

光热防冰防霜防雾表面近期研究进展

马维 李洋 姚舒怀 黄宝陵

Recent advances in solar-thermal surfaces for anti-icing/anti-frosting/anti-fogging

Ma Wei Li Yang Yao Shu-Huai Huang Bao-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 089201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212277

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212277>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于连续感染模型的新冠肺炎校园传播与防控策略分析

Analysis of COVID-19 spreading and prevention strategy in schools based on continuous infection model

物理学报. 2020, 69(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201106>

评估新型冠状病毒地区防控效果的一种近似方法

Approximate method to evaluate the regional control efficacy of COVID-19

物理学报. 2020, 69(10): 100201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200441>

表面等离激元光热效应研究进展

Research progress of surface plasmons mediated photothermal effects

物理学报. 2019, 68(14): 144401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190476>

二维冰相I的电子和光学性质

Electronic and optical properties of two-dimensional ice I

物理学报. 2021, 70(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210708>

石墨烯在金属表面防腐中的应用

Applications of graphene in anti-corrosion of metal surface

物理学报. 2021, 70(9): 098102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210349>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

专题: 纳米工程和热物理

光热防冰防霜防雾表面近期研究进展*

马维# 李洋# 姚舒怀† 黄宝陵‡

(香港科技大学机械与航空航天工程学系, 香港 999077)

(2021年12月9日收到; 2022年1月11日收到修改稿)

光热防冰防霜防雾表面作为一种新兴的技术, 因其出色的有效性和环境友好可持续的特点受到了各国学者的青睐. 本文聚焦太阳能光热防雾表面和超疏水太阳能光热防冰防霜表面的近期研究, 首先介绍太阳能光热表面及其机理, 然后分别介绍防雾领域和防冰防霜两个领域的主要工作. 以光热材料种类为分类依据总结不同光热材料表面的组成、制备方式、光学性能、疏水性能和防雾防冰防霜性能. 此外, 着重介绍了本联合课题组对光热表面的主要研究. 最后, 对光热防冰防霜防雾表面性能进行了总结与对比, 分析了光热表面目前的挑战与未来潜在的重要发展方向.

关键词: 光热转换, 防冰, 防霜, 防雾**PACS:** 92.40.vv, 88.40.-j, 92.60.Vb, 78.20.nb**DOI:** 10.7498/aps.71.20212277

1 引言

结冰、结霜和结雾都是低温环境中常见的自然现象, 其中以结冰结霜的危害最大. 户外基础设施如通信设备、电力输运线路、交通设施、风机叶片和飞行设备等表面的结冰结霜轻则影响设施设备的正常使用, 重则造成严重的系统性瘫痪和安全事故与隐患. 据报道, 2008年1月的中国南方冰雪灾害导致大面积交通瘫痪、电力受损、电信通讯故障和供水取暖中断, 因灾造成直接经济损失达1500亿元以上, 因灾死亡129人. 同样地, 2021年2月份发生在北美洲的冰雪灾害也造成了严重的直接与间接危害. 结雾发生在表面与环境温差较大且环境湿度较大时, 空气中的水汽凝结在透明或镜面物体如建筑物窗户、车窗、倒车镜、光学镜片、眼镜等的表面, 形成与可见光波长的尺寸相当的小液滴,

对人的视线和设备的使用造成直接影响. 因此, 解决户外物体表面的结冰、结霜和结雾问题对人类的生活和生产有极为重要的实际意义.

为了去除表面覆冰覆霜, 多种主动式的除冰方法被广泛使用, 如机械除冰^[1]、化学除冰^[2]、电热除冰^[3]等. 但这些主动式的除冰方法在使用的过程中暴露出很多缺点, 如低效率、高能耗、污染环境、作业危险等. 近年来, 若干种被动防结冰的表面被各国研究学者陆续地开发和报道, 包括超疏水表面^[4,5]、防冻表面^[6]和滑动表面^[7,8]. 其中, 由于防冰效果十分突出且易实现规模化生产, 超疏水表面获得了极大地关注. 更为重要的是, 将光热效应与超疏水表面相结合, 可以同时达到有效防冰与除冰的目的^[9,10]. 光照条件下, 光热超疏水表面可以吸收入射光将其转换为热能(温升), 显著地增强了超疏水表面在低温条件下的防冰效果, 同时在光热效应与超疏水表面的协同作用下, 使低温快速除冰成为可能. 太阳

* 香港优配研究基金(批准号: 16206020, 16213721)、香港科技大学智能传感器与环境技术中心(批准号: IOPCF21EG01)和河套深港科技创新合作区(批准号: HZQB-KCZYB-2020083)资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: meshyao@ust.hk

‡ 通信作者. E-mail: mebhuang@ust.hk

能是一种储量最大、分布最广的绿色可再生光热源。太阳能光热超疏水表面吸引了世界各地学者的广泛兴趣,已成为目前除冰(霜)防冰(霜)领域最前沿的研究方向之一。同时,鉴于其优异的环保性和可持续性,太阳能光热效应在除雾领域也获得了极大的关注^[1]。将具有可见光透过性和近红外吸收性的光热材料涂覆于玻璃或镜面表面,即可在太阳辐照下达到防雾除雾的目的,并且保证目标表面具有一定的透光性。本综述旨在系统性地总结近期太阳能光热表面在解决冰、霜、雾问题中的研究进展,分析不同光热表面的光捕捉机理及除冰除霜除雾性能,最后探讨目前太阳能光热表面面临的挑战与发展的前景。

2 太阳能光热表面及其机理

太阳能作为一种储量最大分布最广的绿色可再生能源,长期以来被转换为多种能源形式供人类使用。其中,太阳能的光热转换基于光热材料吸收太阳能光子并将光子的能量转化为热能,是历史最悠久,应用最广泛的太阳能收集利用形式之一^[12,13]。太阳能光热转换衍生出众多应用实例,如太阳能集热器、太阳能驱动海水淡化、太阳能热发电、光热催化等^[14]。截止2018年,全球太阳能热利用的总容量超过500 MW。太阳能光热表面的光热转化能力通常用光热效率 $\eta_{\text{solar-th}}$ 来表征^[14]:

$$\eta_{\text{solar-th}} = \bar{\alpha} - \frac{\bar{\varepsilon}(T^4 - T_0^4)}{CI_{\text{solar}}}, \quad (1)$$

式中, T 和 T_0 分别为表面温度与环境温度, I_{solar} 和 C 分别为到达地球的太阳辐照强度(根据AM1.5 G标准,为 $1.0 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$)和聚光强度系数, $\bar{\alpha}$ 和 $\bar{\varepsilon}$ 分别为表面的光谱平均太阳能吸收率和光谱平均红外发射率,即

$$\bar{\alpha} = \frac{\int_{0.3 \mu\text{m}}^{4 \mu\text{m}} \alpha(\lambda) E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3 \mu\text{m}}^{4 \mu\text{m}} E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon(\lambda) E_b(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4}, \quad (3)$$

式中, $E_{\text{solar}}(\lambda)$ 为单波长太阳能强度, $E_b(\lambda, T)$ 为单波长黑体射强度, $\alpha(\lambda)$ 为单波长太阳能吸收率, $\varepsilon(\lambda)$ 为单波长发射率。因此,理想的太阳能光热表

面应同时具备以下特性:1)能够对具有宽光谱的太阳光实现高吸收并将其高效转换为热能,即高的 $\bar{\alpha}$;2)具有热辐射管理能力以减少热量损失,即低的 $\bar{\varepsilon}$;3)制备工艺简单,成本低,易实现规模化生产,与非平面甚至复杂曲面有良好的兼容性^[15,16]。常见的光热材料包括:碳材料(如炭黑、石墨、碳纳米管、氧化石墨烯等)^[17,18],黑色金属氧化物(如四氧化三铁、氧化铜等)^[10],黑色聚合物(如聚吡咯等)^[19],纳米颗粒(如金、银、铝纳米颗粒等)^[20],二维MXene^[21],生物黑色素等^[22]。这些光热材料的 $\eta_{\text{solar-th}}$ 往往不够理想,因此各种基于共振模态的纳米结构策略被引入到太阳能光热表面的设计中^[14,20,23-26]。

