arXiv:2602.01565v1 [cond-mat.soft] 2 Feb 2026

凝结条件下超疏水表面液滴的冻结-融化介导的去润湿转变

Jiawang Cui[†] Tianyou Wang[†,‡] 和 Zhizhao Che[*,†,‡]

†天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室，中国天津，*300350*。

‡天津大学储能国家产教融合平台，中国天津，*300350*。

电子邮箱：chezhizhao@tju.edu.cn

摘要

超疏水表面的拒水特性使其在许多应用中前景广阔。然而，在高湿度、低温等极端环境下，表面凝结不可避免，进而导致表面超疏水性丧失。本研究提出了一种冻结-融化策略，以实现从 Wenzel态到 Cassie-Baxter态的去润湿转变。该策略通过降低基底温度使液滴冻结，再通过加热基底使液滴融化。首先分析了凝结诱导的从 Cassie-Baxter态到 Wenzel态的润湿转变。我们比较了两种超疏水表面，即单尺度纳米结构超疏水表面和分级尺度微纳结构超疏水表面，并分析了它们对液滴静态接触状态和撞击过程的影响。通过探究表面微纳结构的差异，分析了去润湿转变的机理；该机理归因于超疏水表面独特的结构及其强度。这些发现将加深我们对涉及相变的液滴-表面相互作用的认识，并为超疏水表面的设计展现出广阔的应用前景。

关键词

超疏水表面；凝结；去润湿；冻结与融化；润湿

1 引言

超疏水表面具有许多应用，例如自清洁、防腐蚀、防雾、防结冰、流动减阻和强化传热。[1–7] 通过使液滴形成 Cassie-Baxter态来构造这类表面；在这种状态下，液滴下方存在气穴，可防止液滴与表面紧密接触。然而，当冷凝液滴侵入并填满超疏水表面微纳结构之间的空腔时，气穴便会消失，导致液滴转变为 Wenzel态，进而丧失超疏水性。因此，调控超疏水表面上的液滴接触状态，尤其是润湿与去润湿转变，对于基础研究和实际应用都十分重要。

许多因素都可能导致液滴从 Cassie-Baxter态转变为 Wenzel态，例如高速撞击、[8–11] 机械挤压、[12–14] 机械振动、[15–17]电场、[18–21]磁场、[22–24] 以及凝结。[25–28]值得注意的是，凝结是引起润湿转变最常见的原因，因为只要环境温度低于露点温度，就容易发生凝结。例如，Furuta等人[25]研究了凝结对粗糙和光滑的超疏水涂层润湿性的影响。结果表明，尽管这两种表面的凝结条件存在差异，但由于固液界面的空气量减少，它们的接触角在露点处都表现出很强的温度依赖性。另一个例子是，Zhao等人[28] 报告了凝结作用下两种具有不同纳米凸起堆积密度的超疏水表面的润湿稳定性。结果显示，当两个处于 Cassie态的小冷凝液滴合并成一个较大的液滴时，由于固水界面的反向锁定程度不同，一种表面上的接触线保持不变，而另一种表面上的接触线则发生收缩。总体而言，超疏水表面上的凝结特性及其对液滴润湿状态的影响十分重要，值得深入研究。

至于液滴从 Wenzel态转变为 Cassie-Baxter态的去润湿转变，这一过程较为困难，因为在大多数表面上，Wenzel态通常在能量上更有利。[29]人们已提出了一些实现去润湿转变的方法，例如利用表面变形实现液滴自驱动运动、[30–33] 机械振动、[15–17, 34] 电场、[18,35,36] 磁场、[23] 加热、[37] 内部流动、[38] 以及非均匀冻结。[39,40] 例如，Wen等人[30] 提出了一种策略，通过使用

超疏水表面，通过缩小纳米线之间的间距来操控冷凝液滴的初始状态位置，随后利用微米线阵列促使这些液滴自发地向外移出结构间隙。另一个例子是，Lambley 等人[40] 通过在低环境温度和压力下诱导液滴在超疏水表面上冻结，抑制了液滴接触状态的退化。由于成核过程中发生局部爆炸性汽化，冻结过程呈现非对称性，进而可能使液滴从表面弹出，而不是浸入表面结构中。

需要指出的是，由于实施要求严格，这些实现去润湿转变的方法受到限制，例如需要较高的加热温度、[37,41]使用磁性流体、[22–24] 侵入液滴内部、[18,36] 处于真空环境，[29,39,40]或采用复杂的结构设计。[42,43] 本文提出一种冻结-融化策略，以实现超疏水表面上的去润湿转变；该表面是一种单尺度纳米结构超疏水表面。我们还采用化学组成相似但结构不同（即具有微纳米分级结构）的超疏水表面进行比较。此外，还考虑了低温下由凝结引起的润湿转变，并将其设定为去润湿转变前的初始状态。我们探究并比较了凝结对液滴在两种超疏水表面上的静态接触状态和动态撞击过程的影响。在不同温度条件下发生去润湿转变的过程中，我们测量了液滴的形状，并分析了接触直径和接触角。通过对去润湿前后的基底表面进行表征，我们研究了实现去润湿转变的机制，并分析了超疏水表面实现去润湿转变所需满足的条件。

2 实验部分

实验装置与我们先前的研究相似，[44] 如图1(a)所示。超疏水基底的温度由半导体温控系统控制。亚克力盖（$50 \times 50 \times 50$ cm^3）用于为凝结、冻结和融化过程维持稳定的环境。通过加湿器将亚克力盖内操作环境的湿度维持在60%，并由湿度计进行监测。实验前，开启加湿器以提高亚克力盖内的湿度，直至达到60%。为研究露点温度以下的凝结（环境温度为23–25 ℃、湿度为60%时，露点温度为14.8–16.8 ℃），随后将不同的超疏水表面置于铜板上；铜板已预先冷却至指定温度（即基底温度）。预先冷却基底，而不是在液滴沉积后降低基底

温度，可以更准确地控制基底温度。随后，使用配备长工作距离显微镜（NAVITAR Zoom 6000）的高分辨率CMOS相机（FLIR BFS-U3-17S7M-C）从上方拍摄并记录基底上的凝结情况。为研究接触角随时间的变化，按照上述方法将不同的超疏水表面置于冷却铜板上；经过一段时间（即本文后文所述的冷却时间）后，在超疏水表面上沉积一滴液滴。使用配备微距镜头（TOKINA AT-X PRO 100mm）的高分辨率CMOS相机（FLIR BFS-U3-17S7M-C）从侧面拍摄并记录静态接触角。使用配备微距镜头（TOKINA AT-X PRO 100mm）的高速摄像机（Photron SA 1.1）从侧面拍摄并记录凝结对液滴撞击过程的影响。液滴形貌稳定后，通过调节电源改变铜板温度。由于半导体温控系统的温度响应迅速，铜板温度可以快速变化（例如，铜板温度从 2 ℃降至-25 ℃所需时间不到15秒）。在不同的温度变化条件下，超疏水表面上的液滴可能会润湿、冻结或融化。使用配备微距镜头（TOKINA AT-X PRO 100mm）的高分辨率CMOS相机（FLIR BFS-U3- 17S7M-C）从侧面拍摄并记录液滴形貌的变化。

通过在硅基底上构建微纳结构，制备了两种超疏水表面。[44] 其中一种是将混合溶液（85%异丙醇、12%液化石油气和3%疏水二氧化硅粉末）喷涂在硅片上制备而成。干燥后，二氧化硅颗粒堆积在基底表面，使表面的接触角达到151.2° ± 1.9°。另一种超疏水表面的制备方法是：先在硅片上涂覆聚二甲基硅氧烷，再将疏水二氧化硅粉末分布在基底表面，并通过振动使聚二甲基硅氧烷均匀固定粉末。经加热固化后，表面的接触角达到153.4° ± 2.3°。根据表面结构的特征（见图1(b, c)），这两种表面分别命名为单尺度纳米结构（SN）超疏水表面和分级微纳结构（HMN）超疏水表面。

3 结果与讨论

在寒冷潮湿环境中，固体表面上不可避免会发生凝结。由于超疏水表面通常具有复杂的微纳结构，如果凝结形成的液滴出现在这些结构之间并填满间隙，那么液滴落到表面时就难以形成气囊。[45,46] 因此，在凝结条件下很容易发生润湿转变，之后由于存在能垒，基底难以恢复其超疏水性

