

# 飞秒激光仿生制备超滑表面及其应用

方瑶<sup>1,2</sup>, 雍佳乐<sup>1,2</sup>, 霍静岚<sup>1,2</sup>, 杨青<sup>1,3\*\*</sup>, 成扬<sup>1,3</sup>, 梁婕<sup>1,2</sup>, 陈烽<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

<sup>2</sup>西安交通大学电子与信息工程学院, 陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049;

<sup>3</sup>西安交通大学机械工程学院, 陕西 西安 710049

**摘要** 仿生超滑表面由于能抗各种液体甚至动植物黏附,因而具有非常重要的研究价值和广泛的应用前景。飞秒激光微加工技术具有材料普适性强、加工精度高、可控性强等特点,在制备和调控特殊浸润性表面方面具有非常突出的优势。从仿生制造的角度出发,首先介绍了飞秒激光微加工在构建和控制超疏水表面、水下超疏油表面的相关研究进展,分析了其在实际应用中的局限和不足;概述了超滑表面的制备原则及飞秒激光制备超滑表面的工艺方法,系统地总结了飞秒激光制备的各类超滑表面,及其对多种液体和气泡的操控;介绍了超滑表面的一些典型应用;最后总结和讨论了飞秒激光制备超滑表面研究和应用中存在的问题及发展前景。

**关键词** 激光光学; 飞秒激光; 仿生; 浸润性; 液体灌注多孔滑动表面; 超滑表面

中图分类号 O439

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.111413

## Bioinspired Slippery Surface Fabricated by Femtosecond Laser and its Applications

Fang Yao<sup>1,2</sup>, Yong Jiale<sup>1,2</sup>, Huo Jinglan<sup>1,2</sup>, Yang Qing<sup>1,3\*\*</sup>,

Cheng Yang<sup>1,3</sup>, Liang Jie<sup>1,2</sup>, Chen Feng<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China;

<sup>2</sup> Shaanxi Key Laboratory of Photonics Technology for Information, School of Electronics & Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China;

<sup>3</sup> School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China

**Abstract** Bioinspired slippery surface has important applications because of its ability to resist the adhesion of various liquid, even plants and animals. Femtosecond laser micromachining technology has the characteristics of material universality, high machining resolution, and high controllability and so on. Thus, it shows great advantages in the fabrication and control of surface wettability. Firstly, from the perspective of bionics, this review introduces the preparation of superhydrophobic surfaces and underwater superoleophobic surfaces fabricated by femtosecond laser, and analyzes their inherent defects in applications. Then, the preparation principle of slippery surface and the general processing technology of slippery surface fabricated by femtosecond laser are summarized. Then, different kinds of slippery surfaces and the slippery property of different liquids and bubble on these slippery surfaces which are prepared by femtosecond laser are systematically summarized. After that, typical applications of slippery surface are introduced. Finally, the problems and prospects of the preparation and applications of slippery surface fabricated by femtosecond laser are summarized and discussed.

**Key words** laser optics; femtosecond laser; bionic; wettability; liquid infused porous slippery surface; slippery surface

**OCIS codes** 140.3380; 140.3390; 140.3460

收稿日期: 2019-12-27; 修回日期: 2020-02-25; 录用日期: 2020-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(61875158)、国家重点研发计划(2017YFB1104700)、中央高校基本科研业务费

\* E-mail: chenfeng@mail.xjtu.edu.cn; \*\* E-mail: yangqing@mail.xjtu.edu.cn

# 1 引言

自然界中存在着众多特殊浸润性表面,例如自清洁的超疏水荷叶<sup>[1]</sup>、在雨中自由飞行的蝴蝶翅膀<sup>[2]</sup>、水下防污的超疏油鱼鳞<sup>[3]</sup>、沙漠中收集水雾的甲壳虫外壳<sup>[4]</sup>、在水面自由活动的水黾腿<sup>[5]</sup>等。仿照自然的特殊浸润性表面,研究人员设计并制备了多种特殊浸润性表面,其中超疏水表面吸引了最多研究者的目光<sup>[6-10]</sup>。超疏水表面具有超强的防水性和自清洁特性,在工业生产和日常生活中具有重要应用价值。但是超疏水表面同样存在着一些缺陷和不足<sup>[11-14]</sup>,例如:只对高表面张力的水呈现超疏特性,易被低表面张力的有机油渍污染;水在超疏水表面上的“Cassie”接触态不稳定,高压和撞击等外力作用,容易造成“Cassie”接触态转换为“Wenzel”接触态,而失去防水特性;在寒冷、高湿度的环境下,超疏水表面容易结露结霜而失去超疏水特性。近年来,受猪笼草启发,液体灌注多孔滑动表面(SLIPS),以下简称超滑表面,由于能够抵抗多种液体甚至动植物的黏附而备受关注<sup>[15-20]</sup>。许多微纳制造方法被应用于制备超滑表面<sup>[17,21-25]</sup>,例如逐层沉积、静电纺丝、电化学沉积、界面聚合、合成涂层等。但这些方法,大多是在基板材料上额外构建一层异质多孔结构层,再灌注润滑油进一步获得超滑特性。因此,所制备超滑表面的基板材料和液体灌注多孔结构层具有不同的物理、化学、热力学、机械性能,在受热、弯折、撞击或其他外力作用时,易造成超滑表面表层的损伤或脱落。

飞秒激光微加工技术是调控材料表面润湿性的重要手段。自2006年起,不同的超疏水表面、水下超疏油表面通过飞秒激光微加工技术先后被研究和制备出来<sup>[26-36]</sup>。由于飞秒激光超高的峰值功率、超高的加工精度和超强的可控性,使得飞秒激光在调控材料表面浸润性时,能够在不同材料上制备不同的各向同性、各向异性、黏滞性可调等特殊浸润性表面,并应用于表面自清洁、液滴无损搬运、油水分离、微反应器等<sup>[37-40]</sup>。近三年来,飞秒激光被应用于在基板材料表面直接制备超滑表面,不仅弥补了飞秒激光制备的超疏水表面、水下超疏油表面在应用中的不足,而且受益于超滑表面的优异性能,扩展了飞秒激光调控材料表面浸润性的应用范围,进一步证实了飞秒激光微加工技术在调控材料表面浸润性的强大作用和意义<sup>[41-43]</sup>。

本文系统地总结了飞秒激光制备超滑表面的研

究进展和应用。首先从仿生制造的角度出发,简要概述了飞秒激光制备的超疏水表面和水下超疏油表面;介绍了超滑表面的制备原则及飞秒激光制备超滑表面的工艺方法和优势,并系统地总结了飞秒激光制备的各向同性、各向异性超滑表面及其实现的特殊性能;列举了超滑表面的重要应用;最后讨论了目前飞秒激光制备超滑表面的问题和发展前景。

## 2 飞秒激光制备超疏水、水下超疏油表面

### 2.1 飞秒激光微加工特点

飞秒激光是一种超短脉冲激光器,其脉冲持续时间极短,仅有 $10^{-14} \sim 10^{-15}$  s。虽然飞秒激光的单个脉冲能量仅有几十微焦到几个毫焦,但由于所有能量都被压缩在了极短的脉冲持续时间内,因此飞秒激光具有超高的峰值功率<sup>[44-46]</sup>。正是由于飞秒激光具有超短的脉冲宽度和超高的峰值功率,使得飞秒激光在调控材料表面浸润性领域具有独特的先天优势。飞秒激光超短的脉冲宽度,使得其在与材料发生相互作用时,可以有效避免发生在皮秒或更长时间内的物理化学过程,其中最为显著的就是热扩散过程。传统的激光加工技术,在与物质发生相互作用时,必然伴随着较大的热扩散区,会严重影响加工精度。飞秒激光微加工能够确保加工过程为“冷”加工,对加工区域附近的破坏极小,能够实现超高精度的微纳加工<sup>[47-49]</sup>。因此飞秒激光在应用于调控材料表面浸润性时,能够更加精细地控制材料表面的微纳结构,以设计和实现不同的特殊浸润性表面。

飞秒激光超高的峰值功率,使得其能够加工绝大多数材料,包括生物样品、聚合物、陶瓷、金属、玻璃等。传统的物理或化学方法,例如模板法、等离子体化学气相沉积、电化学沉积、化学腐蚀、自组装等,通过控制材料表面结构,调控材料表面润湿性都仅适用于一种或者一类材料<sup>[10,50-55]</sup>。飞秒激光能够通用于不同材料表面的微纳结构制备,以实现各类材料表面润湿性的调控。

飞秒激光微加工是一种可编程的多维可控微加工技术。首先,通过控制激光参数,包括重复频率、中心波长、脉冲宽度、功率密度、单脉冲能量、单点刻蚀脉冲数等对构建的微纳结构进行调节;其次,通过选择不同的聚焦光学器件或光路系统,例如不同数值孔径的物镜、不同焦距的透镜、干涉系统、螺旋光系统、贝塞尔光系统等对聚焦光斑进行调节,以制备不同的功能性粗糙结构;再者,通过在不同的环境氛

围进行飞秒激光加工过程,例如不同的气体(空气、稀有气体、其他特殊气体等)、不同液体(水、乙醇、丙酮等)环境,可以同时实现对加工材料表面微纳结构和化学成分的调节;最后,通过预编程序控制机械快门的通断,同时配合设计的激光扫描路径,能够实现不同的微米级图案化结构。因此,飞秒激光微加工是一种通用的、精细可控的调控材料表面润湿性的方法。

## 2.2 飞秒激光加工系统

图1所示为一种典型的能够实时观测加工过程的飞秒激光微纳加工系统<sup>[56]</sup>,主要包括飞秒激光光源系统、光路控制系统、光学显微系统、三维移动平台系统和计算机软件控制系统。飞秒激光由光源系统产生后,通过光路调节系统中的可调光衰减片控制激光功率,通过反射镜和孔径光阑改变和调整光的传播路径,最终进入光学显微系统。通过显微物镜将飞秒激光聚焦于提前固定在三维平移台上的样品表面,通过计算机软件控制三维平移台的移动和快门的开关以控制加工进程,并从CCD中实时监测整个加工过程。

## 2.3 飞秒激光制备超疏水表面

“出淤泥而不染,濯清涟而不妖”,自古以来荷叶的超疏水性和自清洁效应就备受关注。即便是在当今空气质量较差的雾霾天,几乎所有植物和建筑都布满了一层灰,一场雨后,荷叶就能立刻焕然一新。

