

飞秒激光仿生制备极端浸润性表面

雍佳乐^{1,2}, 杨青^{2,3}, 陈烽^{1,2,*}, 侯洵¹

1. 西安交通大学电子与信息工程学院, 机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西省信息光子技术重点实验室, 西安 710049;

2. 西安交通大学微纳制造与测试技术国际合作联合实验室, 西安 710049;

3. 西安交通大学机械工程学院, 西安 710049

* 联系人, E-mail: chenfung@mail.xjtu.edu.cn

2018-08-31 收稿, 2018-10-04 修回, 2018-10-29 接受, 2018-11-20 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB1104700)、国家自然科学基金(51335008, 61875158, 61805192)和中国博士后科学基金(2016M600786)资助

摘要 极端浸润性表面由于具有许多奇异的特性和重要的应用, 近年来备受国际学术界和工业界的广泛关注. 与传统微制造技术相比, 飞秒激光微纳加工技术在设计制备复杂精细表面微纳结构方面具有非常突出的优势. 飞秒激光近年来也被成功应用于调控固体材料表面的浸润性. 本文系统总结了飞秒激光在制备不同极端浸润性表面方面的研究进展, 包括超疏水表面、水下超疏油表面、水下超疏气表面、润滑液灌注滑动表面、可调粘滞性表面以及各向异性表面. 本文从仿生制备的角度, 阐述了各种超浸润表面飞秒激光构建的方法和思路, 以及不同浸润性之间的关系, 介绍了飞秒激光诱导极端浸润性表面的重要应用, 探讨了该领域目前所面临的主要挑战, 并对未来的发展进行了展望.

关键词 飞秒激光, 浸润性, 超疏水, 超疏油, 仿生

拥有不同极端浸润性的材料获得了人们的持续关注, 主要由于这些材料有着广阔的实际应用, 如防水防油涂层、自清洁涂层、防结冰/雾/雪、液滴操控、油水分离、抗生物黏附、防腐蚀、水下减阻、芯片实验室、细胞工程、水雾收集、微流控芯片等^[1-5]. 经过数十亿年的进化, 自然界中生物拥有了近乎完美的结构和功能. 其中, 许多生物体展现出独特的表面浸润性, 如荷叶具有自清洁功能^[6], 水黽能够在水面上行走^[7], 蝴蝶可以在雨中飞行^[8], 蚊子眼的防雾功能^[9], 草鱼在水下不黏附油污^[10], 沙漠甲虫具有收集水雾的能力^[11]等. 研究表明, 固体材料表面的浸润性主要由表面的化学分子组成和微观几何形貌共同决定^[12-20]. 针对材料表面浸润性的研究成为当前的一个研究热点. 受自然界中动植物启发, 基于不同的微纳加工方法, 人们设计制备了数以千计

具有特殊浸润性微纳结构的人工材料和器件, 例如模板复制法、光刻法、自组装、化学腐蚀法、电化学沉积、水热法、旋涂喷涂法等^[21-24]. 但是, 这些方法或多或少都具有一定的内在局限性, 如复杂的加工步骤、限于特定加工材料、缺乏灵活性等. 例如, 一步化学腐蚀法可以快速制备大规模的超疏水表面结构, 但这些结构都是均匀统一的, 该方法无法对表面结构进行复杂设计, 即无法制备多相粗糙结构. 基底材料多为金属材料. 光刻法虽然可以构造出各种精细多级结构, 但是往往需要昂贵的掩模版, 同时依赖于光刻胶材料. 探索简单通用并且可以实现复杂浸润性调控的方法依然是该研究领域的发展方向之一.

飞秒(10^{-15} s)激光已经被证明是先进微纳制造领域的有力工具之一^[25-27]. 近些年来, 飞秒激光微加

引用格式: 雍佳乐, 杨青, 陈烽, 等. 飞秒激光仿生制备极端浸润性表面. 科学通报, 2019, 64: 1213-1237

Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. Femtosecond laser-induced superwetting surfaces (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1213-1237, doi: 10.1360/N972018-00899

工技术也被成功应用于表面科学领域来调控材料表面的浸润性^[3,4,28]. 飞秒激光微加工技术可对材料表面的微结构进行精确设计^[25-27]. 此外, 该技术还能够加工广泛的材料, 可在各种材料表面上通过激光烧蚀直接构造出微米/纳米分级复合结构. 由于浸润性不仅由表面化学组成决定, 还受到表面形貌的极大影响, 因而这些飞秒激光诱导的微纳结构常常展现出各种各样的浸润性质. 尽管已经有一些综述文章介绍了飞秒激光在制备超亲水和超疏水表面方面的应用^[3,4,27,28], 但是超浸润系统发展到目前, 已不再局限于最初的超疏水表面, 而是逐渐发展成一个囊括各种极端浸润情形的研究体系.

本文系统总结了近年来有关飞秒激光仿生设计制备不同极端浸润性表面的研究进展. 以液滴浸润模型和飞秒激光微纳加工技术的介绍为研究背景; 然后从仿生的角度总结了飞秒激光构建的不同极端浸润性表面, 包括超疏水表面、水下超疏油表面、水下超疏气表面、润滑油灌注滑动表面、可调粘滞性表面和各向异性浸润表面. 这些独特的极端浸润性使得飞秒激光诱导的微纳结构表面具有不同的实际应用; 最后讨论了飞秒激光调控材料表面浸润性当前所面临的挑战并对该领域的发展进行了展望.

1 研究背景

1.1 液滴浸润模型

小液滴在固体表面上会形成部分球体的形状(图1(a)), 在液滴与固体表面接触的部分会形成固/液/气三相接触线. 此时, 在三相线处固液接触面与液滴切线方向所形成的夹角称为接触角(contact angle). 接触角一般被用来表征固体表面的静态浸润性质^[12]. 一般接触角 $<90^\circ$ 时, 称为亲液性; 接触角 $>90^\circ$ 时, 称为疏液性. 对于极端的情形, 接触角 $\leq 10^\circ$ 时为超亲液性; 接触角 $\geq 150^\circ$ 时为超疏液性. 动态浸润性常常用滚动角(sliding angle)来表征. 当样品倾斜到一定角度, 刚好可以使液滴滚落或滑落下去, 此时样品倾斜的角度称为滚动角(图1(b)). 滚动角可以定性反映固体表面与液滴之间的粘滞性大小. 一般地, 滚动角越大, 粘滞性越大.

处于平滑表面上的液滴的浸润状态可以用Young氏模型来描述(图1(a))^[12,29]. 液滴的接触角(θ)可表达为

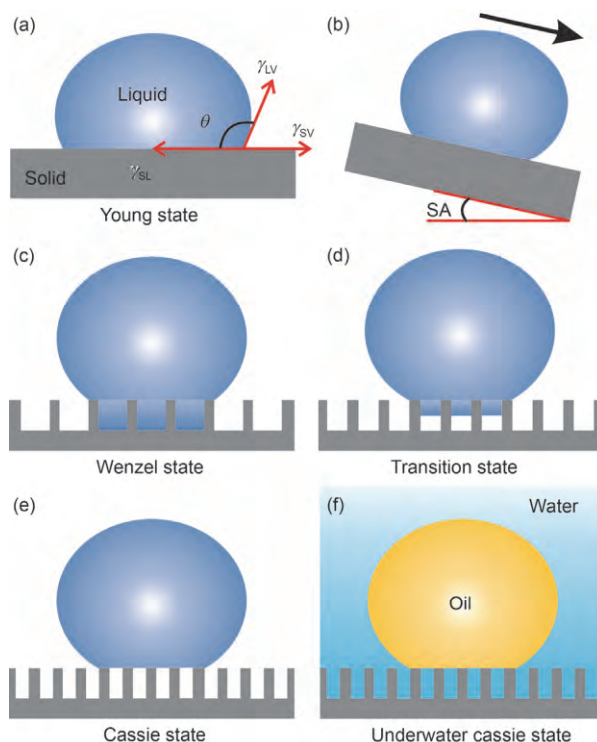


图1 (网络版彩色)不同浸润模型^[28]. (a) Young氏接触模型与接触角; (b) 滚动角; (c) Wenzel接触模型; (d) 过渡态; (e) Cassie接触模型; (f) 水下Cassie接触

Figure 1 (Color online) Different wetting states^[28]. (a) Young state and contact angle; (b) sliding angle; (c) Wenzel state; (d) transition state; (e) Cassie state; (f) underwater Cassie state for an oil droplet on a textured substrate in water

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

其中, γ_{SV} , γ_{SL} 和 γ_{LV} 分别为固/气界面、固/液界面和液/气界面的表面自由能.

除材料表面的自由能外, 表面粗糙度也会对固体表面的浸润性产生重要影响. Wenzel和Cassie分别考虑到表面粗糙微结构对浸润性的影响, 提出了两种不同的模型来描述液滴在粗糙表面上的浸润状态, 即Wenzel模型和Cassie模型^[23,30,31]. Wenzel指出粗糙固体表面的真实表面积大于其表观表面积. 考虑到表面粗糙度, 改进了Young氏公式如下^[32]:

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

其中, θ^* 和 θ 分别为液滴在粗糙表面上和对应的平滑表面上的接触角. r 为粗糙度因子, 定义为真实表面积与投影面积(表观表面积)的比值. 在该模型下, 液体会完全填充粗糙微结构的凹腔部分(图1(c)). 从该

式中可以得到结论:粗糙微结构可以放大材料表面本征的浸润属性.表面粗糙度使亲水材料更亲水,而疏水材料更疏水^[12].

另一方面,Cassie提出了一种不同的模型来描述液滴无法刺入粗糙结构的凹腔中时的浸润状态^[33].如图1(e)所示,空气填充在表面粗糙结构与液滴之间,在液滴下形成了一层被俘气垫.液滴就像坐于一个固/气多相表面上,其表观接触角(θ^*)满足以下式:

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

其中, θ 为Young氏接触角, f 为液滴所接触的表面部分占整个表面的面积分数.

由于大的固/液接触面积,处于Wenzel状态的表面一般对液滴展现出高的粘滞性.相反,对于处于Cassie态的表面,由于被俘空气层显著减小了固/液接触面面积,该表面对液滴展现出极低的粘滞性.在Wenzel和Cassie状态之间,也存在着一种过渡状态^[12,30,34~36].如图1(d)所示,滴液部分刺入粗糙结构中,导致表面的粘滞性处于极高和极低之间.根据液滴刺入粗糙结构的程度不同,粘滞性可以从低变化到高.

1.2 飞秒激光微纳加工

由于飞秒激光脉冲具有超短脉冲宽度和极高峰值功率的特点,相比于传统长脉冲激光或连续激光加工技术,飞秒激光微加工展现出许多独特的优势,如在烧蚀点处小的热影响区域、非接触加工、高的空间分辨率等^[25~27].此外,飞秒激光还可以加工广泛的材料,包括半导体、金属、玻璃、聚合物、陶瓷、甚至生物材料等^[37~44].该技术已经被成功应用于高质量、高精度表面微纳制造,如钻孔、切割、纳米光栅结构、表面图案化以及二维/三维微纳结构的构建^[25~27].

在典型的飞秒激光微纳加工系统中,所加工样品被提前固定在一个三维移动平台上^[45].通过透镜(如物镜、平凸透镜、柱面透镜和其他普通光学透镜)将高斯激光束聚焦在样品表面上.加工台的移动由电脑程序精确控制,脉冲能量由可变衰减器调节.激光束的通与断可由电控机械快门控制.微加工过程被CCD相机实时监控,通常采用典型的逐行扫描方法.

在过去十年里,飞秒激光微加工技术也被成功地应用于表面科学领域来设计和调控固体材料表面的浸润性^[3,4,28].简单的一步飞秒激光扫描方式可以

直接在不同基底材料上构建不同的微纳米分级结构.由于激光作用点、扫描速度和扫描轨迹都可以由程序精确控制,不同预设的二维图案和三维微结构可以被轻而易举制备出来,无需昂贵的掩模版^[28].由于表面浸润性主要取决于材料的表面形貌和化学组成^[12~20],因而这些激光设计的图案化微结构常常展现出各种各样独特的浸润性质.与常规制备极端浸润性表面的方法相比,飞秒激光在调控浸润性方面具有两大优势:(1)可控性强,更善于对微纳结构进行精确调控,从而实现精细复杂或多相浸润性(如图案化浸润性和各向异性浸润性等);(2)该技术可加工绝大多数材料,可以赋予各种基底材料不同的极端浸润性.

2 极端浸润性

2.1 超疏水表面

荷花和荷叶一直是圣洁的象征,因为它们出淤泥而不染.雨滴和露珠在荷叶表面上会蜷缩成小球形状(图2(a)).当荷叶稍微抖动,这些液滴便会自由滚落下去并带走荷叶表面的污染物.该现象被称为“自清洁效应”或“荷叶效应”^[6,46,47].这种性质是荷叶表面所具有的超疏水性所引起的(图2(b))^[46].研究发现,大量微米尺度的乳突结构随机地分布在荷叶表

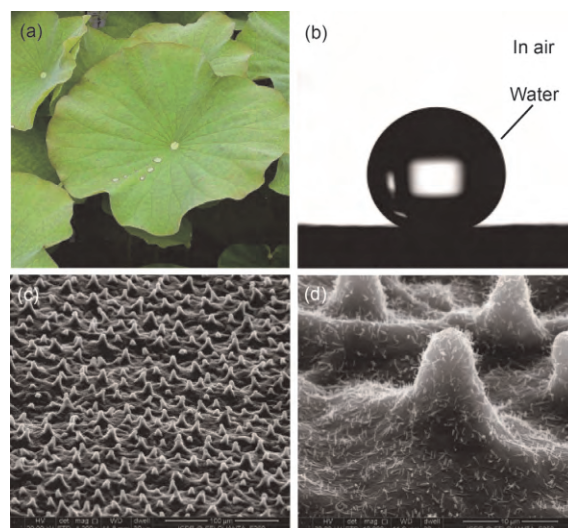


图2 (网络版彩色)荷叶表面的超疏水性^[46]. (a) 荷叶; (b) 荷叶上的水滴; (c), (d) 荷叶表面的微纳结构

Figure 2 (Color online) Superhydrophobicity of lotus leaf^[46]. (a) Photography of lotus leaf; (b) water droplet on the lotus leaf; (c), (d) surface microstructure of lotus leaf

面上(图2(c)), 每一个乳突上进一步覆盖着丰富的纳米棒结构和一层低表面能的蜡质晶体(图2(d)). 水滴在荷叶表面上处于Cassie接触态, 疏水的微纳分级结构可以将水滴托起, 在水滴下形成一层被俘空气垫^[30,45,48~50]. 这种Cassie浸润态使得荷叶具有出色的防水能力. 总而言之, 分级粗糙微结构与低表面能化学组成之间的协同作用赋予了荷叶超疏水性以及对水滴极低的粘滞性. 自然界中还有很多动植物的表面也具有超疏水性质, 比如水黾腿^[7,51]、红玫瑰花瓣^[52]、水稻叶^[53,54]、蝴蝶翅膀^[8]、蚊眼^[9]、壁虎脚^[55]、

槐叶萍^[56]、沙漠甲虫的后背^[11]等.