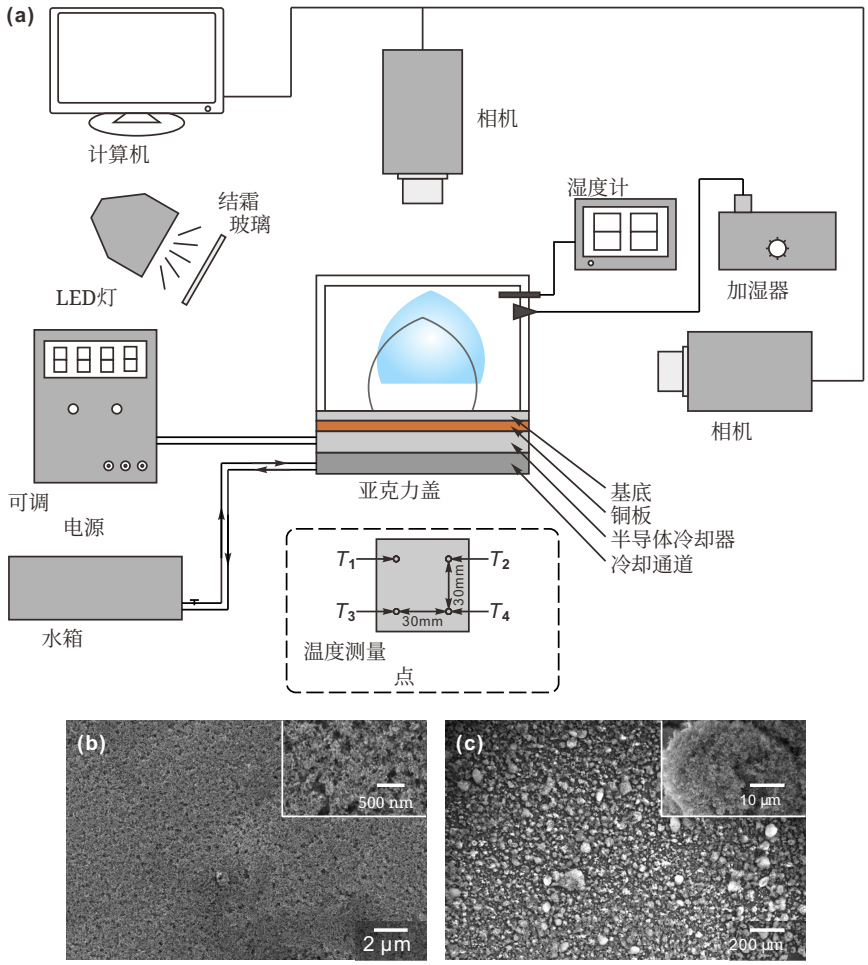


图1：（a）实验装置示意图。（b、c）两种超疏水表面的扫描电子显微镜图像：（b）单尺度纳米结构超疏水表面；（c）分级微纳结构超疏水表面。

。在此，我们发现了一种策略，可使液滴在超疏水表面上从 Wenzel态去润湿转变为 Cassie-Baxter态。在 25 ℃ 的室温下，沉积在超疏水表面上的液滴处于 Cassie-Baxter 态，静态接触角为 151.2°，如图 2(a) 所示。然而，当基底温度降至露点以下时，沉积在该超疏水表面上的液滴处于 Wenzel态（即在 2 ℃ 时，静态接触角为 116° ），如图 2(b) 所示。尽管表面仍然疏水，但接触角显著减小，表明发生了从 Cassie-Baxter态到 Wenzel态的润湿转变。这是由于表面凝结所致，相关解释将在第3.1节中给出。我们恢复超疏水性的方法包括两个步骤。首先，我们将基底温度降至 -25 ℃，使液滴冻结（即步骤 I，如图 2(c) 所示），然后我们升高

将基底温度调至 30 ℃，使液滴融化（即图 2(d)所示的步骤 II）。此处，基底温度设定为略高于室温，这样可通过加热装置简化温度控制，并利用可调电源微调输入电压。经过冻结-融化过程后，静态接触角可恢复至 166°，即恢复为超疏水状态。这表明发生了从 Wenzel 态到 Cassie-Baxter 态的去润湿转变。为了解上述实验条件下这一现象的发生机制，本研究分析了从润湿转变到去润湿转变的整个过程。

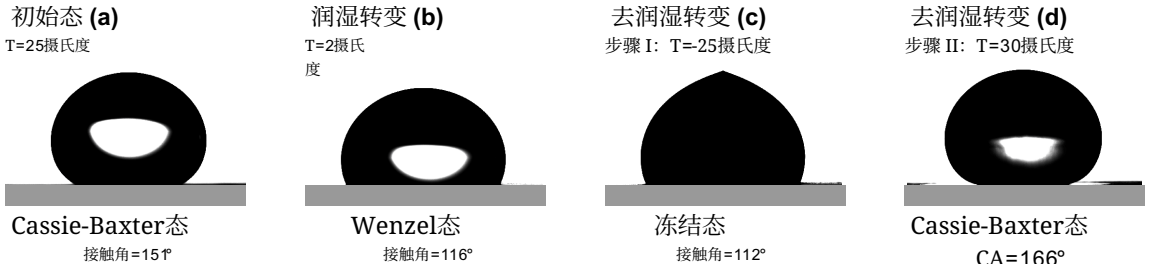


图 2：温度影响下液滴在超疏水表面上的润湿与去润湿转变（影片 1）。(a)和(b)图显示，低温下超疏水表面发生凝结，导致液滴经历润湿转变。(c)和(d)图展示了恢复超疏水性的冻结-融化策略，该策略包括两个步骤：降低表面温度使液滴冻结（即步骤 I），然后升高表面温度使液滴融化（即步骤 II）。加热温度为 30 ℃，液滴体积为 37.1 μl。

3.1 润湿转变

3.1.1 超疏水表面上的凝结

润湿转变可以通过低温下超疏水表面上的凝结来解释：冷凝液滴在超疏水表面的微纳结构之间形成，从而抑制液滴沉积在表面时空气的滞留。由于超疏水表面上的微纳结构种类多样，凝结过程可能有所不同，因而对沉积于其上的毫米级液滴的静态接触状态和动态撞击过程产生不同影响。因此，我们首先对超疏水表面上的凝结进行表征，并分析其对润湿转变（从 Wenzel态到 Cassie-Baxter态）的影响，包括静态接触状态和液滴撞击过程。

实验中，记录了超疏水表面上的凝结过程，以获取冷凝液滴的分布和生长特征。该

超疏水表面上的凝结结果如图3所示。当基底周围的环境温度低于露点时，过饱和空气中的水分在表面上凝结，形成小液滴。由于超疏水表面复杂的微纳结构可提供许多成核位点，凝结液滴更可能出现在这些微纳结构的间隙中，尤其是在凝结初期。随着冷凝液滴的生长和聚并（例如图3(a-c)中的凝结），超疏水表面与原始状态相比发生了显著变化。此外，较低的温度可加速凝结过程，在基底温度为 2 °C时（见图3(d)），表面上凝结的液滴明显大于基底温度为 8 °C时（见图3(b)）。另外，两类超疏水表面之间凝结过程的差异也很明显。在HMN表面上只能发现若干小液滴（即图3(g)），这与SN表面上的情况（即图3(c)）形成对比。超疏水表面上的凝结可导致其超疏水性发生变化，这将在第3.1.2节和第3.1.3节中讨论。

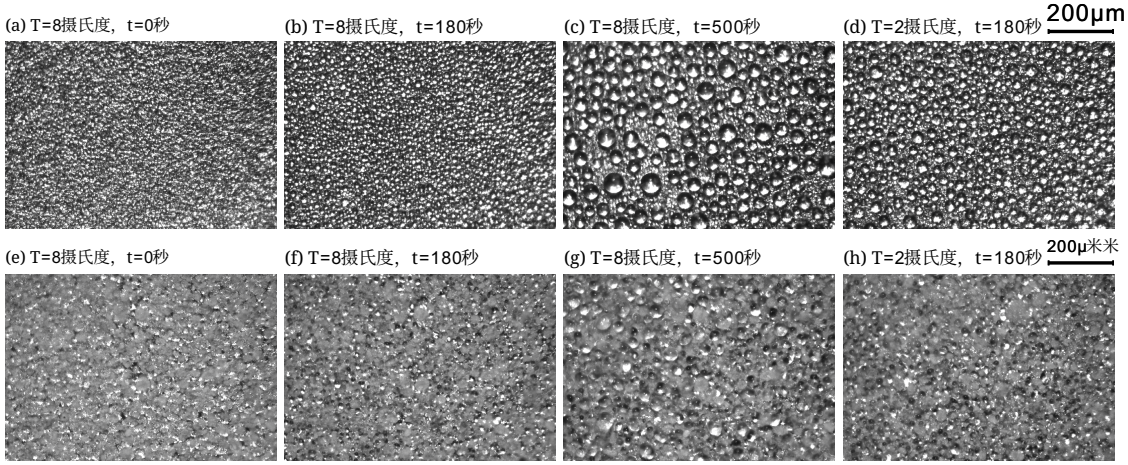


图3：在(a) SN超疏水表面和(b) HMN超疏水表面上的凝结：(a-c, e-g) 图像序列显示了基底温度为 8 °摄氏度时，凝结状态随时间的变化；(d, h) 图像显示了基底温度为 2 °摄氏度、冷却时间为180秒时的凝结状态，以便与(b)和(f)中的情况进行比较。为避免观测位置对实验结果的影响，相机的视场限制在超疏水表面(40×40 厘米^2)中心区域内的一个区域(5×5 厘米^2)。

3.1.2 凝结对静态接触状态的影响

如果超疏水表面被大量冷凝液滴覆盖（无论是在微结构间隙中还是在超疏水表面上），放置于此类表面上的毫米级液滴的静态接触状态可能会发生变化，严重时甚至会失去超疏水性。如图4(a、b)所示，即使SN和HMN表面上只有少量冷凝液滴，静态接触角也会显著降低（如图4(a)所示，即使冷却时间较短；或如图4(b)所示，即使基底温度相对较高）。因此，在低温环境下，避免润湿转变并保持超疏水性具有挑战性。

