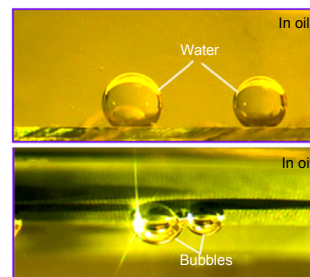




DOI: 10.12086/oe.2019.190022

预润湿对激光诱导铝基超疏/亲水表面润湿性的影响

郑志霞^{1*}, 杨 焕²¹莆田学院机电工程学院, 福建 莆田 351100;²深圳技术大学中德智能制造学院, 广东 深圳 518118

摘要: 通过激光烧蚀制备了区域可控的超疏水/超亲水混合表面, 研究了预润湿对水下和油下样品表面润湿性的影响, 以及样品表面润湿的稳定性。结果表明, 预润湿会改变样品表面的油下水接触角及水下油接触角, 也会改变气泡在其表面的行为; 样品经水浸泡、受热或暴露空气后, 超亲水表面出现润湿性转变而超疏水表面较稳定。样品常温下密封保存能长期保持稳定。研究结果对油水分离、油气分离、水性介质中的气泡控制具有重要意义。

关键词: 激光烧蚀; 润湿性; 化学修饰; 表面自由能

中图分类号: TB872

文献标志码: A

引用格式: 郑志霞, 杨焕. 预润湿对激光诱导铝基超疏/亲水表面润湿性的影响[J]. 光电工程, 2019, 46(8): 190022

Effect of pre-wetting on the wettability of laser ablated Al superhydrophobic/superhydrophilic surface

Zheng Zhixia^{1*}, Yang Huan²¹School of Mechanical and Electrical Engineering, Putian University, Putian, Fujian 351100, China;²Sino-German College of Intelligent Manufacturing, Shenzhen Technology University, Shenzhen, Guangdong 518118, China

Abstract: A regionally controllable super hydrophobic/super hydrophilic mixed surface was prepared by laser ablation, and the effects of pre-wetting on the surface wettability of samples under water and oil were studied, as well as the stability of the surface wettability of samples. The results show that pre-wetting can change the oil contact angle underwater and water contact angle under-oil on the sample surface, and also change the behavior of bubbles on the surface. After the samples were soaked in water, heated or exposed to air, the super hydrophilic surface showed wettability transformation while the super hydrophobic surface was relatively stable. The sample can maintain long-term stability sealed dry preservation at room temperature. The results are of great significance for oil-water separation, oil-gas separation and bubble control in aqueous media.

Keywords: laser ablation; wettability; chemical modification; surface free energy

Citation: Zheng Z X, Yang H. Effect of pre-wetting on the wettability of laser ablated Al superhydrophobic/superhydrophilic surface[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(8): 190022

收稿日期: 2019-01-05; 收到修改稿日期: 2019-04-06

基金项目: 福建省科技厅基金资助项目(2017H0032); 福建省激光精密加工工程技术研究中心开放基金资助项目(2017JZA001)

作者简介: 郑志霞(1972-), 女, 教授, 主要从事传感器及微纳加工技术的研究。E-mail: 1259900841@qq.com

1 引言

润湿性是固体表面的重要性质,主要由固体表面的几何结构和化学成分共同决定。具有特殊润湿性的表面具有广泛的应用,如自清洁^[1]、防腐^[2]、防结冰^[3]、油水分离^[4]、减阻^[5]、抗菌^[6]等。表面粗糙结构和表面自由能是润湿性的决定因素。构建表面粗糙结构的主要方法有:添加固体颗粒、表面刻蚀、电化学沉积、电纺丝、模板复形、自组装、电化学氧化等^[7-8]。降低表面自由能的方法有:采用涂膜、溅射或气相沉积等手段在表面构筑氟硅烷、石蜡、聚四氟等低表面能膜层^[9]。近年来随着超短脉冲技术的发展和利用,利用材料对超快激光的非线性吸收效应,可获得远小于激光聚焦光斑尺寸的加工精度,实现在半导体、脆性材料、金属、聚合物、陶瓷和生物材料等表面构建丰富微纳米尺度的超疏水表面结构^[10-14]。

近年来对润湿性的研究已逐渐从固/液二相系统发展到固/液/油/气三相或四相系统,润湿状态包括空气中的超亲水性、超疏水性、超亲油性、超疏油性、超双亲性和超双疏性;水下超亲油性、超疏油性、超亲气性和超疏气性;油下的超亲水性、超疏水性、超亲气性和超疏气性等,据统计共有64种润湿状态^[15]。通过物理或化学的方法可实现润湿性转变,如使用表面活性剂、涂覆聚合物胶体、氧等离子体照射等^[16-18]。研究超疏水/超亲水表面在水下和油下的润湿性以及气泡在其表面的行为具有重要意义,可应用于油水分离^[19-20]、水下气泡定位和收集^[18]、液体运输^[21]等。由液体/气体/固体接触状态模型表明,空气中的超疏水表面在水下是超亲气和超亲油的,而空气中的超亲水表面在水下却是超疏气和超疏油的^[22],这种润湿性相反的性质在油水分离及水下气泡控制方面得到应用。而超疏水/超亲水表面用不同介质预润湿后,其润湿性将产生变化,研究预润湿对液下样品表面润湿性的影响,对促进超疏水表面的应用推广具有重要意义。