在2006年, Baldacchini等人^[57]率先通过飞秒激光处理在硅片表面上获得了超疏水性. $n(100)$ 型硅片被固定在充满 SF_6 活性气体的加工舱室中, 然后利用焦距为25 cm的平凸透镜将激光束聚焦在硅片表面上. 随着激光能量增大到 4.0 kJ/m^2 以上, 分离的突出物逐渐出现. 随着激光能量的继续增大, 可以在硅表面上形成一种圆锥形尖刺结构(图3(a), (b)); 再经过低表面能的氟硅烷修饰, 所制备表面对水滴展现出超疏水性和极低的粘滞性. 水滴在该表面上的接触角达

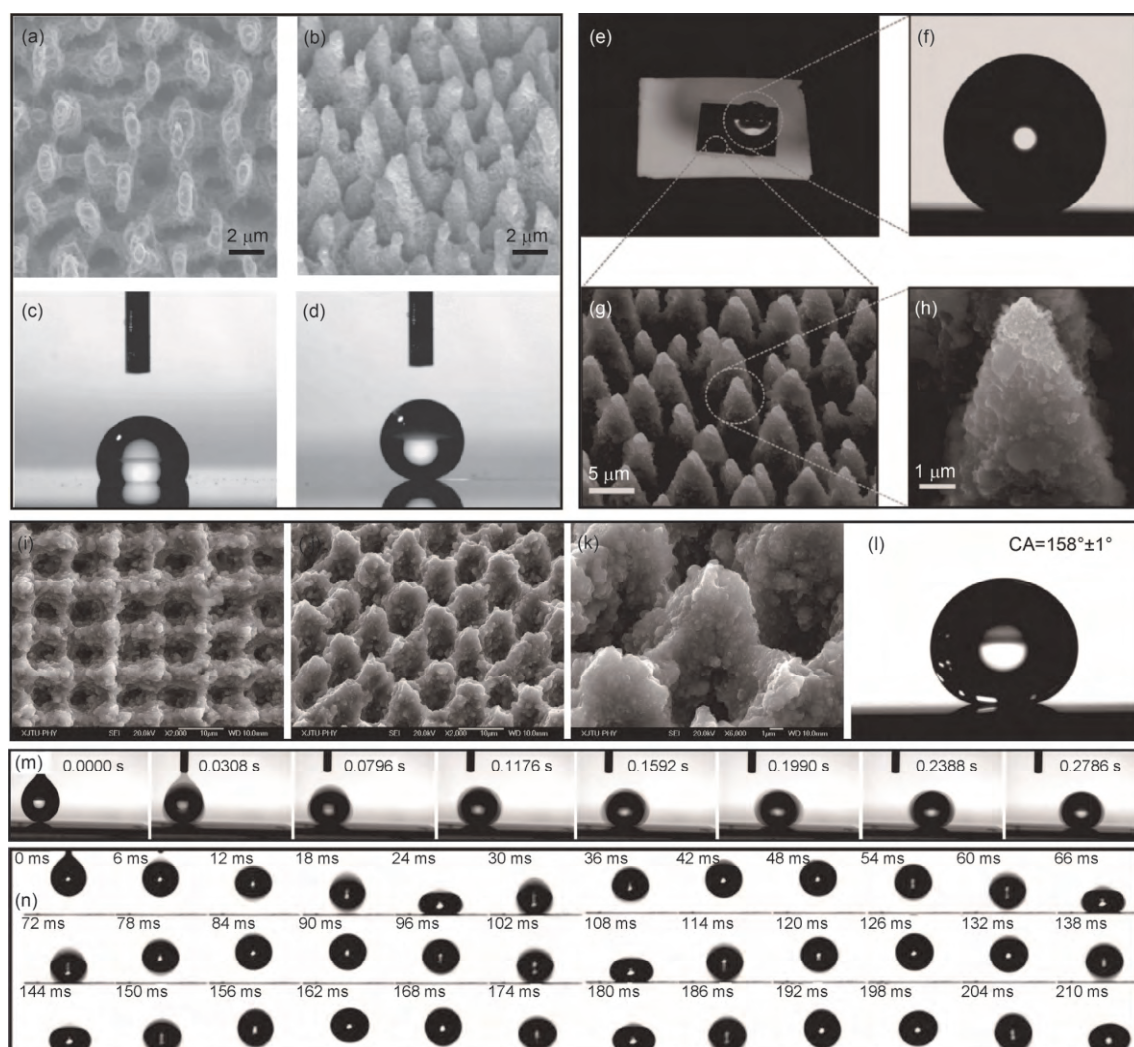


图3 飞秒激光制备的超疏水硅表面. (a~d) Baldacchini等人^[57]在 SF_6 活性气体环境下制备. (e~h) Zorba等人^[47]在 SF_6 活性气体环境下制备. (i~l) Yong等人^[58]在大气环境下制备. (m) 水滴滚离所制备超疏水表面. (n) 水滴在所制备超疏水表面上多次反弹

Figure 3 Different superhydrophobic silicon surfaces fabricated by a femtosecond laser. (a~d) The sample treated in SF_6 environment by Baldacchini et al^[57]. (e~h) The sample treated in SF_6 environment by Zorba et al^[47]. (i~l) The sample treated in atmospheric environment by Yong et al^[58]. (m) Process of water droplet rolling on the superhydrophobic silicon surface. (n) Water droplet bouncing on the femtosecond laser-induced superhydrophobic surface

到了 160° (图3(d)), 而接触角滞后 $<3^\circ$. 作为对比, 未经飞秒激光处理, 仅仅修饰了氟硅烷的平滑硅表面的本征水接触角只有 115° (图3(c)). 类似地, Zorba等人^[47,59]也通过飞秒激光在 SF_6 气体环境下制备了超疏水硅结构(图3(e)~(h)). 激光烧蚀后, 样品表面完全被均匀的圆尖锥结构所覆盖. 尖锥的直径约 $10\text{ }\mu\text{m}$, 高宽比为4(图3(g)). 尖锥的表面上还分布着大量的纳米突出物结构(图3(h)). 由于样品表面看上去特别黑暗, 这类分级粗糙微结构通常被称为“黑硅”结构(图3(e)). 经过氟硅烷修饰后, 水滴在样品表面上的接触角为 154° (图3(f)). 当样品倾斜 5° 时, 水滴便可以滚落下去.

在 SF_6 气体环境下, 虽然可以通过飞秒激光烧蚀在硅表面上实现超疏水性, 但是 SF_6 气体加工环境使得实验装置非常复杂, 操作步骤也十分繁琐. 从2010年开始, Chen课题组^[58,60~62]开始发展直接在空气环境下在硅表面上构建超疏水结构的飞秒激光微加工方法. 在逐行扫描加工过程中, 通过显微物镜将激光束直接聚焦在硅片表面上. 飞秒激光处理在硅表面上诱导出了一种微/纳米两级结构(图3(i)~(k))^[58]. 所制备表面上分布着周期排列的微米尺度山状结构, 周期约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ (图3(j)). 微山的直径约 $6\text{ }\mu\text{m}$, 高度约 $2.9\text{ }\mu\text{m}$. 同样地, 大量的纳米突出物覆盖在微山表面上(图3(k)). 每个微山周围被4个微米尺度深坑环绕着. 该分级粗糙的微山阵列结构与荷叶表面的微结构非常类似. 激光烧蚀后, 进一步对该表面修饰一层氟硅烷单分子层. 图3(l)为小水滴在所制备表面上的形状, 小水滴可以保持球形, 接触角为 158° . 稍微倾斜或震动表面, 水滴便会滚落下去, 滚动角低至 4° (图3(m)). 自由落体撞击在样品上的水滴会被反弹起, 并且能够在样品上跳跃很多次(图3(n)), 反弹系数达到0.9. 极大的接触角和极小的滚动角说明飞秒激光诱导的硅微纳结构拥有优异的超疏水性, 同时对水滴具有极低的粘滞性. 这主要是由于所形成的微纳分级结构使得水滴在所制备表面上处于稳定的Cassie接触态.

对于本征亲水的材料, 样品经过飞秒激光构建粗糙表面结构后, 还需要表面化学修饰来降低表面自由能才能获得超疏水性. 而本征疏水基底材料上可以通过飞秒激光烧蚀直接构建出超疏水结构, 无需额外的化学处理. 聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种常见的疏水材料, 具有弹性好、热稳定性好、透光性

好、无毒、生物相容性好等特点. Yong等人^[45,46,63~70]通过一步飞秒激光烧蚀制备了各种各样的超疏水PDMS表面. 飞秒激光烧蚀后的PDMS表面也呈现一种微纳米分级粗糙结构(图4(a)~(c))^[66]. 大量珊瑚状的微结构分布在所制备表面上, 尺寸只有几微米, 珊瑚状结构表面上无序地布满纳米颗粒结构. 水滴在该分级微结构上的接触角为 157.5° (图4(a)插图), 滚动角为 1° (图4(g)). 无需任何修饰, 该粗糙PDMS表面显示极低粘滞的超疏水性, 这是由于激光诱导的微结构可以直接使水滴在PDMS表面上处于Cassie态. 基于飞秒激光诱导的超疏水PDMS表面, 一系列功能被实现, 包括自清洁^[66]、操作微小水滴(可控反弹、液滴无损运输、液滴快速捕获)^[64,66]、水滴方向性移动^[68,70]、浮力增强^[67]、液滴图案化^[45]以及水下气体收集^[69].

由于聚四氟乙烯(PTFE)材料的化学物理性质非常稳定, 传统的微加工方法很难在该类材料基底上获得粗糙微结构, 进而实现超疏水性. 但是, 飞秒激光烧蚀可以很容易地在PTFE表面上构建出微米/纳米图案. Yong等人^[71,72]基于飞秒激光处理获得了超疏水的PTFE表面. 激光烧蚀后, PTFE表面上会形成大量的孔和突出物(图4(e), (f)). 水滴在所制备表面上的接触角为 155.5° (图4(d)), 滚动角为 2.5° . PTFE材料本身的化学稳定性使所制备表面的超疏水性非常稳定. 该表面对不同强酸强碱性溶液(pH从1增大至13)都表现出超疏水性, 或者将所制备样品浸泡在不同pH(1~13)的水溶液中1 d, 样品的超疏水性几乎没有变化, 说明该样品具有抗酸/碱溶液的能力. 即使在 250°C 的高温环境下放置1 d, 或者浸泡在强腐蚀性王水溶液中1 d后, 样品依然保持着出色的超疏水性.

相比于亲水基底上的超疏水性, 本征疏水材料上所实现的超疏水性在实际应用中更加稳定, 尤其具有耐磨性. 摩擦容易导致亲水基底上的低表面能涂层损伤或丢失, 内部的亲水材料暴露出来, 从而使所制备的表面失去超疏水性. 对于本征疏水材料, 尽管摩擦会一定程度上破坏表面微结构, 但是也会形成新的粗糙结构. 由于表面材料始终是疏水性的, 从而使超疏水性下降不会特别明显.

金属材料特别容易遭受污染、腐蚀、生锈、氧化、冰冻等损伤, 赋予金属材料超疏水性是避免以上问题发生的一条有效路径^[73~75]. Kietzig等人^[76]在不同合金表面上通过飞秒激光烧蚀制备了两级粗糙微结

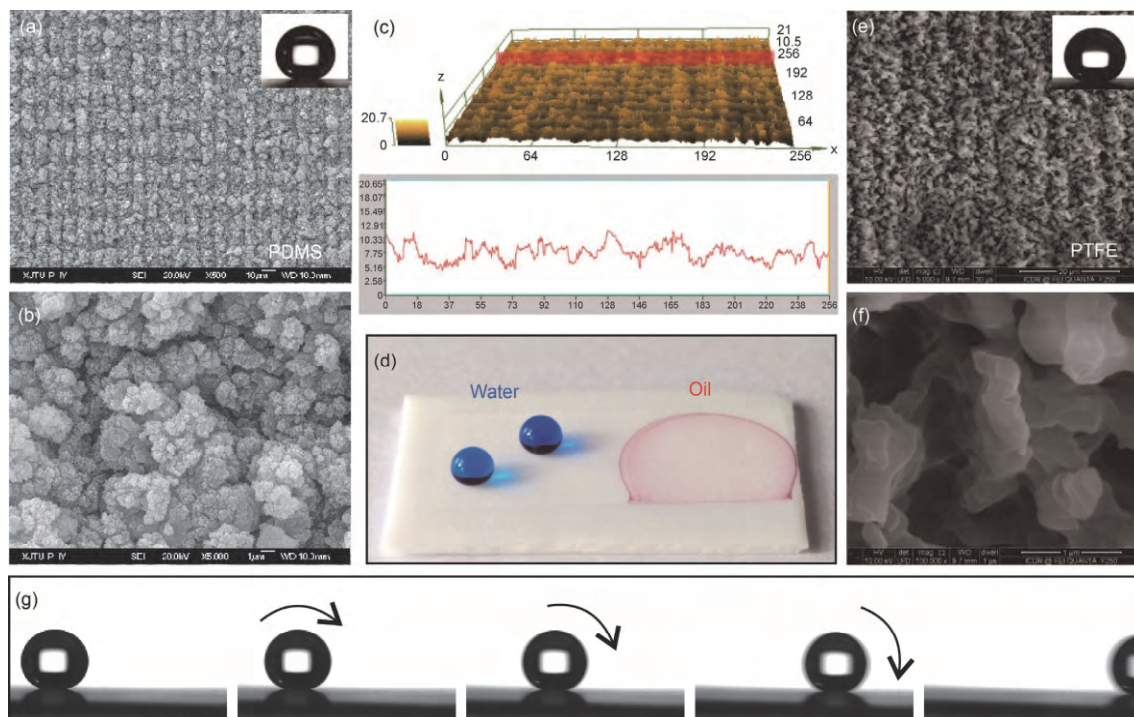


图4 (网络版彩色)飞秒激光制备的聚合物超疏水表面. (a)~(c) PDMS表面^[66]; (d)~(f) PTFE表面^[71]; (g) 水滴沿稍微倾斜的表面滚落下去
Figure 4 (Color online) Superhydrophobic polymer surfaces prepared by femtosecond laser. (a)~(c) PDMS surface^[66]; (d)~(f) PTFE surface^[71]; (g) water droplet rolling on the tilted rough PDMS surface

构. 将所制备表面在空气中存放30 d后, 随着激光诱导的微结构吸附大气中的含碳化合物, 这些表面的浸润性将会从超亲水性转变为超疏水性. Wu等人^[77]利

用飞秒激光烧蚀AISI 316L不锈钢表面. 当激光能量密度高于 2.4 J/cm^2 时, 材料表面会形成分离的圆锥形凸起结构(图5(a)). 该结构的直径约几微米, 并且表面

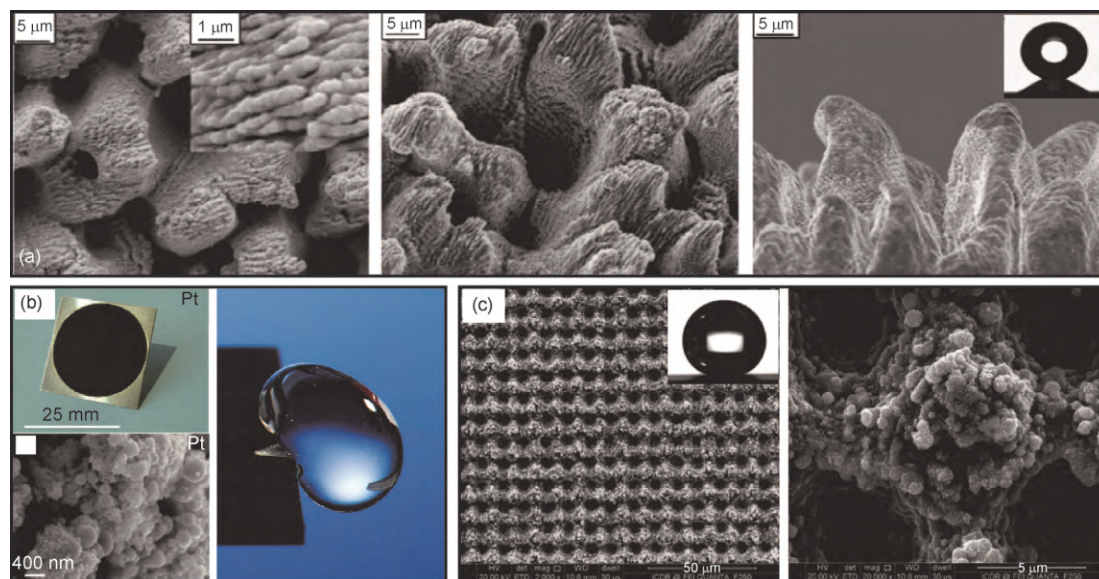


图5 (网络版彩色)飞秒激光制备的不同超疏水金属表面. (a) 不锈钢^[77]; (b) 铂^[41]; (c) 锌^[78]
Figure 5 (Color online) Different superhydrophobic metals fabricated by femtosecond laser. (a) Stainless steel surface^[77]; (b) platinum surface^[41]; (c) zinc surface^[78]

