

封面：

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

仿生超疏水材料抗冻机制的研究

张志森

工作完成日期 2016年10月28日

报告提交日期 2017年5月23日

厦门大学

2017年5月

题名页

仿生超疏水材料抗冻机制的研究

Anti-freezing Mechanism of Superhydrophobic Substrate

博 士 后 姓 名：张志森

流动站（一级学科）名称：物理学

专 业（二级学科）名称：软物质与功能材料

研究工作起始时间 2014 年 11 月

研究工作期满时间 2017 年 5 月

厦 门 大 学

2017 年 5 月

厦门大学博士后研究工作报告 著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

说 明

博士后研究工作报告的排版以全国博士后管理委员会办公室制定的统一格式为准（参见以上排版范例），研究报告封面统一以彩色羊皮卡纸制作，颜色不限，内页用纸为普通 A4 打印纸，单面或双面打印不限，正文字体为宋体小四。

为更好地保护博士后研究报告的著作权，请各位博士后在博士后研究工作报告中文摘要前加做《厦门大学博士后研究报告著作权使用声明》（具体格式见附件 2），并在该声明中明确保密年限。

出站时，提交 1 份研究报告至厦门大学图书馆，2 份给厦门大学人事处博士后管理办公室（学校定期提交给国家图书馆）。

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

广泛存在于自然界的结冰现象对人类社会有着很大的影响,非预期的结冰往往会给日常生活带来不便和经济损失,甚至人员伤亡。基于生物仿生的超疏水界面材料不仅具有很好的抗冻效果,还克服了传统抗冻方法能耗高,不环保和不便快捷等缺陷,为界面抗冻的研究提供了新的途径,成为最近几年界面抗冻的研究热点,一系列具有卓越抗冻性能的超疏水界面材料被发现,促进了相关研究的进行,加深了人们对超疏水界面材料抗冻的认识。然而,由于目前的研究工作采用的实验条件不同,对超疏水界面材料抗冻性能的实验条件没有进行严格控制,同时对超疏水材料的抗冻性能多为定性描述,没有定量的描述超疏水材料的抗冻性能,这使得不同研究工作的结果不能相互比较印证,无法进行更深入的研究。

我们通过对超疏水材料抗冻性能表征方法的改进和完善,排除干扰因素,定量获得其抗冻性能的可靠数据,结合结晶成核相关理论与分子动力学模拟,深入探讨了影响超疏水界面材料抗冻性能的因素,揭示了超疏水基底的抗冻机理及其隐含的晶体成核生长机理,为设计具有高效抗冻性能的超疏水界面材料提供理论依据。

首先,我们通过结晶成核的理论分析及分子动力学模拟,深入研究了超疏水基底表面水结冰的行为,揭示了超疏水基底界面抗冻的理论机制,阐明了超疏水基底抗冻性能的关键因素在于降低固-液界面处异相成核对水结冰成核的促进作用。

1. 分子动力学模拟中,超疏水基底表面水滴的结冰行为完全遵循异相成核的相关理论,超疏水基底的抗冻机制与异相成核原理有着密切的联系。若要获得较好的抗冻效果,超疏水基底的结构尺寸越小越好,同时也要降低水滴与超疏水基底的接触面积。
2. 根据结晶成核的理论分析及分子动力学模拟结果而合成的超疏水材料,具有优异的界面抗冻性能,进一步证实了异相成核在超疏水材料抗冻机制中的重要作用。针对性的实验工作也与理论分析与分子动力学模拟的结果高度吻合,所获得的超疏水材料抗冻性能达到了接近于目前研究水平的极限,

其有效结冰温度到达了 -37.3°C 。

接下来，我们通过分子动力学模拟构建了具有不同特性的超疏水基底，深入研究了超疏水基底与水滴界面处的原子晶格排布，以及弯曲表面对超疏水基底表面水滴结冰行为的影响，阐明了超疏水基底抗冻的重要特征。同时从结晶成核的相关理论出发，详细论证了超疏水基底抗冻机制中所隐含的结晶成核原理，为设计具有高效抗冻特性的超疏水基底提供了理论指导依据。

1. 在平整的圆柱阵列构成的超疏水基底中，平面内原子的晶格排布对其表面水滴结冰成核的影响并不显著，圆柱尺寸是影响具有平整表面的超疏水基底抗冻性能的重要因素。
2. 在一定尺寸范围内，相对于平整表面，弯曲的表面构成的超疏水基底具有更强的界面抗冻性能。

