

激光与光电子学进展

激光结构化超疏水表面的应用与研究现状

赵欣*, 黄成超, 李梦, 赵皓东, 杨华荣

中国民用航空飞行学院航空工程学院, 四川 广汉 618307

摘要 从超疏水理论出发, 基于三种典型的基本润湿性模型揭示了材料表面粗糙度与固液接触面积对于制备超疏水表面重要性。在此基础上, 综述了直接激光写入(DLW)、直接激光干涉图案化(DLIP)以及激光诱导周期性表面结构(LIPSS)方法各自的优缺点。其中: DLW方法利用高能激光束对材料表面进行烧蚀, 具备较高的自由度, 能在各种材料表面构建任意三维结构, 但其表面加工精度较差, 难以建立多层次结构; DLIP方法利用多个相干激光形成的干涉图案对材料表面进行有选择的去除, 能形成更精细的周期性三维微米分级结构; LIPSS方法可在材料表面获得大量空间周期在数百纳米的波纹结构, 但加工时间较长。最后, 从制备参数、表面结构形貌以及疏水性能等方面对不同的超疏水表面制造方法进行了归纳, 并对其研究现状及发展方向进行了分析和探讨。

关键词 激光技术; 超疏水; 激光结构化; 直接激光写入; 直接激光干涉图案化; 激光诱导周期性表面结构

中图分类号 V261.8

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1900008

Application and Research Status of Laser Structured Superhydrophobic Surfaces

Zhao Xin*, Huang Chengchao, Li Meng, Zhao Haodong, Yang Huarong

College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation Flight University of China,
Guanghan 618307, Sichuan, China

Abstract Starting from the superhydrophobic theory, the importance of material surface roughness and solid-liquid contact area for the preparation of superhydrophobic surface based on three typical basic wettability models is revealed in this paper. On this basis, the advantages and disadvantages of direct laser writing (DLW), direct laser interference patterning (DLIP) and laser induced periodic surface structure (LIPSS) methods are reviewed. Among them, high-energy-density laser pulses are used to ablate the surface of materials in DLW method and it can construct any three-dimensional structure on the surface of various materials because of its high degree of freedom, but its surface processing accuracy is poor, and it is difficult to build multi-level structure. DLIP method removes the surface material selectively with the interference patterns formed by multiple coherent lasers such that a finer periodic, three-dimensional, and micro-nano hierarchical structures can be directly defined on substrates. LIPSS method can obtain a large number of ripple structures with spatial period of hundreds of nanometers on the surface of materials, but the corresponding processing time will be longer. Finally, different fabrication methods of superhydrophobic surface are summarized from the aspects of preparation parameters, surface structures and morphologies, and hydrophobic properties. In addition, the research status and development direction of these methods are analyzed and discussed.

Key words laser technique; superhydrophobic; laser structuring; direct laser writing; direct laser interference patterning; laser induced periodic surface structure

1 引言

大自然中的荷叶、水黾腿、玫瑰花瓣、蝴蝶的翅膀等^[1-4]都呈现出超疏水这一独特的润湿状态。1977年, Barthlott等^[5]发现荷叶的超疏水性是由其表面的微乳

突结构和疏水性蜡状物质共同决定的。基于该现象, 人们通过模板法、喷涂法、刻蚀法、自组装法、溶液凝胶法、静电纺丝法、化学与电沉积法等^[6-12]手段制备了性能各异的超疏水表面。但这些方法均有一定局限性, 如对基体材料有选择性、与表面结合力较弱、制备工艺

收稿日期: 2021-07-26; 修回日期: 2021-09-12; 录用日期: 2021-09-28

基金项目: 四川省科技厅研发项目(2018GZYZF0066)、结冰与防除冰国家重点实验室开放课题(IADL20190407)

通信作者: *CAFUC_Lemon@163.com

繁杂、微结构形貌不可控、环境污染严重^[13]。因此,寻求一种简单通用的超疏水表面制备方法对扩大超疏水表面的应用范围极为重要。

激光技术具有热效应小、加工精度高、非接触加工、不受加工材料限制等优势,被广泛应用于微细加工领域^[14]。Baldacchini 等^[15]基于飞秒激光技术,首次在硅表面进行微结构构建,经改性后获得了接触角达 160° 的超疏水表面。之后,激光结构化超疏水表面的研究逐渐扩展到金属、聚合物以及玻璃等材料表面^[16-19]。本文从润湿性理论出发,介绍了表面结构对疏水性能的影响,阐述了激光结构化表面的形成原理,总结了不同激光结构化超疏水表面的研究及应用现状,最后对激光结构化超疏水表面的发展前景进行了展望,旨在为后续激光结构化超疏水表面的研究提供

一定的参考。

2 润湿性理论

材料表面的润湿状态通常采用静态接触角(CA)和滚动角(SA)进行表征。接触角指液滴与固体材料表面接触时,液-气表面切线与固-液接触面的夹角 θ ,如图 1(a)所示。其中, γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} 分别为固气、固液和液气界面的表面张力。 θ 越大,表明结构的疏水性越强,当 $\theta > 150^\circ$ 时,结构呈现超疏水状态。缓慢倾斜固体界面,当水滴恰好能在界面上自由滚动时,该界面的倾斜角度即为滚动角 α ,如图 1(b)所示。其中: α 越大,表明液滴与固体表面的黏附力越大,结构的疏水性也越差; α 越小,表明液滴与固体表面的黏附力越小,结构的疏水性也越好。

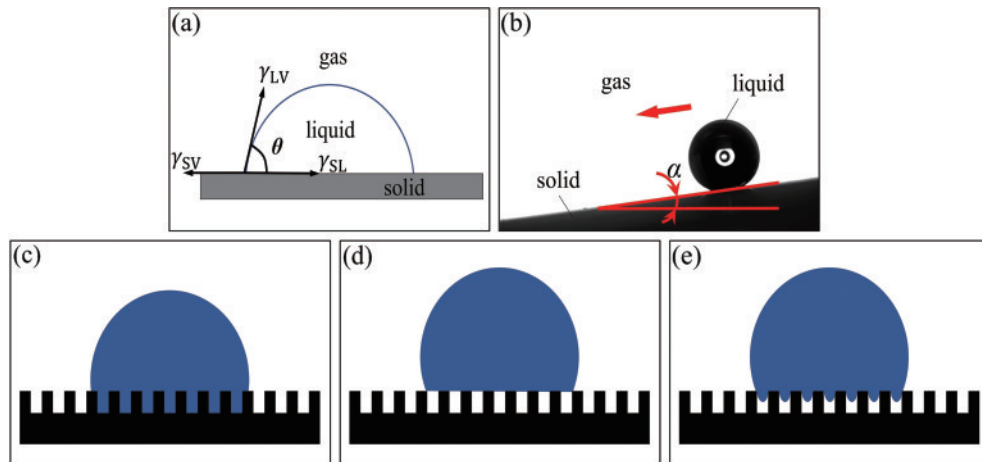


图 1 润湿性模型。(a) CA; (b) SA; (c) Wenzel 模型; (d) Cassie-Baxter 模型; (e) Wenzel-Cassie 模型

Fig. 1 Wettability model. (a) CA; (b) SA; (c) Wenzel model; (d) Cassie-Baxter model; (e) Wenzel-Cassie model