超疏水性通常通过维持液滴下方空气层的稳定性来实现。然而，冷凝液滴会填充微/纳米结构的间隙，并迫使空气排出，如图4(c)所示。因此，寒冷环境中由凝结引起的润湿转变是一种常见现象。在冷凝液滴的作用下，接触状态会从Cassie-Baxter态转变为Wenzel态（如图4(d)中的红色曲线所示），这是因为润湿态（即Wenzel态）下的总自由能低于非润湿态（即Cassie-Baxter态）下的总自由能。根据先前对接触状态转变的理论分析，[47–49] 如果液滴要恢复非润湿态，就需要克服转变前后状态之间的吉布斯自由能差（即ΔG_1）。此外，在变化过程中还需要额外的自由能来克服能垒（即 ΔG_2）。通常，润湿过程较易发生，可实现从Cassie-Baxter态到Wenzel态的润湿转变，在此过程中所需能量仅为 ΔG_2。然而，去润湿过程沿相反方向发生较为困难，其能垒为 $\Delta G_1 + \Delta G_2$。去润湿转变难以发生的另一项证据是，Wenzel态下液滴的接触面积大于Cassie-Baxter态下的接触面积，这会大幅增加表面黏附。如果有足够的自由能输入，去润湿过程便有可能发生，从而实现去润湿转变。

3.1.3 凝结对液滴撞击过程的影响

由于凝结的影响，表面状态发生变化，在这种状态下，表面黏附力可能比干燥条件下更大，从而阻碍液滴运动。图5展示了液滴撞击不同凝结程度的超疏水基底的过程。由于SN超疏水表面（CA $= 151.2°$）和HMN超疏水表面（CA $= 153.4°$）的静态接触角相近，因此在基底温度为30时，两者的撞击过程相似

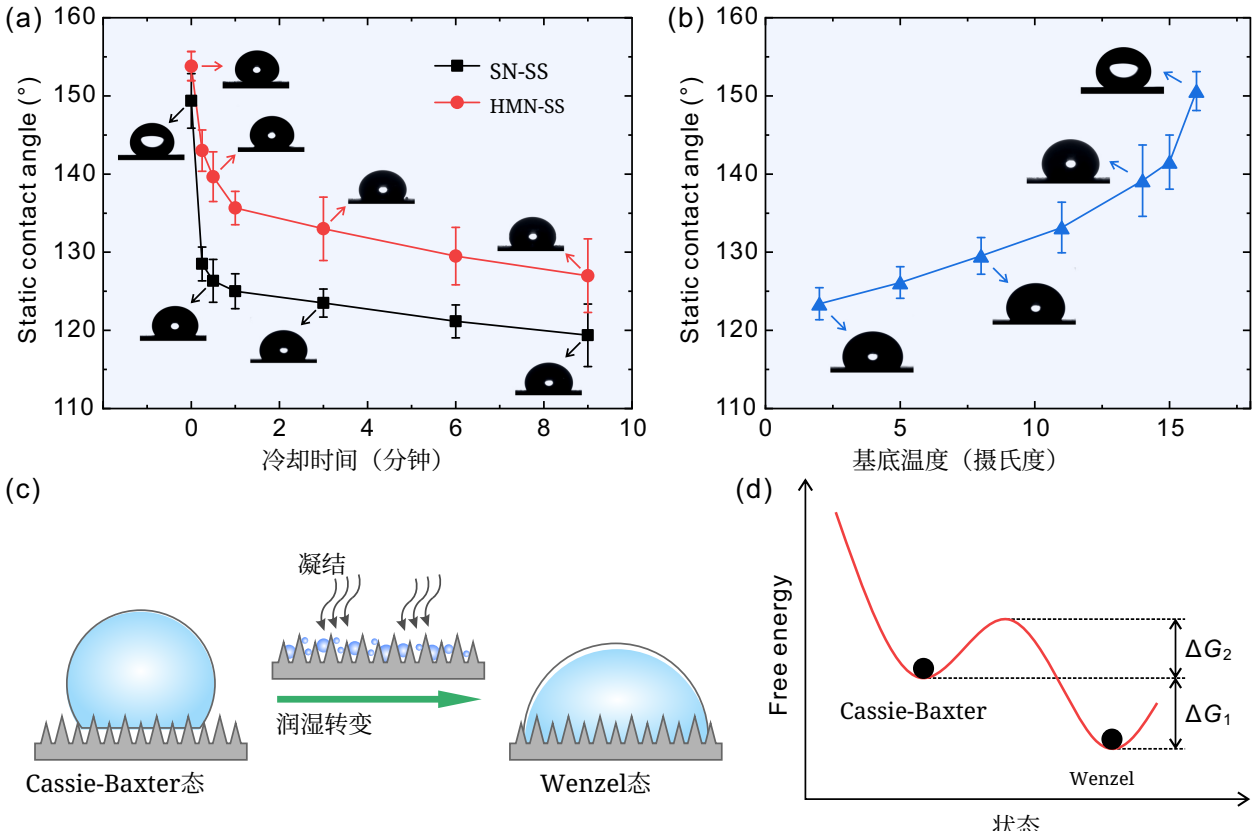


图4：不同实验条件下SN和HMN超疏水表面的静态接触角，以及超疏水表面上液滴的润湿转变。(a) 基底温度为 2 °C时，静态接触角随冷却时间的变化。(b) 冷却时间为180 s时，SN超疏水表面的静态接触角随基底温度的变化。(c) 表面微纳结构内冷凝液滴导致润湿转变的示意图。(d) 超疏水表面上处于不同接触状态的液滴自由角的变化。

°C。两者都表现出液滴在超疏水表面上弹跳这一典型特征。然而，随着基底温度降低，撞击过程中的快速铺展阶段发生显著变化；由于凝结的影响，表面超疏水性丧失且表面黏附力增大，液滴始终无法从表面脱离，如图5(b)所示。请注意，在 $t = 43$ ms时，液滴略微收缩，这表明超疏水性的丧失是一个渐进变化的过程。更为极端的现象是，当撞击液滴达到最大铺展时，液滴底部已经冻结（如图5(c)中 $t = 43$ ms所示），这阻碍了液滴随后收缩以及接触直径减小（图6对此进行了定量展示）。至于液滴撞击HMN表面的过程，随着温度从 30 °C降低，液滴变形没有显著变化

至-25 °C。这里，温度为 2 °C的基底上的液滴撞击图像序列如图5(d)所示，与图5(a)中的情况相似。这种与温度无关的现象，与图3(e-g)所示的表面凝结条件实验结果一致：在一定程度上，即使处于寒冷环境中，HMN超疏水表面仍能保持其超疏水性。

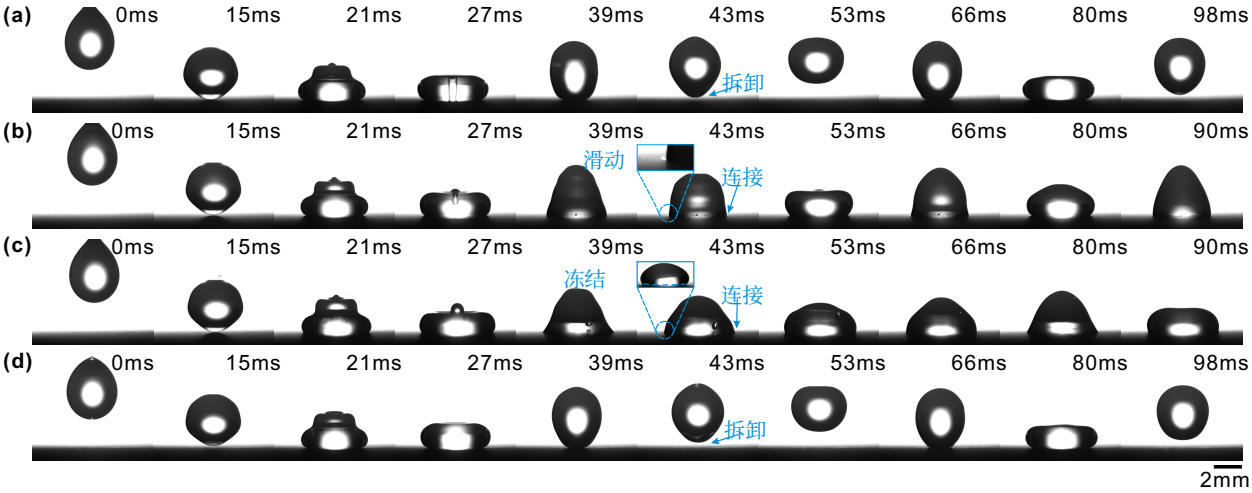


图5：不同凝结程度下，液滴在SN和HMN超疏水表面上的撞击过程图像序列：(a) 温度为 30 °C时的SN基底（即未冷却，影片2）；(b) 温度为2

°C时的SN基底上的凝结过程（影片3）；(c) 温度为-25 °C时的SN基底上的凝结和冻结过程（影片4）；(d) 温度为 2 °C时的HMN基底上的凝结过程。

为了定量表征凝结对撞击过程的影响，我们测量了液滴在不同超疏水表面和不同基底温度下撞击过程中的接触直径，见图6。在SN表面上，随着基底温度从 30 °C降至-25 °C，最大铺展直径增大，导致超疏水性劣化。此外，在 30 °C时，液滴铺展至最大接触面积后立即收缩并向上移动。相比之下，在 2 °C、-6°C和-25 °C时，即使受到剧烈振荡的影响，液滴仍能维持最大接触面积一段时间。最后，除-25 °C时液滴底部在铺展阶段冻结这一情况外，液滴因反复振荡而收缩，接触直径总会略微减小。相比之下，在HMN表面上， 30 °C、 2 °C、-6°C和-25 °C时接触直径的变化与SN表面在 30 °C时的情况相似，这表明HMN表面的抗凝结性能对于维持表面超疏水性起着重要作用。

