

双面神亲/疏水锌箔制备及其气泡运输特性

肖轶¹, 孟东², 徐呈艺¹, 张瑞华¹, 姚燕生³, 吴思竹^{2*}, 姚成立^{4**}

¹南通职业大学机械工程学院, 江苏 南通 226007;

²合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009;

³安徽建筑大学机械与电气工程学院, 安徽 合肥 230601;

⁴合肥师范学院化学与化学工程学院, 安徽 合肥 230601

摘要 双面神亲/疏膜可用于实现水下气泡的单向运输,在学术研究和工业应用中具有重要的意义。利用纳秒脉冲激光打孔,并结合加热改性工艺,在锌箔上下表面制备出锥形微孔阵列。通过控制激光加工参数,研制出双面神亲锌箔,其上下表面具有不同的粗糙度和微观结构,并开展了水下气泡单向运动特性研究。通过能谱仪(EDS)对双面神亲锌箔表面的化学成分进行了分析,结果表明,锌箔上表面的润湿性变化主要归因于激光打孔和加热处理中亲水性羟基的吸附和解吸作用。利用高清工业相机观测水下气泡的动态行为,发现气泡可以在 0.6 s 内从疏气面渗透到亲气面,但在相反方向则会被堵塞。研究结果显示,在一定范围内,脉冲激光能量的增加不仅可以增大锌箔表面的微孔尺寸并改善锌箔表面疏水性,还可以显著提高气泡的运输速率,气泡在双面神亲锌箔中的运输特性主要归因于表面微纳结构和化学成分的共同作用。研究结论可为超高速气泡捕捉、输送、收集和气液分离等领域的先进材料设计提供参考。

关键词 材料; 纳秒激光; 超疏水; 微纳结构; 气泡运输

中图分类号 TG665

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1003003

Preparation of Janus Zinc Foil and Its Bubble Transport Characteristic

Xiao Yi¹, Meng Dong², Xu Chengyi¹, Zhang Ruihua¹, Yao Yansheng³,
Wu Sizhu^{2*}, Yao Chengli^{4**}

¹School of Mechanical Engineering, Nantong Vocational University, Nantong, Jiangsu 226007, China;

²School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering, Hefei University of Technology,
Hefei, Anhui 230009, China;

³School of Mechanical and Electrical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei, Anhui 230601, China;

⁴School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei Normal University, Hefei, Anhui 230601, China

Abstract Janus membranes can realize the unidirectional transport of underwater bubbles, which is of great significance to academic research and industrial applications. In this paper, the conical microporous arrays on the upper and lower surfaces of zinc foils are prepared by nanosecond pulsed laser drilling combined with heating treatment. Additionally, the Janus zinc foils, which have the upper and lower surfaces with different roughness and microstructures, are developed through the control of laser processing parameters. Then, the unidirectional transport of underwater bubbles is studied on the prepared foils and the chemical composition of the zinc foil surface is analyzed by an energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that the change in the wettability of the zinc foil surface is mainly attributed to the adsorption and desorption of hydrophilic hydroxyl during laser drilling and heating treatment. Observing the dynamic behavior of underwater bubbles by a high-definition industrial camera, we find that the bubbles can penetrate from the aerophobic surface to the aerophilic surface within 0.6 s, but will be

收稿日期: 2020-04-03; 修回日期: 2020-05-11; 录用日期: 2020-06-03

基金项目: 江苏省自然科学基金面上项目(BK20191209)、中央高校基本科研业务费专项资金资助(PA2020GDKC0010)、安徽省高校优秀青年骨干人才国内外访学研修项目(gxgnfx2018024)、合肥工业大学测量理论与精密仪器安徽省重点实验室横向项目(W2019JSFW0548)

* E-mail: sizhuwu@hfut.edu.cn; ** E-mail: yaochengli@hfnu.edu.cn

blocked in the opposite direction. In addition, the increase in the pulsed laser energy within a certain range can not only increase the micropore size and the hydrophobicity of the zinc foil surface but also significantly raise the transport rate of bubbles. The transport characteristics of bubbles on the Janus zinc foils are mainly attributed to the co-action of surface micro-nano structures and chemical compositions. In a word, this study can provide a new perspective for the design of advanced materials in the fields of ultra-high-speed bubble capture, transport, collection, and gas-liquid separation.