本文采用纳秒脉冲激光烧蚀制备出性能优异的超亲水(superhydrophilic, SHL)铝板,而后用低表面能物质十八烷酸(硬脂酸)溶液修饰得到超疏水(superhydrophobic, SH)表面。通过计算机软件设计超疏水/超亲水(SH/SHL)混合图案,激光二次烧蚀选择性地去除硬脂酸薄膜,在同一样品表面得到超疏水/超亲水混合表面,这种表面在油/水/气三种不同介质中可表现出多种的润湿性。利用制备的样品测量油/气/水三种介质中的两种在第三种介质中对样品表面的接触

角,并研究预润湿对液下样品表面润湿性的影响。这项工作为激光制造超疏水/超亲水混合表面提供了一种简单可行的方法,同时也为特殊润湿性表面在油/水/气三相分离等方面的应用提供了参考。

2 实验部分

2.1 制备超疏水/超亲水混合表面

超疏水/超亲水混合表面是由选择性激光烧蚀纳米分层结构和化学改性处理所制备的。尺寸为40 mm×40 mm×0.5 mm的铝板在乙醇和去离子水中超声清洗10 min后,表面用纳秒脉冲激光扫描系统加工。激光器波长、重复频率、脉冲宽度分别为1064 nm、90 kHz和5 ns。激光扫描间距、扫描速度、能量密度、光斑直径分别为80 μm、10 mm/s、7.5 J/cm²和150 μm。然后用浓度为0.01 mol/L的硬脂酸乙醇溶液浸泡样品60 min后取出自然干燥,表面覆盖一层硬脂酸薄膜。第二次激光烧蚀过程选择性地去除硬脂酸薄膜,在超疏水表面上制备超亲水图案,形成超疏水/超亲水混合表面。第二次激光烧蚀的扫描间距、扫描速度、能量密度分别为30 μm、30 mm/s和1.2 J/cm²,连续扫描3遍。混合超疏水/超亲水加工过程如图1(a)所示。用激光扫描铝板表面,先水平扫描,再垂直扫描,形成网格图案,如图1(b)样本1所示。而后用浓度为0.01 mol/L的硬脂酸乙醇溶液浸泡样品60 min,进行化学修饰,使样品表面形成超疏水硬脂酸薄膜。通过软件设计超亲水圆区域图案,激光第二次烧蚀去除圆区域内的硬脂酸薄膜后成为超亲水区,圆区域外的硬脂酸层保留,

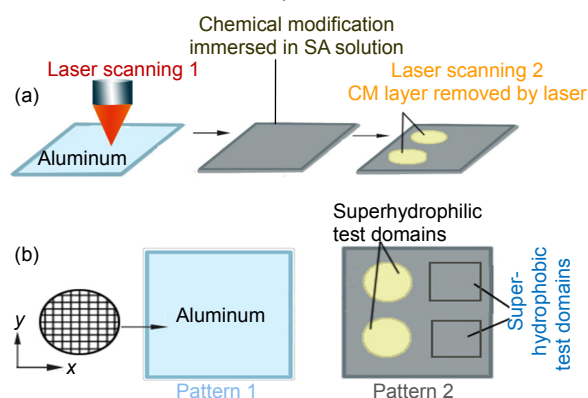


图1 超疏水/超亲水混合表面制备过程。(a) 超疏水/超亲水混合表面制备流程示意图;(b) 超亲水、超疏水/超亲水混合表面的样本

Fig. 1 Preparation of superhydrophobic/superhydrophilic mixed surfaces. (a) Procedures for SH surfaces and the hybrid SH/SHL surface; (b) Patterns for SH and hybrid SH/SHL surfaces

成为超疏水区。超亲水圆区域的直径为 8 mm, 圆心距为 12 mm。为了节约样品和简化实验过程, 实现同一样品同一时间测量水、油、气中的二种介质在第三种介质中相对超疏水区和超亲水区的接触角, 激光烧蚀超疏水/超亲水混合表面的样本如图 1(b)样本 2 所示。不同介质中的润湿性实验均使用样本 2, 而稳定性实验使用样本 1、样本 2, 以及样本 1 经化学修饰后形成的样本 3。

激光烧蚀和化学修饰不但能制备超疏水表面, 而且能够通过计算机软件设计不同的图案后进行激光第二次烧蚀, 移除图案内的硬脂酸膜, 使成为超亲水表面。这一过程非常简单, 无需特殊工艺和任何掩模板, 能灵活设计出任意图案的混合超疏水/超亲水表面, 这将成为控制油/水/气图案、表面微流体流向、细胞的定位培养等的简单有效的新方法。

2.2 不同介质中的润湿性实验

样品分别放置在空气、水、油三种不同介质中, 测量水接触角、油接触角和气泡接触角。使用电子计量的微气泡注射器和微流体注射器转移气泡和液滴。液态介质中测量油和气的接触角时, 样品悬浮于介质中, 超疏水/超亲水表面朝下。测量油下水接触角时, 超疏水/超亲水表面朝上。实验过程为: 1) 空气中的润湿性。分别测量超疏水区和超亲水区对水和油的润湿性; 2) 水下润湿性。将样品悬浮于水中, 测量水下空气泡和油滴对超疏水区和超亲水区的接触角。另取样品, 用油预润湿后, 进行同样的测量; 3) 油下润湿性。样品悬浮于油中, 测量油下超疏水区和超亲水区的水接触角和气泡接触角。另取样品, 水预润湿后测量。