Young's 模型^[20]首次揭示了理想光滑固体表面下接触角与三相界面张力之间的关系,但实际中并不存在理想光滑表面。Wenzel 模型^[21]认为液滴与粗糙固体表面接触时,液滴完全充满固体表面的粗糙结构,通过改变表面粗糙度,能使亲水表面更亲水,疏水表面更疏水,如图 1(c)所示。但当固体表面存在更微小的结构时,Wenzel 模型的应用受到限制。Cassie 等^[22]对 Wenzel 模型进行改进,提出了 Cassie-Baxter 模型,如图 1(d)所示。该结构内存在一定空气,液滴不能进入粗糙结构时,一部分液滴与固体表面接触,而另一部分液滴与粗糙结构之间的空气接触,使液滴呈现出较低的黏滞性。通过改变材料表面的粗糙度或降低固液接触面积均能获得较大的表面接触角,但当微结构间隙过大时,结构内的空气不再能支撑液滴,部分液滴会进入粗糙结构中,形成 Wenzel 模型与 Cassie 模型中液滴状态共存的模型,如图 1(e)所示。综上所述,获得精细可控的微结构对于表面的疏水性能至关重要,而激光结构化方法可通过调节工艺参数,对材料表面微观结构形貌进行设计,实现超疏水表面的制备。

3 激光结构化方法制备超疏水表面

脉冲激光作用于材料表面时,吸收光子产生的所有能量会在纳米级厚度的吸收层迅速聚集,瞬间产生的电子温度远高于材料的烧蚀阈值,在材料表面形成超热、高压、高密度的等离子体状态。随着等离子体的膨胀和爆裂,激光作用部分的物质会从材料表面去除,形成具有各种微结构纹理的粗糙表面^[23]。相比传统的疏水表面制备方式,激光的非线性吸收以及激光加工参数的可设计性使其能按照预定参数在材料表面构建稳定的微结构。

激光结构化参数包括光斑大小、脉冲宽度、能量密度、重复频率、扫描速度、扫描间距以及重复次数等,这些参数对材料表面形貌的影响程度不同^[24]。其中:光斑直径主要与设备本身的技术参数有关,决定了激光处理后表面微结构可以达到的最小尺寸,较小的光斑直径可以使激光能量更集中,加工后的表面形貌更精细;脉冲宽度与材料加工时伴随的热效应强度紧密相关,脉冲宽度越大,热效应越明显,表面熔融材料的飞

溅覆盖现象也越多;能量密度、重复频率对表面粗糙度和刻蚀深度的影响较大,单脉冲能量密度越大,刻蚀深度越深,表面产生的颗粒物越多,表面粗糙度也越大;扫描速度主要影响刻蚀深度,扫描速度越低,激光扫描区域受到的辐射能量越大,微结构刻蚀深度越深;扫描间距主要影响材料表面水接触角的大小,一般来说,扫描间距越小,加工后的表面疏水性也越优异;重复次数

决定了同一区域激光重复刻蚀次数的多少,重复次数越多,刻蚀深度越深。激光结构化表面的疏水性能是这些参数共同作用的结果,只有选择合适的参数才能得到具有优异疏水性能的材料表面。表 1 为不同激光结构化表面的加工参数。其中: λ 为激光波长; P 为激光功率; τ 为脉冲宽度; H 为激光能量密度; f 为重复频率; v 为激光扫描速度; D_{Period} 为扫描间距。

表 1 激光结构化表面的加工参数

Table 1 Processing parameters of laser structured surface

Sample	λ /nm	P /W	τ /ps	H /($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)	f /kHz	v /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D_{Period} / μm	Ref.
Aluminum	355	5×10^{-1}	3×10^4	2.8	100	40	25	[25]
Steel	1064	20	10^5	20	20	20	NA	[26]
Copper	1030	NA	1	6.36	50	50	NA	[27]
Enamel	532	2.5×10^{-1}	8	NA	50	200	20	[28]
Ti6Al4V	355	2.8×10^{-1}	10	0.8	20	10	5.4	[29]
Stainless steel	1030	NA	8	NA	100	100	NA	[30]
Al2024	1064	10	10	1.06	30	250	7	[31]
Stainless steel	1060	NA	10	1.45	1	68	5.2	[32]
Copper	1064	NA	10	1.2	203.6	NA	NA	[33]
Copper	800	NA	3.5×10^{-2}	0.8	1	1	NA	[34]
Ti6Al4V	1064	5	10	3	100	NA	5.4	[35]
Glass	1030	4	8×10^{-1}	NA	200	NA	30	[36]
Ti6Al4V	1064	NA	12	0.6	10	NA	2.6	[37]
Ti6Al4V	1064	NA	10	NA	103	100	10	[38]
Stainless steel	1064	10	5×10^4	NA	20	500	NA	[39]
PTFE	1064	4	NA	NA	200	1500	NA	[40]

3.1 直接激光写入方法

直接激光写入(DLW)^[41]是最常用的激光结构化方法,该方法主要利用高能激光束直接对材料表面进行烧蚀,从而形成各种粗糙结构。Jagdheesh等^[25]使用DLW方法在铝箔上制备了不同尺寸的微米沟道和微米柱,如图2(a)所示。在没有采用任何低表面能物质处理的情况下,将样品置于空气中,一段时间后材料表面展现出了良好的超疏水性,CA超过 160° ,SA约为 5° 。原因是结构化后的表面吸附空气中的化学物质,使其自由能降低,从而实现超亲水到超疏水性能的转变。Song等^[26]以 45° 交叉扫描方式直接作用于碳钢表面,如图2(b)所示。用全氢聚硅氮烷(PHPS)涂层修饰后,表面的CA高至 163.9° ,SA低至 1.7° 。相较处理前,疏水性能有大幅提高,但表面微结构的机械耐久性不足,用240目砂纸对处理后的碳钢表面循环摩擦10次后,可将超疏水表面的CA降至 150° ,SA增至 15° 。Khan等^[27]研究了超快光纤激光作用后三种不同金属(铝、铜和镀锌钢)表面的疏水性,如图2(c)所示。实验结果表明:相比皮秒激光,飞秒激光的作用区域重叠度更小、作用时间更短、获得的微结构也更精细;含碳氢气体的低压环境有助于激光结构化表面由超亲水到超疏水状态的转变,且在该条件下完成该转变仅需6h,而空气环境下该

转变需要21d。此外,该方法也可以在非金属基体上构建微结构。李纪超等^[42]用激光对聚偏氟乙烯(PVDF)进行加工,获得了具有微纳结构的超疏水聚偏氟乙烯表面。实验结果表明,激光处理后,材料表面的碳元素与氟元素质量分数比由1.2提升至11.5。PVDF属于本征疏水物质,并不需要进行后续的低表面能改性处理,10次接触角测量结果均稳定在 150° 附近,呈现出良好的疏水性能。Nguyen等^[28]在搪瓷表面获得了花椰菜状和锥形柱状的微结构,采用氟硅烷修饰后,表面的CA近 180° ,SA小于 10° ,如图2(d)所示。皮秒激光的热效应较小,对微结构的控制也更精确,因此,该样品表面具有与自然界中海芋和龙舌兰类似的微结构。

DLW具有较高的自由度,在加工过程中,激光束烧蚀样品表面,通过调节激光参数,可以在各种材料表面快速实现任意三维(3D)微结构的构筑,但受激光聚焦处光束直径的限制以及可能出现的热熔现象,DLW方法制备的结构较为粗糙,难以形成多级分层结构。

3.2 直接激光干涉图案化方法

直接激光干涉图案化(DLIP)^[43]利用两个或多个相干激光束重叠产生的线状干涉图案实现激光强度的周期性变化,在干涉能量最大值位置选择性烧蚀材料,最终在材料表面形成更精细的周期性3D微纳米分级结

