

飞秒激光诱导仿生超疏水材料表面的研究进展

张径舟^{1,2**}, 陈烽^{1,2*}, 雍佳乐^{1,2}, 杨青^{1,3}, 侯洵^{1,2}

¹西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

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

³西安交通大学机械工程学院, 陕西 西安 710049

摘要 飞秒激光直写技术广泛应用于微加工领域,并在仿生特殊润湿性材料领域取得了重要进展。总结了国内外关于飞秒激光微加工技术在仿生超疏水领域的最新应用进展,并从超疏水表面材料、超疏水相关的功能浸润性和超疏水材料的应用三个方面分别进行了阐述,并展望了该领域未来的发展与挑战。

关键词 激光技术; 飞秒激光微加工; 超疏水; 仿生润湿性; 可调黏滞性; 油水分离

中图分类号 T19

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.110001

Research Progress on Bioinspired Superhydrophobic Surface Induced by Femtosecond Laser

Zhang Jingzhou^{1,2**}, Chen Feng^{1,2*}, Yong Jiale^{1,2}, Yang Qing^{1,3}, Hou Xun^{1,2}

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

²Key Laboratory of Photonics Technology for Information of Shaanxi Province, School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China;

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

Abstract The femtosecond laser direct writing technique is widely used in the micro-fabrication field, and it has been achieved important progresses in the field of bioinspired materials with special wettability. The recent application progresses at home and abroad of the femtosecond laser micromachining technique in the bioinspired superhydrophobic field are summarized, and the analysis from the three aspects of the basic superhydrophobic surface materials, the superhydrophobicity-related functional wettability and the applications of the superhydrophobic materials is completed. The future challenges and progresses in this field are prospected.

Key words laser technique; femtosecond laser micro-fabrication; superhydrophobic; bioinspired wettability; controllable viscosity; oil-water separation

OCIS codes 140.3390; 320.2250; 220.4000; 220.4241

1 引言

经过数十亿年的漫长进化,生物进化出了诸多奇妙的结构和功能,以适应各种复杂的气候环境。荷叶上的水滴、浮在水面的水黾、防水防雾的昆虫复眼等均源于生物表面独特的防水功能^[1-11],具有这种特殊防水功能的表面称为超疏水表面。研究表

明,这种特殊的浸润现象是由材料表面的化学组分与物理微观形貌共同决定的^[12-18]。受大自然的启发,人造仿生超疏水表面已在防水、防雾、减阻、自清洁、微流控、油水分离、细胞工程等领域崭露头角^[19-26]。近年来,超疏水材料表面已成为学术界的研究热点之一。

构建超疏水界面的方式多种多样,常见的包括

收稿日期: 2017-11-23; 修回日期: 2018-01-09; 录用日期: 2018-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(51335008, 61475124)、国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(U1630111)、中国博士后科学基金(2016M600786)

* E-mail: chenfeng@mail.xjtu.edu.cn; ** E-mail: 287212450@qq.com

涂层法、喷雾法、模板法、光刻法、自组装法、电化学法、化学腐蚀法、等离子刻蚀法等^[27-37]。这些超疏水表面制备技术仍存在各自的缺陷与不足,尤其是难以在简单工艺下对不同材料的表面润湿性进行复杂精细调控,而多功能、智能化的精细复杂超疏水表面的制备是当前研究的大趋势之一^[38-42]。

飞秒激光直写技术通过物镜将高峰值功率密度的飞秒激光聚焦,对材料直接进行烧蚀,具有加工精度高、热效应小、易于直接获得多级粗糙结构而不受加工材料局限等优势,近年来受到了研究者的广泛关注^[43-48]。Baldacchini等^[49]首次将飞秒激光直写技术应用于浸润性领域,并成功在硅表面实现超疏水特性,从此飞秒激光诱导材料表面超疏水性的研究开启,并已从半导体逐步扩展到聚合物、金属等材料,从单一功能逐步发展到各种复杂功能,渐渐成为了获得极端润湿性表面的重要技术手段之一^[50-55]。

本文从构建仿生超疏水材料表面的基本要素出发,系统总结了近年来飞秒激光诱导仿生超疏水材料表面的相关研究,并从基本超疏水表面、功能性超疏水表面及其相关应用三个方面进行了归纳介绍,最后对该领域所面临的挑战与发展趋势进行了讨论和展望。

2 研究背景

2.1 自然界中的超疏水现象

2.1.1 荷 叶

Barthlott等^[1]通过大量的观测研究,揭示了荷叶疏水的原理。荷叶效应源自于荷叶表面的超疏水性以及低黏滞性,如图1(a)所示。在电子显微镜下,荷叶表面并非光滑,而是分布着大量微米级的微山突起,直径为 $5\sim 9\ \mu\text{m}$ 。每个微山突起上还附着大量纳米量级的棒状结构,这些纳米结构由表面蜡质晶体组成。低表面能的微纳米级复合结构既增大了荷叶表面的疏水性,使得水滴不易浸润;又会在水滴与接触面之间俘获大量空气并托起水滴,使之更容易滚落。滚落过程还会吸附荷叶表面的灰尘颗粒,起到自清洁的功效。

2.1.2 玫瑰花瓣

玫瑰花瓣表现出了与荷叶表面类似的超疏水特性,还具有极高的黏滞性。Feng等^[3]揭示了这一效应的成因,如图1(b)所示,在显微镜下花瓣表面同样具有微米级的微山突起,而微米级的突起上存在着纳米级的褶皱,与荷叶表面相似的微纳米级复合结构决定了它与荷叶相似的超疏水性质。然而,与

荷叶的表面结构相比,玫瑰花瓣表面的微米级微山突起的尺寸与间距都相对较大,花瓣表面的水滴由于重力作用可以渗入微纳米级复合结构的狭缝之中,浸入狭缝的液滴易粘附在花瓣表面,难以与表面分离,宏观上表现出了与荷叶表面完全相反的高黏滞性。

2.1.3 水黾腿

水黾能在水面行走自如,滑行跳跃,Gao等^[4]指出,这类“水上漂”的超疏水特性源自于其腿部的微纳米级复合结构。如图1(c)所示,水黾腿部排列着无数方向一致的微米级刚毛,这些长约 $50\ \mu\text{m}$ 的刚毛以 20° 的倾角排列于水黾腿上,刚毛表面是螺旋状的纳米沟槽结构,沟槽可以俘获空气层,在水面与腿部中间形成“气垫”,支撑水黾的整个身体。

2.1.4 蚊子复眼

生存在潮湿环境的蚊子,在漫长的自然选择中进化出了一双抗雾超疏水的复眼。即使在高湿度环境中,蚊子复眼也能保持干燥,清晰成像,如图1(d)所示。Gao等^[6]提出,这种抗雾功能也源自于类似的超疏水微纳米级复合粗糙结构。

2.1.5 水稻叶

上述超疏水表面均是自然界中各向同性的润湿性现象。而水滴在水稻叶表面会沿着叶脉方向铺展成近似椭球的形状,经过微小的扰动,水滴只会沿叶脉方向滚落,流向根部。水滴沿叶脉平行方向的滚动角为 $3^\circ\sim 5^\circ$,垂直方向的滚动角为 $9^\circ\sim 15^\circ$,展示出了各向异性的黏滞性。研究发现,水稻叶表面的微突起排列成了定向有序的沟槽阵列,如图1(e)所示,这些微沟槽沿着叶脉排列,并且在与叶脉垂直的方向形成了能量“势垒”,故形成了这一奇特的各向异性润湿性^[7]。

2.1.6 大闪蝶翅膀

大闪蝶的超疏水翅膀也显示出独特的各向异性润湿性。如图1(f)所示,当蝶翅向下倾斜约 9° 时,水滴便可沿箭头方向从表面滚落。但沿相反方向时,即使倾斜 90° ,水滴也会粘附在翅膀上。这种各向异性滚动特性也源于蝶翅表面独特的微结构。研究发现,蝴蝶翅膀表面由一层微米级鳞片构成,而鳞片布满了阶梯式的纳米针,这种微纳米级的复合粗糙结构均沿箭头方向向外铺展^[8]。各向异性的微结构排布不仅在宏观上赋予了蝴蝶翅膀五彩斑斓的结构色,也导致了其各向异性润湿特性。此外,微米鳞片与纳米针是易弯曲的,当翅膀向上或向下倾斜时,复合微结构表现出了不同的形貌,导致水滴处于两种完全不同的接触状态,呈现出了完全不同的滚动特性。

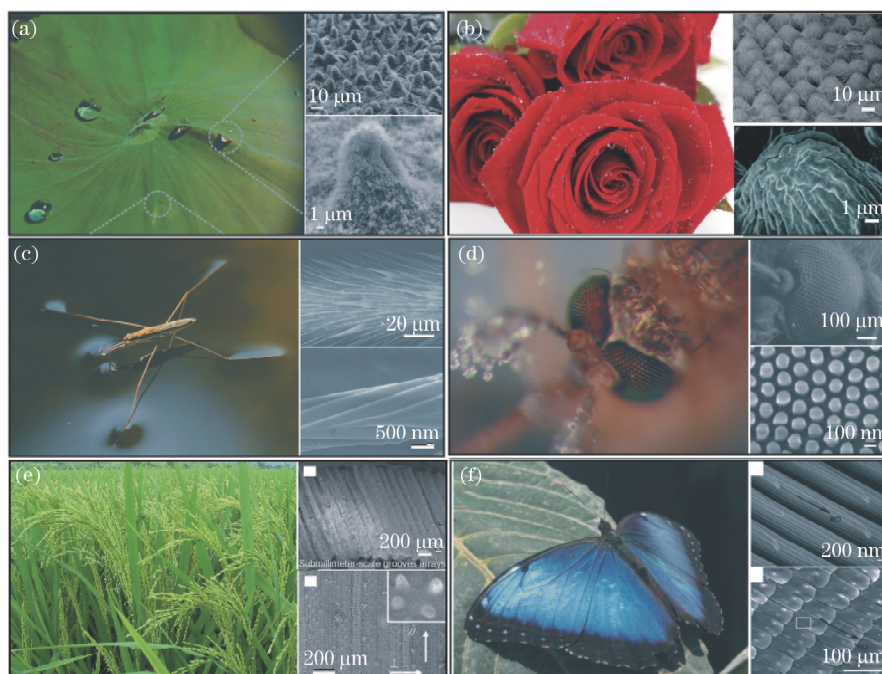


图1 自然界中拥有超疏水表面微观结构的生物。(a)荷叶^[1];(b)玫瑰花瓣^[3];
(c)水黾腿^[4];(d)蚊子复眼^[6];(e)水稻叶^[7];(f)大闪蝶翅膀^[8]

Fig. 1 Creatures in nature with superhydrophobic surface microstructures. (a) Lotus leaf^[1]; (b) rose petal^[3];
(c) leg of water strider^[4]; (d) mosquito eye^[6]; (e) rice leaf^[7]; (f) butterfly wing^[8]

2.2 理论基础

2.2.1 接触角与滚动角

界面的浸润性主要通过接触角与滚动角表征。对于材料表面上的水滴,接触角是指在三相接触线处分别沿水滴切线与固液接触面方向作射线时,两条射线所成的夹角。水滴的接触角(WCA) θ_{WCA} 越大,界面的疏水能力越强。 $\theta_{WCA} > 90^\circ$ 时,称为疏水; $\theta_{WCA} > 150^\circ$ 时,称为超疏水。将界面缓慢倾斜到一定角度,水滴恰好能从材料表面滚落而下,此时界面倾斜的角度称为滚动角(WSA),用 θ_{WSA} 来表示。 θ_{WSA} 反映了界面与水滴的黏滞性, θ_{WSA} 越小,黏滞性越弱。当 $\theta_{WSA} < 10^\circ$ 时,称此材料表面具有极低黏滞性。

2.2.2 接触态模型

Young 构建了一种理想光滑表面的液滴边界受力模型,如图 2(a) 所示,认为平滑固体界面上液滴的接触角受固液气三相系统的两两约束,满足 Young 方程:

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

式中 γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} 分别为固气、固液、气液间的表面张力系数, θ 为理想光滑表面液滴的接触角。然而,理想的光滑平面并不存在,任何平面都有或多或少

的粗糙结构。Wenzel 等^[56] 推导了粗糙度对材料润湿性的影响,根据表面张力的定义,他提出粗糙表面的真实接触面积要大于其表观几何接触面积,接触角与界面的粗糙结构密切相关,如图 2(b) 所示。故在粗糙材料表面上,接触角被修改为

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

式中 f 为水滴与材料表面接触的真实面积与投影面积的比值。现实生活中,水滴与界面的 f 值始终大于 1,根据(2)式,对于 $\theta > 90^\circ$ 的疏水材料,易得 $\theta^* > \theta$,即粗糙微结构可以增强疏水材料的疏水性,粗糙度 f 越大,这种增强作用越明显。