2.3 稳定性实验

评价超疏水/超亲水混合表面稳定性的最有效方法是表征其暴露于空气、浸泡于水中 and 放置于过热环境后的润湿性变化。实验过程为: 1) 将样本 2 暴露于湿度为 60%, 温度为 25 °C 的实验室环境中, 每隔 2 天测量一次水接触角, 连续测 2 周。另取样本 2 放置于密封袋, 挤出密封袋中的空气后封口, 置于 25 °C 的黑暗干燥环境中, 2 周后测水接触角; 2) 样本 2 浸泡于 25 °C 的去离子水中, 每隔 2 h 取出干燥后测量, 共测 9 次。另取纯超疏水表面的样本 3 和纯超亲水样本 1 分开浸泡和测量, 以做比较; 3) 样本 2 分别放置于不同温度的热板上加热 1 h 后取下, 冷却到室温后测量, 同样另取纯超疏水样本 3 和纯超亲水样本 1 热板加热后测量, 以做比较。

2.4 表面形貌和润湿性表征

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Gemini SEM500, ZEISS, German)测量激光烧蚀后铝板表面的形貌。使用接触角测量仪(KSV CAM 200)系统地研究纳秒激光诱导的分层粗糙铝板表面的水润湿性、油润湿性、水下油润湿性、油下水润湿性及气泡在水下和油下的行为。测试用的水为去离子水, 油为葵花籽油, 水滴、油滴和气泡的体积分别约为 8 μL 、8 μL 和 3 μL 。

3 结果与讨论

3.1 表面形态

经过纳秒激光烧蚀的铝板表面的扫描电镜图像如图 2。从图中看到纳米分层的表面。纳米粒子被认为是从熔化区域喷射出的流体的快速冷却形成的^[23-25]。激光加工参数的不同组合可以形成各种表面形貌。微沟槽的深度和形成微纳米粒子的大小, 很大程度上取决于激光能量密度和扫描间距。在保持其他加工参数不变的情况下, 随着能量密度的增加, 微纳米粒子的颗粒尺寸增大, 微沟槽变深, 接触角增大。扫描间距(25 μm ~ 250 μm)对表面润湿性影响较大。当扫描间距小于 75 μm 时, 接触角随扫描间距增大而增大。当扫描间距大于 150 μm , 接触角随间距增大反而减小。扫描间距为 75 μm ~ 150 μm 时具有良好的疏水性, 这与之前的报导相吻合^[25-26]。激光扫描间距为 80 μm , 样品表面微沟槽形成整齐的网格, 如图 2(a)。一个网格单元由烧蚀区的沟槽和未烧蚀区的方格构成, 如图 2(b), 沟槽边缘形成纳米分层的突起, 如图 2(c), 纳米

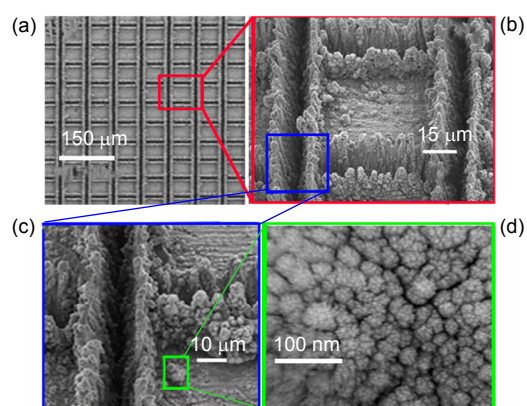


图 2 激光烧蚀铝板表面的 SEM 图像。(a) 大面积视图; (b) 进一步放大的单周期单元的图像; (c) 微沟槽边缘的图像; (d) 微纳米粒子的高倍率图像

Fig. 2 SEM images of laser textured aluminum surface. (a) Large-area view; (b) Further magnified image of a single periodic unit; (c) Enlarged view of a microgroove; (d) Higher magnification image of micro/nano-particle aggregates

颗粒上有形如椰花菜的小颗粒,如图 2(d)。激光烧蚀微沟槽附近较激光未烧蚀区的方格中央有更加丰富的微纳米结构。样品表面丰富的微纳米结构使其具备超疏水/超亲水特性。化学修饰前水滴在表面迅速散开,接触角为 0° ,经化学修饰后,水接触角达到 160° ,水滴呈现 Cassie-Baxter 状态^[27]。

3.2 表面润湿性

本项工作系统研究了超疏水和超亲水表面的水润湿性、油润湿性、水下油润湿性和水下气泡行为、油下水润湿性和油下气泡行为。空气介质中,样品表面超疏水区的水和油的接触角分别为 $(160\pm 1)^\circ$ 和 $(11\pm 0.5)^\circ$,而超亲水区的水接触角(water contact angle, WCA)和油接触角(oil contact angle, OCA)约为 0° ,如图 3(a)~3(d)。说明激光二次烧蚀能有效去除表面的硬脂酸膜,使超疏水表面恢复为超亲水表面。测得样

品超疏水区的滚动角为 6° ,说明超疏水表面对水有一定粘附力,这种现象可以用混合润湿模型来解释^[28-29]。超亲水区在水下对应气泡的接触角(GCA)和油滴的接触角分别为 $(162\pm 1.5)^\circ$ 和 $(160\pm 1.5)^\circ$,如图 3(e), 3(h)所示。而超疏水区在水下对应气泡的接触角为 0° ,对应油的接触角为 $(3\pm 0.5)^\circ$,如图 3(f), 3(g)所示。说明空气中的超疏水表面,在水下是超亲油和超亲气的,而空气中的超亲水表面,在水下则表现出超疏水性和超疏油性。当样品用油预润湿后,超疏水区和超亲水区对气泡的接触角分别为 $(158\pm 2)^\circ$ 和 $(162\pm 1.5)^\circ$,如图 3(i) 和 3(j);对油的接触角均为 $(3\pm 0.5)^\circ$,如图 3(k) 和 3(l)。所以不管是超疏水区还是超亲水区,油预润湿后都是超疏气和超亲油的。样品在油下时,不管超疏水区还是超亲水区,对气泡的接触角均为 $(160\pm 1.5)^\circ$,如图 3(m),对水的接触角均为 $(154\pm 1)^\circ$,如图 3(n)。当样品