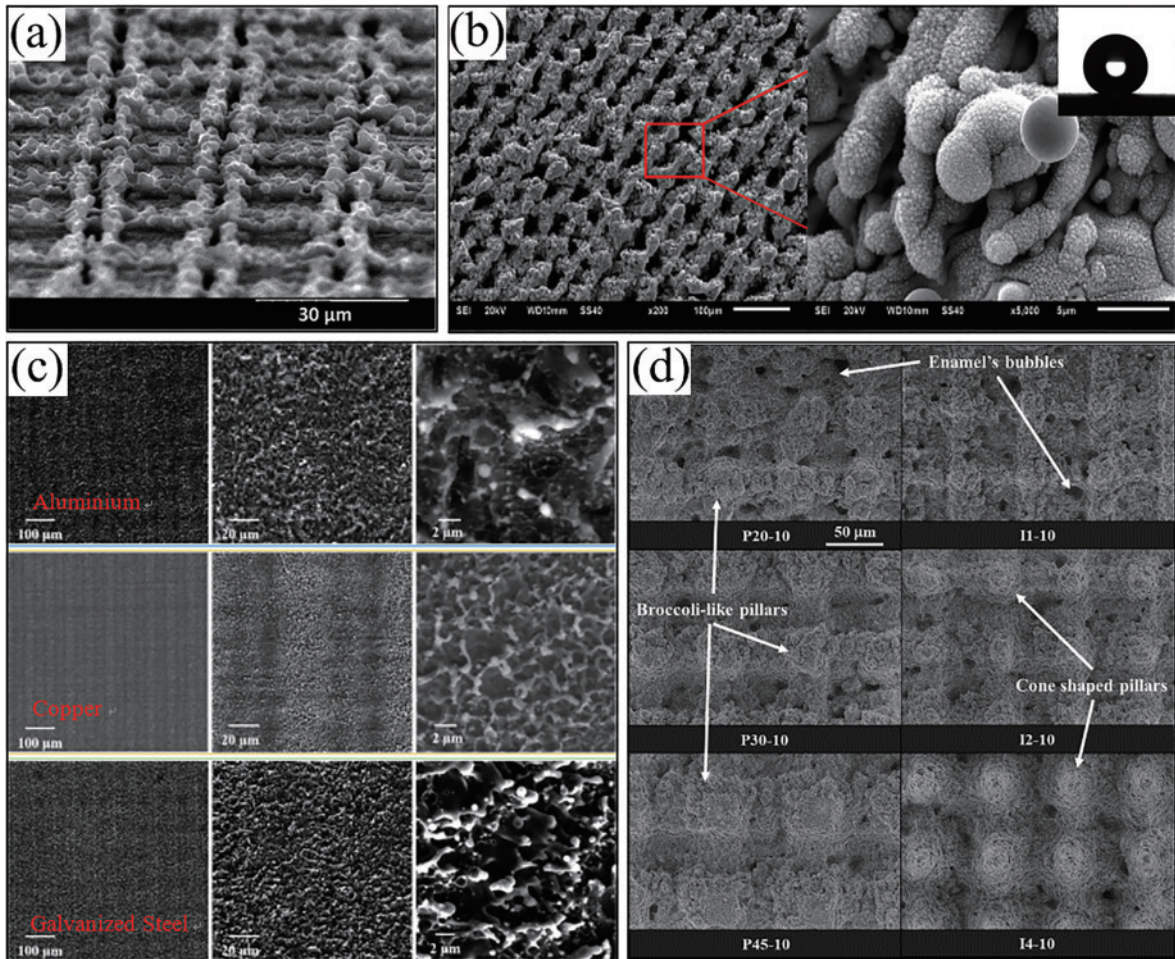


图 2 DLW 方法构造的表面微结构。(a) 铝箔上的微米柱^[25]；(b) 碳钢表面的微纳米沟槽^[26]；(c) 铝、铜、镀锌钢表面的微结构^[27]；(d) 搪瓷表面花椰菜状和锥形柱状结构^[28]

Fig. 2 Surface microstructure constructed by DLW method. (a) Microns-pillar on aluminum foil^[25]; (b) micro-nano grooves on carbon steel surface^[26]; (c) microstructures of aluminum, copper and galvanized steel surfaces^[27]; (d) broccoli-like and cone shaped pillar structures on enamel surface^[28]

构。Huerta-Murillo 等^[29]先采用 DLW 方法在 Ti6Al4V 合金上制备了微米级(宽为 50 μm 、深为 4~10 μm 、高为 4~10 μm)结构,然后基于 DLIP 方法,用皮秒激光在此基础上构建了空间周期分别为 1.1、2.6、5.4 μm 的微米柱状结构,得到的表面呈现出双尺度结构,如图 3(a)所示。在未经任何表面修饰的情况下,一段时间后该表面的 CA 达到 113.8°,将其置于聚乙烯环境中 21 d 后,其接触角超过 160°^[44]。Peter 等^[30]基于 DLIP 方法和垂直交叉结构策略在不锈钢表面构筑了周期性亚微米结构。在不同的能量密度下形成锥和孔的独特结构,自然放置 30 d 后表面的 CA 分别达到了 (154 \pm 3)°和 (148 \pm 5)°,如图 3(b)和图 3(c)所示。对三个尺寸为 50 mm \times 50 mm 的激光结构化样品和未经处理的对照样品在相同条件下进行表面细菌滞留评估,结果表明,DLIP 结构化表面大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的滞留率大幅度下降,呈现出良好的抗菌性。Milles 等^[31]在 Al2024 表面构筑了空间周期为 7 μm 的分级微结构,如图 3(d)和图 3(e)所示。DLIP 处理后,

表面疏水性能逐渐改善,16 d 后达到超疏水状态,CA 为 (159 \pm 2)°,SA 为 11°左右。在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,相比未结构化的表面,结构化表面 8 μL 液滴的冻结时间增加了 3 倍,且显现出对动态液滴的反弹效果。Aguilar-Morales 等^[32]基于 DLIP 方法,通过改变能量密度和脉冲重叠率在不锈钢表面构建了不同尺寸的线状和柱状结构,如图 3(f)和图 3(g)所示。在正常环境下:未经任何表面修饰,30 d 后表面的 CA 由 67.6°逐渐增加到 145°;用氟化合物进行表面修饰后,表面的 CA 达到 (152 \pm 2)°,SA 仅为 (4 \pm 2)°,呈现出优异的超疏水性能^[45]。经激光处理后的金属表面在自然环境中的疏水性能逐渐改善,但也存在差异,这可能与不同金属表面自身的低表面能物质吸附能力和环境中有机及非极性物质的含量有关。此外,自然环境中放置的表面与经低表面能物质修饰处理后的表面在疏水性能上仍存在一定差距。