在低温环境中,太阳能光热表面在太阳辐照下产生大量热量,使表面温度远高于环境温度。如果表面温度始终维持在冰点温度和露点温度以上,则可有效防止表面结冰结霜和结雾。但是在夜晚或低太阳辐照的白天,光热表面的温度接近低温环境的温度,容易发生结冰结霜。针对这种情况,研究者将超疏水特性和太阳能光热效应有机地结合起来,开发出超疏水太阳能光热表面。此类表面具有超疏水性,即接触角大于 150° ,滚动角小于 10° ,因此可以有效防止液体在表面上的附着并延缓附着液体的结冰速度,达到防冰的目的。除此之外,当冰霜覆盖的超疏水太阳能光热表面被太阳照射后,底层界面处的冰霜开始融化形成水膜充当滑动层,上层覆冰借助超疏水表面对水的排斥性,在未融化时在重力作用下滑落,这大大地缩短了除冰除霜时间,提高了效率。

3 太阳能光热表面在防雾防冰防霜领域的近期研究及其潜在应用

3.1 光热防雾表面研究进展

光热防雾的场景通常发生在透明表面,因此光热防雾表面的设计原则是,同时获得高的可见光透过率和高的光热转换效率。由于太阳光的波长横跨紫外线,可见光和近红外3个波段($0.28-2.50 \mu\text{m}$),因此理想的太阳能光热防雾表面具有完美的波长选择性,在 $0.38-0.76 \mu\text{m}$ 的可见光波段有100%的透过率,在 $0.28-0.38 \mu\text{m}$ 的紫外波段和 $0.76-2.50 \mu\text{m}$ 的近红外波段有100%的吸收率,但是实际中,理想的表面是不存在的。贵金属纳米颗粒如金、银等在入射光的作用下,当颗粒表面的自由电

子振荡频率与入射光子的频率相等时,诱发了局域表面等离子体共振.共振效应会增强纳米颗粒与光子的相互作用,导致对应波长入射光子的吸收和散射效率都被增强.具有波长选择性吸收的金属纳米颗粒被广泛应用于光热转换中. Jonsson 等^[27]利用胶体平版印刷法将金和镍纳米颗粒沉积在玻璃上,在玻璃整体保持 75% 透光率的同时实现了 1 个太阳光下 8 °C 的温升.此光热表面均有潜在的防雾应用价值.为验证光热透明表面的防雾效果, Walker 等^[28]利用气相沉积法将金纳米颗粒和二氧化钛膜镀在玻璃表面制造了光热超表面 (metasurface),相比于染色玻璃,在透过率相近的前提下 (36% 和 33%),光热超表面对近红外部分太阳光 (750—1650 nm) 的吸收有着显著增强,因此光热超表面在 1 个标准太阳照射下的稳态温升比普通染色玻璃高出 130%.如图 1(a) 和图 1(b) 所示,在太阳光照射下,由于超表面的光热效应,相比未做任何处理的玻璃温度提升 3 °C.在防雾实验中,研究人员将该光热超表面与普通玻璃和常用防雾超亲水玻璃进行了对比.如图 1(c)—(e) 所示,在水蒸气过饱和条件下,普通玻璃和超亲水玻璃表面均有水雾覆盖,超亲水玻璃表面覆盖了一层均匀

的水膜,所以透过性相较于普通玻璃表面略好.而光热防雾表面在太阳光的照射下没有明显的雾覆盖,展现出最好的防雾性能.此后, Guo 等^[29]利用贵金属纳米颗粒的表面等离子共振效应,通过调节金和银颗粒的含量比例来优化光热效率,将该最优比例的颗粒涂覆在玻璃上有着近 70% 的透光率,同时该表面在 1 个标准太阳照射下温度相对于室温提升 9.8 °C.以上均基于等离子体共振效应实现光热转换,但受限于金属纳米颗粒较窄的吸收带宽,这些表面的光热效率还有待进一步提高,以满足低温高湿度条件下的防雾要求.另外贵金属纳米颗粒的成本较高,限制了其大规模使用.

为显著地提高透光性和光热转换效率,同时降低制造成本,我们^[11]将近红外吸收较强的含铈三氧化钨纳米颗粒 (CWO) 和紫外吸收较强的苯并三唑 (BTA) 纳米颗粒与丙烯酸树脂混合,制造了高性能、高耐久、可大面积制造的光热防雾表面.如图 2(a) 和图 2(b) 所示,通过优化 CWO 颗粒的质量分数,该表面在可见光波段最高可获得 82% 的透过率,在紫外和近红外部分可实现大于 90% 的吸收,兼顾了透明性和光热性能.突出的波长选择性吸收和超高的光热性能使得该表面在 1 个标

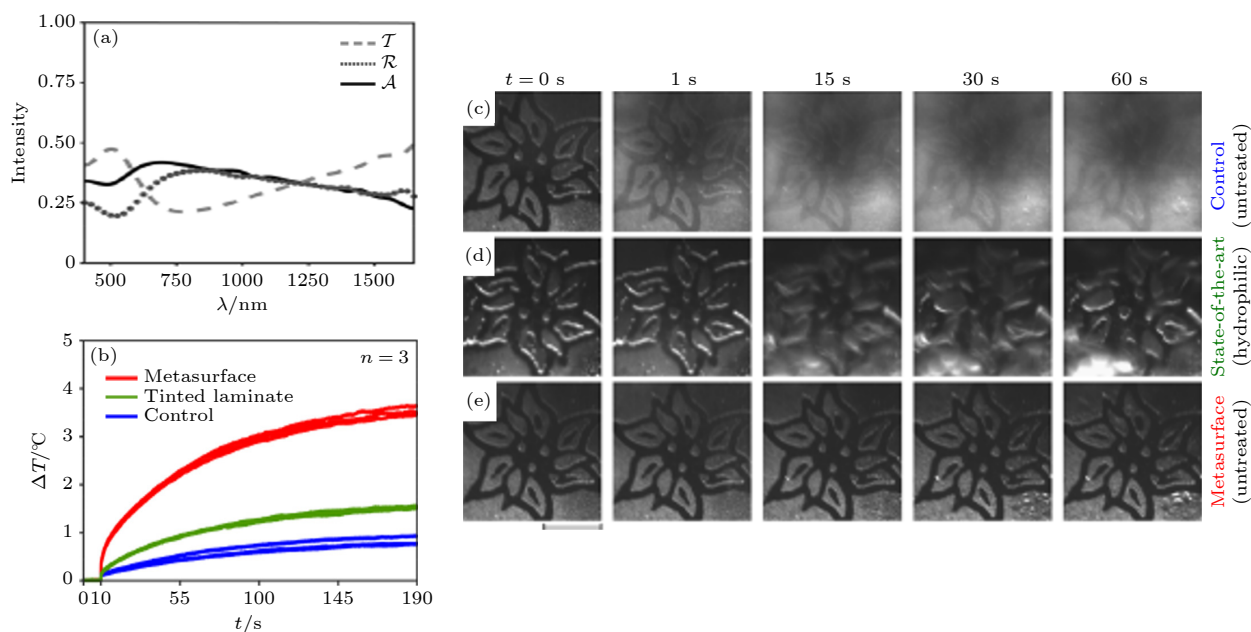


图 1 (a) 光热超材料的反射 (R)、透过 (T) 和吸收 (A) 光谱; (b) 玻璃、染色玻璃和超材料在光照下的温度时间响应; (c)—(e) 光照下的防雾表现 (c) 玻璃、(d) 亲水玻璃和 (e) 光热超材料^[28]

Fig. 1. (a) Reflection (R), transmission (T), and absorption (A) spectra of the metasurface; (b) sample temperature increase ΔT , over time t , for the metasurface, tinted laminate, and control glass samples; (c)–(e) antifogging performance enhancement by efficient sunlight absorbing; (c) the control, (d) hydrophilic, and (e) metasurface. Reproduced from Ref.^[28], with the permission of American Chemical Society.

