

# 纳米结构表面上部分润湿液滴合并诱导弹跳的理论研究\*

刘天庆<sup>†</sup> 孙玮 李香琴 孙相彧 艾宏儒

(大连理工大学化工学院, 大连 116024)

(2013年8月5日收到; 2014年1月10日收到修改稿)

部分润湿液滴是适宜纳米结构表面上滴状冷凝传热的主要载体, 研究纳米结构参数与部分润湿液滴合并弹跳之间的关系有重要意义. 本文依据冷凝液滴生长过程中能量增加最小的原理来判断其是否为部分润湿状态, 并根据液滴合并前后的体积和界面自由能守恒, 确定了合并液滴的初始形状, 进而对合并液滴变形过程的动力学方程进行了求解. 结果表明: 部分润湿冷凝液滴仅在纳米柱具有一定高度、直径间距比较大的表面上形成, 而当纳米柱高度过低、直径间距比小于0.1时则形成完全润湿的冷凝液滴; 液滴合并后能否弹跳与纳米结构参数紧密相关, 仅在纳米柱较高、直径间距比适宜的表面上, 部分润湿液滴合并后才能诱发弹跳; 液滴尺度及待合并液滴间的尺度比对合并弹跳也有重要影响; 多个部分润湿液滴合并后由于具有更多的过剩界面自由能而比两个液滴合并更容易诱发弹跳. 本模型对纳米结构表面上冷凝液滴是否合并诱发弹跳的计算结果与绝大部分实测结果相一致, 准确率达到95%.

**关键词:** 纳米结构, 冷凝, 液滴弹跳, 润湿

**PACS:** 68.35.Md, 68.08.Bc, 68.03.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.63.086801

## 1 引言

具有适宜纳米结构的超疏水表面上形成的冷凝液滴合并后能够自发弹跳<sup>[1-16]</sup>, 这对于实现高效滴状冷凝传热<sup>[2]</sup>、抗结露与抗结冰<sup>[11-13]</sup>以及表面自清洁<sup>[4,17]</sup>等过程具有重要意义. 研究冷凝液滴合并后能够发生弹跳所需的条件对于设计新型超疏水纳米结构表面<sup>[18-22]</sup>有重要的理论和实际应用价值.

虽然已有较多的实验报道了结构表面上冷凝液滴合并诱导的弹跳现象<sup>[1-16]</sup>, 但其中大部分研究并没有明确液滴合并前后其底面的润湿状况, 只是笼统地描述冷凝液滴为“Cassie”态<sup>[10,13,16]</sup>. 而Wang等<sup>[1,5,6]</sup>则观察到大部分冷凝液滴合并前呈现部分润湿 (partially wetted, PW) 态, 即液滴底部的中心区域是润湿的, 但三相线附近则呈现复合

状态. 这种PW液滴合并后仍可以弹跳离开表面, 但两个或多个PW液滴合并后其底部的润湿状态及其对合并液滴弹跳的影响尚不清楚.

Rykaczewski等<sup>[23-25]</sup>实验观测了纳米结构内PW液滴的形成过程. 结果表明, 大部分初始液核都出现在纳米结构内部并进而形成初期的润湿态液斑<sup>[23-26]</sup>. 当这些液斑进一步长大时, 其底部可以呈现PW也可以呈现完全润湿<sup>[5,26]</sup>, 这取决于纳米结构参数, 并最终形成PW液滴或者完全润湿液滴. PW液滴的生长速度明显快于悬浮在纳米结构顶部的Cassie液滴, 是冷凝传热的主要贡献液滴<sup>[6]</sup>, 而完全润湿的Wenzel液滴即使合并也难以离开表面<sup>[27-39]</sup>, 因此PW液滴的底面润湿面积分率必须适宜, 才能使冷凝液滴既有较高的传热速率, 又能合并后诱发弹跳.

合并液滴弹跳的理论研究方面, 虽然Liu

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50876015) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: liutq@dlut.edu.cn

等<sup>[39,40]</sup>的模型能够描述合并液滴收缩变形、进而弹跳的过程,但该模型仅适用于平衡态 Cassie 液滴之间或 Wenzel 液滴之间的合并,不适用于非平衡态的 PW 液滴. 另外, Wang 等<sup>[41]</sup>和 Peng 等<sup>[42]</sup>均基于液滴合并前后相关能量的守恒关系,计算了合并液滴的弹跳速度和高度,但他们的模型均未涉及结构表面上具体的微、纳米参数,以及这些参数对冷凝液滴润湿状态的影响,不是针对纳米结构表面上冷凝所特有的 PW 液滴的合并与弹跳而建立的模型. 此外, He 等<sup>[13]</sup>实验关联了多孔二级结构铝表面上冷凝液滴的黏附功与合并诱导弹跳间的关系,但也没有涉及两个待合并液滴的润湿状态,不清楚是 Cassie 态还是 PW 态液滴. 因此,需要进一步的理论研究来描述 PW 液滴合并后的弹跳问题,以澄清纳米结构上的 PW 冷凝液滴合并后能够弹跳的机理及所需要的纳米结构参数.

本文提出了 PW 冷凝液滴合并后其底面润湿状态的判断方法,建立了合并液滴变形和弹跳过程的动力学方程,并分析计算了纳米结构参数对 PW 液滴合并诱导弹跳的影响.

## 2 物理模型

纳米结构表面上两个 PW 冷凝液滴的合并过程及之后的收缩底半径变形过程分别如图 1 和图 2 所示. 其中模型液滴上边的照片显示了相应的实际过程<sup>[39]</sup>. 该过程的物理描述及相关假定说明于下.

- 1) 待合并的 PW 液滴处于非平衡状态,其接触角为前进角<sup>[5]</sup>.
- 2) 将液滴从合并到变形和最终弹跳的全过程划分为两个阶段,阶段一为液滴的合并过程,如图 1 所示,阶段二为合并液滴的变形和弹跳过程,

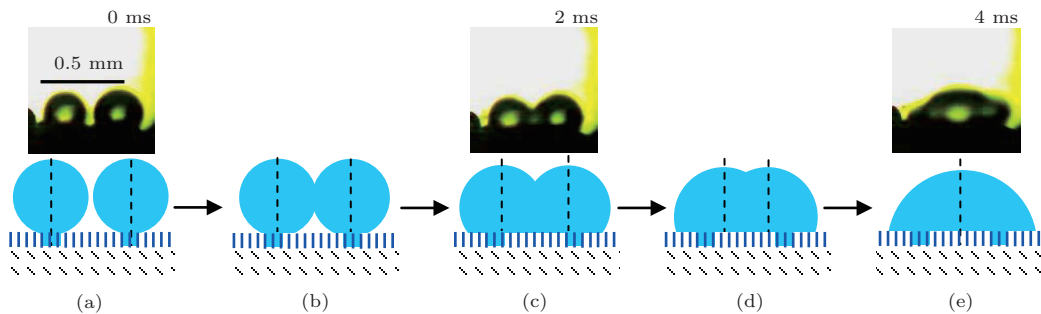


图 1 纳米结构表面上两个 PW 液滴合并过程 (a) 待合并的两个 PW 液滴; (b) 液滴开始合并,底部润湿面积保持不变; (c) 液滴继续合并,底部增加的接触面积呈复合态润湿; (d) 两个液滴中心线随合并进程而不断靠近; (e) 合并后的 PW 液滴呈不稳定状态,其 IEF 大于相应的平衡态 IEF. 上方照片:直径分别为 302 和 252  $\mu\text{m}$  的两个冷凝液滴的合并过程<sup>[39]</sup>;下方:PW 冷凝液滴合并过程的模型示意

如图 2 所示.

