



激光制备超疏水表面研究进展

杨 焕^{1,2}, 曹 宇², 李峰平^{1*}, 薛 伟^{1,2}

¹温州大学激光与光电智能制造研究院, 浙江 温州 325035;

²温州大学机电工程学院, 浙江省激光加工机器人重点实验室, 浙江 温州 325035

摘要: 由于超疏水表面在防腐、油水分离、流体减阻和液体转移方面的应用潜力, 如何制作性能优异的超疏水表面成为研究热点。材料表面的形貌特征是决定其润湿性能的一个重要因素, 因此, 通常采用表面结构化来获得超疏水性能。在材料表面构织微纳结构方面, 基于脉冲激光的微纳加工技术具有得天独厚的优势, 尤其是在制作特定图案的复杂结构方面。本文根据激光器的脉冲宽度分类, 通过刻蚀后材料表面形貌和润湿性特征对激光制作超疏水表面的基本理论和典型工艺方法进行介绍和总结, 并对超疏水表面的发展前景作出展望。

关键词: 超疏水表面; 激光加工; 接触角; 滚动角

中图分类号: O647.1

文献标志码: A

Research progress in superhydrophobic surfaces fabricated by laser

Huan Yang^{1,2}, Yu Cao², Fengping Li^{1*} and Wei Xue^{1,2}

¹Intelligent Manufacturing Institute of Laser and Optoelectronic, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China; ²Zhejiang Key Laboratory of Laser Processing Robot, College of Mechanical & Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

Abstract: Over the past few decades, many methods have been developed to fabricate superhydrophobic surfaces because these surfaces are useful in several important applications such as anti-corrosion, oil-water separation, friction reduction, and liquid transportation. Surface morphology is a key factor to determine the wettability of a solid surface, and patterning is one of the effective ways to change the surface morphology and to improve the wetting properties. Laser patterning using a pulse laser source is a unique technique that can modify the surface morphology with very limited distortion of the bulk material. Moreover, it is a noncontact method, and complex patterns can be created. In this paper, we summarized several typical approaches, theories and relevant applications of laser fabricated superhydrophobic surfaces.

Keywords: superhydrophobic surface; laser processing; contact angle; sliding angle

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.12.003

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, **44**(12): 1160–1168

1 引言

在几亿年的生物进化过程中, 许多动植物发展出具有独特功能的器官, 其相应的功能及背后所蕴含的

技术原理为人类科技发展提供了很好的指引, 例如鸟类拥有轻质而柔韧的中空骨架, 荷叶拥有出污泥而不染的自我清洁功能, 鲨鱼皮表面微结构的减阻效应, 蝴蝶翅膀上分布着光学性能优异的光子晶体, 因此仿生学逐渐成为新型材料发展重要方向之一。随着显微技术的不断发展, 各种生物器官所显示优异性能的原

收稿日期: 2017-08-04; 收到修改稿日期: 2017-11-06

*E-mail: wzulfp@126.com

因逐渐被揭示, 1980 年德国柏林大学的 Barthlott^[1]教授通过电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对荷叶进行观测, 发现其表面分布着大量微米级的凸起结构, 同时单个微米级凸起结构上分布着大量纳米级的丝状结构, 这种微纳米复合结构可形成使液滴具有很大接触角($>150^\circ$)和很小滚动角($<10^\circ$)的所谓超疏水表面(superhydrophobic surfaces)。此外, 材料的抗附着性能与其表面的润湿性密切相关, 因此仿生超疏水表面在抗生物附着方面有着优良的性能。美国的 Brennan 教授研究小组根据鲨鱼皮防止海生物附着的原理, 研发了一种具有类似鲨鱼皮表面微结构的新型舰艇表面涂层^[2], 在材料表面构建大量高 $5\ \mu\text{m}$ 的菱形凸起, 该涂层呈超疏水状态, 具有很大的接触角和较小的滚动角, 使其表面对常见海生物的抗附着能力强于光滑表面和普通条纹表面。由此可见, 超疏水表面在自清洁、流体减阻、防雾防冰等领域均有着重要的应用前景, 因此, 如何开发出性能优异且持久可靠的超疏水材料, 对科学研究和人们未来的生活有着重要意义^[3]。目前超疏水表面的应用已涉及到薄膜光学镀膜^[4]、海洋防腐^[5]、日用纤维^[6]等领域。

目前, 在开始超疏水表面应用的同时, 如何在特定材料上获得性能优异的超疏水表面成为超疏水研究至关重要的一环。当前用于制备超疏水表面的方法主要包括熔化-固化法^[7,8]、等离子体处理法^[9-11]、微波等离子体增强化学气相沉积法^[12]、刻蚀法^[13]、阳极氧化法^[14]、升华法^[15]、相分法^[16]、溶胶-凝胶法^[17]、化学气相沉积法^[18]、离子电镀法^[19]、真空沉积法^[20]、机械自组装单层膜法^[21]、添加法^[22]等; 制得的超疏水微结构类型有分形结构^[7,8]、柱状结构^[11]、坑状结构^[16]、类花状结构^[17]、孔结构^[23]等。