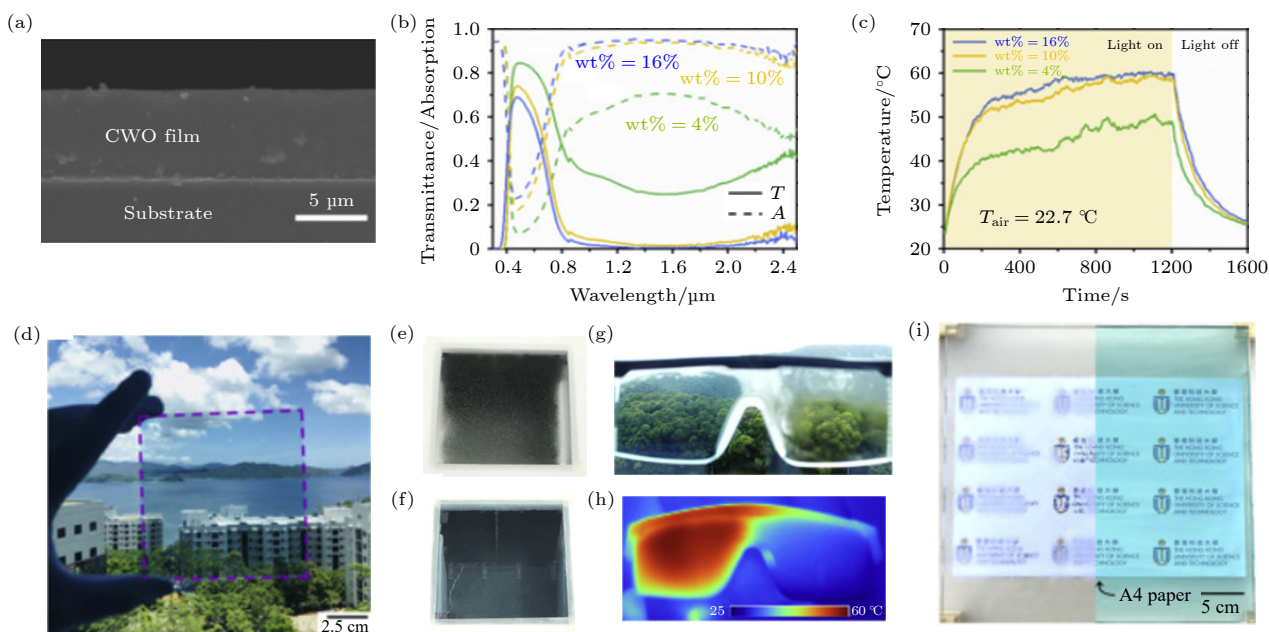


图 2 (a) 防雾表面截面图; (b) 不同 CWO 质量分数的表面光谱: 透过率 (T) 和吸收率 (A); (c) 不同 CWO 质量分数的表面在 1 个标准阳光下的温度响应曲线; (d) 1 个 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的透明选择性光热表面 CWO 质量分数: 10%; (e), (f) 大面积样品的户外防雾测试: (e) 普通玻璃表面和 (f) 光热玻璃表面. 太阳光强: $0.9\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$; (g), (h) 光热表面 (左侧) 和未处理表面 (右侧) 在眼镜上的防雾效果; (i) 大面积玻璃上的防雾效果对比 ($30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$)^[11]

Fig. 2. (a) Cross-sectional SEM image of the as-fabricated coating; (b) transmittance (T) and absorption (A) spectra of the coating with various mass fraction of CWO NPs; (c) temperature responses of the coating with various mass fraction under 1-sun illumination; (d) a $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ transparent selective photothermal coating fabricated on a glass substrate. The mass fraction of CWO NPs is kept at 10%; (e), (f) outdoor antifogging test of the large-scale (e) control and (f) photothermal samples using a homemade freezing chamber. The solar intensity was $0.9\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$; (g), (h) antifogging demonstration (g) and (h) temperature response of a pair of safety goggles (left side: treated, right side: untreated); (i) anti-fogging demonstration of a $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ glass substrate (left side: untreated, right side: treated). Reproduced from Ref.^[11], with the permission of the authors.

准太阳光照射下的温度提升高达 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 2(c)). 在零下 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下, 该光热防雾表面依然保持高透明且没有结雾, 但普通玻璃已经完全结雾 (图 2(e) 和图 2(f)). 这种选择性吸收和透过且低成本容易涂覆的光热涂层可为建筑玻璃、眼镜等表面除雾提供了可靠的解决方案 (图 2(g)—(i)).

3.2 光热超疏水表面防冰防霜研究进展

太阳能作为一种可持续的清洁能源, 在除冰和除霜方面有着广阔的应用前景. 近年来, 光热效应成为了利用太阳光进行除冰除霜的主要手段. 例如 Dash 等^[30] 使用商用的光热转换金属陶瓷材料实现了在 1.8 个太阳光照射下于 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中的防冰融冰; Mitridis 等^[31] 通过溅射沉积法制造了 Au-TiO_2 半透明超表面, 通过表面等离子体共振效应实现了光热转换, 在 2.4 个太阳光强照射下, 表面形成的霜可以在 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下融化. 尽管以上光热表面可以实现低温下的融冰融霜, 但是融化过程较长且表面残留的融化水较多. 残留的水分会继

续吸收表面的热量直至被完全蒸发, 这延缓了未融化部分的融化速度, 更为严重的是, 当表面温度下降时, 残留水很容易再结冰形成冰核, 加速表面被冰层再次覆盖.

近期, 研究人员发现将光热表面和超疏水表面结合, 不仅可以有效提高表面除冰除霜的效率, 而且可以解决残留水问题. 光热超疏水表面利用了光热转换和超疏水表面的协同效应: 超疏水表面可在夜晚时减少或延迟冰霜的形成, 光热表面可在白天有效吸收太阳光并转换为热能, 提高表面温度使冰霜融化, 同时疏水表面可以有效去除融化后残留的水分, 从而进一步促进光热表面对太阳光的吸收, 维持表面的温度, 最终达到防冰防霜的效果. 光热超疏水表面通常需要满足以下条件: 1) 表面具有微纳米粗糙结构, 在低表面能处理后表面与水之间形成空气层, 实现超疏水效果; 2) 表面可以有效吸收太阳光并转换为热能, 常见的光热材料例如碳材料、金属纳米颗粒、黑色氧化物、聚合物材料、生物黑色素等均可实现对太阳辐照的吸收. 目前, 具有

单一功能的表面已被大量报道, 因此, 如何选择合适的光热材料, 提高其光热转换效率并同时兼顾超疏水性能就成了实现高效除冰的关键。

3.2.1 碳材料

Wu 等^[17]以廉价的蜡烛烟灰颗粒为光热材料, 报道了一种低成本高效率的超疏水光热表面. 如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 该表面由蜡烛灰 (CS), SiO₂ 包覆壳和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 组成, 其中蜡烛灰由尺寸 30—40 nm 相互链接的碳粒组成, 是天然超疏水材料 (静态接触角为 161°±1°), 与此同时也是天然的光热材料. SiO₂ 包覆壳用于增强蜡烛灰的机械性能, 最后将疏水的 PDMS 连接到 SiO₂ 包覆壳上得到最终的超疏水光热表面 (PSCS). 处理后的表面接触角增加到 163°±1°, 在 1 个标准太阳光下温升达到了 53 °C (图 3(c) 和图 3(d)). 在对比除冰除霜实验中, PSCS 表面经过光照后, 冰

