

超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面

龙江游 范培迅 龚鼎为 张红军 钟敏霖

清华大学材料学院激光材料加工研究中心, 北京 100084

摘要 具有特殊浸润性的仿生表面包括超亲水表面以及各种类型的超疏水表面, 这些表面具有自清洁、抗结冰、减阻等性能, 近年来受到国际学术界的广泛关注。随着超快激光的快速发展, 各种类型的特殊浸润性表面可通过超快激光制备得到。与其他方法相比, 超快激光表面处理技术具有简单、灵活、可控的特点。结合本课题组在该领域的研究工作, 综述了这一研究领域的研究成果。

关键词 激光技术; 超快激光; 飞秒激光; 超亲水表面; 超疏水表面; 表面微纳处理

中图分类号 O647 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201643.0800001

Ultrafast Laser Fabricated Bio-Inspired Surfaces with Special Wettability

Long Jiangyou Fan Peixun Gong Dingwei Zhang Hongjun Zhong Minlin

Laser Materials Processing Research Center, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Bio-inspired surfaces with special wettability include superhydrophilic surfaces and various kinds of superhydrophobic surfaces. Since these surfaces possess the properties as self-cleaning, anti-icing, anti-drag, and so on, they have attracted tremendous attentions of international academia in recent years. With the rapid development of ultrafast lasers, various surfaces with special wettability can be fabricated by means of the ultrafast laser. Compared to other methods, the ultrafast laser surface treatment technology is simple, flexible and controllable. The research progress in combination with the research achievements in our group in this field is reviewed.

Key words laser technique; ultrafast laser; femtosecond laser; superhydrophilic surface; superhydrophobic surface; micro- and nano-structure surface modification

OCIS codes 140.3390; 220.4241; 320.7130; 310.3840; 160.4236

1 引 言

经过千万年的进化,自然界中的许多动植物展现出了特殊的超能力。荷叶的表面能够始终保持清洁,雨水在表面会形成水珠自然滚落,同时带走表面的灰尘^[1];水黾能够在水上自由漂浮和快速移动^[2];一些生活在沙漠中的甲壳虫可以靠背部从风中收集饮用水^[3]……生物表面这些独特的性能,都与水在其表面的特殊浸润性有关。例如,荷叶的表面呈现超疏水性,水不能浸润其表面,从而实现自清洁效果;甲壳虫的背部具有亲、疏水交替的结构,亲水区域可以收集风中的微小液滴,而疏水区域则负责运送收集的液体。

受到大自然的启发,各类具有特殊浸润性的表面受到了广泛的关注,其中关于超亲水和超疏水表面的研究居多。超亲水表面是指水在表面的接触角低于 5° ,水能在表面快速扩散浸润的表面;超疏水表面是指水在表面的接触角高于 150° ,滚动角小于 10° ,在自然条件下,水滴能够自发成为球形从表面滚落的表面。除

收稿日期: 2016-03-10; 收到修改稿日期: 2016-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51210009, 51575309)

作者简介: 龙江游(1989—),男,博士研究生,主要从事超快激光加工方面的研究。

E-mail: longjy12@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 钟敏霖(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事激光成形制造和激光微纳制造方面的研究。

E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn(通信联系人)

了这两种最典型的特殊浸润性表面,还有一些特殊浸润性表面也受到了广泛关注。例如,自然界中的玫瑰花^[4]、花生叶^[5]等植物,水在这些表面的接触角大于 150°,但是这些表面对水却具有非常高的粘附力,能够将水牢牢的粘在表面,这些表面被称为高粘附的超疏水表面;水稻叶^[6]、蝴蝶翅膀^[7]等表面,水滴的接触角同样大于 150°,同时水滴在表面沿不同方向滚动的难易程度不同,这些表面被称为各向异性的超疏水表面。

不同类型的特殊浸润性表面具有不同的潜在性能。研究表明,超亲水表面可以实现防雾、自清洁、防生物淤积的功能,可应用于生物医疗等领域^[8]。超疏水表面可以实现自清洁、防结冰、减阻、油水分离等特殊性能,是极具应用前景的功能表面^[9-10]。因此,自 20 世纪 90 年代开始,在世界范围内掀起了对各类特殊浸润性表面的研究热潮。

表面结构和表面成分是控制表面浸润性的关键。无论是超亲水表面,还是各种类型的超疏水表面,都需要在表面构建特定的粗糙结构,同时控制其表面成分^[11]。目前,常用的在表面构建微纳粗糙结构的方法包括化学浸液、化学刻蚀、化学镀、电镀、涂层法、光刻等^[12-13],对表面成分的控制可以通过化学自组装过程、化学气相沉积等方法实现。例如,一种在金属铜表面获得超疏水性的方法是将金属铜片放入一定浓度的 NaOH 和 (NH₄)₂S₂O₈ 混合溶液中,在一定温度下控制反应时间,制备出具有微纳结构的 Cu(OH)₂ 表面,再在 180 °C 条件下脱水转变为稳定的具有微纳结构的 CuO 表面,最后通过氟硅烷对表面进行化学修饰,从而获得超疏水的金属铜表面^[14]。

通过超快激光辐照可以在材料表面诱导、烧蚀产生微纳粗糙结构,同时改变表面的化学成分。相较于其他表面处理方法,这种方法的核心优势在于适用于各种类型的材料,包括有机物、半导体、金属等,同时可以在一定范围内调控表面微纳结构的类型和分布等。近年来,该领域发表了诸多研究成果^[15-26]。已有研究表明,利用超快激光可以在各种材料上实现超亲水性及各种类型的超疏水性表面,包括高粘附的超疏水表面^[17]、各向异性的超疏水表面^[18]等。

本课题组近年来在该领域取得了一些原创性研究成果,借助高频率高功率皮秒和飞秒激光器,制备了多种类型的特殊浸润性表面,并初步研究了它们的性能^[19-26]。本文结合本课题组的研究工作,综述该领域的一些研究成果。

2 基本原理

2.1 特殊浸润性表面的基本原理

固体表面的浸润性是材料的基本属性之一。根据 Young 方程,液体在平滑、均一的固体表面的铺展情况可以用本征接触角 θ 表示:

$$\cos \theta = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg}, \quad (1)$$

式中 γ_{sg} 、 γ_{sl} 、 γ_{lg} 分别为固气、固液、液气三个界面的界面张力。根据常温下水在固体表面的接触角大小可以将固体表面分为疏水表面和亲水表面。在传统意义上,定义接触角大于 90° 的表面为疏水表面,接触角小于 90° 的表面为亲水表面。但也有学者提出将 65° 作为亲疏水表面的分界^[27]。

水在光滑固体表面的本征接触角大小由固体的表面能决定,表面能越高,表面越亲水,水的接触角越小。一般而言,有机固体(如石蜡、聚乙烯等)的表面能较低,无机固体(包括金属、陶瓷、金属氧化物等)的表面能较高。部分含氟聚合物具有极低的表面能,如聚四氟乙烯的表面能仅为 18.5 mJ·m⁻²,水在其表面的接触角可达 114°^[28]。图 1 所示为水在光滑金属铜和聚四氟乙烯表面的接触角。

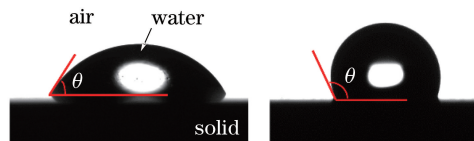


图 1 水在 (a) 铜和 (b) 聚四氟乙烯表面的接触角

Fig. 1 Contact angles measured for water on (a) copper and (b) polytetrafluoroethylene surfaces

对于已知的光滑固体表面,水在表面的接触角都小于 120°。但是,实际液体在固体表面接触角的大小

不仅取决于固体的表面能,还取决于表面的微观形貌。

目前,两种用于描述表面微观形貌对实际接触角影响的模型被普遍接受。图 2(a)所示为 Wenzel 模型,在这种模型中,由于表面粗糙结构的影响,固体表面与液体的接触面积较大,实际测量的接触角 θ' 与光滑表面的本征接触角 θ 满足以下关系:

$$\cos \theta' = r \cos \theta, \quad (2)$$

式中 r 为表面粗糙因子,是固液实际接触面积与投影面积的比。在 Wenzel 模型中,表面粗糙结构的作用是放大原有的亲疏水特性。当表面覆盖粗糙结构后,亲水表面变得更加亲水,疏水表面变得更加疏水。符合 Wenzel 模型的亲水表面,当表面具有一定粗糙度时,由于微观粗糙结构的三维毛细作用,表面的水滴快速渗入粗糙结构,从而形成更加亲水的表面。符合该模型的疏水表面,由于水与表面的接触面积较大,一般对水具有较高的粘附力,表现为具有较大接触角,较小滚动角或接触角滞后。

图 2(b)所示为 Cassie 模型,在这种模型中,表面粗糙结构使得液体不能直接大范围地与固体表面接触,固液相之间存在空气,使得实际接触角大幅增加。实际测量的接触角与光滑表面的本征接触角间满足以下关系:

$$\cos \theta' = f_s (\cos \theta + 1) - 1, \quad (3)$$

式中 f_s 为液体与固体表面接触面积占总表面积的百分比。该模型一般用于描述超疏水表面。符合该模型的表面,具有较大接触角,水与表面的粘附力较低,表现为较低的滚动角或接触角滞后。

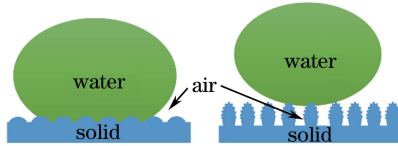


图 2 (a)Wenzel 模型和(b)Cassie 模型示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of (a) Wenzel and (b) Cassie models

实际表面处于何种模型描述的情况,一方面取决于光滑表面的本征接触角,另一方面取决于表面微观粗

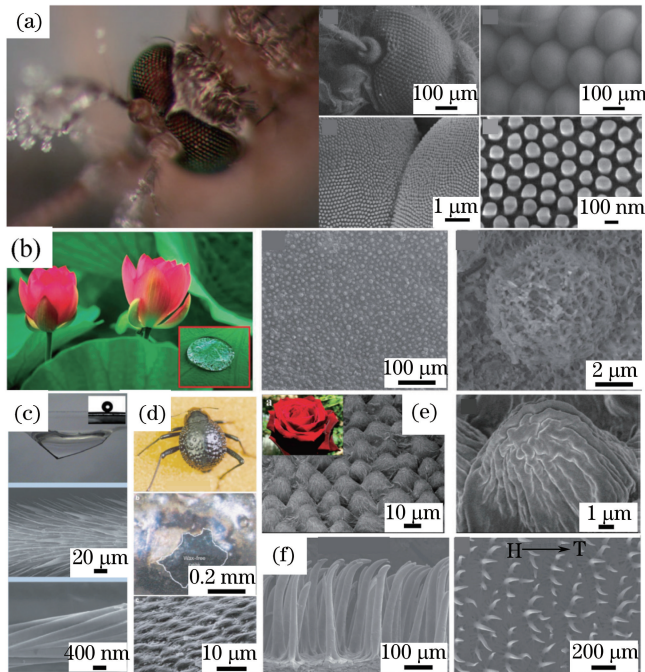


图 3 生物表面的微纳米结构。(a) 苍蝇眼睛表面^[29]; (b) 荷叶表面^[30]; (c) 水黾脚的表面^[2]; (d) 甲壳虫背部^[3]; (e) 玫瑰花表面^[4]; (f) 马面鲈表面^[31]