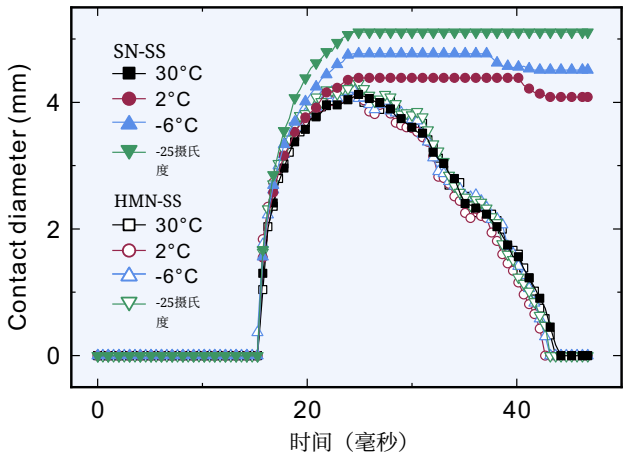


图6：不同基底温度下，液滴撞击超疏水基底过程中的接触直径。

3.2 去润湿转变

随后，我们探究通过控制基底温度实现去润湿转变（即从Wenzel态转变为Cassie-Baxter态）的方法和机制。第3.1.1节的结果表明，由于凝结，液滴在温度降低时会转变为Wezel态。在此，如果直接将基底温度升高至较暖的条件（高于露点温度，例如 30 ℃），润湿状态并不会改变，如图7(a)所示。正如第3节开头所述，我们的去润湿转变策略依赖于一个更复杂的过程，即先冻结液滴，再使其融化这两个步骤。如图 7(b)所示，将液滴滴在SN表面上，此时其状态与图7(a)中的相同。首先将基底冷却至-25 ℃（即步骤 I），使液滴冻结；随后将其加热至 30 ℃（即步骤 II），使液滴融化。在具有类Wenzel形貌的冻结液滴的融化过程中，液滴形貌发生了明显变化：接触面积减小，接触角增大至 166°。这表明SN表面已恢复其超疏水性。我们还对凝结温度较低（即-6 ℃）的基底测试了冻结-融化策略，如图7(c)所示。在-6 ℃时，液滴处于过冷态，其润湿转变比在 2 ℃时更为严重。因此，相比之下，静态接触角从 2 ℃时的 116° 进一步降至-6 ℃时的 102° 。尽管这两种情况下液滴及其冻结液滴的形貌略有不同，但融化后的接触角相近，如图7(b)中的 $t_{\mathrm{II}} = 38$ s和图7(c)中的 $t_{\mathrm{II}} = 41$s所示。我们还进行了另一项实验：将液滴滴在温度极低的SN表面上（-25 ℃），如图7(d)所示。液滴一接触基底便立即冻结，最终呈现类Wenzel形貌。

当基底温度升高至 30 ℃时，熔化液滴仍可恢复到Cassie-Baxter态。一般而言，无论液滴以非过冷状态或过冷态沉积，还是在接触SN表面时立即冻结，都始终能够通过冻结-融化过程实现去润湿转变。

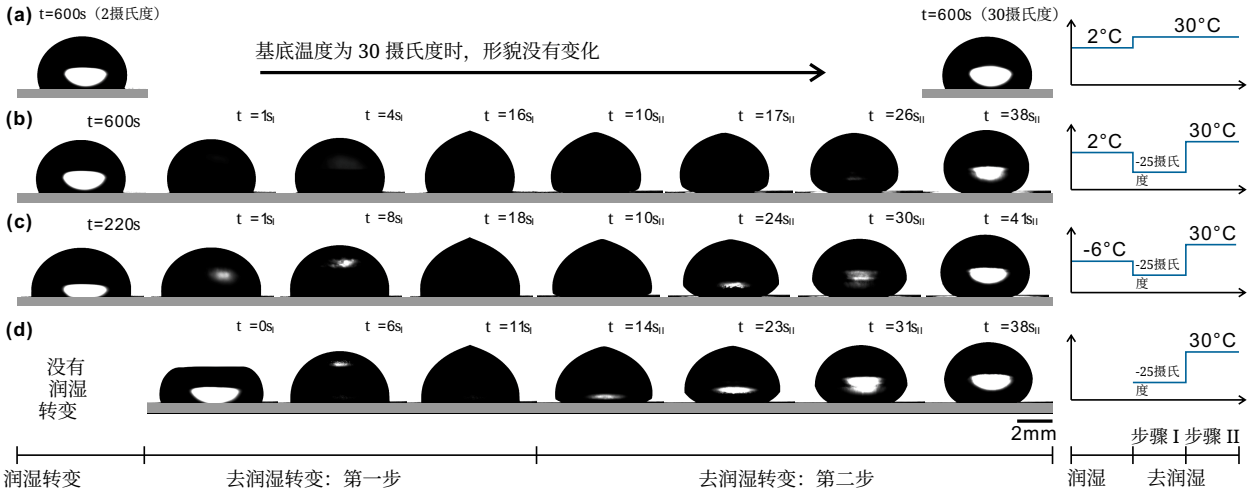


图7：不同温度序列下SN超疏水表面上的去润湿转变。(a) 将液滴沉积在已冷却至 2 ℃并保持600 s的基底上。随后将基底温度升至 30 ℃，并保持600 s。(b) 将液滴沉积在已冷却至 2 ℃并保持600 s的基底上。随后将基底温度降至-25 ℃，使液滴冻结。液滴完全冻结后，将基底温度升至 30 ℃，使冻结液滴融化。(c) 温度设置的整个过程与(b)相同，但去润湿转变期间的基底温度为-6 ℃。(d) 将液滴沉积在已冷却至-25 ℃并保持60 s的基底上（视频5）。液滴一经沉积便立即冻结。液滴完全冻结后，将基底温度升至 30 ℃，使冻结液滴融化。在(b-d)中，冻结阶段成核开始的时刻定义为 $t_{\mathrm{I}}=0$；融化阶段开始融化的时刻定义为 $t_{\mathrm{II}}=0$。液滴体积为37.1 μl。

基于数字图像处理，分析了去润湿转变过程中SN超疏水表面上液滴的接触直径和接触角，结果如图 8所示。经过冻融过程后，所有液滴均能实现去润湿转变。在熔化初期，接触直径显著减小，接触角显著增大，表明去润湿转变主要发生在这一阶段。液滴在完全融化之前即恢复到Cassie-Baxter态。这些结果表明，冻结-融化过程对SN超疏水表面上的液滴具有优异的去润湿能力。

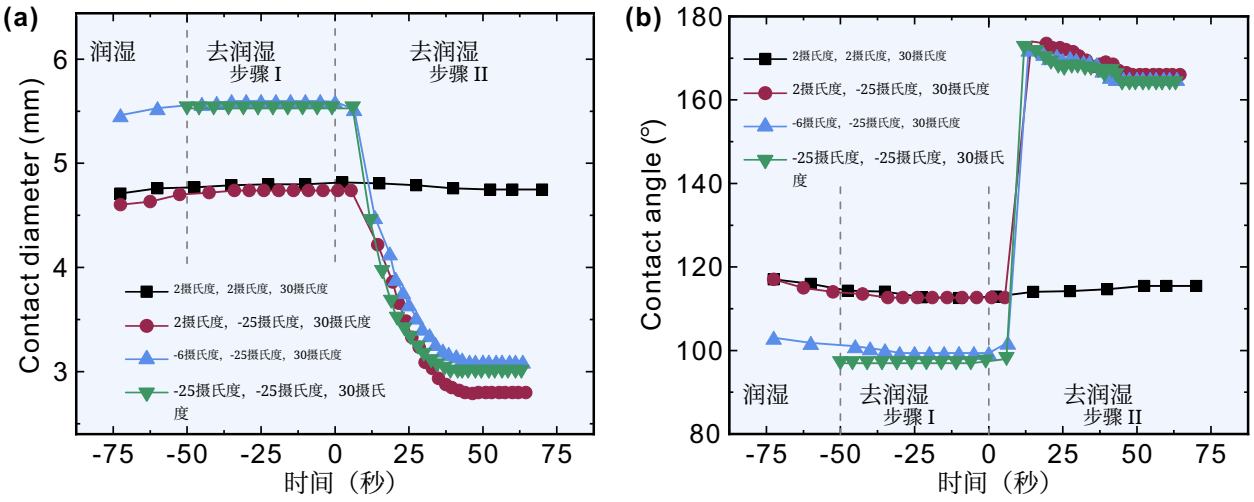


图 8：(a) 不同温度条件下，液滴在 SN超疏水表面上发生去润湿转变时的接触直径和 (b) 接触角，对应图7。该过程可分为三个阶段，即润湿、去润湿：步骤 I（即冻结阶段）和去润湿：步骤 II（即融化阶段）。图例依次给出了三个阶段的基底温度。图中，冻结阶段的起始时间设为 $t = -50$ 秒，融化过程的起始时间设为 $t = 0$。