由于 DLIP 的激光干涉图案较为固定,自由度没有 DLW 高,但能形成更精细的周期性 3D 微纳米分级

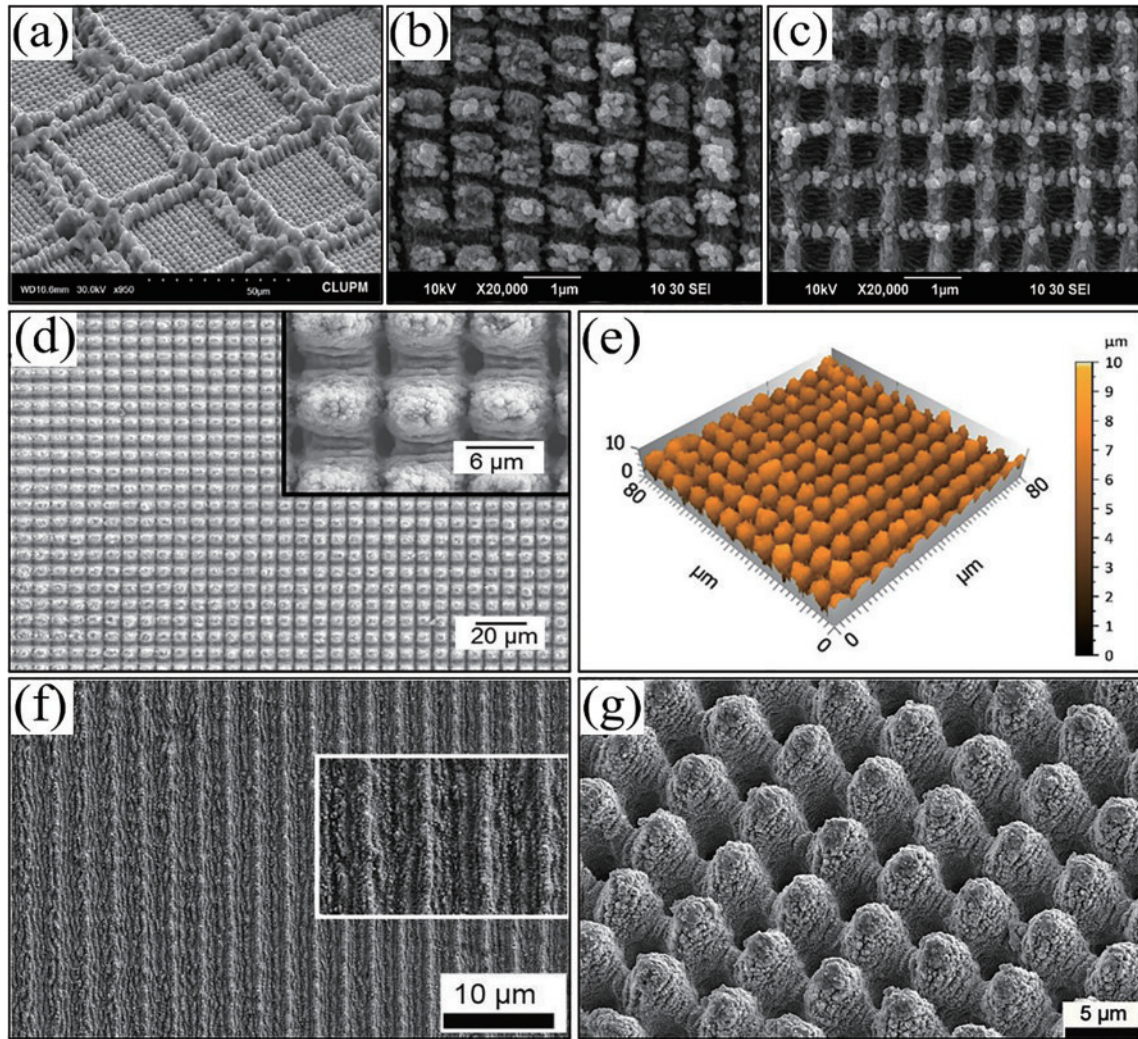


图3 DLIP方法构造的表面微结构。(a)Ti6Al4V表面的微壁细胞结构^[29];(b)~(c)不锈钢表面的锥和孔结构^[30];(d)~(e)铝表面的微纳柱状结构及其激光共聚焦图像^[31];(f)~(g)不锈钢表面的线状和柱状微结构^[32]

Fig. 3 Surface microstructure constructed by DLIP method. (a) Micro-wall cell structure on Ti6Al4V surface^[29]; (b)–(c) cone and hole structures on stainless steel surface^[30]; (d)–(e) micro-nano pillar structures and laser confocal image of aluminium surface^[31]; (f)–(g) line-like and pillar-like micro structures of stainless steel surface^[32]

结构,有效增大了微结构中空气的储存量,进一步降低固-液接触面积,提高接触角,维持Cassie状态。此外,DLIP方法处理后的表面形貌空间周期一般在几微米左右,直径远小于过冷液滴的直径(一般在20 μm左右),也能展现出更强的疏冰能力。

3.3 激光诱导周期性表面结构方法

激光诱导周期性表面结构(LIPSS)^[46]的形成机理至今还在讨论中,主要包括Sipe理论、时域有限差分(FD-TD)电磁方法、不稳定物质自组织模型、等离子体激元(SPP)以及二次谐波产生(SHG)等^[47-52]。激光诱导周期性表面结构在DLW和DLIP处理过程中可能伴随出现。Long等^[33]制备了具有彩虹色的超疏水波纹铜表面,经三乙氧基辛基硅烷改性后呈现出Cassie状态,表面的CA最高达到了 $(153.9 \pm 3.2)^\circ$,SA为 $(11 \pm 3)^\circ$,如图4(a)和图4(b)所示。Allahyari等^[34]在铜表面构造了三级分级结构,该结构由平行的

微米级沟槽、具有亚微米空间周期的波纹以及随机分布的纳米粒子组成。实验结果表明,增加激光脉冲能量密度能改善该结构的疏水性,在能量密度为 8 J/cm^2 下使表面的CA达到 160° 。Vercillo等^[35]基于LIPSS方法在Ti6Al4V表面获得了空间周期为700~800 nm的低空间频率表面LIPSS(LSFL)波纹结构以及空间周期为150 nm的高空间频率表面LIPSS(HSFL)波纹结构,如图4(c)和图4(d)所示。用全氟聚醚化合物修饰后,该表面具有优异的超疏水性,CA为 $(169 \pm 3)^\circ$,SA为 $(9 \pm 4)^\circ$,相较于前两种结构表面展现出了更大的接触角。

LIPSS只有在选择合适的激光有效脉冲数以及激光能量密度接近或者稍高于材料表面的损伤阈值时才会形成。LSFL以及HSFL这两种结构的存在提供了大量的纳米级结构,能进一步改善表面的润湿性能,但LIPSS的形成相比DLIP也需要更长的加工周期。

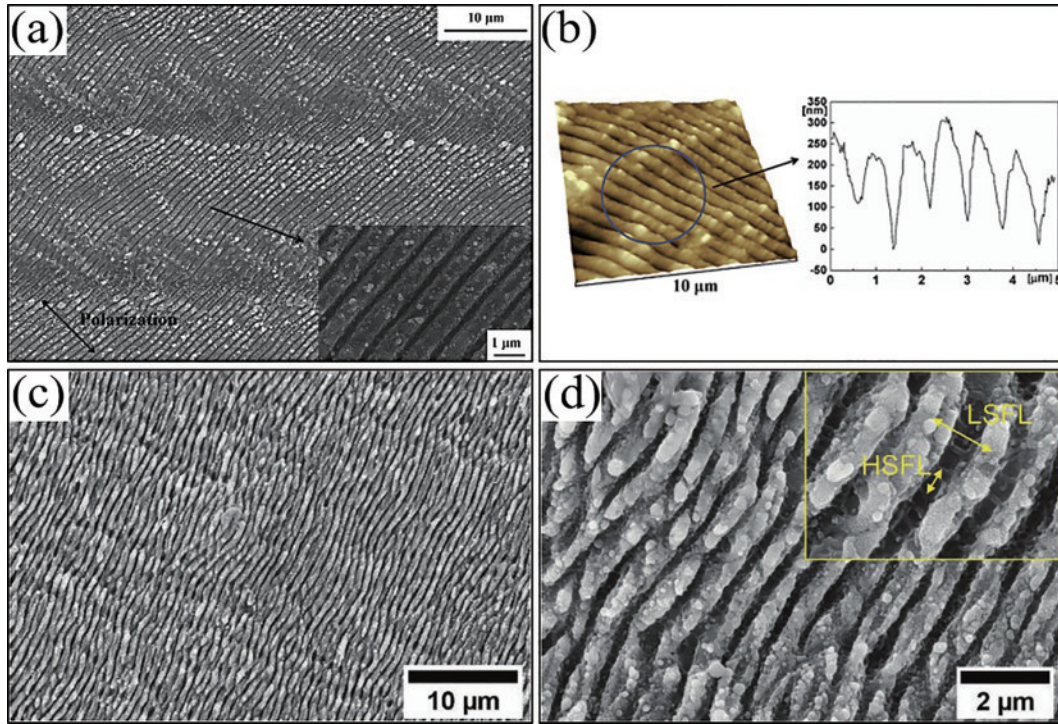


图 4 LIPSS 方法构造的表面微结构。(a)~(b)铜表面的波纹结构及其 3D 原子力显微照片以及横截面轮廓^[33]；(c)~(d)Ti6Al4V 表面的波纹结构以及局部 HSFL 和 LSFL^[35]