和霜都能快速融化并几乎没有水分残留, 而亲水的 SCS 光热表面需要更长的时间融化冰和霜, 而且最终表面仍存在融化水. 因此, 该 PSCS 表面可以保持干燥, 有效避免水带来的反射率下降和热质量增加的问题, 从而减少了热损失 (图 3(e) 和图 3(f)). 此外, 表面本身的疏水性有助于灰尘和其他污染物被融化的水或雨水冲走, 从而保持长期的高光热效率。

不同于此层层堆叠的制备方法, Liu 等^[18]采用喷涂法制备了一种基于碳材料的超疏水光热表面, 如图 3(g) 所示. 该表面通过喷涂三氯硅烷 (PFOCTS) 修饰过的碳纳米管与聚氨酯 (PU) 的混合溶液, 得到了表面粗糙的超疏水光热涂层. 该涂层在 1 个标准太阳光照下可在零下 30 °C 的环境中使表面温度升高 50 °C, 同时超疏水性在被氧等离子体破坏后, 可在太阳光照射下恢复, 具有良好的耐久性 (图 3(h)).

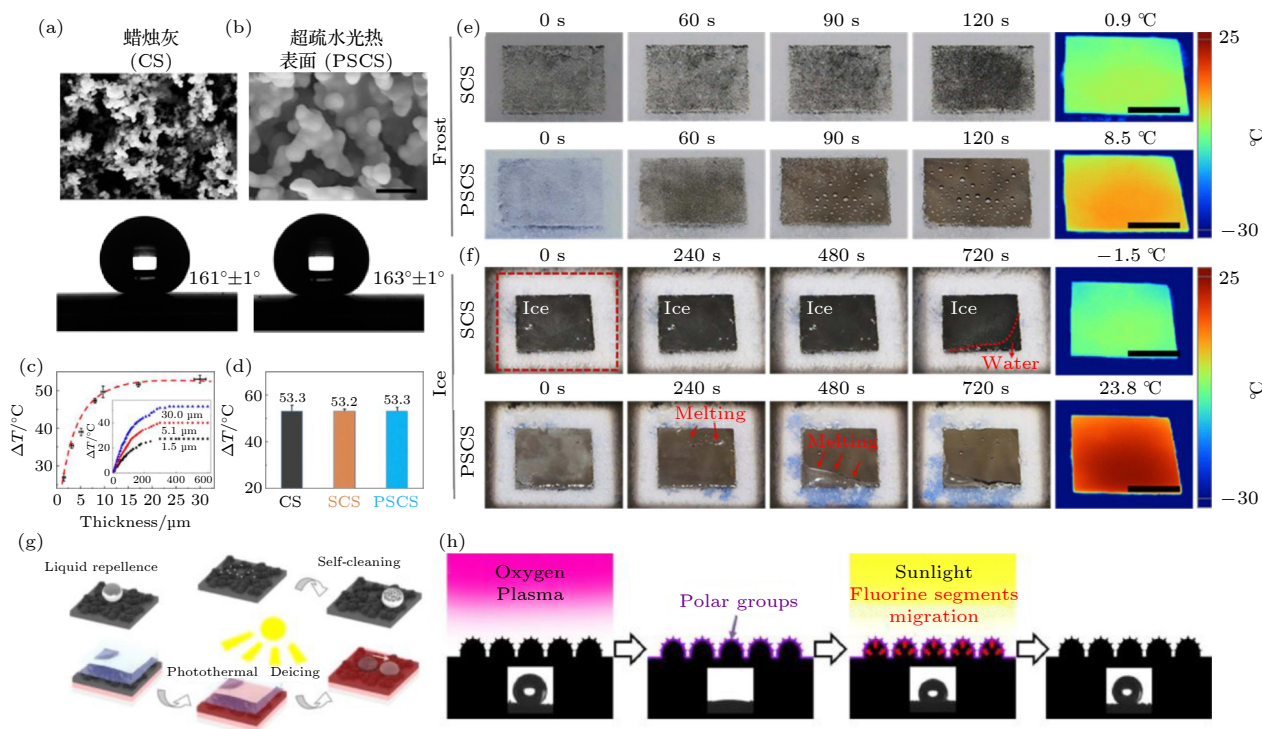


图 3 (a), (b) 蜡烛灰 (CS) 和超疏水光热表面 (PSCS) 的 SEM 和接触角图片^[17]; (c) 不同厚度的蜡烛灰在 1 个太阳光照下的温升曲线^[17]; (d) 蜡烛灰, 亲水光热表面和超疏水光热表面在 300 s 阳光照射后的温升对比^[17]; (e) 亲水和超疏水光热表面在 1 个太阳光下的除霜实验^[17]; (f) 亲水和超疏水光热表面在 1 个太阳光下的除冰实验^[17]; (g) 喷涂法制备超疏水除冰光热表面的原理图^[18]; (h) 光热表面超疏水性自修复机理^[18]

Fig. 3. (a), (b) SEM images and water contact angle of the structures of CS and PSCS; (c) temperature increases of surface under 1 sun^[17]; (d) temperature increases of CS, SCS and PSCS after illumination under 1 sun for 300 s, photothermally induced melting of frost and ice on SCS and PSCS surfaces under 1-sun illumination^[17]; (e) the melting of frost on the superhydrophilic SCS surface and superhydrophobic PSCS surface (A2)^[17]; (f) the melting of ice on the superhydrophilic SCS surfaces and superhydrophobic PSCS surface (Reproduced from Ref. [17], with the permission of United States National Academy of Sciences); (g) photothermal ice removal performance^[18]; (h) superhydrophobicity self-recovery mechanism of the photothermal coating. Reproduced from Ref.[18], with the permission of American Chemical Society.

3.2.2 黑色金属氧化物和黑色聚合物材料

为研究低温高湿极端环境下的防冰防霜问题, Zhang 等^[10]使用超快脉冲激光沉积 (PLD) 技术, 制造出由多种黑色铁氧化物组成的微纳米多层结构表面 (CR-SAS). 如图 4(a) 所示, 该表面在宏观和微观尺度均表现出优异的超疏水特性, 在低表面能的作用下, 冷凝水滴在冻结之前从表面合并弹跳, 有利于表面保持干燥进而维持光热转换能力. 作者在零下 50 °C 的超低温和极高湿度 (冰过饱和和湿度约为 260) 的环境下, 进行了防霜实验 (图 4(b)). 在 1 个标准太阳光照射下, 该表面温度维持在 0 °C 以上, 因此放置在极端条件下 180 min 后大部分表面没有霜形成, 而普通未处理表面仅仅在 10 min 后便形成了较厚的霜. 另外作者通过实验揭示了低温高湿极端环境下的表面结冰机制, 为进一步设计防冰材料提供了理论与技术支撑, 同时也为大型风力发电机组除冰提供了解决思路.

除了黑色的金属氧化物外, Xie 等^[19]以黑色聚合物 (聚吡咯) 为原料制备了无氟的超疏水光热表面, 研究人员将聚吡咯通过氧化聚合的方法沉积

在 Atpulgite 纳米棒上, 再使用十六烷基三甲氧基硅烷做疏水处理, 将其与硅树脂混合后的溶液喷涂于铝板上得到纯黑色的超疏水光热表面, 如图 4(d) 所示. 该表面的接触角为 162.7°, 并且在 25 kPa 和 50 kPa 水冲击后表面依然维持良好的疏水性, 同时显示出涂层的致密性和稳定性. 该表面在 1 个标准太阳光照射下温升可达 52 °C (图 4(e)). 在表面积雪后, 该超疏水光热表面在户外光照 6 h 即可除掉表面的积雪. 另外研究人员将普通表面, 光热表面和超疏水光热表面同时放置在户外四周后, 普通表面和光热表面都积聚了大量的灰尘, 因而显著削弱了表面的吸光能力. 反之, 超疏水光热表面由于有着良好的自清洁特性, 表面保持清洁, 这有利于保持高效光热转换进而在低温条件下有效防霜防冰 (图 4(f) 和图 4(g)).