荷叶等粗糙表面与 Wenzel 模型有很大区别,其粗糙结构间隙被空气层占据,水滴难以填充,如图 2(c) 所示。Cassie 等^[57] 提出了一种新的模型来描述这一浸润状态。固体表面浸润面积与总浸润面积之比为 x ,底部空气层与液滴接触面积与总浸润面积之比为 $1-x$,固体与水滴的接触角为 θ ,空气与水滴的接触角为 180° ,因此 Cassie 模型的接触角 θ^* 可表示为

$$\cos \theta^* = x \cos \theta + (1-x) \cos 180^\circ = x(1 + \cos \theta) - 1. \quad (3)$$

处于 Cassie/Baxter 接触态的界面一般对水滴

具有低黏滞性,而处于 Wenzel 接触态的界面一般对水滴具有高黏滞性。另外,在低表面能的界面构

建粗糙结构是实现材料超疏水性的关键之一^[58-59]。

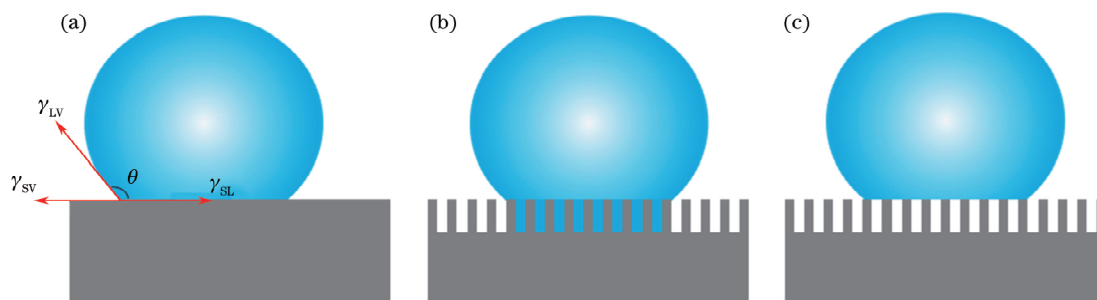


图 2 水滴的不同润湿模型。(a) Young 氏态;(b) Wenzel 态;(c) Cassie/Baxter 态

Fig. 2 Different wetting states of water droplets. (a) Young state; (b) Wenzel state; (c) Cassie/Baxter state

2.3 飞秒激光微加工的特点

飞秒激光是指单脉冲持续时间在飞秒量级(10^{-15} s)的脉冲激光束,其脉冲具有超高的峰值功率,仅单台飞秒激光器发出的瞬时功率就大于全球电厂发电功率之和。由于其高功率,飞秒激光束可以通过多光子吸收、隧穿电离等非线性效应广泛作用于各种固体界面(包括不易被普通激光加工的透明材料)。因此,飞秒激光微加工技术可以应用于半导体、金属、聚合物、陶瓷、生物材料等领域。例如,当入射飞秒激光脉冲的能量超过硅表面的损伤阈值时,部分激光能量通过非线性效应被电子吸收,部分能量进一步从电子传递到晶格,达到电子和离子的热平衡后,固体表面形成高温高压等离子体。随着等离子体在激光焦点处膨胀和爆裂,烧蚀部分

的物质会从材料表面去除,从而形成了具有各种微结构纹理的粗糙表面。一般来说,飞秒激光作用后的微米级粗糙结构表面同时附有自组装的纳米级颗粒,这是由喷射粒子再结晶而形成的^[60]。同时,飞秒激光与物质作用的时间极短,局部能量来不及以热传递的形式扩散,故该过程是一种“冷”加工过程。另外,飞秒激光与物质的作用只限定在极小的区域,不对周边区域产生影响,因此飞秒激光可以突破衍射极限,实现亚微米量级的超精密加工。鉴于以上高功率密度、冷加工、小损伤区域、可一步直写微纳复合粗糙结构等特点,飞秒激光在构建表面精细结构方面具有明显优势^[61-63],如图 3 所示。近十年内,飞秒激光开始被应用于界面科学领域,以获取并调控材料表面的超疏水性^[64-66]。

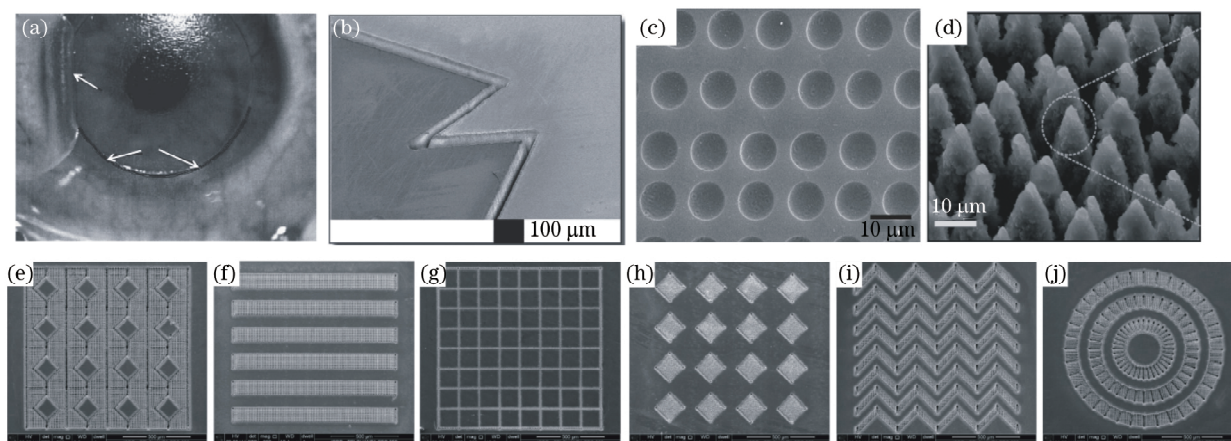


图 3 飞秒激光直写技术的应用。(a)治疗矫正视力^[60];(b)精密切割^[60];(c)制作微透镜阵列^[61];
(d)一步构建微纳复合粗糙结构^[2];(e)~(j)各种微结构图案化^[62]

Fig. 3 Applications of femtosecond laser direct writing technique. (a) Treatment and correction of myopia^[60]; (b) precision cutting^[60]; (c) fabrication of microlens array^[61]; (d) fabrication of micro-nano hierarchical rough structures^[2]; (e)~(j) various patterned microstructures^[62]

3 超疏水表面材料

飞秒激光主要通过诱导表面微观形貌,实现对界面润湿性的调控。根据界面本身的浸润性,激光微加工工艺也有所差别。其中,多数本征亲水材料需要在飞秒激光诱导粗糙结构后,通过低表面能的基团修饰实现超疏水性^[67-78];本征疏水材料则是通过粗糙结构对界面润湿性的放大作用,用飞秒激光直接诱导的方法实现材料的超疏水功能^[79-87]。还有一类特殊金属,本身具有亲水特性,然而其在飞秒激光的扫描过程中或过程后会与环境发生化学反应或物理吸附,即飞秒激光微加工同时改变了材料的物理形貌与化学成分,从而赋予了材料超疏水特性^[88-93]。

3.1 本征亲水材料

Baldacchini 等^[49]利用飞秒激光微加工实现了材料的超疏水性,如图 4(a)~(c)所示。该团队将 n(100)型硅放置在充满六氟化硫气体的腔室内,用脉宽为 100 fs 的激光脉冲进行聚焦辐照,随后使样品在低气压的 1H,1H,2H,2H 全氟癸三氯硅烷中放

置处理,使其表面得到低表面能的硅烷化修饰。研究发现,飞秒激光扫描后硅表面的微观形貌受激光功率的影响,当能量密度变大时,硅表面会渐渐形成一种尖锥结构,其 WCA 达到了 160° ,粗糙的尖锥结构与低表面能的修饰层共同实现了硅的超疏水性质。

Yong 等^[72]利用飞秒激光在空气环境中获得了超疏水硅片,如图 4(d)~(f)所示。该实验通过控制扫描速度为 2 mm/s,成功构建了正方阵列排布的微山微纳米级复合粗糙结构,微坑的深度和直径分别为 $4.6\ \mu\text{m}$ 和 $8\ \mu\text{m}$,粗糙度 R_a 达到了 $2.46\ \mu\text{m}$,再通过氟硅烷的修饰,成功实现了超疏水低黏滞性。

Wu 等^[69]将本征亲水的硅材料扩展到不锈钢等金属材料,用中心波长为 800 nm、脉宽为 130 fs、重复频率为 1 kHz 的钛蓝宝石激光器在真空环境下加工不锈钢,通过探究激光能量密度与表面形貌的关系,得到了包含波纹和锥形钉的两级粗糙结构,如图 4(g)~(h)所示。再经硅烷化修饰,最终使不锈钢表面的 WCA 达到了 166.3° ,WSA 降到了 4.2° 。

飞秒激光诱导粗糙结构和硅烷化处理分别从物理形貌和化学组分两个方面赋予了材料表面超疏水

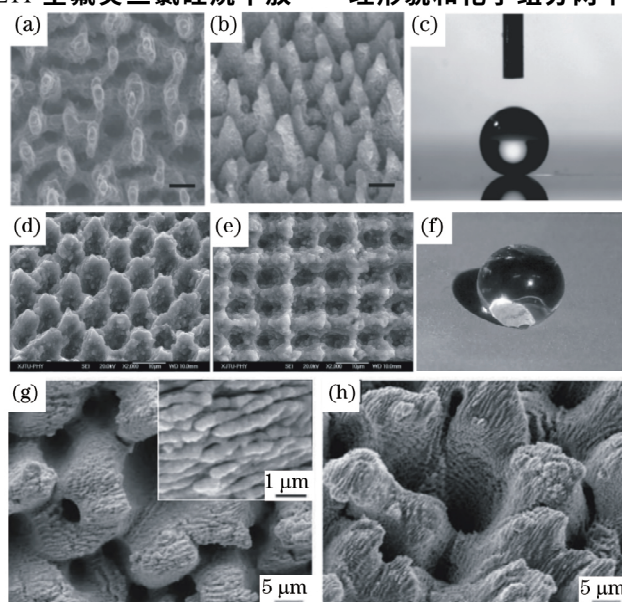


图 4 利用飞秒激光和表面硅烷化处理共同构建的超疏水粗糙表面。在六氟化硫气体中飞秒激光作用于硅片^[51]的(a)俯视图, (b) 45° 侧视图和(c)水滴的接触角投影图;在空气中飞秒激光作用于硅片^[72]的(d) 45° 侧视图, (e)俯视图和(f)水滴在硅片上的形貌图;在真空环境中飞秒激光作用于不锈钢^[69]的(g)俯视图和(h) 45° 侧视图

Fig. 4 Fabricated superhydrophobic rough surfaces by femtosecond laser and surface silanization treatment, (a) Top-view scanning electron micrograph (SEM) image, (b) 45° side-view SEM image, and (c) projection of water droplet contact angle under effect of femtosecond laser irradiation on silicon in SF_6 environment^[51]; (d) 45° side-view SEM image, (e) top-view SEM image, and (f) water droplet morphology picture on silicon surface under effect of femtosecond laser irradiation on silicon in air environment^[72]; (g) top-view SEM image and (h) 45° side-view SEM image under effect of femtosecond laser irradiation on stainless steel in vacuum environment^[69]

性能,这种方法适用于半导体^[75,77]、金属^[71,74]、玻璃^[68,73]等亲水材料,且超疏水性能优越,甚至能同时实现超疏油功能^[67]。然而,该方法需要在已扫描后的表面进行二次硅烷化加工,工艺相对复杂,且低表面能的氟化物大多数具有毒性,在一定程度上制约了这类超疏水界面的应用。

3.2 本征疏水材料

直接在低表面能材料上获得粗糙结构是获取超疏水界面的另一种途径。Yoon 等^[86]利用飞秒激光在聚合物上一步获得了超疏水结构,并实现了模板复制,工艺流程图如图 5(a)所示。他们选取了表面能低、可塑性强的聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为实验材料,利用脉宽为 150 fs、中心波长为 810 nm、重复频率为 1 kHz 的飞秒激光器在 10 mm×10 mm 的区域内聚焦扫描,得到了 R_a 为 7.7 μm 的高粗糙度纳米微结构,如图 5(b)、(c)所示,其 WCA 达到了 165.6°,WSA 为 2.1°。模板复制后 PDMS 样品的粗糙度虽然有所降低,如图 5(d)、(e)所示,但依然保持了超疏水低黏滞的特性,WCA 为 150°,WSA 为 5°。

除 PDMS 外,聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯乙烯(PS)等材料也可以直接通过激光加工实现其超疏水性^[79-85]。这类材料的共同点是含有氟元素或甲基等低表面能基团,具有本征疏水的特性。因此,此类利用飞秒激光一步实现超疏水的方法局限于部分低表面能的聚合物材料。