Fig. 3 Micro- and nano-structures on biological surfaces. (a) Mosquito eyes^[29]; (b) lotus leaves^[30]; (c) legs of water striders^[2]; (d) back of beetle^[3]; (e) rose face^[4]; (f) Navodon septentrionalis^[31]

糙结构的情况。一般而言,只有当表面粗糙结构达到微纳米尺度时,才会对表面原有的浸润性产生显著影响。因此,制备各种类型的表面微纳结构,是制备具有特殊浸润性表面的关键。

事实上,自然界中动植物表面的特殊浸润性大多是表面特殊的微纳结构导致的。如图 3 所示,苍蝇的眼睛具有精细的复眼结构,表面的周期性纳米柱可以防止水汽的冷凝[图 3(a)]^[29];荷叶表面具有大量弥散分布的微米乳突,上面还分布有杂乱的纳米结构,使其具有超疏水效果[图 3(b)]^[30];水龟脚上具有大量微纳米尺度的绒毛,这使得脚面具有超疏水性[图 3(c)]^[2];甲壳虫的背部部分区域具有凹凸不平的粗糙结构,从而使得这些区域具有超疏水性[图 3(d)]^[3];玫瑰花的表面具有大量粗大的微米乳突结构,使其具有较大接触角、对水有较强粘附力[图 3(e)]^[4];马面鲀的表面具有周期性分布的微米针,从而在水下展现出特殊的定向疏油特性[图 3(f)]^[31]。

2.2 特殊浸润性表面的分类

除接触角以外,为了表征液体在固体表面的动态行为,引入滚动角和接触角滞后等参数。在一些应用领域,这些参数比接触角更具实际意义。

由于固体表面的粗糙不平和化学组成的不均一,实际物体表面的接触角并非唯一值,而是一系列表观接触角,其中的极大与极小值之差即为接触角滞后。在实际测量时,一般采用加减液滴法进行测量。滚动角的物理意义更加明确,是指在物体表面一定量的液体开始滚动的角度,可以通过缓慢倾斜样品,液体开始滚动时的角度来确定^[32]。这两个参数都可以间接反映固体表面对液体的粘附力大小,当固体表面对液体的粘附力增加时,表现为接触角滞后和滚动角增加。

根据接触角和滚动角的差异,以及浸润液体的不同,可以分为多种特殊浸润性表面,例如超疏水表面、超亲水表面、超疏油表面等。但是对于每种特殊浸润性表面的定义,目前仍然缺乏统一标准。有学者曾经将超疏水表面分为 5 种不同类型^[33]。这里主要涉及以下几种特殊浸润性表面。

1) 超亲水表面。以接触角作为唯一参考,水在表面接触角小于 5° 的表面定义为超亲水表面,其核心特点是表面水滴能够快速浸润。

2) 超疏水表面。以接触角和滚动角作为参考,水在表面的接触角大于 150° ,且滚动角小于 10° ,其核心特点是具有自清洁效应,水滴能够在表面会聚并快速滚落。

3) 高粘附的超疏水表面。一些表面的接触角虽然大于 150° ,但是水滴在其表面却具有很强的粘附力,滚动角大于 10° ,其中部分表面上的水滴在任何角度下都无法滚动。

4) 各向异性的超疏水表面。这类表面的接触角大于 150° ,但是水滴沿不同方向的滚动角存在差异,这使得液滴在某一方向的滚动较为容易。

2.3 超快激光表面微纳处理

超快激光一般指激光脉冲宽度小于 10 ps 的激光,由于超短脉宽的特点,其与材料的相互作用不同于常规的长脉冲激光,核心特点是非线性效应以及极小的热影响区。传统的超快激光器加工效率极低,一般用于基础研究,近年来随着高频率、高功率工业级超快激光器的快速发展,超快激光越来越多地应用于材料加工^[34]。

当超快激光脉冲作用于材料表面时,快速的能量注入过程使其在材料表面烧蚀、诱导产生各种微纳结构^[34]。图 4 所示为利用超快激光在各种材料表面制备的微纳结构。由图可见,通过超快激光的作用,可以在半导体、玻璃、有机物、金属等材料表面产生各种类型的微纳结构。尤其对于金属而言,既可以在表面制备亚微米的波纹结构[图 4(d)],也可以制备菜花状的微米结构[图 4(e)],还可以制备杂乱密集的纳米结构[图 4(f)]。

超快激光与材料的作用过程不仅会诱导产生微纳结构,还可以改变材料表面的化学组成^[38-39]。研究表明,超快激光作用于有机物表面时,会导致光降解过程,使得有机物表面极性和非极性部分的比例发生变化,从而导致亲疏水性的变化^[39]。Younkin 等^[40]在不同气氛中利用飞秒激光处理硅表面,不仅可以在表面诱导产生微纳结构,还可以控制表面的元素组成。这种方法甚至可以作为一种对半导体进行掺杂的手段^[40-41]。当超快激光作用于金属时,一般会引起表面的轻微氧化,金属氧化物层的存在也会导致浸润性及其他特性的改变^[42]。表面氧化层的厚度随激光参数的变化而变化,在一般条件下表面氧化层极薄,常规的 X 射线衍射

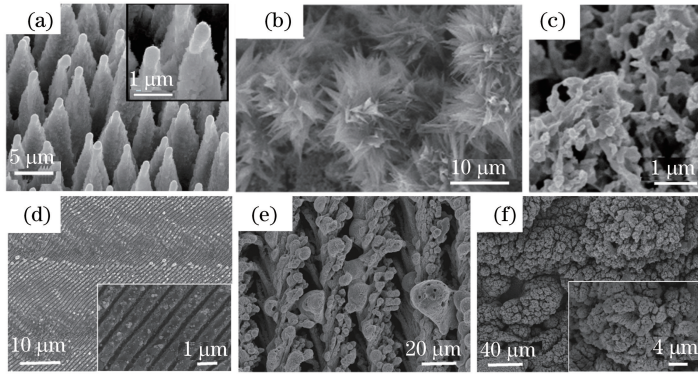


图 4 利用超快激光在各类材料表面制备的微纳结构。(a) 硅^[35]；(b) 玻璃^[36]；(c) 聚四氟乙烯^[37]；(d)~(f) 金属铜

Fig. 4 Micro- and nano-structures fabricated by ultrafast laser on different materials. (a) Silicon^[35]；

(b) glass^[36]；(c) polytetrafluoroethylene^[37]；(d)-(f) copper

(XRD)分析无法得到满意的分析结果。

超快激光这种可以在表面同时构建微纳结构和改变化学成分的能力,使其成为一种常用的表面处理工具。

3 超快激光制备特殊浸润性表面

3.1 超亲水表面

超亲水表面的核心在于较高的表面自由能和丰富的表面微纳结构。一般而言,对于有机固体表面,由于表面能较低,即使在表面制备微纳结构也很难获得超亲水表面,反而会得到更加疏水的表面。因此,超亲水表面常见于金属、金属氧化物、陶瓷、玻璃等无机固体表面。在这些表面制备微纳结构后,一般可获得超亲水性。

Vorobyev 等^[43]利用飞秒激光在玻璃表面制备了单向微米沟槽结构,沟槽的间距约为 100 μm,在沟槽内表面覆盖有丰富的纳米结构。这些表面具有典型的超亲水特征,水滴能够在表面快速浸润扩散。更加有趣的是,当样品倾斜时,由于较强的三维毛细作用,水滴能够自发地从下向上浸润,实现水往高处流的效果,如图 5 所示。利用类似的原理和方法,在牙釉质和牙本质表面也实现了相同的功能^[44]。

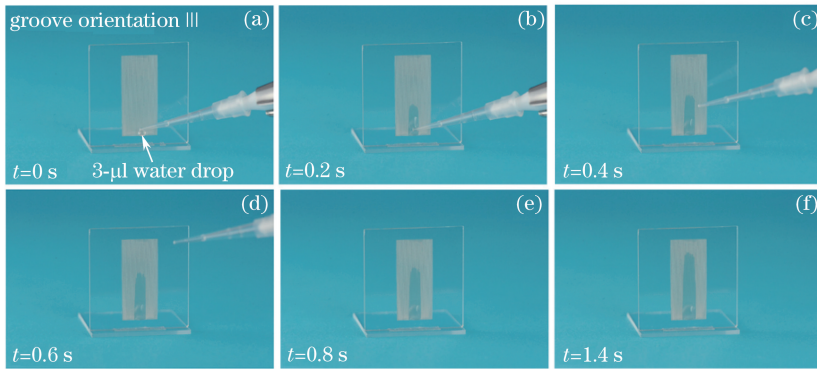


图 5 超亲水玻璃表面实现水往高处流^[43]

Fig. 5 Realization of water running uphill on superhydrophilic glass surface^[43]

对于金属表面,由于超快激光辐照诱导产生微纳结构的同时会导致表面氧化,金属氧化物一般具有较高的表面自由能,因此超快激光改性后的金属表面一般是超亲水的。但是,金属氧化物的表面污染会使得其表面自由能在空气中迅速地自发降低,从而令观察结果呈现完全相反的结论。已经有多篇文献报道了经超快激光表面微纳处理后的金属表面由超亲水向超疏水转变的现象^[19,45]。

具有较高自由能的固体表面,在空气中具有自发吸附水分子和有机物的倾向,从而降低表面自由能。研究表明,矿物油气体、液体或气体中的脂肪酸等有机物都能够被吸附在高表面能的固体表面,同时,在镍、铁、铜等金属及其氧化物表面的吸附量要大于云母、金、铂等材料。这种现象会导致表面接触角的变化。文献^[8,46-47]曾报道了氧化的金属镍、铝、镍铬合金放置在空气中,在起始的 10~20 h 内,接触角会快速增

