合结构硅表面（微米结构中心距为 22、24、26、28、30 μm），在相对湿度为 80%±3%，环境温度为(25±1) ℃，冷凝表面温度为 0~1 ℃的条件下，用显微镜（放大 1000 倍）观测表面上小液滴的自迁移现象，并用 CCD 相机记录下相应的画面。根据 CCD 相机拍摄的视频（分辨率为 1600×1200 像素，25 帧/s），计算出冷凝小液滴在不同表面上的自迁移频率。微米四棱台底部较高的 SiO_2 颗粒密度有利于冷凝液滴的自迁移，这是由于微米四棱台底部具有较高的粗糙度，冷凝液滴在底部具有较大的接触角和较小的接触角滞后，更容易上升到顶部，与其他液滴合并，发生弹跳现象。

为了研究相对湿度对微纳复合结构硅表面上冷凝液滴自迁移频率的影响，将微米结构中心距为 22 μm 的微纳复合结构硅表面分别置于相对湿度为 40%±3%、60%±3%和 80%±3%的环境中，用显微镜（放大 1000 倍）观察表面上冷凝小液滴自迁移现象，并用 CCD 相机记录。实验过程中，表面温度保持为 0~1 ℃，环境温度均为(25±1) ℃。分析所拍摄的视频（分辨率为 1600×1200 像素，25 帧/s），得到冷凝液滴在不同相对湿度条件下的自迁移频率。

3.3　表面集水质量的测量

为了比较各样品表面的冷凝集水效率，使用微纳复合结构硅表面（微米结构中心距为 22、24、26、28、30 μm）、单独微米结构硅表面（微米结构中心距为 22、24、26、28、30 μm）、单独纳米结构硅表面、光硅表面和光二氧化硅表面，在相对湿度为 80%±3%，温度为(25±1) ℃的条件下，分别进行 90 min 的冷凝集水实验。实验过程中，控制冷凝表面温度为 0~1 ℃，冷凝表面与水平方向的夹角为 30°，每隔 15 min 测量一次收集冷凝水的质量。为了研究相对湿度对冷凝集水量的影响，将微米结构中心距为 22 μm 的微纳复合结构硅表面分别置于相对湿度为 40%±3%、60%±3%和 80%±3%，温度均为(25±1) ℃的环境中，分别进行 90 min 的冷凝集水实验。实验过程中，保持冷凝表面和水平方向的夹角为 30°，温度为 0~1 ℃，每隔 15 min 测量一次收集冷凝水的质量。

4　结果与讨论

4.1　微米结构中心距和纳米结构对接触角的影响

不同表面接触角的理论计算结果和测量结果见表 1。通过观察数据可以得出，理论计算值和实验数据误差比较小，在可以接受的范围。水滴在所制备样品表面的接触角均大于 90°，这说明本次制备得到的样品都具有良好的疏水性。当纳米结构一致时，接触角随着微米结构中心距的增加而减小。相较于仅有微米结构修饰的表面，在复合纳米涂层修饰的表面上，水滴的接触角更大。造成这一现象的原因是当纳米涂层相同时，微米结构中心距小的表面相对“粗糙”，从而使液滴的表面接触角增大；当微米结构相同时，复合纳米结构修饰的的表面相对“粗糙”，从而使液滴的表观接触角增大。