3.3 特殊金属类

绝大多数金属具有高表面能,表现出本征亲水的特性。但诸多金属与合金性质复杂,在存放过程中或激光作用下易与环境气体反应发生化学变化或物理吸附,飞秒激光扫描工艺就可能使其由亲水性直接或间接转变为疏水性甚至超疏水性。Li 等^[90]利用飞秒激光在金属钛表面诱导出了长方体柱阵列,构建了具有复合粗糙结构的超疏水低黏滞表面。但是,该实验未能对亲水到超疏水变化的化学部分作出完善的解释。Marie 等^[92]发现,合金材料在飞秒激光烧蚀后,其浸润性会随时间变化逐渐出现亲水到疏水甚至超疏水的变化。以 AISI304L 不锈钢为例,在不同功率密度的飞秒激光作用后,其表面会形成不同的凸起与波纹状复合的微纳米级粗糙结构,如图 6(a)、(b)所示,浸润性方面表现出金属固有的亲水特性。但在空气中放置时,这种亲水性能会逐渐转换为疏水性能,选取适当的激光功率密度与材料时,甚至会实现从亲水到超疏水的反转,如图 6(c)所示。对激光加工前、加工后、放置 52 d 后

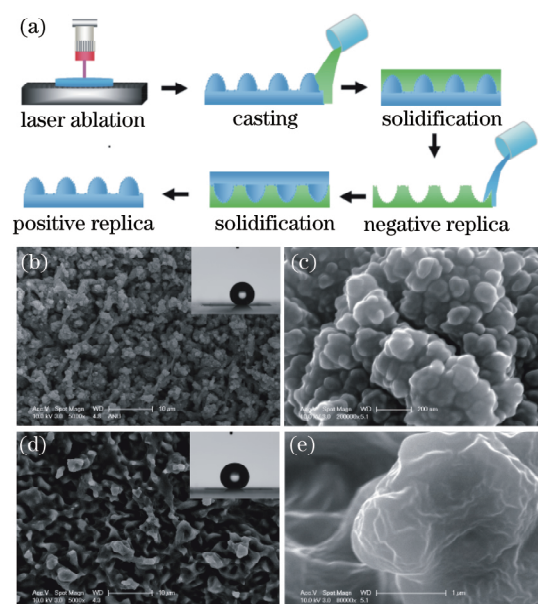
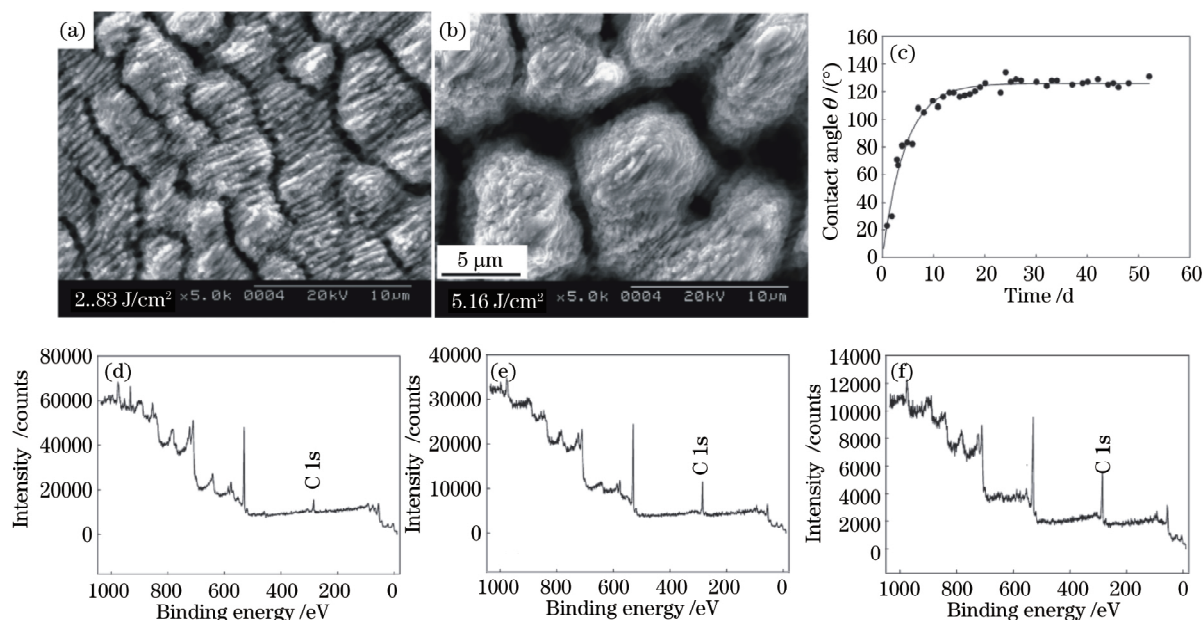


图 5 工艺流程及电镜图。(a)飞秒激光加工与模板复制 PDMS 的工艺流程;飞秒激光扫描后 PDMS 的 (b)微观与 (c)纳观电镜图;模板复制后 PDMS 的 (d)微观与 (e)纳观电镜图^[86]

Fig. 5 Process flowcharts and SEM images. (a) Process flowcharts of femtosecond laser fabrication and mask replication of PDMS; (b) microscopic and (c) nanoscopic SEM images of PDMS after femtosecond laser scanning; (d) microscopic and (e) nanoscopic SEM images of PDMS after mask replication^[86]

的 X 射线能谱分析(XPS)谱进行对比,如图 6(d)~(f)所示,发现材料中的碳含量发生了很大的变化,并推测材料在放置过程中吸附了空气中的碳元素,形成了疏水的基团,致使浸润性改变。研究人员逐渐证实了碳元素的增多是材料表面吸附空气中的有机疏水污染物所致^[94-96]。依照相同的原理,AISI 630 不锈钢、AISI 4140 低合金钢、AIS IM2 工具钢、AISI P20 模型钢、Ti-6-4 钛合金均实现了从亲水到疏水甚至超疏水的转换过程。

利用空气环境的氧化作用与飞秒激光的高温重构,使特定金属表面的物理形貌与化学组分同时改变,是实现亲水材料直接超疏水化的又一思路。研究发现,当钛片在空气环境中被聚焦的飞秒激光逐行扫描时,若设定单脉冲烧蚀间距为 2 μm ,可以获得微山状的微纳米级复合阵列结构,如图 7(a)、(b)所示,加工示意图如图 7(c)所示^[89]。其水滴的 WCA 达到了 154°,当样品浸入水中,激光烧蚀区域会像银镜一样反光。这种镜面是由于粗糙结构与水间存在一层被俘获的空气,该现象证实了被激光烧



6 飞秒激光扫描不锈钢。功率密度为(a) 2.83 J/cm²和(b) 5.16 J/cm²的飞秒激光扫描不锈钢后的电镜图;(c)样品接触角与放置时间的关系图;(d)本征不锈钢的和(e)激光扫描后不锈钢的及(f)空气中放置 52 d 后的不锈钢的 XPS 能谱^[92]

Fig. 6 Femtosecond laser scanning of stainless steel. (a) SEM images of stainless steel after femtosecond laser scanning with power density of (a) 2.83 J·cm⁻² and (b) 5.16 J·cm⁻²; (c) contact angle versus standing time of sample; XPS spectra of (d) intrinsic stainless steel, (e) stainless steel after laser scanning, and (f) stainless steel after standing of 52 d in air^[92]

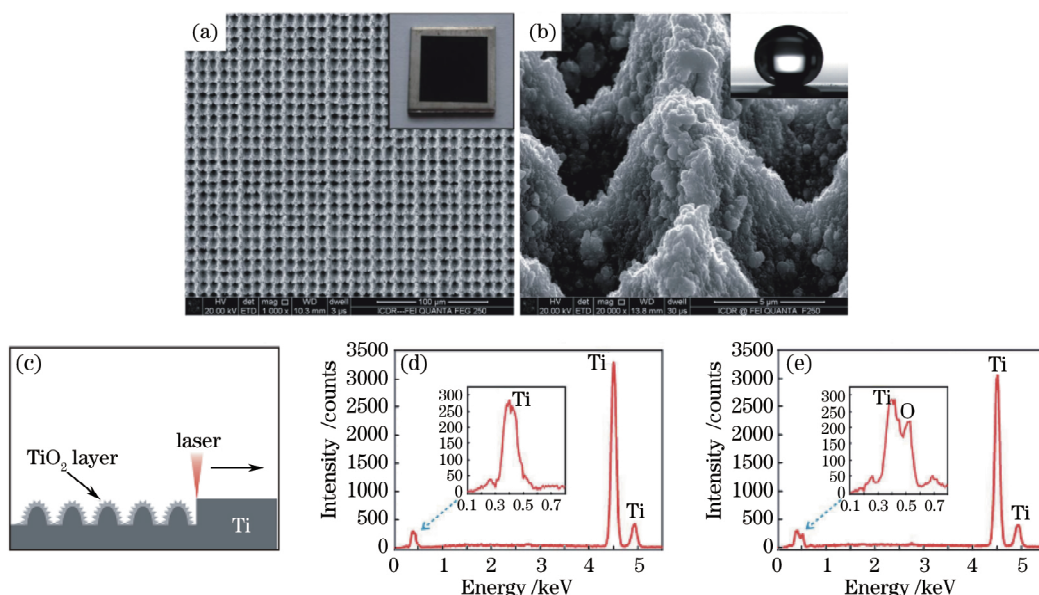


图 7 飞秒激光作用钛表面。(a)飞秒激光作用钛表面后的微观电镜图;(b)更高放大倍数的电镜图,

右上角为水滴的接触角投影图;(c)激光加工示意图;(d)激光扫描前和(e)激光扫描后的 EDXS 能谱^[89]

Fig. 7 Effect of femtosecond laser irradiation on titanium surface. (a) Microscopic SEM image of titanium surface after femtosecond laser irradiation; (b) SEM image with high magnification, and top-right is projection of water droplet contact angle; (c) schematic of laser fabrication; EDXS results (d) before and (e) after laser scanning^[89]

蚀的钛表面呈超疏水 Cassie/Baxter 结构。图 7(d)、(e)所示为激光扫描前后样品的能量色散 X 射线(EDXS)能谱,可以看出,经飞秒激光扫描,钛元素的摩尔分数从 100%降到了 51.81%,氧元素的摩尔分数升到了 48.19%,这表明在粗糙微结构形成的同时,钛表面也被部分氧化,形成了粗糙的二氧化钛氧化层,提高了该类材料的疏水性及光催化特性。

具有类似特性的还包括锌、银等金属^[97],飞秒激光在赋予它们粗糙结构的同时,可以改变其化学组分和吸附空气环境中疏水基团的能力,从而一步实现从亲水到超疏水的转换。但金属的润湿性会随加工环境、存放环境的不同而产生显著的个体差异,其中许多具体的机理有待进一步深入研究。

4 超疏水相关的功能浸润性

随着浸润性的发展,单一功能的超疏水界面不再满足需要,超疏水相关的功能浸润性界面随之产生^[98-100]。

4.1 可调黏滞性

荷叶是自然界中经典的超疏水低黏滞性表面,玫瑰花瓣则是典型的超疏水高黏滞性表面,二者黏

滞性的巨大差异源于其表面不同尺度的微纳结构。飞秒激光的一大优势在于超精细微观形貌的可控构建^[101]。通过对表面微观形貌的控制,超疏水表面的黏滞性也可以模拟荷叶或玫瑰花瓣得到相应的改变。

平滑的 PDMS 是极高黏滞性的普通疏水材料。在激光扫描速度为 5 mm/s、扫描间距为 5 μm 的条件下,粗糙的 PDMS 表现出超疏水极低黏滞特性,当局部表面同时拥有平滑和粗糙两部分特性时,宏观的浸润性取决于两者面积的竞争关系。通过设定加工程序,Yong 等^[87]在 PDMS 表面得到了井字形粗糙阵列结构,该界面由激光烧蚀过的井字形区域与未烧蚀过的正方形区域组成,如图 8(a)所示,保持阵列周期为 200 μm 不变,未烧蚀正方形区域的边长由 L 表示,为加工变量。通过改变 L ,平滑面积与粗糙面积的比值会发生变化,复合区域材料对水滴黏滞性也会发生相应改变。当 L 在 0~140 μm 之间时,激光烧蚀后的粗糙区域占主导,材料显示出超疏水低黏滞特性;当 L 在 180~200 μm 之间时,平滑区域完全占主导,材料表现出极高黏滞性与普通疏水性;当 L 在 140~180 μm 之间时,超疏水表面的黏滞力可以实现从极低到极高的精确调控。