上覆盖着激光诱导的周期性表面结构(laser-induced periodic surface structure, LIPSS). 研究发现, 锥形凸起的尺寸和距离都会随着激光能量的增加而增大. 经过低表面能修饰后, 样品对水滴显示超疏水性和极低的粘滞性, 所测接触角为 166.3° , 滚动角为 4.2° . Vorobyev和Guo^[41]基于飞秒激光处理获得了不同种类黑色金属(图5(b)). 激光烧蚀后的铂、黄铜和钛表面呈现黑色, 主要是由于在其表面上形成了均匀的分级粗糙微结构. 当将这些黑色金属暴露在空气中一段时间后, 所制备表面便会拥有超疏水性(图5(b)), 所测水滴的接触角为 158° , 滚动角为 4° . Yong等人^[78]通过飞秒激光逐行扫描的方法在锌表面上制备了可变化的超疏水智能结构(图5(c)). 飞秒激光烧蚀后, 典型的微山阵列结构在锌片表面上形成, 未处理的锌片只由锌构成. 样品经过激光烧蚀后, 锌元素的含量减小到67.56%, 并且表面上出现了新元素氧, 说明在激光作用过程中, 微纳结构的形成与氧化同时发生, 在原始锌基底上形成了粗糙ZnO薄层, 黑暗中存放一段时间后的样品展现出出色的超疏水性. Long等人^[79]基于飞秒激光微加工技术在铜表面上设计了6种不同的微/纳结构. 研究发现, 部分样品上的超疏水性在低温或外部压力下不是很稳定. 在6种形貌中, 纳米结构分布越紧密, Cassie态的超疏水性就越稳定; 紧密的微米结构也能够增强该稳定性.

Zhou等人^[80]通过飞秒激光重复多次扫描在K9玻璃表面上诱导出两级微光栅结构. 微光栅的沟槽深、沟槽宽以及沟槽间凸脊的尺寸分别为50, 210和20 μm . 氟硅烷修饰后, 所得的玻璃表面具有超疏水性. 在该表面上, 水滴的接触角为 152.3° , 滚动角为 4.6° . Ahsan等人^[81]在钠钙玻璃表面上通过飞秒激光处理获得了超疏水结构, 水滴在所制备表面上的接触角达到 $152^\circ\sim 155^\circ$. Lin等人^[82]利用飞秒激光在石英玻璃表面直写分散的微凹陷阵列结构制备了透明超疏水表面. 每个微凹陷内形成了自组装的微纳米棒结构、纳米条纹结构以及纳米颗粒结构. 微凹陷阵列为整个表面提供了实现超疏水性的基本粗糙度, 而充分的未处理区域保证其高透明性. 经过氟硅烷修饰后, 水滴在所制备表面上的接触角为 161° , 滚动角小于 2° ; 并且在可见光及近红外波段, 该玻璃的透明度超过了92%.

飞秒激光处理也可以赋予石墨烯材料超疏水性. Shi等人^[83]基于飞秒激光处理在石墨烯表面上制备了

三维玫瑰状的微花瓣图案结构. 每一个单脉冲就可以形成1个花瓣, 每个花瓣由许多翘起的石墨烯纳米片组成. 单脉冲烧蚀的方法有助于实现大面积的图案化结构. 同时花瓣图案的密度可以通过改变扫描速度控制, 所制备表面对水滴显示出超疏水性和极高的粘滞性.

2.2 水下超疏油表面

由于油的表面张力比水小很多, 因此构建超疏油结构的难度大于制备超疏水结构^[12]. 制备空气中的超疏油表面, 除了足够粗糙的微纳米分级结构, 往往还需要内角弯曲结构和严格的化学修饰来降低表面能. 在空气环境中, 超疏油表面能够使表面张力在20~30 mN/m的油性液滴在这些表面上的接触角 $\geq 150^\circ$. Tuteja等人^[84]最先指出了内角结构对于实现空气中超疏油性的重要性. 内角结构是通常具有悬垂、倒梯形、蘑菇等形状的微纳结构^[12]. Pendurthi等人^[85]利用CO₂激光雕刻机在不锈钢材料上获得了超疏油纳米结构. 但是截至目前, 基于飞秒激光微加工方法制备的空气中超疏油表面依然很少被报道.

鱼鳞(图6(a))在水下具有抗油污的能力, 即鱼鳞表面具有水下超疏油性^[10]. 扇形的鱼鳞表面上分布着有序排列的微米山丘状凸起结构, 长和宽分别为100~300和30~40 μm (图6(b), (e)). 每个凸起结构的表面上进一步修饰着大量更精细的纳米疱状结构(图6(c), (f)). 此外, 鱼鳞主要由亲水的磷酸钙和蛋白质骨架构成, 外面涂有一层非常薄的黏液层, 亲水化学组成和粗糙表面结构使鱼鳞具有超亲水性^[10,47,86]. 在鱼儿生活的水环境中, 鱼鳞上的表面微结构会被水润湿, 并且水会填充进粗糙结构间, 形成一层被俘水层. 当水下油滴接触鱼鳞时, 油滴只能接触粗糙结构的尖端, 主要由于被俘水层排斥该油滴. 油滴在鱼鳞表面上处于水下的Cassie接触态(图1(f))^[10,12,87], 因而亲水化学组成和粗糙表面微结构的共同作用赋予鱼鳞水下超疏油性和抗油能力(图6(d)). 其他的生物, 如蛤蜊贝壳^[88]、荷叶下表面^[89]、海藻^[90]、豚鱼皮^[91]等, 同样拥有水下超疏油表面, 这些生物表面的性质开启了一条在水下实现超疏油性的新路径.

在飞秒激光烧蚀后的硅片表面(未经低表面能处理)上可以直接获得水下超疏油性. 平滑的硅表面是本征亲水的, 对水滴的接触角为 60° . 当浸入水下后, 二氯乙烷油滴在该平滑表面上的接触角为 124.6° , 说

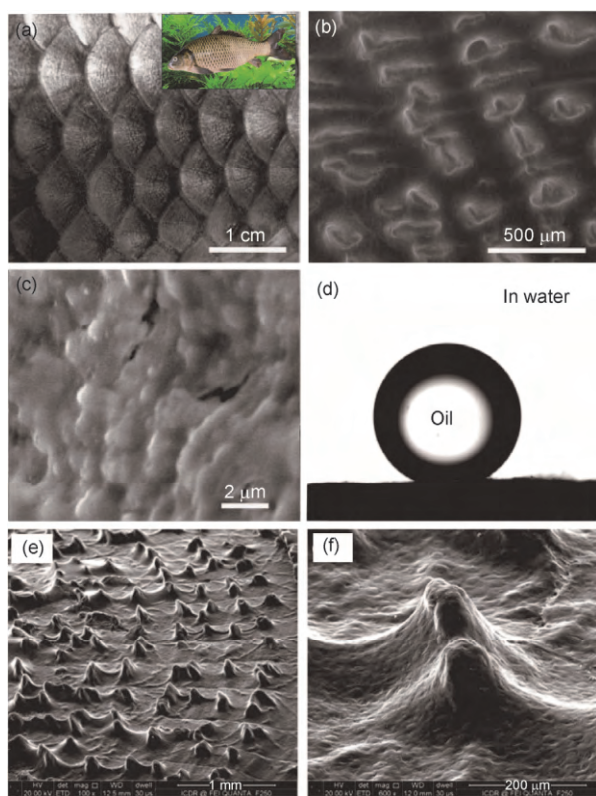


图6 (网络版彩色) 鱼鳞表面的水下超疏油性^[10,46]. (a) 鱼鳞的显微结构; 鱼鳞表面微纳结构的俯视((b), (c))和斜视((e), (f))电子显微镜图; (d) 水下在鱼鳞上的油滴

Figure 6 (Color online) Underwater superoleophobicity of fish scale^[10,46]. (a) Photography of fish scales; top-view (b), (c) and side-view (e), (f) images of surface microstructure of fish scale; (d) oil droplet on a fish scale in water

明硅表面在水下显示普通的疏油性. Yong等人^[87]利用飞秒激光烧蚀在硅表面上形成微山阵列粗糙结构(图3(i)~(k)). 硅表面的本征浸润性被该粗糙结构放大, 水滴可以在激光烧蚀后的表面上快速铺展开, 在空气中接触角为4°. 飞秒激光烧蚀后的硅表面在空气中显示超亲水性, 而在水下显示超疏油性. 水下油滴可以在粗糙硅表面上保持一个球形, 接触角为159.4°. 当样品表面倾斜0.5°时, 油滴便可以滚落下去. 根据水下Cassie模型, 在油滴与粗糙表面结构之间形成了一层被俘水垫^[12]. 该水垫抑制了油滴与固体表面的有效接触, 从而使飞秒激光烧蚀的硅表面在水下对油滴展现出超疏油性和极低的粘滞性. 空气中亲水性的硅表面在水下会转变成疏油性, 该疏油性会被飞秒激光诱导的粗糙微结构增强到超疏油性. Li等人^[92]基于液体辅助的飞秒激光烧蚀过程在硅表面上制备出了微锥体和微臼齿状结构, 赋予硅表

面水下超疏油的特性. 水下油滴在这两类表面上的接触角分别达到157.76°和169.21°.

山荷叶的花瓣在绚丽阳光下呈白色(图7(a)), 但在下雨天会转变为透明(图7(b))^[93], 主要由于该花瓣的细胞结构比较松散, 细胞间隙填充着大量空气. 阳光下, 在花瓣表面上发生漫反射, 所以花瓣看起来是白色的; 下雨时, 水会进入细胞间隙, 原本的液/气界面被液/液界面取代; 花瓣的透光性被增强, 因而转变为透明. Yong等人^[93]通过飞秒激光烧蚀在石英玻璃表面上诱导出大量无规则的纳米颗粒结构(图7(c)), 其表面具有极强的水下超疏油性(图7(d)). 水下油滴在该表面上的接触角为160.2°, 滚动角为1°. 除了超疏油性, 该表面在水下还具有高的透光性(图7(e)). 在可见光范围内, 所制备表面在水中与平滑的石英玻璃表面拥有相近的透明度(图7(f)). 与山荷叶花瓣在雨中变透明的机理类似, 将粗糙石英玻璃浸入水中后, 纳米结构会被水润湿, 原本的空气/玻璃界面会转变成玻璃/水界面. 相比于空气, 水的折射率更加接近于玻璃, 因而入射光的反射和米氏散射会被有效减弱, 导致样品具有高透明性. 该透明超疏油玻璃在水下防油污光学器件、水下防油光学窗口以及水下探测方面将会有重要应用.

同样地, 通过飞秒激光构建不同微结构或微图案, 水下超疏油性也可以在普通载玻片表面上实现^[94,95].

Yong等人^[96]基于飞秒激光烧蚀在钛基底表面上形成了一层二氧化钛分级粗糙结构, 赋予该金属表面水下超疏油性, 所得表面形貌与硅上所形成微山阵列结构非常类似. 尽管黑暗存放后的样品在水下会转变为超亲油性, 对油滴的接触角为4°; 但只需要UV光照射足够长的时间, UV光诱导的氧空位解离吸附环境中的水气, 会使粗糙二氧化钛表面上嫁接大量的-OH基团, 从而使表面恢复水下超疏油性. 水下油滴在照射过的样品上能够蜷缩成球形, 并且当样品倾斜1°时便可以滚动, 油滴接触角为160.5°. Li等人^[97]在蔗糖溶液中利用飞秒激光烧蚀镍表面, 在镍表面上形成了自组织的分级微锥体结构. 锥体的底面直径约3 μm, 其表面覆盖着尺寸为10~30 nm的纳米绒毛结构. 如果将样品置于水下, 油滴在其表面的接触角达到166°, 滚动角只有2.2°, 说明该表面在水下是超疏油的. Zhang等人^[98]进一步证明了飞秒激光可以在铝、铁、铜、钼以及不锈钢表面上诱导出微米/

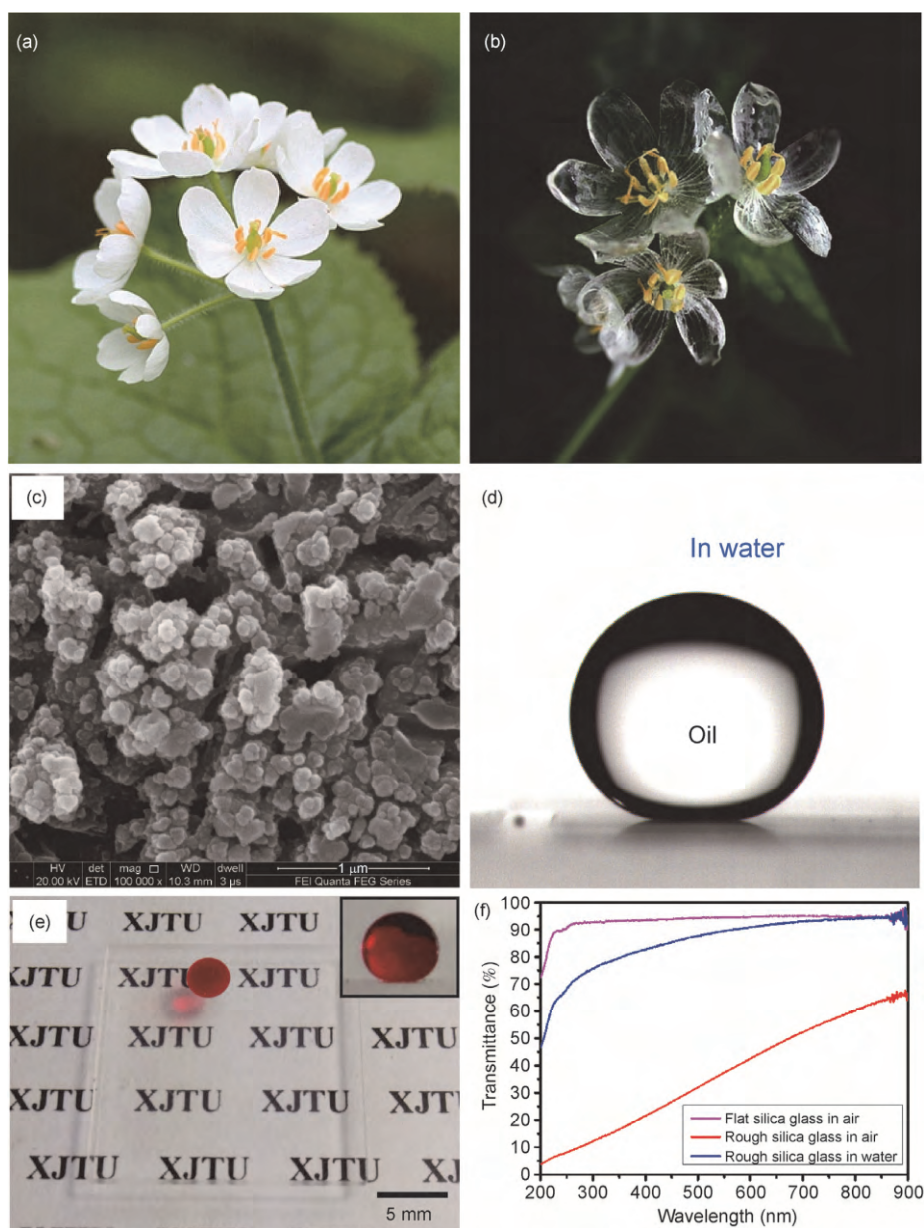


图7 (网络版彩色)飞秒激光仿山荷叶制备的水下透明超疏油玻璃表面^[93]。山荷叶在阳光下(a)和雨天中(b); (c) 飞秒激光在石英玻璃表面上诱导的纳米颗粒结构; (d) 在所制备表面上的水下油滴; (e), (f) 水下高透光性