3) 在阶段一的液滴合并过程中,其气液表面积不断减小、气液表面自由能下降,依据能量守恒,正在合并的液滴底面积势必要增大. 液滴合并过程中除了发生能量的黏性损耗以外,还会在其底面积增加的过程中由于三相线移动而造成摩擦损耗.

4) 由于待合并液滴底面呈 PW 状态,根据液滴趋于能量最小的原理,这样的两个液滴合并后其底面仍呈 PW 状态<sup>[26]</sup>,如图 1 (e) 所示,合并液滴底面的润湿区域面积等于合并前各个 PW 液滴底面润湿区域的面积之和,即所增加的底面积呈复合态.

5) 阶段一最终或阶段二起始时刻的合并液滴的底面积到达最大、重心达到最低,于是该时刻这两个参数对时间的导数均为 0.

6) 由于液滴尺度很小,图 1 (e) 或 2(a) 以及图 2(b) 和 (c) 中的液滴形状均近似按照球缺处理.

7) 合并后液滴的初始形状(图 2(a))由液滴的体积和界面自由能(interfacial free energy, IFE)两个条件确定. 合并液滴的初始 IFE 等于合并前所有液滴 IFE 之和减去合并过程的黏性能量损耗再扣除底面积增大过程中三相线移动所造成的结构表面上的摩擦损耗.

8) 初始的合并液滴(图 2(a))由于拥有过剩的 IFE 而具有向平衡态(图 2(b))转变的趋势,该转变过程的推动力为表面张力在壁面上的分量与对应平衡态表面张力分量的差值,过程的阻力之一为底面收缩过程的黏附功对应的阻力,同时液滴收缩底半径的过程也是其重心不断提高的过程,因而液滴重力也是阻力之一.

9) 液滴变形至平衡态以后可以借助变形惯性力而继续形变,如果三相线上的阻力较小,可以完成转型(图 2(c))并发生弹跳(图 2(e)).

### 3 数学模型

#### 3.1 合并液滴初始形状的确

两个PW液滴合并后其初始IFE的计算公式为<sup>[39,41]</sup>

$$E_{CP} = E_{\text{drops}} - 72\pi\mu\sqrt{\frac{\sigma_{LG}R_i^3}{\rho}} - \Delta A_s\phi(1 + \cos\theta_I)\sigma_{LG}, \quad (1)$$

此处的 $E_{CP}$ 表示合并液滴的初始IFE;  $E_{\text{drops}}$ 表示合并前所有PW液滴的IFE之和, 右侧第二项为两个液滴合并带来的黏性能量损耗<sup>[41]</sup>;  $\mu$ ,  $\rho$ 和 $\sigma_{LG}$ 分别是液体黏度密度及表面张力;  $R_i$ 是合并前单个液滴的半径;  $\theta_I$ 为本征接触角,  $\Delta A_s = \pi(r_{s0}^2 - \sum_i r_{si}^2)$ 表示液滴合并前后底面积的变化,  $r_{s0}$ 为合并液滴初始底半径,  $r_{si}$ 为合并前单个PW液滴的底半径,  $\phi$ 是纳米结构表面的固体面积分率. PW液滴合并前后的相关参数如图3所示.

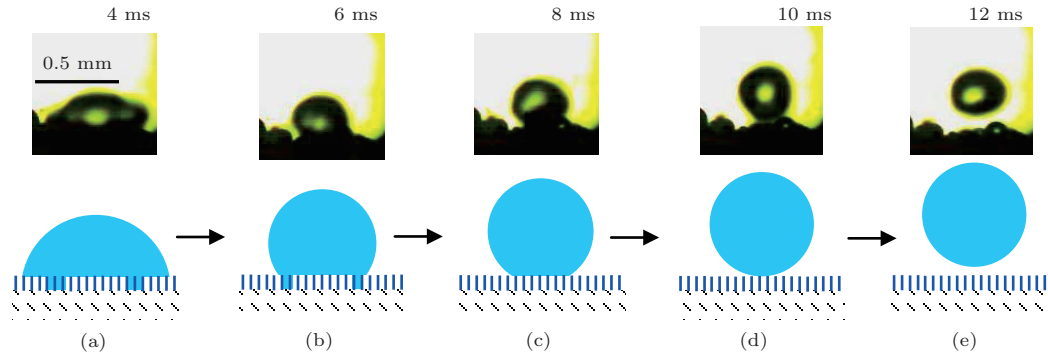


图2 合并诱发冷凝液滴变形和向上运动的过程 (a) 合并后的PW液滴呈不稳定状态, 其IEF大于相应的平衡态IEF; (b) 液滴收缩底半径至平衡状态; (c) 液滴在变形惯性力作用下继续收缩底半径而转变为复合态液滴; (d) 液滴在变形惯性力作用下继续减小底半径至零; (e) 液滴弹跳脱离表面. 上方照片: 合并液滴变形及自发弹跳过程<sup>[39]</sup>; 下方: 合并液滴变形并诱发弹跳的模型示意

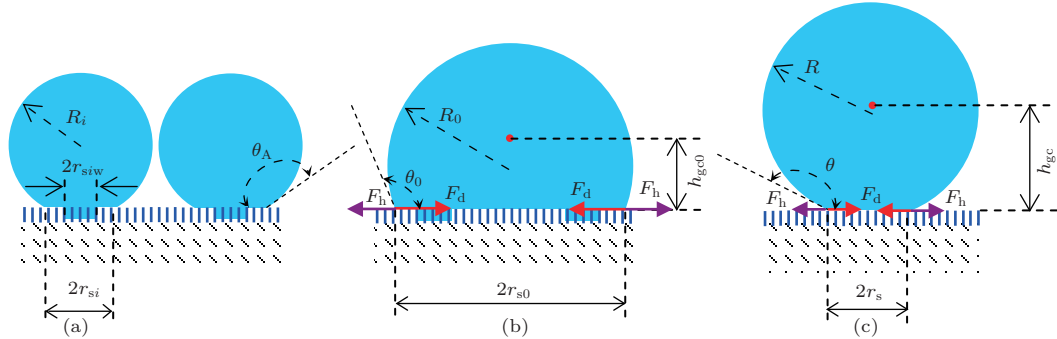


图3 PW液滴合并前后以及变形过程中液滴相关参数示意图 (a) 待合并的两个PW液滴; (b) 合并液滴的初始状态; (c) 合并液滴变形过程中其底半径收缩、重心上移

