

## 飞秒激光制备超疏水表面的研究进展

白雪, 陈烽\*

西安交通大学电子科学与工程学院, 陕西 西安 710049

**摘要** 超疏水表面由于具有广阔的应用前景而引起了研究者的关注。与传统的微纳加工方法相比,飞秒激光技术具有加工材料广、加工精度高和可控性强等优势,目前已成为制备超疏水表面的一种有效途径。本文介绍了飞秒激光微纳加工的特点以及润湿性的理论基础,总结了近些年来采用飞秒激光技术在不同材料表面构筑超疏水表面的研究进展,并对其应用进行了介绍,最后探讨了目前该领域存在的问题及未来的发展方向。

**关键词** 激光光学; 飞秒激光; 超疏水表面; 润湿性; 微纳结构; 仿生表面

中图分类号 T-19

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0114003

## Recent Advances in Femtosecond Laser-Induced Superhydrophobic Surfaces

Bai Xue, Chen Feng\*

*School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China*

**Abstract** Superhydrophobic surfaces have aroused tremendous attention due to their broad promising applications. Compared with the traditional micro/nanofabrication, femtosecond laser microfabrication has become an effective tool for fabricating superhydrophobic surfaces owing to the advantages of ablating a wide variety of materials, high processing precision, strong controllability, etc. In this review, we introduced the features of femtosecond laser microfabrication and the theoretical basis of wettability. Then, the research progress of different femtosecond laser-induced superhydrophobic surfaces and the related applications were summarized. Finally, the existing problems and future prospects in this field were discussed.

**Key words** laser optics; femtosecond laser; superhydrophobic surfaces; wettability; micro/nano-structures; biomimetic surfaces

**OCIS codes** 140.3390; 160.1435

## 1 引言

自然界中存在着各种各样的超疏水现象,如:荷叶出淤泥而不染,水黾在水上自由行走,水滴能够高度黏附到玫瑰花瓣表面等<sup>[1-4]</sup>。受自然界中各生物启发,制备具有超疏水功能的仿生表面引起了研究者的广泛关注。仿生表面在自清洁、油水分离、防污、防结冰、防腐等领域具有广阔的应用前景<sup>[5-9]</sup>。研究表明,材料表面的超疏水性是由其表面的低表面能物质和微纳粗糙结构共同决定的<sup>[10-14]</sup>。因此,超疏水表面也主要基于这两个方面进行设计。目前

超疏水表面的制备方法主要有喷涂法、溶胶凝胶法、自组装法、静电纺丝法、电化学刻蚀法、模板复制法、水热法等<sup>[15-17]</sup>。但上述方法在制备过程中均存在一些问题,如对基材具有选择性,制备步骤繁琐,需要使用化学溶剂等<sup>[6]</sup>。因此,开发一种简单通用的制备超疏水表面的方法对于实际应用具有重要意义。

近年来,由于飞秒激光技术的发展,飞秒激光微纳加工已被广泛应用于材料表面微纳粗糙结构的构筑<sup>[18-26]</sup>。在整个激光加工过程中,飞秒激光的热效应小,加工精度高,能够通过无接触的加工方式直接在材料表面形成各种预先设计好的微纳结构图案<sup>[18]</sup>。

收稿日期: 2020-08-12; 修回日期: 2020-09-12; 录用日期: 2020-09-18

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

\* E-mail: chengfeng@mail.xjtu.edu.cn

同时,由于飞秒激光具有超短的脉冲宽度和超高的峰值功率,因此可以对现有的大多数固体材料(如半导体、金属、陶瓷、硅片、玻璃、聚合物、生物组织等)进行加工<sup>[20]</sup>。基于上述特点,飞秒激光可在材料表面构筑微纳粗糙结构实现超疏水表面的制备。

## 2 飞秒激光的加工特点

飞秒激光是先进微纳加工领域强有力的工具之一。飞秒激光在精密微纳结构加工领域具有许多独特的优势,如:加工精度高,在材料烧蚀点处的热影响范围小,加工材料的范围广等<sup>[20, 27-28]</sup>。

这里以硅片为例,对飞秒激光在其表面诱导微纳粗糙结构的过程进行说明<sup>[28-30]</sup>。当飞秒激光对硅片进行加工时,硅片的非线性吸收会导致多光子或雪崩电离的发生,使得部分激光能量被电子吸收。被电子吸收的能量会传送到晶体晶格,并进一步扩散到硅片内部。在此过程中,产生的高温高压等离子体会发生膨胀,并且从激光烧蚀点处喷射出来,使得硅片表面的离子化物质被去除。激光烧蚀区域由于烧蚀材料的溅射而发生了永久性破坏,使得硅片表面形成了各种各样的微结构。同时,大量溅射的熔融颗粒在材料表面固化或重结晶,导致微结构化表面覆盖了大量的纳米颗粒,硅片表面最终形成了微纳粗糙结构。

图 1 是典型的飞秒激光微纳加工系统示意图<sup>[31]</sup>。在加工过程中,待加工样品通常被提前固定在一个可移动的三维平台上。采用平凸透镜、柱面透镜、物镜等普通光学透镜将激光束聚焦到样品表面进行加工。激光能量的大小通过可调衰减片进行调节;电控机械快门用于控制激光的开关状态;CCD 相机用于实时监控整个微加工过程;三维平台的移动通过计算机程序精确控制。通过设置激光作用点

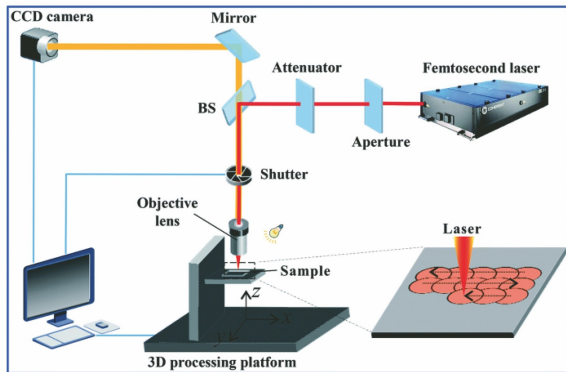


图 1 飞秒激光加工系统示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of femtosecond laser processing system<sup>[31]</sup>

的位置、加工速度、加工轨迹等就能够直接在材料表面形成各种各样预设计好的二维或三维图案。加工过程中最常用的扫描方式为线线激光扫描,该方式可以在材料表面构筑微沟槽结构、微柱阵列结构和均匀的微纳粗糙结构。

## 3 润湿性的理论模型

润湿性是固体材料表面的一个重要特性。材料表面的润湿性是由其表面化学组成和形貌结构共同决定的,通常采用接触角和滚动角进行表征。接触角用于表征固体材料表面的静态润湿性,是指当液滴与固体表面接触时,固、液、气三相交界点处的固-液接触线与液-气界面切线之间的夹角 $\theta$ ,如图 2(a)所示。对于水滴而言,当 $\theta$ 小于 $90^\circ$ 时,认为该固体材料表面为亲水状态( $\theta$ 越小,表示该固体材料越亲水,当 $\theta$ 小于 $10^\circ$ 时,表面为超亲水状态);当 $\theta$ 大于 $90^\circ$ 时,表面为疏水状态( $\theta$ 越大,表面越疏水,当 $\theta$ 大于 $150^\circ$ 时,表面达到超疏水状态)。滚动角用来表示固体材料表面的动态润湿性。缓慢倾斜样品,使其表面的水滴刚好开始滚落时,样品与水平面之间的夹角即为滚动角。滚动角越大,表示水滴与样品表面的黏附力越大;滚动角越小,表示黏附力越小,即超疏水性越好。