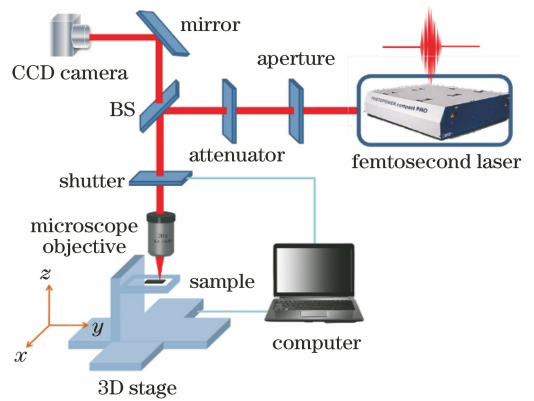


图1 典型飞秒激光微加工系统<sup>[56]</sup>

Fig. 1 Typical femtosecond laser micromachining system<sup>[56]</sup>

这是由于荷叶表面的超疏水性赋予了荷叶超强的自清洁性。如图2(a)、(b)所示,雨滴落在荷叶上不会摊开,而是呈小球状滚落,在滚落过程中能够带走荷叶表面的污染物<sup>[1]</sup>。荷叶超疏水性的奥秘在于其表面具有如图2(c)、(d)所示的微米乳突结构及乳突表面的纳米绒毛结构,使得荷叶表面具有极大的表面粗糙度。同时,粗糙结构表面还存在着一层蜡质表层,降低了粗糙结构表面的自由能。当水滴接触荷叶表面时,粗糙结构中能够俘获一层空气层,使得水滴只能接触粗糙结构尖端部分,呈“Cassie”接触态,大大降低了水滴与荷叶表面的接触面积,赋予了荷叶表面极低黏滞的超疏水性和自清洁特性。因此,受荷叶超疏水性启发,制备超疏水表面的关键在

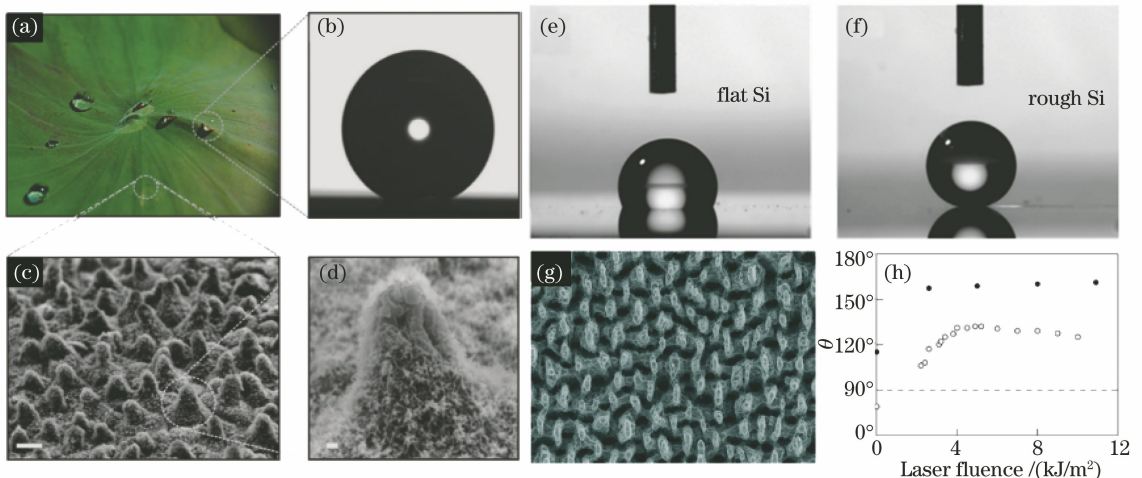


图2 荷叶表面的超疏水性。(a)荷叶;(b)水滴在荷叶表面;(c)(d)荷叶表面的电镜图<sup>[1]</sup>(飞秒激光在硅表面实现超疏水性);水滴在光滑硅表面;(f)水滴在粗糙硅表面;(g)飞秒激光加工后的硅表面电镜图;(h)硅表面接触角随激光功率密度的变化<sup>[57]</sup>

Fig. 2 Superhydrophobicity of lotus leaf. (a) Lotus leaf; (b) water droplet on lotus leaf; (c) (d) scanning electron microscope (SEM) images of lotus leaf<sup>[1]</sup> (superhydrophobic silicon fabricated by femtosecond laser); water droplet on (e) flat Si and (f) rough Si; (g) SEM images of femtosecond laser irradiated Si surface; (h) relationship between contact angle and laser fluence<sup>[57]</sup>



于极大的表面粗糙度和低的表面自由能。

如图 2(e)~(h)所示,受荷叶启发,Baldacchini 等<sup>[57]</sup>在 2006 年首次使用飞秒激光微加工技术在硅表面获得了类似荷叶的超疏水性。通过焦距为 250 mm 的平凸透镜将飞秒激光(脉冲宽度为 100 fs、重复频率为 1 kHz、中心波长为 800 nm)聚焦在处于 SF<sub>6</sub> 氛围中的 n 型硅(100)基板表面进行烧蚀,当聚焦后的光斑能量密度为 8 kJ/m<sup>2</sup> 时,能够在硅表面获得如图 2(g)所示的丰富微米乳突结构。随后,利用空气等离子体处理 60 s,再置于低压室内暴露于三氯硅烷环境中 3 h。如图 2(e)、(f)所示,未加工的 Si 表面仅表现出普通疏水性,接触角为 115°,而激光加工过的粗糙硅表面接触角高达 160°,显示出超疏水性。进一步研究表明,只要当激光的能量密度大于等于 2.6 kJ/m<sup>2</sup>,便能在硅表面稳定地获得超疏水性,如图 2(h)所示。

为了在不同材料表面获得超疏水性,使其能够适用于不同的应用场景,研究人员简化了原有制备超疏水表面的飞秒激光加工系统,直接在空气环境中,对半导体硅、金属铂、聚合物聚二甲基硅氧烷(PDMS)材料表面进行加工,均获得了类荷叶的超疏水特性,如图 3 所示<sup>[56,58-62]</sup>。对于硅和铂等高表面能材料,飞秒激光烧蚀其表面获得微纳米复合粗糙结构后,还需进行低表面能修饰,以获得超疏水性。对于 PDMS 等低表面能材料,由于其本征的疏水特性,只需经过飞秒激光烧蚀构建微纳粗糙结构后,就能直接获得优异的超疏水特性。如图 3 所示,

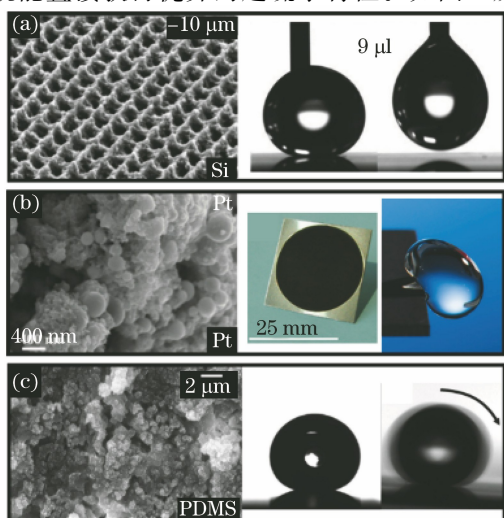


图 3 飞秒激光在不同材料表面实现超疏水性:

(a) 硅<sup>[56]</sup>; (b) 金属铂<sup>[60]</sup>; (c) PDMS<sup>[62]</sup>

Fig. 3 Different superhydrophobic materials fabricated by femtosecond laser: (a) Si<sup>[56]</sup>; (b) Pt<sup>[60]</sup>; (c) PDMS<sup>[62]</sup>

飞秒激光制备的超疏水硅、铂、PDMS 都具有超高的水滴接触角和超低的滚动角。

利用飞秒激光微加工材料普适性强、加工精度高、可控性强的特点,通过在各种材料表面设计和构建不同的微纳米结构,实现了黏滞性可调超疏水表面<sup>[40,61,62]</sup>、可调各向异性超疏水表面<sup>[27,36,56,58,63,64]</sup>、智能可调超疏水表面<sup>[65-67]</sup>。虽然通过飞秒激光微加工技术,能够在各种材料表面获得优异的超疏水性,并实现对超疏水性的精准调控,具有广泛的应用前景。但是超疏水表面仍具有一些固有不足:1)超疏水表面的超疏水性来源于其表面粗糙结构与水之间形成的被俘空气层,在高湿度、高压强等状态下,由于空气层的不稳定性,会使得原本的超疏水表面失去超疏水性而失效;2)超疏水表面只能排斥水,对于低表面能的油滴及其他一些日常生活中常见的复合液体,不具备超疏特性,很容易被污染;3)超疏水表面的粗糙结构在受到划刻、摩擦等机械破坏时,很容易损伤而引起超疏水性失效。

#### 2.4 飞秒激光制备水下超疏油表面

鱼类能够在布满淤泥的池塘中自由穿梭,并保持表面洁净不受污染。研究表明,鱼优异的水下抗污性能来源于鱼鳞表面的水下超疏油性<sup>[3]</sup>。如图 4 所示,每片鱼鳞表面都分布着数百微米尺度的突起结构,每个突起结构表面还具有丰富的纳米波纹状结构。同时,鱼鳞表面还存在着一层薄薄的,由磷酸钙、蛋白质和维生素 A 组成的亲水性黏液层。表面粗糙结构和亲水黏液层共同赋予了鱼鳞优异的水下超疏油特性。图 4(c)显示鱼鳞在空气中具有超亲水性,而当鱼鳞被置于水下时,油滴在鱼鳞表面具有(156.4±3)°的接触角[图 4(d)],呈水下超疏油性。这是由于超亲水的鱼鳞被置于水下时,能够在表面粗糙结构中牢牢地俘获一层被俘水层。水与油的天然相斥性,使得油滴被被俘水层托起而只能接触粗糙结构顶端,从而表现出极低黏滞的水下超疏油性。

受鱼鳞水下超疏油性启发,Yong 等<sup>[68]</sup>于 2014 年率先利用飞秒激光在硅表面实现了水下超疏油性。如图 5(a)所示,通过数值孔径 NA=0.45 的物镜聚焦飞秒激光(50 fs,1 kHz,800 nm)进行逐行扫描,控制激光功率 P=20 mW,扫描速度 v=2 mm/s,扫描行间距 d=2 μm,在 p 型硅(100)表面制备了周期性的微山状微纳米复合结构,增强了硅表面的亲水性,实现了空气中的超亲水性和水下超疏油性。飞秒激光处理后的水下超疏油硅,对 1,2-二氯乙烷和氯仿都表现出超高的接触角和极低的



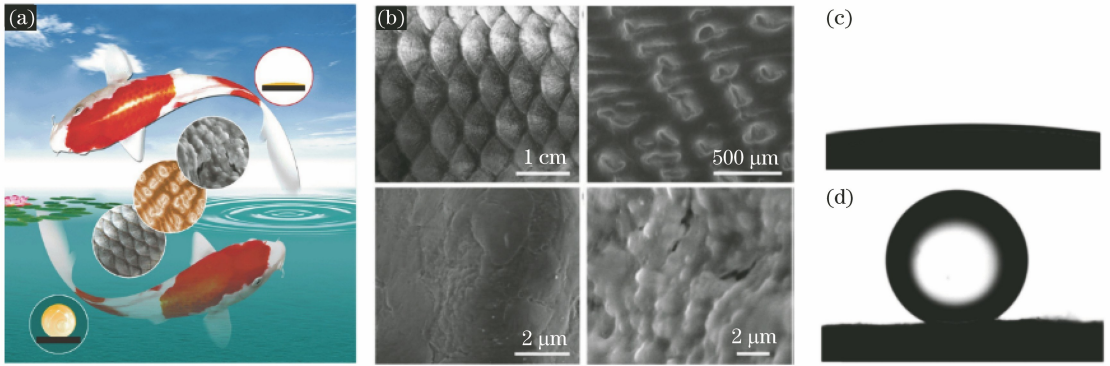


图4 鱼鳞的水下超疏油性:(a)鱼及其浸润性;(b)鱼鳞的表面电镜图;(c)鱼鳞空气中超亲水;(d)鱼鳞水下超疏油性<sup>[3]</sup>  
Fig. 4 Underwater superoleophobic fish scale: (a) Fish and its wettability; (b) SEM images of fish scale; (c) superhydrophilicity of fish scale in air; (d) superoleophobicity of fish scale in water<sup>[3]</sup>