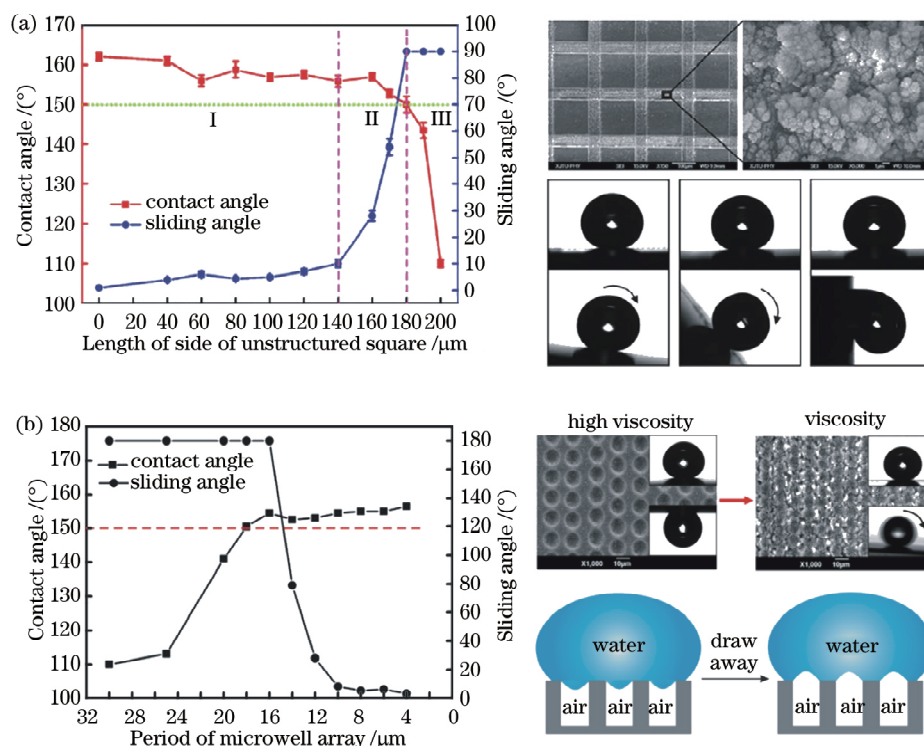


图 8 改变超疏水材料黏滞性的方法。(a)调控 PDMS 的井字形阵列间距^[87]; (b)调控 PDMS 的脉冲烧蚀间距^[102]

Fig. 8 Methods for changing viscosity of superhydrophobic materials. (a) Distance control of well-shaped array on PDMS^[87]; (b) distance control of pulse ablated craters on PDMS^[102]

通过控制扫描速度和扫描间距, Yong 等^[102]同样在 PDMS 表面得到了具有各种黏滞性的超疏水表面。如图 8(b) 所示, 单个激光脉冲可在 PDMS 表面烧蚀出一个圆形凹坑, 通过控制脉冲烧蚀阵列的间距, 表面的凹坑会排列出分离、相切、部分重叠、强烈重叠等不同状态。受 PDMS 本征疏水特性与粗糙结构的影响, 当脉冲烧蚀间距在 $18\ \mu\text{m}$ 以下时, 材料均表现出 $\theta_{\text{WCA}} > 150^\circ$ 的超疏水特性, 但黏滞性却随烧蚀间距的变化呈现显著的变化。当烧蚀间距为 $10\ \mu\text{m}$ 以下时, $\theta_{\text{WSA}} < 10^\circ$, 材料呈现极低黏滞性; 随着烧蚀间距的增大, 材料渐渐转变为高黏滞性。其原因是单脉冲烧蚀弹坑与接触水滴间形成了密闭的气囊, 当水滴有离开的趋势时, 气囊体积就会增大, 从而产生抵抗这种趋势的负压, 使材料表面对水的黏滞力大大提高, 如图 8(b) 右下方所示; 但当烧蚀间距在 $10\ \mu\text{m}$ 以下时, 弹坑属于强烈重叠状态, 微气囊被破坏, 表面近似 Cassie 态粗糙结构, 材料表面显示出类似荷叶的极低黏滞性。

此外, 通过控制图案化、改变激光功率等也可以实现类似从 Wenzel 态到 Cassie 态的调控^[103-105]。此类黏滞性调控均利用了飞秒激光构建不同粗糙结构的精确可控特性与程序化特性, 这是其他调控手段无法比拟的。通过飞秒激光诱导调控黏滞性超疏水表面, 可实现液滴的无损转运、融合与捕获。

4.2 各向异性

水滴在各向异性的微观结构表面, 通常会沿不同方向展示出不同的 WCA 与 WSA, 这种现象称为各向异性浸润现象。自然界中水稻叶^[7]、蝴蝶翅

膀^[8]等均因各向异性的微纳结构而存在各向异性的浸润性。众多传统超疏水的工艺只适用于构建各向同性的微纳结构, 通过飞秒激光构建微纳米级的各向异性结构是实现类似各向异性的疏水特性的重要途径^[106-113]。

如图 9 所示, 受到水稻叶的各向异性浸润性启发, 研究发现, 方向性排列的微纳米多级凹槽结构是实现各向异性浸润性的关键之一。水滴在材料表面的滚动依赖于其三项接触线附近表面能的连续性。液滴沿平行于微沟槽阵列的方向滚动时, 三项接触线是连续的, 液滴一旦有滚动的趋势就会持续滚落; 而在垂直于微沟槽阵列的方向, 高低不平的粗糙表面使三项接触线不再连续, 材料表面会形成阵列排布的能量“势垒”而阻碍这一滚动的趋势。因此, 微沟槽阵列结构使材料表现出了各向异性的水滴滚动特性。

如图 9(d) 所示, 在疏水 PDMS 表面使用脉冲能量为 $0.08\ \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的低功率激光进行全扫, 构建了粗糙纳米颗粒, 实现了超疏水性质; 再通过脉冲能量为 $0.72\ \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高功率激光画线, 刻出微米级沟槽, 形成了方向性的势垒, 实现了各向异性的引流效果。经处理的样品表面的滚动角差异显著, 展示出了与水稻叶类似的各向异性滚动特性。此外, Long 等^[114]通过在铜表面构建类似芦苇叶的凹槽结构, 再经过氟化物的醇溶液修饰, 也成功实现了超疏水各向异性滚动的调控。由于飞秒激光微加工的特点, 微结构凹槽的宽度和深度都可以通过程序得到精确调控。与此同时, 纳米粗糙结构会减弱材料的各向异性浸润性的结论也得到了证实。上述各向异

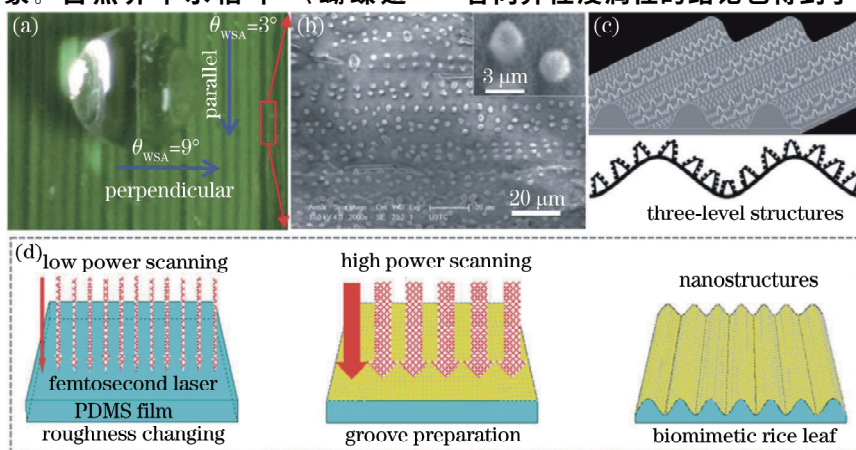


图 9 水稻叶的分级粗糙结构。(a) 水稻叶表面及其各向异性水滴滚动特性; (b) 水稻叶表面的俯视电镜图;

(c) 水稻叶的分级粗糙结构模型; (d) 飞秒激光制造仿水稻叶的原理示意图

Fig. 9 Hierarchical rough structures of rice leaves. (a) Rice leaf surface and its anisotropic sliding behavior of water droplet; (b) top-view SEM image of rice leaf surface; (c) model of hierarchical rough structure of rice leaf; (d) schematic of femtosecond laser imitation of rice leaf

性超疏水表面在选择性自清洁、微流体、液体泵、液滴操控等方面具有广泛的应用前景。

4.3 结构色

当周期性微纳结构的尺度在一定范围内,即上述各向异性微结构进一步按特定间距周期排列时,材料表面会受光的反射、散射、干涉、衍射影响而显得五彩斑斓,称之为结构色^[115]。Jiang 等^[116]通过飞秒激光构建了相应尺度的微纳米复合结构,在各向异性微结构的基础上进一步探究其光学特性,成功制备了附带结构色的超疏水材料。如图 10(a)所示,他们首先利用飞秒激光弓字型扫描工艺,在金属铜表面制备出了准周期性的波浪状微结构,波浪间距约为 600 nm,微米级波纹上还有大量纳米级颗粒,极大增大了表面的粗糙程度。接着,通过化学气相沉积(CVD)法,使薄层石墨烯附着在具有微纳米级粗糙结构的铜基底上。之后,再将铜基底放入 FeCl_3 溶液中,使具有复合周期微结构的石墨烯层剥离并转移到玻璃上,得到了具有光学结构色的石墨烯层。通过改变激光功率,石墨烯的界面粗糙度和润湿性均可得到一定程度的调控。当激光功率为 200 mW 时,结构色石墨烯同时可实现超疏水特性,如图 10(b)所示。该转移方法主要将飞秒激光构建的周期性波浪状微纳米级复合粗糙结构从铜表面复制到了石墨烯表面,特定的微纳结构在实现超疏水性能的同时,也赋予了它们类似蝴蝶翅膀的光学结构色,如图 10(c)所示。

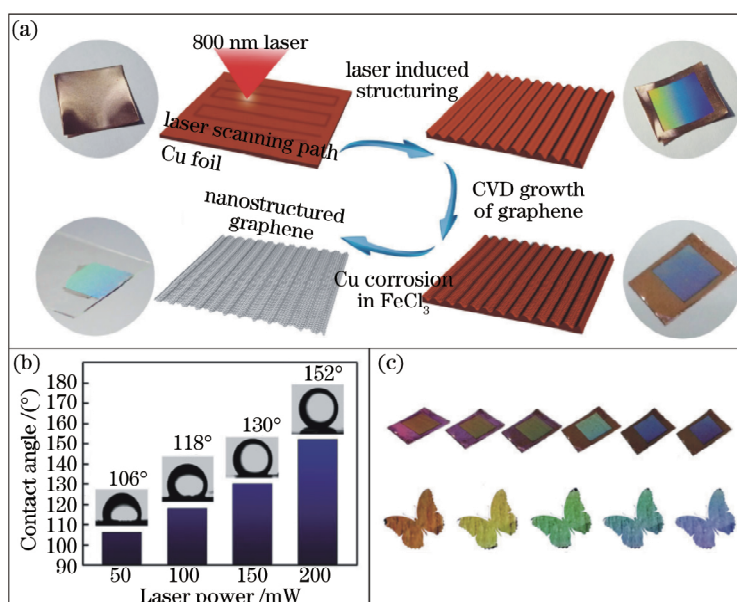


图 10 具有超疏水结构色的石墨烯薄膜的制备^[116]。(a)加工流程图;(b)石墨烯疏水性与激光功率间的关系;

(c) 200 mW 激光扫描后石墨烯转移到玻璃基底后的结构色

Fig. 10 Fabrication of graphene thin film with superhydrophobic structural color^[116]. (a) Flowchart of fabrication;

(b) hydrophobicity of graphene versus laser power; (c) structural color transferred from graphene film to glass substrate after laser scanning with power of 200 mW

4.4 光吸收

表面物理形貌在影响材料浸润性的同时,也会改变其光吸收率。Zorba 等^[2]利用飞秒激光扫描硅片实现超疏水特性的同时,发现扫描后的硅片变成了黑色,他们称之为“黑硅”。“黑硅”效应源于激光烧蚀过程中产生的高深宽比的微结构,当光线入射时,这种微结构类似黑体经过多次反射将光能逐渐吸收,其表面纳米结构起到重要协助作用。Huang 等^[117]研究了高光吸收率超疏水金属的制备工艺,如图 11(a)所示。通过一定功率的飞秒激光扫描,不锈钢、铜、铝表面均可形成一

定深度的复合粗糙结构,该结构不但可以协助材料俘获空气中的有机物实现超疏水的特性,也可以表现出良好的光吸收特性。图 11(a)左所示为不锈钢圆环,飞秒激光诱导的微纳结构改变了其光反射率,其中扫描过的区域呈现黑色,而未加工部分呈现出银白金属色。图 11(a)右方显示了其光反射率与波长间的关系,可以看出,光吸收率通过飞秒激光加工工艺得到了显著提高,紫外波段的吸收率甚至达到了 99%。研究人员利用相似原理,在金属钛和铂表面实现了宽波段光吸收与超疏水的功能化集成。

4.5 透明化

微纳粗糙结构可以增强透明材料的疏水性,却也会因光散射而降低材料本身的光学透过率。透明化与超疏水”一直以来是一对矛盾体。然而,采光玻璃、显示屏甚至太阳能电池领域都对透明化超疏水材料有大量需求^[118-119],兼顾材料的稳定性,更是难点之一^[120-123]。Gong 等^[120]在 PDMS 上将粗糙与平滑表面相结合,在透明化与超疏水之间找到了平衡点。他们首先通过飞秒激光在不锈钢模板上扫描出大间距的井字形阵列结构,同时在每个阵列中心烧

蚀出微孔。接着,将液态的 PDMS 浇筑在模板表面进行速印复制,得到了中心有微突起的微墙阵列结构表面,如图 11(b)所示。通过飞秒激光加工系统对参数的精确把控,微墙的边长和微突起的高度均可以得到精确的调控。中心微突起的设计在极大提高材料疏水性能的同时,不明显降低透光率。最终,样品的 WCA 达到 154° ,WSA 低至 6° 时,光透过率依然高达 91%,与平滑的 PDMS 相比,其可见光波段的透光性能并不逊色。同时,该材料在耐摩擦、耐高温等方面均表现出了良好的特性。