加的现象。对于一般的金属氧化物或玻璃类材料表面,当利用各类物理手段进行表面清洁后,其接触角往往只有几度^[48-49]。但当在空气中存放 3~4 天后,氧化铝的接触角可以增加至 50°~60°,氧化钛的接触角可以增加至 80°~90°,对于氧化锆,甚至可达 100°^[8]。在通常的气氛条件下,亲水表面会先吸附一层水分子,水分子层的存在一方面会阻碍表面进一步吸附非极性有机污染物,另一方面会加速极性有机污染物的吸附。研究表明,金属氧化物表面的有机物吸附情况与表面羟基含量紧密相关^[49-50]。

当金属表面通过超快激光表面微纳处理后,表面氧化会增加各类有机污染物的吸附,从而使得表面自由能降低。同时由于表面微纳结构的存在,这种影响会被放大,使得表面浸润性出现较大幅度的变化,甚至是超亲水到超疏水的变化。Kietzig 等^[45]利用飞秒激光在多种金属表面制备了微纳复合结构,新制备的表面都呈现超亲水特性,但是在空气中存放一段时间后,接触角都大幅增加。表面微纳结构越丰富,接触角增加越多,部分样品甚至呈现超疏水特性。通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析表面成分,发现表面碳含量均出现了明显的增加。本课题组也曾研究了皮秒激光处理后金属铝和铜表面的浸润性变化。实验结果表明,经过超快激光处理后的两种金属表面一般呈现高度亲水特性,在空气中存放一段时间后,接触角都会大幅增加,最终接触角的大小与表面微纳结构的形貌有关。当新制备的样品被存放在不同气氛中时,接触角增加的幅度不同,在纯净的 N₂、O₂ 和 CO₂ 等气氛中接触角增加较小,而当气氛中加入少量极性挥发性有机物时,接触角大幅增加。XPS 分析结果显示,接触角增加的幅度与表面碳原子含量与金属原子含量的比呈正相关性^[19,23]。

事实上,这种亲-疏水、超亲-超疏水转变的现象不是超快激光表面微纳处理特有的现象。通过各类方法制备的具有微纳结构的金属氧化物表面,都存在类似的现象^[51-54]。这种现象目前主要在金属中被发现,而在硅等其他材料中不会出现。有学者曾利用超快激光辐照硅表面,辐照后的表面经过酸洗后呈现高度疏水(接触角大于 120°)的特性。但是在空气中放置一段时间后,接触角会减小(减小至 80°),表面成分分析显示,在空气中表面氧化物层的生长是最可能的原因^[55]。

由于表面污染导致浸润性的改变,对于激光处理后金属样品的接触角及其他浸润性能的特征都需要在样品制备后尽快进行,或者将新制备的样品小心地储存。

3.2 超疏水表面

与超亲水表面相反,超疏水表面一般需要丰富的表面微纳结构及较低的表面自由能。一些具有负斜率或倒 T 形特征的特殊表面微纳结构可以在高自由能的表面实现超疏水性,但是在已有的研究报道中,这些结构无法由激光诱导获得,需要借助光刻等精密微纳制造手段^[56-57]。因此对于大多数方法制备的表面微纳结构,低的表面自由能依然是实现超疏水性的必要条件。理想的超疏水表面一般需要符合 Cassie 模型描述,以保证在具有较大接触角的同时,对水的粘附力较小。一般认为,微米-纳米复合的结构是理想超疏水表面的必要条件,尤其是表面丰富的纳米结构对超疏水表面的形成至关重要。但是,从目前报道的研究结果来看,一些微米和亚微米级别的结构也能够实现超疏水性^[2-26]。

由于各类有机固体具有较低的表面自由能,利用超快激光在其表面诱导产生丰富的微纳复合结构后,可以实现超疏水性^[58]。Yoon 等^[59]利用飞秒激光在聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面诱导产生了杂乱的微纳复合结构,制备了接触角高达 170°、滚动角低至 3°的超疏水表面。对有机固体的超快激光表面微纳处理需要仔细优化激光参数,以保证在获得丰富微纳结构的同时,避免光降解过程导致表面自由能的大幅增加^[60]。

对于其他固体表面,研究较多的是硅、玻璃和各类金属,它们的表面自由能较高。单纯的超快激光表面微纳处理可以获得表面微纳结构,但是不能有效降低表面自由能。有报道显示,在活性反应气氛中,对硅进行超快激光表面微纳处理可直接获得超疏水表面(图 6)^[61],但是这种方法需要复杂的气体处理装置,增加了系统的复杂程度。因此,更普遍的做法是在超快激光表面微纳处理后,结合其他方法降低表面自由能,以实现超疏水特性^[62-63]。虽然还有一些研究论文报道了仅仅通过超快激光表面微纳处理在一些金属表面直接获得超疏水性,但是这些论文并未讨论表面污染过程,也没有使用有效的表面成分分析手段来表征表面成分,因此不能排除在空气中的表面污染降低了表面自由能,从而实现超疏水性的可能^[64-67]。

最常见的降低这些表面的表面自由能的方法是通过各类硅烷偶联剂与表面的反应,在表面形成一层低自由能的单分子层。论文中报道使用的硅烷偶联剂包括正辛基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷等。

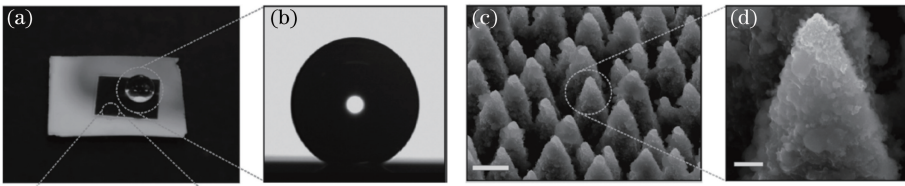


图 6 活性反应气氛中超快激光改性的硅表面^[61]。(a) 改性后的样品表面,黑色区域经过激光处理;

(b) 水在改性后区域表面的接触角,约为 154°; (c)(d) 改性后区域的微观形貌(图中比例尺分别为 5 μm 和 1 μm)

Fig. 6 Ultrafast laser modified silicon surface in reactive gas atmosphere. (a) Modified sample surface and the black area is modified by ultrafast laser; (b) contact angle of water on modified surface, about 154°; (c) (d) micro-morphology of modified areas (the scale bars are 5 μm and 1 μm, respectively)

其中含氟硅烷偶联剂的使用较多,因为这种物质的表面自由能较低^[68-70]。反应机理如图 7 所示,氟硅烷水解形成活性硅醇,与材料表面的羟基发生反应,脱水形成 Si—O 键,最终在表面形成一层低自由能的单分子层。通过超快激光表面微纳处理和表面化学修饰方法的结合,目前已经在硅^[68]、玻璃^[63,71]、不锈钢^[69]、铜^[20]等材料表面实现了超疏水性。Moradi 等^[70]利用飞秒激光在不锈钢表面诱导产生了各种形貌的微纳复合结构,研究了激光参数对于表面形貌的影响;通过全氟辛基三乙氧基硅烷修饰表面,研究了不同微纳复合结构对最终超疏水性的影响,发现在高激光能流密度下获得的微纳结构具有最佳的超疏水性,接触角为 164°,而接触角滞后仅为 4°。

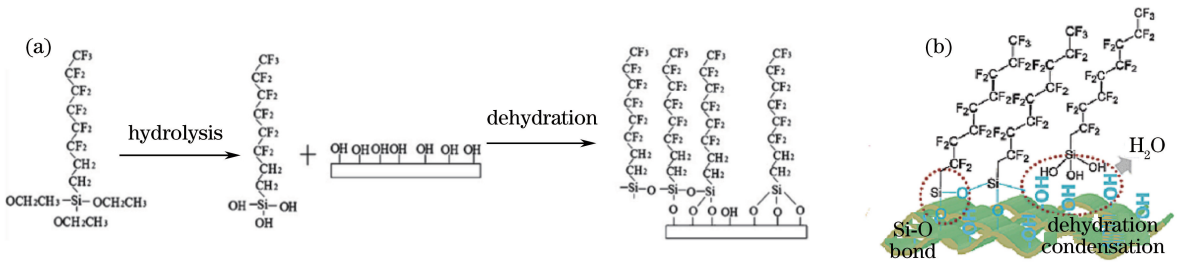


图 7 氟硅烷修饰^[72]。(a) 反应过程示意图; (b) 最终表面成分示意图

Fig. 7 Fluoroalkylsilane modification^[72]. (a) Schematic of reaction process; (b) schematic of final modified surface

3.3 亲疏水状态随外界响应的功能表面

对于具有普通微纳米结构的表面,其最终浸润性表现为超亲水还是超疏水主要取决于表面自由能。如上文所述,经过超快激光表面微纳处理的金属表面,一般会产生一层氧化物层,这层氧化物在空气中容易受到有机物污染,使得表面自由能降低,从而使表面具有超疏水性。一些具有光催化效果的金属氧化物受到紫外线照射时,表面吸附的有机物污染会发生降解,同时产生各种空位,从而使表面自由能增加,恢复超亲水特性。这一类表面的亲疏水状态可以响应外界环境(光照)的变化,是一种独特的功能表面。

目前,可以展示出光致转换效果的金属氧化物主要包括 TiO₂、ZnO、WO₃、V₂O₅、α-Fe₂O₃ 等过渡族金属氧化物。Yan 等^[73]通过热氧化法在铁片表面生长了 α-Fe₂O₃ 纳米线;新制备的样品展现出超亲水特性,当放置在空气中时,接触角会缓慢增大,尤其是将其放置在真空环境下时,由于真空泵油的污染,接触角会迅速增大,成为超疏水表面。但是当使用 254 nm 的紫外灯对样品照射 3 h 后,表面可以恢复超亲水特性。重新放置在黑暗环境下 7 天,样品又可以恢复超疏水特性。亲疏水状态随外界环境改变的现象也出现在具有微纳米结构的氧化钨表面(图 8)^[74],以及 ZnO^[75] 和 TiO₂^[76] 表面。

通常情况下,需要通过热氧化、化学气相沉积、电化学沉积等方法才能在表面获得具有微纳米结构的金属氧化物层。而通过超快激光直接处理相应金属的表面,可以在制备微纳米结构的同时,获得对应的金属氧化物,从而直接制备该类功能表面。Yong 等^[42]利用飞秒激光处理金属 Zn 表面,在金属 Zn 表面制备微纳复合结构,同时 X 射线能谱(EDXS)结果显示其表面被氧化成为 ZnO。新制备的样品由于表面污染展现出超疏水特性,当利用紫外线照射 1 天后,接触角大幅减小,成为超亲水表面。在黑暗环境下储存 1 周后,样品可