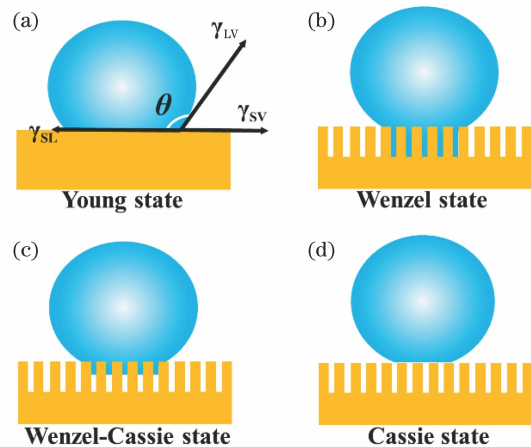


图 2 水滴在固体表面的接触模型<sup>[32-34]</sup>

Fig. 2 Contact model of a water droplet on the solid surface<sup>[32-34]</sup>

水滴在光滑样品表面的润湿性情况,可以由杨氏方程进行描述,如图 2(a)所示。杨氏方程<sup>[32]</sup>认为样品表面的接触角是由固-液界面自由能( $\gamma_{SL}$ )、固-气界面自由能( $\gamma_{SV}$ )和液-气界面自由能( $\gamma_{LV}$ )共同决定的。它们之间的关系为

$$\cos \theta = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) / \gamma_{LV} \quad (1)$$

但上述关系只适用于完全光滑、均匀、没有任何瑕

疵的理想固体材料表面。而在实际生活中,这种表面是不存在的。表面粗糙结构对润湿性具有重要影响,因此,Wenzel 和 Cassie 对粗糙结构的表面润湿性进行了研究。Wenzel 模型<sup>[33]</sup>认为,对于一个粗糙结构表面,其实际表面积大于表观表面积,如图 2(b)所示。将实际表面积与表观面积的比值定义为粗糙因子  $r$ ,那么该粗糙固体表面的润湿性方程可表示为

$$\cos \theta^* = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})/\gamma_{LV} = \gamma \cos \theta, \quad (2)$$

式中: $\theta$  和  $\theta^*$  分别为光滑固体材料表面和粗糙固体材料表面的接触角。在这种情况下,水滴将会完全填充于固体材料表面的微纳粗糙结构中。因此,对于本征亲水性的表面来说,其表面粗糙度越大,就越亲水;而对于本征疏水性的表面而言,其表面粗糙度越大,就越疏水。

然而,当粗糙结构表面存在其他更小的毛刺结构时,由于水滴与微纳结构之间存在空气层,水滴会被毛刺结构托起,因此不能完全填充于粗糙结构内部。将水滴与表面接触的面积与整个粗糙表面面积之比定义为  $f$ ,则材料表面的这种润湿性现象可以通过图 2(d)所示的 Cassie 模型<sup>[34]</sup>来描述,即

$$\cos \theta^* = f \cos \theta + f - 1. \quad (3)$$

由以上可知:Wenzel 模型中的水滴能够完全填充于微纳粗糙结构中,接触面积较大,因此表现出了超高

的黏滞性;在 Cassie 模型中,由于空气层的存在,水滴只能接触到粗糙结构表面的纳米毛刺结构,接触面积较小,因此具有超低的黏滞性;而 Wenzel-Cassie 模型则是存在于这两种极端润湿状态之间的一种过渡态模型,如图 2(c)所示。因此,可以通过对表面微纳结构进行设计,实现不同黏滞性的润湿性表面的制备。

#### 4 飞秒激光在不同材料表面实现超疏水性

研究表明,荷叶表面的超疏水性是由其表面微纳级别的乳突结构和低表面能的蜡状物质共同决定的<sup>[1]</sup>。受荷叶表面超疏水性的启发,人工超疏水表面的制备主要从表面微纳粗糙结构的设计以及低表面能物质的修饰两方面着手。由于飞秒激光能够通过一步剥离的方式在大多数固体材料表面直接形成微纳粗糙结构,因此,对于本征疏水性的固体材料,其经飞秒激光剥离后即可实现表面的超疏水性能,而对于本征亲水性的固体材料,其经飞秒激光处理后,需要再次经过低表面能处理才能实现材料表面的超疏水性能<sup>[3]</sup>。

飞秒激光微纳加工技术对于各种基材表面超疏水性的实现具有重要意义。表 1 总结了近年来利用飞秒激光在各基材表面制备超疏水微纳结构的重要参数,包括激光功率、扫描速度等。

表 1 飞秒激光技术在不同材料表面实现超疏水微纳结构的重要参数

Table 1 Crucial parameters for preparing superhydrophobic micro/nano-structures on different materials surfaces by femtosecond laser technology

Sample		Parameter of laser system			Processing parameter	Ref.
Material	Morphology	Pulse width /fs	Central wavelength /nm	Repetition rate /kHz		
Silicon	Well-defined conical-shaped spikes	100	800	1	Laser energy density: $5-9 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	[35]
Platinum	Parallel microgroove array covered by nanostructures	65	800	1	Laser energy density: $9.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$	[38]
Stainless steel	Micro- and submicron double-scale structure	130	800	1	Laser energy density: $0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , scanning speed: $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	[39]
Zinc	Micro-mountain-like papillae	50	800	1	Laser power: $15 \text{ mW}$ , scanning speed: $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	[41]
PDMS	Microwell array structures	50	800	1	Laser power: $30 \text{ mW}$ , scanning speed: $13 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	[42]
PTFE	Microstructures with pores and protrusions	50	800	1	Laser power: $20 \text{ mW}$ , scanning speed: $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	[47]
Shape memory polymer	Micropillar array	50	800	1	Laser power: $30 \text{ mW}$ , scanning speed: $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	[54]
Glass	Periodic microgratings	183	786	1	Laser energy: $21 \mu\text{J}$ , scanning speed: $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	[57]

### 4.1 硅 片

Baldacchini 等<sup>[35]</sup>首次在 SF<sub>6</sub> 反应性气体环境中采用飞秒激光技术于硅片表面进行了微纳结构的构筑。他们通过改变激光能量密度的大小,实现了对表面微结构形貌的调控。他们在研究中发现:当激光能量密度在 2.2~9 kJ/m<sup>2</sup> 之间时,激光在硅片表面诱导产生的形貌变化较大;当激光能量密度小于 2 kJ/m<sup>2</sup> 时,激光不能在硅片表面形成微结构;当激光能量密度在 2~3.5 kJ/m<sup>2</sup> 之间时,只能在硅片表面形成较浅的波浪山脊形貌;当激光能量密度增大到 4 kJ/m<sup>2</sup> 时,硅片表面形成了单独的乳突状微结构。之后,随着激光能量密度增大,硅片表面逐渐形成了分布均匀的圆锥状尖刺结构。原始的未经飞秒激光加工的硅片表面的接触角为 115°。将上述在各激光功率密度下加工的硅片在氟硅烷中进行疏水化处理,结果发现:当激光功率密度在 2.6~4 kJ/m<sup>2</sup> 之间时,水滴在表面的接触角均达到了 160°左右,但接触角滞后较大,硅片表面呈现出高黏滞的超疏水状态;当激光功率密度进一步增大到 5 kJ/m<sup>2</sup> 及以上时,表面接触角滞后降低到 3°左右,硅片表面呈现出低黏滞的超疏水性。可见,通过改变激光功率密度的大小,可以调控硅片表面超疏水性能的黏滞性。

Zorba 等<sup>[36]</sup>在 SF<sub>6</sub> 环境中利用飞秒激光在硅片表面构筑了类似于荷叶表面的微米级乳突结构,其表面还分布着大量的纳米结构,如图 3(a)~(d)所示。对上述结构化的硅片进行疏水化处理,其表面展现出了优异的超疏水性能,接触角达到 154°±1°,接触角滞后为 5°±2°,与自然界中荷叶表面的超疏水性能相似(荷叶表面接触角为 153°±1°,接触角滞后为 4°±2°)。他们对水滴在上述硅片表面和荷叶表面的弹跳性能进行对比研究,结果发现,上述制备的硅片表面具有与荷叶表面相似的拒水性能。Zorba 等在研究工作中进行的飞秒激光加工过程均是在 SF<sub>6</sub> 反应性气体环境中进行的,这使得设备装置比较复杂且成本较高,在很大程度上限制了这一技术在实际生产中的广泛应用。在此基础上,Yong 等<sup>[30]</sup>提出了在空气环境中采用飞秒激光于硅片表面诱导微纳粗糙结构的方法。他们采用该方法对硅片进行处理后,硅片表面形成了均匀的锥形微乳突结构,同时这些结构表面还布满了大量的纳米结构,如图 3(e)、(f)所示。对这些结构表面进行疏水化处理,表面呈现出低黏滞的超疏水性,如图 3(g)、(h)所示。如果采用飞秒激光选择性地对硅片表面进行扫描,就可以调控表面超疏水性能的黏滞性<sup>[28]</sup>。