目前的研究成果表明, 要获得超疏水性能优异的材料表面, 需要两个必备条件: 一是材料展现的化学性质为较低的表面能, 二是材料表面拥有特殊的微结构。因此, 制备超疏水表面一般有两种主要途径^[24]: 当使用低表面能的材料时, 只需在材料表面构建微观粗糙结构; 而当材料表面能较高时, 需在材料表面制备粗糙结构, 再采用低表面能的材料进行表面修饰, 尤其对于大部分高表面能的金属材料, 均采用第二种工艺。而在快速制作大面积微细结构方面, 激光微纳加工技术具有得天独厚的优势。如今, 随着短波长和短脉宽技术的发展, 激光加工技术已被广泛应用于半导体微电子和太阳能电池的流水线生产中, 尤其是高

功率短波长超快激光器的出现, 使得激光在制作微细结构时的加工精度、质量、效率和材料应用范围都获得了长足的进步。此外, 激光器的使用寿命较长, 维护成本极低, 加工的性价比很高。

2 表面润湿理论研究

材料表面的疏水性也称为润湿性, 其主要表现在固体表面与液体接触时所展现的性质, 该性质不但与固体表面的元素成分和化学性质相关, 还受其表面微观形貌的影响^[25-27]。

2.1 接触角理论

当液滴静置在材料表面时, 如图 1 所示, 在固液气三相的交界处, 液滴边缘的切线与固液交界线的夹角 θ 通常被用来衡量材料表面的润湿性, 该夹角也被称为接触角(contact angle, CA)。对于光滑的材料表面, 接触角可由 Young 氏方程^[28]获得:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}, \quad (1)$$

式中: γ_{sv} 为固-气界面张力, γ_{ls} 为固-液界面张力, 而 γ_{lv} 代表了液-气界面张力。当 $\theta < 90^\circ$ 时材料表面为亲水性, 日常大部分材料表面均为这种性质, 当 $90^\circ < \theta < 150^\circ$ 时为疏水性, 当 $\theta > 150^\circ$ 时, 材料表面即为超疏水性。

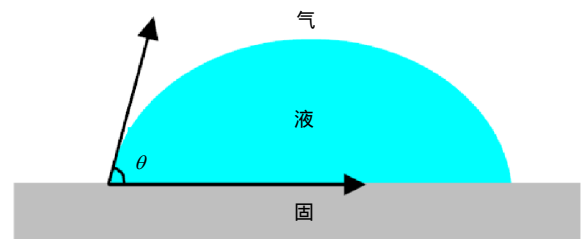


图 1 接触角的定义^[28]。

Fig. 1 Definition of contact angle^[28].

2.2 接触角滞后值及滚动角的概念

衡量材料表面超疏水性能的另一项指标是液滴的动态特征, 通常采用的表征方式有接触角滞后值(contact angle hysteresis, CAH)和滚动角 θ (sliding angle, SA)。接触滞后值和滚动角均可通过倾斜板法简单地测出。当将样品表面逐渐倾斜时, 液体会逐渐向倾斜方向移动, 导致前接触角不断增大, 而后接触角不断减小, 当样品倾斜到一定角度时, 液滴开始发生滚动,

此时样品表面的倾斜角度即为滚动角 θ_s , 而液滴滚动前夕前接触角 θ_A 和后接触角 θ_R 的差值即为接触滞后值。1962年, Furmidge^[29] 推导出滚动角与接触角滞后值的换算关系为

$$m \cdot g \cdot \sin \theta_s = \omega \cdot \gamma_{lv} (\cos \theta_R - \cos \theta_A), \quad (2)$$

其中: m 为液滴的质量, g 为测试地的重力加速度, ω 为液滴中心横截面的周长。

2.3 超疏水的理论研究模型

在 Young 氏方程中, 将材料表面设定为理想的光滑状态, 但现实应用中, 任何物体表面在微观形貌下都存在一定的凹凸不平。基于这一点, 发展了两种理论, 第一种理论认为液滴与材料接触时完全浸润在粗糙结构内部^[30], 粗糙结构增加了液滴与材料表面的接触面积(图 2(a)), 该模型被称为 Wenzel 模型, 在该状态下由于液滴与材料表面充分接触, 导致其不易发生滚动, 因此该类型表面也被称为黏着性超疏水表面。另外一种模型认为液滴悬浮在粗糙结构表面^[31], 仅与微结构表面的突出部分接触, 构成了固液气三相混合的复合界面(图 2(b)), 该状态也被称为 Cassie-Baxter 状态, 水滴“架在”凹凸不平的微纳结构上, 样品稍微倾斜一定角度便可发生滚动, 该类型的表面也被称为滚动性超疏水表面^[32]。这两种类型的超疏水状态在某些条件下是可以实现转变的, 以超疏水表面微观形貌为柱状凸起阵列为例, 当柱间距较小时为 Cassie-Baxter 状态, 随着柱间距的不断增大, 可实现 Cassie-Baxter 状态向 Wenzel 状态的转变^[33]。