Key words materials; nanosecond laser; superhydrophobicity; micro-nano structure; bubble transport

OCIS codes 160.3900; 140.3390; 240.6700

1 引 言

双面神亲/疏膜是一面亲水、一面疏水的薄膜,在水溶液中,气泡可以选择性地从疏气端渗透到亲气端,却无法从亲气端渗透到疏气端,因此双面神亲/疏膜能在水溶液中操纵气泡,这种能实现水下气泡单向运输的特殊薄膜对学术研究和工业应用具有重要意义,在太阳能海水淡化、废水处理和矿物回收等方面具有潜在的应用价值^[1-3]。例如,利用双面神膜选择性地阻止 CO₂ 气泡进入水质中,阻碍了腐蚀性碳酸溶液的形成,从而延长了海洋器件的使用寿命^[4]。相反,通过选择性地捕获气泡可以在海水中形成泡沫流,泡沫作为一种高效的冷却剂可以极大地提高海洋的热传递效率^[5]。此外,在污水处理中,需要通过不断曝气,为污水中的微生物提供充足的溶解氧,双面神膜的水下气泡运输作用大幅提高了污水中有机物的分解效率^[6]。

在过去的十几年中,基于双面神系统的单向液体运输已经得到广泛研究^[7-9]。受到液体运输机制的启发,研究人员将疏气表面和亲气表面相结合,成功地实现了水下气泡的单向运输。例如,Chen等^[10]通过在铜网上表面均匀地涂抹亲水性 TiO₂ 纳米颗粒并用疏水性十二烷硫醇修饰铜网底面,成功制备了具有不对称润湿性的铜网,实现了气泡的单向渗透。Yong等^[11]利用氧等离子体处理疏水聚二甲基硅烷(PDMS)下表面,制备了具有润湿梯度的微孔阵列 PDMS 模板,实现了水下气泡的单向传输。Pei等^[12]制备了一种具有可调孔径的集成网格,其顶部网格和底部网格分别被不同的化学试剂修饰为超亲水和超疏水,这种集成网格成功实现了水下气泡的反浮力单向运输。虽然这些工作在理论和实际应用方面都推动了水下运输气泡的研究进程,但仍有一些弊端尚未解决:1)用化学刻蚀构造双面神系统的流程复杂且不够环保^[10-12];2)由于低分子量链从聚二甲基硅氧烷中扩散并覆盖了热力学不稳定的表面,利用氧等离子体处理过的表面的润湿

性并不稳定^[13-14]。

纳秒激光具有加工效率高、节能环保和加工成本低等优点,被广泛应用于金属材料表面微结构的制备。Ngo等^[15]利用纳秒激光分别对多种金属进行水平-垂直交叉扫描,制备出粗糙的微结构后,通过加热改性和沸水处理的方法,实现了金属表面超疏水和超亲水的可逆转换。杨奇彪等^[16]使用纳秒激光光斑搭接的方式在铝板表面上进行逐点扫描,制备了超疏水铝板,并研究了脉冲能量密度对铝板表面形貌和化学元素的影响。刘晨华等^[17]将纳秒激光加工与化学修饰法相结合,成功制备了仿荷叶结构的超疏水钛片。叶云霞等^[18]使用纳秒激光加工不锈钢,通过不断调整激光的扫描间距,获得了具有润湿梯度的金属表面,并实现了液滴的定向运输。周培阳等^[19]基于纳秒激光加工技术,观察了纯铜经过不同脉宽的纳秒激光加工后表面结构的差异,并研究了液滴在不同表面结构中的动态行为。虽然使用纳秒激光加工技术制备超疏水材料已经得到了广泛的研究,但是关于水下气泡操控方面的研究鲜有报道,因此使用纳秒激光诱导锌箔来制备双面神系统具有重要的研究价值。本文基于锌箔活跃的化学特性,利用纳秒激光打孔并结合加热改性,快速制备了双面神锌箔。激光加工后的纯锌只需在 200 °C 下加热 30 min,即可被改性为双面神锌箔,气泡可快速从疏气端渗透到亲气端,但在相反的方向被堵塞。深入研究了所制备材料特性的影响因素和气泡定向运输的机制,研究表明,气泡在双面神锌箔的单向传输行为是拉普拉斯压力和孔内渗透压相互竞争的结果。研究结果为实现水介质中气泡的控制提供了新的思路。

2 实 验

2.1 实验条件

实验采用的锌箔(质量分数为 99.5%,厚度为 50 μm)购自中国北京新金属材料科技有限公司,在加工前依次采用丙酮溶液和去离子水对锌箔进行超

声清洗。采用的激光器为美国 Spectra-Physics 公司生产的 Q-switched 纳秒激光器, 输出波长为 355 nm, 重复频率为 10 Hz, 脉冲宽度为 10 ns。扫描振镜将激光聚焦在样品上, 通过计算机控制扫描振镜移动焦点, 样品表面的光斑直径为 5 μm , 离焦量为 0。保持激光加工速度为 10 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 每个微孔的间距设置为 200 μm , 研究 1~5 mJ 范围内的脉冲能量对样品表面的影响。

使用锡纸将纳秒激光打孔后的锌箔完全包裹, 随后将其置于 200 $^{\circ}\text{C}$ 的加热板上加热 30 min, 即可制备出双面神锌箔。为了研究激光打孔对锌箔表面形貌和粗糙度的影响, 采用日本日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜对表面形貌和横截面进行了表征, 利用 WYKO 非接触式光学轮廓仪测量表面粗糙度和三维图像。为了研究激光打孔和加热改性对样品表面化学成分的影响, 通过能谱仪 (EDS, INCAX-Act, Oxford, 英国) 对样品表面进行了检