合并前处于前进角状态的单个PW液滴的IFE计算式为<sup>[26]</sup>

$$E_{PW} = \pi\sigma_{LG} \left[ 2\frac{r_{si}^2}{\sin^2\theta_A}(1 - \cos\theta_A) - r_{siw}^2 \cos\theta_{EW} - (r_{si}^2 - r_{siw}^2) \cos\theta_{EC} \right] + \sigma_{SG}A_{\text{total}} = E_{PW_i} + \sigma_{SG}A_{\text{total}}, \quad (2)$$

这里

$$E_{PW_i} = \pi\sigma_{LG} \left[ 2\frac{r_{si}^2}{\sin^2\theta_A}(1 - \cos\theta_A) - r_{siw}^2 \right]$$

$$\times \cos\theta_{EW} - (r_{si}^2 - r_{siw}^2) \cos\theta_{EC}], \quad (3)$$

其中,  $E_{PW}$ 表示PW液滴的IFE,  $\sigma_{SG}$ 为固气界面张力,  $A_{\text{total}}$ 表示表面上所选取的一块面积,  $\theta_A$ 为液滴的前进接触角,  $r_{siw}$ 为单个PW液滴底面润湿部分对应的半径. 根据Wang等<sup>[5]</sup>的观测, 大部分PW液滴底部的润湿面积大约为 $4s^2$ ,  $s$ 为纳米柱的间距, 所以本模型在计算中也取 $4s^2$ 为PW液滴的底面润湿面积, 于是该面积对应的半径 $r_{siw}$ 得以确定. 此外, 上式中的 $\theta_{EW}$ 和 $\theta_{EC}$ 为润湿和复合液滴的平衡接触角, 两者分别如Wenzel和Cassie-

Baxter 方程所描述:

$$\cos \theta_{EW} = \gamma \cos \theta_I, \quad (4)$$

$$\cos \theta_{EC} = \phi \cos \theta_I + \phi - 1, \quad (5)$$

其中的  $\gamma$  为纳米结构表面的 Wenzel 粗糙系数. 而非平衡态 PW 液滴的前进角则根据下式确定<sup>[26]</sup>:

$$\cos \theta_A = \cos \theta_{EC} - \phi(1 + \cos \theta_I)/2.$$

于是所有合并前液滴的总 IFE 为

$$E_{\text{drops}} = \sum_i E_{\text{PW}i} + \sigma_{\text{SG}} A_{\text{total}}. \quad (6)$$

类似地, 也可以将合并后的 PW 液滴的初始 IFE,  $E_{\text{CP}}$  表示成

$$\begin{aligned} E_{\text{CP}} &= \pi \sigma_{\text{LG}} \left[ 2R_0^2(1 - \cos \theta_0) - \sum_i r_{\text{siw}}^2 \cos \theta_{EW} \right. \\ &\quad \left. - (r_{\text{s0}}^2 - \sum_i r_{\text{siw}}^2) \cos \theta_{EC} \right] + \sigma_{\text{SG}} A_{\text{total}} \\ &= E_0 + \sigma_{\text{SG}} A_{\text{total}}, \end{aligned} \quad (7)$$

此处

$$\begin{aligned} E_0 &= \pi \sigma_{\text{LG}} \left[ 2R_0^2(1 - \cos \theta_0) - \sum_i r_{\text{siw}}^2 \cos \theta_{EW} \right. \\ &\quad \left. - (r_{\text{s0}}^2 - \sum_i r_{\text{siw}}^2) \cos \theta_{EC} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

这里的  $\theta_0$ ,  $R_0$  分别为初始合并液滴的表现接触角和球缺半径.

最后将 (6) 和 (7) 式代入 (1) 式中可得

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_i E_{\text{PW}i} - 72\pi\mu \sqrt{\frac{\sigma_{\text{LG}} R_i^3}{\rho}} \\ &\quad - \Delta A_s \phi (1 + \cos \theta_I) \sigma_{\text{LG}}. \end{aligned} \quad (9)$$

于是, 合并液滴初始时刻的底半径  $r_{\text{s0}}$  和重心高度  $h_{\text{gc0}}$  等初始形状参数, 可以由 (9), (8), (3) 式以及以下球缺参数间的关系式<sup>[43]</sup> 联合计算出来:

$$V = \frac{1}{3} \pi R^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta), \quad (10)$$

$$r_s = R \sin \theta, \quad (11)$$

$$h = R(1 - \cos \theta), \quad (12)$$

$$h_{\text{gc}} = \frac{h(4R - h)}{4(3R - h)}, \quad (13)$$

这里  $R$ ,  $\theta$ ,  $r_s$ ,  $h$  和  $h_{\text{gc}}$  分别为合并液滴变形过程中某一时刻的球半径、接触角、底半径、高度和重心 (图 3(c)).

### 3.2 合并液滴变形及弹跳的动力学方程

图 2 所描述的合并液滴变形过程的动力学方程与以前的模型相同<sup>[39,40]</sup>:

$$\begin{aligned} F_d - F_h - mg \left( -\frac{dh_{\text{gc}}}{dr_s} \right) \\ = m \frac{d^2 h_{\text{gc}}}{dt^2} \left( -\frac{dh_{\text{gc}}}{dr_s} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

其中  $F_d$  为推动液滴三相线变形移动的表面张力推动力,  $F_h$  表示三相线移动阻力,  $m$  为液滴质量,  $g$  为重力加速度,  $h_{\text{gc}}$  为液滴重心离开壁面的高度,  $r_s$  为液滴底半径,  $t$  为时间.