Fig. 4 Surface microstructure constructed by LIPSS method. (a)~(b) Ripple structures of copper surface and its 3D atomic force micrograph and cross sectional profile^[33]; (c)~(d) ripple structure of the Ti6Al4V surface and local HSFL and LSFL^[35]

4 激光结构化超疏水表面的应用

近年来,仿生超疏水表面一直是人们的研究热点,主要体现在以下方面。

1) 自清洁

自清洁指液滴在材料表面滚动时,附着在材料表面的污染物会被液滴黏附带走,露出洁净底面的现象。Lin 等^[36]通过 DLW 方法在玻璃表面构建了微坑阵列,

经氟硅烷改性后,表面的 CA 达到 161°,SA 低至 2°,且透明度可以保持在 92% 以上,如图 5(a)和图 5(b)所示。自清洁玻璃表面具有良好的透明性和疏水性能,在汽车挡风玻璃、防污镜、室外玻璃建筑和太阳能电池板等多个领域得到了广泛应用,且金属表面也能实现自清洁。Milles 等^[53]基于 DLW 和 DLIP 方法在金属铝表面制备了具有网状分级结构的超疏水自清洁表面,并将 MnO₂和聚酰胺微粒作为污染物,通过图像处理

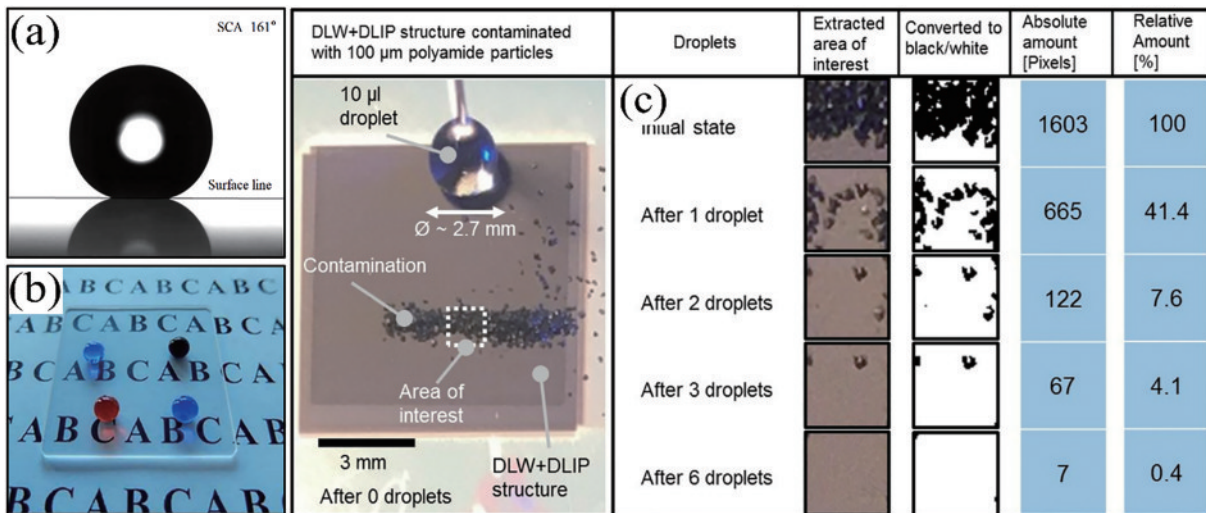


图 5 超疏水表面在自清洁领域中的应用。(a)~(b)水滴在玻璃表面的疏水状态^[36]；(c)表面自清洁效果的对比^[53]

Fig. 5 Application of superhydrophobic surfaces in the field of self-cleaning. (a)~(b) Hydrophobic state of water droplets on glass surface^[36]; (c) comparison of self-cleaning effect^[53]

研究了该表面的自清洁效率,结果表明,结构化表面 3 个水滴的清洁效率能达到 90%,如图 5(c)所示。

2) 飞机防冰

飞机结冰是由于飞机穿越云层时,过冷液滴或过冷降水撞击机体,在机体或机翼表面形成积冰,破坏其气动性能,导致飞机操纵性能下降,飞行安全受到威胁。研究表明,超疏水表面较高的接触角对于延缓翼面结冰具有积极作用^[54-55]。Alamri 等^[37]基于皮秒激光技术,采用 DLIP 方法在非平面钛合金翼型表面构造了微纳分级柱状结构。在冰风洞中模拟大气条件对该翼型进行被动防除冰性能测试。与未处理的参考翼型相比,该翼型表面结冰时间延迟了约 15 s,结冰速率降

低了 34%,积冰厚度达到 5 mm 后自行脱落,如图 6(a)和图 6(b)所示。相比未处理的翼型,结构化处理后的除冰电热功率最高降低了 80%,保持表面无冰所需的加热功率最高降低了 60%。在高速度下,仅空气动力就能使激光结构表面上的冰层脱落,极大减少了飞机上防/除冰系统的能源消耗,提高了燃油利用率,增加了经济效益。潘瑞等^[56]在铜和铝合金上获得了优异的三级微纳超疏水表面。通过化学氧化方法在激光形成的微米锥和微米花结构上进一步引入大量纳米草结构,可极大增强表面捕获空气的能力,使三级微纳超疏水表面具有良好的延迟结冰性能,其延迟异质形核时间可达到 52 min 左右。

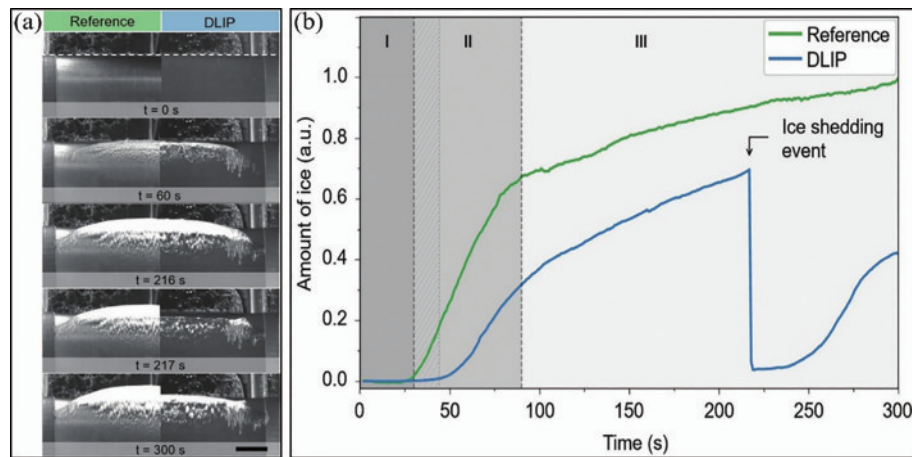


图 6 超疏水表面在飞机防冰领域中的应用。(a)300 s 内参考翼型和 DLIP 处理后翼型表面积冰过程;(b)积冰量与时间的关系^[37]
Fig. 6 Application of superhydrophobic surfaces in the field of aircraft anti-icing. (a) Ice process of reference airfoil and airfoil surface area after DLIP treatment within 300 s; (b) relationship between ice accretion amount and time^[37]