在 Wenzel 模型中, 液滴与材料的实际接触面积大于表观接触面积(图 2(a)), 假设二者的比值为 r , Wenzel^[30]模型可以采用以下公式进行表示:

$$\cos \theta^* = r \cdot \cos \theta_c, \quad (3)$$

其中: θ_c 是静态本征接触角, θ^* 是实际表观接触角, $\cos \theta_c$ 由材料表面的化学性质决定。当材料为疏水性材

料时, $\theta > 90^\circ$, 材料表面粗糙度的增加将会进一步增大本征接触角; 反之, 当材料为亲水性材料时, $\theta < 90^\circ$, 材料表面粗糙度的增加反而会降低本征接触角, 从 Wenzel 模型可以看出, 材料表面结构化使亲水的表面更加亲水, 使疏水的表面更加疏水。而当液滴处于 Cassie-Baxter^[31]状态时, 其表达式为

$$\cos \theta^* = f_s (1 + \cos \theta_c) - 1, \quad (4)$$

式中 f_s 为固液接触面积与粗糙表面投影面积的比值, 由于液滴架空在粗糙结构顶端(图 2(b)), 固液接触面积远小于投影面积, 该状态下可获得超疏水性能。

基于以上两种模型可以看出, 对于平整的材料表面, 无论如何降低其表面自由能, 最终只能获得不超过 120° 的接触角^[34], 必须通过增加表面粗糙度的方式才能获得超疏水性能; 而对于表面自由能较高的材料, 由于其本身属性为亲水性^[35], 为获得超疏水性能, 在结构化的同时, 还需通过后处理工艺在材料表面修饰一层低自由能的物质。

3 激光制作超疏水表面相关进展

由于连续激光和长脉冲激光作用于材料时, 主要过程为热作用过程, 难以获得精细的微纳结构, 因此目前在制作超疏水表面时, 主要采用短波长和短脉冲类型的激光器, 激光波长越短、脉宽越短, 越容易获得更为精细的结构。近年来随着超短脉冲技术的发展和应用, 利用材料对超快激光的非线性吸收效应, 可突破光学衍射极限, 获得远小于激光聚焦光斑尺寸的加工精度, 同时激光作用时间短, 导致加工过程中的热效应极低, 加工质量较高。

3.1 纳秒激光制作超疏水表面

纳秒激光的脉冲宽度通常为 $1 \text{ ns} \sim 100 \text{ ns}$, 由于其成本远低于超快激光, 已被广泛应用于工业生产。He 等^[36]采用波长 355 nm 、脉宽 25 ns 的紫外激光在金属

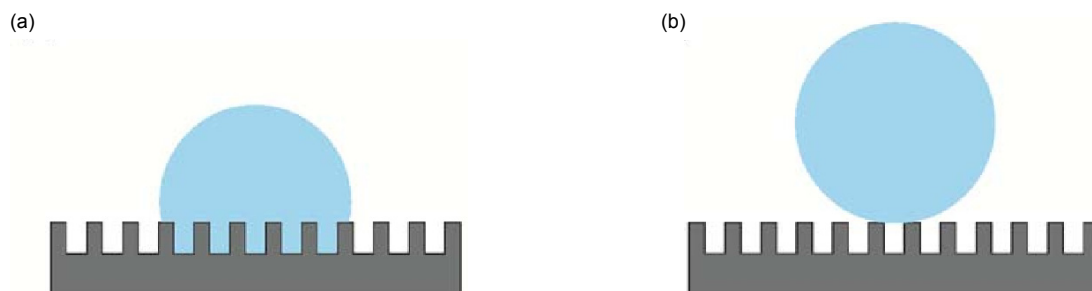


图 2 水滴与粗糙结构不同的接触状态. (a) Wenzel 状态^[30]. (b) Cassie-Baxter 状态^[31].

Fig. 2 Schematic diagram of superhydrophobic state. (a) Wenzel state^[30]. (b) Cassie-Baxter state^[31].

钨表面制作出类似荷叶表面的结构,通过调节激光能量密度、扫描速度和重复频率最终可获得尺寸小于 10 μm 的凸起结构(图 3(a)),可获得的最大接触角为 162° ,对应的滚动角仅为 1° ,该工艺优势在于采用激光一步法制备超疏水表面,无需后续化学修饰。Alexandre 等^[37]采用纳秒红外激光作用于不锈钢表面,通过后续化学修饰,获得了具有微纳米复合结构的超疏水表面(图 3(b)),同时该表面在与水接触时表现出良好的稳定性和持久性。Hong 等^[38]采用脉宽为 20 ns 的紫外激光器在黄铜表面制备了微纳米复合结构(图 3(c)),将激光作用后的样品置于大气环境两周后,材料表面显示出优良的超疏水性,这是由于黄铜的主要成分为铜和锌,激光刻蚀后的金属表面在静置过程中与空气中的氧气反应生成具有疏水性的金属氧化物,最终获得 161° 的接触角和 4° 的滚动角。而在纯铜方面,Chun 等^[39]采用脉宽 20 ns 的紫外激光对金属铜进行刻蚀后,再采用无水乙醇进行低温退火(图 3(d)),激光加工过程所产生亲水性的 CuO 在退火后会转变为疏水性的 Cu_2O ,最终获得 165° 的接触角和 9° 的滚动角。从以上研究看出单独采用纳秒激光作用于材料,作用后材料表面的热效应较明显,存在着材料的熔化和飞溅,部分材料在纳秒激光作用后表面会产生纳米级的细小颗

粒,但颗粒的尺寸、形状及分布状态难以做到可控,同时受光学衍射极限影响,纳秒激光所制备结构的精度受到限制,同时需要辅助特殊的化学修饰工艺来获得超疏水性。此外,对于透明硬脆性材料和低熔点的有机材料,纳秒激光并不适合。