测。采用 CA100C 接触角测量系统测量了水滴和水下气泡的接触角。通过计算样品 5 个不同区域的接触角平均值得到测量结果。所有接触角的测量均在 10% 湿度和 20 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行。

为了研究水下气泡的单向输送行为, 将自制的玻璃架放入装有去离子水 (40 mL) 的塑料容器中, 并将加热改性后的锌箔固定在玻璃架上。水下气泡由锌箔下方的注射器持续提供。使用计算机控制的工业相机连续拍摄气泡在锌箔材料上动态行为的实时图像。

2.2 实验结果

光路及激光打孔示意图如图 1(a) 所示。根据图 1(b)、(d) 电镜图可知, 使用 4 mJ 脉冲能量的纳秒激光对锌箔进行打孔后, 在样品的上下表面分别形成了直径为 155 μm 和 82 μm 的锥形微孔。在激光对锌箔表面的冲击和热效应的双重作用下, 在微孔周围形成了微米级环状结构, 如图 1(c)、(e) 所

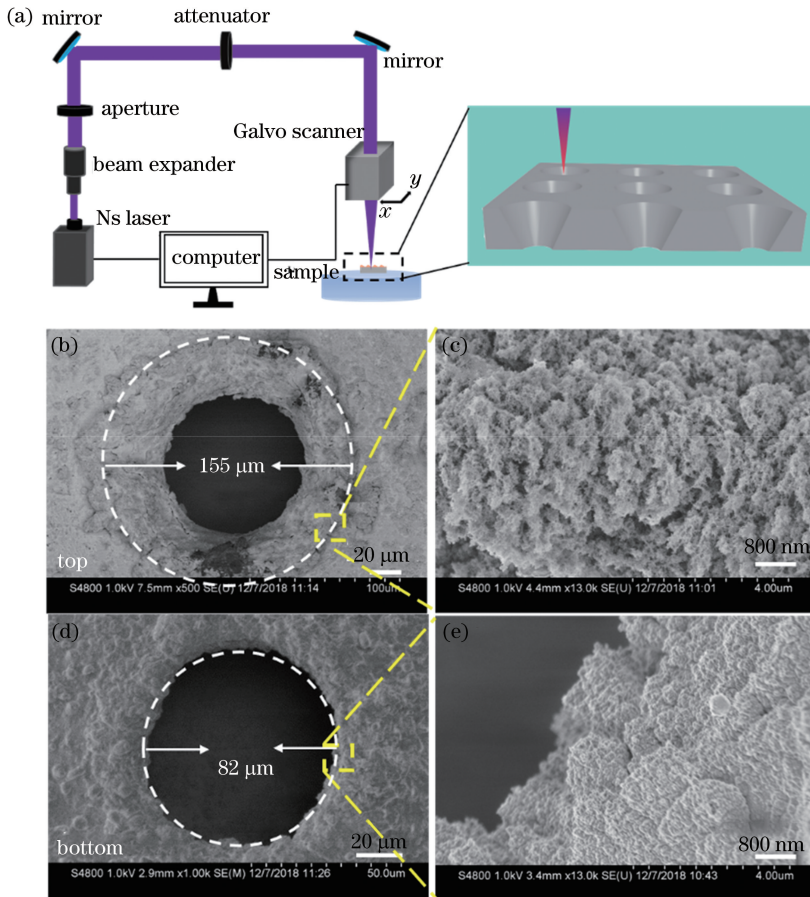


图 1 经过纳秒激光钻孔后锌箔表面上形成的多级微纳结构。(a) 纳秒激光加工系统示意图; (b) 锌箔上表面的扫描电镜图像; (c) 图 1(b) 的局部放大; (d) 锌箔底面的扫描电镜图像; (e) 图 1(d) 的局部放大

Fig. 1 Multi-level micro/nano structure formed on surface of zinc foil after nanosecond laser drilling. (a) Schematic of nanosecond laser machining system; (b) SEM image of top surface of zinc foil; (c) locally enlarged view of Fig. 1(b); (d) SEM image of bottom surface of zinc foil; (e) locally enlarged view of Fig. 1(d)

示,将环状结构放大后可以发现,结构表面还分布着松散的纳米结构。将这种具有锥孔阵列/环状结构/纳米颗粒的复合结构称为多级粗糙结构,这种结构增大了锌箔表面的比表面积,对材料表面的润湿性起到了增强作用^[20-22]。当材料呈疏水性时,气体储存在微孔内部和微孔边缘的环状结构中,可以防止水分的浸入。此时样品表面属于 Cassie 模型^[23],空气中的水滴在样品表面具有高接触角和低黏滞性,当把样品放入水下后,储存的空气在其表面形成一层气膜,水下气泡接触气膜后会沿着气膜铺展,因此水下气泡在样品表面具有低接触角和高黏滞性;当材料呈亲水性时,这种多级粗糙结构提供了更多的空间以保存水分,这使得液滴更容易在表面铺展。