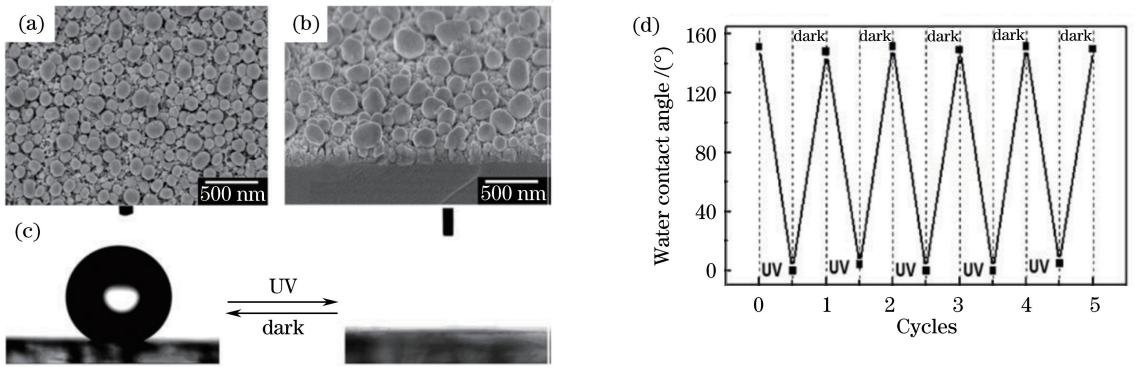


图 8 氧化钨表面形貌的(a) 俯视和(b) 45°视角显微图像；(c) 表面水的亲疏水状态随外界环境变化，黑暗环境下储存成为超疏水表面(左图)，紫外线照射后成为超亲水表面(右图)；(d) 可逆的超亲-超疏水状态循环^[74]
 Fig. 8 SEM images of (a) top view and (b) side view from 45° of tungsten oxide surface topography；
 (c) water-drop profiles for the photoresponsive switch between superhydrophobicity and superhydrophilicity of the tungsten oxide film before (left) and after (right) ultraviolet (UV) irradiation；
 (d) reversible circulation of superhydrophobicity and superhydrophilicity^[74]

以重新恢复超疏水特性。

还有研究者先通过超快激光在硅表面制备了微纳复合结构，再通过溶胶-凝胶工艺在表面涂覆一层 ZnO，制备了具有类似特性的功能表面^[77]。

3.4 高粘附的超疏水表面

理想的超疏水表面要求水的接触角大于 150°，同时对水具有极小的粘附力。但是，很多实际表面虽然具有较大的接触角，对水却表现出较大的粘附力。控制表面粘附力的关键在于控制表面微纳结构的类型和分布。以自然界中具有高粘附超疏水表面的玫瑰花为例，其表面分布有周期性的微米乳突状结构，直径约 16 μm、高度约 7 μm，微米结构顶部有少量纳米褶皱，宽度约 730 nm^[4]。与荷叶表面相比，其微米结构更为粗大(荷叶微米乳突的直径约 5~9 μm)、纳米结构更少(荷叶的微米乳突上分布有密集杂乱的纳米结构)^[78]。因此，水滴能够部分渗入到玫瑰花表面的微米结构中，使得表面粘附力增大。分析其浸润状态，当水与固体表面的接触面积逐渐增加时，粘附力就会增大，在这个过程中，浸润状态逐渐从 Cassie 态向 Wenzel 态过渡。

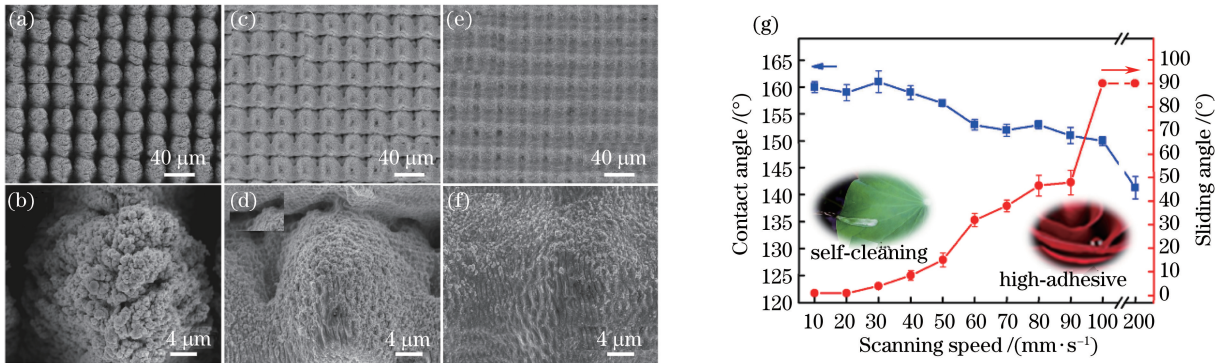


图 9 (a)(b) 激光扫描速度为 10 mm/s 时的铜表面微纳结构及其浸润性；(c)(d) 激光扫描速度为 50 mm/s 时的铜表面微纳结构及其浸润性；(e)(f) 激光扫描速度为 100 mm/s 时的铜表面微纳结构及其浸润性；(g) 不同表面的接触角和滚动角^[21]

Fig. 9 (a)(b) Micro- and nano-structures and wettability on copper surface obtained when scanning speed is 10 mm/s；
 (c)(d) micro- and nano-structures and wettability on copper surface obtained when scanning speed is 50 mm/s；
 (e)(f) micro- and nano-structures and wettability on copper surface obtained when scanning speed is 100 mm/s；
 (g) contact angles and sliding angles of water droplets on these different surfaces^[21]

本课题组通过超快激光表面微纳处理结合表面化学修饰的方法，在铜表面制备了具有玫瑰花表面结构特点的微纳复合结构。在某一参数下，仅通过调节激光扫描速度即可控制表面周期性微米结构的深度及纳

米结构的丰富程度,从而实现表面粘附力的连续调节。图 9 为改变扫描速度时的表面结构变化及其对应接触角、滚动角变化。低速扫描时(10 mm/s),微米结构较深,同时表面纳米结构密集[图 9(a)、(b)],此时表面具有极小的滚动角(小于 5°);当扫描速度增加到 100 mm/s 时[图 9(e)、(f)],微米结构较浅,表面也仅有少量纳米褶皱分布,具有类似玫瑰花表面结构的特点,这时表面展现出较大的粘附力,即使样品翻转,水滴也不会滚落(这种状态的滚动角被定义为 90°)。进一步增加扫描速度,微米结构表面粗糙因子降低会导致接触角变小^[21]。

另一种控制表面粘附力大小的方法是通过激光选区扫描控制表面微纳结构的分布。当超疏水表面引入一些疏水区域时,粘附力会增大。通过控制疏水区域的大小和分布,能在维持较大接触角的同时大幅增大粘附力。通过超快激光表面选区扫描,很容易在表面特定区域诱导产生微纳复合结构。表面经化学修饰后,激光扫描后的区域呈现超疏水性,而激光未扫描的区域呈现疏水性,通过控制激光扫描与未扫描区域的面积,可实现对表面粘附力的调控。Zhang 等^[17]利用超快激光对硅表面进行选区扫描,激光扫描后的区域分布有表面微纳结构[图 10(d)],同时在表面预留了大量周期分布的未扫描区域[图 10(a)~(c)中菱形、三角形、圆形区域]。图 10(e)为改变未扫描区域大小从而改变水在表面的滚动角的实验与理论预测结果。由图可见,无论哪种图案,当未扫描区域占表面区域的面积比相近时,水在表面的滚动角是相似的。未扫描区域所占面积比越大,滚动角越大。当未扫描区域所占面积比 f_2 达到 0.7172 时,表面液体无法滚动[图 10(f)],而 f_2 为 0.4209 和 0.0517 时,滚动角分别减小为 37° 和 5° [图 10(g)]。该课题组还通过相同的原理,在多种材料表面实现了类似的效果^[18,79]。

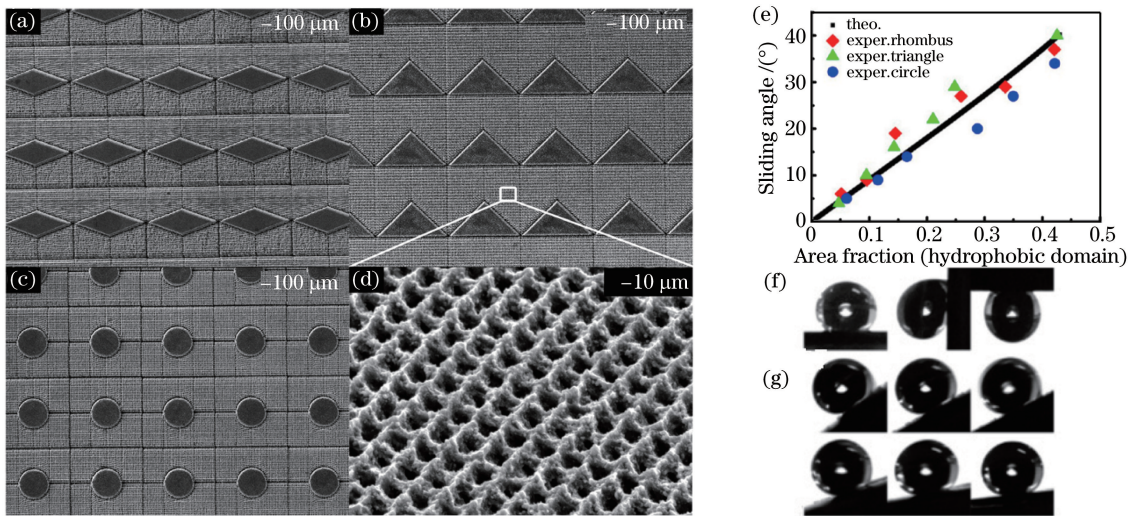


图 10 通过激光选区扫描控制表面对水的粘附性^[17]。(a)~(c)利用飞秒激光在硅表面选区扫描制备的菱形、三角形和圆形图案,图案区域为未扫描区域;(d)激光扫描区域的高倍 SEM 图像;(e)滚动角随 f_2 的变化;(f) $f_2 = 0.7172$ 时水在不同倾斜表面的情况;(g) f_2 为 0.4209~0.0517 时液体在表面的滚动情况