3.2.3 生物材料

如图 5(a) 和图 5(b) 所示, Xue 等^[22]提取墨鱼墨囊中的黑色素作为光热材料, 加入氟化后的疏水二氧化硅颗粒制成喷涂材料, 制备了超疏水光热表面. 该表面在可见光有大于 90% 的吸收, 在 1 个标

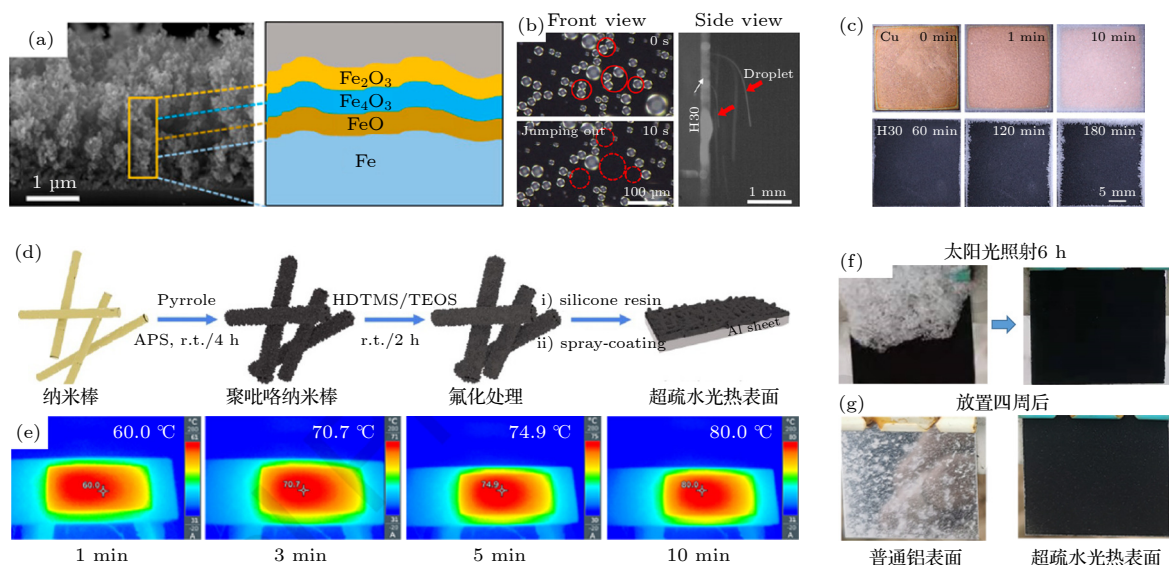


图 4 (a) CR-SASs 截面图和它的成分组成^[10]; (b) 冷凝液滴在超疏水光热表面上可以持续性的合并-弹跳最终脱离表面; (c) 在低温高湿的条件下铜和 CR-SASs 的防霜效果对比^[10]; (d) 超疏水黑色聚合物表面制备流程图^[19]; (e) 超疏水黑色聚合物表面的温度-时间变化图^[19]; (f) 超疏水黑色聚合物表面在太阳光照射 6 h 后融雪^[19]; (g) 普通铝表面和超疏水黑色聚合物表面放置四周后表面的防尘效果对比^[19]

Fig. 4. (a) Side-view images of CR-SASs and their surface composition^[10]; (b) condensed droplets can be continuously removed from CR-SASs through coalesced droplet jumping^[10]; (c) long-period photothermal experiment under the low-temperature and high-humidity condition for Cu and CR-SASs (Reproduced from Ref.[10], with the permission of United States National Academy of Sciences); (d) schematic preparation of the PPY/Atpulgite photothermal superhydrophobic coatings^[19]; (e) PPY photothermal superhydrophobic at certain time intervals^[19]; (f) active deicing test of PPY photothermal superhydrophobic surface^[19]; (g) PPY photothermal superhydrophobic surface and aluminum sheets after outdoor exposure for 4 weeks. Reproduced from Ref.[19], with the permission of Elsevier.

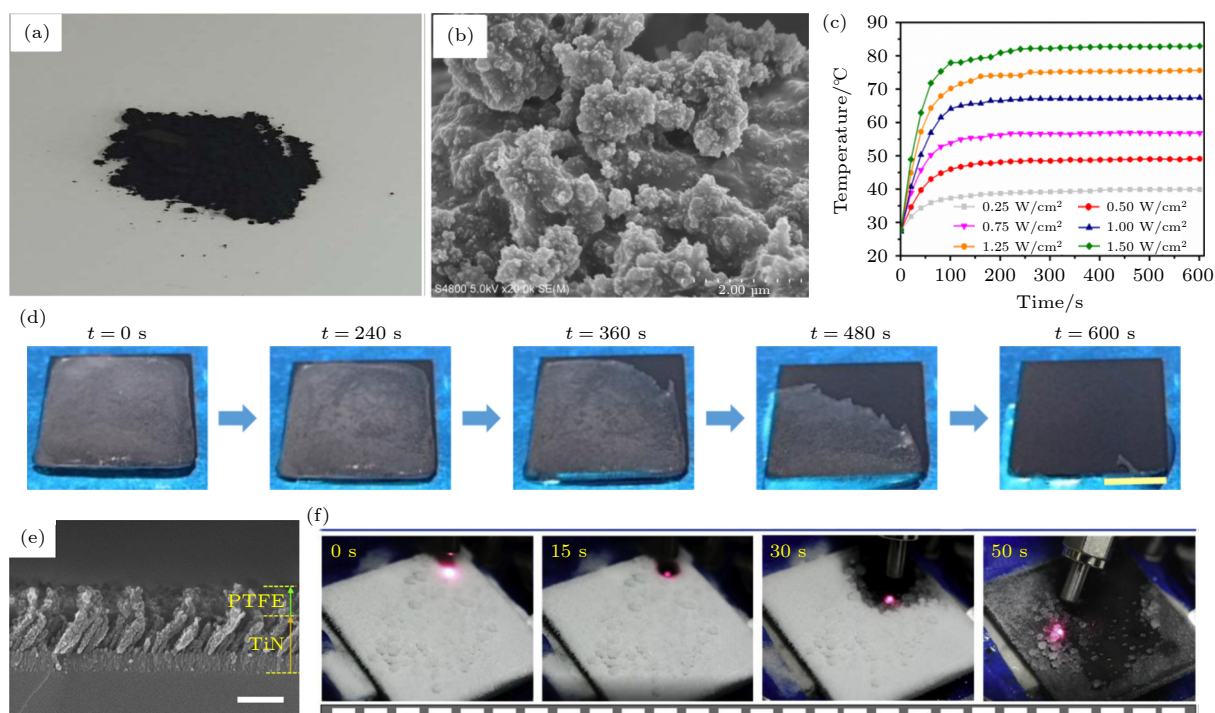


图5 (a) 提取出的墨鱼黑色素粉末^[22]; (b) 超疏水光热表面的SEM照片^[22]; (c) 在不同太阳光强度下的温升曲线^[22]; (d) 在1个太阳下超疏水光热表面的除冰过程^[22]; (e) 氮化钛-聚四氟乙烯截面图^[32]; (f) 氮化钛-聚四氟乙烯光热表面的激光除冰过程^[32]

Fig. 5. (a) Digital photograph of the powder of melanin nanoparticles^[22]; (b) SEM image of superhydrophobic photothermal coating^[22]; (c) Photothermal-heating curves of the superhydrophobic photothermal coating at different sunlight intensity^[22]; (d) optical images of photothermal deicing process on superhydrophobic photothermal coating under one sun irradiation (Reproduced from Ref. [22], with the permission of Elsevier); (e) cross-sectional SEM images of the TiN-PTFE film^[32]; (f) optical images of photothermal deicing processes on TiN-PTFE surface. Reproduced from Ref. [32], with the permission of Elsevier.