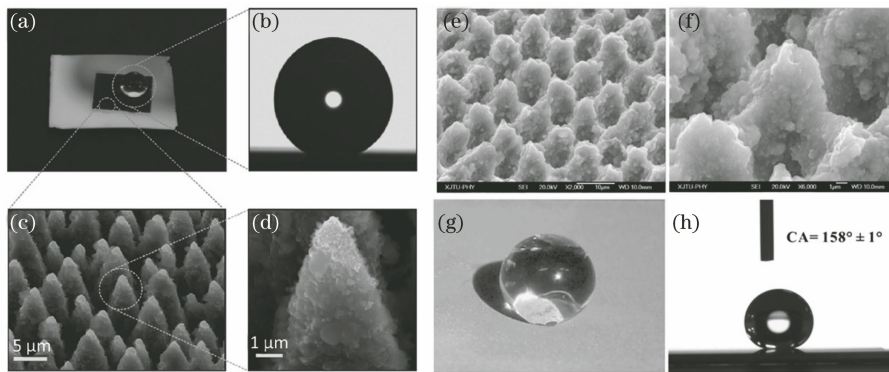


图 3 飞秒激光在不同环境中加工硅片的表面形貌及润湿性。(a)~(d) SF<sub>6</sub> 反应性气体环境<sup>[36]</sup>; (e)~(h) 空气环境<sup>[30]</sup>

Fig. 3 Morphology and wettability of the silicon surface processed by femtosecond laser at different environments.

(a)~(d) SF<sub>6</sub> environment<sup>[36]</sup>; (e)~(h) atmospheric environment<sup>[30]</sup>

### 4.2 金 属

Kietzig 等<sup>[37]</sup>采用飞秒激光在各种不同类型的合金表面构筑了微纳粗糙结构,水滴在合金表面能够完全铺展,呈超亲水状态;但将上述表面在空气中放置一定时间后,由于表面对空气中碳元素的吸收,表面最终达到了超疏水状态。

Vorobyev 等<sup>[38]</sup>利用飞秒激光技术在铂、钛、黄铜等金属表面进行了微纳结构的构筑,在室温放置

一段时间后,金属表面均达到了超疏水状态,且展现出了优异的自清洁性,如图 4(a)~(f)所示。同时,由于激光加工后样品表面呈现黑色,因此与未加工的样品相比,所制备的表面表现出了显著增强的宽带吸收特性。

Wu 等<sup>[39]</sup>利用飞秒激光在不锈钢表面进行了微结构的构筑,结果如图 4(g)所示。当激光能量密度为 0.08 J/cm<sup>2</sup> 时,不锈钢表面只能形成周期性的波

纹结构;对表面进行疏水化处理后,表面接触角为  $150.3^{\circ} \pm 1.3^{\circ}$ ,但水滴高度黏附到样品表面,表面呈现为高黏滞的超疏水状态。当进一步增大激光能量密度到  $0.8 \text{ J/cm}^2$  及以上时,表面逐渐形成了单独的微乳突结构,同时乳突结构表面布满了大量的纳米结构;表面经疏水化处理后,接触角达到了  $160^{\circ}$ ,滚动角均在  $10^{\circ}$  以下,展现出了较好的低黏滞超疏水特性。

Long 等<sup>[40]</sup>通过改变飞秒激光的加工速度,在铜表面构筑了各种形貌的微纳结构。他们发现:激光扫描速度越小,表面结构越粗糙;对表面进行疏水化处理后,可以实现不同黏滞性的超疏水表面的制备。在此基础上,他们通过改变激光加工参数,在铜表面构筑了多种不同形貌的微纳结构(有序的微结构、有序的微纳结构和无序的微纳结构);经疏水化处理后,这些表面均呈现出了低黏滞的超疏水特性。Long 等在研究中采用液滴冷凝和蒸发对不同结构表面超疏水性能的稳定进行了测试。结果表明:

具有单独微结构的铜片表面的超疏水性能的稳定形较差,在低温和有压力的情况下,表面的润湿性将会从原始的 Cassie 状态转变为 Wenzel 状态。纳米结构的分布对于实现稳定 Cassie 状态的超疏水表面具有重要作用;同时,微米结构排布得越紧密,其表面的纳米结构越多,最终得到的超疏水表面的 Cassie 状态就越稳定。

Yong 等<sup>[41]</sup>采用飞秒激光对锌表面进行加工,在其表面构筑了微纳结构;同时,由于锌材料的氧化使表面形成了 ZnO 层,表面最终呈现出低黏滞的超疏水特性,如图 4(h) 所示。将上述表面进行紫外辐照处理后,ZnO 的光催化效应使得其吸附空气中的水分子,在表面形成羟基基团,最终使得表面转变为亲水状态,接触角为  $14^{\circ}$  左右。但将上述表面在黑暗环境中放置一段时间后,由于新形成的羟基基团极易被空气中的氧取代,表面最终又恢复到初始的超疏水状态。

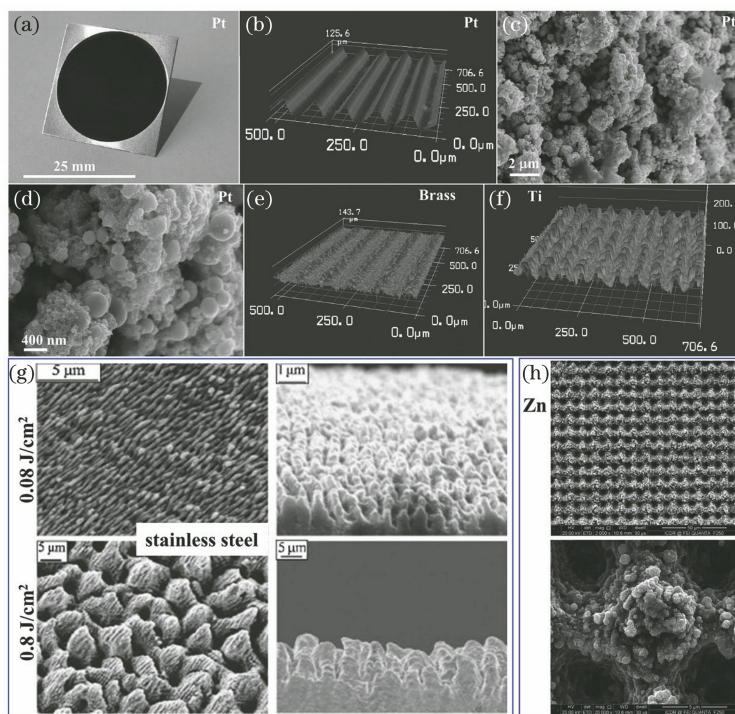


图 4 飞秒激光在不同金属表面构筑的微结构。(a)~(d)铂<sup>[38]</sup>; (e)黄铜<sup>[38]</sup>; (f)钛<sup>[38]</sup>; (g)不锈钢<sup>[39]</sup>; (h)锌<sup>[41]</sup>  
 Fig. 4 Micro/nano-structures formed on various metals surface by femtosecond laser. (a)~(d) Platinum<sup>[38]</sup>; (e) brass<sup>[38]</sup>; (f) titanium<sup>[38]</sup>; (g) stainless steel<sup>[39]</sup>; (h) zinc<sup>[41]</sup>