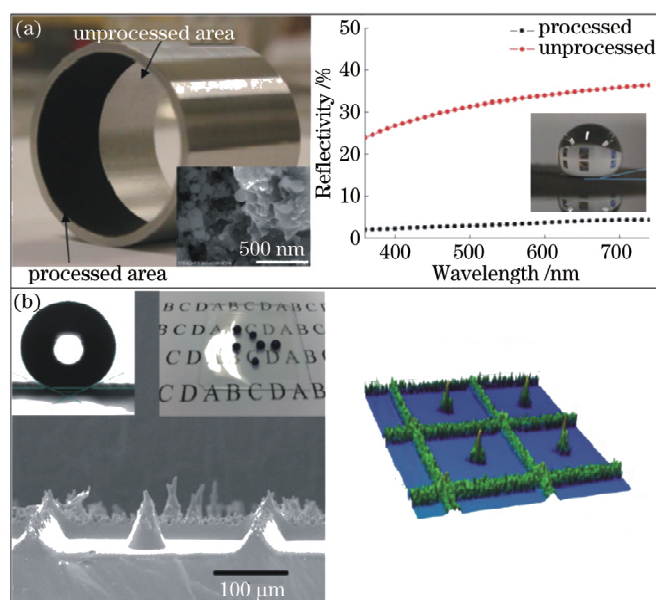


图 11 高光吸收率超疏水金属的制备。(a)飞秒激光扫描后金属材料表面的光吸收与超疏水特性^[117];
(b)特定微纳结构 PDMS 表面的高透光率超疏水特性^[120]

Fig. 11 Fabrication of superhydrophobic metals with high light absorptivity. (a) Light absorptance and superhydrophobicity of metal material surface after femtosecond laser scanning^[117]; (b) high transmittance and superhydrophobicity of PDMS surface with special micro/nano-structures^[120]

4.6 智能润湿性

智能润湿性表面是功能性超疏水表面中最特殊的一类,它将超亲水与超疏水两种极端润湿特性结合到了同一表面上,并能通过外界的响应进行可逆的切换,称之为超越自然的“智能”化浸润性。Yong 等^[89,97]利用飞秒激光对特定金属的物理形貌与化学性质的调控,分别在钛和锌表面实现了一步转变。

以锌为例,通过飞秒激光构建典型的微纳米复合粗糙结构,尺寸为 $8\ \mu\text{m}$ 的微山以正方形阵列均匀分布在样品表面,大量无规则纳米颗粒包裹在微山表面,其粗糙度 R_a 为 $0.667\ \mu\text{m}$,如图 12(a)所示。能谱仪测试发现,飞秒激光烧蚀后,样品表面 Zn 元素的摩尔分数从 100%减小为 67.56%,O 元素的摩尔分数从 0%增大到 32.44%,如图 12(b)所示。结

果表明,经飞秒激光烧蚀,Zn 片表面物理形貌改变的同时发生了氧化反应,ZnO 生成并覆盖基底表面。在浸润性方面,加工后样品的 WCA 达到了 159° ,实现了超疏水特性。通过紫外光照射,样品转变为超亲水的状态,再经黑暗存储,样品的超疏水性又会恢复,实现了超疏水、超亲水状态的多次可逆转换,如图 12(c)所示。这种特殊的智能润湿性现象源于飞秒激光诱导的粗糙 ZnO 微结构,ZnO 具有光响应特性,紫外光照射时,其表面会形成电子空穴对,空穴与晶格氧结合形成不稳定的氧缺陷,而氧缺陷易吸收空气中的水分子形成羟基,羟基的亲水特性使样品从疏水转变成亲水状态。然而,这种羟基结构在黑暗环境中并不稳定,经过黑暗存储,新嫁接的羟基很容易被空气中的氧取代,样品重新恢复了

疏水特性。通过紫外照射和黑暗存储, ZnO 表面成功实现了超疏水与超亲水的智能转换。其他金属半导体氧化物也因类似的化学性质而具有光响应智能润湿转换的特性^[124-126]。

智能润湿性的研究时间相对较短, 尤其在飞秒激光微加工结合的方面还仅仅局限于光响应材料。温度、pH、电场、磁场、溶剂响应材料等都将是未来飞秒激光微加工技术探索的重要方向。

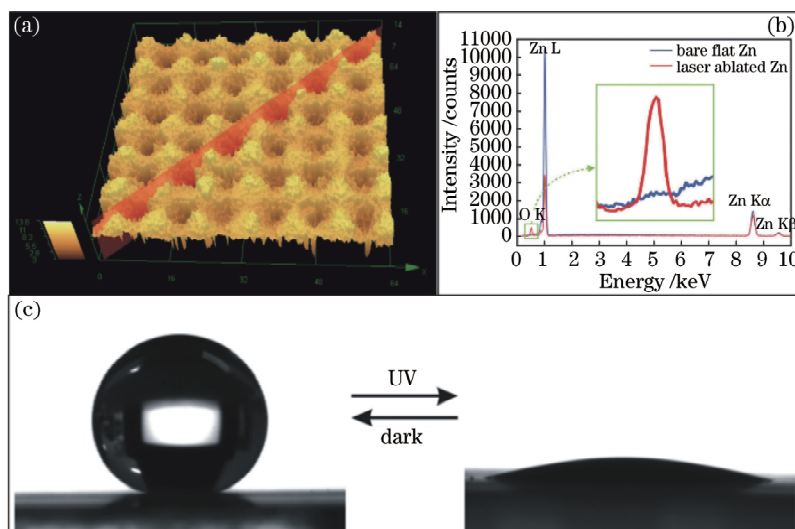


图 12 激光烧蚀锌。(a) 激光烧蚀过后锌表面的三维轮廓图;(b) 加工前后的元素组成变化;(c) 超疏水与超亲水之间的可逆变换^[97]

Fig. 12 Laser ablation of zinc. (a) 3D profile of zinc surface after laser ablation; (b) composition change before and after fabrication; (c) reversible transformation between superhydrophobicity and superhydrophobicity^[97]

5 超疏水材料的应用

超疏水材料具有防水、防雾、防结冰、自清洁等基本功能, 随着飞秒激光制备工艺的完善与功能化超疏水材料的发展, 超疏水材料越来越多的应用走入人们的视野。飞秒激光因其在微纳尺度上的强大调控力, 成为了浸润性领域的研究热点之一^[127-129]。

5.1 微滴操作

微液滴操控技术在流体运输、微反应器、原位分析、芯片实验室、液滴定位等领域有重要应用, 然而传统的精密操控转运系统易受成本高、设备笨重、转运中液滴损耗等影响。基于飞秒激光对超疏水表面不同黏滞性精确调控的特点, 近年来微小液滴的无损简易操控技术逐渐成熟。图 13 所示为典型的基于飞秒激光构建材料浸润性的操控示意图。图 13(a) 中的滚动坡道由两部分构成, 左半部分为超疏水极低黏滞性区域, 右半部分显示出高黏滞性。当该表面稍微倾斜时, 水滴在左半部分自由滚落, 如同荷叶。但当水滴滚入右半部分, 高黏滞特性会使其滚动速度迅速减小直到静止。不同黏滞性超疏水表面的结合实现了滚动液滴的准确定位。

如图 13(b) 所示, 具有极高黏滞性的超疏水表面被用作“机械手”来实现液滴操作转移。首先, 水

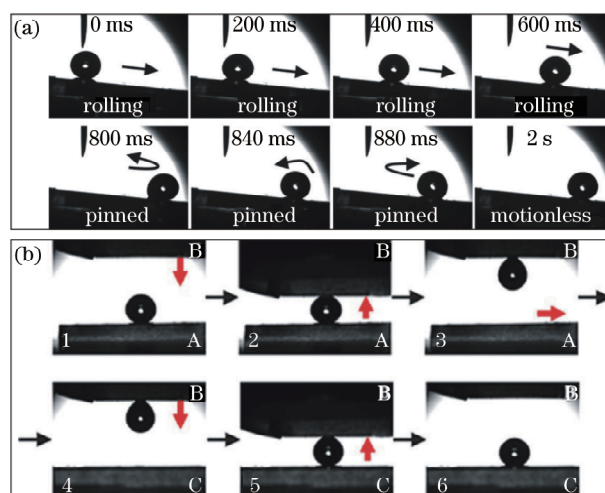


图 13 飞秒激光实现微液滴操控示意图。

(a) 液滴定位;(b) 微滴无损转移^[87]

g. 13 Schematic of microdroplet control by femtosecond laser.

) Positioning of droplets; (b) no-loss droplet transportation^[87]

滴被放置在极低黏滞性超疏水表面 A 上, 然后将高黏滞超疏水表面 B 降低直至接触水滴, 再将 B 提起, 水滴会因黏滞力的差异而被抬起, 并随着 B 的移动而移动。接着, 将水滴与具有更高黏滞性的超疏水表面 C 接触, 最后将“机械手”B 拿起, 水滴再次因为黏滞力差停留在了 C 的表面。利用超疏水表面的不同黏滞性, “机械手”的一系列操作使得水滴

成功由 A 表面转移到了 C 表面, 全过程固液接触面积非常小, 几乎没有液体损失, 并且可以重复多次。此类新型微滴操作有望应用于药物补给、芯片实验室等。

5.2 细胞工程

液滴的超疏水、超亲水、高黏滞、低黏滞特性等都是材料表面不同浸润性的表现。与液滴类似, 细胞的粘附、生长、分化等生命行为也在很大程度上受基底表面浸润特性的影响。飞秒激光微加工技术不但可以控制水滴的接触形貌, 也可用于调控活体细胞与生物材料间的相互作用^[130-135]。Ranella 等^[136]利用飞秒激光微加工技术, 在硅表面制备出了不同尺寸形貌的经典尖锥结构, 如图 14(a)、(b)所示, 其不同润湿性涵盖了亲水到超疏水的多个范围, 如图 14(c)所示。如图 14(d)所示, 用不同样品培养细

胞时, 成纤维细胞在这些表面上具有明显不同的响应。实验结果表明, 这类细胞更倾向于亲水基底生长, 在疏水表面生长会受到抑制。通过激光对界面润湿性的调控, 细胞的生长同样得以调控。

Truong 等^[137]选取生物相容材料钛作为基底, 通过飞秒激光构建了类似荷叶特性的结构, 模拟了四种细菌的生长过程。研究发现, 四种球菌均优先生长在微米级结构的缝隙之间, 这是由于基底在浸入培养液环境时, 微结构间隙持续存在空气层, 该空气层夹在培养液与基底之间, 控制了球菌的附着。通过飞秒激光控制结构间隙, 可以调控球菌的附着与生长。随着技术的不断完善, 该领域未来的发展趋势有望从细胞培养升级为组织培养, 从动植物细胞发展为人体细胞, 从细胞简单的黏附生长发展到更多复杂的生命行为。

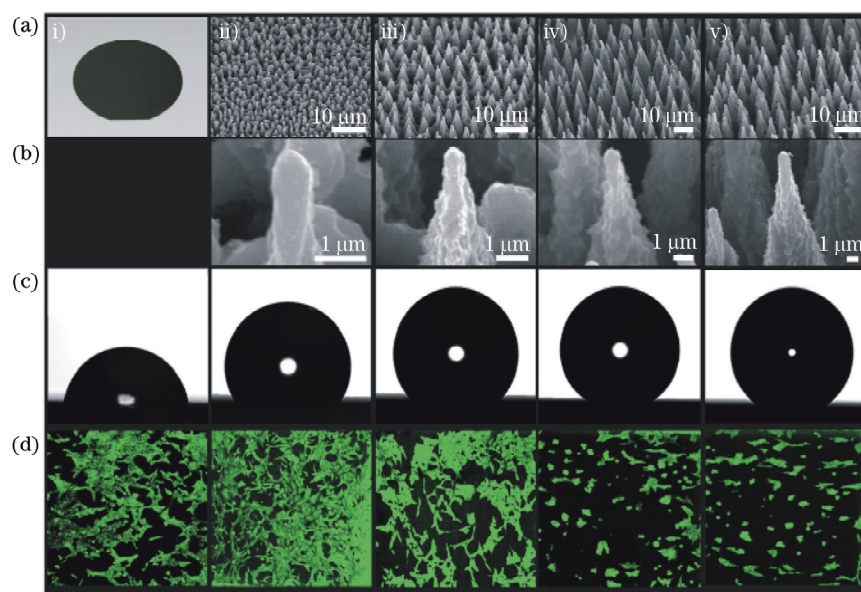


图 14 利用飞秒激光微加工技术调控活体细胞与生物材料间的相互作用。(a)平滑未加工情况及飞秒激光能量密度为 0.34, 0.56, 0.9, 1.69 J/cm² 时烧蚀出的硅微结构电镜图; (b)更高的电镜放大倍数; (c)水滴在不同样品上的投影形貌; (d)培养 3 d 后成纤维细胞染色的激光共聚焦显微镜图^[136]