3.2 皮秒激光制作超疏水表面

相对于纳秒激光,更窄脉冲宽度的皮秒激光具有更加优异的金属材料表面微纳米结构制备能力。Jagdheesh 等^[40]使用脉宽 6.7 ps、频率 200 kHz 的皮秒激光器对不锈钢和钛合金上超疏水表面的制备进行研究,通过参数的调整在两种金属表面均可获得周期性的纳米结构(图 4),通过后续氟硅烷的表面修饰工艺,在不锈钢表面可获得 140° 的接触角,而在钛合金表面可获得大于 150° 的接触角。Long 等人^[41]将红外皮秒激光作用后的铝合金置于不同气体环境下,观察材料表面润湿性能的变化,结果显示当将样品置于充满有机物质的气氛中时,激光作用后的微纳结构表面可实现由超亲水向超疏水的性能转变,其主要原因为微纳米结构吸收了气体中的有机物,降低了表面的自由能。此外,为了实现超疏水表面的快速大面积制备,林澄等^[42]采用皮秒激光在模具钢表面制备大面积凹坑结构

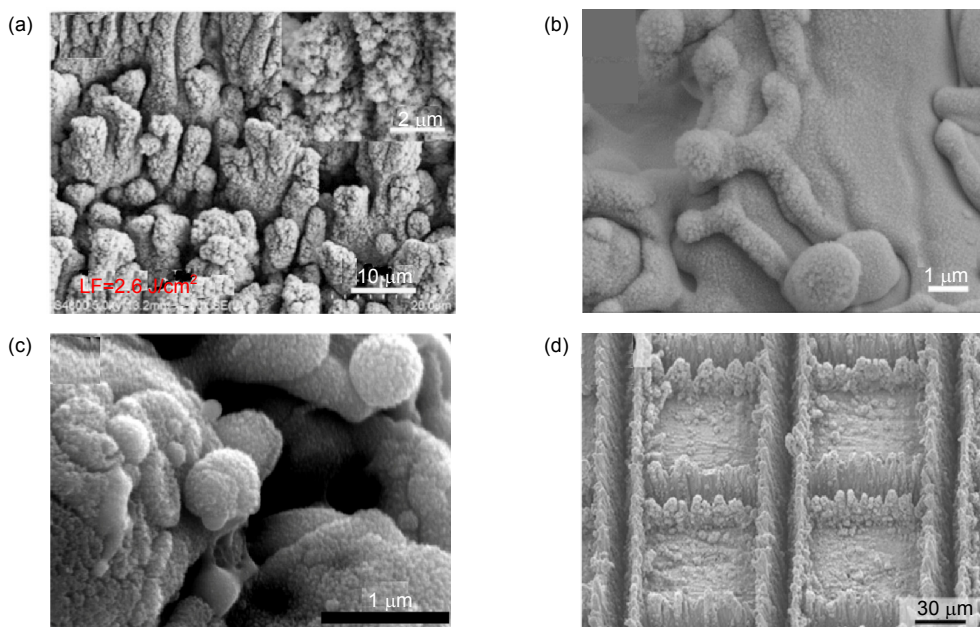


图 3 (a) 纳秒激光在钨表面制备微纳结构^[36]。(b) 纳秒激光在不锈钢表面制备的超疏水结构^[37]。(c) 纳秒紫外激光在金属表面制备微纳米复合结构^[38]。(d) 红外纳秒激光在纯铜表面制作超疏水结构^[39]。

Fig. 3 (a) Micro-nano structures fabricated on tungsten by nanosecond laser^[36]. (b) Superhydrophobic structure fabricated on SUS by nanosecond laser^[37]. (c) Micro-nano structures fabricated on metal by UV nanosecond laser^[38]. (d) Superhydrophobic structure fabricated on copper by IR nanosecond laser^[39].

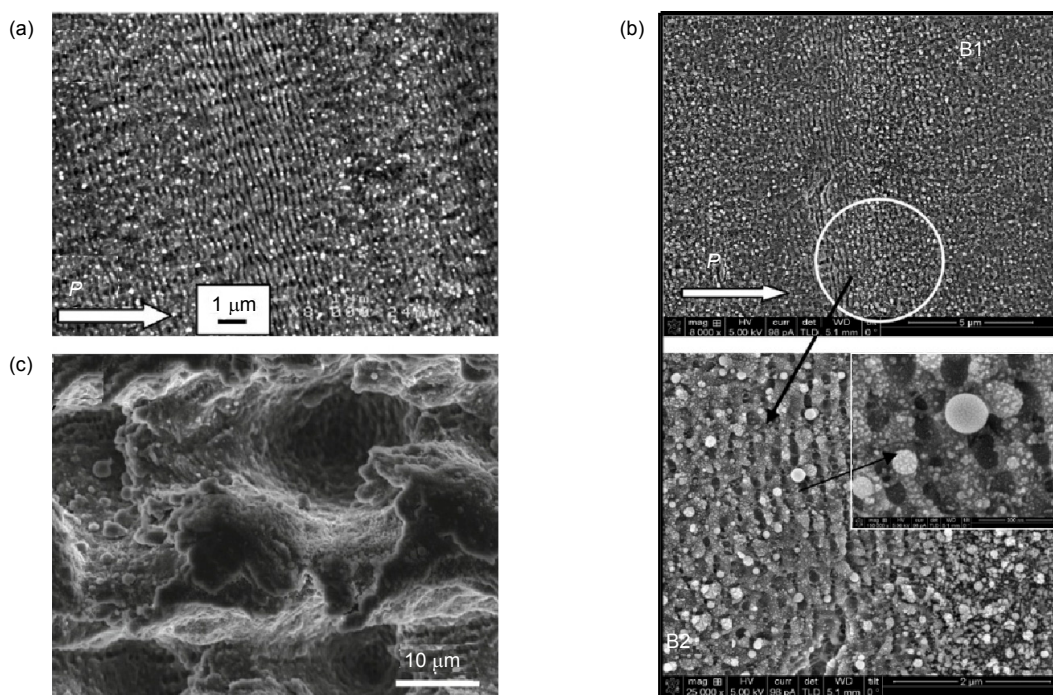


图4 (a) 皮秒激光作用于不锈钢表面显微形貌^[40]. (b) 皮秒激光作用于钛合金表面显微形貌^[40]. (c) 皮秒激光作用于铝合金表面显微形貌^[41].