Fig. 10 Controlling surface adhesion to water by laser selected irradiation^[17]. (a)-(c) SEM images of rhombic, triangular, and circular patterns fabricated by a femtosecond laser on Si surface; (d) large magnification SEM image of laser scanned area; (e) sliding angles as a function of f_2 ; (f) optical images of water droplet on different sloping surfaces when $f_2 = 0.7172$; (g) morphologies of sliding droplets with f_2 ranging from 0.4209 to 0.0517

3.5 各向异性的超疏水表面

各向异性的超疏水表面的核心是各向异性的微纳复合结构。对于常规的化学类微纳制造手段而言,很难获得理想的各向异性的微纳复合结构。利用超快激光表面微纳处理技术,可以非常灵活、多样地控制表面微纳结构的形状和分布,因此超快激光是一种制备各向异性微纳结构的理想手段^[18,80-81]。

自然界中最著名的具有各向异性微纳结构的生物是蝴蝶^[7]、水稻叶^[6]以及猪笼草^[82]。图 11(a)、(b)所示为蝴蝶翅膀的表面形貌及浸润性^[7,83]。其表面具有密集分布的长 $150 \mu\text{m}$ 、宽 $70 \mu\text{m}$ 的微米鳞片,微米鳞片上还分布有密集堆积的纳米条纹结构[图 11(b)]。水稻叶表面的微纳结构具有相似的特征,如图 11(c)所

示,存在起伏的单向微米结构,相邻微米结构间距约为 $200\ \mu\text{m}$,深度约为 $45\ \mu\text{m}$,这些微米结构上还分布有丰富的纳米乳突结构[图 11(c)右下角示意图]^[6]。这些典型的各向异性的微纳复合结构,不仅使得表面具有超疏水性,还使得水沿不同方向的滚动角存在差异。对于蝴蝶而言,水沿翅膀向外更容易滚动,而向内则很难滚动[图 11(a)]。水滴沿水稻叶径向的滚动角约为 3° ,沿横向的滚动角却高达 9° 。通过超快激光单向扫描,可以轻易地模仿这种结构特征。图 11(d)为利用超快激光在 PDMS 表面制备的类似结构,微米结构呈现单向性,同时上面密集分布着纳米结构^[84]。通过增加激光单向扫描时的间距,可以在中间形成一些单向的未扫描区域[图 11(e)],从而大幅增大垂直于条纹结构方向的滚动角。如图 11(f)所示,沿垂直和平行于条纹结构的方向接触角相差约 3° ,滚动角相差约 45° ^[18]。

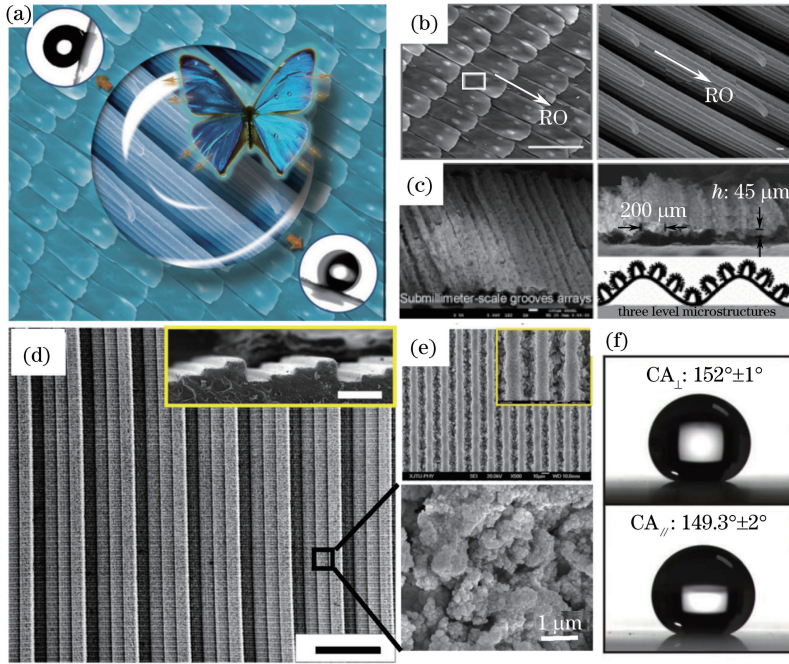


图 11 各向异性的微纳复合结构及各向异性的超疏水性。(a) 蝴蝶翅膀的各向异性超疏水性^[83]; (b) 蝴蝶翅膀的微纳复合结构(比例尺分别为 $100\ \mu\text{m}$ 和 $100\ \text{nm}$)^[7]; (c) 水稻叶表面的三维各向异性的微纳复合结构(左图为 60° 倾斜视图,右上图为横截面视图,右下图为表面微纳结构示意图)^[6]; (d) 利用超快激光在 PDMS 表面制备的三维各向异性微纳复合结构^[84]; (e) 利用超快激光在 PDMS 表面制备的单向微纳复合结构(条形激光扫描区域的间距为 $20\ \mu\text{m}$,中间有大量区域未被激光扫描); (f) 水滴垂直条形结构方向(CA_{\perp})和平行于条形结构方向(CA_{\parallel})的接触角^[18]

Fig. 11 Anisotropic micro- and nano-structures and anisotropic superhydrophobicity.

(a) Anisotropic superhydrophobicity of butterfly wings^[83]; (b) hierarchical micro- and nano-structures on the surface of butterfly wing (the scale bars are $100\ \mu\text{m}$ and $100\ \text{nm}$, respectively)^[7]; (c) anisotropic three-dimensional (3D) micro- and nano-structures on the rice-leaf surfaces (the left is 60° -tilted-view SEM image, the upper right is cross-sectional SEM image, the lower right is proposed 3D model of the rice leaf)^[6]; (d) anisotropic 3D micro- and nano-structures on PDMS fabricated by ultrafast laser^[84]; (e) unidirectional micro- and nano-structures on PDMS fabricated by ultrafast laser (the spacing of adjacent laser scanned lines is $20\ \mu\text{m}$, some areas are not irradiated); (f) contact angles of water droplet in two directions, perpendicular to (CA_{\perp}) and parallel to (CA_{\parallel}) the direction of the microgrooves on the surfaces^[18]

另一种制备各向异性微纳复合结构的典型方法是多光束激光干涉光刻技术,通过改变干涉光束的数量、相位、方向等参数,可以制备二维甚至三维的各向异性周期性结构。这种技术一般不需要使用超快激光,使用更加廉价的纳秒激光即可,在此仅作简单介绍。图 12 所示为利用该项技术制备的微珠形阵列,结合表面化学修饰的方法降低表面自由能,从而获得的超疏水表面。控制激光参数可以改变微珠的尺寸特征[图 12(a)、(b)],从而改变两个方向的浸润性。当 h_2 和 h_1 分别达到 $1.75\ \mu\text{m}$ 和 $2\ \mu\text{m}$ 时,两个方向的接触角差异可达 5° [图 12(c)、(d)]^[85]。

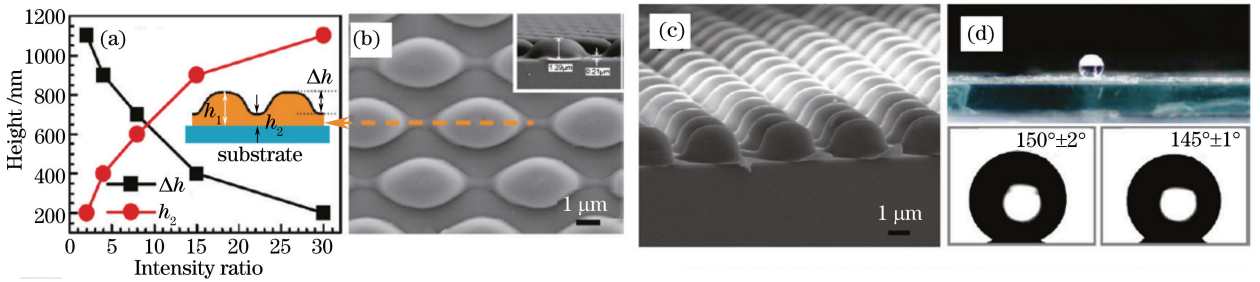


图 12 多光束激光干涉光刻技术制备的三维各向异性微纳复合结构^[85]。(a) 微珠形貌与激光强度比的关系；(b) 制备的微珠形结构的俯视图($h_2 \approx 200$ nm)；(c) h_2 和 h_1 分别达到 1.75 μ m 和 2 μ m 时的横截面视图；(d) 水滴在表面的形貌图以及沿两个方向的接触角

Fig. 12 3D anisotropic micro- and nano-structures fabricated by multibeam laser interference lithography^[85]. (a) Relationship between micropearl morphology and the laser intensity ratio; (b) top view of SEM image of the fabricated micropearl arrays ($h_2 \approx 200$ nm); (c) cross-sectional SEM image of the micropearl arrays when $h_2 = 1.75 \mu\text{m}$ and $h_1 = 2 \mu\text{m}$; (d) digital photos of a water droplet on the surface and the contact angles measured along two directions

3.6 超快激光制备超疏水表面的稳定性

从超疏水表面的应用出发,稳定的 Cassie 状态的超疏水表面是实现许多应用性能的关键。在很多情况下表面对水的粘附力较强是不利的,人们希望在各种条件下水滴都很容易从表面滚落。虽然近年来利用超快激光表面微纳处理制备各种类型超疏水表面的研究较多,但是关于这些超疏水表面稳定性等其他性能的研究却十分匮乏。

Craig 等^[86]利用超快激光在不锈钢、钛合金表面制备了微纳结构,在真空环境下放置使表面吸附矿物油来降低表面自由能,从而获得超疏水的金属表面。他们研究了这些超疏水表面放置在水下的超疏水状态的稳定性,发现在合适参数下制备的微纳结构的超疏水状态可以在水下维持 41 天。

本课题组利用超快激光表面微纳处理技术,在金属表面制备了多种类型的微纳结构,系统研究了激光制备的表面微纳结构对超疏水稳定性的影响^[26]。这些结构包括周期性微米结构(RM)、周期性微纳复合结构