表 1　不同样品表面表观接触角对比

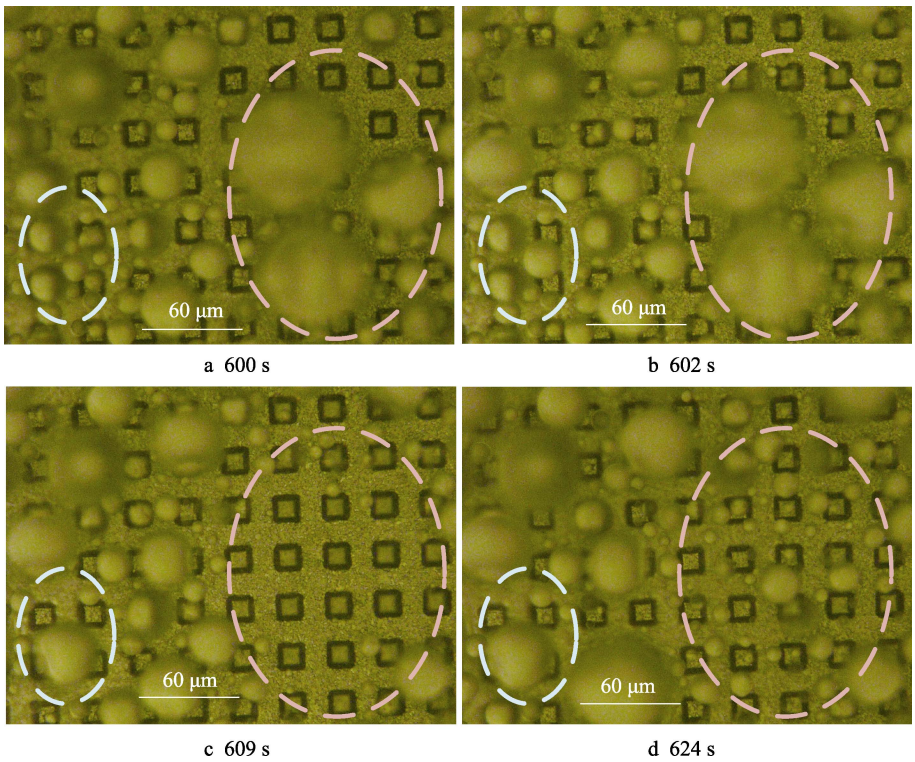
Tab.1 Apparent contact angles of different sample surfaces

Microstructure spacing/μm	Apparent contact angle on monolayer microstructure hydrophobic Si surface/(°)		Apparent contact angle on micro-nano structured hierarchical superhydrophobic Si surface/(°)		Measurements of apparent contact angle/(°)		
	Theoretical calculation	Measurements	Theoretical calculation	Measurements	Monolayer nanostructure hydrophobic Si surface	Hydrophobic Si surface	Hydrophilic SiO_2 surface
22	130.1	133.2±2.8	166.0	161.9±2.2			
24	128.4	129.4±2.6	159.6	159.1±2.1			
26	127.1	127.3±2.5	155.6	156.8±2.3	139.1±1.6	120.0±0.8	65.3±1.2
28	126.1	126.5±2.1	152.7	155.1±2.5			
30	125.3	125.1±2.2	150.7	154.7±2.9			

4.2　微米结构中心距对小液滴自迁移频率的影响

液滴在微纳复合结构硅表面的冷凝效率在微观上可以通过冷凝小液滴自迁移速率的快慢来反映。开始时，液滴在表面慢慢生长（见图 4a）；2 s 后，小液滴明显变大（见图 4b）；7 s 后，液滴自发移动，和相邻区域的其他液滴合并（见图 4c）；15 s 后，光表面上重新生长出小液滴（见图 4d）。观察图 4 可以得出，制备的超疏水表面为滴状冷凝表面。发生合并的液滴最大直径在 60 μm 左右。

不同表面小液滴自迁移频率见表 2。观察结果可以得出，当纳米结构相同时，随着微米结构中心距的增加，液滴的自迁移速度越来越慢；当微米结构相同时，小液滴在复合纳米结构修饰的表面具有较高的自迁移频率。造成以上现象的原因是，其他条件相同时，微米结构中心距小的表面和复合纳米结构修饰的表面复杂程度较高，可以提供更多的冷凝成核点。



a 600 s　　b 602 s

c 609 s　　d 624 s

图 4　微纳复合结构硅表面冷凝小液滴自迁移图（1000 倍光学显微镜图像）

Fig.4 Spontaneous migration of small condensate droplets on the micro-nano structured hierarchical silicon surface (1000-time optical microscope images)