Fig. 4 (a) Micro-nano structures fabricated on SUS by picosecond laser^[40]. (b) Micro-nano structures fabricated on titanium metal by picosecond laser^[40]. (c) Micro-nano structures fabricated on aluminium metal by picosecond laser^[41].

(图 5(a)和 5(b)),再分别利用压铸和压印的方法在铝合金(图 5(c)和 5(d))和硅橡胶表面(图 5(e)和 5(f))表面制备大面积锥状周期性微纳结构,通过压铸,未经任何修饰的铝合金表面接触角达到 134° ,并显示出较强的粘附性,而硅橡胶压印后表面接触角达到 155.5° ,接触滞后角仅为 1.4° 。此外,对于非金属氧化物的陶瓷材料,Jagdheesh^[43]采用脉宽 6.7 ps 的紫外皮秒激光器在氧化铝陶瓷表面分别构筑了沟槽状和孔洞状两种微纳结构(图 6(a)和 6(b)),在不采用修饰剂的工艺下,激光烧蚀后的材料表面的疏水性能获得明显的提高,最终两种结构下均可获得 151° 的接触角。该工艺的优势在于采用皮秒激光时,热效应较低,避免了热应力所产生的裂纹。以上研究结果表明,与纳秒激光相比,采用皮秒激光制作超疏水表面时,材料的选择性和加工精度获得明显提升,纳米结构也更为丰富,同时热效应的降低使得部分纳米结构实现可控,如单向纳米条纹的产生,即便是硬脆性材料,也可实现高质量的加工。

3.3 飞秒激光制作超疏水表面

飞秒激光拥有相对于皮秒激光更小的热效应和加工精度,常用于直接制备硅和聚二甲基硅氧烷(PDMS,

polydimethylsiloxane)等非金属材料的超疏水表面。硅表面自由能较高,在使用激光烧蚀所得的表面微纳米复合结构的基础上,进一步采用低自由能的物质进行表面修饰,即可获得优异的超疏水性能表面^[44-46]。Zorta等^[47]使用脉宽 180 fs 的飞秒激光器在频率 1 kHz 的状态下对硅片表面进行刻蚀,如图 7 所示,激光烧蚀后形成了类似荷叶表面的微纳米复合凸起结构,凸起尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$,同时单个锥状凸起上分布着纳米量级的复杂结构,硅烷化处理后,水滴接触角达到约为 154° ,接触角滞后值约为 5° ,水珠甚至可以在表面弹跳,具备优异的超疏水性能。PDMS 为高分子聚合物,熔点低,采用常规的激光器难以获得精细的表面结构,Yoon等^[48]使用脉宽 150 fs,频率 1 kHz 的飞秒激光对该类型材料的表面进行刻蚀,可在材料表面形成大量颗粒状的微纳米复合结构(图 8),由于材料本身表面能较低,无需后续处理,可获得 165° 的接触角和 2.1° 的滚动角。Moradi^[49]等对飞秒激光在不锈钢表面制作超疏水结构进行了系统的研究,通过对不同加工参数下微纳结构的测试和观察,分析了激光能量密度和扫描速度对最终加工形貌的影响(图 9(a)),以及材料表面形貌对超疏水性能的影响(图 9(b)和(c))。