Fig. 14 Interaction between living cells and biomaterials controlled by femtosecond micromachining technique. (a) SEM images of intrinsic Si and Si microstructures after femtosecond laser ablation with energy density of 0.34, 0.56, 0.9, and 1.69 J·cm⁻² under smooth case; (b) higher magnification; (c) projection morphologies of water droplets on different samples; (d) confocal laser microscopy pictures of fibroblast cells cultured for three days^[136]

5.3 油水分离

频繁发生的原油泄漏事故不但会造成巨额经济损失, 还会破坏当地生态环境, 冲击生物圈稳态, 最终影响人类的健康与生存。一方面要加强安全监测, 尽量避免此类事故的发生; 另一方面要做好充分的应急预案, 完善并不断开发新型油水分离工艺, 将损失降到最低。传统的油水分离工艺往往不具备高

效的选择分离能力, 吸附类的分离装置往往是一次性的, 使用后废弃材料还会造成二次污染。基于特殊润湿性材料的油水分离装置由于其良好的选择通过性及可重复性, 逐渐成为研究者们关注的焦点。

对飞秒激光扫描后的超疏水样片进行机械打孔是获得油水分离膜的简单有效的方式。以 PTFE 薄板为例^[138], 飞秒激光以适当参数对其进行烧蚀

后,其表面易形成复合粗糙结构,并具有超疏水低黏滞特性。再通过机械打孔,使粗糙的 PTFE 薄板上形成直径为百微米量级的圆孔阵列,如图 15(a)所示,孔洞周围的复合粗糙结构得以保持。但由于油滴具有比水更低的表面张力,油滴会在材料表面铺展,表现出超亲油性,如图 15(b)所示。由于超疏水 PTFE 薄板对水和油截然不同的浸润特性,有机油类会因超亲油性而通过孔洞,而水会因超疏水而被阻隔。同时,PTFE 具有优良的耐酸碱腐蚀特性,如图 15(c)~(f)所示,圆孔阵列 PTFE 薄板在强酸与强碱环境中,均实现了油水混合溶液的完全分离。

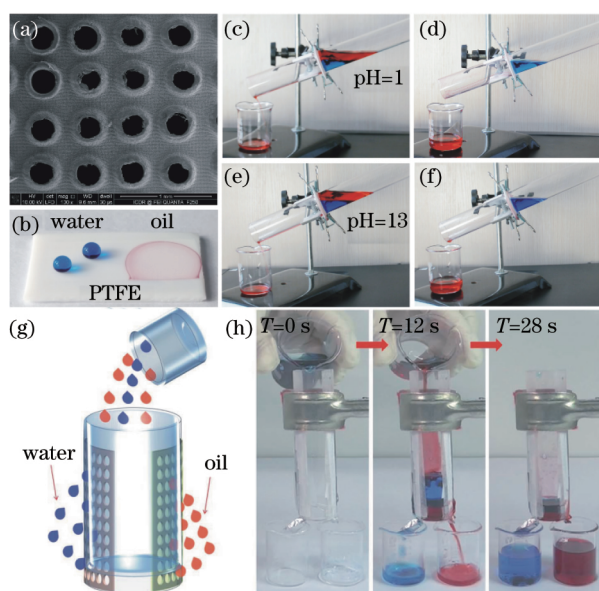


图 15 油水分离。(a)飞秒激光诱导的粗糙 PTFE 经机械打孔后的电镜图;(b)染色水滴和油滴在粗糙 PTFE 表面的形貌图;在酸性溶液中油水分离(c)前与(d)后的效果图;在碱性溶液中油水分离(e)前与(f)后的效果图^[138];(g)另一种油水混合液分离装置示意图;(h)用该装置在 28 s 内分离 60 mL 油水混合液^[139]

Fig. 15 Oil-water separation. (a) SEM images of femtosecond laser induced rough PTFE after mechanical perforating; (b) photographs of water droplets and colored oil droplets on rough PTFE surface; effect images (c) before and (d) after oil-water separation in acid solution; effect images (e) before and (f) after oil-water separation in alkaline solution^[138]; (g) schematic of another oil-water separation device; (h) mixtures of oil and water were successfully separated in 28 s based on this device^[139]

这类油水分离设备对水和轻油的分离性能优越,却无法对重油与水的混合液进行有效分离。Li 等^[139]通过飞秒激光直接打孔,制备了一种改善型油水分离装置。如图 15(g)所示,该装置的核心是两块激光打孔的选择通过薄板,左侧为飞秒激光直接打孔的铝板,孔径周边分布着激光烧蚀后形成的复合粗糙结构,经测试,其 WCA 为 5.1° ,表现出超亲水与水下超疏油性质,对于油水混合溶液,只允许水通过而阻隔油类;右侧同样是飞秒激光打孔的铝板,但经过低表面能氟化物修饰,性质类似于 PTFE,允许油滴通过而阻隔水。图 15(h)所示为设计实验,将水与油(1,2-二氯乙烷)分别染色并倒入分离装置,经过 28 s,油水混合液被成功分离。该设备不但美观、分离效率高,最大的优势还在于对重油与轻油油水混合液均具有良好的分离能力。

5.4 微流控

利用超疏水材料在流体与接触表面间形成空气层减阻也是浸润性领域研究的热点之一。Sarbada 等^[140]采用飞秒激光与模板复制相结合的方法,制备出了有减阻效应的微流控通道。首先,他们通过飞秒激光在铜表面诱导出了经典微纳米双级复合粗糙凸起结构,如图 16(a)所示,其 WCA 高达 165° 。经模板复制后的 PDMS 虽然粗糙度有所降低,但基本微观形貌得以保持,如图 16(b)所示,其 WCA 依

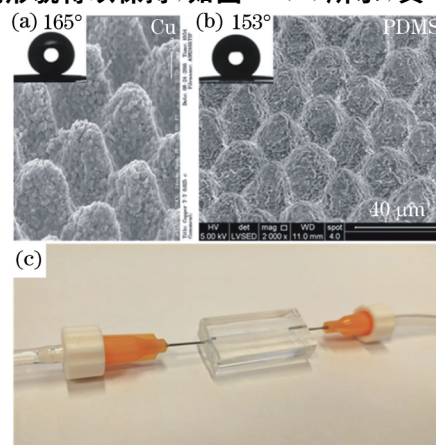


图 16 微流控装置。(a)飞秒激光诱导的超疏水铜基板的电镜图;(b)经模板复制得到的超疏水 PDMS 电镜图;(c)基于超疏水 PDMS 的微流控装置^[140]

Fig. 16 Microfluidic device. (a) SEM image of superhydrophobic copper substrate induced by femtosecond laser; (b) SEM image of superhydrophobic PDMS obtained after mask replication; (c) microfluidic device based on superhydrophobic PDMS^[140]

然大于 150° , 具有良好的超疏水特性。然后, 他们通过金属模板, 将超疏水 PDMS 结构压印到微通道内壁, 再与另一半 PDMS 键合, 组成了一种简易微流控装置, 如图 16(c) 所示。相比传统工艺, 微通道内壁的润湿性得以调控, 超疏水特性起到了减阻的作用。在一致的水压下, 具有微纳结构的微流控通道的流速达到了 2.23 mL/min , 而普通微流控系统的流速仅为 0.77 mL/min , 流速增强效果显著。通过飞秒激光改变模板的粗糙结构, 有望精密控制微流控系统的流速。此外, 根据超疏水微通道的相似性质, 微流控系统还有微流体选择性导通等功能。

5.5 水雾收集

目前, 世界上仍有很大比例的人口生活在干旱缺水地区, 传统海水淡化、水利调运等成本昂贵, 不易普及。基于特殊浸润性的水雾收集装置, 原理简单, 成本较低, 是近年学者们关注的热点之一。Ren 等^[141-142] 利用飞秒激光打孔和化学修饰, 提出了一种基于飞秒激光打孔双面异性浸润性薄膜 (Janus)

的高效水雾收集系统。首先将大功率飞秒激光聚焦于铝箔表面, 进行逐点阵列打孔, 在铝箔上形成了上宽下窄呈正方排列的均匀圆孔阵列, 此时表面呈现超亲水特性, WCA 为 2° 。接着将整个铝箔用氟化物修饰, 该膜转化为 $\theta_{\text{WCA}} = 155^\circ$ 的超疏水薄膜。第三步, 将入射光打孔的一面再用低能量密度飞秒激光进行均匀烧蚀, 表面氟化物修饰层被破坏, WCA 骤降至 8° , 单面重新回归超亲水特性。这样就形成了激光入射面超亲水、出射面超疏水的双面浸润性膜, 而激光打孔的通道内, 浸润性逐渐由超亲水到超疏水过渡。图 17(a)~(c) 所示分别为亲水打孔铝箔、疏水打孔铝箔、双面异性打孔铝箔收集水雾的对比示意图与收集效果图。可以看出, 亲水膜虽然可以使水雾附着在膜表面并沿小孔流入收集装置, 但亲水特性也使得水滴在外表面铺展, 加速了蒸发。疏水膜收集的水雾虽然不易铺展, 但由于微孔的疏水性不易流入收集装置。双面异性打孔铝箔既能利用外表面超疏水的特性使水雾凝结成水珠, 又能利

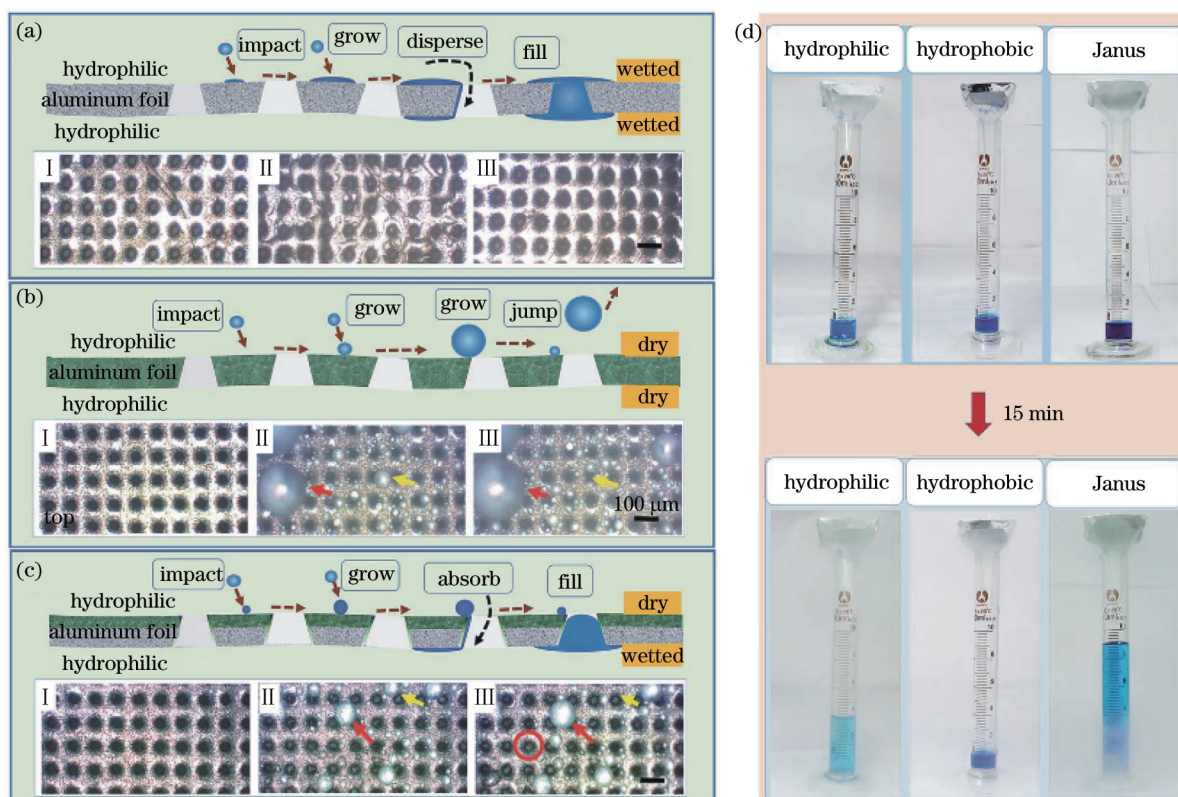


图 17 水雾收集原理示意图及效果图。(a) 亲水膜收集; (b) 疏水膜收集; (c) 双面异性浸润膜收集;

(d) 前面三种收集系统分别在开始和 15 min 时的收集效果^[141]

Fig. 17 Effect image and schematic of water fog collection. (a) Collection by superhydrophilic film; (b) collection by superhydrophobic film; (c) collection by Janus film; (d) effect images by above three collection systems at beginning and after 15 min^[141]

用内表面及孔洞的渐变亲水特性诱导水珠逐步流入收集装置,极大提升了收集效率,引流的巧妙设计也有效减少了水滴挥发。图 17(d)所示为三种膜收集水雾的效果对比,双面异性浸润膜收集水雾的能力优异,对比于超亲水膜,其收集水雾能力提高了 209%,蒸发速率减小了 75%。