动力学方程 (14) 左侧表示的是合并液滴收缩底半径转型过程中受到的推动力和阻力, 而右侧表示了液滴变形的惯性力. (14) 式的初始条件为:

$$\begin{aligned} r_s|_{t=0} &= r_{\text{s0}}, \quad h_{\text{gc}}|_{t=0} = h_{\text{gc0}}, \\ \frac{dr_s}{dt} \Big|_{t=0} &= 0, \quad \frac{dh_{\text{gc}}}{dt} \Big|_{t=0} = 0. \end{aligned}$$

### 3.3 动力学方程中推动力和阻力的表达式

动力学方程 (14) 中的表面张力推动力为当前状态液滴的表面张力在壁面上的分量与平衡态液滴表面张力在壁面上分量的差值:

$$F_d = 2\pi r_s \sigma_{\text{LG}} (\cos \theta - \cos \theta_{\text{EP}}), \quad (15)$$

此处的  $\theta$  和  $\theta_{\text{EP}}$  为合并后的 PW 液滴的表现接触角和平衡接触角, 后者等于以下 PW 液滴的 IFE 取最小值时对应的接触角,

$$\begin{aligned} E &= \pi \sigma_{\text{LG}} \left[ 2R^2(1 - \cos \theta) - \sum_i r_{\text{siw}}^2 \cos \theta_{EW} \right. \\ &\quad \left. - \left( r_s^2 - \sum_i r_{\text{siw}}^2 \right) \cos \theta_{EC} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

PW 液滴的底面上包含润湿和复合两种区域, 合并液滴收缩底半径过程中需要克服的阻力涉及润湿和复合两种形式的黏附力, 本模型采用两种区域各自的面积分率为权重系数, 对该阻力进行加权平均计算:

$$\begin{aligned} F_h &= 2\pi r_s \sigma_{\text{LG}} (1 + \cos \theta_I) \left[ \gamma \sum_i r_{\text{siw}}^2 \right. \\ &\quad \left. + \phi \left( r_s^2 - \sum_i r_{\text{siw}}^2 \right) \right] / r_s^2, \end{aligned} \quad (17)$$

这里的  $\gamma$  和  $\phi$  分别表示纳米粗糙表面上 Wenzel 和 Cassie 方程中的粗糙系数, 如方程 (4) 和 (5) 所描述.

从(17)式可以看出, PW液滴底部的润湿面积越小, 液滴转型过程中的阻力越小.

如果合并液滴的底面呈现完全润湿, 动力学方程中的  $F_d$  和  $F_h$  的计算与以前的模型<sup>[39,40]</sup>相同:

$$F_d = 2\pi r_s \sigma_{LG} (\cos \theta - \cos \theta_{EW}), \quad (18)$$

$$F_h = 2\pi r_s \gamma \sigma_{LG} (1 + \cos \theta_I). \quad (19)$$

### 3.4 合并液滴是否弹跳的判断

合并液滴变形后是否能够诱发弹跳而离开壁面, 取决于液滴底半径变形至0时液滴重心上升速度  $\left. \frac{dh_{gc}}{dt} \right|_{r_s=0}$  是否仍然大于0, 如果有此初速度, 液滴便能够弹跳<sup>[39,40]</sup>.

### 3.5 动态方程的求解方法

动态方程(14)中的  $h_{gc}$ ,  $\theta$  和  $r_s$  三个参数均随时间而变, 它们之间的关系如式(10)至(13)式所示, 因此方程(14)中可以只保留底半径或者重心高度一个待求参数. 通过对(14)式及相关初始条件进行差分计算, 可以获得液滴底半径及重心随时间的变化. 计算过程中如果发现底半径不再减小或重心不再升高, 则停止计算, 说明这种表面上的合并液滴不再变形. 如果液滴底半径减小到0时其重心向上的速度仍大于0, 则确认该合并液滴能够自发弹跳.

以下将主要针对圆柱型纳米结构进行相关计算. 以  $d_n$  代表纳米柱的直径,  $s$  和  $H$  分别代表纳米柱的间距和高度, 则表面的 Cassie 和 Wenzel 粗糙系数的计算式分别为<sup>[5]</sup>

$$\phi = \pi(d_n/s)^2/4, \quad (20)$$

$$\gamma = 1 + \pi d_n H/s^2. \quad (21)$$

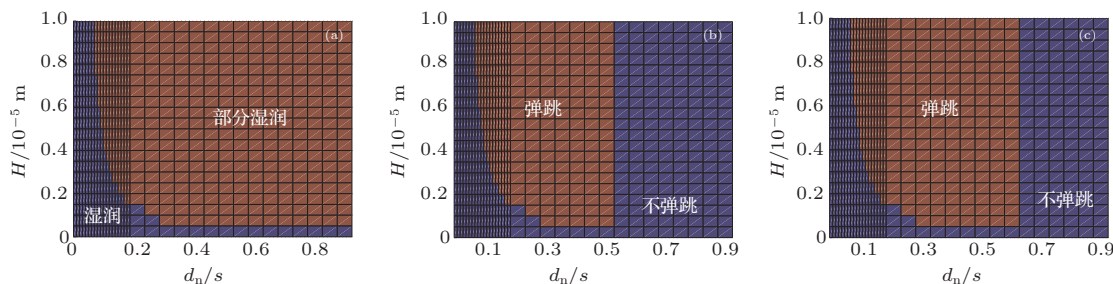


图4 (网刊彩色) 纳米结构参数对冷凝液滴润湿状态以及合并后诱发弹跳的影响 (a) 冷凝液滴润湿状态; (b)  $R_i = 50 \mu\text{m}$  的液滴合并后是否诱发弹跳; (c)  $R_i = 100 \mu\text{m}$  的液滴合并后是否诱发弹跳;  $d_n = 300 \text{nm}$

## 4 结果与讨论

### 4.1 纳米结构参数对于合并诱发的液滴弹跳的影响

对于各种纳米结构表面上形成的冷凝液滴, 本研究首先依据能量增加速率最低的液滴生长模式<sup>[26]</sup>确定其润湿状态. 只有PW液滴合并后才有可能诱发弹跳, 而完全润湿液滴合并后不会弹跳<sup>[5,39,40]</sup>. 图4清楚地反映出纳米结构参数对于其上所形成的冷凝液滴的润湿状态及两个PW液滴合并后能否诱发弹跳的影响. 只有当纳米柱具有一定高度 ( $> 0.5 \mu\text{m}$ ), 且其间距较小 ( $s \leq 10d_n$ ) 时, 所形成的冷凝液滴才会呈现PW状态(图4(a)). 同时, 这些PW液滴需要在进一步限制结构参数的表面上才能在合并后形成弹跳 ( $2d_n \leq s \leq 10d_n$ )(图4(b)), 即并不是所有的PW液滴合并后都能形成弹跳. 纳米柱间距较小时合并液滴不能弹跳的原因, 在于此时液滴底部的固面积分率  $\phi$  较大, 导致合并液滴收缩底半径过程中三相线移动时的阻力较大, 从而使得液滴难以变形至底半径为0的状态; 但如果纳米柱间距太大, 即  $\phi$  太小, 将导致冷凝液滴呈现完全润湿状态. 此外, 如果对比图4(b)和4(c)则可以发现, PW液滴尺度对于其合并后的弹跳也有明显影响, 两个  $200 \mu\text{m}$  的PW液滴合并后能够弹跳所需要的结构参数范围明显宽于  $100 \mu\text{m}$  PW液滴弹跳所需的参数范围.