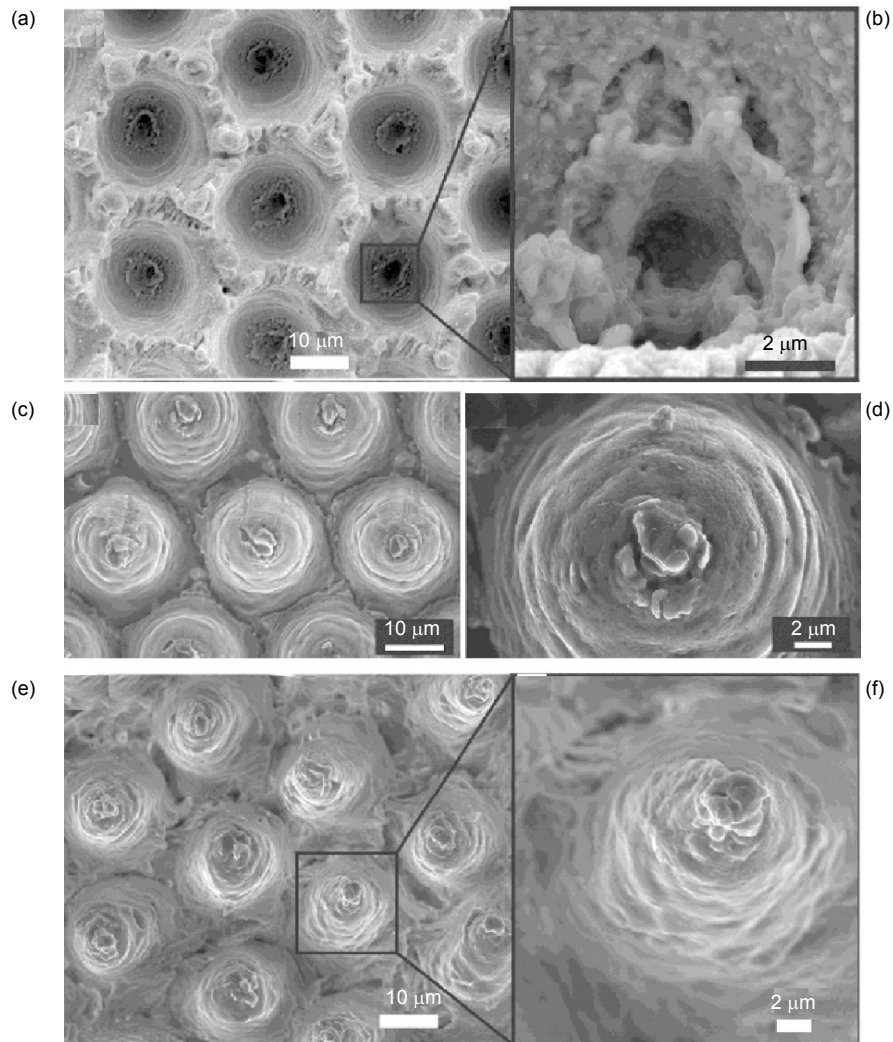


图5 激光制造磨具钢压印模板及压印铝合金和硅橡胶表面形貌^[42]. (a) 皮秒激光加工磨具钢后 SEM 图片. (b) 皮秒激光加工磨具钢后单个凹坑显微结构. (c) 铝合金压铸后表面凸起结构. (d) 铝合金压铸后单个凸起显微. (e) 硅橡胶表面凸起结构. (f) 单个凸起高倍显微结构.

Fig. 5 Surface morphologies of mold surface fabricated by laser and imprinted silicone rubber surfaces^[42]. (a) SEM picture of die steel ablated by picosecond. (b) SEM picture of the single concave. (c) Aluminium alloy fabricated by casting. (d) SEM picture of the single convex on the aluminum alloy. (e) Silicone rubber fabricated by casting. (f) SEM picture of the single convex on the silicone rubber.

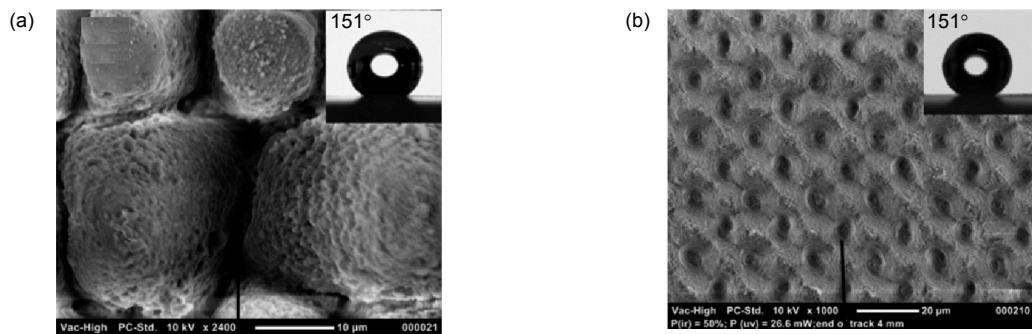


图6 激光刻蚀氧化铝陶瓷表面形貌^[43]. (a) 微沟槽结构. (b) 微孔洞状结构.

Fig. 6 SEM pictures^[43]. (a) Micropillars. (b) Microholes on alumina ceramics.

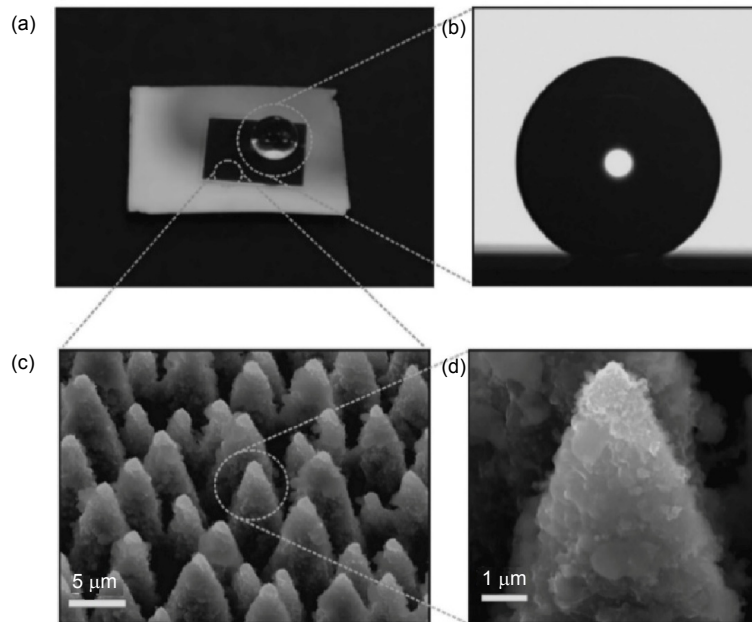


图7 飞秒激光制备超疏水硅表面^[47]. (a) 超疏水表面宏观照片. (b) 接触角测试图片. (c) 激光烧蚀后硅表面 SEM 显微结构. (d) 单个凸起结构高倍显微图片.
 Fig. 7 Micro-nano structures fabricated on silicon by femtosecond laser^[47]. (a) Macrograph. (b) Contact angle. (c) Micro-nano structures fabricated on silicon. (d) SEM picture of the single convex.