5.6 痕量检测

痕量分子检测在癌症前期诊断、法医分析、食品安全等方面具有重要的应用,然而目标分子的随机分布与样品的低浓度使得检测过程出现了很多困难。Wang 等^[143]将超疏水与表面增强拉曼散射(SERS)相结合,提供了一种超痕量分子检测的新思路。他们首先通过不同功率的飞秒激光烧蚀,控制扫描速度为 1 mm/s,临近间距为 5 μm ,在硅片上构建出了不同形貌的三类复合粗糙结构。接着,60 nm 厚的银薄膜通过电子束蒸发镀在样品表面,间隙化纳米银粒子在增强拉曼信号的同时,也易吸附空气中的低表面能含碳化合物,表现出极强的疏水性。如图 18(a)所示,三类复合粗糙结构基底的

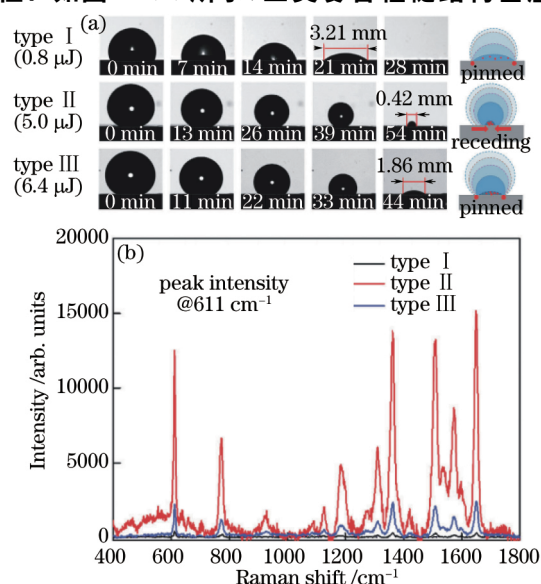


图 18 飞秒激光烧蚀硅构建复合粗糙结构。(a) 三种激光功率下水滴在基底上的接触角投影及固液接触表面积随时间变化;(b) 不同类型基底获得的拉曼散射光谱^[143]

Fig. 18 Fabrication of hybrid rough structures by femtosecond laser ablation of silicon. (a) Projection of water droplet contact angle on substrate under three different laser powers and solid-liquid contact surface area versus time; (b) Raman scattering spectra obtained for different types of substrates^[143]

疏水性能及其时间演化性质也不尽相同,当激光能量 5 μJ 时,材料表面的微米级锥形尖刺与纳米颗粒明显。将 20 μL 的罗丹明 6G 溶液放置在基底表面,得到其接触角为 153°,滚动角小于 5°,显示出良好的超疏水低黏滞性。随着液滴的蒸发,大接触角与疏液性能依旧得到保持,最终液滴定向浓缩在宽度约 0.42 mm 的极小范围内,而其他类型疏水基底的浓缩效果一般。如图 18(b)拉曼散射光谱所示,三类基底罗丹明 6G 在 611 cm^{-1} 的特征峰相对强度分别为 393.5, 11127.2 和 2051.5。FDTD 仿真结果表明,这种基底的 SERS 增强因子可达 6×10^6 。微纳米级复合粗糙银颗粒结构不但本身具有强大的拉曼信号增强特性,超疏水的界面还促进了样本集中与信号放大。同时,这种界面还因低表面黏滞特性,具有类似自清洁的功能。通过乙醇溶液清洗,基底表面的药物可以随液滴迅速脱落,有助于多次循环使用。

6 结束语

系统总结了近年来飞秒激光仿生制备超疏水表面的研究进展,涵盖了超疏水表面材料、超疏水相关的功能浸润性、超疏水表面的应用等方面。

飞秒激光微加工技术虽然在制备超疏水材料方面展现出了巨大的潜力,但目前依然面临着许多挑战,诸多问题尚未解决。1) 飞秒激光具有一步直写多级粗糙结构的能力,然而不同表面粗糙结构也因材料与激光作用的差异而不尽相同,系统完善的形成机理有待进一步探究。2) 不锈钢等特殊金属经飞秒激光烧蚀后易吸附污染物,其表面吸附与浸润性的演化过程尚不明朗。3) 虽然飞秒激光微加工技术已经制备出了各种各样的超疏水表面,但是目前这一系列工艺还停留在实验室之内,磨损、成本等都是不可避免的话题,其产业化的道路还很漫长。

飞秒激光技术和相关微加工工艺发展迅猛,高功率、低成本是大势所趋。随着激光微加工工艺的集成化与批量化,成本与效率等劣势将被逐渐缩小。同时,细胞工程与芯片实验室等对于自定义图案化的粗糙微结构提出了高要求,这正是飞秒激光的优势所在。因此,随着飞秒激光微加工工艺的日趋完善,该技术在调控更高自由度和更智能的仿生新材料的探索中将发挥出更大的价值。

参 考 文 献

[1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred

- lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [2] 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.
- [3] Feng L, Zhang Y, Xi J, *et al.* Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24 (8): 4114-4119.
- [4] Gao X, Jiang L. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(4): 36.
- [5] Shi F, Niu J, Liu J, *et al.* Towards understanding why a superhydrophobic coating is needed by water striders[J]. *Advanced Materials*, 2010, 19 (17): 2257-2261.
- [6] Gao X, Yan X, Yao X, *et al.* The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography[J]. *Advanced Materials*, 2010, 19 (17): 2213-2217.
- [7] Feng L, Li S, Li Y, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [8] Zheng Y, Gao X, Jiang L, *et al.* Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. *Soft Matter*, 2007, 3 (2): 178-182.
- [9] Barthlott W, Schimmel T, Wiersch S, *et al.* The salvinia paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(21): 2325-2328.
- [10] Wong T, Kang S, Tang S, *et al.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447.
- [11] Shirtcliffe N, Mchale Glen, Newton M, *et al.* Plastron properties of a superhydrophobic surface [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89 (10): 104106.
- [12] Genzer J, Efimenko K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review[J]. *Biofouling*, 2006, 22 (5/6): 339-360.
- [13] Sun T, Qng G. Biomimetic smart interface materials for biological applications[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2011, 23(12): 57-77.
- [14] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Recent studies on super-hydrophobic films[J]. *Monatshefte für Chemie*, 2001, 132(1): 31-41.
- [15] Verplanck N, Coffinier Y, Thomy V, *et al.* Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2007, 2(12): 577-596.
- [16] Liu M, Chen Y, Zhang C, *et al.* Stable superhydrophobic fluorine containing polyfluorenes [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2012, 30(2): 308-315.
- [17] Leroy F, Müller-Plathe F. Rationalization of the behavior of solid-liquid surface free energy of water in Cassie and Wenzel wetting states on rugged solid surfaces at the nanometer scale[J]. *Langmuir*, 2011, 27(2): 637-645.
- [18] Kim D, Kim Y, Hwang S, *et al.* Experimental and theoretical evaluation of wettability on micro/nano hierarchically engineered surfaces based on robust micro-post-arrayed-and highly ordered nano-rippled-structures [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(21): 8985-8992.
- [19] Banerjee I, Pangule R, Kane R. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 690-718.
- [20] 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.
- [21] Feng L, Wu L, Wang J, *et al.* Detection of a prognostic indicator in early-stage cancer using functionalized graphene-based peptide sensors [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(1): 125-131.
- [22] Hong X, Gao X, Jiang L. Application of superhydrophobic surface with high adhesive force in no lost transport of superparamagnetic microdroplet [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(6): 1478-1479.
- [23] Han Y, Levkin P, Abarientos I. Monolithic superhydrophobic polymer layer with photopatterned virtual channel for the separation of peptides using two-dimensional thin layer chromatography-desorption electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82 (6): 2520-2528.
- [24] Malvadkar N, Hancock M, Sekeroglu K, *et al.* An engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties[J]. *Nature Materials*, 2010, 9 (12): 1023-1028.
- [25] Tekin H, Tsinman T, Sanchez J, *et al.* Responsive micromolds for sequential patterning of hydrogel microstructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(33): 12944-12947.
- [26] Bormasheko E, Musin A, Gryniov R, *et al.* Floating of heavy objects on liquid surfaces coated

- with colloidal particles [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293(2): 567-572.
- [27] Wang S, Song Y, Jiang L. Microscale and nanoscale hierarchical structured mesh films with superhydrophobic and superoleophilic properties induced by long-chain fatty acids[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(1): 015103.
- [28] Shirtcliffe N, Aqil S, Evans C, *et al.* The use of high aspect ratio photoresist (SU-8) for superhydrophobic pattern prototyping[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2004, 14(10): 1384-1389.
- [29] Lee S, Kwon T. Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(4): 687-692.
- [30] Luo Z, Zhang Z, Hu L, *et al.* Stable bionic superhydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(5): 970-974.
- [31] Feng L, Li S, Li H, *et al.* Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(7): 1221-1223.
- [32] Larmour I, Bell S, Saunders G. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(10): 1740-1742.
- [33] Wang Z, Lopez C, Hirs A, *et al.* Impact dynamics and rebound of water droplets on superhydrophobic carbon nanotube arrays[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(2): 023105.
- [34] Lim H, Baek J, Park K, *et al.* Multifunctional hybrid fabrics with thermally stable superhydrophobicity[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(19): 2138-2141.
- [35] Jin R, Yuan J. Biomimetically controlled formation of nanotextured silica/titania films on arbitrary substrates and their tunable surface function[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(37): 3750-3753.
- [36] Zhang J, Li Y, Zhang X, *et al.* Colloidal self-assembly meets nanofabrication: From two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(38): 4249-4269.
- [37] Zahner D, Abagat J, Svec F, *et al.* A facile approach to superhydrophilic-superhydrophobic patterns in porous polymer films [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(27): 3030-3034.
- [38] Xia F, Jiang L. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials[J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(15): 1-2.
- [39] Cao L, Hu H, Gao D. Design and fabrication of micro-textures for inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials [J]. *Langmuir*, 2007, 23(8): 4310-4314.
- [40] Narhe R, Beysens D. Nucleation and growth on a superhydrophobic grooved surface [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(7): 076103.
- [41] Wu Y, Wei Q, Cai M, *et al.* Interfacial friction control[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 2(2): 1400392.
- [42] Zhang X, Liu H, Huang X, *et al.* One-step femtosecond laser patterning of light-trapping structure on dye-sensitized solar cell photoelectrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(14): 3336-3341.
- [43] Bonse J, Baudach S, Krüger J, *et al.* Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology[J]. *Applied Physics A*, 2002, 74(1): 19-25.
- [44] Hwang D, Choi T, Grigoropoulos C. Liquid-assisted femtosecond laser drilling of straight and three-dimensional microchannels in glass[J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(3): 605-612.
- [45] Venkatakrishnan K, Tan B, Ngoi B. Femtosecond pulsed laser ablation of thin gold film[J]. *Optics & Laser Technology*, 2002, 34(3): 199-202.
- [46] Bärsch N, Körber K, Ostendorf A, *et al.* Ablation and cutting of planar silicon devices using femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics A*, 2003, 77(2): 237-242.
- [47] Wang W, Liu Y, Liu Y, *et al.* Direct laser writing of superhydrophobic PDMS elastomers for controllable manipulation via Marangoni effect[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(44): 1702946.
- [48] Winter J, Rapp S, Schmidt M, *et al.* Ultrafast laser processing of copper: A comparative study of experimental and simulated transient optical properties[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 417: 2-15.
- [49] Baldacchini T, Carey J, Zhou M, *et al.* Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser [J]. *Langmuir*, 2006, 22(11): 4917-4919.
- [50] 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[J]. *Applied Physics A*, 2017, 123(9): 594.