3 分析与讨论

3.1 脉冲能量对润湿性的影响

由于高斯光束在自由空间的传播特性,经过纳秒激光打孔后的锌箔上下表面被诱导出不同的表面形貌^[24],形成的锥形微孔截面图如图 2(a)所示。样品 1 上表面的微孔尺寸为 $67\ \mu\text{m}$,但是下表面只有经激光烧蚀形成的黑点阵列,未能形成微孔。由于纳秒激光的热效应较强,当脉冲作用在锌箔表面时,会对焦点周围区域产生较大的热破坏,因此使用纳秒激光对金属表面进行打孔时,脉冲能量不仅会影响孔径尺寸和锥孔深度,还会对微孔边缘产生烧蚀

效果。

为了研究不同脉冲能量对孔径的影响,使用能量为 $1\sim 5\ \text{mJ}$ 的纳秒激光加工锌箔,随后使用光学显微镜分别观察并测量了 5 个样品的孔径。结果如图 2(b)所示,当脉冲能量小于 $1\ \text{mJ}$ 时,锌箔上表面的微孔尺寸为 $67\ \mu\text{m}$,下表面因为能量不足以穿透锌箔,未能形成微孔。保持其他参数不变,将脉冲能量提升至 $2\ \text{mJ}$ 后重复上述工作,可以观察到样品上表面形成了孔径为 $102\ \mu\text{m}$ 的微孔阵列,下表面则零散分布着一些孔径为 $15\ \mu\text{m}$ 的微孔,未形成微孔的区域与样品 1 下表面类似,仍然呈黑点状。由于在加工过程中脉冲的能量始终保持稳定,且加工平台未出现颠簸,因此这种现象主要是由锌箔表面不够平整导致的。继续提高脉冲能量到 $3\ \text{mJ}$,根据加工结果可知,样品 3 的上表面和下表面都形成了均匀分布的微孔阵列,其中上表面孔径为 $141\ \mu\text{m}$,下表面孔径为 $71\ \mu\text{m}$ 。可以看出,相较于 $2\ \text{mJ}$ 的脉冲能量, $3\ \text{mJ}$ 脉冲加工后的样品上下表面的孔径都有了较大的增加,而且随着脉冲能量的提升,锌箔表面的不平整性将不再影响微孔的均匀分布。分别使用 $4\ \text{mJ}$ 和 $5\ \text{mJ}$ 的脉冲能量加工两个锌箔,得到的两个样品并没有太大的区别,其中样品 4 的上、下表面的孔径分别为 $155\ \mu\text{m}$ 和 $82\ \mu\text{m}$,而样品 5 的上、下表面的孔径分别为 $149\ \mu\text{m}$ 和 $85\ \mu\text{m}$ 。观测可知,纳秒激光加工孔径随着脉冲能量的提升而增加;当脉

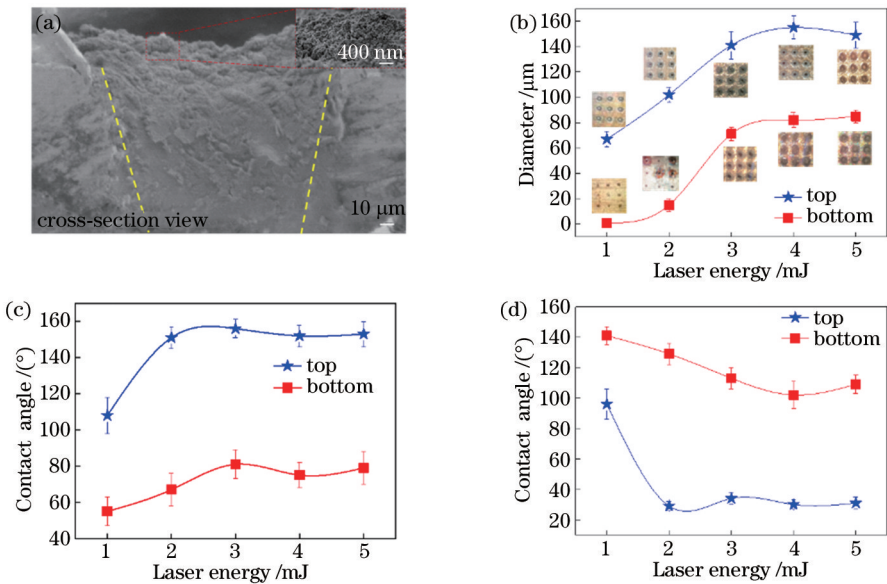


图 2 脉冲能量对锌箔表面形貌和表面润湿性的影响。(a) 纳秒激光打孔形成的锥形孔的横截面图;(b) 样品表面微孔直径与脉冲能量的关系;(c) 水接触角随脉冲能量的变化;(d) 气泡接触角随脉冲能量的变化

Fig. 2 Effect of pulse energy on surface morphology and wettability of zinc foil. (a) Cross-sectional view of tapered pore formed by nanosecond laser drilling; (b) diameter of micropore on sample surface versus pulse energy; (c) water contact angle versus laser energy; (d) bubble contact angle versus laser energy

冲能量太低时, 锌箔的上表面分布着微孔阵列, 但是下表面却因能量不足以击穿锌箔, 未出现均匀分布的微孔阵列; 当脉冲能量提升到某一临界值(4 mJ)后, 孔径不再随着能量的提升而增加。