图 3 空气中水润湿性和油润湿性、水下油润湿性、油下水润湿性、水下及油下气泡的行为以及预润湿对水下及油下水润湿性的影响。(a), (b) 空气中样品表面的水滴; (c), (d) 空气中样品表面的油滴; (e), (f) 水下样品表面的气泡; (g), (h) 水下样品表面的油滴; (i), (j), (k), (l) 水下油预润湿的样品表面的油滴和气泡; (m), (n) 油下水润湿的样品表面的气泡和水滴; (o), (p), (q) 油下水预润湿的样品表面的水滴和气泡

Fig. 3 Water wettability and oil wettability in air, underwater oil wettability and under-oil water wettability, underwater and under-oil bubble's behavior on the surface, and the influence of pre-wetting on wettability under water and oil. (a), (b) Water droplet on the sample surface in air; (c), (d) Oil droplet on the sample surface in air; (e), (f) Bubble on the sample surface in water; (g), (h) Oil droplet on the sample surface in water; (i), (j), (k), (l) After oil pre-wetting the sample, the bubble and oil droplet on the sample surface in water; (m), (n) Bubble and water on the sample surface in oil; (o), (p), (q) After water pre-wetting the sample, water droplet and bubble on the sample surface in oil

用水预润湿后,油下超疏水区对水的接触角为 $(150\pm 1.5)^\circ$,如图 3(o);超亲水区对水滴的接触角为 $(4\pm 1)^\circ$,如图 3(p);而超疏水区和超亲水区对气泡的接触角均为 $(158\pm 2)^\circ$,如图 3(q)。说明水预润湿后,超亲水区在油下由超疏水性变为超亲水性,而超疏水区不管是否用水预润湿,在油下均为超疏水性。而对于气泡而言,不管固体表面润湿性如何,也不管是否水预润湿或油预润湿,在油下均为超疏气性。

上面的实验结果对特殊润湿性表面在油水分离、油气分离、水下气泡收集、油气水三相分离等方面的应用具有极重要的指导意义。例如在油水混合液中,由于油与水的相斥性及密度的不同,使得油和水是分层的。若是轻油与水混合,轻油浮在水上,可用水预先润湿亲水性过滤网后进行油水分离,这样过滤网能过滤水而排斥油。反之,如果是分离重油和水的混合液,则用重油预先润湿亲水性过滤网,从混合液中过滤出油而排斥水^[30]。又如在油气分离中,不管是超疏水或超亲水表面,在油下均是超疏气和亲油的,所以可轻松用过滤网过滤回收油,而气体由于浮力作用而自动上升并从油面逃逸,这也是发动机油气分离器的原理。利用超疏水表面的水下亲气性,可以进行水下气泡的操纵和水下气体的收集等^[31]。

3.3 润湿性机理

水下油润湿性、油下水润湿性和液体下气泡在样品表面的行为与空气中样品表面的水润湿和油润湿性密切相关。经纳秒激光烧蚀和化学修饰后的铝板表面在空气中强烈排斥水的同时,油对其却有较好的润湿性,表现出超疏水性和亲油性。这种润湿特性是由激光加工的微/纳米分层微观结构和硬脂酸膜的低表面自由能以及硬脂酸的疏水亲油基团共同作用引起的。激光烧蚀前铝板表面的水接触角为 $(67\pm 2)^\circ$,激光烧蚀后水接触角约为 0° ,这主要是由于激光烧蚀后铝板表面化学成分的改变和表面形态的变化引起的。表面粗糙度的改变会导致样品表面润湿行为的放大效应。根据 Wenzel 模型^[32]

$$\cos\theta_r = r \cos\theta_f, \quad (1)$$

其中: r 为表面粗糙度系数, θ_f 和 θ_r 分别为光滑表面和粗糙表面的水接触角。式中 $r>1$,所以当 $\theta_f<90^\circ$ 时, $\theta_r<\theta_f$,当 $\theta_f>90^\circ$, $\theta_r>\theta_f$ 。说明表面粗糙度因子增加了亲水表面的水润湿性,降低了疏水表面的水润湿性。这是激光烧蚀后的粗糙表面表现出超亲水性的原因。

样品浸泡在硬脂酸乙醇溶中时,硬脂酸的头部基

团(-COOH)与基体发生化学反应而使疏水(亲油)性的长链烷基枝接到样品表面。硬脂酸分子通过双配位的方式连接到样品表面,生成一层硬脂酸单分子薄膜^[33]。硬脂酸的长链烷基具有较低的表面自由能使样品的表面能降低,类似于在金表面增加硫醇^[34],硅表面修饰硅烷^[35]和不锈钢表面修饰长链烷酸。激光烧蚀的铝表面经过硬脂酸修饰后,其表面能降低,低于水的表面能,而且长链烷基的憎水性和亲油性,使样品表面表现出超疏水性和亲油性。激光的高能量会破坏表面的硬脂酸膜,所以激光再次烧蚀移除硬脂酸膜的区域会使得表面能恢复到修饰前的状态,从超疏水性恢复到超亲水性,此时表面润湿由 Cassie-Baxter 状态向 Wenzel 状态转变^[32]。