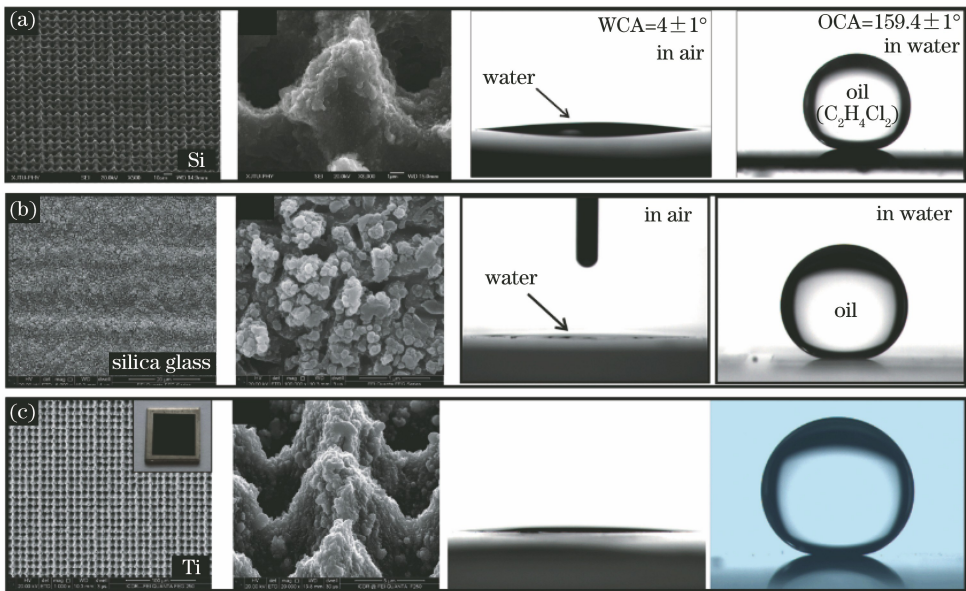


图5 飞秒激光制备不同材料水下超疏油表面:(a)硅<sup>[68]</sup>; (b)石英玻璃<sup>[69]</sup>; (c)钛<sup>[34]</sup>  
Fig. 5 Different underwater superoleophobic materials fabricated by femtosecond laser.  
(a) Si<sup>[68]</sup>; (b) silica glass<sup>[69]</sup>; (c) Ti<sup>[34]</sup>

黏滞性。随后,同样通过飞秒激光微加工技术,透明水下超疏油的石英玻璃被制备出来<sup>[69]</sup>。如图5(b)所示,通过物镜( $NA=0.45$ )将20 mW的飞秒激光(50 fs, 1 kHz, 800 nm)聚焦于石英玻璃表面,进行逐行扫描( $v=4$  mm/s,  $d=4$   $\mu$ m)加工,激光处理后,石英表面获得了丰富的纳米颗粒状结构,在空气中呈超亲水性,接触角接近 $0^\circ$ 。在水下,激光处理后的石英玻璃不仅具有优异的超疏油特性,而且呈现出超高的透明性,能够有效应用于水下防污光学窗口。如图5(c)所示,通过物镜( $NA=0.45$ )聚焦的15 mW飞秒激光(50 fs, 1 kHz, 800 nm)一步扫描( $v=2$  mm/s,  $d=2$   $\mu$ m),在金属钛表面获得周期性微山状结构的同时,表层的钛被氧化成了二氧化

钛<sup>[34]</sup>。研究表明,粗糙的二氧化钛表面不仅具有水下超疏油性,而且其浸润特性可以通过紫外光照和黑暗存储的方式,在水下超疏油和水下超亲油之间发生可逆转换。

受益于不同的材料特性,结合飞秒激光微加工技术的超强可控性,能够制备出适用于某些特定应用场景的水下超疏油表面,例如黏滞性可调水下超疏油表面<sup>[35,70]</sup>、各向异性水下超疏油表面<sup>[71-73]</sup>、智能可调水下超疏油表面<sup>[34, 74]</sup>、透明水下超疏油表面<sup>[69]</sup>等。但是水下环境限定了水下超疏油表面的应用范围,使得其不能直接工作于空气中的应用场景。虽然空气中的超疏油表面在空气环境下也具有一定的抗油污染特性,但是制备空气中的超疏油表

面需要使用表面能极低材料并精细地设计倒角结构,因此飞秒激光制备空气中超疏油表面并不多见<sup>[75-78]</sup>。

### 3 飞秒激光制备超滑表面

#### 3.1 超滑表面的制备规则

猪笼草作为植物却能捕获昆虫,为其生长提供养分,这种可以“逆生物链”的“特异功能”与其笼唇表面的特殊浸润性有关。如图6(a)所示,猪笼草笼唇表面整齐地排列着数十微米宽的沟槽结构,每个沟槽结构中分布着方向性排列的,相互交叠的微腔结构<sup>[79]</sup>。猪笼草捕笼内挥发的消化液或空气中的水雾都能在笼唇内侧凝结,并向外单方向运输以润湿整个笼唇,始终保持整个笼唇的湿滑状态。当昆

虫接触猪笼草笼唇表面时,由于整个笼唇处于润湿状态而具有超滑特性,因此昆虫很容易滑落而被捕获,进而被捕笼内的消化液消化吸收。受猪笼草笼唇的超滑特性启发,研究人员制备了仿猪笼草液体灌注的多孔滑动表面<sup>[15,17,80,81]</sup>。Wong等<sup>[17]</sup>最早提出了制备超滑表面的基本规则,如图6(b)所示。首先,材料表面要具有相互贯通的多孔网状微纳结构,以保证润滑液被牢牢锁住的同时,不同区域的润滑液还能相互流通;其次,相对于希望被排斥的液体而言,材料表面应更容易被润滑液润湿,以确保润滑液不会被需要排斥的液体挤走而失去超滑特性;最后,被排斥的液体必须不溶于润滑液。因此,制备超滑表面通常需要在材料表面构造多孔结构后灌注润滑液。

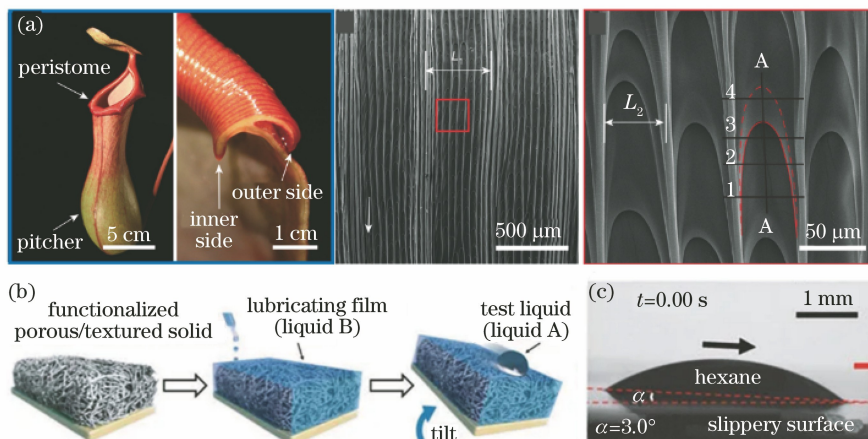


图6 猪笼草超滑特性。(a)光学照片及笼唇电镜图<sup>[79]</sup>; (b)超滑表面制备流程<sup>[17]</sup>; (c)超滑表面超滑特性<sup>[17]</sup>

Fig. 6 Peristome surface of *Nepenthes alata* and its slippery property. (a) Optical and SEM images of peristome surface<sup>[79]</sup>; (b) preparation process of slippery surface<sup>[17]</sup>; (c) slippery property of slippery surface<sup>[17]</sup>

超滑表面的抗液原理不同于超疏水表面和水下超疏油表面,其超滑特性的关键在于液体润滑层的半锁定状态:既能在多孔结构中穿梭流通,又能被多孔结构束缚而不被表面滑动的液体或其他物体带走。超滑表面与外界接触的绝大部分面积是润滑液形成的光滑液体层,表面十分光滑,粗糙度能够达到分子量级。因此,超滑表面对于不同表面张力的液滴,如表面张力系数为 18.4 mN/m 的正己烷[图6(c)],不同化学组成的复合液滴,甚至某些植物、动物都具有超滑特性。因此,较超疏水表面和水下超疏油表面,超滑表面更具有实际应用价值。

#### 3.2 飞秒激光制备超滑表面的基本工艺和优势

在超滑表面的制备过程中,如何在材料表面构建多孔粗糙结构是获得稳定超滑表面的关键,也是制备超滑表面的技术难点。制备超滑表面的基本规则被提出以后,大量方法被应用于构建多孔结构以

制备超滑表面,例如电化学沉积、静电纺丝、逐层沉积、合成涂层等。这些方法大都是在基板材料表面再额外添加一层多孔结构层。但是添加的多孔结构层与基板材料由于材料特性的不同,当表面受热、弯折或受其他外部影响时,容易造成多孔结构层的脱落而丧失超滑特性。此外,额外添加的多孔结构层受限于制备工艺,通常只针对特定材料有效。

与其他制备超滑表面的方法不同,飞秒激光制备的超滑表面是直接在基板材料表面通过激光烧蚀获得的多孔结构层,其多孔结构层和基板属于同种材料。因此飞秒激光制备的超滑表面在材料统一性、机械、热力学稳定性方面更具优势。如图7所示,飞秒激光仿生制备超滑表面工艺主要包括以下步骤:1)通过飞秒激光烧蚀的方式,在基板材料表面构建一层多孔粗糙结构;2)通过氟硅烷等低表面能有机物处理,对表面多孔结构进行化学修饰,以降低