### 4.2 PW液滴大小对于合并诱发液滴弹跳的影响

为了全面反映出液滴尺度对于合并液滴诱发弹跳的作用, 本研究对  $10 \mu\text{m}$  至毫米的PW液滴进行了计算, 结果如图5所示. 可见, 如果PW液滴尺度过小, 将无法形成合并诱导的液滴弹跳, 其原因

在于液滴合并过程中的黏性损耗程度是随着液滴尺度的降低而愈加凸显的, 即太小的液滴合并后黏性损耗所占的系统能量比例太大, 而使得合并液滴的剩余 IFE 太小, 不足以推动液滴弹跳. 这个结果与已有的观测结果 [3,5,6,8] 相符合. 另一方面, 若干毫米的较大液滴由于重力作用的凸显而不能产生合并诱导的弹跳. 此外从图 5 也可以看到, 存在着适宜的  $d_n/s$  范围使 PW 液滴合并后能够弹跳, 并且纳米柱高度  $H$  越高, 液滴能够弹跳的区域越大.

### 4.3 能够弹跳液滴的相关临界参数

对于滴状冷凝, 表面上的液滴越小、越早地离开表面越有利于传热. 而本研究的上述结果及相关实验结果 [3,5,6] 均表明, 具有纳米结构的超疏水表面上的 PW 冷凝液滴可以在很小的尺度下不依

赖重力而发生合并诱导的弹跳和水平移动, 从而可以实现尽早离开壁面的目标. 于是, 分析合并液滴能够弹跳的最小尺度与表面结构参数之间的关系十分必要. 图 6 给出了计算结果. 可见  $d_n/s$  对于能够弹跳的最小液滴尺度有明显影响,  $d_n/s$  越小, 能够合并弹跳的液滴尺度也越小, 但  $d_n/s$  太小时液滴合并后也不能弹跳, 而当  $d_n/s$  大于 0.3 以后, 能够弹跳的液滴最小尺度迅速增大. 此外,  $d_n/s$  的最小值与  $H$  明确相关, 如图 7 所示, 可见  $d_n/s$  最小值随着纳米柱的高度增高而迅速下降. 因此, 适当控制  $d_n$ ,  $s$  和  $H$  三个纳米结构参数是保证冷凝液滴尽早尽快离开壁面的关键. 此外, 图 6 和图 7 的计算结果还表明, 能够合并弹跳的 PW 液滴底部的润湿区域尺度大致在  $5 \mu\text{m}$  左右, 这与 Wang 等 [5] 以及 Rykaczewski 等 [23,25] 的观察结果十分符合.

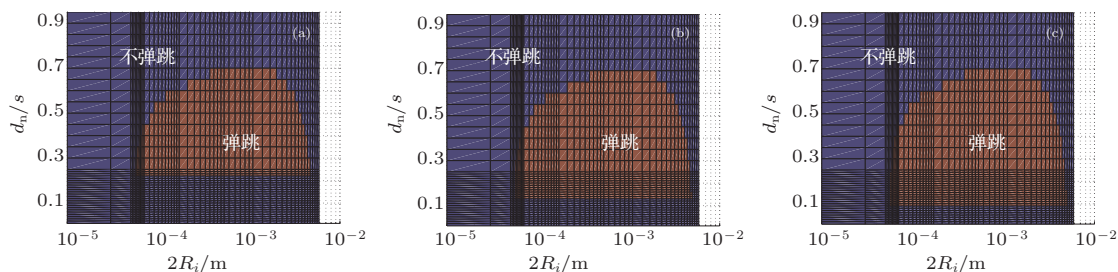
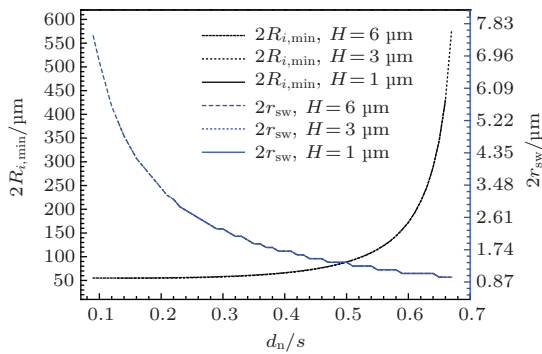


图 5 (网刊彩色) 液滴直径与表面结构参数对合并诱发弹跳的影响 (a)  $H = 1 \mu\text{m}$ ; (b)  $H = 3 \mu\text{m}$ ; (c)  $H = 6 \mu\text{m}$



$H/\mu\text{m}$	$d_n/s(\text{min})$	$d_n/s(\text{max})$
1	0.22	0.67
3	0.13	0.67
6	0.09	0.67

图 6 合并后能够弹跳的最小 PW 液滴尺度及其底部润湿区域直径与表面结构参数间的关系曲线,  $d_n = 300 \text{ nm}$

本模型所计算的能够合并弹跳液滴的最小尺度在  $50 \mu\text{m}$  左右, 明显大于已有的实测结果  $10\text{--}20 \mu\text{m}$  [3,5,6,8,13]. 导致该误差的主要原因在于对液滴合并过程的黏性能量损耗的估计上, 本模

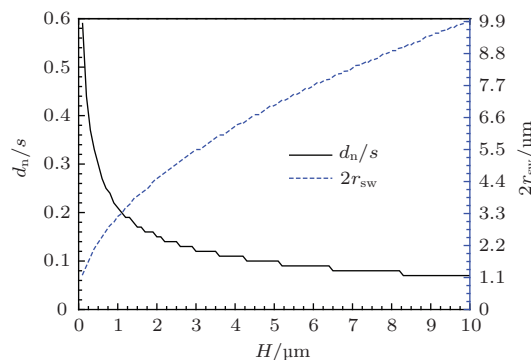


图 7 合并后能够弹跳的 PW 液滴所需要的最小  $d_n/s$  值及相应的液滴底部润湿区域直径与  $H$  的关系,  $d_n = 300 \text{ nm}$

型所采用的计算式仅为近似估算 [41], 计算中发现, 如果液滴尺度小到  $10\text{--}20 \mu\text{m}$ , 用该计算式所估算的能量黏性损耗值会大于液滴合并前后的 IFE 差值, 而这是不合理、也是不可能的, 液滴合并为自发过程, 合并前后的 IFE 差一定会大于过程的任何损耗. 因此, 该能量损耗计算式过高估计了微小液滴合并过程的能量损耗.

### 4.4 两个合并液滴间的尺度差异对合并诱导弹跳的影响

以上计算都是针对两个相同尺度的PW液滴合并进行的,但是滴状冷凝表面上的液滴呈现各种尺度,相邻的两个液滴的尺度一般并不相同,因此有必要计算不同尺度的PW液滴合并后液滴弹跳所需要的条件.图8给出了尺度比从0.1至1的范围内的两个PW液滴合并后的弹跳情况,可见随着

两个液滴的尺度比不断减小,合并后的液滴的弹跳变得越来越困难,需要更大的液滴、更小的 $d_n/s$ 、并且更高的 $H$ 才能形成弹跳.这与He等<sup>[13]</sup>的实验观察结果相符合,他们的实验表明,小液滴与大液滴尺度比小于0.66以后,两者合并后发生弹跳的几率非常小,而本计算表明,小液滴与大液滴尺度比小于0.62以后,合并液滴难以弹跳(图8(b),(c)),因此本模型计算结果与实测结果非常接近.