水下和油下润湿性的形成机理如图 4 所示。激光烧蚀的微/纳米粗糙表面经硬脂酸修饰后,超疏水表面上的水滴处于 Cassie-Baxter 润湿状态,水滴不能润湿微结构,仅与粗糙微结构的顶部接触,如图 4(a)。而亲油表面、超亲水及超亲油表面却被液滴完全浸润,如图 4(b)~4(d)。当样品没入水中,超疏水区粗糙表面的空气层转变为围绕微纳结构的巨大的截留空气层。如果将气泡置于超疏水区,则气泡很快与截留的空气层聚合在一起,在压力的作用下迅速进入空气层,似乎被激光烧蚀的粗糙表面完全吸收,因此,超疏水区在水下表现出超亲气性,如图 4(e)所示。如果将油滴置于超疏水区,由于表面的亲油性,油滴能够快速进入截留的空气层,并通过毛细管表面作用和液体压力迅速沿空气空隙扩散,表现出水下超亲油性,如图 4(g)所示,所以超疏水区在水下表现为超亲气和超亲油的。而超亲水区由于超亲水性,在样品没入水的瞬间,水能够迅速进入微结构的内部并充分润湿粗糙区域。水层被粗糙的微结构表面紧紧地捕获,并且难以被油滴和气泡代替。被困水层对油滴和气泡的排斥性只允许超亲水区表面的油滴和气泡接触微结构的顶部并保持近球形,如图 4(f)和 4(h),所以超亲水表面表现出水下超疏油性和超疏气性。而样品的超疏水区和超亲水区均是亲油的,当样品没入油中,油滴很快挤出样品表面的空气层并浸润样品表面,粗糙表面空隙很快被油所填充。此时不管空气泡和水滴是置于样品表面的超疏水区还是超亲水区,气泡和水滴均只能与微结构的顶部接触并保持近球形,且对样品表面的接触角均大于 150° 。说明不管是超疏水区还是超亲水区,在油下均是超疏水和超疏气的,如图 4(i)和 4(j)。

3.4 预润湿影响样品表面润湿性的机理

由于样品表面不管是超疏水区还是超亲水区，均是亲油的，所以样品用油预润湿后，表面微纳粗糙结构间隙被油填充，形成油层。油预润湿后的样品水下接触角测量时，不管气泡置于超亲水区或超疏水区，都只能处于油层与水层之间，在表面张力作用下呈近球形，如图 4(k)所示。而放置于样品表面的油滴则在拉普拉斯压力差的作用下，快速与填充在粗糙表面的油层合并后扩散开，呈现出极小的接触角，如图 4(l)所示。可见油预润湿后的样品，不管超疏水区或超亲水区，在水下均是超疏气和超亲油的。

如果样品用水预润湿，超疏水区由于对水的不润湿性，预润湿前填充在纳米粗糙结构中的空气层，水预润湿后仍然被牢牢地捕获在纳米结构间隙中。而超亲水区的亲水性使原来填充在纳米粗糙结构中的空气层在水预润湿过程中被水层取代。水预润湿后的样品没入油中瞬间，油滴很快进入超疏水区截留的空气层并取代空气层的位置，而超亲水区的水层却不被油层所取代。因此用水预润湿后的样品油下接触角测量时，虽然气泡在超疏水区和超亲水区的接触角均大于 150°，但超疏水区的气泡界面为固/油/气界面，类似于油下样品表面的气泡界面，如图 4(m)。而超亲水区气

泡界面为固/水/油/气界面，如图 4(n)所示。置于超疏水区的水滴，由于受油层的排斥和表面张力的作用，呈近球形状附着在粗糙表面，如图 4(o)所示。置于超亲水区的水滴，先呈球形停留在样品表面，并可看到水滴与水层间隔着油层，过几秒钟后水滴突然炸裂开，并很快与被捕获在粗糙表面的水层合并后扩散开，如图 4(p)所示。

3.5 稳定性评价

样品暴露于实验室环境中，接触角随时间的变化如图 5(a)所示。超疏水区的水接触角前 18 天均大于 150°。超亲水区的接触角到第 8 天已增加到(93±2)°，接下来增加的速度较慢，而后趋于稳定，到第 16 天接触角达到(134±1.5)°。实验说明激光烧蚀和化学修饰的超疏水表面的化学稳定性好，可以较长时间保持超疏水性。超亲水表面暴露在空气中，慢慢吸收空气中的有机物污染物，使表面能逐渐升高，所以接触角不断增大最终达到稳定。放置于密封袋中的样品到第 18 天时，超疏水区和超亲水区的水接触角均不变，说明样品在常温密封下性能稳定。

样品浸泡于 25 °C 的去离子水中，表面的超疏水区的水接触角逐步下降，到第 16 h 后趋于稳定并达到 (139±2)°，而超亲水区的接触角逐渐升高，到第 16 h