多孔结构的表面自由能;3)选用合适的液体润滑油灌注多孔结构<sup>[82]</sup>。经过以上三步,材料表面便被赋

予了类猪笼草超滑特性,液滴能够在稍微倾斜的样品表面滑动而无任何残留。

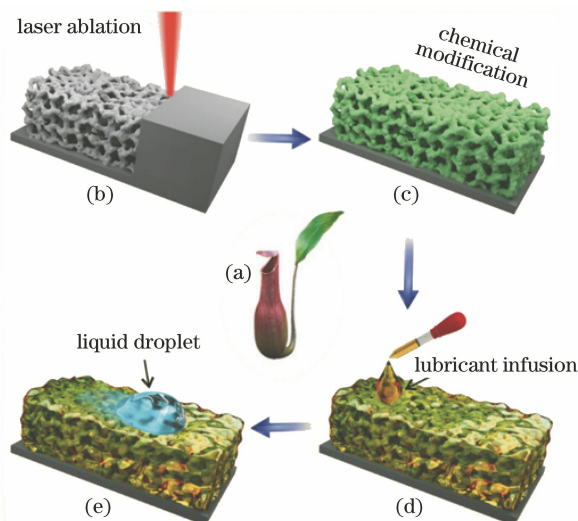


图7 飞秒激光制备超滑表面的流程。(a)猪笼草;(b)飞秒激光烧蚀;(c)低表面能修饰;(d)润滑油灌注;(e)液滴在超滑表面上滑动<sup>[82]</sup>

Fig. 7 Preparation process of slippery surface through femtosecond laser irradiation. (a) *Nepenthes alata*;

(b) laser ablation; (c) low surface energy modification; (d) lubricant infusion; (e) droplet slipping on slippery surface<sup>[82]</sup>

### 3.3 飞秒激光制备超滑表面

在2017年,Yong等<sup>[83]</sup>率先利用飞秒激光直接在材料表面上构建了超滑表面。通过典型的物镜( $NA = 0.40$ )聚焦的飞秒激光( $50\text{ fs}$ ,  $1\text{ kHz}$ ,  $800\text{ nm}$ )逐行扫描,控制激光单脉冲能量为 $25\text{ }\mu\text{J}$ ,激光扫描速度为 $4\text{ mm/s}$ ,扫描行间距为 $4\text{ }\mu\text{m}$ ,在PA6表面制备了如图8(a)所示的多孔网状结构。PA6也叫尼龙6,是一种广泛应用于生活的塑料,具有热塑性好、耐化学腐蚀等优良特性。激光扫描后的PA6表面分布着大量 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的突起结构,具有极大的表面粗糙度。更重要的是,从截面电镜图可以看出,大量直径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ ,厚度约为 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔结构布满了PA6表层,且彼此相互连通,形成了一种三维的多孔网状结构。研究表明,在飞秒激光烧蚀过程中,由于多光子非线性吸收,在表面瞬间产生高温高压等离子体,并伴随产生大量气体(如 $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ 等),气体溢出路径在表层固化重构后得以保存,由此形成了特殊的多孔网状微纳结构。将制备的三维多孔网状结构浸泡于 $0.5\%$ 的氟硅烷乙醇溶液中 $12\text{ h}$ ,随后在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中加热固化 $4\text{ h}$ ,以降低PA6表面能。最后将所制备的PA6样品倾斜放置并滴上硅油,在重力和多孔结构毛细力的共同作用下,硅油被灌入多孔网状结构中,至此完成了PA6超滑表面的制备。无论是高表面张力的水滴( $\gamma = 72.8\text{ mN/m}$ )还是低表面张力的十六烷( $\gamma =$

$27.5\text{ mN/m}$ ),都可以从倾斜 $10^\circ$ 的PA6超滑表面滑下而毫无残留,如图8(b)所示。不仅如此,所制备的PA6超滑表面还对生活中一些常见的复合液体,例如湖水、墨水、甘油、咖啡、牛奶、蛋白、蛋黄等都表现出优异的超滑特性。虽然蛋白、蛋黄等液体黏度很大,但从图8(c)中可以看出,所有液体滑过后,样品表面依旧没有任何残留,表现出PA6超滑表面超强的抗液体黏附特性。同时由于超滑表面是直接制备在PA6板材上的,其多孔结构层和基板材料具有相同物理化学特性,因此具有较强的稳定性。如图8(d)所示,样品经过100次的弯折和100次摩擦实验,仍然能够保持其滑动角在 $2^\circ\sim 3^\circ$ 不变。

由于PA6超滑表面丰富的多孔网状结构,保证了润滑油能够顺利地多孔结构中来回流动,赋予了PA6滑动表面优异的自修复性能<sup>[83]</sup>。如图9(a)所示,通过小刀对PA6超滑表面进行划刻,破坏表面的超滑特性。经过短暂地静置后,被划刻后的PA6超滑表面完全恢复了原本的超滑特性,似乎从没有被破坏过。这是由于超滑表面的超滑特性源自于表面的液体灌注润滑层,虽然划刻等物理损伤会造成表面部分区域的结构损伤,但是液体灌注润滑层的高流动性能够在短时间内使损伤区域重新被润滑油填充,如图9(b)所示,而恢复原有的超滑特性。这样优异的自修复性通常是超疏水表面和水下超疏油表面不具备的。



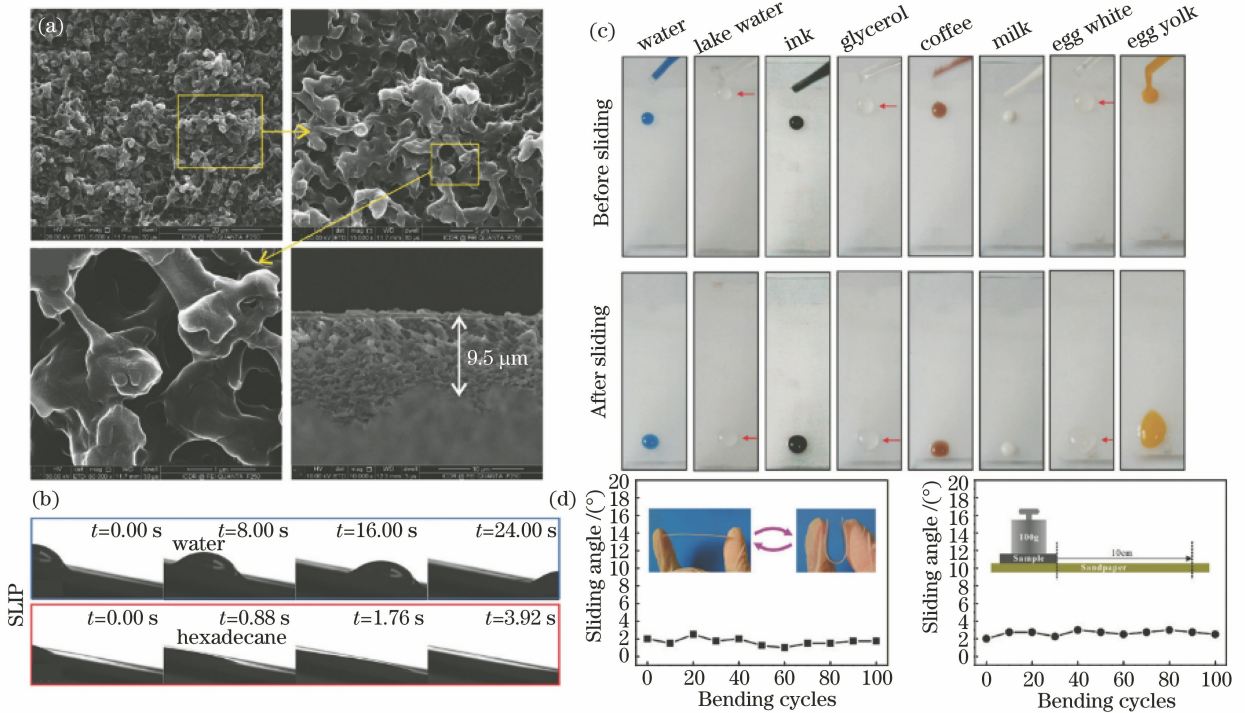


图 8 飞秒激光制备 PA6 超滑表面。(a) PA6 多孔结构电镜图；(b)水和十六烷在 PA6 表面的超滑特性；

(c) PA6 超滑表面对不同复合液体表现出超滑特性；(d) PA6 超滑表面稳定性<sup>[83]</sup>

Fig. 8 Slippery PA6 surface fabricated by femtosecond laser. (a) SEM images of porous structures of laser irradiated PA6; (b) water and hexadecane droplet slipping process on slippery PA6; (c) different liquid slipping on PA6 surface; (d) stability of slippery PA6<sup>[83]</sup>

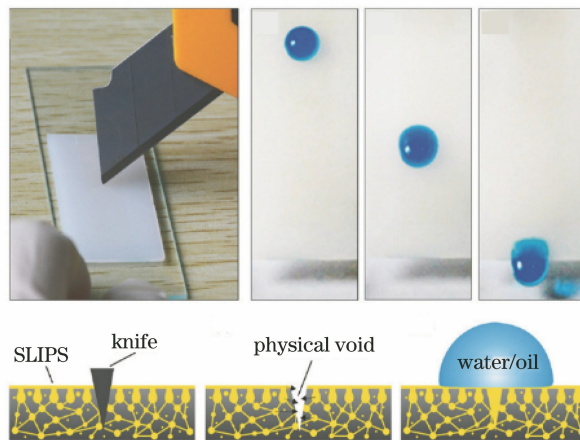


图 9 PA6 超滑表面的自修复性<sup>[83]</sup>

Fig. 9 Self-repairing property of slippery PA6<sup>[83]</sup>

2018 年, Yong 等<sup>[82]</sup> 进一步证明, 飞秒激光是聚合物材料表面制备超滑表面的通用方法。如图 10(a)所示, 物镜 ( $NA = 0.40$ ) 聚焦的飞秒激光 (50 fs, 1 kHz, 800 nm) 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、尼龙 (PA)、聚碳酸酯 (PC)、聚乙烯 (PE)、聚乳酸 (PLA) 材料表面都制备了丰富的多孔网状微纳米结构。各材料所使用的飞秒

激光加工参数完全相同: 激光功率为 30 mW, 扫描速度为 4 mm/s, 行间距为 4 μm。各材料经过低表面能处理和润滑油灌注都可以获得超滑特性。以 PET 为例, 通过后续低表面能处理和润滑液灌注, 获得了 PET 超滑表面。如图 10(b)所示, 水和十六烷都能轻易地从倾斜 10° 的 PET 超滑表面滑下, 展现出超滑表面对不同表面张力液体的超强抗黏附特性。

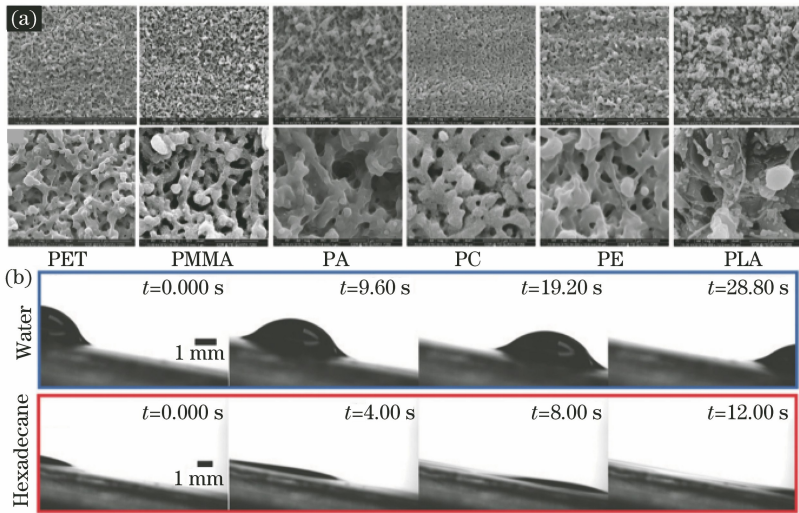


图 10 飞秒激光在聚合物材料表面实现超滑特性的普适性。(a)飞秒激光在不同聚合物材料表面制备多孔结构电镜图；(b)水滴和十六烷在 PET 超滑表面的滑动过程<sup>[82]</sup>