3) 抗菌

细菌严重威胁人的健康,因此减少细菌黏附和滞留对于降低医疗成本,提高人的生活健康水平具有重大意义。钛合金因比强度高、抗疲劳性好以及生物相容性优良被广泛应用于制造人工关节、义齿等医疗器件^[57]。Rajab 等^[38]使用皮秒激光对钛合金表面进行结构化,形成了三种不同的表面形貌(Ti1、Ti2、Ti3),随后用氟烷基硅烷(FAS)进行修饰,由于 Ti2 表面自组织且紧密堆积的 FAS 以及大面积的锥形峰,其水接触角(WCA)高达 169°。对这三种样品在距离表面 10 cm 的位置喷洒接种了大肠杆菌的细菌悬浮液,进行细菌附着和黏附实验。然后将激光结构化表面与参考表面放入无菌培养皿中,加入 25 mL 的细菌悬浮液,静置 1 h 后进行细菌滞留实验。结果表明,激光结构化钛合金表面相比于未经处理的钛合金表面,细菌的黏附和滞留明显减少(尤其是 Ti2 表面),呈现出良好的抗菌性,在生物医疗方面极具应用价值,如图 7 所示。

4) 金属防腐

金属在潮湿与含盐条件以及某些恶劣的生物化学环境中极容易发生腐蚀,特别是对于海洋工程设施而

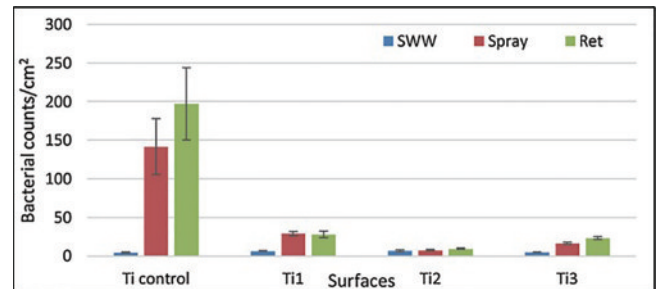


图 7 实验后各样品表面的细菌数量^[38]
Fig. 7 Number of bacteria retained on the surface of each sample after the experiment^[38]

言,如果没有有效的防腐手段,这些设施的使用安全、可靠性以及寿命就得不到保障^[58]。Yang 等^[39]基于 DLW 方法结合氟烷基硅烷表面改性技术在 316L 不锈钢表面制备了 WCA 达 $(158 \pm 2)^\circ$ 、SA 低至 $(2 \pm 1)^\circ$ 的超疏水表面。由于微纳分级结构中截留的空气穴并不稳定,该表面在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中随着浸泡时间的增加,腐蚀液逐步渗透,超疏水表面的 WCA 值不断降低,SA 持续增加,24 h 后失去超疏水性,不能呈现出长期稳定的耐腐蚀性,如图 8(a)所示。

在激光处理后的微纳结构中注入润滑硅油形成光滑表面后,由于毛细管效应和范德华力硅油可以稳定地锁定于分层结构中,成为腐蚀液与金属表面之间理想的隔离体。在相同实验条件下进行耐腐蚀稳定性测试,

结果表明,该表面的 WCA 与 SA 均无明显变化,展现出更稳定的耐腐蚀性能,如图 8(b)所示。结构化疏水光滑表面对于降低海洋腐蚀危害,减少事故经济损失具有重大意义。

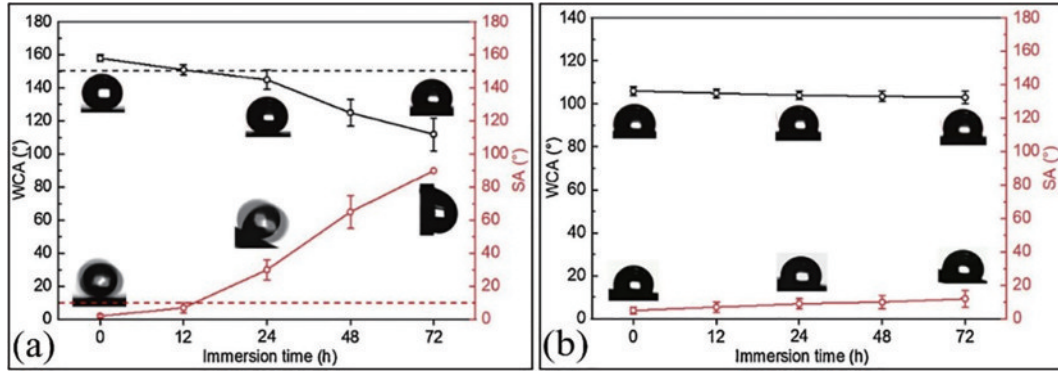


图 8 NaCl 溶液浸泡后表面的 WCA 和 SA。(a)超疏水表面;(b)光滑表面^[39]

Fig. 8 WCA and SA on the surface after soaking in NaCl solution. (a) Superhydrophobic surface; (b) smooth surface^[39]

5) 油水分离

频繁的原油泄漏事件以及工业和日常生活含油废水的排放,在造成巨额经济损失的同时,还导致了生态环境的破坏^[59]。Qin 等^[40]使用皮秒激光直接烧蚀然后打孔,制备了表面具有微纳米级粗糙结构的聚四氟乙烯(PTFE)膜。该膜表现出优异的空气超亲油性(CA

约为 0°)和油下超疏水性(CA 大于 154°)。将 1,2-二氯乙烷作为目标油相与水混合后从粗糙表面侧倒入过滤器,结果表明,仅油相会快速透过 PTFE 膜并落入下面的烧杯中,如图 9(a)和图 9(b)所示。此外,该膜在不同强腐蚀性溶液中 24 h 后,仍然保持 98% 以上的油水分离效率。对于不同油相的油水分离实验,相应的分