### 4.3 聚合物

Yong 等<sup>[42]</sup>采用飞秒激光在聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面构筑了微井阵列结构,如图 5(a)~(j) 所示。PDMS 本征的疏水特性使得人们可以通过对表面微井阵列尺寸、间隔等参数的设计实现表面超疏水性能从极高黏滞到极低黏滞之间的可控转变,

如图 5(k)~(m) 所示。在此基础上,Yong 等通过在 PDMS 表面设计各种三维图案结构<sup>[43]</sup>、田字形结构<sup>[44]</sup>、三角形阵列结构<sup>[45]</sup>、周期性线形结构<sup>[46]</sup>等实现了表面超疏水性的黏附性转换、定向黏附力和各向异性润湿性等。

聚四氟乙烯(PTFE)具有成本低廉以及较好

的耐化学腐蚀、耐机械摩擦、耐高温特性,目前已被广泛应用于工业生产中<sup>[47]</sup>。由于其本征的疏水特性,只需在其表面构筑微纳结构即可实现表面超疏水性能。Yong 等<sup>[48]</sup>基于飞秒激光在 PTFE 基材表面构筑了微纳粗糙结构,表面表现出较强的超疏水和超亲油特性,如图 5(n)~(q)所示。利用这一特性,Yong 等采用飞秒激光在其表面构筑了微米级穿孔结构,表面最终表现出较好的油水分离效果。此外,通过调控飞秒激光加工参数,可以在 PTFE 表面构筑不同形貌的微结构,最终实现表面超疏水性的可调黏附性<sup>[49]</sup>,以及疏各种复杂液体的特性<sup>[50]</sup>。

形状记忆聚合物(SMP)是一类能够在外界刺激作用下在原始形状和临时形状之间相互转换的一

类聚合物材料<sup>[51-53]</sup>。该类材料本身的形状记忆特性使得其在构筑可调润湿性表面方面展现出较大优势。Bai 等<sup>[54]</sup>采用飞秒激光在 SMP 表面构筑了微柱阵列结构,经疏水化处理后,表面展现出了低黏滞的超疏水特性,如图 5(r)所示。在外力作用下碾压表面微柱阵列使其变形,水滴与表面的接触面积就会显著增加,从而使得表面的超疏水性能降低,如图 5(s)所示。对其进行加热处理后,表面的最初形貌和润湿性即可恢复到原始状态,如图 5(t)所示。利用飞秒激光可控性强的优势,还可以在 SMP 表面构筑微沟槽阵列结构<sup>[55]</sup>,从而实现表面超疏水性能的可调黏附性、各向异性等。同时,基于飞秒激光技术,可以在各种类型的 SMP 表面构筑微柱阵列结构,并实现润湿性的可逆转变。

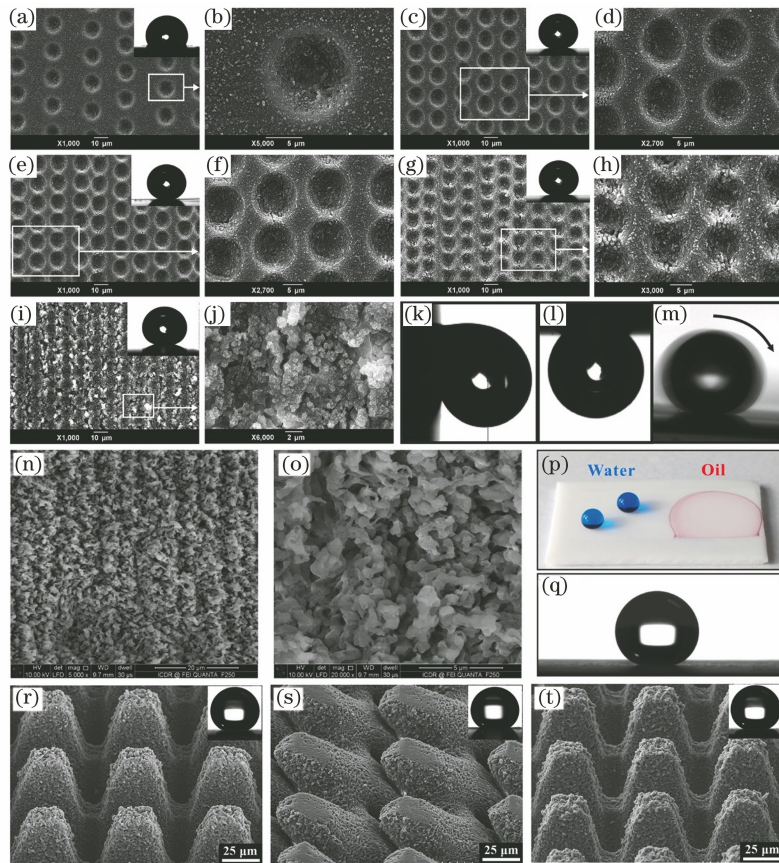


图 5 飞秒激光在不同聚合物表面构筑的微结构及其表面润湿性。(a)~(m) PDMS 表面<sup>[42]</sup>;  
(n)~(q) PTFE 表面<sup>[48]</sup>; (r)~(t) SMP 表面<sup>[54]</sup>

Fig. 5 Micro/nano-structures and wettability of various polymers processed by femtosecond laser.  
(a)~(m) PDMS surface<sup>[42]</sup>; (n)~(q) PTFE surface<sup>[48]</sup>; (r)~(t) SMP surface<sup>[54]</sup>

#### 4.4 玻璃

Zhou 等<sup>[56]</sup>通过调控飞秒激光脉冲个数在 K9 玻璃表面构筑了各种微结构。研究表明,采用单脉冲时只能形成微米级的弹坑结构,而采用多脉冲时

则可以在弹坑结构内部形成亚微米级的波纹及锥体结构,实现双重微纳粗糙结构的制备。经疏水化处理后,具有双重微纳粗糙结构的表面展现出低黏滞的超疏水性能,表面接触角达到  $152.3^\circ \pm 1.5^\circ$ ,滚动

角为  $4.6^\circ \pm 0.8^\circ$ 。Ahsan 等<sup>[57]</sup> 基于飞秒激光技术在玻璃表面构筑了周期性微光栅结构。原始玻璃表面的接触角为  $110^\circ$ ；对飞秒激光结构化的表面进行疏水化处理，接触角可达  $152^\circ \sim 155^\circ$ ，同时，玻璃表面的透光度仍能达到 77% 左右。但是，他们没有对所制备表面的滚动角进行报道。Lin 等<sup>[58]</sup> 采用飞秒激光技术在玻璃表面构筑了周期性微坑阵列，微

坑直径为  $20 \mu\text{m}$ ，微坑之间的间距为  $30 \mu\text{m}$  左右，微坑结构内部充满了大量微纳米级别的波纹结构，如图 6(a) 所示。经化学气象沉积氟硅烷后，表面呈现出低黏滞的超疏水特性，接触角达到  $161.2^\circ \pm 0.4^\circ$ ，滚动角为  $2^\circ \pm 1^\circ$ ；并且，上述处理过程对表面透明度的影响较小，最终玻璃表面的透明度仍能维持在 92% 以上，如图 6(b)~(d) 所示。

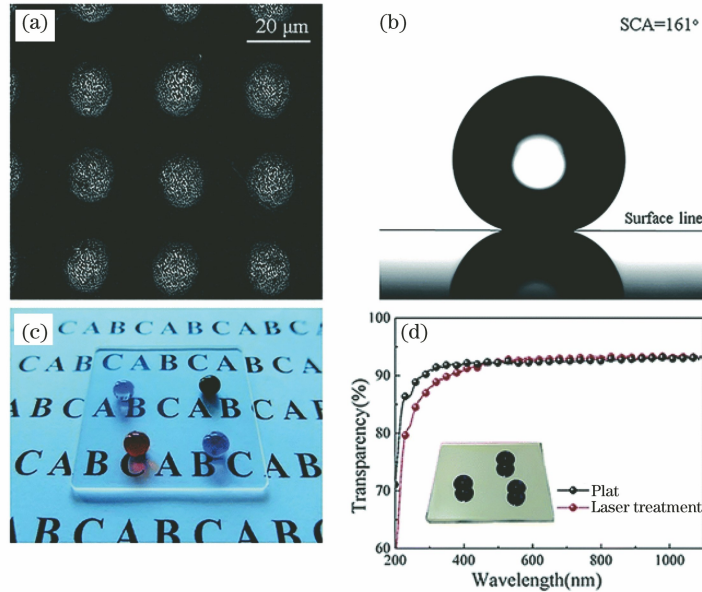


图 6 基于飞秒激光制备的透明超疏水玻璃<sup>[58]</sup>。(a) 表面形貌；(b)(c) 水滴在所制备表面的润湿性；(d) 透光性表征

Fig. 6 Transparent superhydrophobic glass fabricated by femtosecond laser<sup>[58]</sup>. (a) Surface morphology; (b)(c) wettability of water droplets on the prepared surface; (d) transparency