Fig. 10 Universality of preparation of slippery polymer materials by femtosecond laser. (a) SEM images of different polymer materials fabricated by femtosecond laser; (b) water and hexadecane droplets slipping on slippery PET<sup>[82]</sup>

超滑表面对水下气泡的操控同样具有重要应用价值。如图 11 所示, Jiao 等<sup>[84]</sup>通过飞秒激光烧蚀、超疏水涂层喷涂、润滑液旋涂三步制备了水下气泡

超滑表面。首先利用功率为 300 mW 的飞秒激光 (104 fs, 1 kHz, 800 nm) 选择性逐行扫描 ( $v = 1$  mm/s,  $d = 100 \mu\text{m}$ ) 在本征亲水的铝合金样品表

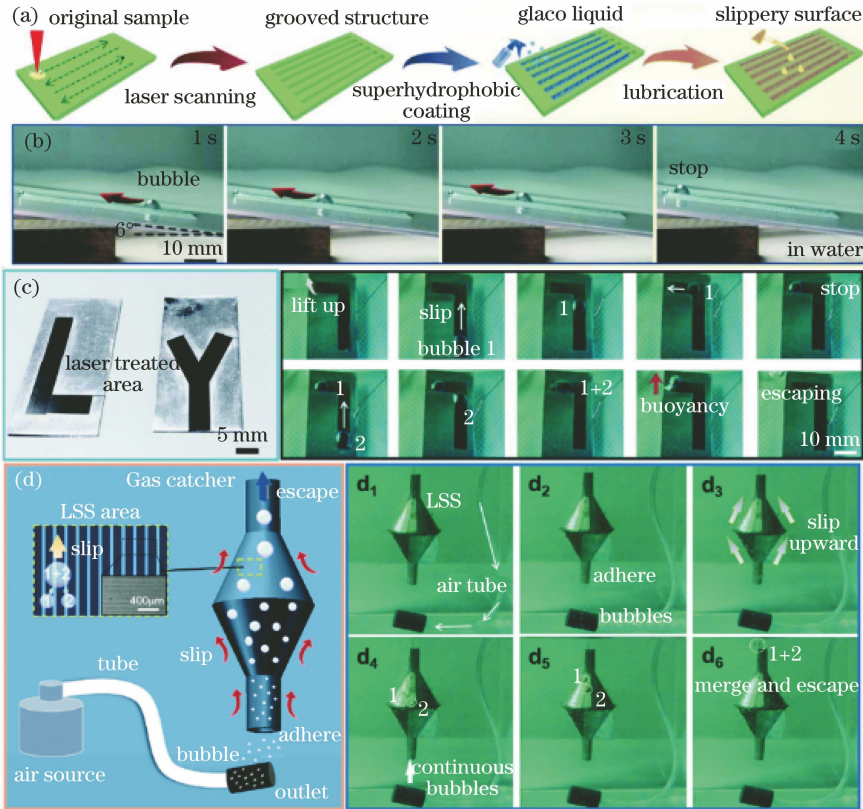


图 11 飞秒激光制备水下气泡超滑表面。(a)制备流程示意图；(b)气泡在水下超滑表面滑动；(c)气泡定向运输；(d)气泡收集<sup>[84]</sup>

Fig. 11 Underwater bubble slippery surface fabricated by femtosecond laser. (a) Schematic diagram of fabrication process; (b) slipping process of underwater bubble; (c) bubble transportation; (d) collection of bubbles<sup>[84]</sup>



面构建了粗糙沟槽结构,随后在沟槽结构表面喷涂一层硅烷疏水剂涂层,赋予了样品超疏水性。最后为了保证液体润滑层的均匀平整,选用旋涂的方式涂覆润滑液。受益于沟槽结构表面的超疏水性,获得的超滑表面能够稳定的存在于水下环境。如图 11(b)所示,水下气泡在倾斜  $6^\circ$  的样品表面能够快速滑动而不脱离表面,这是由于浮力提供滑动所需动力的同时,表面润滑层对气泡的黏附力能够保持气泡始终被黏附在样品表面。如图 11(c)所示,通过选区激光扫描技术,进一步设计了图案化超滑表面。气泡能够沿着设计的路线滑动,并停在路径尽头。随后另一个气泡同样沿着既定路线滑动到尽头,两个气泡相互接触、融合。由于融合后的气泡所受浮力大于黏附力,因此能够顺利脱离超滑表面。在此基础上,一种水下气泡收集装置被设计并实现[图 11(d)]。一个三维纺锤形结构表面均被设计成超滑表面,气泡接触其表面时,能够被超滑表面捕获,并在浮力的作用下向上滑动,最终集中于顶部位

置脱离超滑表面。该水下气泡超滑表面收集装置有望应用于水下可燃气体、电化学制气和工业废气等的收集和处理的。

相比其他微纳加工方法,飞秒激光微加工的超高精度和超强可控性,使得其在制备各向异性结构中更具优势。Lv 等<sup>[85]</sup>通过两步法制备了水下气泡各向异性超滑表面。如图 12 所示,利用 65 mm 远心透镜聚焦功率为 400 mW 的飞秒激光(104 fs, 1 kHz, 800 nm),通过选区逐行扫描( $v=2$  mm/s,  $d=150$   $\mu\text{m}$ ) 在 PDMS 表面制备了周期性沟槽结构。沟槽深度约为 70  $\mu\text{m}$ ,间距约为 150  $\mu\text{m}$ 。每个沟槽结构表面随机地分布着大量纳米粒子,赋予了 PDMS 表面较大的表面粗糙度和超疏水性。随后,通过旋涂的方式在 PDMS 表面旋涂了一层硅油,保持转速为 1500 r/s,硅油的厚度(150~6  $\mu\text{m}$ )可以通过旋涂不同的时间(0~20 min)来控制。如图 12(d)所示,由于方向性沟槽结构的存在,气泡在水下超滑 PDMS 表面上表现出静态和动态各向异

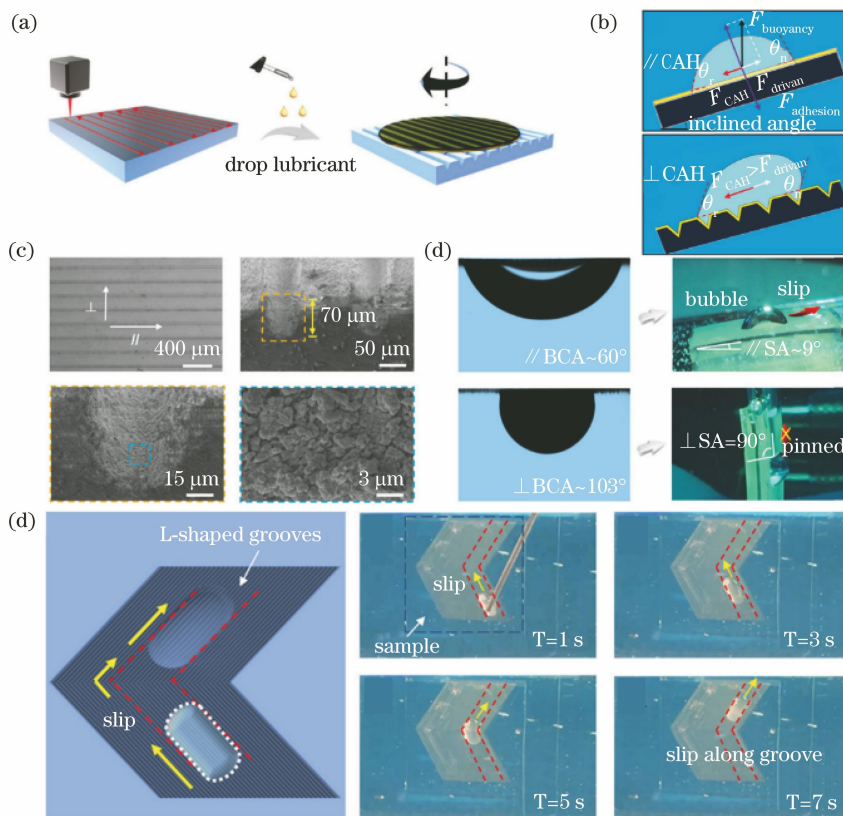


图 12 飞秒激光制备各向异性超滑表面。(a)制备流程示意图;(b)气泡各向异性滑动机理;(c)沟槽结构电镜图;

(d)水下气泡在各向异性超滑表面的动态和静态特性;(e)气泡在“L”型各向异性超滑表面的定向输运<sup>[85]</sup>

Fig. 12 Anisotropic slippery surface fabricated by femtosecond laser. (a) Schematic diagram of fabrication process; (b) mechanism of anisotropic sliding property of bubble in water; (c) SEM images of micro-grooves; (d) dynamic and static wettability of underwater bubble on anisotropic slippery surface; (e) bubble directional transportation on anisotropic slippery surface<sup>[85]</sup>



性。在平行于沟槽方向,气泡显示出更小的接触角( $60^\circ$ )和更小的滑动角( $9^\circ$ )。在垂直沟槽方向,气泡接触角为  $103^\circ$ 。更重要的是,当样品逐渐旋转至竖直方向时,气泡仍然紧紧地黏附在样品表面,即实现了极大的水下气泡各向异性滑动特性。研究表明,气泡和超滑表面之间为“Wenzel”接触态,气泡能够部分陷入沟槽结构中。如图 12(b)所示,当样品沿着平行沟槽方向倾斜时,沟槽结构对气泡的滑动几乎没有任何阻碍作用。但是当样品沿着垂直于沟槽方向倾斜时,沟槽结构会对气泡产生一个较大的阻力,由此产生了气泡各向异性滑动特性。如图 12(e)所示,通过设计“L”型各向异性超滑表面,能够准确控制气泡在几个沟槽宽度范围内定向滑动、拐弯,实现预设的“L”型路径精确运输。通过对超滑表面进行各向异性设计能够对水下气泡进行更加精确地操控,以适应不同的应用需求。

从目前飞秒激光制备超滑表面的研究来看,飞秒激光能够在多种聚合物材料表面构建多孔结构,并实现稳定的超滑特性。虽然利用飞秒激光在金属表面也构建了超滑表面并实现了对水下气泡的控制,但其表面并不存在多孔结构,而是普通的微纳米粗糙结构。多孔结构的存在对超滑表面优异的稳定性、自修复性具有重要作用。因此,目前的研究成果中飞秒激光微纳加工技术更适合于在聚合物材料表面上构建超滑表面。但是研究如何利用飞秒激光在其他种类材料表面制备多孔结构以构建稳定的超滑表面仍然是一个发展超滑表面、推动超滑表面应用