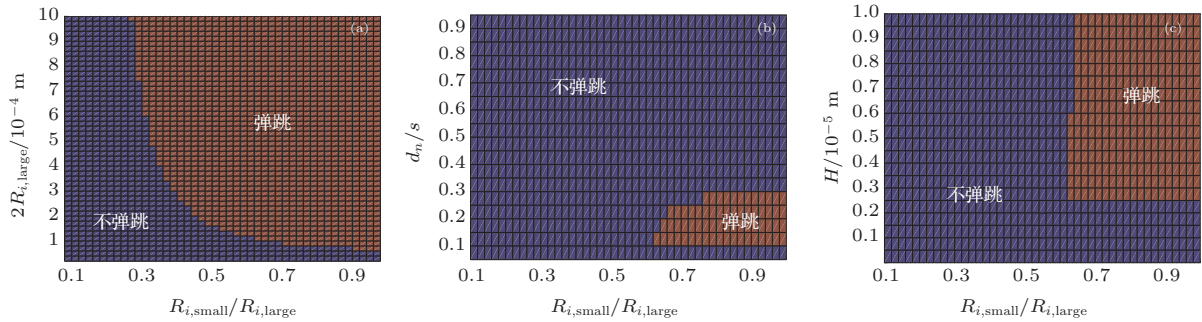


图8 两个待合并液滴的尺度比 $R_{i,small}/R_{i,large}$ 以及较大液滴直径 $2R_{i,large}$ 、纳米柱直径与间距比 $d_n/s$ 、纳米柱高度 $H$ 对合并诱发弹跳的影响 (a)  $d_n = 0.3 \mu\text{m}$ ,  $s = 2 \mu\text{m}$ ,  $H = 6 \mu\text{m}$ ; (b)  $R_{i,large} = 50 \mu\text{m}$ ,  $d_n = 0.3 \mu\text{m}$ ,  $H = 6 \mu\text{m}$ ; (c)  $R_{i,large} = 50 \mu\text{m}$ ,  $d_n = 0.3 \mu\text{m}$ ,  $s = 2 \mu\text{m}$

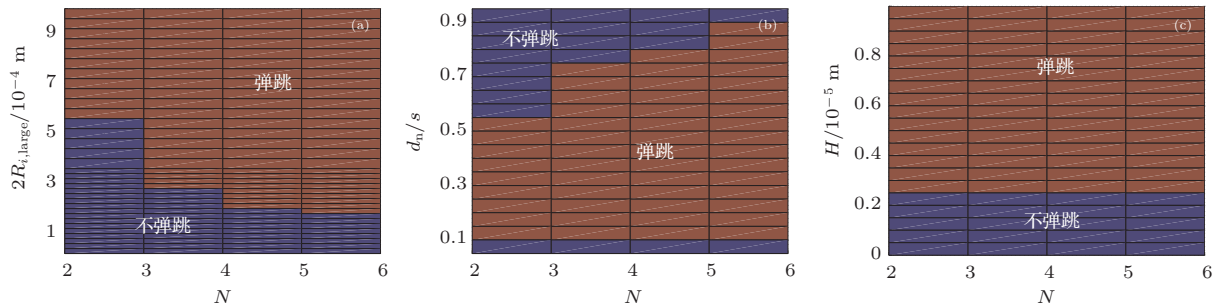


图9 待合并液滴数目 $N$ 以及液滴尺度、纳米柱直径与间距比 $d_n/s$ 、纳米柱高度 $H$ 对合并诱发弹跳的影响 (a)  $d_n = 0.3 \mu\text{m}$ ,  $s = 2 \mu\text{m}$ ,  $H = 6 \mu\text{m}$ ; (b)  $R_i = 50 \mu\text{m}$ ,  $d_n = 0.3 \mu\text{m}$ ,  $H = 6 \mu\text{m}$ ; (c)  $R_i = 50 \mu\text{m}$ ,  $d_n = 0.3 \mu\text{m}$ ,  $s = 2 \mu\text{m}$

### 4.5 合并液滴数目对合并诱导弹跳的作用

以上计算只是针对两个PW液滴的合并进行的,然而实际冷凝过程中液滴的合并不仅仅发生在两个液滴之间,更多的情景是3—6个液滴的合并<sup>[3]</sup>.为此,本文又计算了合并液滴个数对合并液滴弹跳的影响,结果如图9所示.可见随着液滴数目的增加,液滴合并诱发的弹跳变得容易(图9(a),(b)),这主要是因为合并液滴数目越多,液滴合并后的过剩IFE越大,因此合并液滴越容易弹跳.但从图9(c)可见,合并液滴数目的增加并没有使得液滴弹跳所需的最低纳米柱高度下降,其原因在于如

果纳米柱高度再有所降低,冷凝液滴就将呈现完全润湿状态,而即便是多个完全润湿的冷凝液滴同时合并、合并后有较多的剩余IFE,但是合并液滴底部的完全润湿将对三相线的移动带来更大的阻力,将阻止合并液滴缩小底半径的进程,因此最终无法弹跳.

### 4.6 结构表面上冷凝液滴合并后是否弹跳的计算与观测结果的比较

表1给出了各种纳米结构表面上冷凝液滴是否发生合并诱导弹跳的计算结果与实测结果的比较.可见,在已知确切纳米结构参数的20种表面

上, 实验观测到有 8 种表面上冷凝液滴合并后会自发弹跳, 其余 12 个表面上则不发生, 本模型计算结果几乎与这些实验观察结果完全一致, 只有一种表面预测有误, 计算准确率达到 95%. 虽然还有若干文献 [10-16] 报道了纳米结构表面上冷凝液滴合并后的弹跳, 但由于没有给出具体的结构参数而无法进行本模型的计算. 此外, 几乎所有的单微米结构表面上的冷凝液滴在实验中一般都呈现完全润湿的 Wenzel 态 [27-38], 并且不会形成合并诱导的弹跳, 本模型的计算结果也是不发生弹跳, 也与实验结果完全相符.

#### 4.7 其他问题的讨论

本文只对各种纳米结构表面上形成的 PW 液滴合并后是否诱发弹跳进行了计算, 而没有给出各种情况下合并液滴的具体弹跳高度. 事实上该弹

跳高度可以根据合并液滴离开壁面时重心上移的初速度进行估计 [39,40], 数值范围大致在毫米数量级 [8,9,39-42]. 但我们考虑到对于冷凝换热器内竖直排列的冷凝表面, 只要冷凝液滴能够弹跳而离开壁面即可, 弹跳高度不是最主要的参数. 如果背景是平板热管等 [14,15], 冷凝液滴需要通过弹跳达到蒸发板面, 这时就必须考虑弹跳高度的问题.