关键词： 异相成核，界面抗冻，晶体生长，超疏水材料，分子动力学模拟

Abstract

Icing and frosting cause inconvenience for the daily life of human beings. Although research on anti-icing has been carried out for decades, environmentally harmless, economical, and efficient strategies for anti-icing remain to be developed. The new anti-freezing strategy by superhydrophobic substrate (SHS) becomes a potential candidate for its unique properties, which could increase the ice nucleation induction time, and reduce the residence time of water on the surface. Recent researches have provided new insights into the icing phenomenon and shed light on some promising bio-inspired anti-icing strategies by SHS. However, there are several issues to be solved: i) anti-freezing performance only used the ice nucleation induction time under a single super-cooling; ii) experimental condition varies in different studies, making them difficult to confirm with each other; iii) there are barely quantitative results involved in these studies, thus, it's hard to reveal the anti-freezing mechanism of SHS.

In this study, we adopted the "double-oil" technique and nucleation theories, which was used to quantitatively investigate the anti-freezing performance of anti-freezing protein, to quantitatively study the anti-freezing performance and the anti-freezing mechanism of SHS. This research is expected to provide theoretical basis for the design of high performance anti-freezing materials.

Firstly, based on nucleation theory and molecular dynamic simulation, the ice nucleation on superhydrophobic substrates was studied, and the anti-freezing mechanism of superhydrophobic substrates was revealed. It suggests that heterogeneous nucleation plays a key role in the study of ice nucleation on superhydrophobic substrates. According to the results of molecular dynamic simulation, a superhydrophobic substrates with very sharp nanopins was fabricated, which exhibit excellent interfacial anti-freezing performance: the effective nucleation temperature of water droplet on the substrate $\sim -37.3^{\circ}\text{C}$.

Then, molecular dynamic simulation was carried out to investigate the effect of interfacial crystal lattice of flatten superhydrophobic substrate on the anti-freezing performance of the substrates. And water droplet nucleation on superhydrophobic constructed by capped carbon nanotube was also carried out to study the effect of

surface curvature on the interfacial anti-freezing performance. It's found that the plane crystal lattice has little effect on the fast freezing temperature of water droplet on superhydrophobic substrates. While the surface curvature of superhydrophobic substrates could severely affect the ice nucleation dynamics on superhydrophobic substrates.

Keywords: Heterogeneous nucleation; Interfacial anti-freezing; Crystal growth; Superhydrophobic substrate; Molecular dynamic simulation

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 研究背景与文献综述.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 国内外研究现状.....	2
1.3 存在的问题与研究设想.....	4
参考文献:	5
第二章 晶体结晶成核理论及计算机模拟方法简介.....	6
2.1 引言.....	6
2.2 超疏水理论模型.....	6
2.2.1 杨氏方程 (Young's equation)	6
2.2.2 Wenzel 模型.....	7
2.2.3 Cassie-Baxter 模型.....	7
2.3 晶体结晶成核理论简介.....	8
2.3.1 经典成核理论.....	9
2.4 分子动力学模拟方法.....	11
2.4.1 分子动力学模拟的基本原理.....	12
2.4.2 周期性边界条件.....	14
2.4.3 统计系综.....	15
2.4.4 势函数.....	17
2.4.5 水分子的 mW 模型势函数.....	18
参考文献.....	19
第三章 超疏水材料抗冻的晶体异相成核机制.....	21
3.1 引言.....	21

3.2 实验方法与模拟细节	22
3.2.1 计算机模拟细节	22
3.2.2 实验方法	22
3.3 结果与讨论	24
3.4 本章小结	29
参考文献 :	29
第四章 超疏水基底晶格对其抗冻性能的影响	30
4.1 引言	30
4.2 模拟细节	31
4.3 结果与讨论	32
4.4 本章小结	36
参考文献	36
第五章 总结与展望	37
5.1 总结	37
5.2 展望	38
博士生期间发表的学术论文、专著	39
博士后期间发表的学术论文、专著	40
个人简历	41
联系地址	41