准太阳光照射下, 该表面温度升高 $32.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 5(c)). 在光热效应和超疏水的共同作用下, 该表面在零下 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件可将 3 mm 厚的冰片融化并移除, 且表面没有水分残留 (图 5(d)). 更值得注意的是, 该疏水表面除了除冰和自清洁性能, 还具有良好的稳定性. 在 150 g 落砂冲击实验和 5 L 水冲击实验后, 表面维持了良好的疏水性. 在不同 pH 条件和有机溶剂腐蚀后, 其表面接触角和滚动角均没有明显变化. 这些优点使得该表面具有令人期待的室外复杂环境下应用的潜力.

3.2.4 金属陶瓷材料

Ma 等^[32] 使用电子束蒸镀机, 在 Q235 钢基底上依次沉积氮化钛 (TiN) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 分别作为光热层与疏水层, 其横截面如图 5(e) 所示, 沉积后的表面接触角为 156° . 由于 TiN 本身的表面等离子体热效应, 该表面在 1 个标准太阳光照射下的温升为 $36\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可在 1.0 W/cm^2 (10 倍太阳光) 的 808 nm 红外激光照射下快速融霜 (图 5(f)). 此外, 由于 PTFE 的存在, 该光热表面可耐强酸强

碱及盐溶液腐蚀, 各种腐蚀性液滴滴在该表面上均保持球状. 同时, 进一步的测试表明, 该表面在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下也可维持良好的热稳定性, 同时也具有良好的机械稳定性.

3.3 光谱选择性超疏水光热表面

以上报道的光热超疏水表面均使用了直观上黑色的近黑体材料, 强调了对太阳光的高吸收, 却没有考虑近黑体材料在中红外波段的高热辐射损失导致总体光热转化效率的降低 (参考 (1) 式), 使得后续研究中的光热表面在 1 个标准太阳光下的温升没有显著提升, 到达了瓶颈. 此外, 结构复杂, 制作成本过高也成为了限制部分光热疏水表面规模化推广应用的重要因素.

为解决以上问题, 我们^[9] 制备了一种低成本选择性吸收的光热超疏水表面 (SHSSA), 该表面通过简单的化学刻蚀法及溶液旋涂法制备, 将氮化钛 (TiN) 光热纳米颗粒镶嵌在刻蚀后具有微纳结构的铝表面上, 在低表面能处理后得到具备高太阳吸收率和低红外发射率, 可极大地降低辐射热损失

的超疏水光热表面, 如图 6(a) 所示. 我们控制化学刻蚀和颗粒涂覆工艺以优化微纳米结构的形貌. 表面的疏水性和光谱选择性受刻蚀时间的影响: 当刻蚀时间过短, 微纳表面易被光热粒子填平失去超疏水性; 刻蚀时间过长会导致表面孔隙过大, 增强了对中红外光的吸收, 导致红外辐射率变大, 从而失去选择性 (如 SHB). 如图 6(b) 所示, 相比于非选择性类似黑体的碳材料 (发射率 96%), SHSSA 的红外发射率显著降低至 42%, 并因此在 1 个标准太阳照射下, 获得 71% 的光热转换效率 (参考 (1) 式),

显著高于普通黑体材料的 54%. 因此, 在 1 个标准太阳光下, SHSSA 表面温升达到了 61 °C, 远高于非选择性光热表面的 52 °C. 如图 6 所示, 接触角测试结果表明该表面接触角为 162°, 滚动角约为 5°, 展现出优异的疏水性. 得益于选择性吸收光热表面的高光热转换效率, 我们首次成功实现了在低至零下 60 °C 的极寒环境下的防冰. 在环境及底面温度均达到热平衡后 1000 s, 液滴在零下 60 °C 依然未完全结冰 (图 6(d)). 在进一步的除冰和除霜实验中, 我们发现该超疏水选择性光热表面能够

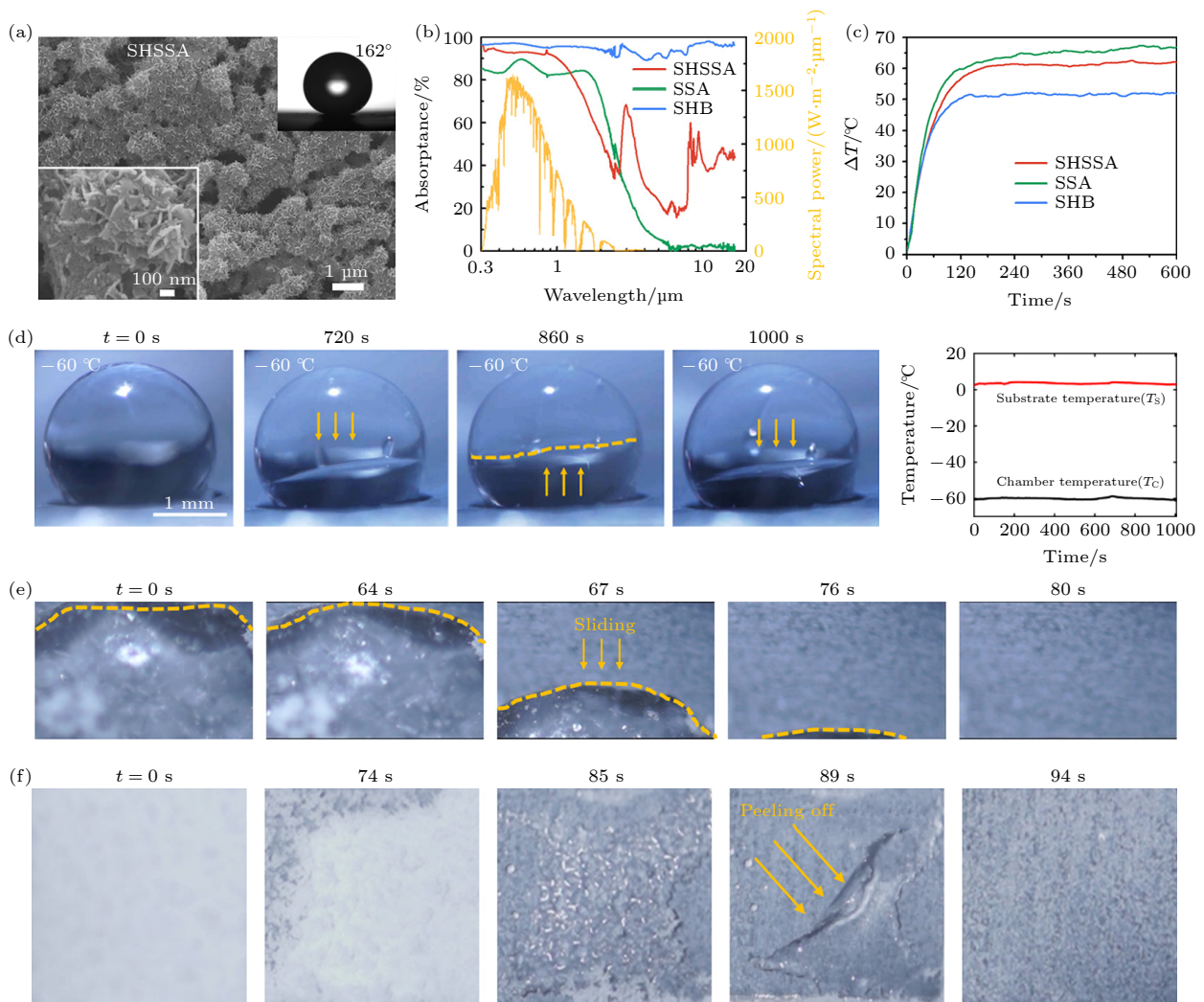


图 6 (a) 超疏水选择性光热表面 (SHSSA) 的 SEM 与接触角图片; (b) 超疏水选择性光热表面 (SHSSA), 选择性光热表面 (SSA) 和超疏水黑体 (SHB) 的紫外-可见光-红外吸收光谱; (c) SHSSA, SSA, 和 SHB 在 1 个太阳光照下的温度-时间变化; (d) 5 μL 液滴在环境温度稳定在零下 60 °C 时在太阳光照下的结冰过程; (e) 在 1 个太阳光照下的 SHSSA 的融冰过程; (f) 在 1 个太阳光照下 SHSSA 的融霜过程^[9]