## 5 超疏水表面的应用

### 5.1 自清洁

与自然界中的荷叶表面相似，水滴在人工制备的超疏水表面也能自由地滚落而不留下任何痕迹，因此可以带走表面的污染物，达到自清洁的效果<sup>[8]</sup>。Yong 等<sup>[46]</sup> 基于飞秒激光技术在 PDMS 表面构筑了微沟槽结构，成功实现了超疏水表面的制备，并对表面的自清洁性能进行了研究，结果如图 7 所示。将石墨粉末作为污染物均匀地撒在稍微倾斜的样品表面，当水滴滴到被污染的表面时能够自由地滚落下去，同时在滚动过程中，样品表面的污染物会随着水滴一起被带走，留下一条干净的痕迹，如图 7(a)、(b) 所示。Yong 等对表面的自清洁机理进行了解释，如图 7(c) 所示。一方面，对于低黏滞的超疏水表面，水滴只能接触到样品表面的微纳粗糙结构的顶端部分，从而呈球状。当将样品倾斜一定角度时，由于样品表面的污染物与水的亲和力要大于其与固体表面的亲和力，因此当水滴滚落时很容易将样品

表面的污染物带走。另一方面，污染物通常只能与超疏水表面微纳粗糙结构的顶部接触，接触面积较小，导致污染物与表面之间具有较小的范德瓦耳斯力，因此更容易被水滴带走。

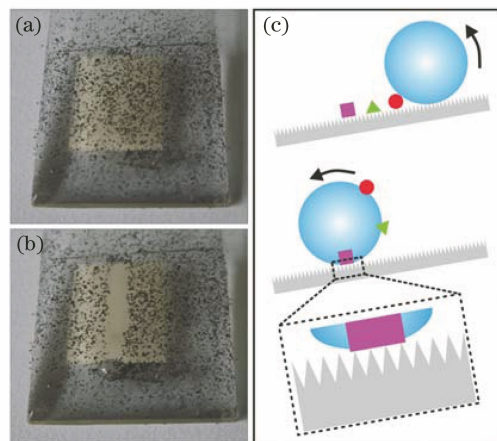


图 7 基于飞秒激光制备得到的超疏水表面的自清洁现象<sup>[46]</sup>

Fig. 7 Self-cleaning phenomenon of femtosecond laser-structured superhydrophobic surface<sup>[46]</sup>

### 5.2 防 冰

水滴在超疏水表面通常表现为较大的接触角和较小的滚动角。当冷凝水滴与固体表面接触时,接触面积较小,使得固体表面与冷凝水滴的热传递受到抑制,因此延长了冷凝水滴在超疏水表面的结冰时间,使得超疏水表面表现出一定的防冰性能<sup>[2]</sup>。Chu 等<sup>[59]</sup>采用飞秒激光贝塞尔光在 PTFE 表面构筑了半球形微乳突结构,并发现通过调控激光加工参数,可以调控微结构的形貌,从而使得表面超疏水性能的黏滞性从极低调控到极高。当表面处于极低

黏滞状态时,水滴与表面之间的接触面积较小,因此表现出优异的防冰性能。

将未经激光加工的表面、高黏滞超疏水表面、低黏滞超疏水表面同时放置到温度为  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 60% 的环境中,分别在其表面滴加相同体积的水滴,如图 8(a) 所示。30 min 后,上述样品表面的水滴均结成冰,将样品取出并垂直放置,轻微震动上述样品时,只有低黏滞超疏水表面上的冰块会脱落下来,如图 8(b)、(c) 所示。这说明所制备的低黏滞超疏水表面具有较好的防冰性能。

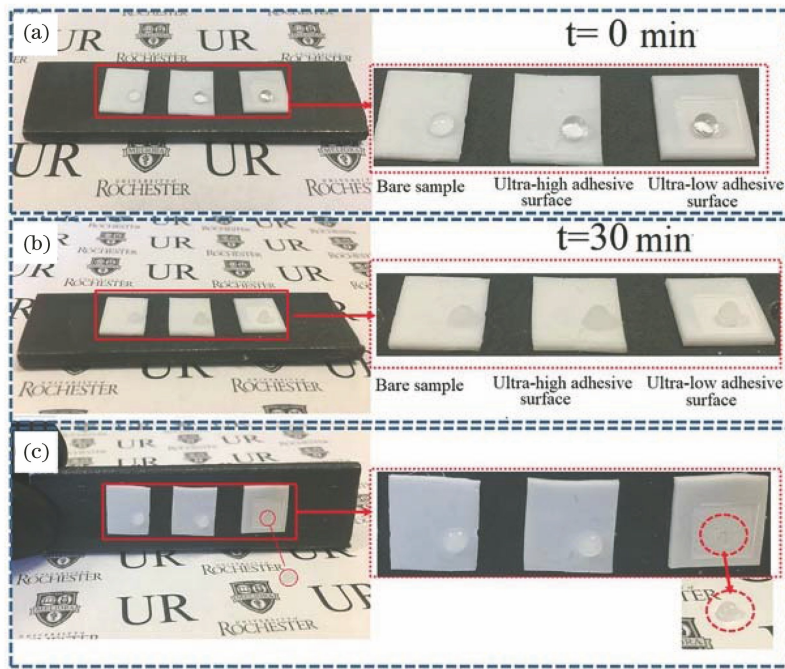


图 8 飞秒激光结构化的超疏水 PTFE 表面的防结冰性能<sup>[59]</sup>。(a)滴加相同体积的水;(b)水结成冰;(c)震动样品后的结果

Fig. 8 Anti-icing property of femtosecond laser-structured superhydrophobic PTFE surface<sup>[59]</sup>.

(a) Drop the same volume of water on samples; (b) water freezes; (c) result after shaking the samples

### 5.3 油水分离

近些年来,频繁的石油泄漏事故造成了越来越严重的海洋生物环境污染和经济损失<sup>[9]</sup>。超疏水表面具有较好的疏水亲油性能,因此在油水分离领域展现出了巨大的应用潜力。Yong 等<sup>[48]</sup>采用飞秒激光技术对 PTFE 进行剥离,在其表面形成了大量微纳米级孔洞和凸起,使得表面获得了超疏水超亲油性能;他们采用机械钻孔技术,在 PTFE 表面加工直径为  $240\sim 280\text{ }\mu\text{m}$  的通孔阵列,成功实现了油水分离。Li 等<sup>[60]</sup>利用飞秒激光技术在铝箔表面形成了均匀的穿孔阵列,其表面在空气中表现为超亲水性,而在水中表现为超疏油性,如图 9(a) 所示。经疏水化处理,表面在空气中呈超疏水状态,而在水中呈超亲油性,如图 9(a) 所示。分别将上述两种表

面安装到同一个试管的左右两侧,油水混合液从试管上方倒下,由于这两种表面的润湿性差异,水会从左侧超亲水的铝箔微孔中流出,而油则从右侧超疏水的铝箔微孔中流出,从而实现了油水分离,如图 9(b) 所示。