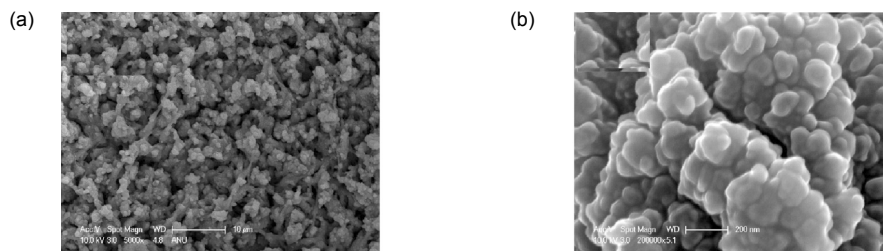


图8 PDMS 微纳米周期性结构^[48].
 Fig. 8 Micro-nano structures on PDMS^[48].

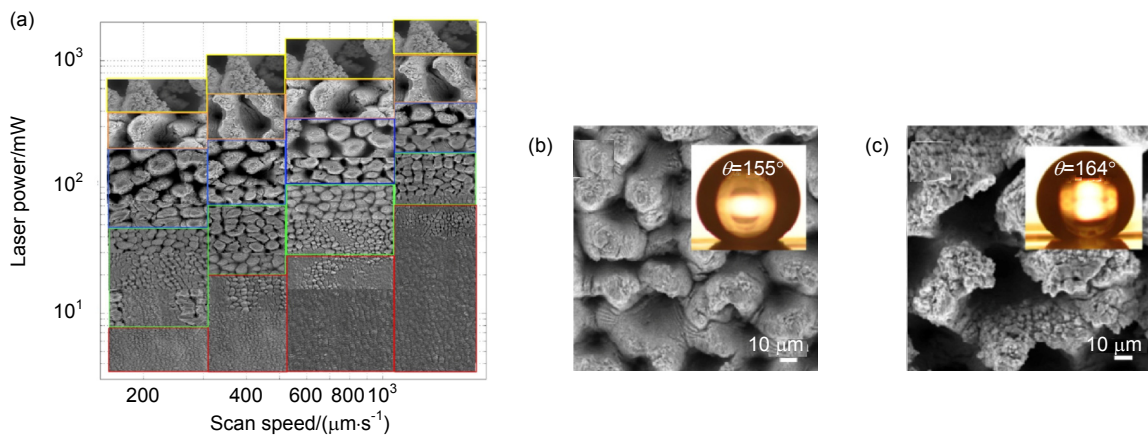


图9 飞秒激光在不锈钢表面制备超疏水表面微观结构^[49]. (a) 激光能量密度和扫描速度对材料表面结构的影响. (b) 激光能量密度为 77.1 J/cm^2 时表面形貌及超疏水性能. (c) 激光能量密度为 184 J/cm^2 时表面形貌及超疏水性能.
 Fig. 9 Micro-nano structures fabricated on SUS by femtosecond laser^[49]. (a) Effect of the fluence and scanning speed on micro-nano structure. (b) Superhydrophobic surface at the fluence of 77.1 J/cm^2 . (c) Superhydrophobic surface at the fluence of 184 J/cm^2 .

以上研究表明,在采用激光制备超疏水表面时,飞秒激光使材料的加工质量、精度及选择范围获得进一步的提升,几乎可在任意材料表面获得所需的微纳结构图案,刻蚀的表面无任何热效应的产生,同时加工过程的非线性吸收效应克服了透明材料对纳秒和皮秒激光吸收率低的问题,且无需担心结构制备过程中热效应对微纳结构的破坏,在不考虑加工成本的情况下,是最为理想的超疏水表面结构制备手段。

3 总结和展望

随着短波长和短脉宽激光的发展,激光微纳加工技术已成为制备超疏水表面的重要手段之一,根据不同材料的性质,可选择相应的激光制备和后处理工艺来获得所需的超疏水性能,但超疏水的工业化应用还有很长一段路要走。

1) 首先,随着激光技术的不断发展,目前已开发出功率上百瓦的超快激光器,但激光器成本仍相对较高,且加工效率依旧不能满足工业化生产的需求,用于快速制备大面积超疏水表面的低成本激光加工技术还有待完善;

2) 目前的激光制备工艺主要集中于平面制备,开发适合于管道和空腔等复杂工件的激光制备超疏水表面技术对于实际应用意义重大;

3) 当前超疏水表面在使用过程中普遍存在耐久性不足的问题,随着使用时间的增加超疏水性能会逐渐降低,这使得超疏水表面的应用受到限制,一方面在受到外力破坏时微纳结构的强度和完整性难以得到保证,另外一方面材料表面的低自由能修饰剂易受到损伤和污染,导致超疏水性变差。

总之,如何在降低激光制备超疏水表面成本的同时,在所需构件上制备优异的超疏水表面,并有效应用于实际生产和日常生活的各个方面是这一领域的最终目的。

基金项目

国家自然科学基金(51375348, U1609209);浙江省杰出青年基金项目(LR15E05003);温州激光与光电企业集群重点专项(J20150003)。

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 Zhou Wenmu. Research on marine antifouling performances of

biologic surface[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2010.