第一章 研究背景与文献综述

1.1 引言

结冰是一种普遍存在的自然现象，对人类社会有着重大影响，非预期的结冰现象会对我们的日常生活造成很多的经济损失，严重的甚至会造成人员伤亡。道路的结冰会降低交通工具与地面的摩擦系数，极大地提高交通事故发生的概率；机翼表面的结冰会改变机翼形状，干扰其周围空气的运动，给飞机的安全飞行带来隐患；建筑物表面的微小缝隙会由于其中水结冰的体积膨胀而加速变大，此现象被称为冻融风化，会对建筑物的使用寿命造成很大的影响；电线表面结冰后收缩，在风吹引起的震荡和冰的重量的影响下，电线会由于不胜重荷而断裂，从而造成输电、通讯中断，严重影响人们的日常生活。国家发改委在第十一届全国人大常委会第二次会议报告称，2011年1月中旬到2月上旬的冰冻灾害给电力、交通运输设施带来极大破坏，因灾直接经济损失就高达1516.5亿元。由此可见结冰现象对人类社会的影响之大。目前使用的较为成熟的抗冻方法主要有电热抗冻，化学抗冻，机械抗冻等方法^[1-4]。虽然这些方法已被广泛应用，但是它们都有各自的不足和缺陷。电热抗冻是使用电流加热的方法，因而会消耗大量的电能；化学抗冻是使用有机的结冰抑制剂达到抗冻的目的，广泛使用会对环境造成影响；机械除冰的方法则在很大程度上依赖于人力，除冰的效率无法保障，同时也会对除冰人员的人身安全造成威胁。

最近，基于生物仿生的超疏水材料成为界面抗冻研究的新热点。超疏水现象起源于自然界的荷叶效应：水珠落在荷叶上会保持球状者是近似球状，同时可以很容易的在荷叶表面滚动而不润湿荷叶表面，同时还会带走荷叶上面的灰尘颗粒，也即荷叶具有很好的自清洁能力。通过对荷叶表面的深入研究发现，其表面广泛分布着微米级的乳凸，微米级的乳凸的表面又覆盖着纳米尺寸的纤维结构，超疏水的特性正是由这些特殊的微/纳结构所造成的。基于这些特殊的微/纳结构，超疏水材料具有优越的自清洁能力，江雷院士团队在此领域获得了令人瞩目的成就。目前在界面抗冻领域，由于超疏水材料表面水滴的滚动角很小，表面不宜沉

积水，以及能够延长表面水滴结冰时间的特性，被认为是一种前景很好的界面抗冻材料，受到了相关研究领域的广泛关注⁵⁻¹¹。

1.2 国内外研究现状

超疏水材料是指水在上面的静态接触角超过 150°的材料，滚动角一般低于 10°。其超疏水性质主要由其表面的化学成分以及微/纳复合结构所决定。研究发现，超疏水界面材料可以增长其表面水滴结冰的诱导时间¹²⁻²¹，相对于亲水的表面，超疏水界面材料的表面具有明显的抗冻效果，其表面结构和化学成分对其抗冻性能有较大影响。其中，一系列具有卓越抗冻性能的超疏水界面材料的发现，进一步推动了相关的研究工作，加深了人们对超疏水界面材料抗冻的理解。重庆大学廖瑞金团队通过化学腐蚀及射频磁控溅射等方法在玻璃和铝片表面引入超疏水的微/纳结构，并将其放入人工的雨淞环境中发现，玻璃和铝片表面的超疏水微/纳结构可以使玻璃和铝片表面经过 1 个小时甚至更长时间都不结冰²²⁻²³。南京理工大学熊党生课题组的工作也证明了超疏水材料具有很好的抗冻性能²⁴。

除了上述对超疏水材料抗冻性能的定性描述，研究人员对超疏水材料抗冻的机理也进行了深入的研究探索。江雷院士团队的郑咏梅研究小组发现相对于具有单独的纳米结构或者微米结构的表面，具有微米/纳米复合结构的超疏水界面材料的抗冻性能更加突出，水滴在其表面结晶的诱导时间可长达 3 个小时，同时还发现超疏水表面微米结构的周期长度对其抗冻性能也有重要的影响¹⁷⁻¹⁸。与此吻合的是，清华大学陈民课题组在使用分子动力学模拟研究水分子在纳米结构的表面成核结晶的时候发现，具有特殊周期长度的纳米结构可以大大提升基底的抗冻性²⁵。中科院宋延林团队的王健君研究小组对低温下水滴在超疏水材料表面的状态进行了研究^{19,26}，相关结果证明低温下超疏水表面的润湿性能与其抗冻性能有着密切的关联，对水结冰的诱导时间进行了定量分析发现结果与经典成核理论非常吻合；同时超疏水材料与水滴的热传导也对其抗冻表现有着重要的影响。浙江大学张庆华课题组发现基底的化学成分对其抗冻性能有很大的影响^{20,27}：使用氟化物涂层能将二氧化硅表面水滴结冰的诱导时间从约 6 分钟延长到约 2.8 个小时。南京大学的王庆军课题组发现超疏水材料表面的粗糙度对其抗冻性能有着重要的影响²⁸，其他相关的研究工作也有类似的发现²⁹。