- [51] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Superoleophobic surfaces[J]. Chemical Society Review, 2017, 46(14): 4168-4217.
- [52] 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 [J]. Langmuir, 2017, 33(15): 3659-3665.
- [53] Liu M, Wang S, Jiang L. Nature-inspired superwettability system[J]. Nature, 2017, 2(7): 17036.
- [54] 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 [J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(20): 170052.
- [55] Yong J, Yang Q, Chen F, *et al.* Reversible underwater lossless oil droplet transportation[J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 2(2): 1400388.
- [56] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [57] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(1): 231-263.
- [58] Feng L, Li S, Li H, *et al.* Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers[J]. Angewandte Chemie, 2002, 41(7): 1221-1223.
- [59] Marmur A, Bittoun E. When Wenzel and Cassie are right: Reconciling local and global considerations [J]. Langmuir, 2009, 25(3): 1277-1281.
- [60] Skoulas E, Manousaki A, Fotakis C, *et al.* Biomimetic surface structuring using cylindrical vector femtosecond laser beams [J]. Scientific Report, 2017, 7: 45114.
- [61] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing [J]. Light: Science & Applications, 2014, 3(4): e149.
- [62] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Rapid fabrication of large-area concave microlens arrays on PDMS by a femtosecond laser [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2013, 5(19): 9382-9385.
- [63] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces [J]. Soft Matter, 2015, 11(46): 8897.
- [64] Vorobyev A, Guo C. Femtosecond laser modification of material wetting properties: A brief review[J]. Science of Advanced Materials, 2012, 4(3): 432-438.
- [65] Zhou W P, Wang S T, Yu Y C, *et al.* Research progress in fabrication of embedded microball lenses, energy devices and biosensors by femtosecond laser direct writing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(1): 0102002.
- 周伟平, 王树同, 于泳超, 等. 飞秒激光直写制备内嵌微透镜、能源器件及生物传感器的研究进展[J]. 中国激光, 2017, 44(1): 0102002.**
- [66] Pan H H, Wang Z, Fan W Z, *et al.* Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 0802002.
- 泮怀海, 王卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导超疏水钛表面微纳结构[J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0802002.**
- [67] Pendurthi A, Movafaghi S, Wang W, *et al.* Fabrication of nanostructured omniphobic and superomniphobic surfaces with inexpensive CO₂ laser engraver[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9(31): 25656-25661.
- [68] Li H, Fan W, Pan H, *et al.* Fabrication of "petal effect" surfaces by femtosecond laser-induced forward transfer [J]. Chemical Physics Letters, 2017, 667: 20-24.
- [69] 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.
- [70] Wang B, Wang X, Zheng H, *et al.* Surface wettability modification of cyclic olefin polymer by direct femtosecond laser irradiation[J]. Nanomaterials, 2015, 5(3): 1442-1453.
- [71] Vorobyev A Y, Guo C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(3): 033103.
- [72] Yong J, Yang Q, Chen F, *et al.* Stable superhydrophobic surface with hierarchical mesh-porous structure fabricated by a femtosecond laser [J]. Applied Physics A, 2013, 111(1): 243-249.
- [73] Ahsan M, Dewanda F, Lee M, *et al.* Formation of superhydrophobic soda-lime glass surface using femtosecond laser pulses [J]. Applied Surface Science, 2013, 265(2): 784-789.
- [74] Kam D H, Bhattacharya S, Mazumder J. Control of the wetting properties of an AISI 316L stainless steel surface by femtosecond laser-induced surface modification [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2012, 22(10): 105019.
- [75] Tang M, Hong M, Choo Y, *et al.* Superhydrophobic transparent surface by femtosecond laser micro-patterned catalyst thin film for carbon nanotube cluster growth [J]. Applied Physics A,

- 2010, 101(3): 503-508.
- [76] Zorba V, Stratakis E, Barberoglou M, *et al.* Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring[J]. *Applied Physics A*, 2008, 93(4): 819-825.
- [77] Zhou M, Yang H, Li B, *et al.* Forming mechanisms and wettability of double-scale structures fabricated by femtosecond laser [J]. *Applied Physics A*, 2009, 94(3): 571-576.
- [78] Barberoglou M, Zorba V, Stratakis E, *et al.* Bio-inspired water repellent surfaces produced by ultrafast laser structuring of silicon [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(10): 5425-5429.
- [79] Farshchian B, Gatabi J, Bernick S, *et al.* Laser-induced superhydrophobic grid patterns on PDMS for droplet arrays formation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 359-365.
- [80] He H, Qu N, Zeng Y, *et al.* Lotus-leaf-like microstructures on tungsten surface induced by one-step nanosecond laser irradiation [J]. *Surface & Coating Technology*, 2016, 307: 898-907.
- [81] Ahmmed K M, Patience C, Kietzig A. Internal and external flow over laser-textured superhydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8(40): 27411-27419.
- [82] Hisler V, Jendoubi H, Hairaye C, *et al.* Tensiometric characterization of superhydrophobic surfaces as compared to the sessile and bouncing drop methods [J]. *Langmuir*, 2016, 32(31): 7765-7773.
- [83] Toosi S F, Moradi S, Kamal S, *et al.* Superhydrophobic laser ablated PTFE substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 715-723.
- [84] Liang F, Lehr J, Danielczak L, *et al.* Robust non-wetting PTFE surfaces by femtosecond laser machining [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(8): 13681-13696.
- [85] Cardoso M, Tribuzi V, balogh D, *et al.* Laser microstructuring for fabricating superhydrophobic polymeric surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(8): 3281-3284.
- [86] Yoon T, shin H, Teoung S, *et al.* Formation of superhydrophobic poly (dimethylsiloxane) by ultrafast laser-induced surface modification [J]. *Optics Express*, 2008, 16(17): 12715-12725.
- [87] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion [J]. *Journal of Physics Chemistry C*, 2013, 117(47): 24907-24912.
- [88] Moradi S, Hatzikiriakos S, Kamal S, *et al.* Superhydrophobic laser-ablated stainless steel substrates exhibiting Cassie-Baxter stable state [J]. *Surface Innovation*, 2015, 3(3): 151-163.
- [89] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Photoinduced switchable underwater superoleophobicity-superoleophilicity on laser modified titanium surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20): 10703-10709.
- [90] Li B, Zhou M, Yuan R, *et al.* Fabrication of titanium-based microstructured surfaces and study on their superhydrophobic stability [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(9): 2491-2499.
- [91] Long J, Pan L, Fan P, *et al.* Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro nanostructures produced by a femtosecond laser [J]. *Langmuir*, 2016, 32(4): 1066-1072.
- [92] Marie A, Hatzikiriakos S, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces [J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [93] Kietzig A, Mirvakili M, Kamal S, *et al.* Laser-patterned super-hydrophobic pure metallic substrates: Cassie to Wenzel wetting transitions [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011, 25(20): 2789-2809.
- [94] Li B, Li H, Huang L, *et al.* Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 585-593.
- [95] Ta V, Dunn A, Wasley T, *et al.* Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 365: 153-159.
- [96] Frankiewicz C, Attinger D. Texture and wettability of metallic lotus leaves [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(7): 3982-3990.
- [97] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser induced hierarchical ZnO superhydrophobic surfaces with switchable wettability [J]. *Chemical Communication*, 2015, 51(48): 9813-9816.
- [98] Chen F, Zhang D, Yang Q, *et al.* Bioinspired wetting surface via laser microfabrication [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(15): 6777-6792.
- [99] Vorobyev A, Guo C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications [J]. *Laser & Photonics Review*, 2013, 7(3): 385-407.
- [100] Nayak B, Caffrey P, Speck C, *et al.* Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266(2): 27-32.

- [101] Li B, Zhou M, Zhang W, *et al.* Comparison of structures and hydrophobicity of femtosecond and nanosecond laser-etched surfaces on silicon [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263(24): 45-49.
- [102] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Controllable adhesive superhydrophobic surfaces based on PDMS microwell arrays [J]. *Langmuir*, 2013, 29(10): 3274-3279.
- [103] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser controlling underwater oil-adhesion of glass surface [J]. *Applied Physics A*, 2015, 119(3): 837-844.
- [104] Long J, Fan P, Gong D, *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.
- [105] Li J, Jing Z, Yang Y, *et al.* From Cassie state to Gecko state: A facile hydrothermal process for the fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled sliding angles on zinc substrates [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 973-978.
- [106] Geogre J, Vanessa R, Mathur D, *et al.* Self-cleaning superhydrophobic surfaces with underwater superaerophobicity [J]. *Materials and Design*, 2016, 100: 8-18.
- [107] Yong J, Yang Q, Chen F, *et al.* Bioinspired superhydrophobic surfaces with directional adhesion [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(16): 8138-8143.
- [108] Yong J, 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.
- [109] Zhang D, 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): 4906-4912.
- [110] Chen F, Zhang D, Yang Q, *et al.* Anisotropic wetting on microstrips surface fabricated by femtosecond laser [J]. *Langmuir*, 2011, 27(1): 359-365.
- [111] Zhang D, Chen F, Yang Q, *et al.* Mutual wetting transition between isotropic and anisotropic on directional structures fabricated by femtosecond laser [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(18): 8337-8342.
- [112] Zhang D, Chen F, Fang G, *et al.* Wetting characteristics on hierarchical structures patterned by a femtosecond laser [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2010, 20(7): 075029.
- [113] 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]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5499-5507.
- [114] Long J, Fan P, Jiang D, *et al.* Anisotropic sliding of water droplets on the superhydrophobic surfaces with anisotropic groove-like micro/nano structures [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 24(3): 1600641.
- [115] Liu Y, Li S, Niu S, *et al.* Bio-inspired micro-nano structured surface with structural color and anisotropic wettability on Cu substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 379: 230-237.
- [116] Jiang H, Zhang Y, Liu Y, *et al.* Bioinspired few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition on femtosecond laser-structured Cu foil [J]. *Laser & Photonics Review*, 2016, 10(3): 441-450.
- [117] Huang H, Yang L, Bai S, *et al.* Blackening of metals using femtosecond fiber laser [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(2): 324-333.
- [118] Davaasuren G, Ngo C, Oh H, *et al.* Geometric study of transparent superhydrophobic surfaces of molded and grid patterned polydimethylsiloxane (PDMS) [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314(24): 530-536.
- [119] Stroj S, Kasemann S, Domke M, *et al.* Transparent superhydrophobic surfaces with high adhesion generated by the combination of femtosecond laser structuring and wet oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 550-557.
- [120] Gong D, Long J, Jiang D, *et al.* Robust and stable transparent superhydrophobic polydimethylsiloxane films by duplicating via a femtosecond laser ablated template [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8(27): 17511-17518.
- [121] Fang Y, Yong J, Chen F, *et al.* Durability of the tunable adhesive superhydrophobic PTFE surfaces for harsh environment applications [J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(9): 827.
- [122] Jiang D, Fan P, Gong D, *et al.* High-temperature imprinting and superhydrophobicity of micro/nano surface structures on metals using molds fabricated by ultrafast laser ablation [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 236: 56-63.
- [123] Boinovich L, Domantovskiy A G, Emelyanenko A M, *et al.* Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass [J].

- ACS Applied Materials Interfaces, 2014, 6(3): 2080-2085.
- [124] Pazokian H, Selimis A, Barzin J, *et al.* Tailoring the wetting properties of polymers from highly hydrophilic to superhydrophobic using UV laser pulses [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2012, 22(3): 035001.
- [125] Papadopoulou E, Barberoglou M, Zorba V, *et al.* Reversible photoinduced wettability transition of hierarchical ZnO structures[J]. Journal of Physics Chemistry C, 2009, 113(7): 2891-2895.
- [126] Wang D, Liu Y, Liu X, *et al.* Towards a tunable and switchable water adhesion on a TiO₂ nanotube film with patterned wettability[J]. Chemical Communications, 2009, 45(45): 7018.
- [127] Kruse C, Anderson T, Wilson C, *et al.* Extraordinary shifts of the Leidenfrost temperature from multiscale micro/nanostructured surfaces[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2013, 29(31): 9798-9806.
- [128] Kietzig A, Mirvakili M, Kamal S, *et al.* Nanopatterned metallic surfaces: Their wettability and impact on ice friction[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2011, 25(12): 1293-1303.
- [129] Yong J, Yang Q, Chen F, *et al.* A bioinspired planar superhydrophobic microboat[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2014, 24(3): 035006.
- [130] Alshehri A, Hadjantonios S, Hickey R, *et al.* Selective cell adhesion on femtosecond laser-microstructured polydimethylsiloxane[J]. Biomedical Materials, 2016, 11(1): 015014.
- [131] Razi S, Mollabashi M, Madanipour K. Laser processing of metallic biomaterials: An approach for surface patterning and wettability control[J]. European Physical Journal Plus, 2015, 130(12): 1-12.
- [132] Li H, Lai Y, Huang J, *et al.* Multifunctional wettability patterns prepared by laser processing on superhydrophobic TiO₂ nanostructured surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 3(3): 342-347.
- [133] Fadeeva E, Truong V, Stiesch M, *et al.* Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 3012-3019.
- [134] Stratakis E, Ranella A, Fotakis C. Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications[J]. Biomicrofluidics, 2011, 5(1): 013411.
- [135] Fadeeva E, Schlie S, Koch J, *et al.* Selective cell control by surface structuring for orthopedic applications[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2010, 24(13/14): 2257-2270.
- [136] Ranella A, Barberoglou M, Bakogianni S, *et al.* Tuning cell adhesion by controlling the roughness and wettability of 3D micro/nano silicon structures [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(7): 2711-2720.
- [137] Truong V, Webb H, Fadeeva E, *et al.* Air-directed attachment of coccoid bacteria to the surface of superhydrophobic lotus-like titanium[J]. Biofouling, 2012, 28(6): 539-550.
- [138] 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 [J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 1148-1155.
- [139] Li G, Fan H, Ren F, *et al.* Multifunctional ultrathin aluminum foil: Oil/water separation and particle filtration[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(48): 18832-18840.
- [140] Sarbada S, Shin Y. Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser [J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 465-475.
- [141] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(35): 18403-18408.
- [142] Lu Y, Yu L, Zhang Z, *et al.* Biomimetic surfaces with anisotropic sliding wetting by energy-modulation femtosecond laser irradiation for enhanced water collection[J]. RSC Advanced, 2017, 7(18): 11170-11179.
- [143] 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]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(4): 777-784.