经过激光打孔和加热改性后, 脉冲能量对锌箔上下表面水接触角和水下气泡接触角的影响分别如图 2(c)、(d)所示。可以看出, 上表面的水接触角随着脉冲能量的增加呈非线性增长, 当脉冲能量为 2 mJ 时达到峰值, 并稳定在 151°。同时, 下表面的水接触角在脉冲能量为 3 mJ 时趋于最大即 81°, 即使能量继续增加, 接触角也不再变化。众所周知, 在理论上, 空气中的水接触角和水下气泡接触角应该互为补角^[11], 本文的实验测量也证明了这一点, 在

脉冲能量达到 2 mJ 后, 上表面的水下气泡接触角从 96°下降到 29°; 而脉冲能量达到 4 mJ 后, 下表面的气泡接触角从 140°降低到 102°并趋于稳定。

3.2 化学成分对润湿性的影响

除了表面形貌, 表面化学成分也是影响润湿性的一个重要因素, 图 3(a)~(c)分别为原始、激光打孔后和加热后的锌箔上表面的水接触角, 分别为 30°, 0°和 155°。根据研究推断, 这种润湿性的差异主要归因于表面氧元素的变化。为了研究锌箔表面氧元素的含量变化, 采用能谱分析(EDS)来检测三种状态锌箔表面氧元素的含量变化。当脉冲能量为 4 mJ 时, 原始、激光打孔后和加热改性后的锌箔上表面的氧元素含量分别如图 3(d)~(f)所示。

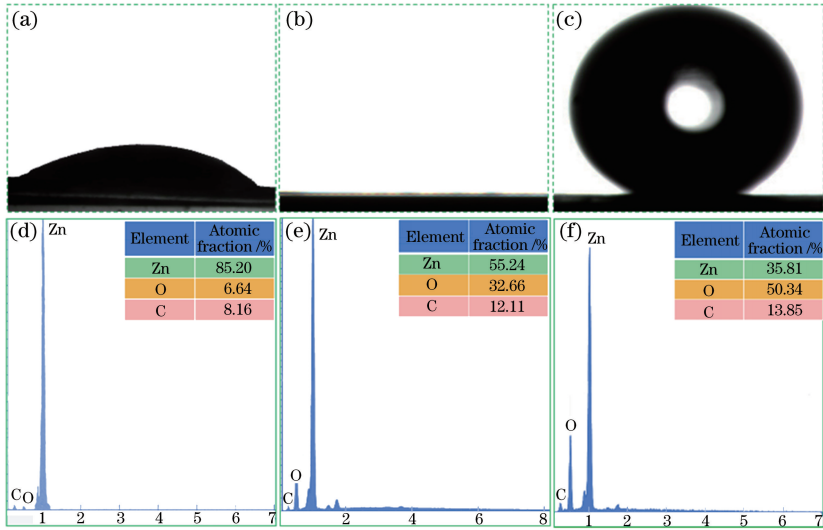


图 3 化学成分对锌箔表面润湿性的影响。(a)原始锌箔的上表面水接触角;(b)激光打孔后的锌箔上表面的水接触角;(c)加热后的锌箔上表面的水接触角;(d)原始锌箔的上表面 O1s 峰的 EDS 结果;(e)激光打孔后的锌箔上表面 O1s 峰的 EDS 结果;(f)加热后的锌箔上表面 O1s 峰的 EDS 结果

Fig. 3 Effect of chemical composition on surface wettability of zinc foil. (a) Water contact angle on top surface of pristine zinc foil; (b) water contact angle on top surface of zinc foil after laser drilling; (c) water contact angle of heated zinc foil; (d) EDS result of O1s peak on top surface of pristine zinc foil; (e) EDS result of O1s peak on top surface of zinc foil after laser drilling; (f) EDS result of O1s peak on top surface of heated zinc foil

在激光打孔前, 锌箔为本征亲水, 表面主要由锌元素和少量的氧元素、碳元素组成, 其中氧原子的占比(原子数分数)为 6.64%。在激光打孔后, 锌箔的上表面由亲水转变为超亲水, 氧元素含量(原子数分数)升至 32.66%。这是由于样品表面在激光打孔过程中吸附了周围环境的亲水性羟基(-OH), 这类官能团的形成与金属表面的有机吸附有关^[25]。经激光打孔和加热处理后, 锌箔表面的氧元素含量(原子数分数)升至 50.34%, 锌箔上表面由超亲水改性为超疏水。分析认为, 经加热处理后, 锌箔表面的亲水性羟基发生了解吸, 空气中的氧原子代替解