### 5.4 超痕量分子检测

溶液中超痕量分子的检测在生物和分析领域具有重要的应用价值。Wang 等<sup>[61]</sup>通过改变飞秒激光脉冲能量,在硅片表面构筑了不同形貌的微纳结构,如图 10 所示。当激光能量为  $0.8\text{ }\mu\text{J}$  时,硅片表面形成了周期性的纳米波纹结构,如图 10(a)、(b) 所示;增大激光能量到  $2.2\text{ }\mu\text{J}$  时,表面逐渐形成了锥形的乳突结构阵列;随着激光功率增大,表面乳突结构的周期性越来越明显,且乳突结构的高度逐渐增



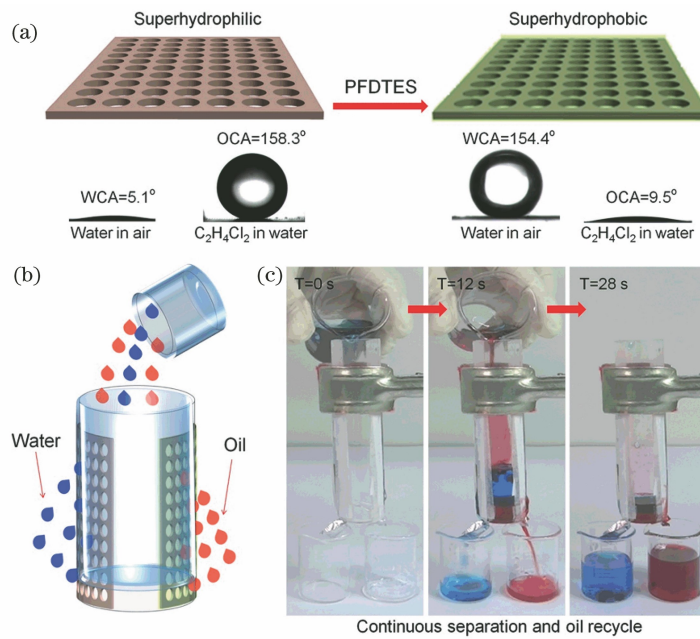


图 9 飞秒激光微孔阵列化铝箔表面的润湿性及油水分离过程<sup>[60]</sup>。(a)表面润湿性;(b)油水分离

Fig. 9 Wettability of femtosecond laser-ablated microhole array aluminum foil surface and oil/water separation process<sup>[60]</sup>.

(a) Surface wettability; (b) oil/water separation process

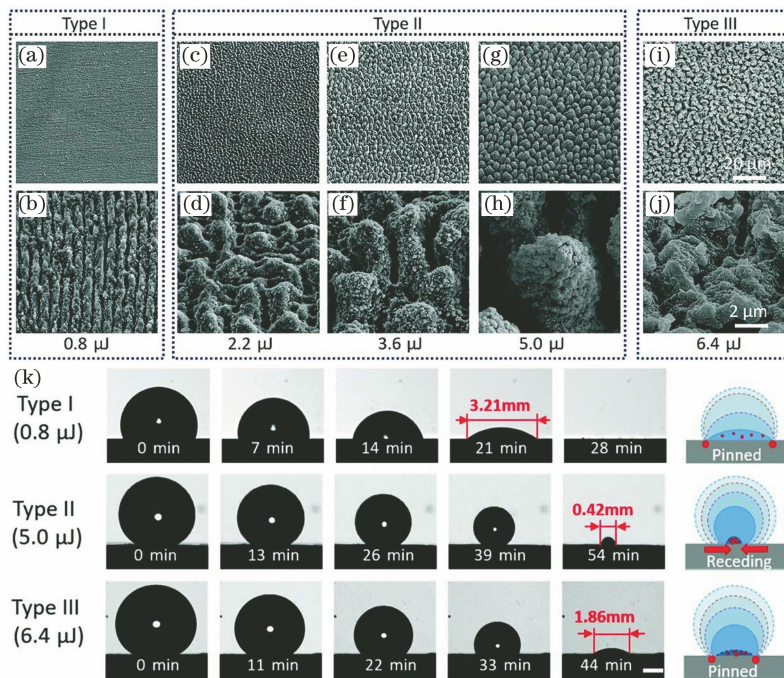


图 10 不同飞秒激光能量下加工硅片的表面形貌以及水滴在不同样品表面的蒸发过程<sup>[61]</sup>。(a)~(j)表面形貌;(k)蒸发过程

Fig. 10 Surface morphology of the silicon surface ablated by laser with different pulse energies and evaporation process of the droplet on the samples surfaces<sup>[61]</sup>.(a)~(j) Surface morphology; (k) evaporation process

加,如图 10(e)~(f)所示;当激光能量为 5.0 μJ 时,表面形成了单独的微乳突阵列,如图 10(g)、(h)所示;继续增大激光能量到 6.4 μJ 时,表面微结构逐渐变平坦,形成了周期性的孔洞结构,如图 10(i)、(j)所示。在上述微纳结构化表面沉积银薄膜后发现,只有激光

能量为 5.0 μJ 时制备得到的表面才呈现出低黏滞的超疏水特性,而其余表面均呈现高黏滞状态。

分别将相同体积的水滴滴在 0.8, 5.0, 6.4 μJ 激光能量加工后的表面上,蒸发后,水滴最终分别浓缩到直径约为 3.21, 0.42, 1.86 mm,如图 10(k)所

示。拉曼散射光谱结果表明,激光能量为  $5.0 \mu\text{J}$  时加工得到的样品表面的信号增强效果远高于激光能量为  $0.8 \mu\text{J}$  和  $6.4 \mu\text{J}$  加工的样品,这说明低黏滞的超疏水表面对被检测样品具有较好的集中浓缩作用。这种表面在检测高度稀释的溶液(如血液中的癌细胞、杀虫剂残留以及环境污染物等)方面具有较大的应用潜力。

### 5.5 液滴操控

水滴在低黏滞的超疏水表面能够自由滚动,但在高黏滞的超疏水表面则是紧紧黏附其上。基于这种明显的黏附差异,超疏水表面可以作为一个“机械

手”工具,将水滴从低黏滞表面搬运到高黏滞表面,实现液滴的无损转移<sup>[2]</sup>。Long 等<sup>[40]</sup>通过将改变激光的扫描速度( $10\sim 200 \text{ mm/s}$ ),将铜片的表面形貌从微乳突调控至微坑结构,表面经疏水化处理,实现了超疏水性能黏滞性的可控调节。如图 11 所示,将  $5 \mu\text{L}$  水滴首先放置在低黏附的超疏水表面(接触角为  $160^\circ$ ,滚动角为  $1^\circ$ ),然后用一个高黏附的超疏水表面靠近水滴,当表面与水滴接触后,水滴就会从低黏附的表面转移到高黏附表面。此时,如果用一个具有更高黏附力的表面与水滴接触时,水滴又会转移到更高黏附力表面上,实现液滴的无损运输。

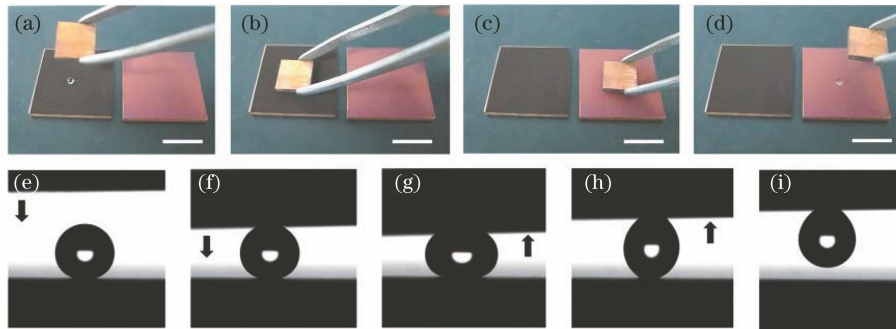


图 11 水滴从低黏滞超疏水表面转移到高黏滞超疏水表面的过程<sup>[40]</sup>

Fig. 11 Transportation process of a water droplet from low-adhesive superhydrophobic surface to high-adhesive superhydrophobic surface<sup>[40]</sup>