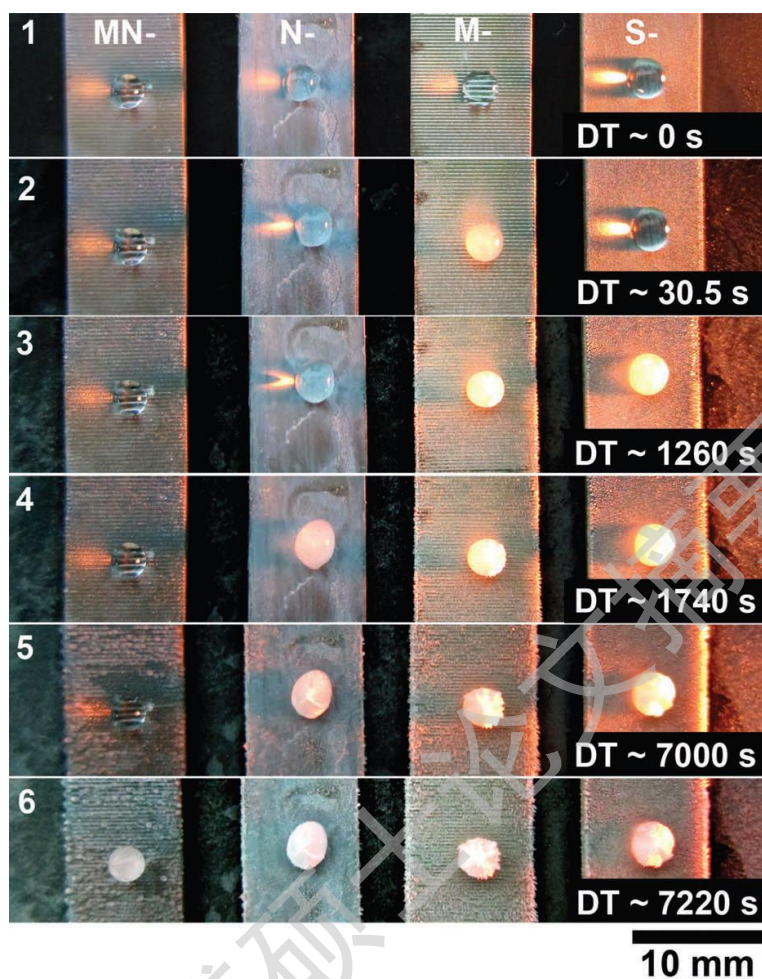


图 1. 基底表面微观结构对其抗冻性能的影响

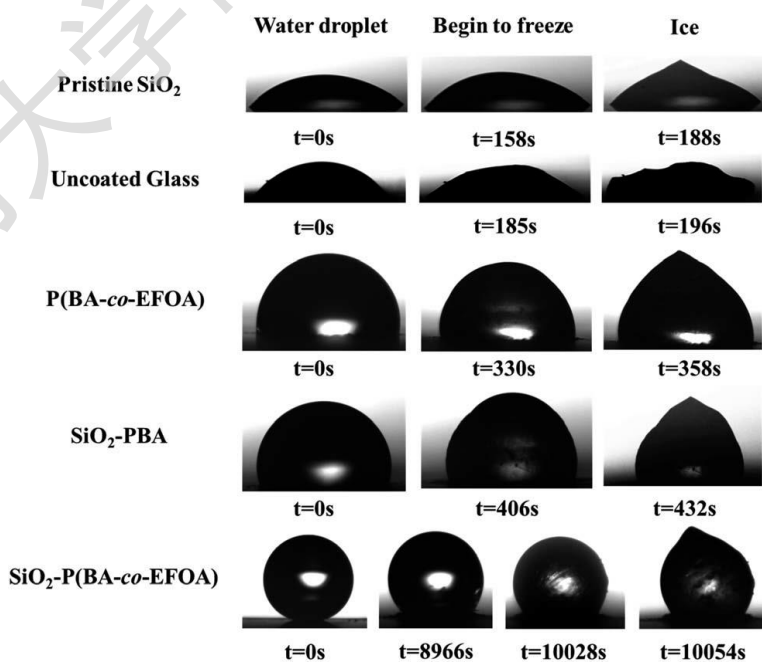


图 2. 基底表面化学成分对其抗冻性能的影响

1.3 存在的问题与研究设想

虽然超疏水材料的抗冻性能已经被证实，一些具有良好抗冻性能的超疏水材料已被报道，人们对其抗冻机理也有了一定的认识，但是超疏水材料抗冻的研究还有以下几个方面可以进行完善：

- a) 超疏水材料抗冻性能表征条件不同，不同报道之间的数据不能够横向比较。过冷度、空气的湿度及空气中的灰尘颗粒等对超疏水材料抗冻性能的表征实验都会有影响，应当进行严格控制。不同条件下的数据，如不同过冷度下得到的水滴结冰延迟时间，就无法进行对比，为不同研究工作之间相互促进造成了阻力。