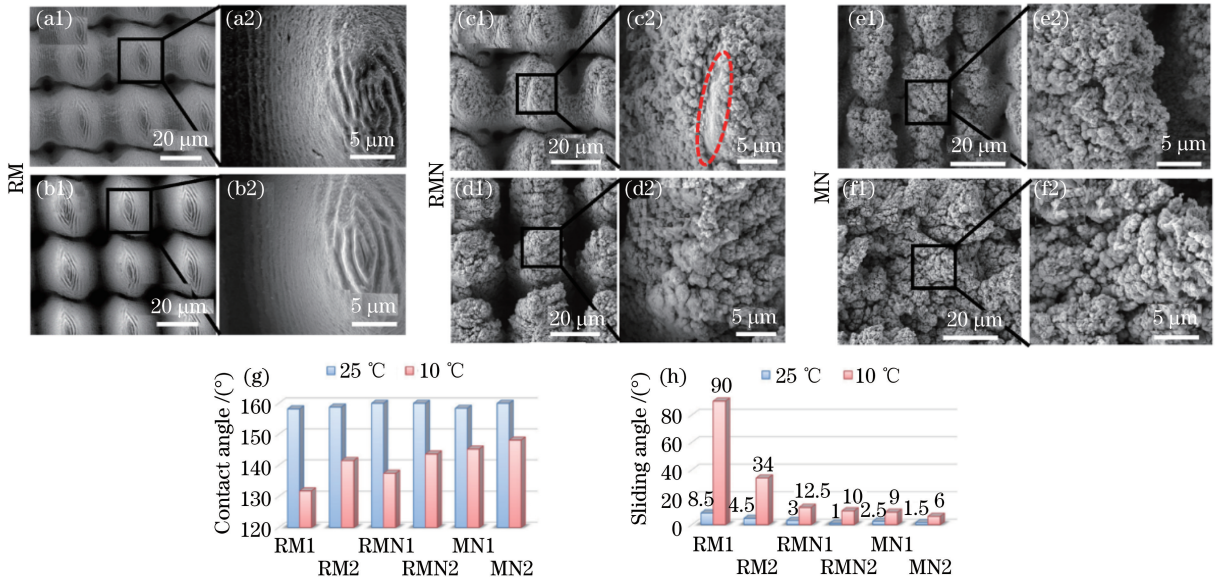


图 13 通过飞秒激光制备的表面微纳结构及其在不同温度下的表面浸润性。(a1)(a2) RM1; (b1)(b2) RM2; (c1)(c2) RMN1; (d1)(d2) RMN2; (e1)(e2) MN1; (f1)(f2) MN2; (g) 常温和表面低温条件下的接触角；(h) 常温和表面低温条件下的滚动角

Fig. 13 Micro- and nano-structures fabricated by femtosecond laser and their wettability at different temperatures. (a1)(a2) RM1; (b1)(b2) RM2; (c1)(c2) RMN1; (d1)(d2) RMN2; (e1)(e2) MN1; (f1)(f2) MN2; (g) contact angles at different temperatures; (h) sliding angles at different temperatures

(RMN)以及杂乱纳米结构(MN)。通过飞秒激光制备的表面结构及其在不同温度下的表面浸润性如图 13 所示, RM 结构主要由周期性微米乳突构成, 微米乳突顶部有少量纳米褶皱, 微米结构周期均为 30 μm 。RM1、RM2 中微米结构的深度分别约为 22.1, 51.2 μm 。RMN 为周期性微纳复合结构, 在周期性微米乳突结构上分布有杂乱的纳米结构, 其中 RMN1 中部分区域未被纳米结构覆盖[图 13(c2)中红色虚线内部分], 而 RMN2 中微米结构表面被纳米结构密集覆盖。MN 为杂乱的微纳复合结构, MN1 中依然有一些间距约为 20 μm 的微米结构, 而 MN2 中微米结构排列更加密集, 没有明显的周期性。结合表面化学修饰方法, 这些表面在常规条件下都呈现超疏水性。但是当表面温度降低时, 所有样品的接触角都有所下降, 而滚动角都有所增加, 如图 13(g)、(h)所示。RM 结构几乎丧失了超疏水性, 水滴滚动角大幅增加, 而具有丰富纳米结构的表面则展现了极佳的稳定性, 滚动角依然小于 10°。表面纳米结构越丰富, 在低温冷凝条件下超疏水状态越稳定, 而微米结构排列越紧密, 稳定性越容易增加。本课题组还研究了水滴在这些表面的蒸发过程, 发现随着液体体积的减小, 部分超疏水表面也会逐渐丧失超疏水性。液体体积减小会导致液体的拉普拉斯压力增加, 这一实验也间接反映了不同微纳结构的超疏水表面抵抗外界压力的能力。冷凝实验和蒸发实验都证明, 丰富的表面纳米结构是超疏水表面保持稳定的 Cassie 状态的关键, 虽然仅具有微米结构的表面在常温下也能呈现极佳的超疏水性能, 但是这些超疏水表面是极不稳定的, 非常容易向 Wenzel 状态转变, 从而丧失超疏水性能。

超快激光制备的表面微纳结构的形貌与材料类型和激光参数有关, 一般而言, 在金属表面更易诱导产生丰富的纳米结构, 而在硅等表面, 以烧蚀产生的微米和亚微米结构为主。同时, 在高能量、低速扫描时, 更容易诱导产生杂乱的纳米结构。因此, 选择合适的材料以及扫描参数是获得稳定超疏水表面的必要条件。

4 其他超快激光相关方法

虽然超快激光表面微纳处理技术具有一些独特的优势, 例如广泛的材料适用性、微纳结构的可设计和可控性等, 但是其极低的加工效率不利于这种技术的大面积应用。表 1 列举了部分发表文献中超快激光表面微纳处理效率的数据, 表中效率单位 min/cm^2 表示处理 1 cm^2 面积样品所需要的时间。可见常规的超快激光表面微纳处理加工效率极为低下。虽然通过控制光斑大小、使用高频率超快激光等手段可以提高加工效率(文献[21]中使用高频率超快激光, 效率明显提高), 但是依然不能满足大面积表面处理的需要。

表 1 部分文献中的改性效率

Table 1 Modification efficiency collected from some published papers

Material	Steel and titanium	Alloy	Copper	Glass	PDMS	Silicon
Efficiency / ($\text{min} \cdot \text{cm}^{-2}$)	44	55	0.6-11	33	10-42	412
Reference	[45]	[69]	[21]	[71]	[18]	[87]

近年来许多研究者利用超快激光制备金属模具, 通过压印的方法制备各类特殊浸润性表面, 以提高制备效率^[22, 25, 88-89]。Jiang 等^[89]利用高频率皮秒激光在金属钛表面制备了周期性微纳结构, 再通过两次复形在各类光敏树脂上获得类似结构。第一次复形是将 PDMS 浇筑到金属钛模具上, 获得对应结构的反结构。第二次复形将光敏树脂浇筑到 PDMS 模具上, 通过紫外线照射固化, 获得类似于金属钛模具上的微纳结构。最终获得的结构具有典型的微纳复合特征, 大量细小的纳米突出分布在微米乳突状结构表面, 使得表面呈现超疏水特性。这种两次复形的方法虽然可以得到类似于原有模具表面的乳突结构, 但是过于繁琐。图 14(a)所示为另一种单次复形的方法, 制备模具后直接浇筑可以固化的有机物或进行压印, 从而获得对应结构的副结构, 也可以实现超疏水性^[90]。利用这种原理, 本课题组通过逐点激光扫描, 在模具钢表面制备密集分布的周期性微米凹坑结构[图 14(b)], 再通过压印的方法, 在硅橡胶表面获得周期性的乳突结构[图 14(c)], 并实现超疏水性^[25]。通过这种方法, 还可以大面积地制备各类超疏水薄膜^[22]。

这种通过超快激光制备金属模具, 再利用压印复形获得大面积表面微纳结构的方法可以极大地提高制备效率, 但是依然存在一些局限性, 例如, 为了获得超疏水表面, 压印的材料一般都是有机固体, 无法压印其他材料。

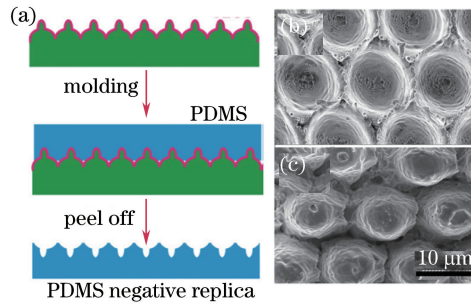


图 14 表面压印技术。(a) 典型过程示意图^[90]；

(b) 通过超快激光制备的具有微纳结构的高速钢模具；(c) 压印的硅橡胶表面

Fig. 14 Surface embossing technology. (a) Typical process schematic^[90]; (b) ultrafast laser fabricated high strength steel mold with micro- and nano-structures on it; (c) replicated silicone rubber surface

5 超快激光制备的特殊浸润性表面的应用

近年来发表了大量关于各类特殊浸润性表面应用的研究报道^[9,13]。从理论角度来看,这些应用性能与制备方法的关系不大,主要取决于材料类型、表面微纳结构和最终的表面浸润性。因此,通过超快激光制备的特殊浸润性表面理论上具有这些表面的普遍性能。由于利用超快激光制备各类特殊浸润性表面的研究近几年才得到快速发展,关于该方法制备的特殊浸润性表面的应用性能的实验结果相对较少。此处仅简述生物医疗领域和工业领域的部分报道结果。

5.1 生物医疗领域

致病菌在人工植入材料上的附着会导致生物膜的形成,从而引起植入物的失效,通过制备特殊浸润性表面来抑制细菌的附着被证明是一种可能的有效手段。Elena 等^[91]通过超快激光表面微纳处理在钛合金表面获得了超疏水性,并研究了两种致病菌在这种表面的附着情况。结果显示,制备的超疏水表面可以控制附着细菌的类型。该表面促进了金黄色葡萄球菌的附着,但完全抑制了铜绿假单胞菌的附着。Truong 等^[92]研究了 4 种细菌在飞秒激光表面微纳处理后的钛合金表面的附着情况,实验发现这些细菌优先附着于相邻微米结构的底部,而不会附着在顶部区域,如图 15 所示。Alexandre 等^[93]的研究证明,超快激光改性后的钛合