表 2　不同微米结构中心距的微纳复合结构硅表面上冷凝液滴自迁移频率

Tab.2 Spontaneous migration frequency of small condensate droplets on micro-nano structured hierarchical silicon surfaces with different center distances between micro structures

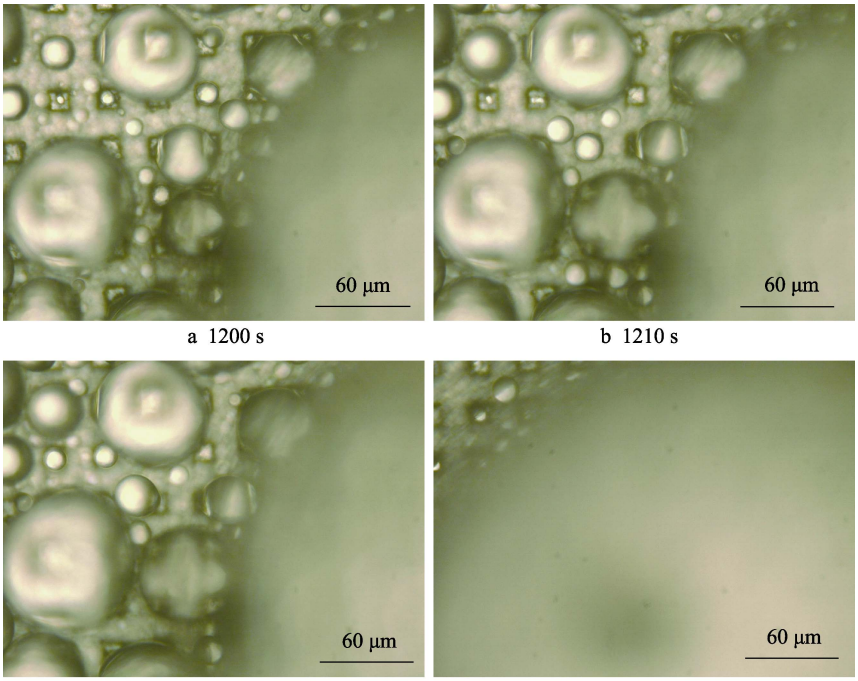
Microstructure spacing/μm	Relative humidity/%	Frequency/Hz
22	80±3	30
24	80±3	25
26	80±3	17
28	80±3	13
30	80±3	9

尽管微纳复合结构硅表面大部分区域出现小液滴自迁移现象，增强了表面的冷凝换热，但也有一些水滴仍然有可能会一直长大，形成表面百微米甚至毫米级的大水滴，从而抑制表面换热，如图 5 所示。

4.3　相对湿度对自迁移频率和冷凝集水量的影响

在不同相对湿度下，复合微纳结构表面小液滴的自迁移频率和冷凝集水量见表 3。观察结果可知，其他条件相同时，液滴自迁移频率随着相对湿度的增加而增加，同一时间段内的表面的冷凝集水量也相应地增加。造成该现象的原因是，相对湿度大时，空气中的水蒸气含量相对较多，有利于冷凝小液滴的生长。

如图 6 所示，当相对湿度大于 90%时，在微纳复合结构硅表面（微米结构中心距为 22 μm）上液滴冷凝出现淹没现象，此时为膜状冷凝状态，集水量反而下降。



a 1200 s　　b 1210 s

c 1500 s　　d 1503 s

图 5　微纳复合结构硅表面上难以移除的大液滴（1000 倍光学显微镜图像）

Fig.5 Big droplet that is hard to remove on the hierarchical silicon surface (1000-time optical microscope images)

表 3　不同相对湿度下微纳复合结构硅表面液滴自迁移频率和冷凝集水量（微米结构中心距为 22 μm）

Tab.3 Spontaneous migration rates and amount of water collected on the micro-nano structured hierarchical surface with different relative humidity (the center distance of micro structures is 22 μm)