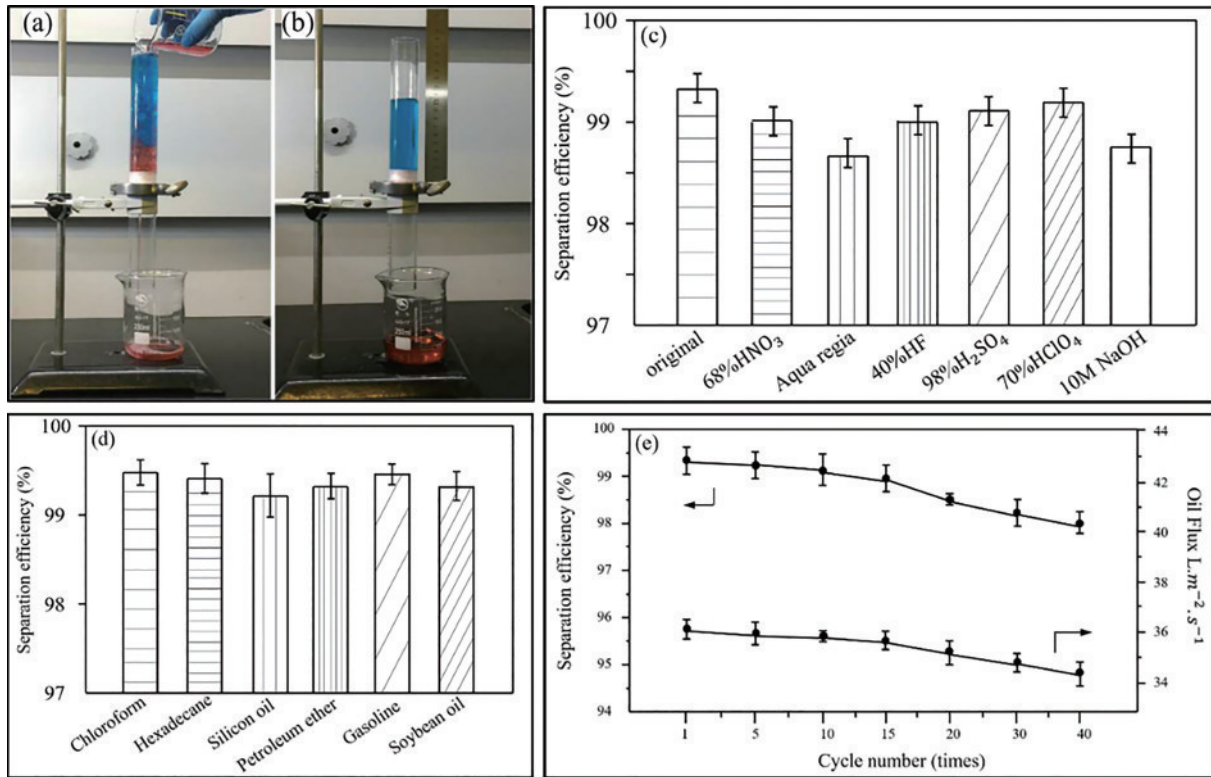


图 9 超疏水表面在油水分离领域中的应用。(a)~(b)油水混合物的分离过程;(c)不同溶液的分离效率;(d)不同油水混合物的分离效率;(e)40 次循环后的分离效率和油通量^[40]

Fig. 9 Application of superhydrophobic surface in the field of oil-water separation. (a)~(b) Separation process of oil-water mixture; (c) separation efficiency after immersing in different solutions; (d) separation efficiency for different oil-water mixtures; (e) separation efficiency and oil flux after 40 cycles^[40]

离效率均超过 99%，且 40 次循环实验后，油水分离效率仍高于 98%，如图 9(c)~图 9(e) 所示。激光结构化后的 PFTE 膜具有广泛的适用性以及可靠的稳定性，在溢油清除、废水处理以及其他复杂油水提取方面具有极大的应用前景。

5 结 论

相比其他制作超疏水表面的方法，激光结构化方法对基体材料几乎没有选择性、制备工艺较为简单、微纳结构形貌稳定可控、无环境污染，是实现超疏水表面制备最具发展潜力的一种方式。DLW、DLIP、LIPSS 三种激光结构化方法在处理速度或结构规模上相互补偿，根据材料以及目标结构形貌的需要，选择恰当的一种或多种方法对于大面积的结构化更具优势。虽然激光结构化方法在超疏水表面的研究中取得了一定成就，但该领域的进一步发展仍然存在许多挑战，如：1) 激光结构化加工效率较传统方法虽然有了一定的提升，但距离工业化应用依然有很大距离，新的加工工艺与表面改性策略是实现大面积超疏水表面高效、产业化的前提；2) 单一超疏水功能材料表面的应用过于局限，多功能以及在力、热、光、电等条件下能够自我修复的智能新型超疏水表面将拥有更广阔的应用前景；3) 长期使用下的稳定性以及耐久性依然限制了超疏水表面的应用，采用更高强度和更高硬度的材料构筑分级表面结构可能会提高表面的耐久性，因此新型材料的探索至关重要；4) 表面粗糙结构形貌因激光加工参数的不同会表现出较大差异，因此需要更加系统、完善的激光结构化理论将两者联系起来，真正实现需求可设计化。

尽管激光结构化超疏水表面的研究依然有许多问题，但热效应小、精度高、非接触和广泛的材料适用性仍使其具有独特的优势。在超疏水表面的研究中，为了满足不同场景的应用需求，超疏水表面将朝着多功能化、高自由度化、智能化的方向发展，随着激光、涂层、纳米技术的发展，仿生超疏水表面的研究也会迸发出更大的活力。

参 考 文 献

- [1] Hao P F, Yao Z H, Zhang X W. Study of dynamic hydrophobicity of micro-structured hydrophobic surfaces and lotus leaves[J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2011, 54(4): 675-682.
- [2] 王鹏伟, 刘明杰, 江雷. 仿生多尺度超浸润界面材料[J]. *物理学报*, 2016, 65(18): 186801.
Wang P W, Liu M J, Jiang L. Bioinspired multiscale interfacial materials with superwettability[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(18): 186801.
- [3] 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.
- [4] 雍佳乐, 杨青, 陈烽, 等. 飞秒激光仿生制备极端浸润性表面[J]. *科学通报*, 2019, 64(12): 1213-1237.
Yong E Y, Yang Q, Chen F, et al. Femtosecond laser-induced superwetting surfaces[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(12): 1213-1237.
- [5] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [6] Chen Y, Zhang Y B, Shi L, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(3): 033701.
- [7] Wang C Z, Tang F, Li Q, et al. Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 514: 236-242.
- [8] Esmailirad A, Rukosuyev M V, Jun M B G, et al. A cost-effective method to create physically and thermally stable and storable super-hydrophobic aluminum alloy surfaces[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 285: 227-234.
- [9] 郝丽芬, 杨娇娇, 许伟, 等. 层层自组合法制备织物表面耐久超疏水涂层与性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(2): 68-73.
Hao L F, Yang J J, Xu W, et al. Fabrication of durable superhydrophobic coating on fabric surface by layer-by-layer self-assembly method and its performance[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2019, 37(2): 68-73.
- [10] Carneiro A, Ferreira F, Houmard M. Easy functionalization process applied to develop superhydrophobic and oleophobic properties on ASTM 1200 aluminum surface[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(13): 1370-1383.
- [11] 汤玉斐, 高淑雅, 赵康, 等. 静电纺丝法制备超疏水/超亲油 SiO₂ 微纳米纤维膜[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(4): 929-936.
Tang Y F, Gao S Y, Zhao K, et al. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic silica micro-nano fibers membranes by electrospinning[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(4): 929-936.
- [12] Jain R, Pitchumani R. Fabrication and characterization of zinc-based superhydrophobic coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 223-231.
- [13] 赵美蓉, 周惠言, 康文倩, 等. 超疏水表面制备方法的比较[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2): 361-379.
Zhao M R, Zhou H Y, Kang W Q, et al. Comparison of methods for fabricating superhydrophobic surface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2): 361-379.
- [14] 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.
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.