Figure 7 (Color online) Transparent underwater superoleophobic silica glass ablated by femtosecond laser^[93]. Petals of *diphylleia grayi* on a sunny day (a) and in the rain (b); (c) femtosecond laser-induced nanostructure on the silica glass surface; (d) oil droplet on the textured silica glass in water; (e), (f) high transparency of the laser-induced underwater superoleophobic glass surface in a water medium

纳米粗糙结构,从而赋予这些表面水下超疏油性。所测水下油滴在这些表面的接触角分别为 157° (铝)、 157° (铁)、 155° (铜)、 152° (钼)和 155.5° (不锈钢)。

2.3 水下超疏气表面

气泡很难黏附在水下鱼的身上,否则会影响其身体平衡以及游速,这种影响对于幼年鱼尤为明显。

当将一个气泡释放到水下鱼鳞表面时,该气泡将会以近似球形停留在鱼鳞上。该气泡的接触角达到 155° ;当鱼鳞倾斜到 9° 后,该气泡即可在鱼鳞上滚离而去。如此高的接触角和低的滚动角说明鱼鳞具有水下超疏气性且对气泡显示极低的粘滞性^[47]。这种水下超疏气性使鱼鳞具有抗气泡功能,避免了气泡黏附到鱼的表皮上。当水蜘蛛和蝗虫潜入水下捕食

或不小心坠入水中时,这些动物身体周围会形成一层空气层^[99,100],使它们可以短暂呼吸该空气层中的氧气,称为“物理鳃”或“胸甲呼吸”。将荷叶浸入水中,然后在荷叶下释放一个小气泡;当该气泡由于浮力升起并接触到荷叶表面后,气泡会迅速铺散开。最终,气泡完全被荷叶吸附,说明荷叶表面在水下是超亲气的^[46]。

受鱼鳞和荷叶的化学性质和微观表面形貌启发,Yong等人^[46]分别在硅片表面(图8(a),(b))和PDMS表面(图8(e),(f))上通过飞秒激光烧蚀构建出微/纳米复合结构,分别实现了水下超疏气性和水下超亲气性。在水中,气泡可以在所制备硅表面上保持小球状,气泡的接触角达到了 162° (图8(c))。当样品被倾斜 2° ,该气泡便可以滚走(图8(d)),说明所制备粗糙硅表面在水下对该气泡显示超疏气性和极低黏附性。相反,

当一个气泡接触水下放置的粗糙PDMS表面后,该气泡会在35 ms内在所制备表面上完全散开(图8(g)),最终的接触角近似于 0° ,像是完全被粗糙PDMS表面吸附了。因而,飞秒激光烧蚀的PDMS表面在水下显示超亲气特性。研究发现,空气中超亲水的表面一般在水下会显示超疏气性。超亲水结构在水下会被水完全润湿,并在该结构周围形成一层排斥气泡的被俘水层。而空气中的极低粘滞超疏水表面在水下具有超亲气性。当该表面浸入水下后,在超疏水结构与周围水环境之间存在着被俘空气层。当气泡接触材料表面时,气泡中的气体会沿着该空气层散开,即会与空气层融合。所制备的水下超疏气表面具有排斥气泡黏附的能力,而超亲气表面可以捕获与收集水下的气体。

结合机械钻孔和飞秒激光微加工的方法,Yong

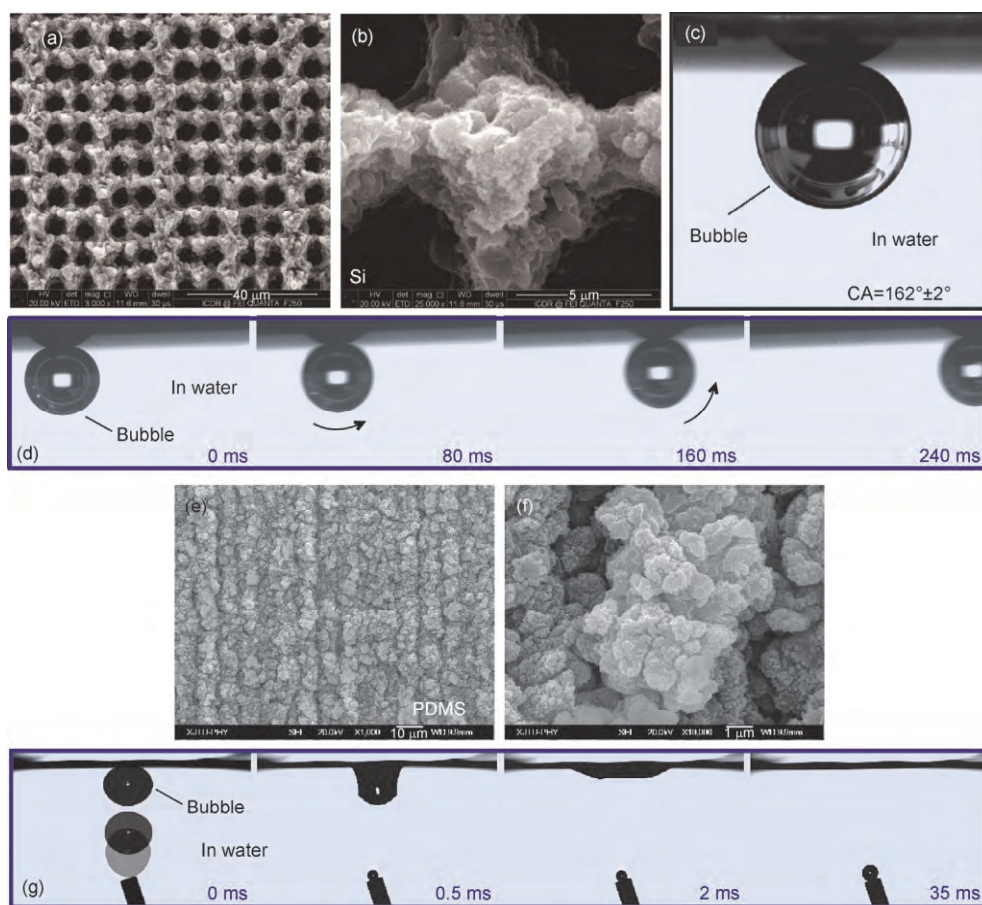


图8 (网络版彩色)飞秒激光制备的水下超疏气硅表面以及水下超亲气PDMS表面^[46]。(a)~(d) 粗糙硅表面的水下超疏气性;(e)~(g) 粗糙PDMS表面的水下超亲气性

Figure 8 (Color online) Femtosecond laser-induced underwater superhydrophobic silicon surface and underwater superhydrophilic PDMS surface^[46]. (a)~(d) Underwater superhydrophobicity of the structured silicon surface; (e)~(g) underwater superhydrophilicity of the structured PDMS surface

等人^[46]分别制备了具有孔洞结构的水下超疏气薄铝板和水下超亲气PTFE薄板。水可以自由穿过所制备多孔铝板,水下气泡会被拦截下来无法穿过,因而该水下超疏气多孔板可以去除水中的气泡。水无法穿过所制备多孔PTFE板,但水下气泡可以自由地穿过该板,因而水下超亲气多孔板可以被用来收集水下的气体。Yong等人^[45]进一步发现飞秒激光烧蚀后的PDMS表面经过氧等离子体处理会由水下超亲气性转变为水下超疏气性。通过巧妙地选择等离子体处理,不同水下超疏气/超亲气图案结构被制备出来,从而可以将气泡局限在超亲气区域,实现气泡图案化。研究发现,水下油浸润性以及水下气泡浸润性与样品在空气中对水滴的极端浸润性有着密切的联系。多数空气中的超亲水表面在水下具有疏油疏气性,而空气中的极低粘滞性超疏水表面在水下具有亲油亲气性。

2.4 润滑液灌注滑动表面

猪笼草以捕食昆虫为生,当昆虫落在猪笼草笼口边缘处时,猪笼草的结构使昆虫很难站稳。昆虫常常会从笼口边缘滑落进笼的底部,笼底充满了消化液,从而很快将昆虫分解转化为可吸收的物质。研究发现许多微米级的口袋结构定向地分布在猪笼草表面^[101,102],这些微孔中充满了一种润滑液体,在猪笼

草表面上形成了一层连续薄薄的液体层,该液体层牢牢地镶嵌进这些微口袋中。润滑液层能够显著减小猪笼草表面与昆虫脚上的油性物质之间的黏附作用,从而使昆虫很容易滚落下去。与昆虫类似,无论是水滴还是有机油滴都能够在猪笼草表面上自由滑落下去。这种表面一般被称为“液体灌注的多孔滑动表面”(slippery liquid-infused porous surface, SLIPS)或“润滑液灌注滑动表面”^[103]。受猪笼草的启发,2010年,Wong等人^[103]首先提出了构建超滑表面的思路,将含氟的润滑液体填充进微纳米多孔结构中,所制备表面展现出非常出色的抗液体性。对于不同的液体,比如表面张力从17.2 mN/m(正戊烷)变化到72.4 mN/m(水),所制备表面都显示非常低的粘滞性。这些液滴可以在倾斜5°的样品上滑落下去,而不留下任何污迹。

Yong等人^[104,105]发现通过飞秒激光直写技术可以一步直接在聚酰胺6(PA6,一种尼龙)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等材料表面形成一种三维连通的多孔网络结构(图9(a)~(c));然后利用氟硅烷修饰多孔结构来降低表面能;随后以硅油作为润滑液填充进激光诱导的多孔结构间,制备出SLIPS(图9(a))。与猪笼草类似,所制备滑动表面可以抵抗各种各样的液体,包括化学纯或复合液体。饮用水、正十六烷、墨汁、甘油、咖啡、牛奶、果汁、蛋清和蛋黄等液滴

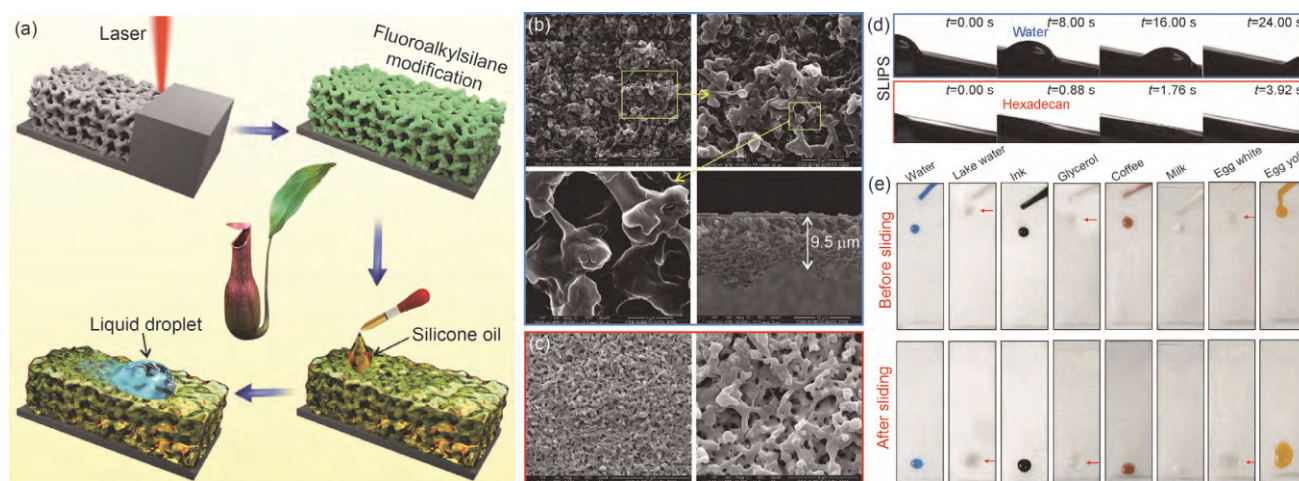


图9 (网络版彩色)飞秒激光制备的润滑液灌注超滑表面^[104,105]。(a) 制备过程;(b) 飞秒激光在PA6上诱导的多孔网络微结构;(c) 飞秒激光在PET上诱导的多孔网络微结构;(d) 去离子水和十六烷在所制备滑动表面上滑下的过程;(e) 不同种类液滴在所制备滑动表面上滑下

Figure 9 (Color online) Slippery liquid-infused porous surface fabricated by femtosecond laser direct writing^[104,105]. (a) Preparation process; (b) femtosecond laser-induced porous network microstructure on the PA6 substrate; (c) femtosecond laser-induced porous network microstructure on the PET substrate; (d) the droplets of deionized water and hexadecane sliding on the as-prepared slippery surface; (e) process of different liquid droplets sliding down the as-prepared slippery surface

都可以轻松从稍微倾斜的滑动表面上滑落下来,而没有任何粘黏(图9(d), (e)). 由于多孔层和基底是内在的一个整体材料,飞秒激光诱导的滑动表面具有强的稳定性. 即使弯折100次或用砂纸打磨100次,所制备滑动表面依然保持着最初的抗液特性. 此外,该SLIPS还具有快速自修复功能. 在遭受反复大面积的物理损伤(如用刀划刻)后,滑动性质没有明显减弱,主要由于润滑液可以自发地流向损伤区域,重新填充损伤所造成的孔洞.

制备润滑液灌注超滑表面,需要满足3个条件(图9(a))^[103-105]: (1) 基底材料上必须要有多孔结构,以确保润滑液可以填充进去并且被牢牢俘获住; (2) 所使用的润滑液体要比想要排斥的液体更容易润湿基底材料; (3) 润滑液与想要被排斥的液体互不相溶. 此外,微孔最好是相互连通的,只有相互连通的多孔结构才会有自修复功能^[104]. 一旦所制备滑动表面遭受划刻摩擦等损伤,连通性允许填充在周围微孔中的润滑液自发地流向损伤区域. 该过程可由毛细作用和表面张力自发驱动,而无需任何外力. 如果表面上的多孔不连通,该过程就较难发生.

超滑表面抗液性的原理与超疏液表面完全不同. 超疏液表面依靠表面微纳结构使液滴在该表面处于Cassie接触态,而超滑表面利用多孔结构困俘润滑液,在材料表面与各种液滴之间形成了一层润滑层. 超疏液表面在实际应用中容易受到外在压力或振动的影响,使液滴从Cassie态转变为刺入粗糙结构间的Wenzel态接触,从而表面失去抗液性. 而SLIPS具有抗压力、稳定性以及自修复性等特点,使得该类表面在防冰冻、抗污、生物医学等方面有着重要应用.