Microstructure spacing/μm	Relative humidity/%	Frequency /Hz	The mass of water collected by the surface/g					
			0~15 min	15~30 min	30~45 min	45~60 min	60~75 min	75~90 min
22	40±3	9	6.8	13.1	19.4	25.5	31.6	36.8
22	60±3	18	10.1	19.5	28.9	38.1	47.0	54.7
22	80±3	30	13.2	25.6	38	50.1	61.9	72.0

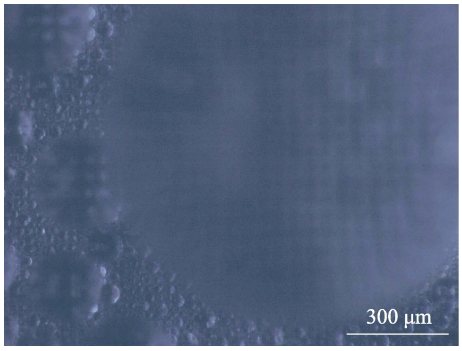


图 6　微纳复合结构硅表面液滴冷凝“淹没”现象（200 倍光学显微镜图像）

Fig.6 Flooding appearance during condensation of droplets on the micro-nano structured hierarchical surface (200-time optical microscope image)

4.4　微米结构和纳米结构对表面集水质量的影响

液滴在冷凝表面的冷凝集水效率可以通过单位时间内的集水质量来反映。将整个冷凝实验过程以 15 min 的时长划分为 6 个区间，用每个区间内的集水总质量除以集水时间即可计算出不同样品表面在每个区间内的平均集水效率。微纳复合结构硅表面在各个时间段内的冷凝量见图 7 和表 4，观察结果可知，当纳米结构相同时，随着微米结构中心距的增加，相同时间段内的冷凝集水质量越来越少。当微米结构尺

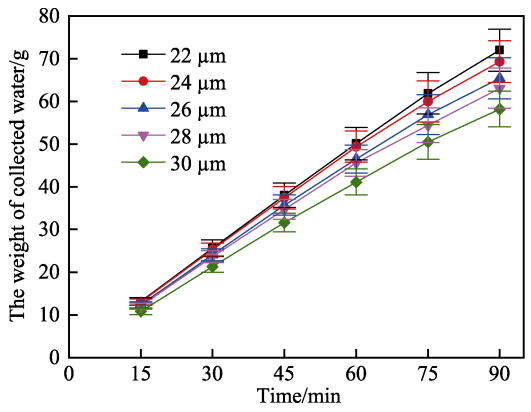


图 7　不同微纳复合结构硅表面上集水质量

Fig.7 Mass of collected water on different micro-nano structured hierarchical surfaces

表 4　不同微纳复合结构硅表面在不同时段的平均集水效率

Tab.4 Average water collection efficiency of different micro-nano structured hierarchical surfaces within different periods

Microstructure spacing/μm	Average water collection efficiency/(g·min^{-1})					
	0~15 min	15~30 min	30~45 min	45~60 min	60~75 min	75~90 min
22	0.880	0.827	0.827	0.807	0.787	0.673
24	0.867	0.820	0.807	0.800	0.707	0.620
26	0.827	0.780	0.773	0.720	0.693	0.567
28	0.807	0.767	0.740	0.727	0.587	0.580
30	0.720	0.700	0.687	0.633	0.627	0.513

寸进一步减小，液滴的接触角滞后同样会增加，这会导致水滴自移除效率的降低。考虑到湿法腐蚀的特点和条形补偿掩膜版图的尺寸，微米结构的中心距必须大于 22 μm，故上述现象未在实验中发生。