作为对比，我们还在与图 7(b)相同的冻结-融化策略下，对HMN超疏水表面进行了实验。无论润湿转变程度如何（在从 30 ℃到-25 ℃的不同基底温度下），也无论采用何种冻结-融化策略（在沉积后将基底温度降至-25 ℃，或在沉积前直接将基底温度降至-25 ℃），液滴在融化后的接触角与润湿转变后的状态相比均未增大（如图 9所示）。我们甚至发现，在气-水-固三相接触线附近形成的霜可能会融化并与融化中的液滴合并，从而进一步增加液滴的润湿，分别如图 9(a)中 $t_{\mathrm{I}} = 23$ s和 $t_{\mathrm{II}} = 6$ s所示。

为进一步检验表面超疏水性，我们测量了凝结前和融化后的滚动角。较小的滚动角是超疏水表面的典型特征。由于接触角滞后的存在，液滴在表面上的移动受到限制，尤其是在发生润湿现象后，这使得通过表面倾斜、[50] 气流、[51] 或液滴聚并等简单方法去除这些液滴变得更加困难。[52] 因此，冻结-融化策略下滚动角的变化可以反映润湿和去润湿过程中界面能的变化。超疏水表面滚动角的变化如图 10(a)所示。在实验中，通过调节

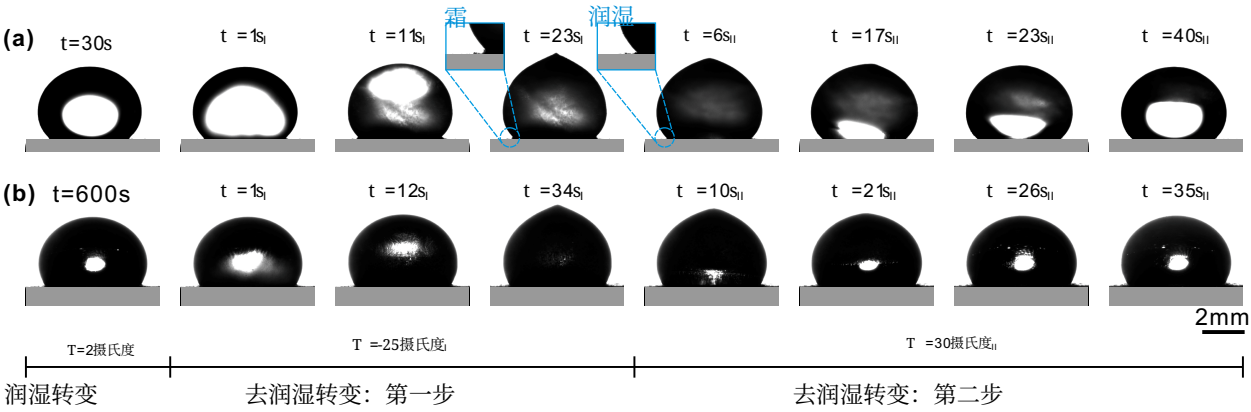


图 9：图像序列显示，HMN超疏水表面上的液滴无法通过冻结-融化过程实现去润湿转变：(a) 润湿转变前凝结的冷却时间为 30 s；(b) 润湿转变前凝结的冷却时间为 600 s。(a) 和 (b) 中凝结程度不同，但 (a) 和 (b) 中尝试实现去润湿转变所采用的冻结-融化策略与图 7(b) 相同。液滴体积为 37.1 μl。

超疏水表面下方摆角装置的倾斜角，以每30 s增加0.5° 的速率测量滚动角，并由相机从侧视角记录。当液滴即将滚落时，将摆角装置的示值确定为滚动角。凝结前，SN和HMN超疏水表面的滚动角非常小，分别为3.2° 和1.1°。较小的滚动角表明，沉积在表面上的液滴可以轻易滚落，且这些表面具有良好的超疏水性。凝结后，两种超疏水表面的滚动角均显著增大，使液滴难以拆卸。对于图7(b,c)所示的情况，冻结-融化去润湿过程后滚动角的增量远小于图7(a)中的增量，尽管与凝结前相比，滚动角同样有所增加。该结果表明，冻结-融化过程缓解了表面超疏水性的劣化。

为探究 SN 超疏水表面在反复冻融循环中去润湿特性的可重复性，如图10(b)所示，在液滴状态稳定后，分别于润湿与去润湿转变后测量接触角。实验中，在同一超疏水表面的同一位置测试其劣化情况。记录液滴冻结前和融化后的接触角后，将液滴移除，并在同一位置放置一滴新液滴，进行新的冻结-融化过程。在每个循环中，经过冻结-融化过程后，静态接触角均显著增大，表明液滴能够有效实现去润湿转变。至于 HMN 超疏水表面，冻结-融化过程后接触角略有降低，这是由于

与霜融化产生的附近液滴合并（如图 9(a)所示）。因此，HMN超疏水表面并未实现去润湿转变。图10(b)中的另一个明显特征是，融化后的接触角逐渐减小。这可归因于超疏水表面微纳结构的脆弱性，下一节将对此作进一步讨论。

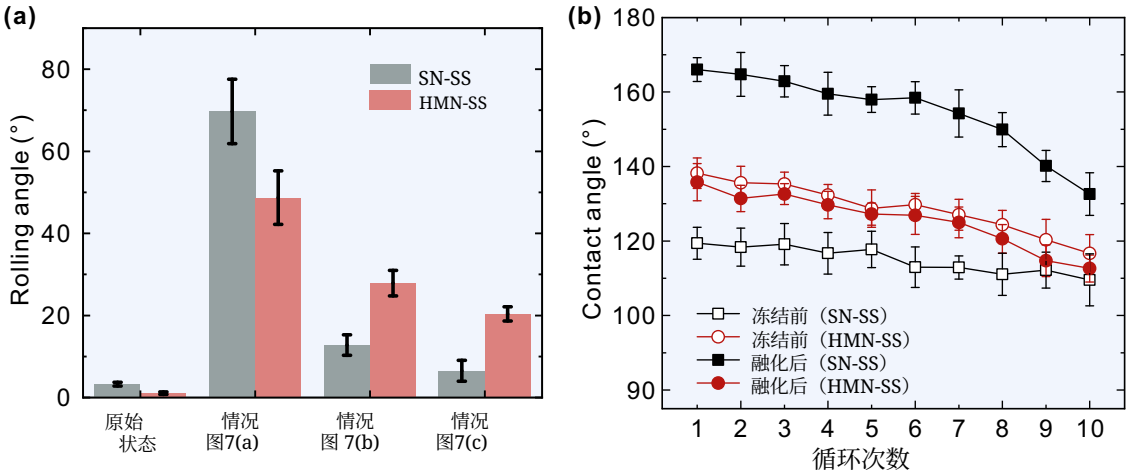


图10：表面超疏水性的变化。(a) 不同温度序列下液滴的滚动角。对于这两种超疏水表面原始的静态接触角，液滴是在温度为23–25 °C、湿度为40–50%的实验室环境中滴加到基底上的。其他三种情况对应于图7(a、b、d)中的过程。通过改变基底的倾斜角，直至液滴即将滚落，测得滚动角。(b) 经历循环冻结-融化过程中的润湿与去润湿转变后，接触角的劣化。

3.3 去润湿转变的机理

为了分析去润湿转变的机制，我们探究了超疏水表面微纳结构的差异。采用原子力显微镜（AFM）获取超疏水表面的微纳结构。如图11所示，SN与HMN超疏水基底之间存在显著差异。SN表面具有纤细的针状结构，而HMN表面具有坚固的球状结构。因此，显然后者具有更高的几何强度。此外，经过一定次数的冻融循环后，两种超疏水表面都发生了一定程度的结构损伤。如图11(a)所示，SN表面的许多针状结构脱落；相比之下，HMN表面仅有少量球状结构消失，如图11(b)所示。微纳结构的变化也可从SN和HMN表面的轮廓中得到证实，