3 可调粘滞性和各向异性浸润

3.1 可调粘滞性

与极低粘滞性的超疏水荷叶相比,水滴也可以在红玫瑰花瓣(图10(a))上保持小球形状,呈现大的接触角(图10(b)插图)^[52]. 但是,玫瑰花瓣却对水滴显示极高的粘滞性,即使将花瓣竖直或翻转过来,水滴也会紧紧地贴在花瓣表面(图10(c)插图). 玫瑰花瓣表面上分布着大量的微米突起和纳米褶皱结构(图10(b), (c)), 这些微纳结构提供了足够的粗糙度,使水滴在该表面具有大的接触角. 然而相比于荷叶表面上的结构,玫瑰花瓣表面上的微米结构和纳米结构尺寸

更大,间隙更大,使水滴可以进入和润湿该结构上的凹槽部分,从而依附在花瓣表面上. 水滴与玫瑰花瓣的接触通常被认为是Wenzel态^[11,21]. 通过设计表面微纳结构,可以得到不同高低粘滞性的超疏水或超疏油表面. 粘滞性可以从荷叶状态调节到玫瑰花瓣状态,也即从极低变化到极高,可调粘滞性表面在操控液滴方面有着重要应用.

Zhang等人^[62]在硅基底上制备了不同的超疏水图案结构. 这些表面由普通疏水的周期性图案(三角形、圆和菱形)区域和周围飞秒激光诱导的超疏水微纳结构构成. 随着超疏水区域与普通疏水区域面积比例的增大,所制备表面具有超疏水性的同时,对水滴的粘滞力逐渐减小. 类似地,Yong等人^[64]利用飞秒激光选择性烧蚀PDMS表面,在该表面上制备了“田”字形的图案结构(图10(d), (e)). 飞秒激光烧蚀过的区域形成了一种微纳米分级粗糙结构,具有极低粘滞的超疏水性. 未处理的区域显示本征普通疏水性,具有极高粘滞性. 固定该正方形阵列的周期为200 μm ,当未处理区域边长 $\leq 180 \mu\text{m}$ 时,所制备表面上水滴的接触角不小于 150° ,显示超疏水性(图10(f)). 边长 $\leq 140 \mu\text{m}$ 时,当样品稍微倾斜或抖动,其上的水滴便可滚动(图10(g)). 当边长从140 μm 增大到180 μm 时,所测水滴的滚动角从 10° 增大到 54° ,再到 90° (图10(h)~(j)). 90° 是指即使样品竖立或翻转,水滴也会紧紧贴在样品上(图10(j)). 滚动角的变化说明所制备超疏水表面的粘滞性可以从极低调到极高(图10(f)). 这种调制可以简单地通过改变激光作用区域和未处理区域的面积比例来实现. 基于不同粘滞性的超疏水PDMS表面上,液滴无损转移、液滴可控反弹以及液滴快速定位/捕获等功能分别被实现^[61].

Yong等人^[63]在飞秒激光处理PDMS表面的过程中,设置较高的扫描速度,使单脉冲诱导的弹坑相互分离. 通过调节烧蚀弹坑之间的距离实现了对水滴粘滞性从极低到极高的调制. 基于类似的方法,Fang等人^[72]在PTFE表面上也实现了可调粘滞的超疏水性. Yong等人^[65]借助于飞秒激光多层刻蚀的方法在PDMS表面上构建了不同的三维微图案结构,包括凸三角形阵列、圆井阵列、圆柱阵列、凸菱形阵列和凹三角锥阵列. 这些三维微图案不但具有超疏水性,而且对水滴具有不同的粘滞性. Long等人^[106]通过飞秒激光烧蚀在铜表面上制备了不同形貌的周期性微结构,微结构的形貌可以简单地通过改变激光束的扫

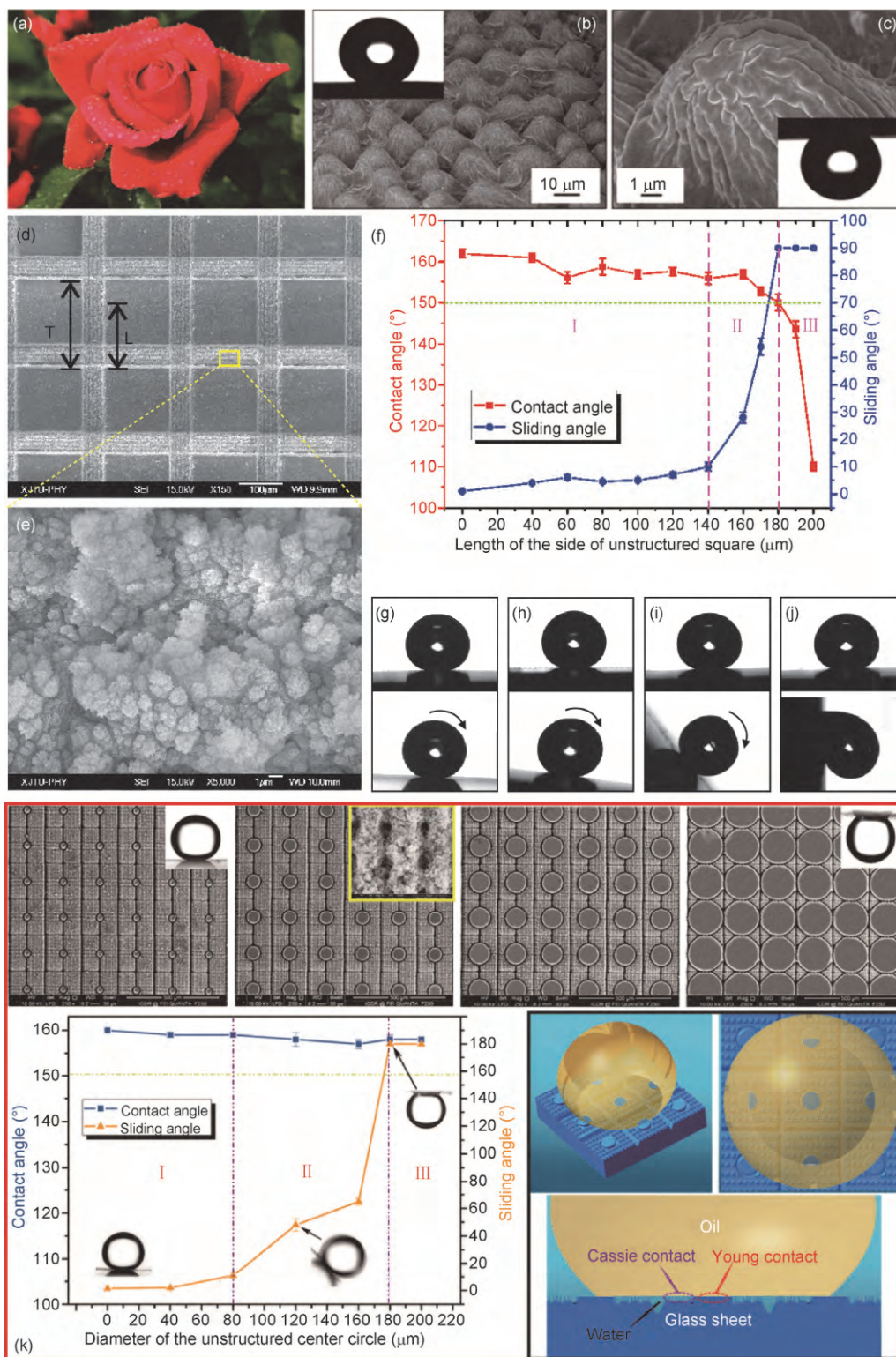


图 10 (网络版彩色)通过飞秒激光设计的图案化结构调控超疏水表面或水下超疏油表面的粘滞性. (a)~(c) 红玫瑰花瓣的极高粘滞超疏水性^[52]; (d)~(j) 超疏水/普通疏水图案化的PDMS表面^[64]. 其中未处理区域边长分别为 0(g), 140(h), 170(i)和 180(j) μm . (k) 水下超疏油/普通疏油图案化的玻璃表面^[95]

Figure 10 (Color online) Controllable water/oil adhesion on the femtosecond laser-designed patterns. (a)~(c) Ultra-high adhesive superhydrophobicity of red rose petal^[52]; (d)~(j) superhydrophobic/hydrophobic PDMS surface^[64]. (k) Underwater superoleophobic/oleophobic glass surface^[95]

描速度来控制. 经过氟硅烷修饰后, 所制备表面显示超疏水性, 并且对水滴展现出不同的粘滞性: 比较深的微结构展现极低的水粘滞性; 随着表面结构变平滑, 粘滞性逐渐增大. 该粘滞性变化主要由于水滴和所制备微结构的接触从Cassie态变到Wenzel态.

与调控超疏水表面上水滴的粘滞性类似, 也可以通过表面结构设计来调控水下超疏油表面对油滴的粘滞性. Yong等人^[94]利用不同的激光扫描速度和扫描间隔在玻璃表面上制备了不同粘滞性的水下超疏油结构. 随着扫描速度和扫描间隔的增大, 水下油滴在所制备表面结构上的浸润状态从水下Cassie态变化到过渡态, 再到水下Wenzel态, 从而油滴的滚动角从 3.5° 增大到 25.5° , 再到 90° . 对所有样品, 油滴的接触角都 $>150^\circ$. Huo等人^[95]在玻璃表面制备了由未处理的圆阵列和周围激光诱导的粗糙结构构成的复合图案结构(图10(k)). 在水下, 未处理区域显示普通疏油性和对油滴极高的粘滞性, 而激光诱导的微纳结构对油滴显示超疏油性和极低粘滞性. 随着未处理区域面积分数的增大, 所制备水下超疏油图案表面的油粘滞性可以从极低调制到极高.

3.2 各向异性浸润

水稻叶具有典型的各向异性表面结构以及各向异性浸润性(图11(a))^[53,54]. 水滴在水稻叶上并不是理想圆球形的, 而是呈现出一种沿水稻叶叶脉方向拉长的椭球状. 另外, 水滴极易沿叶脉方向滚动而流向根部, 有助于水稻的存活. 在水稻叶上的水滴沿垂直和平行于叶脉方向的接触角分别为 153° 和 146° , 滚动角分别为 9° 和 3° . 这种各向异性浸润性主要是由于水稻叶表面上微结构的各向异性排布导致的. 水稻叶表面分布着许多微米/纳米两级粗糙乳突结构(图11(b)). 这些微乳突结构沿平行于叶边缘方向呈整齐排列, 而沿垂直方向则随机无规则地分布着. 最近的研究表明, 水稻叶表面上还存在亚毫米尺度的沟槽阵列(图11(c), (d)). 凹槽的宽度和深度分别达到了200和 $45\text{ }\mu\text{m}$. 这些沟槽沿与叶脉平行方向延伸, 该方向为水滴滚动的主要方向.

飞秒激光微加工技术具有可控性强的特点, 可以选择性烧蚀某些特定区域, 但其余区域未加工. 因而, 该技术可以精细设计不同的各向异性表面图案微结构, 进而实现各向异性浸润性. Zhang等人^[60,61,107]最早研究了激光诱导的条纹与三角形对水滴形态的调

制作用, 使水滴的形态发生各向异性转变. 当激光扫描速度较慢时, 每条扫描线会形成1条微沟槽. 在扫描间隔较大时, 所形成的微沟槽便可以相互分隔开. Yong等人^[66]基于大间距激光逐行扫描的方法在PDMS基底上制备了周期性的微沟槽阵列结构(图11(e)). 每一个沟槽的宽度为 $12.17\text{ }\mu\text{m}$, 深度为 $8.57\text{ }\mu\text{m}$. 此外, 大量无规则的纳米颗粒任意地分布在微沟槽的内壁以及外边缘处, 放置在该微沟槽阵列上的水滴被沿着沟槽方向拉长(图11(f)). 对于周期为 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的微沟槽阵列, 水滴在其上沿沟槽方向的接触角为 116.5° (图11(g)), 沿垂直沟槽方向的接触角为 134.8° (图11(h)). 两方向接触角的差异达到了 18.3° , 说明所制备表面具有静态各向异性浸润特征. 在激光诱导的微沟槽与未烧蚀平滑区域的边界处存在着一种能量势垒, 该势垒会阻碍水滴沿着垂直方向铺展, 而沿平行于沟槽方向却没有该势垒存在. 此外, 三相接触线沿沟槽方向是连续的, 所以水滴更倾向于沿着沟槽方向向前蔓延. 图11(i), (j)所示为水滴在周期为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的微沟槽阵列结构上滚动的过程. 沿平行于沟槽方向的滚动角为 31° (图11(i)), 而沿垂直方向的滚动角为 76° (图11(j)), 说明水滴更易于沿着沟槽滚落下去, 与水稻叶非常类似. 两方向的滚动角差异达到了 45° , 而水稻叶上只有 6° . 相比于在沿沟槽方向连续的三相接触线, 水滴在微沟槽阵列表面上沿垂直方向的三相接触线不连续, 并且看上去更长. 因而, 在垂直方向上会产生更强的粘滞效应, 导致水滴沿垂直方向要比沿平行沟槽方向更难滚落下去.

Lu等人^[108]基于能量调制的飞秒激光扫描方法在PDMS基底上制备了分级粗糙沟槽结构. 通过高激光功率扫描来获得宏观沟槽结构, 然后再通过小能量激光扫描来获得可实现超疏水性的微纳米结构. 该仿水稻叶表面上水滴沿垂直和平行方向滚落的滚动角差异为 6° . Long等人^[109]利用飞秒激光在铜表面上制备了凹槽表面结构. 平行凹槽阵列的周期和高度可以精确控制, 水滴在所制备凹槽阵列上具有各向异性滚动的趋势.