- [15] Baldacchini T, Carey J E, Zhou M, et al. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2006, 22(11): 4917-4919.
- [16] Starinskiy S V, Bulgakov A V, Gatapova E Y, et al. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic of silicon wafer by a combination of laser treatment and fluoropolymer deposition[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(25): 255307.
- [17] Xi M, Yong J L, Chen F, et al. A femtosecond laser-induced superhydrophobic surface: beyond superhydrophobicity and repelling various complex liquids [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(12): 6650-6657.
- [18] 王荣荣, 张维彩, 金峰, 等. 双光子聚合制备聚苯胺微结构[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202006.
Wang R R, Zhang W C, Jin F, et al. Fabrication of polyaniline microstructure via two-photon polymerization [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202006.
- [19] 白雪, 陈烽. 飞秒激光制备超疏水表面的研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0114003.
Bai X, Chen F. Recent advances in femtosecond laser-induced superhydrophobic surfaces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0114003.
- [20] Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [21] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [22] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [23] 丁铠文, 王聪, 罗志, 等. 超快激光光束整形原理与方法及其在功能性微结构制造中的应用[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202005.
Ding K W, Wang C, Luo Z, et al. Principle and method of ultrafast laser beam shaping and its application in functional microstructure fabrication[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202005.
- [24] 郑博源, 底月兰, 王海斗, 等. 激光加工制备金属基体超疏水表面的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(23): 23109-23120.
Zheng B Y, Di Y L, Wang H D, et al. Research progress in preparation of super-hydrophobic surface of metal matrix by laser processing[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(23): 23109-23120.
- [25] Jagdheesh R, Diaz M, Ocaña J L. Bio inspired self-cleaning ultrahydrophobic aluminium surface by laser processing[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(77): 72933-72941.
- [26] Song J J, Wang D R, Hu L Y, et al. Superhydrophobic surface fabricated by nanosecond laser and perhydropolysilazane[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 771-779.
- [27] Khan S A, Boltaev G S, Iqbal M, et al. Ultrafast fiber laser-induced fabrication of superhydrophobic and self-cleaning metal surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148560.
- [28] Nguyen H H, Tieu A K, Wan S H, et al. Surface characteristics and wettability of superhydrophobic silanized inorganic glass coating surfaces textured with a picosecond laser[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147808.
- [29] Huerta-Murillo D, Aguilar-Morales A I, Alamri S, et al. Fabrication of multi-scale periodic surface structures on Ti-6Al-4V by direct laser writing and direct laser interference patterning for modified wettability applications[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2017, 98: 134-142.
- [30] Peter A, Lutey A H A, Faas S, et al. Direct laser interference patterning of stainless steel by ultrashort pulses for antibacterial surfaces[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 123: 105954.
- [31] Milles S, Soldera M, Voisiat B, et al. Fabrication of superhydrophobic and ice-repellent surfaces on pure aluminium using single and multiscaled periodic textures [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 13944.
- [32] Aguilar-Morales A I, Alamri S, Lasagni A F. Micro-fabrication of high aspect ratio periodic structures on stainless steel by picosecond direct laser interference patterning[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 252: 313-321.
- [33] 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.
- [34] Allahyari E, Nivas J J, Oscurato S L, et al. Laser surface texturing of copper and variation of the wetting response with the laser pulse fluence[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 817-824.
- [35] Vercillo V, Tonicchia S, Romano J M, et al. Design rules for laser-treated icephobic metallic surfaces for aeronautic applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(16): 1910268.
- [36] Lin Y, Han J P, Cai M Y, et al. Durable and robust transparent superhydrophobic glass surfaces fabricated by a femtosecond laser with exceptional water repellency and thermostability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 9049-9056.
- [37] Alamri S, Vercillo V, Aguilar-Morales A I, et al. Self-limited ice formation and efficient de-icing on superhydrophobic micro-structured airfoils through direct laser interference patterning[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(22): 2001231.
- [38] Rajab F H, Liauw C M, Benson P S, et al. Production of hybrid macro/micro/nano surface structures on Ti6Al4V surfaces by picosecond laser surface texturing and their antifouling characteristics[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 160: 688-696.
- [39] Yang Z, Liu X P, Tian Y L. A contrastive investigation on anticorrosive performance of laser-induced superhydrophobic and oil-infused slippery coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105313.
- [40] Qin Z L, Xiang H Q, Liu J G, et al. High-performance

- oil-water separation polytetrafluoroethylene membranes prepared by picosecond laser direct ablation and drilling [J]. *Materials & Design*, 2019, 184: 108200.
- [41] Zhang Y Y, Jiao Y L, Li C Z, et al. Bioinspired micro/nanostructured surfaces prepared by femtosecond laser direct writing for multi-functional applications[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(3): 032002.
- [42] 李纪超, 陈招弟, 韩冬冬, 等. 超疏水聚偏氟乙烯的激光加工[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202002.
Li J C, Chen Z D, Han D D, et al. Laser processing of polyvinylidene fluoride with superhydrophobicity[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202002.
- [43] Estevam-Alves R, Günther D, Dani S, et al. UV direct laser interference patterning of polyurethane substrates as tool for tuning its surface wettability[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 222-228.
- [44] Huerta-Murillo D, Garcia-Girón A, Romano J M, et al. Wettability modification of laser-fabricated hierarchical surface structures in Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 838-846.
- [45] Aguilar-Morales A I, Alamri S, Voisiat B, et al. The role of the surface nano-roughness on the wettability performance of microstructured metallic surface using direct laser interference patterning[J]. *Materials*, 2019, 12(17): 2737.
- [46] Gräf S. Formation of laser-induced periodic surface structures on different materials: fundamentals, properties and applications[J]. *Advanced Optical Technologies*, 2020, 9(1/2): 11-39.
- [47] Sipe J E, Young J F, Preston J S, et al. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory[J]. *Physical Review B*, 1983, 27(2): 1141-1154.
- [48] Skolski J Z P, Römer G R B E, Vincenc Obona J, et al. Modeling laser-induced periodic surface structures: finite-difference time-domain feedback simulations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(10): 103102.
- [49] Reif J, Varlamova O, Varlamov S, et al. The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation[J]. *Applied Physics A*, 2011, 104(3): 969-973.
- [50] Miyaji G, Miyazaki K. Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2008, 16(20): 16265-16271.
- [51] Dufft D, Rosenfeld A, Das S K, et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: a comparative study on ZnO[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(3): 034908.
- [52] Bonse J, Rosenfeld A, Krüger J. Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(12): 5420-5423.
- [53] Milles S, Soldera M, Kuntze T, et al. Characterization of self-cleaning properties on superhydrophobic aluminum surfaces fabricated by direct laser writing and direct laser interference patterning[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525: 146518.
- [54] 周莉, 徐浩军, 龚胜科, 等. 飞机结冰特性及防除冰技术研究[J]. *中国安全科学学报*, 2010, 20(6): 105-110.
Zhou L, Xu H J, Gong S K, et al. Research of aircraft icing characteristics and anti-icing and de-icing technology [J]. *China Safety Science Journal (CSSJ)*, 2010, 20(6): 105-110.
- [55] Piscitelli F, Chiariello A, Dabkowski D, et al. Superhydrophobic coatings as anti-icing systems for small aircraft[J]. *Aerospace*, 2020, 7(1): 2.
- [56] 潘瑞, 张红军, 钟敏霖. 三级微纳超疏水表面的超快激光复合制备及防除冰性能研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202009.
Pan R, Zhang H J, Zhong M L. Ultrafast laser hybrid fabrication and ice-resistance performance of a triple-scale micro/nano superhydrophobic surface[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202009.
- [57] 虞宙, 张文杰, 胡俊. 皮秒激光对医用钛合金植入物表面微加工及生物相容性的研究[J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102014.
Yu Z, Zhang W J, Hu J. Micromachining of titanium alloy implant by picosecond laser surface texturing and alloy biocompatibility[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102014.
- [58] 闫德峰, 刘子艾, 潘维浩, 等. 多功能超疏水表面的制造和应用研究现状[J]. *表面技术*, 2021, 50(5): 1-19.
Yan D F, Liu Z A, Pan W H, et al. Research status on the fabrication and application of multifunctional superhydrophobic surfaces[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(5): 1-19.
- [59] Seddighi M, Hejazi S M. Water-oil separation performance of technical textiles used for marine pollution disasters[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 96(1/2): 286-293.