如图11(c、d)所示。这些结果表明，实验中的润湿与去润湿转变过程对超疏水表面的结构产生了影响：SN表面受到了一定程度的损伤，而HMN表面几乎没有受到损伤。

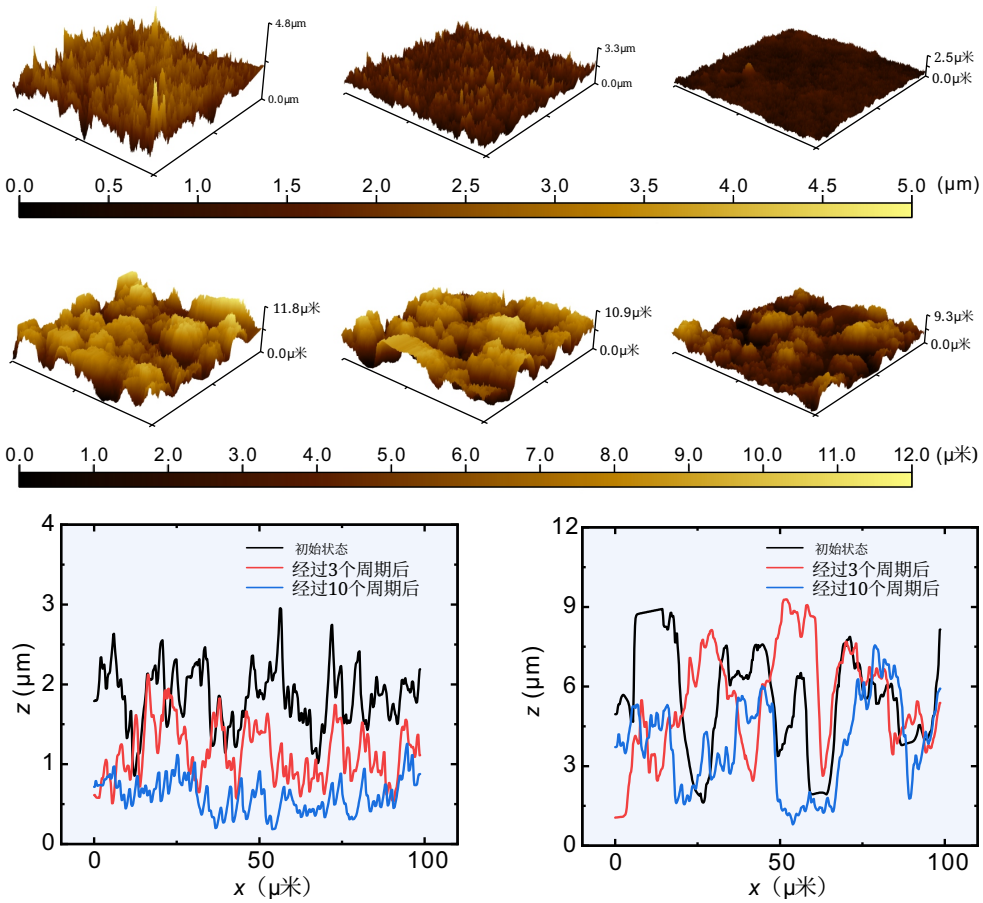


图11：冻融循环过程中超疏水基底上微纳结构的AFM图像及表面轮廓：（a、b）分别为SN（a）和HMN（b）超疏水表面在初始状态以及经过3个和10个周期后的AFM图像；（c、d）分别为SN（c）和HMN（d）超疏水基底沿y轴的表面轮廓。

接下来，从能量状态的角度分析润湿与去润湿转变过程中 SN超疏水表面上的接触状态变化。如图4(d)所述，超疏水表面上的液滴有两种相对稳定的状态，即 Cassie-Baxter态和 Wenzel态，此时系统的自由能处于局部极小值（如图12(a)所示）。对于处于 Cassie-Baxter态的 SN超疏水表面上的液滴（即图12(a)绿色曲线上的状态 I），基底表面的凝结会导致微纳结构之间受限气囊消失，如第3.1.1节所述。随后，接触状态

转变为 Wenzel态（即图12(a)红色曲线上的状态 II；由于 SN超疏水表面上发生凝结，自由能曲线也随之改变）。液滴冻结后，由于冰的挤压，微纳结构与基底之间的连接变得非常脆弱，其中一些甚至遭到破坏，从而影响自由能曲线（即图12(a)蓝色曲线上的状态 II）。由于超疏水表面发生了变化，若液滴处于液态条件下，接触状态（即图12(a)红色曲线上的状态 II）是不稳定的。冻结液滴一旦融化，在表面张力作用下，接触面积便会在这个新表面上收缩（如图12(b)所示）。在去润湿转变过程中，融化中的液滴的接触状态逐渐按照图12(a)蓝色曲线所示的示意变化。释放的自由能克服了从 Wenzel态（即红色曲线上的状态 II）转变到 Cassie-Baxter态（即蓝色曲线上的状态 III）的能垒。总体而言，SN超疏水表面的变化使融化中的液滴在该变化后的表面上处于不稳定状态，并能在表面张力（或释放的自由能）的作用下克服能垒，实现去润湿转变。这种去润湿转变是由超疏水表面的变化引起的，不同于通过外部激励实现去润湿转变的方式，例如表面振动、[15,16]电场、[53,54]磁场、[23,55]以及液滴生长或聚并。[33,43] 所有这些研究都旨在通过直接作用于液滴来改变接触状态，而我们的研究则是在冻结-融化过程中作用于超疏水表面，改变液滴与表面之间的关系，为实现接触状态转变提供了新的视角。

总之，实验中使用了两种化学组成相似、微纳结构不同的超疏水表面，而它们在去润湿转变方面呈现出截然不同的结果。对这两种超疏水表面的比较表明，尽管纳米结构的结构强度较低，但在润湿状态下，采用特定的冻结-融化策略可以促使这类超疏水表面恢复超疏水性。对于结构强度较高的超疏水表面，冻结和融化过程无法削弱这些结构对液滴的束缚作用（如图11(b)所示），因此难以实现接触状态的转变。一般而言，对于机械强度相对较低、但在液滴冻结过程中并未完全损毁的超疏水表面，有可能在液滴融化过程中实现去润湿转变。此外，无论温度是低于露点但高于冰点，还是低于冰点（即液滴初始时处于液态还是固态），冻结-融化过程都有助于接触状态转变。这意味着冻结-融化策略适用于较宽的温度范围。

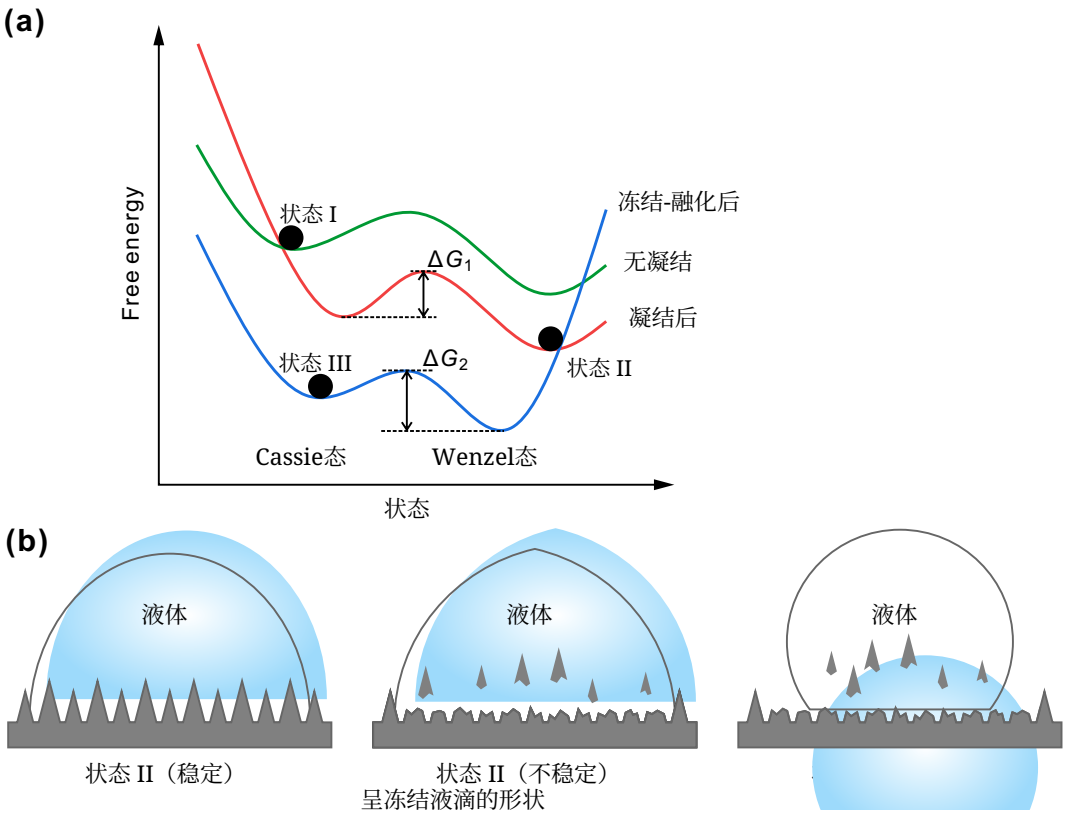


图12：（a）液滴在润湿与去润湿转变过程中的能量状态。（b）去润湿转变示意图。

关于冻结-融化策略过程中表面损伤的问题，仍有一点需要进一步说明，即颗粒从超疏水表面上脱落。如图8(b)所示，SN超疏水表面上的所有液滴在融化后的接触角均略大于初始接触角（即室温为 25 ℃时的151.2° ）。为解释冰融化后接触角为何增大，图13(a)展示了冻结-融化循环后SN超疏水表面上液滴的形貌。液滴三相接触线附近的界面非常粗糙，表明有一些固体颗粒聚集在气液界面处。考虑到这些表面纳米结构受到的损伤，我们推测，冻结-融化循环期间从SN超疏水表面脱落的颗粒聚集，使液滴的接触角增大。为验证这一假设，我们进一步探究颗粒对液滴静态接触角的影响。具体做法是在液滴中加入纳米颗粒（平均直径为500 nm的单分散二氧化硅微球），然后在室温为 25 ℃时测量静态接触角。如图13(b)所示，随着颗粒浓度增加，液滴接触角显著增大，即使只加入少量二氧化硅纳米颗粒也是如此。