Fig. 6. (a) SEM and contact angle measurement images of SHSSA; (b) UV-visible-IR absorptance spectra of SHSSA, SSA and SHB; (c) temperature increases (ΔT) of SHSSA, SSA, and SHB as a function of time under 1-sun illumination; (d) freezing process of a 5- μL droplet when the chamber temperature was adjusted to $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Time-zero is defined as the moment when the temperature reaches to the set temperature; (e) top-view image sequences showing the deicing process under 1-sun illumination on the SHSSA surface; (f) top-view image sequences showing the defrosting process under 1-sun illumination on the SHSSA surface. Reproduced from Ref. [9], with the permission of the authors.

在融化底部冰或霜后形成空气层,帮助未融化的冰或霜快速滑落且无任何水分残留(图 6(e) 和图 6(f)).同时,该表面超强的光热效应可实现快速融霜融冰,保护了超疏水微纳结构,在耐久性测试中该表面在多次除冰循环后疏水效果和光热效果均未受明显影响.

疏水性和光热效率是超疏水光热表面极为重要的性能指标,具体以接触角和 1 个标准太阳下的稳态温升来表征.表 1 总结了上述近期报道的超疏水光热表面的性能.由于成功地抑制了红外热辐射损失,我们报道的超疏水光热表面展现出了最高的光热转换效率,同时也具有较强的超疏水性.

表 1 不同光热超疏水防冰表面综合性能比较
Table 1. Overall performance of various photothermal icephobic surfaces.

| 光热材料 | 疏水材料 | 接触角/(°) | $\Delta T/(^{\circ}\text{C})$ | 文献 |
|--------|--------|---------|-------------------------------|------|
| 蜡烛灰 | PDMS | 163 | 53 | [17] |
| 碳纳米管 | 三氯硅烷 | 155 | 50 | [18] |
| 黑色铁氧化物 | 氟硅烷 | 161 | 55.9 | [10] |
| 聚吡咯 | 疏水二氧化硅 | 162 | 52 | [19] |
| 墨鱼黑色素 | 疏水二氧化硅 | 160.3 | 32.6 | [22] |
| 氮化钛 | 聚四氟乙烯 | 156 | 36 | [32] |
| 氮化钛 | 氟硅烷 | 162 | 61 | [9] |

3.4 光热防冰防霜防雾表面在航空领域的潜在应用

如前所述,防冰防霜防雾表面可以惠及多个领域.本综述将以航空领域为例,阐述光热防冰防霜防雾表面的应用价值与应用潜力.飞机结冰结霜的现象在冬季严寒环境下十分常见,主要发生在机翼、尾翼、螺旋桨和管道等处,严重危害飞行安全.历史上由于飞机结冰导致了多起空难,如 4.2 俄罗斯飞机坠毁事件、美国全美航空 405 号航班事故、中国 11·21 包头空难等.结冰结霜不仅发生在飞机高空飞行途中,而且发生在停泊过程中,因此航空领域对防冰和除冰的连续性和耐久性要求很高.目前,机械除冰和自带的空气加热系统是最常见的两种飞机除冰手段,但都属于能源耗费型的除冰方式.据报道,每架飞机的除冰费用在 1000—10000 美元不等,给航空公司造成了很大的经济负担.同时,为防止飞机机翼的二次结冰,通常起飞前还需喷淋以乙二醇为原料的防冻剂.但是,防冻剂的防冻时间只有几十分钟,这使得喷淋过程不得不在关

闭舱门后进行,耽误了客机的起飞时间,而且短暂的防冻时间也会造成一定的安全隐患.因此,超疏水光热表面在航空飞行器上表现出较大的应用潜力.在地面停泊过程中,超疏水表面可以有效防止水滴在飞机表面的附着,从根本上降低结冰结霜的可能性,另外即使有部分表面结冰,在阳光照射下,强劲的光热效应和疏水性可促使表面覆冰覆霜被快速融化和去除.在空中飞行过程中,虽然周围空气温度更低,但超疏水光热表面可以利用比地面更强的太阳辐照从而实现防冰除冰.即使在极端的气候下,超疏水光热表面仍表现出一定的防冰与除冰能力,这有望大大地缩减航空公司在除冰上的开支.类似地,航空飞行器在地面和空中飞行过程中都会遭遇窗户结雾的现象,这对机组成员的视线造成严重影响,同样危害飞行安全.光热除雾涂层有望以节能环保的方式克服低温下窗户结雾的问题,提升飞行体验,保证飞行安全.

4 总结和展望

本文综述了本联合课题组及其他课题组近年来在光热防雾和超疏水光热防冰防霜领域的主要工作.光热表面相较于传统的机械、化学和焦耳热在除冰除霜除雾领域有着成本低廉、安全省力、环境友好和可持续发展等优势.目前,光热防雾涂层多使用具有表面等离子体效应的金属纳米颗粒,通过控制颗粒含量平衡可见光透过率与太阳光吸收率.本联合课题组开发了光谱选择性吸收涂层,使用铯三氧化钨和苯并三唑分别吸收近红外光和紫外光,极大地提升表面光热效率的同时不影响可见光波段的透过率.在光热防冰防霜领域,目前超疏水光热表面最受研究者的青睐.超疏水光热表面多采用直观的黑色材料与疏水材料组成双层结构或直接混合成悬浮液进行涂覆,均可实现在低温环境中 1 个标准太阳下的防冰与融冰.疏水材料的选择上,可使用聚四氟乙烯来获得耐化学耐腐蚀的超疏水表面,或使用疏水二氧化硅避免生物毒性等.对于光热材料的选择,可以从自然界中入手,提取生物黑色素;或者使用成本低廉的蜡烛灰等,这样可以降低生产成本,有利于规模化的制备.但目前超疏水光热表面在超低温环境或弱光下的防冰与融冰依然极具挑战.本联合课题组开发了超疏水光谱选择性光热表面可选择性吸收太阳光的同时反射

中远红外光, 获得了低的发射率并减少了表面的热辐射损失, 从而提升表面的光热转化效率, 最终实现了破纪录的零下 60 °C 防冰.