吸的羟基, 形成氧化锌(ZnO)^[26]。因此, 材料表面羟基的吸附和解吸是润湿性变化的主要原因。

3.3 非对称润湿性的形成机理

经纳秒激光打孔后, 锌箔上表面的微孔直径可达 155 μm, 能量传输特性导致锥角的出现, 下表面的微孔直径只有 82 μm, 上下表面的比表面积差异造成上表面粗糙度大于下表面。另外, 上表面微孔边缘呈凸起的环状微米结构, 含有松散的纳米颗粒, 这种二级粗糙结构进一步放大了上下表面之间的粗糙度差距。图 4 展示了上下表面微孔边缘的表面轮廓图。其中, 图 4(a)表示上表面的微孔边缘形貌, 其

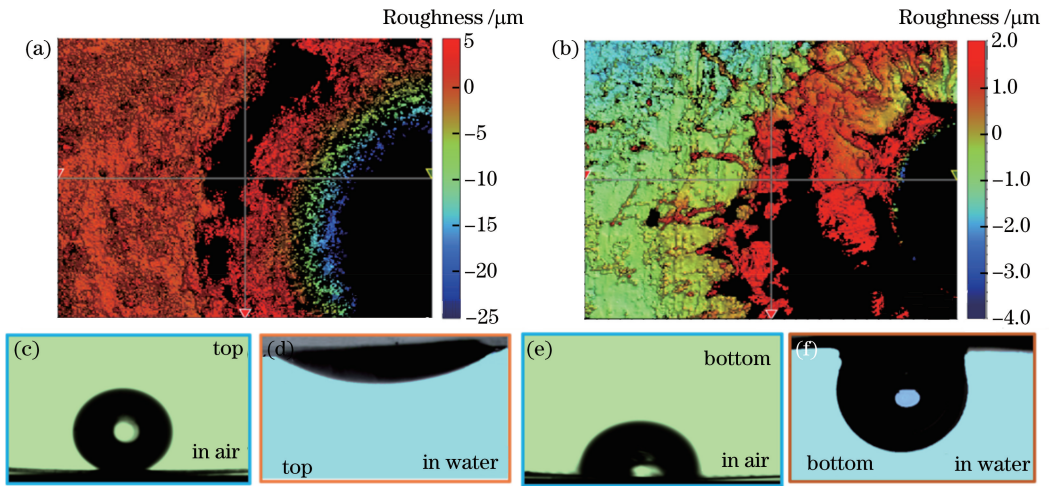


图 4 由锌箔上下表面的形貌差异导致的非对称润湿性。(a)上表面和(b)下表面的微孔边缘形貌;加热改性后锌箔上表面的(c)水接触角和(d)气泡接触角;加热改性后锌箔底面的(e)水接触角和(f)气泡接触角

Fig. 4 Asymmetric wettability caused by morphology difference between upper and lower surfaces of zinc foil. Morphologies of microporous edge on (a) top and (b) bottom surfaces; (c) water contact angle and (d) bubble contact angle on top surface of heated zinc foil; (e) water contact angle and (f) bubble contact angle on bottom surface of heated zinc foil

平均粗糙度为 $1.969 \mu\text{m}$,图 4(b)表示下表面的微孔边缘形貌,其平均粗糙度为 $0.43 \mu\text{m}$ 。

接触角测试结果表明,含有微孔阵列的锌箔经过加热处理之后,锌箔上表面的水接触角和气泡接触角分别为 154° 和 29° ,如图 4(c)、(d)所示;下表面的水接触角和气泡接触角分别为 79° 和 111° ,如图 4(e)、(f)所示。经分析认为,这种非对称润湿性的形成主要归因于具有足够粗糙度的上表面相较于下表面提供了更大的表面积和更多的羟基结合位点。

3.4 水下气泡单向运输机理

水下气泡单向运输具有广阔的应用前景,为了探讨双面神锌箔的水下气泡单向输送过程,采用工业相机对其穿透行为进行了研究。如图 5(a)所示,当锌箔的超疏水面朝上固定在水中时,一个 $40 \mu\text{L}$ 的气泡能够从亲水侧渗透到超疏水侧。然而在图 5(b)中,当亲水面朝上时,气泡就会沿着超疏水面的气膜水平铺展,并在原位逐渐膨胀。为进一步探明制造工艺对材料特性的影响规律,研究了纳秒激光脉冲能量对水下气泡单向运输速率的影响。如图 5(c)所示,气泡从亲水面传输至超疏水面所需要的时间随着脉冲能量的增加而减少。当脉冲能量小于 1 mJ 时,由于下表面没有微孔,气泡无法穿过锌箔;样品 2 的下表面只有部分成型的微孔,因此气泡需要 5 s 才能从疏气面渗透到亲气面;样品 3 和样品 4 都含有均匀分布的锥孔阵列,但气泡穿过样品 3 需要 2 s ,穿过样品 4 只需要 0.6 s ,我们认为传输速率的差异主要与下表面