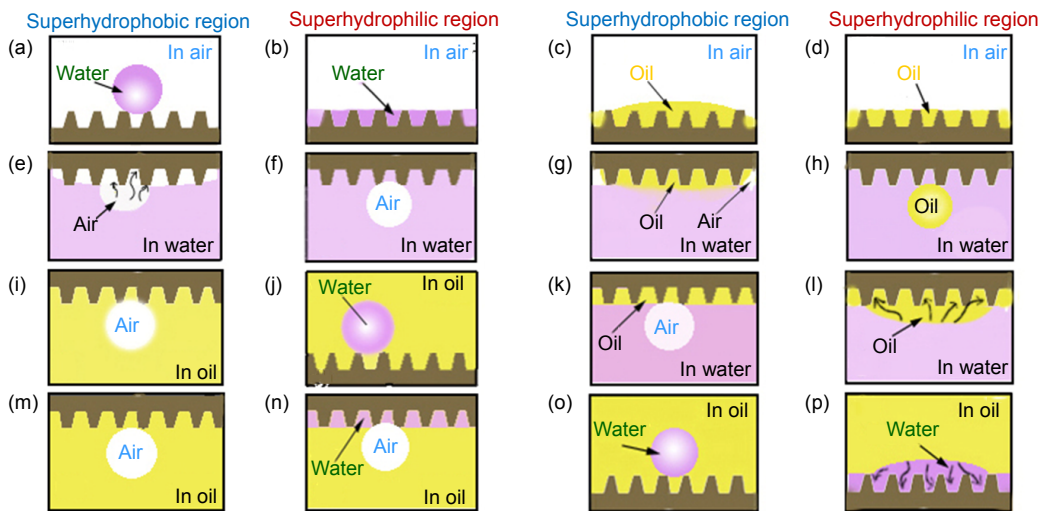


图 4 样品表面润湿性形成机理。(a), (b) 超疏水和超亲水表面的水滴; (c), (d) 超疏水和超亲水表面的油滴; (e), (f) 水下样品表面的气泡; (g), (h) 水下样品表面的油滴; (i) 油下样品表面的气泡; (j) 油下样品表面的水滴; (k) 水下油预润湿的样品表面的气泡; (l) 水下油预润湿的样品表面的油滴; (m), (n) 油下水预润湿的样品表面的气泡; (o), (p) 油下水预润湿的样品表面的水滴

Fig. 4 Mechanism of oil wettability in water and water wettability in oil. (a), (b) Water droplet on superhydrophobic and superhydrophilic surfaces; (c), (d) Oil droplet on superhydrophobic and superhydrophilic surfaces; (e), (f) Bubble on the surface of sample underwater; (g), (h) Oil droplet on the surface of underwater sample; (i) Bubble on the surface of under-oil sample; (j) Water droplet on the surface of under-oil sample; (k) Bubble on the oil prewetting sample's surface in water; (l) Oil droplet on the water prewetting sample's surface in water; (m), (n) Bubble on the water prewetting sample's surface in oil; (o), (p) Water droplet on the water prewetting sample's surface in oil

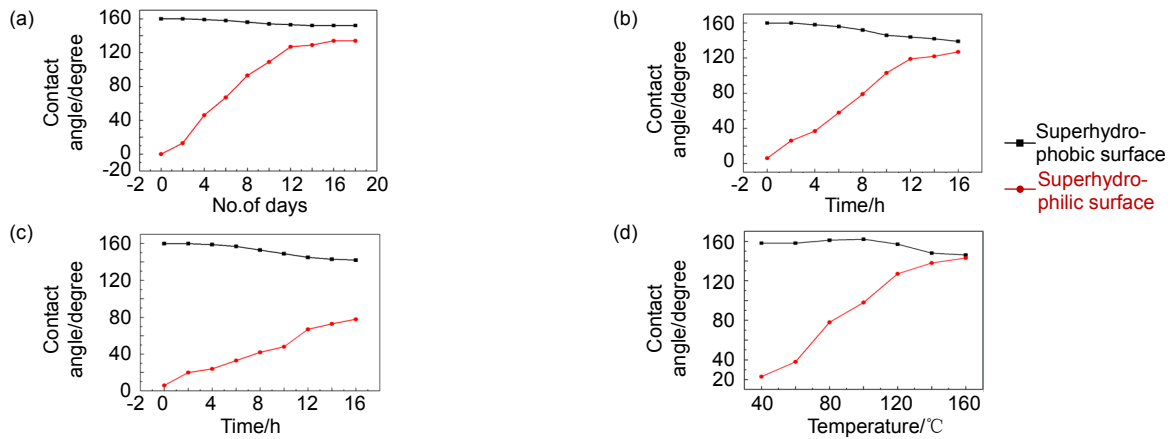


图5 润湿性与暴露时间、浸泡时间、加热温度的关系。(a) 润湿性与样品空气中暴露时间的关系；(b) 润湿性与样品水下浸泡时间的关系；(c) 纯超疏水和超亲水表面的润湿性与水下浸泡时间的关系；(d) 润湿性与热板温度的关系

Fig. 5 Relationship between wettability and exposure time, soaking time and heating temperature. (a) Relationship between wettability and time of exposure to air; (b) Relationship between wettability and immersion time; (c) The relationship between wettability of pure superhydrophobic or superhydrophilic surface and immersion time; (d) The relationship between wettability and heating temperature of hot plate

达到 $(127\pm 1)^\circ$ ，如图 5(b)。单纯的超疏水表面的接触角变化与超疏水/超亲水混合表面超疏水区的变化基本相同，而单纯超亲水表面的接触角变化比混合表面超亲水区的接触角变化要小得多，且到第 16 小时，只有 $(78\pm 1.5)^\circ$ ，如图 5(c)所示。相比较可得出接触角随浸泡时间变化的原因在于，在水的浸泡下，超疏水表面的硬脂酸极少量溶解，致使表面能略微升高，接触角减小，而超亲水区的表面由于吸收了溶解于水中的少量硬脂酸和干燥过程中吸收了空气中的有机污染物，表面能降低，接触角增大。

样品放置于不同温度的热板上加热 1 h 后，超疏水/超亲水混合表面的水接触角与热板温度的关系如图 5(d)所示。随着热板温度升高，超疏水区的接触角先升高后下降， 100°C 时接触角达最大值 $(162\pm 2)^\circ$ 。而超亲水区接触角随温度升高快速增加， 100°C 时超亲水表面已过渡到疏水性，而后随温度升高也趋于稳定。当热板温度为 160°C 时，超疏水区接触角降低到 $(146\pm 1.5)^\circ$ ，与超亲水区接触角相近。纯超疏水表面接触角变化与混合表面超疏水区变化相同，而纯超亲水表面的接触角变化与混合表面的超亲水区的的变化不同，纯超亲水区的水接触角仅达到 $(23\pm 1.5)^\circ$ 。样品表面接触角随温度的变化可能与超疏水区硬脂酸的挥发以及超亲水区硬脂酸的吸收有关。与单纯超亲水表面加热的结果比较，混合表面超亲水区的润湿性快速转变的原因主要在于吸收了超疏水区挥发的硬脂酸气体分子。这一发现为激光烧蚀的氧化铝表面应用于气敏