这可能归因于颗粒之间或颗粒与界面之间的相互作用。[56,57]

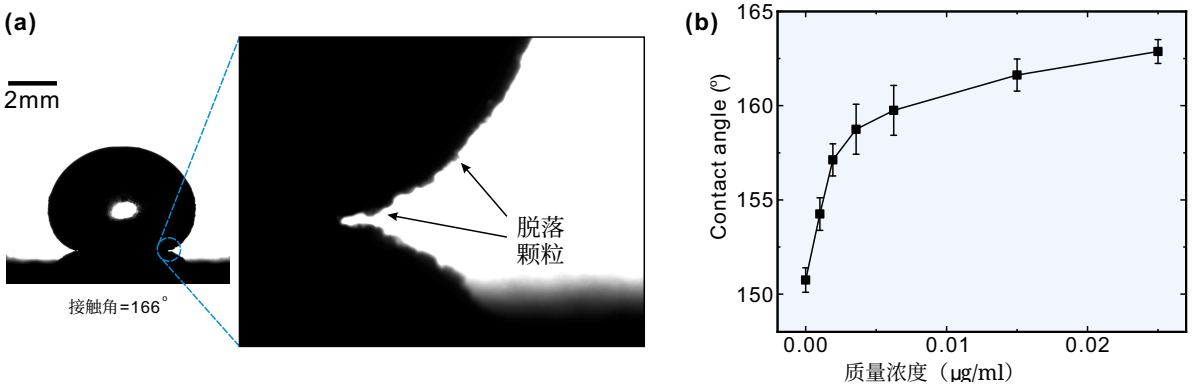


图13：脱落颗粒对液滴静态接触角的影响：(a) 冻融循环后液滴的轮廓；(b) 不同单分散二氧化硅微球质量浓度下液滴的静态接触角。

4 结论

凝结会严重影响液滴在超疏水表面上的接触状态，使其容易发生从 Cassie-Baxter态到 Wenzel态的润湿转变。本研究采用两种超疏水表面（即 SN 和 HMN 超疏水表面）来探究凝结条件。随着冷却温度降低、冷却时间延长，表面上的凝结会变得更加严重。比较这两种超疏水表面可知，在相同的实验条件下，SN表面上有许多冷凝液滴，而 HMN表面上只有少量冷凝液滴。凝结会影响沉积在这些表面上的液滴的静态接触角，并抑制液滴撞击后的回弹。为恢复表面超疏水性，我们提出一种冻结-融化策略，以实现从 Wenzel态到 Cassie-Baxter态的去润湿转变。

冻结-融化策略要求通过降低基底温度使液滴冻结，然后通过加热基底使液滴融化。实验结果表明，该方法可在从低于露点温度到低于冰点温度的宽温度范围内使用。通过探究超疏水表面微纳结构的差异，对去润湿转变的机制进行了分析，并将其归因于超疏水表面的独特结构和强度。

冻结-融化过程改变了液滴在表面上的能量状态，使Wenzel态变得不稳定，随后液滴实现从Wenzel态到相对稳定的Cassie-Baxter态的去润湿转变。由于该策略只需调节表面温度即可轻松实现，因此在需要长期保持超疏水性的领域具有广阔的应用前景。

致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会的资助（项目编号：52176083、51920105010 和 51921004）。

补充信息

以下文件可免费获取。

- 影片 1：展示液滴在 SN基底上的润湿与去润湿转变的视频片段，对应图 2。
- 影片2：展示液滴在 30 ℃ 温度下于 SN基底上回弹的视频片段，对应图5a。
- 影片3：展示在-2 ℃下液滴沉积于SN基底上的视频片段，对应图5b。
- 影片4：展示在-25 ℃下液滴在SN基底上冻结的视频片段，对应图5c。
- 影片5：展示液滴在SN基底上发生去润湿转变的视频片段，对应图7d。

参考文献

(1) Feng, X.; Zhang, X.; Tian, G. 仿生超疏水防冰表面的最新进展：挑战与展望。*Nanoscale* **2022年**，*14*，5960–5993。

(2) Jeevahan, J.; Chandrasekaran, M.; Britto Joseph, G.; Durairaj, R. B.; Mageshwaran, G. 超疏水表面：基础、应用与挑战综述。*J.Coat. Technol. Res.* **2018年**，*15*，231–250。

(3) Liravi, M.; Pakzad, H.; Moosavi, A.; Nouri-Borujerdi, A. 超疏水表面最新进展及其减阻应用的综合综述。*Prog. Org. Coat.* **2020年**，*140*，105537。(4) Vazirinasab, E.; Jafari, R.; Momen, G. 超疏水涂层作为腐蚀屏障的应用：综述。*Surf. Coat. Technol.***2018年**，*341*，40–56。(5) Zhang, P.; Lv, F. Y. 超疏水表面最新进展及新兴能源相关应用综述。*Energy* **2015年**，*82*，1068–1087。(6) Chu, F.; Gao, S.; Zhang, X.; Wu, X.; Wen, D. 超疏水表面上的液滴再结冰特性。*Appl. Phys. Lett.* **2019年**，*115*，073703。(7) Chu, F.; Hu, Z.; Feng, Y.; Lai, N.-C.; Wu, X.; Wang, R. 基于宏观结构光热储能超疏水表面的先进防冰策略与技术。*Adv. Mater.***2024年**，2402897，doi:10.1002/adma.202402897。(8) Lambley, H.; Schutzius, T. M.; Poulikakos, D. 面向极端环境条件的超疏水表面。《美国国家科学院院刊》**2020年**，*117*，27188–27194。(9) Shi, S.; Lv, C.; Zheng, Q. 液滴撞击双层单稳态超疏液表面。*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019年**，*11*，43698–43707。(10) Lee, C.; Nam, Y.; Lastakowski, H.; Hur, J. I.; Shin, S.; Biance, A.-L.; Pirat, C.; “Cj” Kim, C.-J.; Ybert, C. 液滴撞击过程中超疏水表面上的两类Cassie–Wenzel润湿转变。*Soft Matter* **2015年**，*11*，4592–4599。(11) Ryu, S.; Sen, P.; Nam, Y.; Lee, C. 液滴撞击过程中水透过超疏水网的渗透。*Phys. Rev. Lett.* **2017年**，*118*，014501。(12) Fang, W.; Guo, H.-Y.; Li, B.; Li, Q.; Feng, X.-Q. 重新审视微柱结构表面上Cassie–Wenzel转变的临界条件。*Langmuir* **2018年**，*34*，3838–3844。(13) Garcia-Gonzalez, D.; Corrales, T. P.; Dacunzi, M.; Kappl, M. 挤压液滴：Cassie–Wenzel转变的力测量。*Langmuir* **2022年**，*38*，14666–14672。(14) Li, Y.; Quere, D.; Lv, C.; Zheng, Q. 单稳态超疏液材料。《美国国家科学院院刊》**2017年**，*114*，3387–3392。(15) Boreyko, J. B.; Chen, C.-H. 利用振动诱导去润湿恢复荷叶的超疏水性。*Phys. Rev. Lett.* **2009年**，*103*，174502。

(16) Lei, W.; Jia, Z.-H.; He, J.-C.; Cai, T.-M.; Wang, G. 微结构疏水表面上振动诱导的Wenzel-Cassie润湿转变。*Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 181601. (17) Wu, H.; Yang, Z.; Cao, B.; Zhang, Z.; Zhu, K.; Wu, B.; Jiang, S.; Chai, G. 具有层级结构的浸没式超疏水表面上的润湿与去润湿转变。*Langmuir* **2016**, *33*, 407–416. (18) Barberoglou, M.; Zorba, V.; Pagozidis, A.; Fotakis, C.; Stratakis, E. 微纳结构黑硅的电润湿性质。*Langmuir* **2010**, *26*, 13007–13014. (19) McHale, G.; Orme, B. V.; Wells, G. G.; Ledesma-Aguilar, R. 润滑剂浸渍表面/滑移表面上的表观接触角：从超疏水性到电润湿。*Langmuir* **2019**, *35*, 4197–4204. (20) Mugele, F.; Baret, J.-C. 电润湿：从基础到应用。*J. Phys. Condens.Matter* **2005**, *17*, R705–R774. (21) Roy, R.; Weibel, J. A.; Garimella, S. V. 回入式腔体可增强超疏水表面在电润湿过程中抵抗Cassie到Wenzel状态转变的能力。*Langmuir* **2018**, *34*, 12787–12793. (22) Al-Azawi, A.; Latikka, M.; Jokinen, V.; Franssila, S.; Ras, R. H. A. 磁性液滴在微柱阵列超疏水表面上的摩擦与润湿转变。*Small* **2017**, *13*, 1700860. (23) Cheng, Z.; Lai, H.; Zhang, N.; Sun, K.; Jiang, L. 磁场诱导超顺磁性微液滴在高疏水性硅表面上的Cassie态与Wenzel态可逆转变。《物理化学杂志 *C*》 **2012**, *116*, 18796–18802. (24) Zhou, Q.; Ristenpart, W. D.; Stroeve, P. 磁场诱导纳米结构表面上液滴接触角减小。*Langmuir* **2011**, *27*, 11747–11751. (25) Furuta, T.; Sakai, M.; Isobe, T.; Nakajima, A. 露水凝结对涂覆两种不同硅烷的粗糙疏水表面润湿性的影响。*Langmuir***2010**, *26*, 13305–13309. (26) Shen, Y.; Xie, X.; Tao, J.; Chen, H.; Cai, Z.; Liu, S.; Jiang, J. 力学平衡动力学控制低温超疏水阵列微结构表面上的润湿状态转变。*Coatings* **2021**, *11*, 522.