的微孔尺寸和锥孔锥角有关。

水下气泡的传输速率是拉普拉斯压力(P_{Laplace})和渗透压(F_{int})互相竞争的结果,其中 P_{Laplace} 主要推动气泡渗透,而渗透压是气泡渗透的主要的阻力。图 5(d)、(e)展示了气泡单向运输过程中的拉普拉斯压力^[27]。

$$P_{\text{Laplace}} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

式中: γ 为水的表面张力($7.2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$); R_1 为水下气泡的曲率半径; R_2 为气膜的曲率半径。因此,在 P_{Laplace} 作用下($R_2 \gg R_1$),气泡可以从亲水面渗透到超疏水面[如图 5(e)所示]。相反,当超疏水面朝下时, P_{Laplace} 太小,无法克服微孔内部的渗透压,气泡沿着气膜水平铺展[如图 5(d)所示]。渗透压作为气泡渗透的主要阻力^[24],可以表示为

$$F_{\text{int}} = \frac{4\gamma |\cos \theta|}{D}, \quad (2)$$

式中: θ 和 D 分别为疏气表面的气泡接触角和孔径。根据样品上下表面微孔直径,分别计算出样品 3 和 4 的锥角分别为 70° 和 72° 。由于气泡穿过锥孔时受到的拉普拉斯压力随着锥角的增大而增大^[28],因此样品 4 上的气泡能够获得更大的 P_{Laplace} ;相反,渗透压与表面的孔径成反比,由于样品 4 的孔径比样品 3 更大,气泡在样品 4 表面上受到的渗透压更小。正是由于气泡在样品 4 表面上获得了更大的 P_{Laplace} 和更小的渗透压,样品 4 上的气泡传输速率远大于样品 3。

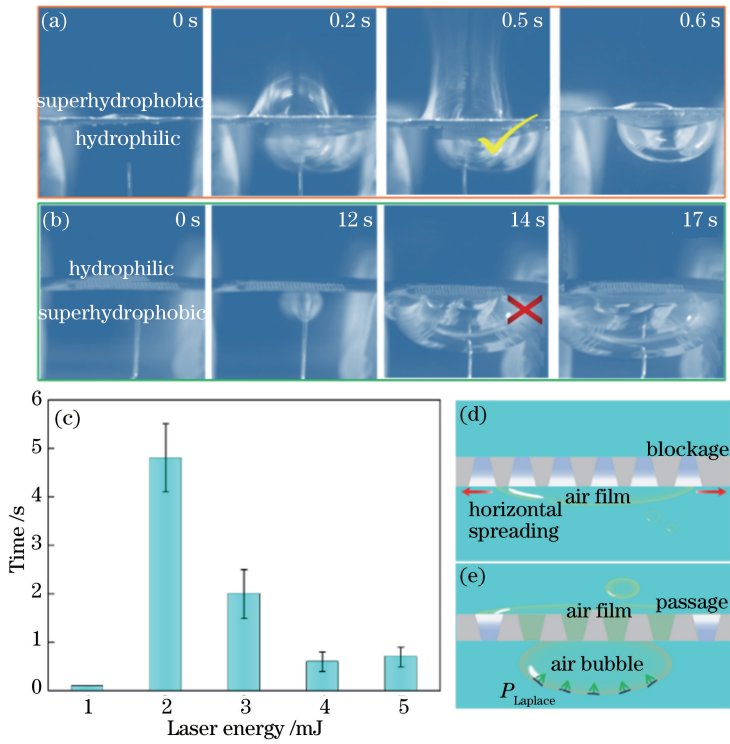


图 5 气泡在双面神锌箔上的动态行为分析。(a)气泡从亲水表面到超疏水表面的实时影像;(b)气泡从超疏水表面到亲水表面的实时影像图;(c)锌箔上的气泡通过时间与脉冲能量的关系;(d)超疏水面朝下放置时和(e)超疏水面朝上放置时加热后锌箔上的气泡单向传输机理示意图

Fig. 5 Analysis of dynamic behavior of bubbles on Janus zinc foil. (a) Intraoperative imaging for bubbles ejected from hydrophilic surface to superhydrophobic one; (b) intraoperative imaging for bubbles ejected from superhydrophobic surface to hydrophilic one; (c) laser energy with respect to passing time of bubbles on zinc foil; schematic of unidirectional transport mechanism of bubbles on heated zinc foil when superhydrophobic surface is placed (d) downwards and (e) upwards

4 结 论

通过纳秒激光打孔并结合加热改性,制备了具有非对称润湿性的锌箔,实现了水下气泡的单向运输。利用不同脉冲能量对锌箔进行打孔,研究了脉冲能量对锌箔表面润湿性、微孔尺寸以及气泡运输速率的影响。EDS 分析结果表明,原始锌箔经过纳秒激光打孔后,表面对周围环境中羟基的吸附造成氧原子含量增多,导致上表面呈超亲水性;随后经过加热改性,锌箔在加热过程中发生氧化,氧原子含量进一步增加,锌箔上表面被改性为超疏水性。此外,在一定范围内提高脉冲能量可以增加锌箔表面的微孔尺寸,进而提高水下气泡的运输速率,气泡最短可以在 0.6 s 的时间内从亲水侧穿透到超疏水侧。这种简洁且高效的双面神系统制造方法有望为超高速气泡捕捉、输送、收集和气液分离等领域的先进材料设计提供参考。

致谢 感谢中国科学技术大学微纳米工程实验室提供纳秒激光加工平台,感谢吴东教授对实验工作提供的指导。

参 考 文 献

- [1] Abd-ur-Rehman H M, Al-Sulaiman F A. An experimental investigation of a novel design air humidifier using direct solar thermal heating [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 127: 667-678.
- [2] von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [3] Sarkar M S K A, Donne S W, Evans G M. Hydrogen bubble flotation of silica [J]. Advanced Powder Technology, 2010, 21(4): 412-418.
- [4] Kermani M B, Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production: a compendium [J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659-683.