于实际的重要研究内容。

## 4 超滑表面的应用

超滑表面利用光滑的液体润滑层,能够对不同表面张力的液体、不同黏度和化学组成的复合液体、甚至是植物动物保持超滑特性。因此,超滑表面能够广泛应用于不同的领域,例如微流体液滴操控、防海洋生物吸附、抗乳制品结垢、防冰冻、抗腐蚀等,为经济、能源、环境等问题提供新的解决方案<sup>[86-90]</sup>。

海洋生物体对船舶及海上器械的吸附会造成耗能增加、器械损坏、生物入侵等问题,定期的清理不仅会造成人力物力的极大浪费,同时也可能对海洋环境造成二次污染。研究表明,超滑表面具有极佳的抗海洋生物吸附能力,是解决海洋生物吸附的有效可选方案<sup>[18,91]</sup>。Amini 等<sup>[18]</sup>将超滑 PDMS 表面、商用防污涂层 IS900 表面、普通 PDMS 表面放置在斯基尤特海港中,进行对比实验,研究各表面上生物的黏附生长情况。如图 13 所示,为放置 8 周和 16 周后的实验结果图。超滑 PDMS 表面仅仅黏附了少量浊液,而 IS900 表面和普通 PDMS 表面上黏附的各种污染物是超滑 PDMS 表面的 4 倍和 30 倍之多,表明超滑表面具有极佳的抗海洋生物黏附特性。通过对超滑表面上贻贝生长过程的深入研究,证实超滑表面可以通过欺骗贻贝的机械敏感能力、抑制黏液分泌、减少分子附着功,从而减少贻贝在超滑表面的黏附。因此,超滑表面有望应用于解决航海、港口停泊、水产养殖等领域中的生物吸附问题。

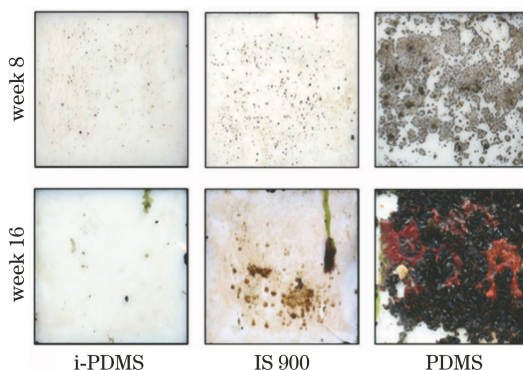


图 13 不同表面上的海洋生物黏附生长情况<sup>[18]</sup>

Fig. 13 Growth condition of marine organisms on different surfaces<sup>[18]</sup>

细胞分裂和生长是生命得以产生和延续的基础,但同时也是某些疾病存在和恶化的来源。抑制细胞生长在生命科学研究、生物医疗方面具有重要意义。研究表明,超滑表面对细胞、菌类等生长具有强烈的抑制作用<sup>[82,92,93]</sup>。图 14 所示为在光滑 PET

表面、飞秒激光烧蚀后的粗糙 PET 表面、飞秒激光制备的超滑 PET 表面培养 C6 细胞 48 h 后的荧光显微图。激光刻蚀后的粗糙表面生长的细胞最多,而灌注硅油后的超滑 PET 表面只存在极少的细胞生长,仅为光滑 PET 表面的 1.6%,粗糙 PET 表面

的 0.6%。这是由于,超滑 PET 表面的超平滑液体润滑层能够有效阻碍细胞和基底之间的机械接触,

从而抑制细胞的分裂生长。因此,超滑表面有望应用于植入医疗材料领域。

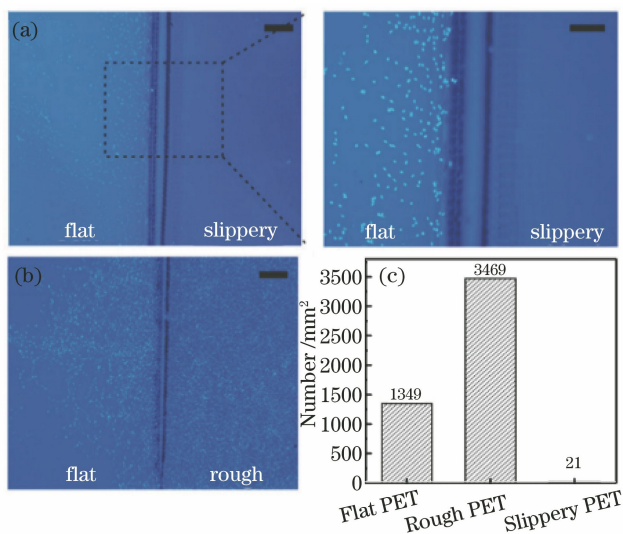


图 14 不同表面上 C6 细胞生长情况对比。(a)光滑 PET 表面与超滑 PET 表面;(b)光滑 PET 表面和粗糙 PET 表面;(c)不同表面生长细胞数<sup>[82]</sup>

Fig. 14 Growth condition of C6 cell on different surfaces. (a) Flat and slippery PET surfaces; (b) slippery and rough PET surfaces; (c) number of cell growing on different surfaces<sup>[82]</sup>

结垢是工业生产和日常生活中常见的一种表面现象,会为生产和生活带来许多不良的影响。特别是乳制品生产行业,加工消毒程序中的加热过程会增强表面结垢强度,增加 80% 的生产成本,造成大量的经济损失和资源浪费。Zouaghi 等<sup>[94]</sup>研究了超滑表面的抗乳制品结垢特性。如图 15 所示,为乳制品在超滑表面和普通表面上沉积干燥后的结果。乳制品在超滑表面上的沉积结果显示大量的气泡状

结构。这是由于乳制品与超滑表面接触时,是一种轻微的非均匀黏附状态。如图 15(c)所示,在相同的情况下,超滑表面上的乳制品结垢仅为普通表面的 27%。经过简单的漂洗过程,超滑表面上的乳制品结垢便可以完全清除,并仍然保持较好的抗结垢特性,显示出较稳定的抗结垢特性。因此,超滑表面可以广泛应用于解决食品生产及日常生活中的抗结垢问题。

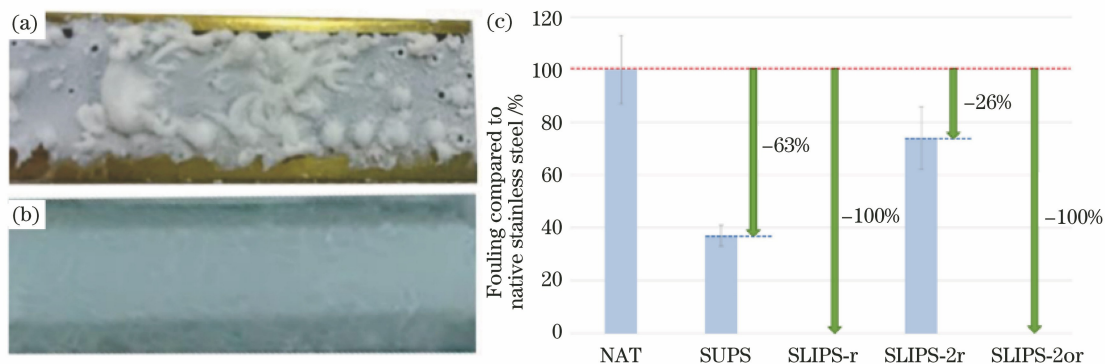


图 15 超滑表面的抗乳制品结垢特性。乳制品在(a)超滑表面和(b)普通表面的沉积情况;(c)超滑表面抗结垢性能的可持续性<sup>[94]</sup>

Fig. 15 Anti-fouling of dairy on slippery surface. Dried dairy deposits on (a) slippery surface and (b) ordinary surface; (c) sustainability of anti-fouling property of slippery surface<sup>[94]</sup>

结冰不仅会对输电线路、航天运输、风力涡轮、冷却系统等造成大量破坏和经济损失,甚至会引起重大安全事故。超疏水表面被证实是一种较好的防

冰冻材料,但是在高湿度低温情况下,会结露结霜而造成防结冰特性失效。而且超疏水表面一旦结冰,由于表面粗糙结构与冰之间较大的接触面积,会大

大增加冰的黏附强度,加大除冰难度。研究表明,超滑表面具有较好的防霜防冰特性,并且能够较大幅度地降低冰黏附强度<sup>[23,95,96]</sup>。如图 16(a)所示,在湿度为 60%的环境中,未处理的 Al 表面在冷却过程中凝结了大量液滴,即使经过除霜过程后仍然残留很多水滴<sup>[23]</sup>。相反,超滑表面在冷却过程中几乎没有任何液滴凝结,表现出优异的防结霜特性。如图 16(c)所示,为普通 Al 表面和超滑 Al 表面在快速冷却(2 °C/min)和加热除冰过程的影像截图。虽

然超滑表面也存在结冰,但结冰多始于超滑表面与非超滑表面的临界处。在加热过程中,超滑表面的结冰能够更加快速的融化并滑离表面。Subramanyam 等<sup>[95]</sup>的研究表明超滑硅表面的冰黏附强度不到普通硅表面的 10%,同时也比现已知的最低表面能材料之一(80:20 PEMA-FluoroPoss)涂覆的表面冰黏附强度低 50%。因此,超滑表面有望应用于交通运输、建筑、基础设施等领域的防霜防冰表面。

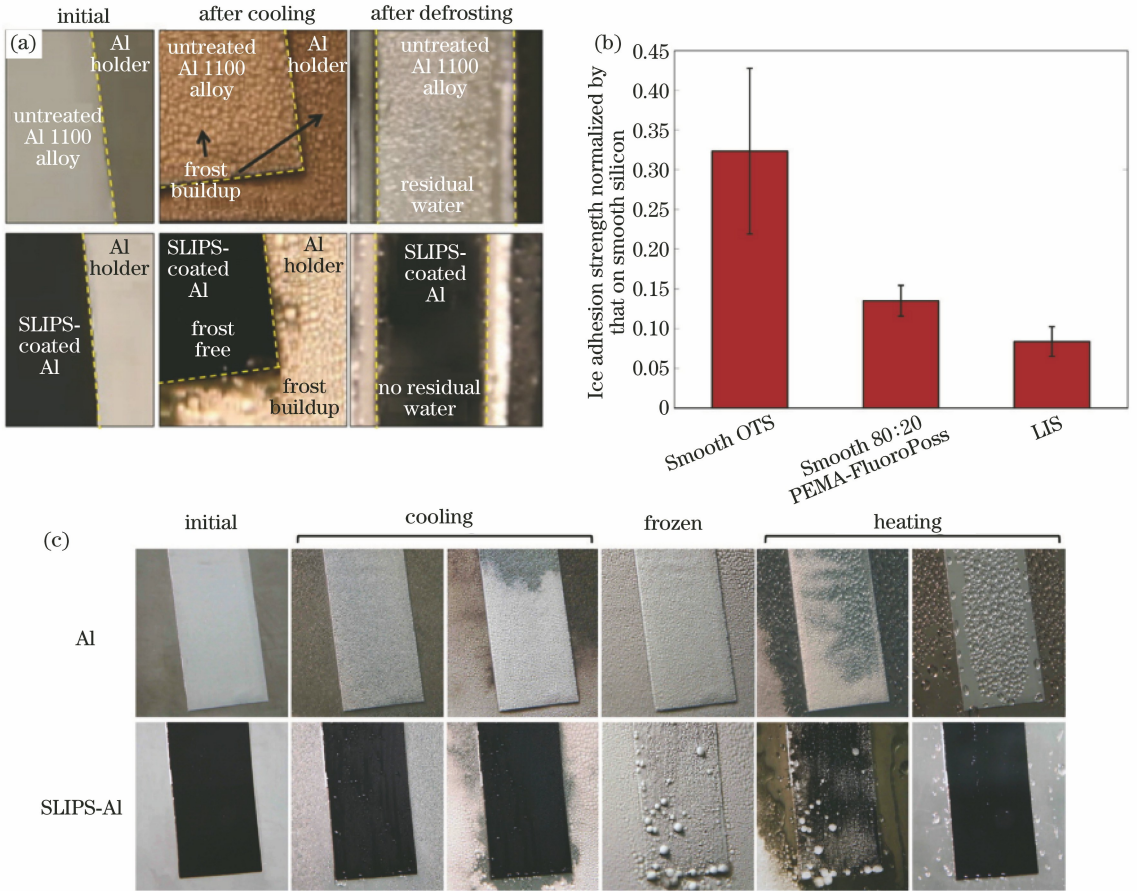


图 16 超滑表面的抗霜抗冰特性。(a)普通 Al 和超滑 Al 表面结霜和除霜效果对比<sup>[23]</sup>;