(27) Wen, R.; Lan, Z.; Peng, B.; Xu, W.; Yang, R.; Ma, X. 纳米结构超疏水表面上凝结液滴的润湿转变：表面性质与凝结条件的协调作用。*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 13770–13777.

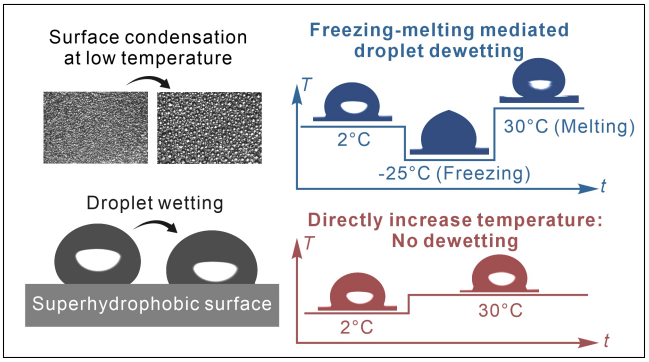
(28) Zhao, Y.; Zhang, H.; Wang, W.; Yang, C. 铜基超疏水表面上静置液滴和冷凝液滴的润湿转变。国际传热传质杂志**2018年**，*127*，280–288。

(29) Verho, T.; Korhonen, J. T.; Sainiemi, L.; Jokinen, V.; Bower, C.; Franze, K.; Franssila, S.; Andrew, P.; Ikkala, O.; Ras, R. H. 层级结构表面上超疏水状态之间的可逆切换。《美国国家科学院院刊》**2012年**，*109*，10210–10213. (30) Wen, R.; Xu, S.; Zhao, D.; Lee, Y. C.; Ma, X.; Yang, R. 用于高效跳跃液滴凝结的微图案化纳米线阵列层级结构超疏水表面。*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017年**，*9*，44911–44921. (31) Zhao, G.; Zou, G.; Wang, W.; Geng, R.; Yan, X.; He, Z.; Liu, L.; Zhou, X.; Lv, J.; Wang, J. 凝结与水滴自移除之间的竞争效应决定了超疏水表面的防结霜性能。*ACS Appl. Mater.Interfaces* **2020年**，*12*，7805–7814. (32) Boreyko, J. B.; Chen, C. H. 超疏水表面上的自驱动滴状凝结液。*Phys. Rev. Lett.* **2009年**，*103*，184501. (33) Zhang, B.; Chen, X.; Dobnikar, J.; Wang, Z.; Zhang, X. 结构化表面上自发的Wenzel到Cassie去润湿转变。*Phys. Rev. Fluids* **2016**，*1*，073904. (34) Zhang, K.; Li, Z.; Maxey, M.; Chen, S.; Karniadakis, G. E. 通过聚结诱导润湿转变实现疏水粗糙表面的自清洁。*Langmuir* **2019年**，*35*，2431– 2442. (35) Kim, D. Y.; Steckl, A. J. 用于电子纸显示器的纸张电润湿。*ACSAppl. Mater. Interfaces* **2010**，*2*，3318–3323. (36) Manukyan, G.; Oh, J. M.; van den Ende, D.; Lammertink, R. G. H.; Mugele, F. 超疏水表面上润湿状态的电切换：实现可逆Cassie到Wenzel转变的途径。*Phys. Rev. Lett.* **2011**，*106*，014501. (37) Liu, G.; Fu, L.; Rode, A. V.; Craig, V. S. J. 超疏水表面上的水滴运动控制：利用Wenzel到Cassie转变。*Langmuir* **2011**，*27*，2595–2600.

(38) Wang, L.; Tian, Z.; Jiang, G.; Luo, X.; Chen, C.; Hu, X.; Zhang, H.; Zhong, M. 结冰与融化循环过程中液滴的自发去润湿转变。《自然·通讯》**2022年**，*13*，378. (39) Graeber, G.; Schutzius, T. M.; Eghlidi, H.; Poulikakos, D. 冻结水滴的自发脱离及润湿性的作用。《美国国家科学院院刊》**2017年**，*114*，11040–11045. (40) Lambley, H.; Graeber, G.; Vogt, R.; Gaugler, L. C.; Baumann, E.; Schutzius, T. M.; Poulikakos, D. 超疏水表面上的冻结诱导润湿转变。《自然·物理》**2023**，*19*，649–655. (41) Wang, J.; Liu, M.; Ma, R.; Wang, Q.; Jiang, L. 高温下微纳结构表面润湿状态的原位转变。*ACS Appl. Mater. Interfaces***2014**，*6*，15198–15208. (42) Boreyko, J. B.; Collier, C. P. 超疏水表面上的去润湿转变：Wenzel液滴何时可逆？《物理化学杂志 *C*》**2013**，*117*，18084–18090. (43) Lv, C.; Hao, P.; Zhang, X.; He, F. 纳米纹理增强的超疏水表面上滴状凝结的去润湿转变。《*ACS* 纳米》**2015年**，*9*，12311–12319. (44) Cui, J.; Wang, T.; Che, Z. 超疏水表面上冻结固着液滴的融化过程。*Langmuir* **2023**，*39*，14800–14810. (45) Kreder, M. J.; Alvarenga, J.; Kim, P.; Aizenberg, J. 防冰表面的设计：光滑、纹理化还是滑移？《自然综述：材料》**2016**，*1*，15003. (46) Singh, N. S.; Zhang, J.; Stafford, J.; Anthony, C.; Gao, N. 在各种冷凝环境中应用超疏水表面：综述。《先进材料界面》**2020年**，*8*，2001442. (47) Bormashenko, E. 粗糙表面润湿转变研究进展。《胶体与界面科学进展》**2015年**，*222*，92–103. (48) Murakami, D.; Jinnai, H.; Takahara, A. 纹理化聚合物表面上从Cassie-Baxter态到Wenzel态的润湿转变。*Langmuir* **2014**，*30*，2061–7. (49) Ren, W. 图案化表面上的润湿转变：转变态与能垒。*Langmuir* **2014**，*30*，2879–2885.

(50) Wen, M.; Wang, L.; Zhang, M.; Jiang, L.; Zheng, Y. 复合微纳结构表面的防雾和延迟结冰性能。*ACS Appl. Mater.Interfaces* **2014年**,*6*, 3963–3968. (51) Yeganehdoust, F.; Amer, A.; Sharifi, N.; Karimfazli, I.; Dolatabadi, A. 空气剪切流作用下液滴在浸润润滑剂的光滑表面和超疏水表面上的移动性。*Langmuir* **2021年**, *37*, 6278–6291. (52) Farhangi, M. M.; Graham, P. J.; Choudhury, N. R.; Dolatabadi, A. 超疏水表面上聚结液滴的诱导脱离。*Langmuir* **2012年**, *28*, 1290–303. (53) He, X.; Wang, Y. F.; Zhang, B. X.; Wang, S. L.; Yang, Y. R.; Wang, X. D.; Lee, D. J. 纳米液滴尺寸对纳米柱阵列表面润湿性、电润湿转变和自发去润湿转变的影响。*Langmuir* **2021年**, *37*, 14571–14581. (54) Wikramanayake, E. D.; Perry, J.; Bahadur, V. 交流电润湿促进疏水表面上的液滴脱落。*Appl. Phys. Lett.* **2020年**, *116*, 193701. (55) Yang, C.; Wu, L.; Li, G. 磁响应超疏水表面：用于液滴操控的水滴润湿性和黏附的原位可逆切换。*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018年**, *10*, 20150–20158. (56) Shao, X.; Duan, F.; Hou, Y.; Zhong, X. 表面活性剂在控制载颗粒液滴沉积图案中的作用：基础与策略。*Adv. Colloid InterfaceSci.***2020年**, *275*, 102049. (57) Jiang, Y.; Xu, W.; Choi, C.-H. 颗粒物对液滴接触角和黏附影响的关键综述。*Reviews of Adhesion and Adhesives* **2016**,*4*, 192–222.

目录图


Surface condensation
at low temperature
Droplet wetting
Superhydrophobic surface
Freezing-melting mediated
droplet dewetting
T
2°C
-25°C (Freezing)
30°C (Melting)
t
Directly increase temperature:
No dewetting
T
2°C
30°C
t