传感器灵敏元件提供了潜在的可能性。

4 结 论

激光烧蚀的微纳米分层的铝板表面是超亲水的，经硬脂酸修饰后表现出超疏水性。激光烧蚀移除硬脂酸后又恢复超亲水性。选择性烧蚀可制备区域可控的超疏水/超亲水混合表面。实验和理论分析表明，水下油润湿性、油下水润湿性和水下及油下气泡在固体表面的行为与空气中的水润湿性及油润湿性密切相关。超疏水表面在水下是超亲油和超亲气的，而超亲水表面在水下是超疏油和超疏气的。不管空气中超疏水还是超亲水表面在油下均是超疏气和超疏水的。样品表面预润湿对其液下的润湿性产生影响，用油预润湿后的超疏水区和超亲水区在水下均表现为超疏气性和超亲油性。而用水预润湿后的超疏水区在油下表现为超疏气和超疏水的，超亲水区却表现为超疏气和超亲水的。超疏水/超亲水混合表面润湿的稳定性实验表明，样品常温下干燥密封保存可以长期保持稳定的润湿性。研究超疏水/超亲水混合表面的水下及油下润湿性，以及预润湿对样品表面油下及水下润湿性的影响，对油/水/气的控制以及超疏水/超亲水混合表面的应用推广具有重要的意义。

参考文献

[1] Bhushan B, Jung Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, **56**(1):

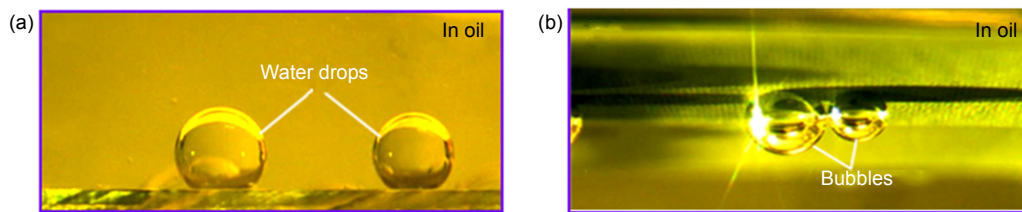
- 1–108.
- [2] She Z X, Li Q, Wang Z W, *et al.* Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 415–424.
- [3] Cao L L, Jones A K, Sikka V K, *et al.* Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(21): 12444–12448.
- [4] Khew S Y, Tan C F, Yan H P, *et al.* Nanosecond laser ablation for enhanced adhesion of CuO nanowires on copper substrate and its application for oil-water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, **465**: 995–1002.
- [5] Zhang H F, Yin L, Liu X W, *et al.* Wetting behavior and drag reduction of superhydrophobic layered double hydroxides films on aluminum[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **380**: 178–184.
- [6] Watson G S, Green D W, Schwarzkopf L, *et al.* A gecko skin micro/nano structure-A low adhesion, superhydrophobic, anti-wetting, self-cleaning, biocompatible, antibacterial surface[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, **21**: 109–122.
- [7] Celia E, Darmanin T, de Givenchy E T, *et al.* Recent advances in designing superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **402**: 1–18.
- [8] Xu K C, Zhang C T, Lu T H, *et al.* Hybrid metal-insulator-metal structures on Si nanowires array for surface enhanced Raman scattering[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(2): 185–191.
- [9] 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.
- [10] Emelyanenko A M, Shagieva F M, Domantovsky A G, *et al.* Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **332**: 513–517.
- [11] Tang T, Shim V, Pan Z Y, *et al.* Laser ablation of metal substrates for super-hydrophobic effect[J]. *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2011, **6**(1): 6–9.
- [12] Chun D M, Ngo C V, Lee K M. Fast fabrication of superhydrophobic metallic surface using nanosecond laser texturing and low-temperature annealing[J]. *CIRP Annals*, 2016, **65**(1): 519–522.
- [13] Zhou R, Li F P, Hong M H. Laser interaction with materials and its applications in precision engineering[J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2017, **47**(2): 024201.
- [14] Yang H, Cao Y, Li F P, *et al.* Research progress in superhydrophobic surfaces fabricated by laser[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(12): 1160–1168.
杨焕, 曹宇, 李峰平, 等. 激光制备超疏水表面研究进展[J]. *光电工程*, 2017, **44**(12): 1160–1168.
- [15] Liu M J, Wang S T, Jiang L. Nature-inspired superwettability systems[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**(7): 17036.
- [16] Zhang G L, Zhang J H, Su P C, *et al.* Non-activation MOF arrays as a coating layer to fabricate a stable superhydrophobic micro/nano flower-like architecture[J]. *Chemical Communications*, 2017, **53**(59): 8340–8343.
- [17] Ou R W, Wei J, Jiang L, *et al.* Robust thermoresponsive polymer composite membrane with switchable superhydrophilicity and superhydrophobicity for efficient oil-water separation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(2): 906–914.
- [18] 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.
- [19] Zhou X Y, Zhang Z Z, Xu X H, *et al.* Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(15): 7208–7214.
- [20] 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.
- [21] Wang H X, Zhou H, Niu H T, *et al.* Dual-layer superamphiphobic/superhydrophobic-oleophilic nanofibrous membranes with unidirectional oil-transport ability and strengthened oil-water separation performance[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, **2**(4): 1400506.
- [22] Martines E, Seunarine K, Morgan H, *et al.* Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns[J]. *Nano Letters*, 2005, **5**(10): 2097–2103.
- [23] Zhang X Y, Li Z, Liu K S, *et al.* Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(22): 2881–2886.
- [24] Jagdheesh R, Pathiraj B, Karatay E, *et al.* Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(13): 8464–8469.
- [25] Xu K C, Yan H P, Tan C F, *et al.* Hedgehog inspired CuO Nanowires/Cu₂O composites for broadband visible-light-driven recyclable surface enhanced Raman scattering[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6**(7): 1701167.
- [26] Yan H P, Rashid M R B A, Khew S Y, *et al.* Wettability transition of laser textured brass surfaces inside different mediums[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **427**: 369–375.
- [27] He A, Liu W W, Xue W, *et al.* Nanosecond laser ablated copper superhydrophobic surface with tunable ultrahigh adhesion and its renewability with low temperature annealing[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **434**: 120–125.
- [28] 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.
- [29] Lai Y K, Gao X F, Zhuang H F, *et al.* Designing superhydrophobic porous nanostructures with tunable water adhesion[J]. *Advanced Materials*, 2009, **21**(37): 3799–3803.
- [30] Zhou R, Lin S D, Shen F, *et al.* A universal copper mesh with on-demand wettability fabricated by pulsed laser ablation for oil/water separation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, **348**: 73–80.
- [31] Yong J L, Chen F, Huo J L, *et al.* Femtosecond laser induced underwater superaerophilic and superaerophobic PDMS sheets with through microholes for selective passage of air bubbles and further collection of underwater gas[J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(8): 3688–3696.
- [32] Peters A M, Pirat C, Sbraglia M, *et al.* Cassie-Baxter to Wenzel state wetting transition: scaling of the front velocity[J]. *The European Physical Journal E*, 2009, **29**(4): 391–397.
- [33] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. *Chemical Reviews*, 1996, **96**(4): 1533–1554.
- [34] Laibinis P E, Hickman J J, Wrighton M S, *et al.* Orthogonal self-assembled monolayers: alkanethiols on gold and alkane carboxylic acids on alumina[J]. *Science*, 1989, **245**(4920): 845–847.
- [35] Schmohl A, Khan A, Hess P. Functionalization of oxidized silicon surfaces with methyl groups and their characterization[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2004, **36**(1–3): 113–121.