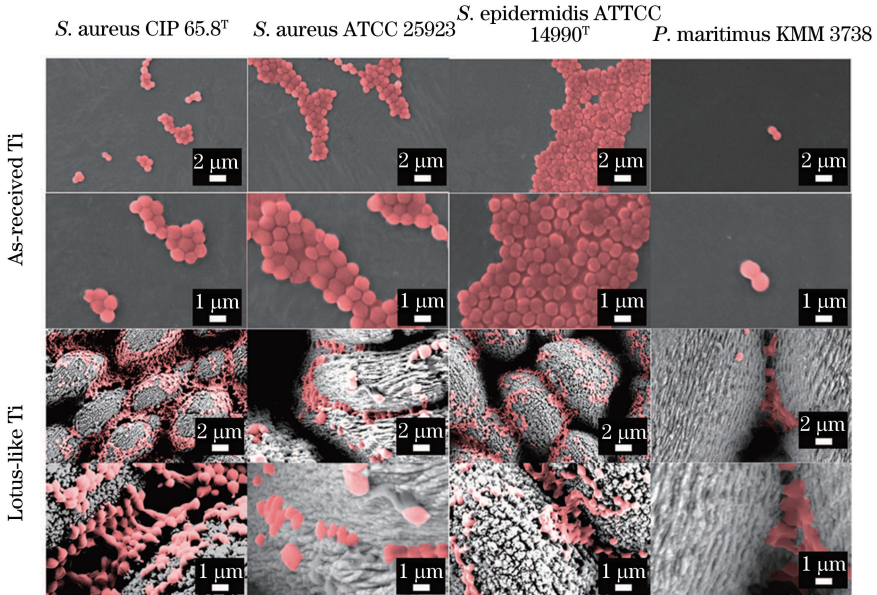


图 15 4 种细菌在普通钛合金表面及超快激光表面微纳处理后钛合金表面的附着情况(潜伏期 18 h)^[92]

Fig. 15 Representative SEM images of adhesion patterns of four kinds of bacteria on the titanium alloy surface and ultrafast laser modified titanium alloy surface (after incubation for 18 h)^[92]

金表面可以有效减少金黄色酿脓葡萄球菌的粘附并防止生物膜的形成。还有研究通过超快激光在玻璃上画线,画线区域具有更加粗糙的微观结构,使得表面整体更加亲水。观察纤维细胞在这种表面的排列和生长发现,细胞更倾向于在这些表面划线区域直线排列^[94]。

5.2 工业领域

对于各类工业换热设备,沸腾和凝结换热是常见的循环过程,已经有研究报道了超亲水表面可以提高沸腾过程的热效率,超疏水表面可以提高凝结过程的热效率^[95-97]。Kruse 等^[98]的研究表明,对于超快激光表面微纳处理的超亲水不锈钢表面,也能够有效提高沸腾过程的传热效率。在相同条件下,普通不锈钢表面的临界热流量从 91 W/cm^2 提高到了 142 W/cm^2 ,最大传热系数从 $2.3 \times 10^4 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ 提高到了 $6.74 \times 10^4 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ 。表面微纳结构导致的浸润能力的增加是大幅提高换热效率的关键。

碱性电解是一种制备氢气的有效手段,有研究表明,通过超快激光对电极表面进行微纳处理,可以提高电解过程的效率。Anderson 等^[99]利用飞秒激光处理不锈钢表面,使其成为超亲水表面,并用于电解制氢过程中的工作电极。结果表明,产生 1 A 电流时,电压最多可下降 192 mV。这种效率的提高主要是表面积增加以及浸润性增强导致的。类似的作用也体现在对锂电池电极和隔膜材料的处理上,通过超快激光在这些材料表面制备一些特殊的微米-纳米级粗糙结构,使得表面产生毛细作用,以增强表面的浸润性能,从而延长电池的寿命和增加电池的容量^[100-101]。Pröll 等^[101]先利用激光打印工艺在铝基底上制备一层 LiMn_2O_4 ,再通过热滚压方法压实,最后利用飞秒激光在表面扫描一些方形网格线以获得三维的表面结构。用这种方法制备的电极展现出优异的电学性能。飞秒激光表面处理制备的表面微纳结构不仅使电极表面积增加,而且浸润性也大幅增强,从而增强了锂离子的扩散。在相同条件下,未经过飞秒激光处理的电极仅能保留 45% 的初始放电容量,而经过飞秒激光处理的表面可以保留 68% 的初始放电容量。

6 结束语

由于各类特殊浸润性表面的独特性能,相关方面的研究近年来不断增多。虽然有研究者对各类特殊浸润性表面的实用性有过质疑^[102],但是随着相关研究的深入,各类特殊浸润性表面还是展示出了诱人的应用前景,并在一些领域开始了商业化的探索。

相较于其他制备手段而言,超快激光表面微纳处理技术作为一种高能束加工手段,具有典型的技术特性。其核心优点在于对加工的材料几乎没有选择性,通过程序控制扫描路径,可以进行精密的选区处理,同时,还可以控制微米结构的尺度以及微纳米结构的形貌,所制备的表面微纳米结构具有高度的一致性。但是,该技术用于制备各类特殊浸润性表面的缺点也十分突出,加工效率低,设备投入成本高,制约了其大面积应用。从各类特殊浸润性表面的大规模应用角度来说,化学涂层工艺是实现大面积特殊浸润性的理想手段,一些基于纳米二氧化钛等光催化材料的亲水自洁涂料已经开始进行商业化的探索。基于超快激光表面微纳处理的技术特点,该技术在基础科研和小面积表面处理等领域也有其他方法不具备的优势。例如,相较于涂层方法,超快激光处理表面微纳结构与基体是完全一体的,不存在中间层或过渡层,因此在改变表面浸润性的同时,不会影响基体材料的基本性能。与化学腐蚀、刻蚀方法相比,该技术可以对表面进行精确的选区处理,甚至可以在表面制备一些微米尺度的微纳米图案。

关于超快激光在各类材料表面实现特殊浸润性的报道已经有很多,激光参数、材料与表面结构、最终浸润性的关系已经基本明确,继续在各种材料表面制备各类普通的微纳米结构,并实现各种类型的特殊浸润性已经不再具有较高的科学价值。下一步的研究一方面是如何通过可控的超快激光制备一些特殊的微纳米结构,以实现更多新奇的浸润性能;另一方面是探索一些基于超快激光的复合工艺,在结合超快激光加工优点的同时,大幅提高加工效率。此外,继续探索这些利用超快激光制备的特殊浸润性表面在一些特殊领域的小面积应用,也是拓宽该技术应用的方向之一。

参 考 文 献

- 1 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.

- 2 Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- 3 Parker A R, Lawrence C R. Water capture by a desert beetle[J]. *Nature*, 2001, 414(6859): 33-34.
- 4 Feng L, Zhang Y N, Xi J M, *et al.* Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-4119.
- 5 Yang S, Ju J, Qiu Y C, *et al.* Peanut leaf inspired multifunctional surfaces[J]. *Small*, 2014, 10(2): 294-299.
- 6 Wu D, Wang J N, Wu S Z, *et al.* Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(15): 2927-2932.
- 7 Zheng Y M, Gao X F, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178-182.
- 8 Drelich J, Chibowski E, Meng D D, *et al.* Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(21): 9804-9828.
- 9 Yao X, Song Y L, Jiang L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 719-734.
- 10 Liu K S, Jiang L. Bio-inspired self-cleaning surfaces[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2012, 42(1): 231-263.
- 11 Wang S T, Liu K S, Yao X, *et al.* Bioinspired Surfaces with Superwettability: New insight on theory, design, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8230-8293.
- 12 Liu K S, Jiang L. Metallic surfaces with special wettability[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(3): 825-838.
- 13 Zhang P, Lv F Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications[J]. *Energy*, 2015, 82: 1068-1087.
- 14 Feng J, Qin Z Q, Yao S H. Factors affecting the spontaneous motion of condensate drops on superhydrophobic copper surfaces[J]. *Langmuir*, 2012, 28(14): 6067-6075.
- 15 Chen F, Zhang D S, Yang Q, *et al.* Bioinspired wetting surface via laser microfabrication[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6777-6792.
- 16 Razi S, Mollabashi M, Madanipour K. Laser processing of metallic biomaterials: An approach for surface patterning and wettability control[J]. *European Physical Journal Plus*, 2015, 130(12): 1-12.
- 17 Zhang D S, Chen F, Yang Q, *et al.* A simple way to achieve pattern-dependent tunable adhesion in superhydrophobic surfaces by a femtosecond laser[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4905-4912.
- 18 Yong J L, Yang Q, Chen F, *et al.* A simple way to achieve superhydrophobicity, controllable water adhesion, anisotropic sliding, and anisotropic wetting based on femtosecond-laser-induced line-patterned surfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5499-5507.
- 19 Long J Y, Zhong M L, Zhang H J, *et al.* Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 441: 1-9.
- 20 Long J Y, Fan P X, Zhong M L, *et al.* Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 461-467.
- 21 Long J Y, Fan P X, Gong D W, *et al.* Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9858-9865.
- 22 Gong D W, Long J Y, Fan P X, *et al.* Thermal stability of micro-nano structures and superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene films formed by hot embossing via a picosecond laser ablated template[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 437-443.
- 23 Long J Y, Zhong M L, Fan P X, *et al.* Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface[J]. *Journal of Laser Applications*, 2015, 27(S2): S29107.
- 24 Long Jiangyou, Wu Yingchao, Gong Dingwei, *et al.* Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(7): 0706002.
龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. *中国激光*, 2015, 42(7): 0706002.
- 25 Lin Cheng, Zhong Minlin, Fan Peixun, *et al.* Picosecond laser fabrication of large-area surface micro-nano lotus-leaf structures and replication of superhydrophobic silicone rubber surfaces[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(9): 0903007.
林澄, 钟敏霖, 范培迅, 等. 皮秒激光制备大面积荷叶结构及其硅橡胶超疏水性压印研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(9): 0903007.
- 26 Long J Y, Pan L, Fan P X, *et al.* Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2016, 32(4): 1065-1072.
- 27 Vogler E A. Water and the acute biological response to surfaces[J]. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*,