Konrad Rykaczewski[36]设计了一种类似的微纳复合结构硅表面来提高集水效率，采用了正八棱台作为微米结构。据他报道，小液滴发生合并迁移的半径在 30~100 μm，而在本文所制备的表面，发生合并的迁移液滴最大直径在 60 μm 左右。因此可以推断他设计的微纳复合结构硅表面与本文中的微纳复合结构硅表面集水效果差不多。

微米结构间距为 22 μm 的微纳复合结构硅表面与单独纳米结构硅表面，间距为 22 μm 的单独微米结构硅表面、疏水光硅表面和亲水光二氧化硅表面，在各个时间段内的集水质量比照值如图 8 所示。结果表明，疏水性越好的表面，相同时间内的冷凝集水量越大。在 90 min 内，微米结构间距为 22 μm 的微纳复合结构硅表面的集水量是间距为 22 μm 的单独微米结构硅表面的 1.38 倍，是亲水二氧化硅光片表面的 4 倍。

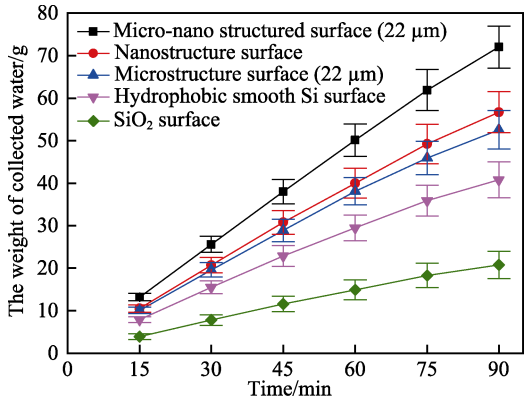


图 8　不同样品表面的集水质量

Fig.8 Mass of water collected on different sample surfaces

5　结论

本文以荷叶为仿生对象，利用化学刻蚀的方法在硅基上构筑微米结构，结合溶胶-凝胶法在微米结构的基础上构筑纳米结构，形成了微纳米二级结构。通过接触角的表征，发现微纳复合结构修饰的表面比单独微米结构修饰和单独纳米结构修饰的表面具有更好的超疏水性。在微米结构间距范围为 22~30 μm 时，微纳复合结构硅表面的液滴接触角随着微米结构间距的减小而增加。通过观察冷凝时小液滴在微纳复合结构硅表面上的生长、合并和弹跳现象，发现冷凝液滴在微纳复合结构硅表面上发生自迁移现象，微纳复合结构修饰后的表面冷凝效率得到显著提高。随着微米结构中心距的减小，冷凝小液滴的自迁移频率越来越快，滴状冷凝周期越来越短。同时也观测到，尽管表面大部分区域出现小液滴自迁移现象，但也有一些水滴仍然有可能会一直长大，形成表面百微米甚至毫米级的大水滴，从而抑制表面换热。当其他条件相同时，随着相对湿度的增加，液滴自迁移频率越来越快。同时也观测到，当相对湿度大于 90%时，表面出现淹没现象，表面由滴状冷凝转化为膜状冷凝，反而抑制了表面换热。通过比较不同样品表面的冷凝集水质量，在微纳复合结构硅表面，随着微米结构中心距的减小，同一时间段内的冷凝集水质量越来越大，平均集水效率越来越高。微纳复合结构硅表面的平均集水效率大于单独纳米结构硅表面、单独微米结构硅表面、疏水光硅表面和亲水光二氧化硅表面。微纳二级结构超疏水硅表面（微米结构间距 22 μm）的集水效率是单独微米结构硅表面的 1.38 倍，是光二氧化硅亲水表面的 3.6 倍。本文的研究结果可以应用于构建冷凝自集水表面，也可以应用于构建相变强化传热表面。

参考文献：

[1] ROSE J W. Condensation heat transfer fundamentals[J]. Chemical engineering research & design, 1998, 76(2): 143-152.

[2] MILJKOVIC N, ENRIGHT R, WANG E N. Modeling and optimization of superhydrophobic condensation[J]. Journal of heat transfer, 2012, 135(11): 111004.