利用飞秒激光诱导的微沟槽阵列结构可以实现水下各向异性油浸润性. 例如, Yong等人^[110]在硅表面上制备了周期性的微结构. 当周期为 $450\text{ }\mu\text{m}$ 时, 水下油滴在所制备表面上沿平行于和垂直于沟槽方向的接触角分别为 135.7° 和 155.5° . 平行方向的接触角明显小于垂直方向的, 说明该油滴更倾向于沿着

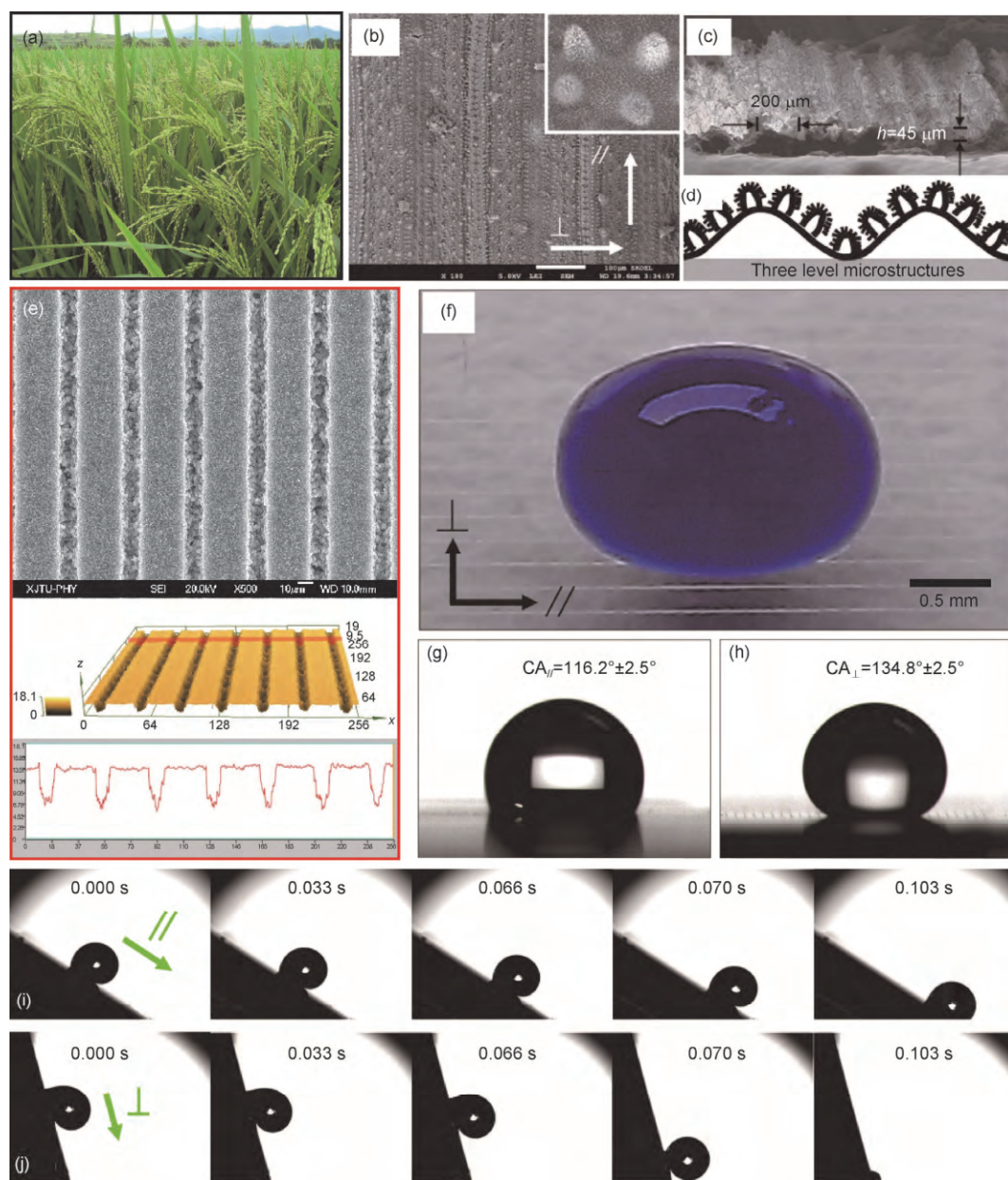


图 11 (网络版彩色)水稻叶与飞秒激光诱导的微沟槽阵列结构的各向异性浸润性。(a)~(d) 水稻叶表面的各向异性微结构以及浸润性^[54]; (e)~(j) 飞秒激光诱导的微沟槽阵列结构上的各向异性浸润性以及各向异性滚动性^[66]

Figure 11 (Color online) Anisotropic wettabilities of the rice leaf and the femtosecond laser-induced microgrooves array. (a)~(d) Anisotropic surface microstructure and wettability of rice leaf^[54]; (e)~(j) anisotropic wetting and anisotropic sliding on the femtosecond laser-induced microgrooves^[66]

沟槽方向铺展。通过调节沟槽阵列的周期, 各向异性的程度可以从 0° 变化到 19.8° 。同样地, Li等人^[92]在乙醇和蔗糖溶液中利用飞秒激光烧蚀在硅表面制备了微沟槽状表面结构, 研究发现水下油滴更容易沿着沟槽方向滚落。

不同于水稻叶沿两个相互垂直的方向显示各向异性浸润, 大闪蝶翅膀表现出方向性粘滞的独特性

质, 使得大闪蝶能够在雨中飞行时抖落雨滴(图12(a))^[8]。研究发现, 蝴蝶翅膀上覆盖着一层微米尺度的鳞片状结构, 鳞片在沿着身体中心轴向外辐射(RO)方向相互重叠着(图12(b))。同时, 鳞片表面由垒成脊状的纳米条子构成, 该条子又由沿RO方向阶梯式堆积的纳米针组成(图12(c))。当翅膀向下倾斜约 9° 时, 水滴便可以沿RO方向滚离表面(图12(d)); 而沿

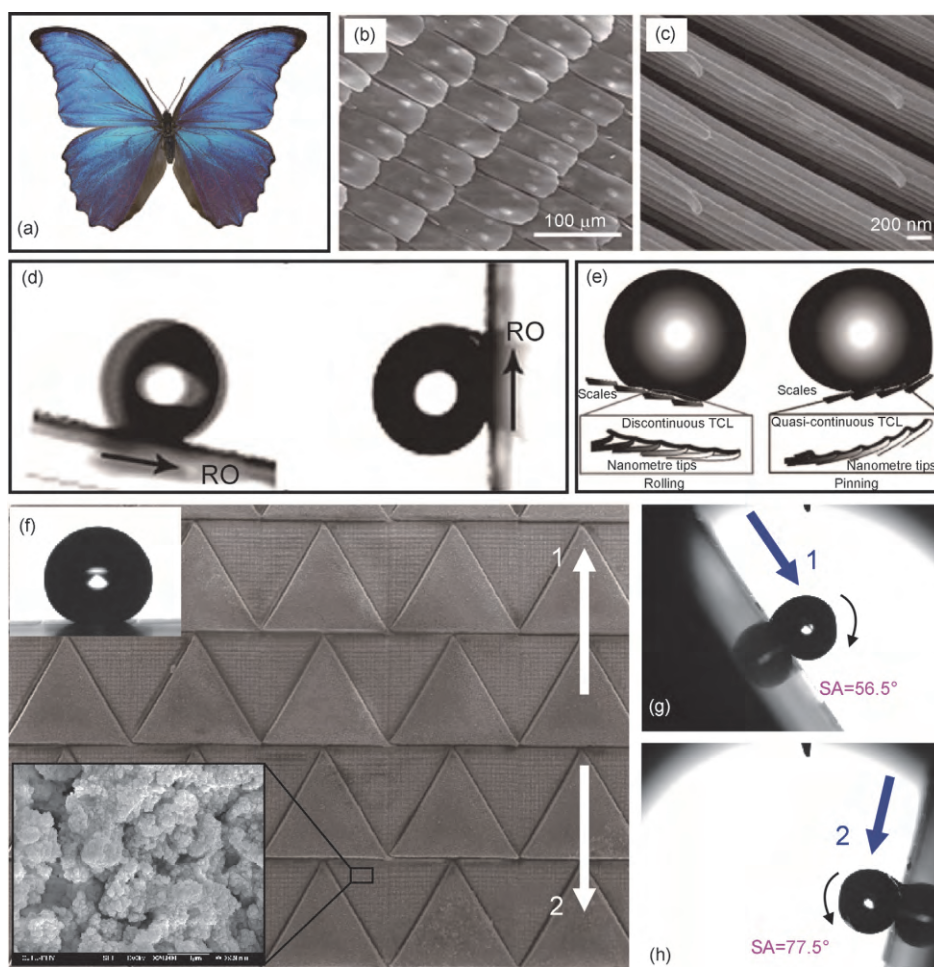


图 12 (网络版彩色)蝴蝶翅膀与飞秒激光制备的三角形阵列图案结构的各向异性浸润性. (a)~(e) 蝴蝶翅膀的方向性粘滞性^[81]; (f)~(h) 飞秒激光制备的超疏水三角形阵列结构所具有的方向粘滞性^[68]

Figure 12 (Color online) Anisotropic wettabilities of the butterfly wings and the femtosecond laser-designed triangle array. (a)~(e) Unidirectional adhesion of the butterfly wing^[81]; (f)~(h) directional adhesion on the femtosecond laser-induced superhydrophobic triangle array^[68]

相反方向,水滴会紧紧贴在蝴蝶翅膀上,即使将翅膀竖立起来水滴也不会滚落(图12(d)). 水稻叶表面上的各向异性浸润性是一种典型的二维性质,而蝴蝶翅膀的方向性粘滞发生在一维方向. 这种方向性粘滞主要是由蝴蝶翅膀上多级结构沿一维方向各向异性排布造成的(图12(e)).

受蝴蝶翅膀方向性微结构启发, Yong等人^[68]基于飞秒激光选择性烧蚀的方法在PDMS表面上形成了一种三角形阵列图案(图12(f)). 所有未处理等腰三角形区域的顶角指向同一个方向(方向1). 该三角形阵列结构与蝴蝶翅膀上相叠压的鳞片状结构类似. 未处理的三角形区域是平滑的,呈普通疏水性. 周围激光诱导区域对水滴显示超疏水和极低粘滞性,水滴在所制备表面总体接触角高于150°(图12(f)插图).

研究发现,当水滴大小与三角形尺寸相当时,水滴沿等腰三角形顶角方向(方向1)的滚动角为56.5°(图12(g)),而沿相反方向(方向2)的滚动角为77.5°(图12(h)). 这说明水滴更容易沿着等腰三角形阵列顶角方向滚落,而沿其反方向较难,各向异性程度达到21°. 在该方向性排布的三角形阵列上,水滴沿着两个相反方向具有不同的三相接触线情形,因而引起方向性粘滞现象.

虽然水稻叶和蝴蝶翅膀都具有各向异性滚动的性质,但是这两种各向异性是不一样的. 水稻叶表现出二维各向异性,即液滴沿两个相互垂直方向的滚动角不同. 而蝴蝶翅膀上的各向异性是一维的,即液滴沿两个相反方向的滚动角不同. 基于飞秒激光微加工可控性强以及在结构精细设计方面的特点, Fang

等人^[70]首先在PDMS表面上制备了不同宽度、深度和周期的凹槽阵列。然后在每一个凹槽底部进一步构造了三维台阶状结构,所制备表面同时结合了水稻叶和蝴蝶翅膀的各向异性浸润特点。一方面,相比于垂直于凹槽方向,样品上的水滴更容易沿着凹槽方向滚落下去;另一方面,水滴沿着下台阶方向要比沿着上台阶方向更容易滚落。因而,水滴在该台阶凹槽阵列上沿3个不同方向具有3个明显不同大小的滚动角。二维和一维各向异性滚动性可以通过沟槽深度、宽度以及台阶个数来调节。这种复合各向异性表面能够实现微液滴的定向无损移动以及表面微流体复杂智能操控。

根据以上研究可以发现,表面微形貌的各向异性是导致样品具有各向异性浸润性的根本原因。固体表面的浸润性只是样品表面微纳结构在宏观的外在表现形式之一,即表面的微结构决定了表面的浸润性。精细微/纳米(几十微米以下)结构可以赋予所制备表面超疏液性,而亚毫米结构(几十微米以上的沟槽以及其它3D图案)可以对样品表面上的液滴形状进行调控,使表面对该液滴展现出各向异性极端浸润性。

4 应用

4.1 自清洁

与荷叶表面类似,飞秒激光制备的超疏水表面也具有优异的自清洁能力^[58,66]。如果这些表面被一些固体粉尘颗粒污染了,只需将表面稍微倾斜,然后将水滴滴落在这些超疏水表面上便可去除污染物。水滴会自发地从表面上滚落下去,并黏附走污染物颗粒,留下一条干净的路径,达到对该表面自我清洁的效果。而在平滑表面上,水滴一般是滑落下去,水滴滑过后污染物依然会留在材料表面。相对于普通表面,水滴在超疏水表面会蜷缩成球形,并以翻滚的方式从表面滚落下去。由于大多数粉尘颗粒黏附于液体表面上的能力要强于黏附在固体表面上。因而,滚动的液滴更容易捡起材料表面上的异质污染物颗粒。自清洁功能使飞秒激光诱导的超疏水材料可应用于室外建筑物、汽车外壳、手机屏、太阳能电池板等领域,来减少这些材料的清洗次数。

4.2 液滴操控

借助于不同粘滞性大小的超疏水或水下超疏油

表面,可对微小液滴实现不同方式的操控。例如,Yong等人^[64]在PDMS表面上构建了粘滞性从极低到极高的超疏水微纳结构。在极低粘滞性的超疏水表面上,自由落下的水滴可以在该表面弹跳很多次。随着粘滞性的增加,水滴反弹的次数逐渐减小。至于高粘滞的超疏水表面,水滴落下后会紧紧黏附在所制备表面上,而无法反弹起。这种可控液滴弹跳性可以应用于喷墨打印。利用高粘滞性的超疏水表面可以将微小水滴从低粘滞表面上转移到更高粘滞性的表面上,该高粘滞性超疏水表面充当了机械手的作用。由于超疏水性使得液滴与该机械手的接触面积非常小,因而在水滴转移的整个过程中几乎没有液体损失。这种液滴无损运输的方式在微化学反应、生物工程等方面具有潜在应用。在一些微化学反应中,反应试剂的体积越小越节省成本。此外,结合飞秒激光可控性强的特点,可以在同一个表面上同时设计极低粘滞性的区域和极高粘滞性的区域。当水滴落在极低粘滞性的区域时,水滴会很容易滚到高粘滞区域而被黏附住,从而实现了液滴的快速捕获功能。

与上述操作水滴的过程类似,基于不同粘滞性大小的水下超疏油表面也可以实现对水下油滴的操作,例如水下油滴无损运输、水下油滴融合以及水下油滴捕获^[94,95]。

4.3 油水分离

频繁发生的石油泄漏事故和工业含油废水排放不仅造成了巨大的经济损失,也严重地污染了自然环境。结合飞秒激光烧蚀与机械钻孔的方法,Yong等人^[71]制备了超疏水多孔PTFE薄板。除独特的防水性外,该板还具有超亲油性(图4(d))。当将油水混合物倾倒在超疏水多孔板之上时,超亲油性使混合液中的油可以渗透过穿孔结构,而超疏水性使混合液中的水被拦截在所制备材料上,从而成功地将油水混合物分离开。这是一种“除油型”分离方式。鉴于所制备超疏水PTFE的稳定性,该材料甚至能够分离强酸/强碱溶液与油的混合液。Li等人^[111]直接利用飞秒激光在铝箔上钻孔,形成微孔阵列结构。所制备多孔铝箔在空气中显示超亲水性,而在水下显示超疏油性。当将油水混合物倾倒在预先用水润湿的多孔铝箔上后,超亲水性使混合液中的水可以穿过该多孔箔。相反,水下超疏油性使多孔箔具有抗油性,因而混合液中的油无法通过多孔,只能停留在多

孔箔上,实现了油水分离功能.这是一种“除水型”分离方式.

4.4 细胞工程

细胞的生长、分裂、黏附、迁移等行为与所处的培养基底有很大的关系^[112,113].生物材料表面的粗糙度和化学组成对细胞的行为发挥着关键作用.除了以上两个因素外,浸润性也会影响培养基底上细胞的生长和运动行为.激光诱导的硅尖刺结构拥有可控的浸润性和粗糙度,可用来在活体中控制细胞与生物材料间的相互作用.在不同的激光能量密度下,Ranella等人^[114]制备了多种圆锥尖刺微结构.这些圆锥微结构有不同的尺寸、高宽比和密度.所制备表面的浸润性从亲水变化到超疏水,使成纤维细胞在这些表面上有明显不同的增殖生长情况.实验发现这类细胞更倾向于黏附在亲水基底上,而在疏水表面上会受到抑制.对于同一个粗糙表面,通过将表面从疏水性(修饰疏水氟硅烷分子层)改变为亲水性(修饰亲水的氧化物层),可实现排斥细胞和亲细胞两种状态间的相互转换.

Yong等人^[105]对比了C6神经胶质瘤细胞在未处理PET表面、飞秒激光诱导的多孔PET表面以及润滑液灌注的滑动PET表面上的生长增殖情况.研究发现,培养一段时间后,多孔PET表面上的细胞数量是平滑表面上的2.6倍,说明飞秒激光诱导的多孔结构促进了该类细胞的生长.这主要是由于该多孔结构作为支架为细胞提供了更多的接触面积.相反,在滑动表面上几乎没有细胞存在,说明所制备滑动表面完全抑制了该类细胞的增殖.这是由于填充在多孔间的润滑液阻碍了细胞与基底的相互接触.飞秒激光诱导的多孔结构对细胞生长的促进作用可被用来制备癌细胞检测仪器.滑动表面的抗癌细胞功能使其有可能应用于可植入生物支架.