(b)不同表面的归一化冰黏附强度对比<sup>[95]</sup>; (c)普通 Al 和超滑 Al 表面的结冰和除冰效果对比<sup>[23]</sup>

Fig. 16 Anti-frost and anti-icing property of slippery surface. (a) Comparison of frosting and defrosting effects on ordinary and slippery Al surface<sup>[23]</sup>; (b) ice adhesion strength of different surfaces<sup>[95]</sup>; (c) comparison of icing and deicing effects on ordinary and slippery Al surface<sup>[23]</sup>

液滴无损操控在微流控、生化检测、芯片实验室等领域具有重要应用价值。超滑表面由于能够排斥各类液滴,在液滴操控领域更具优势<sup>[97-98]</sup>。Wu 等<sup>[98]</sup>通过飞秒激光扫描,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 掺杂的 PDMS 表面上制备了微柱阵列结构,涂覆润滑液后,获得了一种近红外响应的超滑表面,实现了对液滴的非接触无损操控。如图 17 所示,当近红外激光未照射样品表面时,液滴在超滑表面显示各向同性浸润。一旦当近红外

激光照射液滴边缘位置的超滑表面区域时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 掺杂的 PDMS 超滑表面能够吸收光能,使照射区域局部温度急剧升高,从而产生一个润湿性梯度作用力,产生液滴的各向异性浸润,推动液滴运动。因此,如图 17(b)所示,液滴在激光的作用下前进,一旦改变激光的照射位置,液滴能立即返回,实现了光控的无损往复运动。类似,如图 17(c)所示,微液滴的移动和融合也在近红外激光的操控下实现。由于超滑表面



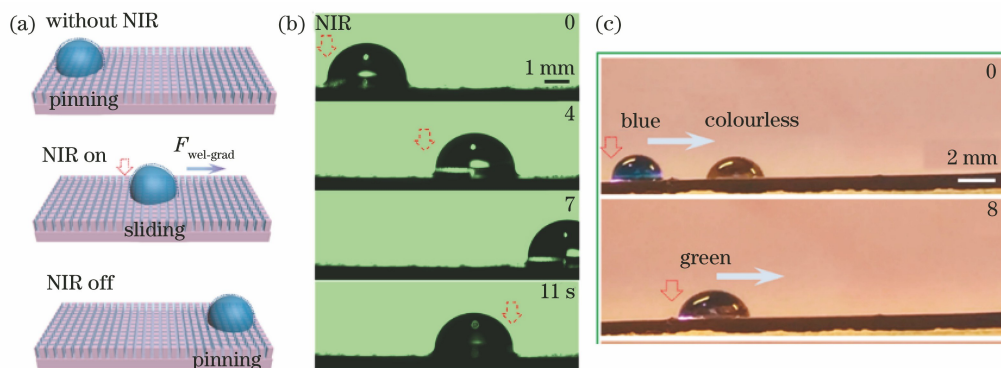


图 17 超滑表面的液滴操控。(a)原理示意图;(b)液滴往复运动;(c)液滴融合<sup>[98]</sup>

Fig. 17 Droplet manipulation on slippery surface. (a) Schematic diagram; (b) reciprocating movement of droplet; (c) droplets fusion<sup>[98]</sup>

对各种液体保持超滑特性,因此,超滑表面能够应用于对各种不同微液滴的智能操控。

## 5 结束语

超滑表面较超疏水表面和水中超疏油表面具有更加优异的抗污性能和稳定性,具有更广阔的应用前景。飞秒激光微加工作为一种已经广泛应用于制备和调控超疏水表面和水中超疏油表面的方法,在制备超滑表面时,具有飞秒激光微加工技术赋予的独特优势:可控性强、微纳结构制备精度高、适用于各类材料。本文首先介绍了飞秒激光在制备超疏水表面和水中超疏油表面所取得的重要成绩,讨论了其各自在应用上的缺点和不足。概述了超滑表面的构建标准和飞秒激光制备超滑表面一般工艺,总结了飞秒激光在不同材料表面制备的各向同性及各向异性超滑表面,及其对空气中的各种液滴和水中气泡的操控。最后列举分析了几种典型的超滑表面应用,包括防生物黏附、抗细胞生长、防结垢、抗结露结冰、非接触液滴操控等。

截止目前,相对于飞秒激光制备超疏水表面、水中超疏油表面的研究,飞秒激光制备超滑表面的研究还处于最初级阶段,仍然有很多问题和研究方向需要被不断推进:1)飞秒激光调控材料表面浸润性的优势之一在于对精细结构的超强可控性。因此调控和制备不同的精细结构,研究超滑表面浸润特性与结构参数之间的关系,建立健全结构与性能关系的理论基础,以指导研究和应用中,根据不同需要设计相应的结构,亟待深入研究。2)目前某些飞秒激光制备的超滑表面并没有在材料表面构造多孔网状结构,而是通过设计沟槽或微柱阵列等结构以涂覆润滑油。虽然也实现了某些超滑表面特性,但其结

构对润滑油的稳固作用较多孔网状结构更弱,润滑油更易损失,超滑表面稳定性相对较低,亟需探究飞秒激光在更多材料表面制备多孔网状结构的方法,以在不同材料表面实现稳定的超滑表面。3)借助飞秒激光微加工材料普适性强的特点,在不同智能基底材料上制备超滑表面,以获得光、电、磁、热、pH等智能响应超滑表面是飞秒激光制备超滑表面一大趋势。4)飞秒激光微加工在保证精细结构的同时,加工效率并不高,很大程度上限制了其应用于实际,亟需通过提高飞秒激光功率、发展并行加工技术等高效制备工艺,以解决大面积超滑表面制备和应用问题。5)超滑表面的性能优异,能应用的场景应该远多于目前已被报导的应用领域,因此亟需结合飞秒激光调控超滑表面的优势,开发独有的应用领域,以推进超滑表面广泛应用于工业生产和日常生活。

虽然飞秒激光制备超滑表面的研究尚未应用于实际,但较超疏水和水中超疏油表面,超滑表面抗污染能力更强,且具有自修复性,高湿度、高压稳定性等优势。结合飞秒激光微加工材料普适性强、加工精度高、可控性极强的特点,随着相关研究的不断深入及超快激光技术的不断进步,飞秒激光制备超滑表面技术在能源、环境、生物、材料和工程领域将有着重要的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Zheng Y M, Gao X F, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings [J]. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178-182.

- [3] Liu M J, Wang S T, Wei Z X, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(6): 665-669.
- [4] Parker A R, Lawrence C R. Water capture by a desert beetle[J]. *Nature*, 2001, 414(6859): 33-34.
- [5] Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [6] Li X M, Reinhoudt D, Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(8): 1350-1368.
- [7] Zhang X, Shi F, Niu J, et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(6): 621-633.
- [8] Wen L P, Tian Y, Jiang L. Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(11): 3387-3399.
- [9] Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, et al. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(16): 1365-1368.
- [10] Zhang L S, Kwok H, Li X C, et al. Superhydrophobic substrates from off-the-shelf laboratory filter paper: simplified preparation, patterning, and assay application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(45): 39728-39735.
- [11] Liu K S, Cao M Y, Fujishima A, et al. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 10044-10094.
- [12] Yang F Y, Zhang H R, Feng H M, et al. Bionic SERS chip with super-hydrophobic and plasmonic micro/nano dual structure [J]. *Photonics Research*, 2018, 6(2): 77.
- [13] Jeevahan J, Chandrasekaran M, Britto Joseph G, et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(2): 231-250.
- [14] Simpson J T, Hunter S R, Aytug T. Superhydrophobic materials and coatings: a review [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2015, 78(8): 086501.
- [15] Li J S, Ueda E, Paulssen D, et al. Slippery lubricant-infused surfaces: properties and emerging applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(4): 1802317.
- [16] Dong Z Q, Schumann M F, Hokkanen M J, et al. Superoleophobicity: superoleophobic slippery lubricant-infused surfaces: combining two extremes in the same surface [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(45): 1870338.
- [17] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity [J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447.
- [18] Amini S, Kolle S, Petrone L, et al. Preventing mussel adhesion using lubricant-infused materials [J]. *Science*, 2017, 357(6352): 668-673.
- [19] Wu Q N, Yang C D, Su C, et al. Slippery liquid-attached surface for robust biofouling resistance [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2020, 6(1): 358-366.
- [20] Sousa M F B, Loureiro H C, Bertran C A. Anti-scaling performance of slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) produced onto electrochemically-textured 1020 carbon steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 382: 125160.
- [21] Guo T Q, Che P D, Heng L P, et al. Slippery surfaces: anisotropic slippery surfaces: electric-driven smart control of a drop's slide [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6999-7007.
- [22] Zeng X H, Wu D C, Fu R W. Preparation and characterization of petroleum-pitch-based carbon aerogels [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(1): 309-314.
- [23] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
- [24] Xiao R, Miljkovic N, Enright R, et al. Immersion condensation on oil-infused heterogeneous surfaces for enhanced heat transfer [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1988.
- [25] Huang X Y, Chrisman J D, Zacharia N S. Omniphobic slippery coatings based on lubricant-infused porous polyelectrolyte multilayers [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(9): 826-829.
- [26] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces [J]. *Soft Matter*, 2015, 11(46): 8897-8906.