### 5.6 微流控

微流控是一种用于精确操控微尺度流体的技术,在生物、化学、医学分析过程的样品制备、反应、检测等领域均具有一定的应用潜力。Sarbadra 等<sup>[62]</sup>采用飞秒激光技术在铜片表面构筑了微结构。他们

通过改变飞秒激光能量的大小,实现了表面微结构形貌的可控调控。当飞秒激光能量密度为  $14 \text{ J/cm}^2$  时,铜片表面形成了周期性的微纳条纹结构,水滴在其表面的接触角为  $147^\circ$ ,如图 12(a)所示。采用模板法将上述结构复制到 PDMS 表面后,

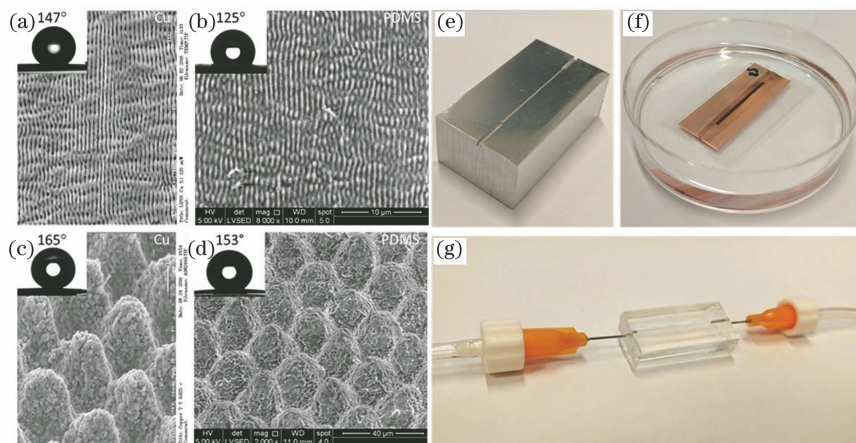


图 12 铜片表面微纳结构的形貌及微流体装置<sup>[62]</sup>。(a)(c) 不同激光能量密度下铜片表面形成的微结构的形貌及表面润湿性; (b)(d) 经模板复制后 PDMS 表面的形貌及润湿性;(e)~(g) 微流体装置

Fig. 12 Micro/nano-structures morphology on the surface of copper sheet and microfluidic devices<sup>[62]</sup>. (a)(c) Morphology and wettability of micro/nano-structures formed on copper sheet surface by laser with different energy densities; (b)(d) surface morphology and wettability of PDMS after template replicating; (e)–(g) microfluidic devices

PDMS 表面的接触角为  $125^\circ$ ，水滴在其表面呈高黏滞状态，如图 12(b) 所示。进一步将激光能量密度增大至  $95.5 \text{ J/cm}^2$  时，铜片表面形成了均匀的微纳隆起结构，水滴在表面的接触角增大至  $165^\circ$ ，如图 12(c) 所示。将上述结构复制到 PDMS 表面后，PDMS 表面的接触角达到  $153^\circ$ ，滚动角为  $3^\circ$ ，呈现为低黏滞的超疏水状态，如图 12(d) 所示。这种低黏滞的超疏水 PDMS 表面对于流体减阻具有重要作用。将两块由上述方法制备得到的超疏水 PDMS 组合起来，作为微流体内部通道的壁管，组装完成后发现，该装置能够显著提高流体的流动速率，如图 12(e)~(g) 所示。与采用未结构化 PDMS 表面组装的微流体装置相比，上述表面能将流体的流动速率提高 186%。这种优异的流体减阻特性使得该表面在化学或生物实验中能显著减少样品或试剂的用量，进而有效提高反应效率。

### 5.7 浮力增强

能够在水上自由漂浮的微小器件在水文监测、水污染检测等领域具有重要应用。Yong 等<sup>[63]</sup>采用飞秒激光在 PDMS 上表面构筑了微纳粗糙结构，水滴在其表面的接触角为  $156^\circ \pm 2^\circ$ ，滚动角小于  $4^\circ$ ，如

图 13(a) 所示。在 PDMS 下表面粘贴胶带使其表面转变为亲水状态，接触角为  $73^\circ$ 。将 PDMS 的亲水面朝下放置于水中，飞秒激光处理后的表面暴露于空气中，由于表面优异的“超疏水边缘效应”，上述表面能够作为一种微浮力小船漂浮于水面，该微浮力小船在水面上的负载能力能够达到其浮力的 6 倍，如图 13(b)~(d) 所示。Zhan 等<sup>[64]</sup>采用飞秒激光在铝片表面构筑了具有超疏水性能的微纳结构，如图 13(e)、(f) 所示。将两块铝片的超疏水面通过塑料支柱连接起来，将空气能自动被捕获到两个样品之间。将两块铝片放入水中后，由于两块铝片之间存在空气层，水不会进入到样品之间，因此大大增强了金属表面的浮力。在其表面负载重物后，该金属组装体即会沉入水底，而撤去重物后又重新漂浮到水面上。与此相比，未经超疏水处理的铝片组装体由于没有空气层的存在，会直接沉入水底，如图 13(g)、(h) 所示。Zhan 等制备得到的超疏水金属组装体即使在外力作用下使其表面产生穿孔结构后，仍能够保持较好的浮力增强效果。这类超疏水金属组装体在漂浮装置、电子设备防护以及轮船等方面具有潜在的应用价值。

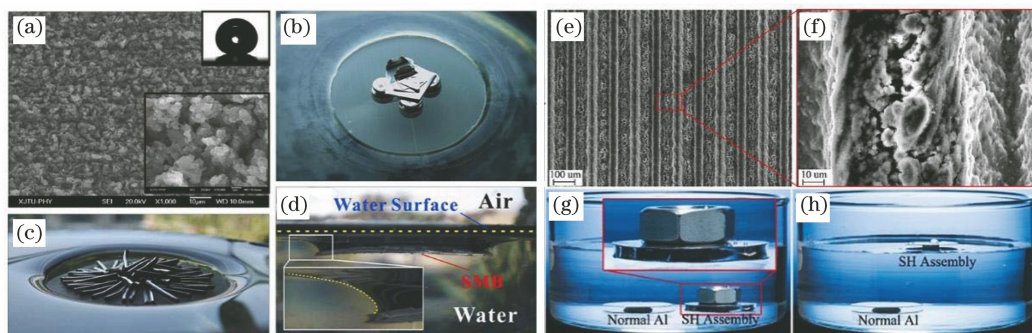


图 13 飞秒激光剥离后的 PDMS 和铝片的表面形貌及其在水面的漂浮情况。(a)~(d) PDMS<sup>[63]</sup>；(e)~(h) 铝片<sup>[64]</sup>

Fig. 13 Surface morphologies of PDMS and aluminum plate after femtosecond laser ablation and their floating on the water.

(a)~(d) PDMS<sup>[63]</sup>；(e)~(h) aluminum plate<sup>[64]</sup>

## 6 结束语

飞秒激光技术在微纳加工领域的独特优势使得其成为目前制备超疏水表面的一种有效途径。本文主要总结了近些年来采用飞秒激光在不同材料表面实现超疏水性微结构及其相关应用的研究进展。尽管飞秒激光技术在超疏水表面的制备中已取得了较大进展，但其在该研究领域的进一步发展仍然存在很多问题：1) 飞秒激光微纳结构的加工比较耗时，提高其加工效率对于工业化应用具有重要意义。2) 表面单一的超疏水功能已经不能满足实际应用

的需求，赋予超疏水表面的多功能性或智能响应性能够有效拓宽其使用领域。如采用飞秒激光在智能材料表面构筑微结构，实现具有自修复性、热响应性和光响应性等功能的超疏水表面。3) 基于飞秒激光制备透明超疏水表面的研究目前还很少被报道。通常，采用飞秒激光剥离透明材料（如玻璃、聚合物等）时，材料表面的透明度往往会由于表面粗糙度的增大而下降。4) 稳定性是目前限制超疏水表面在实际中广泛应用的一个主要问题。制备机械摩擦性能稳定且耐腐蚀和耐喷淋性能好的超疏水表面具有重要意义。