4.5 水雾收集

Ren等人^[115]通过飞秒激光打孔、化学修饰和飞秒激光烧蚀铝箔下表面制备了一种Janus铝膜.该膜一面是亲水性的,而另一面是疏水性的.水滴能够自发地通过Janus铝膜上圆锥形的孔,从上表面到下表面.该过程由所形成微孔的梯度表面能和圆锥形貌所引起的Laplace压力驱动,所得Janus膜具有优异的收集水雾能力.与超亲水膜相比,收集水雾的能力增强了

209%,而所收集水雾的二次蒸发减弱了75%.Yin等人^[116]巧妙地利用飞秒激光制备了超疏水的金属网,然后将其贴在亲水金属板上获得了超疏水/亲水图案表面.该结构也对收集水雾的过程有显著的增强作用.

4.6 浮力增强

能够浮在水面上的微小器件有许多重要的潜在应用,如水文监测、水污染监测、水上机器人的支撑等.自然界中,即便是较重的青蛙蹲坐在荷叶表面上,荷叶也能够稳稳地浮在水面上.与叶状的微小船不同,水龟能够浮在水面上并且在水面上跳跃,但是水龟只有6条超疏水的腿.此外,一些密度比水大的小物体也有可能浮在水面上,如涂蜡的硬币和针.Yong等人^[67]借助飞秒激光制备了人造PDMS荷叶状小船,研究发现PDMS薄片上表面的超疏水性可以提高该薄片的负载能力.PDMS薄片的上表面经过飞秒激光处理显示超疏水性,而下表面只是普通的疏水性.即使载着重物,人工制备的微小船也能够轻松浮在水面上.与小船同体积水的重量为0.92 g,但该小船可以负载5.58 g的重物,也就是说,该小船的负荷能力是其体积所造成浮力的6倍.这主要是由于超疏水结构和表面张力的作用允许小船将水面压弯,甚至小船的顶部已经低于水平面.弯曲的液面增大了总的排水量,从而增强浮力使超疏水小船具有大的负荷能力.通过设计5种不同的小船作对比,研究发现下表面的浸润性对小船的负荷能力几乎没有影响.上表面的超疏水性,尤其是上表面边缘处的超疏水性是造成小船大负荷能力的真正原因.该效应被称为“超疏水边缘效应”^[67].

4.7 液体图案化

超疏水结构或水下超疏油结构不会被水滴或油滴润湿,而普通平滑表面常常展现出对液滴的高黏附性.通过飞秒激光选择性烧蚀材料表面的某些特定区域,使这些区域具有超疏水性或水下超疏油性.当水或油滴滴落在这些表面上时,水或油会被局限在未处理区域上,从而可以实现液体图案化结构^[45].例如,Yong等人^[117]提出了一种基于飞秒激光诱导的水下超疏油图案结构制备液体微透镜阵列的方法.微透镜是一种基本的光学元件,在光会聚/发散、成像、摄影、光学显微镜、光通讯等方面有重要应用.利

用飞秒激光烧蚀在玻璃上形成了圆阵列图案结构,中心圆区域为未处理区域,圆周围被飞秒激光烧蚀形成纳米颗粒粗糙微结构.激光处理的区域显示水下超疏油性,即具有排斥油的能力.在水下,可将油滴滴在中心圆区域中.飞秒激光诱导的水下超疏油区域一方面可以把油滴限制到固定区域(未烧蚀区),另一方面阻隔了相邻油滴的接触与融合.表面张力使油滴具有曲面结构,因此该油滴阵列与周围水环境构成了一种透镜系统.所得液体透镜阵列具有优异的成像能力.

Yoo等人^[118]通过飞秒激光烧蚀及复制技术在PDMS表面上获得了超疏水笼结构并实现了液滴特殊位置定位的功能.未处理区域被包夹在超疏水结构中间,当将包含聚苯乙烯的胶体液滴滴在这些特殊区域后,随着蒸发会自组装形成一种光子晶体结构.

4.8 水下气体收集

飞秒激光制备的微纳粗糙PDMS表面在空气中具有超疏水性而在水下具有超亲气性,即在水下具有吸附捕获气泡的能力.Yong等人^[69]先利用钻孔的方法在PDMS薄片上形成穿孔阵列,然后利用飞秒激光烧蚀诱导表面粗糙结构,制备了超疏水/水下超亲气多孔PDMS薄板;以该多孔板为核心部件,设计了一种水下气泡收集装置.该PDMS薄片的超疏水性拦截水进入收集装置,即不允许水穿过该多孔板.而水下气泡会被该多孔板吸附,并穿过微孔结构进入收集装置内部.这种水下气泡收集装置可应用于收集海底溢出的甲烷气体.

4.9 检测分析

痕量分子检测在癌症前期诊断、食品安全检测、法医分析等方面有重要应用,然而目标分子的随机分布性以及检测样品的低浓度性常常给检测过程带来很多困难.Wang等人^[119]以飞秒激光制备的超疏水表面为基底,发现其在检测表面拉曼信号的过程中具有增强信号的作用.他们首先通过飞秒激光烧蚀在硅片表面上形成了一种微米级锥形尖刺结构,然后在飞秒激光诱导的粗糙结构上蒸镀60 nm厚的银薄膜,吸附空气中的低表面能含碳化合物后,样品显示超疏水性和极低粘滞性.当将罗丹明6G溶液(20 μL)滴放在基底表面上时,液滴的接触角为 153° ,滚动角

小于 5° .随着液滴的蒸发,罗丹明液滴在所制备表面上最终会浓缩在直径约0.42 mm的极小范围内.拉曼散射光谱显示,该超疏水基底上的信号增强效果远高于其他类型的浸润性表面.对于普通表面或高粘滞超疏水表面,液滴蒸发的过程中液滴与材料表面的接触面积减小并不显著,因而浓缩效果一般.这种表面拉曼增强光谱一方面得益于飞秒激光诱导的微纳结构上银颗粒的增强效应,另一方面得益于超疏水表面对被检测样本的集中浓缩作用.这种将飞秒激光诱导的超疏水结构与表面增强拉曼散射相结合的方法为超痕量分子检测提供了一种新思路.

5 结论与展望

极端浸润性表面有着非常广阔的应用领域.由于飞秒激光微纳加工技术具有热影响区域小、非接触式加工、空间分辨率高、加工材料广泛等特点,该技术被证明是调控固体材料表面浸润性的一种有力工具.与传统微制造技术相比,该技术更擅长于设计复杂精细的浸润性表面结构.本综述系统总结了飞秒激光微加工技术在仿生设计制备不同极端浸润性微纳结构方面的应用,包括超疏水表面、水下超疏油表面、水下超疏气表面、润滑液灌注滑动表面、可调控粘滞性表面以及各向异性浸润表面.在每一类性质中,首先展示了自然界中拥有该类性质的生物表面结构,然后分类介绍了如何利用飞秒激光来仿生构造这些特殊浸润性微纳结构,即制备原则.以浸润性的特点分类,揭示了微观表面结构与宏观浸润性之间的内在联系:表面微结构决定表面浸润性.此外,本文还展示了飞秒激光诱导的极端浸润性表面的一些典型应用.

目前为止,飞秒激光调控材料表面浸润性的研究依然处于早期发展阶段,许多问题依然需要在未来几年里解决.(1)目前飞秒激光加工过程比较耗时,在面向工业化应用时,加工效率需要大幅度优化提高.亟待出现更高功率激光系统以及更有效的扫描方式(如自动并行加工方法).(2)稳定性对于所制备极端浸润性表面的实际应用具有重要意义.制备耐摩擦、耐高温、抗酸碱腐蚀等能够在恶劣环境中长时间工作的特殊浸润性表面依然是当前的研究重点.(3)空气中的超疏油表面(能够超疏表面张力在20~30 mN/m的油性液滴)依然很少由飞秒激光微加工的方法制备出来.获得该类性质需要在材料表面构建内

角微纳结构^[12]。(4) 文献中多有报道飞秒激光诱导出的超亲水表面在空气中放置会逐渐转变成超疏水性,这主要是由吸附空气中的含碳化合物导致的。虽然这种性质为制备无氟超疏水表面提供了一种思路,但是这种不稳定性会直接影响所制备超亲水表面的长时间实际应用。尽管别的方法制备的微纳粗糙表面有时也会有这样的变化,但是研究发现飞秒激光制备的表面更加明显,尤其是飞秒激光烧蚀的金属材料。因此,可以猜测相比于普通超亲水表面,飞秒激光烧蚀的金属表面在吸附空气中含碳化合物方面应该有不同机制,而该过程尚未完全被研究透彻。(5) 聚焦激光束可以加工平整表面。如何在曲面上构建超浸润微纳结构依然是个难点。(6) 由于该研究方向处在初始发展阶段,所制备的极端浸润性表面被

证明的应用依然非常有限,这也是最重要的一点。这些激光制备的超浸润材料依然还没有被大规模应用于工业生产、日常生活以及军事等领域。在未来几年里,更多的潜在应用将被开发。

尽管飞秒激光调控材料表面浸润性技术依然受制于加工效率低的缺陷,但其可控性强(对微纳结构进行精细设计)以及可加工绝大多数给定材料的特点依然是其他微纳加工方法无可替代的。该技术更善于实现精细复杂或多相浸润性,在一些特殊应用场合中将会大有作为,如细胞工程、军事设施等。随着越来越多的科学家和工程师进入该领域并致力于设计制备各种各样的极端浸润性表面,该研究方向将会有很好的未来。我们相信飞秒激光诱导的特殊浸润性表面的规模化、商业化应用并不会很遥远。

参考文献

- 1 Tian Y, Su B, Jiang L. Interfacial material system exhibiting superwettability. *Adv Mater*, 2014, 26: 6872–6897
- 2 Bellanger H, Darmanin T, Taffin de Givenchy E, et al. Chemical and physical pathways for the preparation of superoleophobic surfaces and related wetting theories. *Chem Rev*, 2014, 114: 2694–2716
- 3 Chen F, Zhang D, Yang Q, et al. Bioinspired wetting surface via laser microfabrication. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 6777–6792
- 4 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces. *Soft Matter*, 2015, 11: 8897–8906
- 5 Liu K, Yao X, Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3240–3255
- 6 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1–8
- 7 Gao X, Jiang L. Biophysics: Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, 432: 36
- 8 Zheng Y, Gao X, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter*, 2007, 3: 178–182
- 9 Gao X, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Adv Mater*, 2007, 19: 2213–2217
- 10 Liu M, Wang S, Wei Z, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface. *Adv Mater*, 2009, 21: 665–669
- 11 Parker A R, Lawrence C R. Water capture by a desert beetle. *Nature*, 2001, 414: 33–34
- 12 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Superoleophobic surfaces. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4168–4217
- 13 Liu H, Wang Y, Huang J, et al. Bioinspired surfaces with superamphiphobic properties: Concepts, synthesis, and applications. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707415
- 14 Xue Z, Liu M, Jiang L. Recent developments in polymeric superoleophobic surfaces. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2012, 50: 1209–1224
- 15 Teisala H, Tuominen M, Kuusipalo J. Superhydrophobic coatings on cellulose-based materials: Fabrication, properties, and applications. *Adv Mater Interfaces*, 2014, 1: 1300026
- 16 Ragesh P, Anand G V, Nair S V, et al. A review on “self-cleaning and multifunctional materials”. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14773–14797
- 17 Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 2008, 4: 224–240
- 18 Jiang T, Guo Z, Liu W. Biomimetic superoleophobic surfaces: Focusing on their fabrication and applications. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1811–1827
- 19 Yong J, Chen F, Li W, et al. Underwater superaerophobic and superaerophilic nanoneedles-structured meshes for water/bubbles separation: Removing or collecting gas bubbles in water. *Glob Chall*, 2018, 2: 1700133
- 20 Shan C, Yong J, Chen F, et al. Reversible switch between underwater superaerophilicity and superaerophobicity on the superhydrophobic nanowire-haired mesh for controlling underwater bubble wettability. *AIP Adv*, 2018, 8: 045001

- 21 Wen L, Tian Y, Jiang L. Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3387–3399
- 22 Lee Y, Park S H, Kim K B, et al. Fabrication of hierarchical structures on a polymer surface to mimic natural superhydrophobic surfaces. *Adv Mater*, 2007, 19: 2330–2335
- 23 Wang J, Zhang Y, Liu Y, et al. Recent developments in superhydrophobic graphene and graphene-related materials: From preparation to potential applications. *Nanoscale*, 2015, 7: 7101–7114
- 24 Yao X, Song Y, Jiang L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces. *Adv Mater*, 2011, 23: 719–734
- 25 Sugioka K, Cheng Y. Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication. *Appl Phys Rev*, 2014, 1: 041303
- 26 Vorobyev A Y, Guo C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser Photon Rev*, 2013, 7: 385–407
- 27 Long J Y, Fan P X, Gong D W, et al. Ultrafast laser fabricated bio-inspired surfaces with special wettability (in Chinese). *Chin J Lasers*, 2016, 43: 0800001 [龙江游, 范培迅, 龚鼎为, 等. 超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面. *中国激光*, 2016, 43: 0800001]
- 28 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. A review of femtosecond-laser-induced underwater superoleophobic surfaces. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701370
- 29 Genzer J, Efimenko K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review. *Biofouling*, 2006, 22: 339–360
- 30 Wang S, Jiang L. Definition of superhydrophobic states. *Adv Mater*, 2007, 19: 3423–3424
- 31 Si Y, Guo Z. Superhydrophobic nanocoatings: From materials to fabrications and to applications. *Nanoscale*, 2015, 7: 5922–5946
- 32 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988–994
- 33 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546
- 34 Erbil H Y, Cansoy C E. Range of applicability of the wenzel and cassie-baxter equations for superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2009, 25: 14135–14145
- 35 Liu M, Jiang L. Switchable adhesion on liquid/solid interfaces. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3753–3764
- 36 Lee S M, Kwon T H. Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf. *J Micro-mech Microeng*, 2007, 17: 687–692
- 37 Chong T C, Hong M H, Shi L P. Laser precision engineering: From microfabbrication to nanoprocessing. *Laser Photon Rev*, 2010, 4: 123–143
- 38 Shen M Y, Crouch C H, Carey J E, et al. Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5694–5696
- 39 Hwang D J, Choi T Y, Grigoropoulos C P. Liquid-assisted femtosecond laser drilling of straight and three-dimensional microchannels in glass. *Appl Phys A*, 2004, 79: 605–612
- 40 Shen M, Carey J E, Crouch C H, et al. High-density regular arrays of nanometer-scale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser irradiation in water. *Nano Lett*, 2008, 8: 2087–2091
- 41 Vorobyev A Y, Guo C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses. *J Appl Phys*, 2015, 117: 033103.
- 42 Lee K K C, Herman P R, Shoa T, et al. Microstructuring of polypyrrole by maskless direct femtosecond laser ablation. *Adv Mater*, 2012, 24: 1243–1246
- 43 Baudach S, Bonse J, Kautek W. Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses. *Appl Phys A*, 1999, 69: S395–S398
- 44 Ben-Yakar A, Harkin A, Ashmore J, et al. Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: The formation of rims by single laser pulses. *J Phys D Appl Phys*, 2007, 40: 1447–1459
- 45 Yong J, Chen F, Li M, et al. Remarkably simple achievement of superhydrophobicity, superhydrophilicity, underwater superoleophobicity, underwater superoleophilicity, underwater superaerophobicity, and underwater superaerophilicity on femtosecond laser ablated PDMS surface. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 25249–25257
- 46 Yong J L, Chen F, Fang Y, et al. Bioinspired design of underwater superaerophobic and superaerophilic surfaces by femtosecond laser ablation for anti- or capturing bubbles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 39863–39871
- 47 Zorba V, Stratakis E, Barberoglou M, et al. Biomimetic artificial surfaces quantitatively reproduce the water repellency of a lotus leaf. *Adv Mater*, 2008, 20: 4049–4054
- 48 Larmour I A, Bell S E J, Saunders G C. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. *Angew Chem*, 2007, 119: 1740–1742
- 49 Zhao Y, Tang Y, Wang X, et al. Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy. *Appl Surface Sci*, 2010, 256: 6736–6742
- 50 Babu D J, Mail M, Barthlott W, et al. Superhydrophobic vertically aligned carbon nanotubes for biomimetic air retention under water (salvinia effect). *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1700273