- [27] 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.
- [28] Vorobyev A Y, Guo C L. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(3): 385-407.
- [29] Wang J N, Zhang Y L, Liu Y, et al. Recent developments in superhydrophobic graphene and graphene-related materials: from preparation to potential applications [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 7101-7114.
- [30] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. A review of femtosecond-laser-induced underwater superoleophobic surfaces [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(7): 1701370.
- [31] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Superoleophobic surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(14): 4168-4217.
- [32] Yong J L, Fang Y, Chen F, et al. Femtosecond laser ablated durable superhydrophobic PTFE films with micro-through-holes for oil/water separation: separating oil from water and corrosive solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 1148-1155.
- [33] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. Reversible underwater lossless oil droplet transportation [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(2): 1400388.
- [34] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Photoinduced switchable underwater superoleophobicity-superoleophilicity on laser modified titanium surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20): 10703-10709.
- [35] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser controlling underwater oil-adhesion of glass surface [J]. *Applied Physics A*, 2015, 119(3): 837-844.
- [36] 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.
- [37] Liu Y Q, Zhang Y L, Fu X Y, et al. Bioinspired underwater superoleophobic membrane based on a graphene oxide coated wire mesh for efficient oil/water separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(37): 20930-20936.
- [38] Wang J N, Shao R Q, Zhang Y L, et al. Biomimetic graphene surfaces with superhydrophobicity and iridescence [J]. *Chemistry-an Asian Journal*, 2012, 7(2): 301-304.
- [39] Yin K, Chu D K, Dong X R, et al. Femtosecond laser induced robust periodic nanoripple structured mesh for highly efficient oil-water separation [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(37): 14229-14235.
- [40] Fang Y, Yong J L, Chen F, et al. Durability of the tunable adhesive superhydrophobic PTFE surfaces for harsh environment applications [J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(9): 827.
- [41] Liu Y Q, Jiao Z Z, Zhang Y L, et al. Kraft mesh origami for efficient oil-water separation [J]. *Langmuir*, 2019, 35(3): 815-823.
- [42] Pan R, Zhong M L. Fabrication of superwetting surfaces by ultrafast lasers and mechanical durability of superhydrophobic surfaces [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(12): 1268-1289.
- 潘瑞, 钟敏霖. 超快激光制备超疏水超亲水表面及超疏水表面机械耐久性 [J]. *科学通报*, 2019, 64(12): 1268-1289.
- [43] Zhang J Z, Chen F, Yong J L, et al. Research progress on bioinspired superhydrophobic surface induced by femtosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(11): 110001.
- 张径舟, 陈烽, 雍佳乐, 等. 飞秒激光诱导仿生超疏水材料表面的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(11): 110001.
- [44] Sugioka K, Cheng Y. Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication [J]. *Applied Physics Reviews*, 2014, 1(4): 041303.
- [45] Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(4): 1749-1761.
- [46] Li Q, Wu Q, Li Y N, et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on lithium niobate crystal benefiting from sample heating [J]. *Photonics Research*, 2018, 6(8): 789.
- [47] von der Linde D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109: 1-10.
- [48] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [49] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials [J]. *Nature*



- Photonics, 2008, 2(4): 219-225.
- [50] Wen G, Guo Z G, Liu W M. Biomimetic polymeric superhydrophobic surfaces and nanostructures: from fabrication to applications [J]. *Nanoscale*, 2017, 9 (10): 3338-3366.
- [51] Babu D J, Mail M, Barthlott W, et al. Superhydrophobic vertically aligned carbon nanotubes for biomimetic air retention under water (salvinia effect) [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4 (13): 1700273.
- [52] Yoo J H, Kwon H J, Paeng D, et al. Facile fabrication of a superhydrophobic cage by laser direct writing for site-specific colloidal self-assembled photonic crystal [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(14): 145604.
- [53] Xu Z G, Zhao Y, Wang H X, et al. Fluorine-free superhydrophobic coatings with pH-induced wettability transition for controllable oil-water separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5661-5667.
- [54] Xue C H, Li Y R, Hou J L, et al. Self-roughened superhydrophobic coatings for continuous oil-water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(19): 10248-10253.
- [55] Li J, Long Y F, Xu C C, et al. Continuous, high-flux and efficient oil/water separation assisted by an integrated system with opposite wettability [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 374-380.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. Stable superhydrophobic surface with hierarchical mesh-porous structure fabricated by a femtosecond laser [J]. *Applied Physics A*, 2013, 111(1): 243-249.
- [60] Vorobyev A Y, Guo C L. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(3): 033103.
- [61] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(47): 24907-24912.
- [62] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Controllable adhesive superhydrophobic surfaces based on PDMS microwell arrays [J]. *Langmuir*, 2013, 29 (10): 3274-3279.
- [63] Lu Y, Yu L D, Zhang Z, et al. Biomimetic surfaces with anisotropic sliding wetting by energy-modulation femtosecond laser irradiation for enhanced water collection [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(18): 11170-11179.
- [64] Fang Y, Yong J L, Chen F, et al. Anisotropic superhydrophobicity: bioinspired fabrication of Bi/tridirectionally anisotropic sliding superhydrophobic PDMS surfaces by femtosecond laser [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(6): 1870024.
- [65] 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.
- [66] Zhang J Z, Yong J L, Yang Q, et al. Femtosecond laser-induced underwater superoleophobic surfaces with reversible pH-responsive wettability [J]. *Langmuir*, 2019, 35(9): 3295-3301.
- [67] Bai X, Yang Q, Fang Y, et al. Superhydrophobicity-memory surfaces prepared by a femtosecond laser [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123143.
- [68] 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.
- [69] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Bioinspired transparent underwater superoleophobic and anti-oil surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9379-9384.
- [70] Huo J L, Yang Q, Chen F, et al. Underwater transparent miniature "mechanical hand" based on femtosecond laser-induced controllable oil-adhesive patterned glass for oil droplet manipulation [J]. *Langmuir*, 2017, 33(15): 3659-3665.
- [71] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Controllable underwater anisotropic oil-wetting [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(7): 071608.
- [72] Cheng Y, Yang Q, Fang Y, et al. Underwater superoleophobic tracks: underwater anisotropic 3D superoleophobic tracks applied for the directional

- movement of oil droplets and the microdroplets reaction[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(10): 1970066.
- [73] Li G Q, Zhang Z, Wu P C, et al. One-step facile fabrication of controllable microcone and micromolar silicon arrays with tunable wettability by liquid-assisted femtosecond laser irradiation [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(44): 37463-37471.
- [74] Yong J L, Chen F, Li M J, et al. Remarkably simple achievement of superhydrophobicity, superhydrophilicity, underwater superoleophobicity, underwater superoleophilicity, underwater superaerophobicity, and underwater superaerophilicity on femtosecond laser ablated PDMS surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(48): 25249-25257.
- [75] Tuteja A, Choi W, Ma M, et al. Designing superoleophobic surfaces [J]. *Science*, 2007, 318(5856): 1618-1622.
- [76] Pendurthi A, Movafaghi S, Wang W, et al. Fabrication of nanostructured omniphobic and superomniphobic surfaces with inexpensive CO<sub>2</sub> laser engraver[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 25656-25661.
- [77] Liu T, Kim C J. Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids[J]. *Science*, 2014, 346(6213): 1096-1100.
- [78] Tuteja A, Choi W, Mabry J M, et al. Robust omniphobic surfaces [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(47): 18200-18205.
- [79] Chen H W, Zhang P F, Zhang L W, et al. Continuous directional water transport on the peristome surface of *Nepenthes alata* [J]. *Nature*, 2016, 532(7597): 85-89.
- [80] Yu C M, Zhu X B, Li K, et al. Manipulating bubbles in aqueous environment via a lubricant-infused slippery surface[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(29): 1701605.
- [81] Irajizad P, Ray S, Farokhnia N, et al. Remote droplet manipulation on self-healing thermally activated magnetic slippery surfaces [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(12): 1700009.
- [82] Yong J L, Huo J L, Yang Q, et al. Porous network microstructures: femtosecond laser direct writing of porous network microstructures for fabricating super-slippery surfaces with excellent liquid repellence and anti-cell proliferation [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(7): 1870029.
- [83] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Liquid repellence: nepenthes inspired design of self-repairing omniphobic slippery liquid infused porous surface (SLIPS) by femtosecond laser direct writing [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(20): 1700552.
- [84] Jiao Y L, Lv X, Zhang Y Y, et al. Pitcher plant-bioinspired bubble slippery surface fabricated by femtosecond laser for buoyancy-driven bubble self-transport and efficient gas capture [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1370-1378.
- [85] Lv X, Jiao Y L, Wu S Z, et al. Anisotropic sliding of underwater bubbles on microgrooved slippery surfaces by one-step femtosecond laser scanning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(22): 20574-20580.
- [86] Wang P, Lu Z, Zhang D. Slippery liquid-infused porous surfaces fabricated on aluminum as a barrier to corrosion induced by sulfate reducing bacteria [J]. *Corrosion Science*, 2015, 93: 159-166.
- [87] Manna U, Raman N, Welsh M A, et al. Slippery liquid-infused porous surfaces that prevent microbial surface fouling and kill non-adherent pathogens in surrounding media: a controlled release approach[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(21): 3599-3611.
- [88] Luo J, Gheraldi N, Guan J, et al. Slippery liquid-infused porous surfaces and droplet transportation by surface acoustic waves[J]. *Physical Review Applied*, 2017, 7(1): 014017.
- [89] Zhou X, Lee Y Y, Chong K S L, et al. Superhydrophobic and slippery liquid-infused porous surfaces formed by the self-assembly of a hybrid ABC triblock copolymer and their antifouling performance [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(3): 440-448.
- [90] Juuti P, Haapanen J, Stenroos C, et al. Achieving a slippery, liquid-infused porous surface with anti-icing properties by direct deposition of flame synthesized aerosol nanoparticles on a thermally fragile substrate [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(16): 161603.
- [91] Xiao L L, Li J S, Mieszkin S, et al. Slippery liquid-infused porous surfaces showing marine antibiofouling properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10074-10080.
- [92] Epstein A K, Wong T S, Belisle R A, et al. Liquid-infused structured surfaces with exceptional antibiofouling performance [J]. *Proceedings of the*

- National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(33): 13182-13187.
- [93] Li J S, Kleintschek T, Rieder A, et al. Hydrophobic liquid-infused porous polymer surfaces for antibacterial applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(14): 6704-6711.
- [94] Zouaghi S, Six T, Bellayer S, et al. Antifouling biomimetic liquid-infused stainless steel: application to dairy industrial processing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(31): 26565-26573.
- [95] Subramanyam S B, Rykaczewski K, Varanasi K K. Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces [J]. Langmuir, 2013, 29 (44): 13414-13418.
- [96] Wilson P W, Lu W Z, Xu H J, et al. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS) [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(2): 581-585.
- [97] Manna U, Lynn D M. Fabrication of liquid-infused surfaces using reactive polymer multilayers: principles for manipulating the behaviors and mobilities of aqueous fluids on slippery liquid interfaces [J]. Advanced Materials, 2015, 27 (19): 3007-3012.
- [98] Wu S Z, Zhou L L, Chen C, et al. Photothermal actuation of diverse liquids on an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -doped slippery surface for electric switching and cell culture [J]. Langmuir, 2019, 35(43): 13915-13922.