关于温度和压力等参数的影响, 以上结果中没有特别说明的都是指常温常压下水的计算. 温度和压力对本模型计算的影响, 主要是对表面张力、黏度、密度和本征接触角的影响, 需要将某一温度和压力下的这些参数代入模型中进行计算.

本模型仅考虑了静止蒸气条件下的液滴合并, 而没有考虑蒸气流速等操作参数的影响. 对于实际工况, 还需要考虑蒸气速度带来的剪切力的作用, 综合计算冷凝液滴受到的各种力对于其形变和弹跳的影响.

表 1 纳米结构表面上冷凝液滴合并后是否弹跳的实验观测结果与模型计算结果的比较

表面参数	合并后的液滴是否发生弹跳		实验温度/°C	实验湿度/%	参考文献
	实验观测结果	模型计算结果			
$\theta_1 = 101^\circ, \phi = 0.023, \gamma = 10$	弹跳	弹跳	1.4, 17.5	100	[2]
$\theta_1 = 110^\circ, \phi = 0.2, \gamma = 7.7$	弹跳	弹跳	-10—5.92	100	[3]
$\theta_1 = 104^\circ, \phi = 0.096, \gamma = 2.1$	弹跳	弹跳	19	74	[4]
$\theta_1 = 103.2^\circ, \phi = 0.004, \gamma = 1.56$	不弹跳	不弹跳	11.8	100	[5]
$\theta_1 = 101^\circ, \phi = 0.11, \gamma = 1.15$	不弹跳	不弹跳	11.8	100	[5]
$\theta_1 = 101^\circ, \phi = 0.11, \gamma = 1.3$	不弹跳	不弹跳	11.8	100	[5]
$\theta_1 = 101^\circ, \phi = 0.11, \gamma = 1.55$	不弹跳	不弹跳	11.8	100	[5]
$\theta_1 = 101^\circ, \phi = 0.11, \gamma = 1.6$	不弹跳	不弹跳	11.8	100	[5]
$\theta_1 = 113.5^\circ, \phi = 0.1, \gamma = 2.97$	弹跳	弹跳	11.8	100	[5]
$\theta_1 = 103.2^\circ, \phi = 0.018, \gamma = 3.26$	弹跳	弹跳	11.8	100	[5, 6]
$\theta_1 = 110^\circ, \phi = 0.2, \gamma = 13.8$	弹跳	弹跳	1.3	100	[7]
$\theta_1 = 101^\circ, \phi = 0.024, \gamma = 14$	弹跳	弹跳	19	74	[8, 9]
$\theta_1 = 75^\circ, \phi = 0.11, \gamma = 1.35$	不弹跳	不弹跳	23	100	[33]
$\theta_1 = 104^\circ, \phi = 0.08, \gamma = 1.47$	不弹跳	不弹跳	22.5	30	[36]
$\theta_1 = 78^\circ, \phi = 0.14, \gamma = 1.41$	不弹跳	不弹跳	22.5	30	[36]
$\theta_1 = 117^\circ, \phi = 0.01, \gamma = 7.9$	移动	弹跳	20	60	[44]
$\theta_1 = 90^\circ, \phi = 0.01, \gamma = 7.9$	不弹跳	弹跳	20	60	[44]
$\theta_1 = 73^\circ, \phi = 0.01, \gamma = 7.9$	不弹跳	不弹跳	20	60	[44]
$\theta_1 = 7^\circ, \phi = 0.01, \gamma = 7.9$	不弹跳	不弹跳	20	60	[44]
$\theta_1 = 49^\circ, \phi = 0.01, \gamma = 7.9$	不弹跳	不弹跳	20	60	[44]



最后,在目前所有的纳米结构表面上,必须在低过冷度时冷凝液滴才能呈现部分润湿状态,而这种液滴合并后才能发生弹跳等运动而离开表面<sup>[1,16]</sup>,才能形成效果好的滴状冷凝传热<sup>[1,2]</sup>.一旦过冷度提高,当前的这些结构表面上的冷凝液滴将合并而淹没纳米结构<sup>[1,2]</sup>,导致完全润湿态液滴甚至膜状冷凝的发生<sup>[45,46]</sup>.虽然Zhang等<sup>[12]</sup>报道了微孔阵列微纳二级结构表面上的冷凝液滴可以在4.66的较高过饱和度下仍保持合并弹跳,但他们的研究背景是抗结露结霜,实验是在42%的空气湿度下进行的,而不是100%的纯蒸气冷凝.在含有大量不凝性气体时,即便过冷度较大,冷凝液滴的数量也明显减少,因此即便过冷度高,但有大量空气存在时,较少的冷凝液滴也不会致纳米结构被液泛.对于冷凝器中进行的纯蒸气冷凝传热而言,如何避免高过冷度下大量冷凝液滴液泛纳米结构是下一步设计和制备新型超疏水结构表面的关键.

## 5 结 论

1) 具有适宜纳米结构参数的超疏水表面上形成的PW冷凝液滴合并后其底面仍为PW状态,因此其三相线的移动阻力较小,在过剩IFE推动力作用下,合并液滴将会变形并最终弹跳离开表面.

2) 纳米结构参数对PW液滴合并诱导的弹跳有重要影响,只有当纳米柱具有一定高度、纳米柱直径与间距比值适宜时,PW液滴合并后才会发生自发弹跳.

3) PW液滴尺度以及待合并液滴的尺度差异对合并诱发的弹跳也有重要影响,由于重力的影响或合并后的过剩自由能不足将分别使得过大或过小的PW液滴合并后不能发生弹跳.

4) 纳米结构超疏水表面上的滴状冷凝过程中多个微小液滴合并事件更经常发生,并且由于多个液滴合并后的过剩自由能更大,而使得多个PW液滴合并后的自发弹跳比两个PW液滴合并更经常、更容易发生.