虽然飞秒激光在构筑超疏水表面的研究中仍然存在很多问题,但其在微纳结构加工领域具有的高精度、非接触、可控性强及加工材料范围广等优点,仍然是其他加工方法不可替代的。随着飞秒激光加工技术的不断进步以及后续研究的不断深入,基于飞秒激光技术制备的超疏水表面将在微流体、化学工程、生物传感等领域发挥重大作用。

### 参 考 文 献

- [1] Liu M J, Wang S T, Jiang L. Nature-inspired superwettability systems [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(7): 17036.
- [2] Wang S T, Liu K S, Yao X, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: new insight on theory, design, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8230-8293.
- [3] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Superoleophobic surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(14): 4168-4217.
- [4] Wang J N, Liu Y Q, Zhang Y L, et al. Wearable superhydrophobic elastomer skin with switchable wettability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1800625.
- [5] Li S H, Page K, Sathasivam S, et al. Efficiently texturing hierarchical superhydrophobic fluoride-free translucent films by AACVD with excellent durability and self-cleaning ability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17633-17641.
- [6] Li S H, Huang J Y, Chen Z, et al. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(1): 31-55.
- [7] Das S, Kumar S, Samal S K, et al. A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: recent development and applications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2727-2745.
- [8] Geyer F, D'Acunzi M, Sharifi-Aghili A, et al. When and how self-cleaning of superhydrophobic surfaces works [J]. *Science Advances*, 2020, 6(3): eaaw9727.
- [9] Dong X L, Gao S W, Huang J Y, et al. A self-roughened and biodegradable superhydrophobic coating with UV shielding, solar-induced self-healing and versatile oil-water separation ability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5): 2122-2128.
- [10] Li Z, Cao M Y, Li P, et al. Surface-embedding of functional micro-/nanoparticles for achieving versatile superhydrophobic interfaces [J]. *Matter*, 2019, 1(3): 661-673.
- [11] Meng J X, Zhang P C, Wang S T. Recent progress of abrasion-resistant materials: learning from nature [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(2): 237-251.
- [12] Si Y F, Dong Z C, Jiang L. Bioinspired designs of superhydrophobic and superhydrophilic materials [J]. *ACS Central Science*, 2018, 4(9): 1102-1112.
- [13] Tian X, Verho T, Ras R H A. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications [J]. *Science*, 2016, 352(6282): 142-143.
- [14] Peng C Y, Chen Z Y, Tiwari M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(4): 355-360.
- [15] Hooda A, Goyat M S, Pandey J K, et al. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105557.
- [16] Sahoo B N, Kandasubramanian B. Recent progress in fabrication and characterisation of hierarchical biomimetic superhydrophobic structures [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(42): 22053-22093.
- [17] Sun Y H, Guo Z G. Recent advances of bioinspired functional materials with specific wettability: from nature and beyond nature [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(1): 52-76.
- [18] Chen F, Zhang D S, Yang Q, et al. Bioinspired wetting surface via laser microfabrication [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6777-6792.
- [19] 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.
- [20] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces [J]. *Soft Matter*, 2015, 11(46): 8897-8906.
- [21] Wu H, Jiao Y L, Zhang C C, et al. Large area metal micro-/nano-groove arrays with both structural color and anisotropic wetting fabricated by one-step focused laser interference lithography [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 4803-4810.
- [22] Zhu S, Li J, Cai S, et al. Unidirectional transport and effective collection of underwater CO<sub>2</sub> bubbles utilizing ultrafast-laser-ablated Janus foam [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 18110-18115.
- [23] 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.
- [24] Zhang Y L, Tian Y, Wang H, et al. Dual-3D femtosecond laser nanofabrication enables dynamic actuation[J]. ACS Nano, 2019, 13(4): 4041-4048.
- [25] 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.
- [26] Yong J, Singh S C, Zhan Z, et al. How to obtain six different superwettabilities on a same microstructured pattern: relationship between various superwettabilities in different solid/liquid/gas systems[J]. Langmuir, 2019, 35(4): 921-927.
- [27] Jiang L, Wang A D, Li B, et al. Electrons dynamics control by shaping femtosecond laser pulses in micro/nanofabrication: modeling, method, measurement and application[J]. Light: Science & Applications, 2018, 7(2): 17134.
- [28] Zhang D S, Chen F, Yang Q, et al. A simple way to achieve pattern-dependent tunable adhesion in superhydrophobic surfaces by a femtosecond laser [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9): 4905-4912.
- [29] Tan D Z, Sharafudeen K N, Yue Y Z, et al. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: fundamentals and applications [J]. Progress in Materials Science, 2016, 76: 154-228.
- [30] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. Stable superhydrophobic surface with hierarchical mesoporous structure fabricated by a femtosecond laser [J]. Applied Physics A, 2013, 111(1): 243-249.
- [31] 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.
- [32] Yu S, Guo Z G, Liu W M. Biomimetic transparent and superhydrophobic coatings: from nature and beyond nature[J]. Chemical Communications, 2015, 51(10): 1775-1794.
- [33] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [34] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces [J]. Langmuir, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [38] Vorobyev A Y, Guo C L. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(3): 033103.
- [39] Wu B, Zhou M, Li J, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser [J]. Applied Surface Science, 2009, 256(1): 61-66.
- [40] Long J Y, Fan P X, Gong D W, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(18): 9858-9865.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. Superhydrophobic PDMS surfaces with three-dimensional (3D) pattern-dependent controllable adhesion [J]. Applied Surface Science, 2014, 288: 579-583.
- [44] 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.
- [45] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. Bioinspired superhydrophobic surfaces with directional Adhesion [J]. RSC Advances, 2014, 4(16): 8138-8143.
- [46] 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.
- [47] Xu Z, Wang L, Yu C M, et al. *In situ* separation of chemical reaction systems based on a special wettable PTFE membrane [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(5): 1703970.

- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Zhang F H, Xia Y L, Liu Y J, et al. Nano/microstructures of shape memory polymers: from materials to applications[J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(8): 1155-1173.
- [52] Gao H, Li J R, Zhang F H, et al. The research status and challenges of shape memory polymer-based flexible electronics[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(5): 931-944.
- [53] Zhao Q, Qi H J, Xie T. Recent progress in shape memory polymer: new behavior, enabling materials, and mechanistic understanding [J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 49/50: 79-120.
- [54] Bai X, Yang Q, Fang Y, et al. Superhydrophobicity-memory surfaces prepared by a femtosecond laser[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123143.
- [55] Bai X, Yang Q, Fang Y, et al. Anisotropic, adhesion-switchable, and thermal-responsive superhydrophobicity on the femtosecond laser-structured shape-memory polymer for droplet manipulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125930.
- [56] Zhou M, Yang H F, Li B J, et al. Forming mechanisms and wettability of double-scale structures fabricated by femtosecond laser[J]. *Applied Physics A*, 2009, 94(3): 571-576.
- [57] Ahsan M S, Dewanda F, Lee M S, et al. Formation of superhydrophobic soda-lime glass surface using femtosecond laser pulses [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 784-789.
- [58] 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.
- [59] Chu D K, Singh S C, Yong J L, et al. Superamphiphobic surfaces with controllable adhesion fabricated by femtosecond laser Bessel beam on PTFE [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(14): 1900550.
- [60] Li G Q, Fan H, Ren F F, et al. Multifunctional ultrathin aluminum foil: oil/water separation and particle filtration[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(48): 18832-18840.
- [61] Wang A D, Jiang L, Li X W, et al. Low-adhesive superhydrophobic surface-enhanced Raman spectroscopy substrate fabricated by femtosecond laser ablation for ultratrace molecular detection[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(4): 777-784.
- [62] Sarbada S, Shin Y C. Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 465-475.
- [63] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. A bioinspired planar superhydrophobic microboat [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2014, 24(3): 035006.
- [64] Zhan Z B, ElKabbash M, Cheng J L, et al. Highly floatable superhydrophobic metallic assembly for aquatic applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(51): 48512-48517.