为响应国际和国家号召, 实现碳达峰和碳中和的伟大目标, 将清洁的、储量大的、分布广泛的太阳能应用在防冰防霜防雾领域具有极其长远的意义. 经过各国研究者过去十多年的不懈努力, 太阳能光热防冰防霜防雾领域在理论上和实验上都取得了巨大的突破, 也涌现出了多种有实际应用潜力的太阳能光热表面与涂层. 但是, 该领域目前仍然存在很多亟待解决的问题. 首先, 在防雾领域, 光热表面没有与被动防雾的方式如超疏水表面等有效结合起来, 导致在夜晚、低光照的早上和下午、或阴天依然会有结雾的现象. 另外, 光热防雾表面尚缺少合理的热管理, 如引入低发射率策略等. 其次, 在防冰防霜领域, 绝大多数的研究都集中在 1 个标准太阳下的防霜防冰防雾, 但是冰霜多发生在低太阳辐照的冬季, 因此研究可实现 0.5 个太阳甚至更弱光强下的光热防冰防霜表面是必要的. 再次, 目前已报道的光热防冰防霜材料和涂层虽然实现了在小尺寸静态平整表面上的防冰防霜, 但距离实际应用依然有一段路. 实际应用场景更为复杂多变, 如高压电线的复杂曲面, 高速旋转的风机叶片表面, 饱受摩擦的火车铁轨表面等. 这些复杂的非静态曲面对光热防冰防霜涂层提出了更严苛的要求, 如良好的热管理能力、耐冲击性、耐磨性、持久性等. 另外, 防冰防霜涂层应当使用廉价的材料和简单的能兼容复杂表面的涂覆工艺. 最后, 除冰除霜需求不再存在时, 如夏季高温强光条件下, 光热效应会使得表面产生过热现象, 可能会造成一定的隐患. 如何设计出能根据环境温度变化自行调节光热性能的智能表面也是接下来值得研究的方向. 综上所述, 开发可兼容复杂表面与动态应用环境的低成本智能可调节光热涂层是下一步研究的重点之一.

参考文献

- [1] Laforte J L, Allaire M A, Laflamme J 1998 *Atmos. Res.* **46** 143
- [2] Ramakrishna D M, Viraraghavan T 2005 *Water Air Soil Poll.* **166** 49
- [3] He X, Liu A, Hu X, Song M, Duan F, Lan Q, Xiao J, Liu J, Zhang M, Chen Y, Zeng Q 2016 *Nanotechnology* **27** 475709
- [4] Boreyko J B, Collier C P 2013 *ACS Nano* **7** 1618
- [5] Farhadi S, Farzaneh M, Kulinich S A 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 6264
- [6] Meister K, Ebbinghaus S, Xu Y, Duman J G, DeVries A, Gruebele M, Leitner D M, Havenith M 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 1617
- [7] Yin X Y, Zhang Y, Wang D A, Liu Z L, Liu Y P, Pei X W, Yu B, Zhou F 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4237
- [8] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, Kreder M J, Adorno-Martinez W E, Aizenberg J 2012 *ACS Nano* **6** 6569
- [9] Ma W, Li Y, Chao C Y H, Tso C Y, Huang B, Li W, Yao S 2021 *Cell. Rep. Phys. Sci.* **2** 100384
- [10] Zhang H Q, Zhao G L, Wu S W, Alsaid Y, Zhao W Z, Yan X, Liu L, Zou G S, Lv J Y, He X M, He Z Y, Wang J J 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **118** e2100978118
- [11] Li W, Lin C, Ma W, Li Y, Chu F, Huang B, Yao S 2021 *Cell Reports Physical Science* **2** 100435
- [12] Gao Y, Wang Z, Ding D, Li W, Ma Y, Hao Y, Zhang H 2019 *ES Energy Environ.* **5** 1
- [13] Qin C, Gong H, Sun C, Wu X 2022 *Engineered Science* **17** 224
- [14] Li Y, Lin C, Wu Z, Chen Z, Chi C, Cao F, Mei D, Yan H, Tso C Y, Chao C Y H, Huang B 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005074
- [15] Cao F, McEnaney K, Chen G, Ren Z F 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1615
- [16] Li Y, Lin C J, Huang J Y, Chi C, Huang B L 2021 *Glob. Chall.* **5** 2000058
- [17] Wu S W, Du Y J, Alsaid Y, Wu D, Hua M T, Yan Y C, Yao B W, Ma Y F, Zhu X Y, He X M 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 11240
- [18] Liu Y B, Wu Y, Liu Y Z, Xu R N, Liu S J, Zhou F 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 46981
- [19] Xie H, Wei J, Duan S, Zhu Q, Yang Y, Chen K, Zhang J, Li L, Zhang J 2022 *Chem. Eng. J.* **428** 132585
- [20] Li Y, Li D Z, Chi C, Huang B L 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 16481
- [21] Li Y, Xiong C, Huang H, Peng X, Mei D, Li M, Liu G, Wu M, Zhao T, Huang B 2021 *Adv. Mater.* **33** 2103054
- [22] Xue C H, Li H G, Guo X J, Ding Y R, Liu B Y, An Q-F, Zhou Y 2021 *Chem. Eng. J.* **424** 130553
- [23] Li Y, Lin C, Zhou D, An Y, Li D, Chi C, Huang H, Yang S, Tso C Y, Chao C Y H, Huang B 2019 *Nano Energy* **64** 103947
- [24] Li Y, Li D, Zhou D, Chi C, Yang S, Huang B 2018 *Solar RRL* **2** 1800057
- [25] Lin K-T, Lin H, Yang T, Jia B 2020 *Nat. Commun.* **11** 1389
- [26] Wu Z X, Xue W H, Liu Y J, Wei D, Wang J, Yin L, Wang Y M, Liu X J, Zhang Q, Cao F 2020 *Sol. Energy* **202** 115
- [27] Jonsson G, Tordera D, Pakizeh T, Jaysankar M, Miljkovic V, Tong L M, Jonsson M P, Dmitriev A 2017 *Nano Lett.* **17** 6766
- [28] Walker C, Mitridis E, Kreiner T, Eghlidi H, Schutzius T M, Poulidakos D 2019 *Nano Lett.* **19** 1595
- [29] Guo M, Gao L J, Wei Y, Ma Y, Yu J Y, Ding B 2021 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **219** 110796
- [30] Dash S, de Ruiter J, Varanasi K K 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat0127
- [31] Mitridis E, Schutzius T M, Sicher A, Hail C U, Eghlidi H, Poulidakos D 2018 *ACS Nano* **12** 7009
- [32] Ma L W, Wang J K, Zhao F T, Wu D Q, Huan Y, Zhang D W, Zhang Z J, Fu W Y, Li X G, Fan Y 2019 *Compos. Sci. Technol.* **181** 107696

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Recent advances in solar-thermal surfaces for anti-icing/anti-frosting/anti-fogging*

Ma Wei # Li Yang # Yao Shu-Huai † Huang Bao-Ling ‡

(Department of Mechanical and Aerospace Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China)

(Received 9 December 2021; revised manuscript received 11 January 2022)

Abstract

Icing, frosting, and fogging are all natural phenomena in cold climates, which bring a lot of inconvenience and safety problems to our daily life and industry when formed on the infrastructures. Solar-thermal anti-icing, anti-frosting or anti-fogging surfaces have attracted a lot of interest due to their effectiveness and green ecofriendly features in comparison with the conventional mechanical, thermal, and chemical methods. This short review aims at summarizing the recent progress of solar-thermal anti-fogging/anti-icing/anti-frosting surfaces. First of all, both the fundamental of solar-thermal energy conversion and the mechanism of solar-thermal anti-fogging/anti-icing/anti-frosting are introduced. After that, recent advances in solar-thermal anti-fogging surfaces, and superhydrophobic solar-thermal anti-icing/anti-frosting surfaces are summarized according to the categories of photothermal materials. The results of our collaborative research groups in this field are highlighted in this review. In the end, through comparing those reported surfaces, we point out the bottlenecks in the existing researches of this field, and suggest the potential significant research directions in the future.

Keywords: solar-thermal energy conversion, anti-icing, anti-frosting, anti-fogging

PACS: 92.40.vv, 88.40.-j, 92.60.Vb, 78.20.nb

DOI: 10.7498/aps.71.20212277

* Project supported by the Hong Kong General Research Fund, China (Grant Nos. 16206020, 16213721), the Center on Smart Sensors and Environmental Technologies in the Hong Kong University of Science and Technology, China (Grant No. IOPCF21EG01), and the Project of Hetao Shenzhen-Hong Kong Science and Technology Innovation Cooperation Zone, China (Grant No. HZQB-KCZYB-2020083).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: meshyao@ust.hk

‡ Corresponding author. E-mail: mebhuang@ust.hk