- 1999, 10(10): 1015-1045.
- 28 Zhao Z G. Applied Colloid and Interface Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 114-116.
赵振国. 应用胶体与界面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 114-116.
- 29 Gao X F, Yan X, Yao X, *et al.* The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography[J]. Advanced Materials, 2007, 19(17): 2213.
- 30 Liu K S, Yao X, Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(8): 3240-3255.
- 31 Cai Y, Lin L, Xue Z X, *et al.* Filefish-inspired surface design for anisotropic underwater oleophobicity[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(6): 809-816.
- 32 Eral H B, T Manner D J C M, Oh J M. Contact angle hysteresis: A review of fundamentals and applications[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(2): 247-260.
- 33 Wang S T, Jiang L. Definition of superhydrophobic states[J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3423-3424.
- 34 Ahmmed K M T, Grambow C, Kietzig A M. Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micromachining[J]. Micromachines, 2014, 5(4): 1219-1253.
- 35 Barberoglou M, Zorba V, Stratakis E, *et al.* Bio-inspired water repellent surfaces produced by ultrafast laser structuring of silicon[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(10): 5425-5429.
- 36 Samarasekera C, Tan B, Venkatakrishnan K. Flower-like Na_2O nanotip synthesis via femtosecond laser ablation of glass [J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7: 404.
- 37 Liang F, Lehr J, Danielczak L, *et al.* Robust non-wetting PTFE surfaces by femtosecond laser machining [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2014, 15(8): 13681-13696.
- 38 Li X H, Yuan C H, Yang H D, *et al.* Morphology and composition on Al surface irradiated by femtosecond laser pulses [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(13): 4344-4349.
- 39 Wang Z K, Zheng H Y, Lim C P, *et al.* Polymer hydrophilicity and hydrophobicity induced by femtosecond laser direct irradiation[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(11): 111110.
- 40 Younkin R, Carey J E, Mazur E, *et al.* Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(5): 2626-2629.
- 41 Her T H, Finlay R J, Wu C, *et al.* Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(12): 1673-1675.
- 42 Yong J L, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser induced hierarchical ZnO superhydrophobic surfaces with switchable wettability[J]. Chemical Communications, 2015, 51(48): 9813-9816.
- 43 Vorobyev A Y, Guo C L. Water sprints uphill on glass[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(12): 123512.
- 44 Vorobyev A Y, Guo C L. Making human enamel and dentin surfaces superwetting for enhanced adhesion[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(19): 193703.
- 45 Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J]. Langmuir, 2009, 25(8): 4821-4827.
- 46 van den Brand J, van Gils S, Beentjes P C J, *et al.* Ageing of aluminium oxide surfaces and their subsequent reactivity towards bonding with organic functional groups[J]. Applied Surface Science, 2004, 235(4): 465-474.
- 47 Sondag A H M, Raas M C, van Velzen P N T. Contamination of aluminium oxide surfaces in ambient air investigated by FTIR MSR and TOF SIMS - chemisorption of aliphatic carboxylic acids[J]. Chemical Physics Letters, 1989, 155(4-5): 503-510.
- 48 Strohmeier B R. Improving the wettability of aluminum foil with oxygen plasma treatments[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1992, 6(6): 703-718.
- 49 Takeda S, Fukawa M, Hayashi Y, *et al.* Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films[J]. Thin Solid Films, 1999, 339(1-2): 220-224.
- 50 Gentleman M M, Ruud J A. Role of hydroxyls in oxide wettability[J]. Langmuir, 2010, 26(3): 1408-1411.
- 51 Wang G Y, Zhang T Y. Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 377: 438-441.
- 52 Geng W Y, Hu A M, Li M. Super-hydrophilicity to super-hydrophobicity transition of a surface with Ni micro-nano cones array[J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 821-824.
- 53 Chang F M, Cheng S L, Hong S J, *et al.* Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of CuO nanowire films [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(11): 114101.

- 54 Li Z F, Zheng Y J, Zhao J, *et al.* Wettability of atmospheric plasma sprayed Fe, Ni, Cr and their mixture coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(2): 255-262.
- 55 Nunes B, Serro A P, Oliveira V, *et al.* Ageing effects on the wettability behavior of laser textured silicon[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2604-2609.
- 56 Liu T Y, Kim C J. Turning a surface super-repellent even to completely wetting liquids[J]. Science, 2014, 346(6213): 1096-1100.
- 57 Cao L L, Hu H H, Gao D. Design and fabrication of micro-textures for inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials[J]. Langmuir, 2007, 23(8): 4310-4314.
- 58 Cardoso M R, Tribuzi V, Balogh D T, *et al.* Laser microstructuring for fabricating superhydrophobic polymeric surfaces [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3281-3284.
- 59 Yoon T O, Shin H J, Jeoung S C, *et al.* Formation of superhydrophobic poly(dimethylsiloxane) by ultrafast laser-induced surface modification[J]. Optics Express, 2008, 16(17): 12715-12725.
- 60 De Marco C, Eaton S M, Suriano R, *et al.* Surface Properties of femtosecond laser ablated PMMA[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(8): 2377-2384.
- 61 Zorba V, Stratakis E, Barberoglou M, *et al.* Biomimetic artificial surfaces quantitatively reproduce the water repellency of a lotus leaf[J]. Advanced Materials, 2008, 20(21): 4049-4054.
- 62 Saltuganov P N, Ionin A A, Kudryashov S I, *et al.* Fabrication of superhydrophobic coating on stainless steel surface by femtosecond laser texturing and chemisorption of an hydrophobic agent[J]. Journal of Russian Laser Research, 2015, 36(1): 81-85.
- 63 Boinovich L B, Domantovskiy A G, Emelyanenko A M, *et al.* Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(3): 2080-2085.
- 64 Fadeeva E, Truong V K, Stiesch M, *et al.* Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 3012-3019.
- 65 Rukosuyev M V, Lee J, Cho S J, *et al.* One-step fabrication of superhydrophobic hierarchical structures by femtosecond laser ablation[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 411-417.
- 66 Jagdheesh R. Fabrication of a superhydrophobic Al₂O₃ surface using picosecond laser pulses[J]. Langmuir, 2014, 30(40): 12067-12073.
- 67 Tao H Y, Song X W, Hao Z Q, *et al.* One-step formation of multifunctional nano- and microscale structures on metal surface by femtosecond laser[J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(6): 061402.
- 68 Baldacchini T, Carey J E, Zhou M, *et al.* Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. Langmuir, 2006, 22(11): 4917-4919.
- 69 Wu B, Zhou M, Li J, *et al.* Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(1): 61-66.
- 70 Moradi S, Kamal S, Englezos P, *et al.* Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity[J]. Nanotechnology, 2013, 24(41): 415302.
- 71 Ahsan M S, Dewanda F, Lee M S, *et al.* Formation of superhydrophobic soda-lime glass surface using femtosecond laser pulses[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 784-789.
- 72 Xi Jinming. Fabrication and study of superhydrophobic and superamphiphobic materials[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (National Center for Nanoscience and Technology), 2008.
郗金明. 超疏水、超双疏材料的制备与研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(国家纳米科学中心), 2008.
- 73 Yan B, Tao J G, Pang C, *et al.* Reversible UV-light-induced ultrahydrophobic-to-ultrahydrophilic transition in an α -Fe₂O₃ nanoflakes film[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 10569-10571.
- 74 Wang S T, Feng X J, Yao J N, *et al.* Controlling wettability and photochromism in a dual-responsive tungsten oxide film[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45(8): 1264-1267.
- 75 Liu H, Feng L, Zhai J, *et al.* Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. Langmuir, 2004, 20(14): 5659-5661.
- 76 Sun R D, Nakajima A, Fujishima A, *et al.* Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(10): 1984-1990.
- 77 Frysali M A, Papoutsakis L, Kenanakis G, *et al.* Functional surfaces with photocatalytic behavior and reversible wettability: ZnO coating on silicon spikes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(45): 25401-25407.

- 78 Feng L, Li S H, Li Y S, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- 79 Yong J L, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(47): 24907-24912.
- 80 Zhang D S, Chen F, Yang Q, *et al.* Mutual wetting transition between isotropic and anisotropic on directional structures fabricated by femtosecond laser[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(18): 8337-8342.
- 81 Chen F, Zhang D S, Yang Q, *et al.* Anisotropic wetting on microstrips surface fabricated by femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2011, 27(1): 359-365.
- 82 Bohn H F, Federle W. Insect aquaplaning: nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(39): 14138-14143.
- 83 Xia F, Jiang L. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(15): 2842-2858.
- 84 Yong J L, Yang Q, Chen F, *et al.* Superhydrophobic PDMS surfaces with three-dimensional (3D) pattern-dependent controllable adhesion[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 579-583.
- 85 Wu S Z, Wu D, Yao J, *et al.* One-step preparation of regular micropearl arrays for two-direction controllable anisotropic wetting[J]. *Langmuir*, 2010, 26(14): 12012-12016.
- 86 Zuhlke C A, Anderson T P, Li P B, *et al.* Superhydrophobic metallic surfaces functionalized via femtosecond laser surface processing for long term air film retention when submerged in liquid[C]. *SPIE*, 2015: 93511D.
- 87 Yong J L, Chen F, Yang Q, *et al.* Bioinspired underwater superoleophobic surface with ultralow oil-adhesion achieved by femtosecond laser microfabrication[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23): 8790-8795.
- 88 Nayak B K, Caffrey P O, Speck C R, *et al.* Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 27-32.
- 89 Jiang T, Koch J, Unger C, *et al.* Ultrashort picosecond laser processing of micro-molds for fabricating plastic parts with superhydrophobic surfaces[J]. *Applied Physics A*, 2012, 108(4): 863-869.
- 90 Peng P P, Ke Q P, Zhou G, *et al.* Fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces using an improved template method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 395: 326-328.
- 91 Fadeeva E, Truong V K, Stiesch M, *et al.* Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 3012-3019.
- 92 Truong V K, Webb H K, Fadeeva E, *et al.* Air-directed attachment of coccoid bacteria to the surface of superhydrophobic lotus-like titanium[J]. *Biofouling*, 2012, 28(6): 539-550.
- 93 Cunha A, Elie A M, Plawinski L, *et al.* Femtosecond laser surface texturing of titanium femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of staphylococcus aureus and biofilm formation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 485-493.
- 94 George Sajan D, Ladiwala Uma, Thomas John, *et al.* Deposition and alignment of cells on laser-patterned quartz[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 375-381.
- 95 Zhao Y, Luo Y T, Zhu J, *et al.* Copper-based ultrathin nickel nanocone films with high-efficiency dropwise condensation heat transfer performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22): 11719-11723.
- 96 Miljkovic N, Wang E N. Condensation heat transfer on superhydrophobic surfaces[J]. *MRS Bulletin*, 2013, 38(5): 397-406.
- 97 Li C, Wang Z K, Wang P I, *et al.* Nanostructured copper interfaces for enhanced boiling[J]. *Small*, 2008, 4(8): 1084-1088.
- 98 Kruse C M, Anderson T, Wilson C, *et al.* Enhanced pool-boiling heat transfer and critical heat flux on femtosecond laser processed stainless steel surfaces[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 58: 109-116.
- 99 Anderson T P, Wilson C, Zuhlke C A, *et al.* Enhancing vapor generation at a liquid-solid interface using micro/nanoscale surface structures fabricated by femtosecond laser surface processing[C]. *SPIE*, 2015: 93510D.
- 100 Proll J, Schmitz B, Niemoller A, *et al.* Femtosecond laser patterning of lithium-ion battery separator materials: Impact on liquid electrolyte wetting and cell performance[C]. *SPIE*, 2015: 93511F.
- 101 Pröll J, Kim H, Pique A, *et al.* Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn_2O_4 composite cathodes for lithium microbatteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 116-124.
- 102 Dorrer C, Ruehe J. Some thoughts on superhydrophobic wetting[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(1): 51-61.