Effect of pre-wetting on the wettability of laser ablated Al superhydrophobic/superhydrophilic surface

Zheng Zhixia^{1*}, Yang Huan²

¹School of Mechanical and Electrical Engineering, Putian University, Putian, Fujian 351100, China;

²Sino-German College of Intelligent Manufacturing, Shenzhen Technology University, Shenzhen, Guangdong 518118, China



(a) Water droplets and (b) bubbles on super hydrophobic surface in oil

Overview: The special wettabilities of solid surfaces have important roles in self-cleaning, anti-corrosion, anti-icing, resistance reduction, anti-bacterial, oil-water separation, oil-water-gas separation, and so on. In recent years, the research on special wettability has gradually developed from solid/water two-phase to solid/water/oil/air four-phase systems. It is of great significance to study the special wettability of superhydrophobic/superhydrophilic surface in water, oil, and the behavior of bubbles on it. This type of surface can be applied to oil-water separation, underwater bubble location and collection, liquid transportation and so on. By controlling the laser processing parameters, such as wavelength, pulse width, frequency, and scanning speed, the micro-nano scale structure with special wettability can be fabricated on the surfaces of various materials. In this paper, micro-nano scale structures on aluminum substrates were fabricated by a pulsed fiber laser, and superhydrophobic surfaces were prepared with a subsequent chemical modification. With a designed pattern, a secondary laser processing was conducted to remove the chemical layer on the superhydrophobic surface, then a superhydrophobic/superhydrophilic mixed surface was achieved. The effect of pre-wetting on the special wettability and the wetting stability of the samples were studied. The results showed that, for the superhydrophobic/superhydrophilic mixed surface, the wetting behaviors in water, in oil, and the corresponding behaviors of bubbles were closely related to wettability in air. The superhydrophobic surface exhibited superoleophilicity and superaerophilicity in water, and the superhydrophilic surface exhibited superoleophobicity and superaerophobicity in water. Besides, in oil, both superhydrophobic and superhydrophilic surfaces exhibited superaerophobicity and superhydrophobicity. The pre-wetting could influence the wettability in liquid. After pre-wetting with an oil, the superhydrophobic and superhydrophilic surface exhibited both superaerophobicity and superoleophilicity in water. Moreover, after pre-wetting with water, the superhydrophobic surface is superaerophobicity and superhydrophobicity in oil, while the superhydrophilic surface is superaerophobicity and superhydrophilicity. The stability test of the wettability for the superhydrophobic/superhydrophilic mixed surface shows that the wettability can be kept stable for a long time by drying and sealing under normal temperature. It is of great significance to study the underwater and under oil wettabilities of the superhydrophobic/superhydrophilic mixed surface, as well as the influence of pre-wetting on the wettability in oil and water, for controlling oil/water/gas and promoting the application of super hydrophobic/superhydrophilic mixed surfaces.

Citation: Zheng Z X, Yang H. Effect of pre-wetting on the wettability of laser ablated Al superhydrophobic/superhydrophilic surface[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(8): 190022

Supported by the Natural Science Foundation of Fujian (2017H0032) and the Open Project Program of Laser Precision Machining Engineering Technology Research Center of Fujian Province (2017JZA001)

* E-mail: 1259900841@qq.com