[3] TIAN Jian, ZHU Jie, GUO Hao-yuan, et al. Efficient self-propelling of small-scale condensed microdrops by closely packed ZnO nanoneedles[J]. Journal of physical chemistry letters, 2014, 5(12): 2084.

[4] LU Ming-Chang, LIN Chien-Chang, LO Ching-Wen, et al. Superhydrophobic Si nanowires for enhanced condensation heat transfer[J]. International journal of heat & mass transfer, 2017, 111: 614-623.

[5] ANAND S, PAXSON A T, DHIMAN R, et al. Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces[J]. ACS nano, 2012, 6(11): 10122-10129.
[6] ZHAO Ye, LUO Yu-ting ZHU Jie. Copper-based ultrathin nickel nanocone films with high-efficiency dropwise condensation heat transfer performance[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(22): 11719.
[7] WANG Lei, SHI Wei-wei, HOU Yong-ping, et al. Droplet transport on a nano- and microstructured surface with a wettability gradient in low-temperature or high-humidity environments[J]. Advanced materials interfaces, 2015, 2(9): 150040.
[8] ZHAO Yan, WANG Hong-xia, ZHOU Hua, et al. Directional fluid transport in thin porous materials and its functional applications[J]. Small, 2016, 13(4): 1-22.
[9] CHEN X, WEIBEL J A, GARIMELLA S V. Superhydrophobic surfaces: Exploiting microscale roughness on hierarchical superhydrophobic copper surfaces for enhanced dropwise condensation[J]. Advanced materials interfaces, 2015, 2(3): 1400480.
[10] SONG Yong-ji, XU Dun-qi, LIN Ji-fang, et al. A study on the mechanism of dropwise condensation[J]. International journal of heat & mass transfer, 1991, 34(11): 2827-2831.
[11] BAI Hao, JU Jie, SUN Rui-ze, et al. Bioinspired materials: Controlled fabrication and water collection ability of bioinspired artificial spider silks[J]. Advanced materials, 2011, 23(32): 3607.
[12] MONDAL B, EAIN M M G, XU Q F, et al. Design and fabrication of a hybrid superhydrophobic-hydrophilic surface that exhibits stable dropwise condensation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(42): 23575.
[13] HOU You-min, YU Miao, CHEN Xue-mei, et al. Recurrent filmwise and dropwise condensation on a beetle mimetic surface[J]. ACS nano, 2015, 9(1): 71.
[14] 吕健勇, 贺志远, 王健君. 防冰高分子材料[J]. 高分子学报, 2017(12): 1870-1882.
LYU Jian-yong, HE Zhi-yuan, WANG Jian-jun. Recent research on polymeric anti-icing materials[J]. Acta polymerica sinica, 2017(12): 1870-1882.
[15] 张博. 液滴润湿行为与表面微纳结构关系的模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
ZHANG Bo, Theoretical study on the relationship between wetting behaviors of microdroplets and substrate microstructures[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
[16] DANIEL S, CHAUDHURY M K, CHEN J C. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface[J]. Science, 2001, 291(5504): 633-636.
[17] CHEN J C. Surface contact—its significance for multiphase heat transfer: Diverse examples[J]. Journal of heat transfer, 2003, 125(4): 549-566.
[18] 李翔, 齐宝金, 魏进家. 差异化疏水铜表面的冷凝传热实验研究[J]. 工程热物理学报, 2018(2): 428-433.
LI Xiang, QI Bao-jin, WEI Jin-jia, Experimental study of condensation heat transfer on the differentiated hydrophobic copper surfaces[J]. Journal of engineering thermophysics, 2018(2): 428-433.
[19] 彭本利, 兰忠, 徐威, 等. 超疏水-疏水组合表面蒸汽冷凝的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2014, 35(10): 2036-2040.