- b) 超疏水材料抗冻性能的表征数据比较单一，多为定性数据，需要更深入的定量的研究。单一过冷度下的水滴结冰延迟时间只能定性的描述超疏水材料抗冻的性能，但无法从能量学上对其进行定量描述。
- c) 虽然研究人员对超疏水材料的抗冻机制进行了一定的探索，但是超疏水材料微/纳结构与其抗冻性能的关系的具体细节还是不清楚，仍需开展进一步的深入研究。

综上所述，如何统一的从能量学上定量的描述超疏水材料的抗冻性能，使不同研究人员的抗冻数据可以直接相互比较认证，揭示超疏水材料微/纳结构抗冻的理论机制，进而设计具有优异抗冻性能的超疏水结构，有待人们进一步研究。

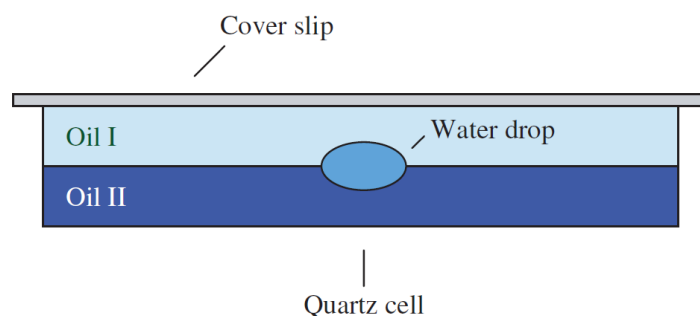


图 1.1 “双油层技术”（Double-oil Technique）装置示意图。

参考文献:

- (1) Laforte, J.; Allaire, M.; Laflamme, J. *Atmospheric Res.* **1998**, *46* (1), 143-158.
- (2) Farzaneh, M.; Volat, C.; Leblond, A., *Anti-icing and de-icing techniques for overhead lines*. Springer: 2008.
- (3) Ayres, J.; Simendinger, W.; Balik, C. *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, *4* (4), 463-471.
- (4) Ayres, J.; Simendinger, W.; Balik, C. *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, *4* (4), 473-481.
- (5) Wang, Y.; Xue, J.; Wang, Q.; Chen, Q.; Ding, J. *ACS appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (8), 3370-3381.
- (6) Kim, P.; Wong, T. S.; Alvarenga, J.; Kreder, M. J.; Adorno-Martinez, W. E.; Aizenberg, J. *ACS nano* **2012**, *6* (8), 6569-6577.
- (7) Nosonovsky, M.; Hejazi, V. *ACS nano* **2012**, *6* (10), 8488-8491.
- (8) Cao, L.; Jones, A. K.; Sikka, V. K.; Wu, J.; Gao, D. *Langmuir* **2009**, *25* (21), 12444-12448.
- (9) Rykaczewski, K.; Anand, S.; Subramanyam, S. B.; Varanasi, K. K. *Langmuir* **2013**, *29* (17), 5230-5238.
- (10) He, M.; Wang, J.; Li, H.; Jin, X.; Wang, J.; Liu, B.; Song, Y. *Soft Matter* **2010**, *6* (11), 2396-2399.
- (11) He, M.; Wang, J. J.; Li, H. L.; Song, Y. L. *Soft Matter* **2011**, *7* (8), 3993-4000.
- (12) Cao, L. L.; Jones, A. K.; Sikka, V. K.; Wu, J. Z.; Gao, D. *Langmuir* **2009**, *25* (21), 12444-12448.
- (13) Yin, L.; Xia, Q.; Xue, J.; Yang, S.; Wang, Q.; Chen, Q. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (22), 6764-6769.
- (14) Boreyko, J. B.; Collier, C. P. *ACS nano* **2013**, *7* (2), 1618-1627.
- (15) Hejazi, V.; Sobolev, K.; Nosonovsky, M. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (16) Wang, H.; He, G. G.; Tian, Q. Q. *Appl. Surface Sci.* **2012**, *258* (18), 7219-7224.
- (17) Guo, P.; Zheng, Y. M.; Wen, M. X.; Song, C.; Lin, Y. C.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (19), 2642-2648.
- (18) Guo, P.; Wen, M. X.; Wang, L.; Zheng, Y. M. *Nanoscale* **2014**, *6* (8), 3917-3920.
- (19) He, M.; Wang, J. J.; Li, H. L.; Song, Y. L., *Soft Matter* **2011**, *7* (8), 3993-4000.
- (20) Zhan, X. L.; Yan, Y. D.; Zhang, Q. H.; Chen, F. Q. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (24), 9390-9399.
- (21) Boinovich, L.; Emelyanenko, A. M.; Korolev, V. V.; Pashinin, A. S. *Langmuir* **2014**, *30* (6), 1659-1668.
- (22) R. Liao, Z. Zuo, C. Guo, Y. Yuan, and A. Zhuang, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *317*, 701.
- (23) R. Liao, Z. Zuo, C. Guo, A. Zhuang, X. Zhao, and Y. Yuan, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 539.
- (24) N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Shi, and K. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6260.
- (25) X. X. Zhang, M. Chen, and M. Fu, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 124709.
- (26) M. He, H. Li, J. Wang, and Y. Song, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 093118.
- (27) X. Zhan, Y. Yan, Q. Zhang, and F. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9390.
- (28) L. Yin, Q. Xia, J. Xue, S. Yang, Q. Wang, and Q. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 6764.
- (29) S. Jung, M. Dorrestijn, D. Raps, A. Das, C. M. Megaridis, and D. Poulidakos, *Langmuir* **2011**, *27*, 3059.

第二章 晶体结晶成核理论及计算机模拟方法简介

2.1 引言

超疏水的研究源于人们对自然界一些特殊浸润现象的探索,其中最典型的一个例子是荷叶效应:水滴在荷叶表面可以轻易的滚动,不会打湿荷叶表面,同时水滴滚动过程中还可以带走荷叶表面的灰尘(也即荷叶的自清洁功能)。除了荷叶之外,水稻叶,西瓜叶,蝴蝶翅膀,鸟类羽毛等生物体也被发现具有超疏水的性能。进一步的研究发现,荷叶等具有超疏水功能的生物体表面都有一些具有规律排列的微米尺度的结构,同时微米结构的表面往往还分布着纳米尺度的结构,呈现出一种多级分层的较为粗糙的表面。由于表面张力的存在,以及空气被包埋在这些微纳复合结构中,水滴在这种表面停留时很难浸润到微纳结构的孔隙中,就使得水滴与表面的实际接触面积很小,可以在上面比较容易的滚动。另外也有一些具有较为稀疏微结构的表面,虽然水滴也呈现出很大的接触角,但是由于其表面的微结构较为稀疏,水滴较为容易浸润到其微结构的内部,致使水滴与该表面的实际接触面积大大的增加,即使将其倒转,水滴也不会掉落,玫瑰花瓣的表面是一个较为典型的例子。

上述两种超疏水的现象对应于水滴在粗糙表面不同的微结构浸润状态,下面将对其对应的理论模型进行简单介绍。同时,本项目所涉及的晶体成核生长,以及分子动力学模拟的相关原理也会在本章节进行介绍。

2.2 超疏水理论模型

2.2.1 杨氏方程 (Young's equation)

在绝对平整光滑的表面上,液滴在表面稳定之后,根据表面张力的平衡关系,可以推导出杨氏方程^[1]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

其中 γ_{SG} , γ_{SL} 和 γ_{LG} 分别为固气界面,固液界面和液气界面的表面张力。这里的稳定接触角即为该表面的本征接触角。液体在固体表面的接触角可以直观反应。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库