- [5] Gylys J, Zdankus T, Gylys M. Experimental investigation of heat transfer from inclined flat surface to aqueous foam[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 69: 230-236.
- [6] De Temmerman L, Maere T, Temmink H, et al. The effect of fine bubble aeration intensity on membrane bioreactor sludge characteristics and fouling[J]. *Water Research*, 2015, 76: 99-109.
- [7] Ju J, Bai H, Zheng Y M, et al. A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1247.
- [8] Zhao Y, Wang H X, Zhou H, et al. Directional fluid transport in thin porous materials and its functional applications[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1601070.
- [9] Yang H C, Xie Y S, Hou J W, et al. Janus membranes: creating asymmetry for energy efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(43): 1801495.
- [10] Chen J W, Liu Y M, Guo D W, et al. Under-water unidirectional air penetration via a Janus mesh [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(59): 11872-11875.
- [11] Yong J L, Chen F, Huo J L, et al. Femtosecond laser induced underwater superaerophilic and superaerophobic PDMS sheets with through microholes for selective passage of air bubbles and further collection of underwater gas[J]. *Nanoscale*, 2017, 10(8): 3688-3696.
- [12] Pei C T, Peng Y, Zhang Y, et al. An integrated Janus mesh: underwater bubble antibuoyancy unidirectional penetration[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5489-5494.
- [13] Bodas D, Khan-Malek C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment: an SEM investigation [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 123(1): 368-373.
- [14] da Silva B, Zhang M X, Schelcher G, et al. Study of the stability and hydrophilicity of plasma-modified microfluidic materials [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, 14(3): 1600034.
- [15] Ngo C, Chun D. Effect of heat treatment temperature on the wettability transition from hydrophilic to superhydrophobic on laser-ablated metallic surfaces [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(7): 1701086.
- [16] Yang Q B, Liu S J, Wang Y T, et al. Superhydrophobic micro-nano structures on aluminum surface induced by nanosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(9): 091406.
杨奇彪, 刘少军, 汪于涛, 等. 纳秒激光诱导铝板表面超疏水微纳结构 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 091406.
- [17] Liu C H, Zhu X J, Li X M, et al. Wettability of nanosecond laser-induced titanium oxide alloys and coatings [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 57(1): 011408.
刘晨华, 祝锡晶, 黎相孟, 等. 纳秒激光诱导氧化钛片及涂层的润湿性研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 57(1): 011408.
- [18] Ye Y X, Liu Y F, Du T T, et al. Experimental study on gradient wettable surface fabricated by laser rapid processing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(10): 1002001.
叶云霞, 刘远方, 杜婷婷, 等. 激光快速加工梯度润湿性表面的实验研究 [J]. *中国激光*, 2019, 46(10): 1002001.
- [19] Zhou P Y, Peng Y Z, Huang Z M, et al. Fabrication and droplet impact performance of superhydrophobic surfaces developed using nanosecond lasers [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(4): 0402012.
周培阳, 彭耀政, 黄泽铭, 等. 纳秒激光制备的超疏水表面及其液滴冲击性能 [J]. *中国激光*, 2020, 47(4): 0402012.
- [20] Khranovskyy V, Ekblad T, Yakimova R, et al. Surface morphology effects on the light-controlled wettability of ZnO nanostructures [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 8146-8152.
- [21] Liu D, Wu Y G, Hu Y T, et al. Fabrication of super-hydrophobic aluminum surface by picosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(10): 101408.
刘顿, 伍义刚, 胡勇涛, 等. 皮秒激光制备铝基超疏水表面 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(10): 101408.
- [22] Pan H H, Wang Z, Fan W Z, et al. Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(8): 0802002.
泮怀海, 王卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导超疏水钛表面微纳结构 [J]. *中国激光*, 2016, 43(8): 0802002.
- [23] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [24] Chen C, Shi L, Huang Z C, et al. Microhole-arrayed PDMS with controllable wettability gradient by one-step femtosecond laser drilling for ultrafast underwater bubble unidirectional self-transport [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(12): 1900297.
- [25] 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.
- [26] Hu H, Ji H F, Sun Y. The effect of oxygen vacancies on water wettability of a ZnO surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(39): 16557-16565.
- [27] Ma X Y, Cao M Y, Teng C, et al. Bio-inspired humidity responsive switch for directional water droplet delivery[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(30): 15540-15545.
- [28] Zhang C H, Zhang B, Ma H Y, et al. Bioinspired pressure-tolerant asymmetric slippery surface for continuous self-transport of gas bubbles in aqueous environment[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 2048-2055.