PENG Ben-li, LAN Zhong, XU Wei, et al, Experimental investigation of dropwise condensation of steam on superhydrophobic-hydrophobic hybrid surface[J]. Journal of engineering thermophysics, 2014, 35(10): 2036-2040.
[20] 江雷. 仿生智能纳米材料[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
JIANG Lei. Bionic intelligent nano materials[M]. Beijing: Science Press, 2015.
[21] CHEN Xue-mei, WU Jun, MA Rui-yuan, et al. Nanograssed micropyramidal architectures for continuous dropwise condensation[J]. Advanced functional materials, 2011, 21: 4617-4623.
[22] RYKACZEWSKI K, OSBORN W A, CHINN J, et al. How nanorough is rough enough to make a surface superhvdrophobic during water condensation?[J]. Soft matter, 2012, 8(33): 8786-8794.
[23] RYKACZEWSKI K. Microdroplet growth mechanism during water condensation on superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2012, 28(20): 7720-7729.
[24] RYKACZEWSKI K, SCOTT J H J. Methodology for imaging nano-to-microscale water condensation dynamics on complex nanostructures[J]. ACS nano, 2011, 5(7): 5962-5968.
[25] LIU Tian-qing, SUN Wei, SUN Xiang-yu, et al. Thermodynamic analysis of the effect of the hierarchical architecture of a superhydrophobic surface on a condensed drop state[J]. Langmuir, 2010, 26: 14835-14841.
[26] 刘天庆, 孙玮, 李香琴, 等. 纳米结构表面上冷凝液滴的生长模式及部分润湿液滴的形成机制[J]. 物理化学学报, 2013, 29(8): 1762-1770.
LIU Tian-qing, SUN Wei, LI Xiang-qin, et al. Growth modes of condensates on nanotextured surfaces and mechanism of partially wetted droplet formation[J]. Acta physico-chimica sinica, 2013, 29(8): 1762-1770.
[27] BOREYKO J B, CHEN C H. Self-propelled jumping drops on superhydrophobic surfaces[J]. Physics of fluids, 2010, 22(9): 173108.
[28] BOREYKO J B, CHEN C H. Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces[J]. Physical review letters, 2009, 103(18): 184501.
[29] LIU Jie, GUO Hao-yuan, ZHANG Bo, et al. Guided self-propelled leaping of droplets on a micro-anisotropic superhydrophobic surface[J]. Angewandte chemie, 2016, 128(13): 4337-4341.
[30] 王四芳, 兰忠, 彭本利, 等. 超疏水表面液滴合并诱导弹跳现象分析[J]. 化工学报, 2012, 63(1): 17-22.
WANG Si-fang, LAN Zhong, PENG Ben-li, et al, Characteristics of droplet coalescence and self-propelling on superhydrophobic surface[J]. CIESC Journal, 2012, 63(s1): 17-22.
[31] WEN Rong-fu, XU Shan-shan, MA Xue-hu, et al. Three-dimensional superhydrophobic nanowire networks for enhancing condensation heat transfer[J]. Joule, 2017, 2(2): 269-279.
[32] MILJKOVIC N, ENRIGHT R, WANG E N. Effect of droplet morphology on growth dynamics and heat transfer during condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces[J]. ACS nano, 2012, 6(2): 1776-1785.
[33] HE Min, ZHANG Qiao-lan, ZENG Xi-ping, et al. Hierarchical porous surface for efficiently controlling microdroplets' self-removal[J]. Advanced materials, 2013, 25 (16): 2291-2295.
[34] HE Min, ZHOU Xin, ZENG Xi-ping, et al. Hierarchically structured porous aluminum surfaces for high-efficient removal of condensed water[J]. Soft matter, 2012, 8(25): 6680.
[35] PATANKAR N A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces[J]. Langmuir, 2004, 20(17): 7097-7102.
[36] RYKACZEWSKI K, PAXSON A T, ANAND S, et al. Multimode multidrop serial coalescence effects during condensation on hierarchical superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2012, 29(3): 881-891.