- 51 Hu D, Chan B, Bush J W. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 2003, 424: 663–666
- 52 Feng L, Zhang Y, Xi J, et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 2008, 24: 4114–4119
- 53 Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857–1860
- 54 Wu D, Wang J N, Wu S Z, et al. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2927–2932
- 55 Liu K, Du J X, Wu J T, et al. Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials. *Nanoscale*, 2012, 4: 768–772
- 56 Barthlott W, Schimmel T, Wiersch S, et al. The salvinia paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. *Adv Mater*, 2010, 22: 2325–2328
- 57 Baldacchini T, James E C, Zhou M, et al. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 2006, 22: 4917–4919
- 58 Yong J, Yang Q, Chen F, et al. Stable superhydrophobic surface with hierarchical mesh-porous structure fabricated by a femtosecond laser. *Appl Phys A*, 2013, 111: 243–249
- 59 Barberoglou M, Zorba V, Stratakis E, et al. Bio-inspired water repellent surfaces produced by ultrafast laser structuring of silicon. *Appl Surface Sci*, 2009, 255: 5425–5429
- 60 Chen F, Zhang D, Yang Q, et al. Anisotropic wetting on microstrips surface fabricated by femtosecond laser. *Langmuir*, 2011, 27: 359–365
- 61 Zhang D, Chen F, Yang Q, et al. Mutual wetting transition between isotropic and anisotropic on directional structures fabricated by femtosecond laser. *Soft Matter*, 2011, 7: 8337–8342
- 62 Zhang D, Chen F, Yang Q, et al. A simple way to achieve pattern-dependent tunable adhesion in superhydrophobic surfaces by a femtosecond laser. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 4905–4912
- 63 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Controllable adhesive superhydrophobic surfaces based on PDMS microwell arrays. *Langmuir*, 2013, 29: 3274–3279
- 64 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 24907–24912
- 65 Yong J, Yang Q, Chen F, et al. Superhydrophobic PDMS surfaces with three-dimensional (3D) pattern-dependent controllable adhesion. *Appl Surface Sci*, 2014, 288: 579–583
- 66 Yong J, 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 Mater Chem A*, 2014, 2: 5499–5507
- 67 Yong J, Yang Q, Chen F, et al. A bioinspired planar superhydrophobic microboat. *J Micromech Microeng*, 2014, 24: 035006
- 68 Yong J, Yang Q, Chen F, et al. Bioinspired superhydrophobic surfaces with directional adhesion. *RSC Adv*, 2014, 4: 8138–8143
- 69 Yong J, Chen F, Huo J, et al. Femtosecond laser induced underlayer supraerophilic and supraerophobic PDMS sheets with through microholes for selective passage of air bubbles and further collection of underwater gas. *Nanoscale*, 2018, 10: 3688–3696
- 70 Fang Y, Yong J, Chen F, et al. Bioinspired fabrication of bi/tridirectionally anisotropic sliding superhydrophobic PDMS surfaces by femtosecond laser. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701245
- 71 Yong J, 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. *Appl Surface Sci*, 2016, 389: 1148–1155
- 72 Fang Y, Yong J, Chen F, et al. Durability of the tunable adhesive superhydrophobic PTFE surfaces for harsh environment applications. *Appl Phys A*, 2016, 122: 827
- 73 Pan S, Kota A K, Mabry J M, et al. Superomniphobic surfaces for effective chemical shielding. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 578–581
- 74 Kreder M J, Alvarenga J, Kim P, et al. Design of anti-icing surfaces: Smooth, textured or slippery? *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 15003
- 75 Lv J, Song Y, Jiang L, et al. Bio-inspired strategies for anti-icing. *ACS Nano*, 2014, 8: 3152–3169
- 76 Kietzig A, Hatzikiriakos S H, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir*, 2009, 25: 4821–4827
- 77 Wu B, Zhou M, Li J, et al. Superhydrophobic surface fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Appl Surface Sci*, 2009, 256: 61–66
- 78 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser induced hierarchical ZnO superhydrophobic surfaces with switchable wettability. *Chem Commun*, 2015, 51: 9813–9816
- 79 Long J, Pan L, Fan P, et al. Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser. *Langmuir*, 2016, 32: 1065–1072
- 80 Zhou M, Yang H, Li B, et al. Forming mechanisms and wettability of double-scale structures fabricated by femtosecond laser. *Appl Phys A*, 2008, 94: 571–576

- 81 Ahsan M S, Dewanda F, Lee M S, et al. Formation of superhydrophobic soda-lime glass surface using femtosecond laser pulses. *Appl Surface Sci*, 2013, 265: 784–789
- 82 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 Mater Chem A*, 2018, 6: 9049–9056
- 83 Shi X S, Li X, Jiang L, et al. Fabrication of large-area rose-like micropatterns on freestanding flexible graphene films. *Sci Rep*, 2015, 5: 17557
- 84 Tuteja A, Choi W, Ma M, et al. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 2007, 318: 1618–1622
- 85 Pendurthi A, Movafaghi S, Wang W, et al. Fabrication of nanostructured omniphobic and superomniphobic surfaces with inexpensive CO₂ laser engraver. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 25656–25661
- 86 Yong J, Chen F, Huo J, et al. Green, biodegradable, underwater superoleophobic wood sheet for efficient oil/water separation. *ACS Omega*, 2018, 3: 1395–1402
- 87 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Bioinspired underwater superoleophobic surface with ultralow oil-adhesion achieved by femtosecond laser microfabrication. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8790–8795
- 88 Liu X, Zhou J, Xue Z, et al. Clam's shell inspired high-energy inorganic coatings with underwater low adhesive superoleophobicity. *Adv Mater*, 2012, 24: 3401–3405
- 89 Cheng Q, Li M, Zheng Y, et al. Janus interface materials: Superhydrophobic air/solid interface and superoleophobic water/solid interface inspired by a lotus leaf. *Soft Matter*, 2011, 7: 5948–5951
- 90 Cai Y, Lu Q, Guo X, et al. Salt-tolerant superoleophobicity on alginate gel surfaces inspired by seaweed (*saccharina japonica*). *Adv Mater*, 2015, 27: 4162–4168
- 91 Cai Y, Lin L, Xue Z, et al. Filefish-inspired surface design for anisotropic underwater oleophobicity. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 809–816
- 92 Li G, Zhang Z, Wu P, et al. One-step facile fabrication of controllable microcone and micromolar silicon arrays with tunable wettability by liquid-assisted femtosecond laser irradiation. *RSC Adv*, 2016, 6: 37463–37471
- 93 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Bioinspired transparent underwater superoleophobic and anti-oil surfaces. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9379–9384
- 94 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser controlling underwater oil-adhesion of glass surface. *Appl Phys A*, 2015, 119: 837–844
- 95 Huo J, 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. *Langmuir*, 2017, 33: 3659–3665
- 96 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Photoinduced switchable underwater superoleophobicity-superoleophilicity on laser modified titanium surfaces. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 10703–10709
- 97 Li G, Lu Y, Wu P, et al. Fish scale inspired design of underwater superoleophobic microcone arrays by sucrose solution assisted femtosecond laser irradiation for multifunctional liquid manipulation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 18675–18683
- 98 Zhang J, Chen F, Yang Q, et al. A widely applicable method to fabricate underwater superoleophobic surfaces with low oil-adhesion on different metals by a femtosecond laser. *Appl Phys A*, 2017, 123: 594
- 99 Seymour R S, Hetz S K. The diving bell and the spider: The physical gill of *argyroneta aquatica*. *J Exp Biol*, 2011, 214: 2175–2181
- 100 Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, et al. Plastron properties of a superhydrophobic surface. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 104106
- 101 Bohn H F, Federle W. Insect aquaplaning: *Nepenthes* pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 14138–14143
- 102 Chen H, Zhang P, Zhang L, et al. Continuous directional water transport on the peristome surface of *nepenthes alata*. *Nature*, 2016, 532: 85–89
- 103 Wong T S, Kang S H, Tang S K, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 2011, 477: 443–447
- 104 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. *Nepenthes* inspired design of self-repairing omniphobic slippery liquid infused porous surface (SLIPS) by femtosecond laser direct writing. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1700552
- 105 Yong J, Huo J, Yang Q, et al. Femtosecond laser direct writing of porous network microstructures for fabricating super-slippery surfaces with excellent liquid repellence and anti-cell proliferation. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701479
- 106 Long J, Fan P, Gong D, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: From lotus leaf to rose petal. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 9858–9865
- 107 Zhang D, Chen F, Fang G, et al. Wetting characteristics on hierarchical structures patterned by a femtosecond laser. *J Micromech Microeng*, 2010, 20: 075029

- 108 Lu Y, Yu L, Zhang Z, et al. Biomimetic surfaces with anisotropic sliding wetting by energy-modulation femtosecond laser irradiation for enhanced water collection. *RSC Adv*, 2017, 7: 11170–11179
- 109 Long J, Fan P, Jiang D, et al. Anisotropic sliding of water droplets on the superhydrophobic surfaces with anisotropic groove-like micro/nano structures. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3: 1600641
- 110 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Controllable underwater anisotropic oil-wetting. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 071608
- 111 Li G, Fan H, Ren F, et al. Multifunctional ultrathin aluminum foil: Oil/water separation and particle filtration. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 18832–18840
- 112 Stratakis E, Ranella A, Fotakis C. Biomimetic micronanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications. *Biomicrofluidics*, 2011, 5: 13411
- 113 Kwon K W, Choi S S, Lee S H, et al. Label-free, microfluidic separation and enrichment of human breast cancer cells by adhesion difference. *Lab Chip*, 2007, 7: 1461–1468
- 114 Ranella A, Barberoglou M, Bakogianni S, et al. Tuning cell adhesion by controlling the roughness and wettability of 3D micro/nano silicon structures. *Acta Biomater*, 2010, 6: 2711–2720
- 115 Ren F, Li G, Zhang Z, et al. A single-layer janus membrane with dual gradient conical micropore arrays for self-driving fog collection. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18403–18408
- 116 Yin K, Du H, Dong X, et al. A simple way to achieve bioinspired hybrid wettability surface with micro/nanopatterns for efficient fog collection. *Nanoscale*, 2017, 9: 14620–14626
- 117 Yong J, Yang Q, Chen F, et al. Using an “underwater superoleophobic pattern” to make a liquid lens array. *RSC Adv*, 2015, 5: 40907–40911
- 118 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. *Nanotechnology*, 2016, 27: 145604
- 119 Wang A, Jiang L, Li X, et al. Low-adhesive superhydrophobic surface-enhanced Raman spectroscopy substrate fabricated by femtosecond laser ablation for ultratrace molecular detection. *J Mater Chem B*, 2017, 5: 777–784

Summary for “飞秒激光仿生制备极端浸润性表面”

Femtosecond laser-induced superwetting surfaces

Jiale Yong^{1,2}, Qing Yang^{2,3}, Feng Chen^{1,2*} & Xun Hou¹

¹ State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Photonics Technology for Information, School of Electronics & Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

² The International Joint Research Laboratory for Micro/Nano Manufacturing and Measurement Technologies, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

³ School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

* Corresponding author, E-mail: chenfeng@mail.xjtu.edu.cn

The materials with various superwettabilities have attracted increasing interests because of their broad applications, such as water/oil-repellent coating, self-cleaning coating, anti-ice/fog/snow, manipulation of droplets, oil/water separation, antifouling, anti-corrosion, underwater drag reduction, lab chip, cell engineering, fog collection, microfluidic systems, and so on. After millions of years of evolution, natural organisms have evolved perfect structures and multifunctional surfaces. The surfaces of many plants and animals are endowed with special wettability, which inspire scientists to design and fabricate bionic surfaces with superwettability. It is found that the surface wettability is mainly determined by the chemical composition and surface microstructure. Inspired by nature (e.g., lotus leaf, fish scale, pitcher plant, red rose petal, rice leaf, butterfly wings), a large number of superwetting surfaces have been developed by various microfabrication technologies. However, those methods, more or less, are suffered from some inherent limitations, e.g., tight restriction on special materials, lack flexibility, and complex fabrication process. The development of a widely applicable and simple tool that can easily achieve various superwettabilities is still the major trend in this research field. Femtosecond laser has been proven to be a strong tool in advanced micro/nanofabrication. Recently, this tool is also successfully applied to design and change the surface wettability of different solid substrates. The femtosecond laser microfabrication has many advantages, such as small heat-affected zone, precise ablation threshold, non-contact process, and high resolution. In addition, the femtosecond laser can ablate almost all of the materials, including semiconductors, metals, polymers, glasses, and ceramics. By the simple one-step scanning manner, micro/nanoscale hierarchical structures can be directly created on the surfaces of different materials via the femtosecond laser treatment. Taking advantages of these features, femtosecond laser microfabrication have also been a great success in preparing superwetting surfaces.

In this review, we summarize the recent developments in femtosecond laser-structured surfaces with special wettability. The article starts with the introduction related to the theoretical basis of wettability and the features of femtosecond laser microfabrication, as the background. Then, different superwettabilities achieved by femtosecond laser treatment are summarized, grouped by the characteristic of wettability. Inspired by nature, those laser-induced surface microstructures have superhydrophobicity, underwater superoleophobicity, underwater superaerophobicity, slippery liquid-infused porous surface, controllable adhesion, and anisotropic wettability, respectively. In each class of properties, the biological surface with such superwettability is introduced in advance. Then, how to use a femtosecond laser to design and fabricate these special superwetting microstructures was discussed, i.e., the preparation principle. According to the formation mechanism of these superwetting states, the internal relation between the femtosecond laser-induced surface microstructure and the macroscopic wettability is revealed; that is, surface microstructure determines the surface wettability. Next, some examples about the practical applications of the femtosecond laser-designed superwetting surfaces are also introduced following various superwettabilities, such as self-cleaning, manipulation of liquid droplets, oil/water separation, cell engineering, fog harvesting, buoyancy enhancement, liquid patterning, underwater gas capture, and detection analysis. Finally, the existing challenges and future prospects of this fast-growing field are discussed.

The technology of femtosecond laser-controlled surface wettability is still irreplaceable by other microfabrication methods because of its special advantages. Such technology is better at designing and preparing fine microstructures and complex and heterogeneous wettability. This technology will have superiority in some special applications, such as cell engineering, military facilities, etc. With more and more scientists and engineers getting into this research field and being devoted to fabricating various superwetting surfaces, this research direction will have a bright and exciting future.

femtosecond laser, wettability, superhydrophobicity, superoleophobicity, bio-inspired

doi: 10.1360/N972018-00899