## 参考文献

- [1] Miljkovic N, Wang E N 2013 *MRS Bull.* **38** 397
- [2] Miljkovic N, Enright R, Nam Y, Lopez K, Dou N, Sack J, Wang E N 2013 *Nano Lett.* **13** 179
- [3] Rykaczewski K, Paxson A T, Anand S, Chen X M, Wang Z K, Varanasi K K 2013 *Langmuir* **29** 881
- [4] Wisdom K M, Watson J A, Qu X P, Liu F J, Watson G S, Chen C H 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 7992
- [5] Enright R, Miljkovic N, Al-Obeidi A, Thompson C V, Wang E N 2012 *Langmuir* **28** 14424
- [6] Miljkovic N, Enright R, Wang E N 2012 *ACS Nano* **6** 1776
- [7] Chen X M, Wu J, Ma R Y, Hua M, Koratkar N, Yao S H, Wang Z K 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4617
- [8] Boreyko J B, Chen C H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 184501
- [9] Boreyko J B, Chen C H 2010 *Phys. Fluids* **22** 091110
- [10] Feng J, Pang Y C, Qin Z Q, Ma R Y, Yao S H 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 6618
- [11] Boreyko J B, Collier C P 2013 *ACS Nano* **7** 1618
- [12] Zhang Q L, He M, Chen J, Wang J J, Song Y L, Jiang L 2013 *Chem. Commun.* **49** 4516
- [13] He M, Zhou X, Zeng X P, Cui D P, Zhang Q L, Chen J, Li H L, Wang J J, Cao Z X, Song Y L, Jiang L 2012 *Soft Matter* **8** 6680
- [14] Boreyko J B, Chen C H 2013 *Int. J. Heat. Mass. Trans.* **61** 409
- [15] Boreyko J B, Zhao Y J, Chen C H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 234105
- [16] Feng J, Qin Z Q, Yao S H 2012 *Langmuir* **28** 6067
- [17] Yang Z, Wu Y Z, Ye Y F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126801
- [18] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 56701
- [19] Yu J, Wang H J, Shao W J, Xu X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 16803
- [20] Gu C Y, Di Q F, Shi L Y, Wu F, Wang W C, Yu Z B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3071 (in Chinese) [顾春元, 狄勤丰, 施利毅, 吴非, 王文昌, 余祖斌 2008 物理学报 **57** 3071]
- [21] Liang L X, Deng Y, Wang Y 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 108104
- [22] Wang B, Nian J Y, Tie L, Zhang Y B, Guo Z G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 146801 (in Chinese) [王奔, 念敬妍, 铁璐, 张亚斌, 郭志光 2013 物理学报 **62** 146801]
- [23] Rykaczewski K, Osborn W A, Chinn J, Walker M L, Scott J H J, Jones W, Hao C L, Yao S H, Wang Z K 2012 *Soft Matter* **8** 8786
- [24] Rykaczewski K 2012 *Langmuir* **28** 7720
- [25] Rykaczewski K, Scott J H J 2011 *ACS Nano* **5** 5962
- [26] Liu T Q, Sun W, Li X Q, Sun X Y, Ai H R 2013 *Acta Phys. Chim. Sin.* **29** 1762 (in Chinese) [刘天庆, 孙玮, 李香琴, 孙相戩, 艾宏儒 2013 物理化学学报 **29** 1762]
- [27] Narhe R D, Beysens D A 2006 *Europhys. Lett.* **75** 98
- [28] Narhe R D, Beysens D A 2007 *Langmuir* **23** 6486
- [29] Narhe R D, Beysens D A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 76103
- [30] Wier K A, Mccarthy T J 2006 *Langmuir* **22** 2433
- [31] Jung Y C, Bhushan B 2008 *J. Microsc. Oxford* **229** 127
- [32] Lafuma A, Quere D 2003 *Nature Mater.* **2** 457
- [33] Narhe R D, Gonzalez-Vinas W, Beysens D A 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 4930
- [34] Chen X L, Lu T 2009 *Sci. China Series G: Phys. Mech. Astron.* **52** 233

- [35] Xiao X C, Cheng Y T, Sheldon B W, Rankin J 2008 *J. Mater. Res.* **23** 2174
- [36] Furuta T, Sakai M, Isobe T, Nakajima A 2010 *Langmuir* **26** 13305
- [37] Dietz C, Rykaczewski K, Fedorov A, Joshi Y 2010 *J. Heat Transfer* **132** 080904
- [38] Kulinich S A, Farhadi S, Nose K, Du X W 2011 *Langmuir* **27** 25
- [39] Liu T Q, Sun W, Sun X Y, Ai H R 2012 *Colloid Surface A* **414** 366
- [40] Liu T Q, Sun W, Sun X Y, Ai H R 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 1206 (in Chinese) [刘天庆, 孙玮, 孙相戡, 艾宏儒 2012 物理化学学报 **28** 1206]
- [41] Wang F C, Yang F Q, Zhao Y P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 053112
- [42] Peng B L, Wang S F, Lan Z, Xu W, Wen R F, Ma X H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 151601
- [43] Harris J W, Stocker H 1998 *Handbook of Mathematics and Computational Science* (New York: Springer-Verlag) p107
- [44] Dorrer C, Ruehe J 2008 *Adv. Mater.* **20** 159
- [45] Cheng J T, Vandadi A, Chen C L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 131909
- [46] Torresin D, Tiwari M K, Del Col D, Poulikakos D 2013 *Langmuir* **29** 840

# A theoretical study on coalescence-induced jumping of partially wetted condensed droplets on nano-textured surfaces\*

Liu Tian-Qing<sup>†</sup> Sun Wei Li Xiang-Qin Sun Xiang-Yu Ai Hong-Ru

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

( Received 5 August 2013; revised manuscript received 10 January 2014 )

## Abstract

Partially wetted (PW) droplets specially exist on textured surfaces with proper nano-structural parameters. Such tiny drops can depart from surfaces by coalescence-induced jumping, and become the main medium for dropwise condensation heat transfer. Therefore, it is of great importance to study the relationship between nano-structural parameters and PW drop post-merging jumping. In this study, the principle of minimum energy increasing during condensed droplets growth was used to judge if a condensed drop is in PW state. The initial shape of a coalesced droplet was determined based on the conservation of PW drop interface free energy and viscous dissipation energy before and after two or more PW condensed droplets merge. The dynamic equation describing the shape conversion of the post-coalescence droplet was then solved. Whether jumping or not of a merged drop was determined by whether the base radius of the droplet can reduce to 0 and if existing a up moving speed of drop gravity center at this moment. The calculation results show that PW droplets can form only on the textured-surfaces with certain nano-pillar height and relatively larger ratio between pillar diameter and pitch,  $d_n/s$ , while completely wetted droplets easily form on the surfaces with low pillar height and  $d_n/s$  less than 0.1. Meanwhile, post-coalescence jumping of PW droplets closely relates to nano-structural parameters. Not all PW drops can jump after merging. Instead, self-propelled jumping of PW drops takes place only on the surfaces with relatively higher nano-pillar height and suitable  $d_n/s$ . Moreover, PW drop size and the scale ratio between two PW droplets to merge also have significant effect on the coalescence-induced jumping. It is difficult for a merged drop to jump spontaneously if the size of PW drops is too large or too small, or the scale ratio of two PW drops is too small. Finally, post-coalescence jumping of multi-droplets is easier than that of two drops since more surplus interface free energy exists in the former case. The calculation results of this model are well consistent with the experimental observations in literatures for whether the post-coalescence condensed drops jump on nano-textured surfaces, with accuracy of 95%. In conclusion, coalescence-induced jumping takes place only when PW droplets with suitable size on the textured surfaces with proper nano-structural parameters.

**Keywords:** nano texture, condensation, droplet jumping, wet

**PACS:** 68.35.Md, 68.08.Bc, 68.03.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.63.086801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50876015).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: liutq@dlut.edu.cn