周文木. 生物表面海洋防污性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2010.

- 3 Koch K, Bhushan B, Barthlott W. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces[J]. *Soft Matter*, 2008, **4**(10): 1943-1963.
- 4 Duparré A, Flemming M, Steinert J, et al. Optical coatings with enhanced roughness for ultrahydrophobic, low-scatter applications[J]. *Applied Optics*, 2002, **41**(16): 3294-3298.
- 5 Zhang H, Lamb R, Lewis J. Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface—preliminary assessment of fouling behaviour[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, **6**(3-4): 236-239.
- 6 Li Shenghai, Xie Haibo, Zhang Suobo, et al. Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose[J]. *Chemical Communications*, 2007, **46**: 4857-4859.
- 7 Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. Super-water-repellent fractal surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, **12**(9): 2125-2127.
- 8 Shibuichi S, Onda N, Satoh N, et al. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(50): 19512-19517.
- 9 Chen Wei, Fadeev A Y, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples[J]. *Langmuir*, 1999, **15**(10): 3395-3399.
- 10 Oner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic surfaces. effects of topography length scales on wettability[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(20): 7777-7782.
- 11 Matsumoto Y, Ishida M. The property of plasma-polymerized fluorocarbon film in relation to CH_4/C_4F_8 ratio and substrate temperature[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2000, **83**(1-3): 179-185.
- 12 Wu Y, Sugimura H, Inoue Y, et al. Thin films with nanotextures for transparent and ultra water-repellent coatings produced from trimethylmethoxysilane by microwave plasma CVD[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2002, **8**(2): 47-50.
- 13 Takeda K, Sasaki M, Kieda N, et al. Preparation of transparent super-hydrophobic polymer film with brightness enhancement property[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, **20**(23): 2131-2133.
- 14 Shibuichi S, Yamamoto T, Onda T, et al. Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **208**(1): 287-294.
- 15 Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(13): 5754-5760.
- 16 Nakajima A, Abe K, Hashimoto K, et al. Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **376**(1-2): 140-143.
- 17 Tadanaga K, Morinaga J, Minami T. Formation of superhydrophobic-superhydrophilic pattern on flowerlike alumina thin film by the sol-gel method[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**(1-3): 211-214.
- 18 Li Shuhong, Li Huanjun, Wang Xianbao, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(36): 9274-9276.
- 19 Veeramasuneni S, Drelich J, Miller J D, et al. Hydrophobicity of ion-plated PTFE coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, **31**(3): 265-270.
- 20 Miller J D, Veeramasuneni S, Drelich J, et al. Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting

- properties of PTFE thin films[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1996, **36**(14): 1849–1855.
- 21 Genzer J, Efimenko K. Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers[J]. *Science*, 2000, **290**(5499): 2130–2133.
- 22 Nakajima A, Saiki C, Hashimoto K, *et al.* Processing of roughened silica film by coagulated colloidal silica for super-hydrophobic coating[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, **20**(21): 1975–1977.
- 23 Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, *et al.* Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. *Science*, 2003, **299**(5611): 1377–1380.
- 24 Qian Baitai. Study on fabrication of superhydrophobic surfaces on metallic substrates[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
钱柏太. 金属基体上超疏水表面的制备研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- 25 Jiang Lei. Nanostructured materials with superhydrophobic surface—from nature to biomimesis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2003, **23**(12): 1258–1264.
江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. *化工进展*, 2003, **23**(12): 1258–1264.
- 26 Yan Xiaoci, Luo Mingdao. Surface Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
颜肖慈, 罗明道. 界面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- 27 Teng Xinrong. Surface physical chemistry[M]. Beijing: Chemical Technology Press, 2009.
滕新荣. 表面物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- 28 Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, **95**: 65–87.
- 29 Fumidge C G L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1962, **17**: 309–324.
- 30 Wenzel P N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, **28**(8): 988–994.
- 31 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, **40**: 546–551.
- 32 Quéré D, Lafuma A, Bico J. Slippery and sticky microtextured solids[J]. *Nanotechnology*, 2003, **14**(10): 1109–1112.
- 33 Peters A M, Pirat C, Sbragaglia M, *et al.* Cassie-Baxter to Wenzel state wetting transition: Scaling of the front velocity[J]. *The European Physical Journal E*, 2009, **29**(4): 391–397.
- 34 Nishino T, Meguro M, Nakamae K, *et al.* The lowest surface free energy based on $-CF_3$ alignment[J]. *Langmuir*, 1999, **15**(13): 4321–4323.
- 35 Blossey R. Self-cleaning surfaces-virtual realities[J]. *Nature Materials*, 2003, **2**(5): 301–306.
- 36 He Haidong, Qu Ningsong, Zeng Yongbin. Lotus-leaf-like microstructures on tungsten surface induced by one-step nanosecond laser irradiation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **307**: 898–907.
- 37 Emelyanenko A M, Shagieva F M, Domantovsky A G, *et al.* Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **332**: 513–517.
- 38 Tang T, Shim V, Pan Z Y, *et al.* Laser ablation of metal substrates for super-hydrophobic effect[J]. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2011, **6**(1): 6–9.
- 39 Chun D M, Ngo C V, Lee K M. Fast fabrication of superhydrophobic metallic surface using nanosecond laser texturing and low-temperature annealing[J]. *CIRP Annals*, 2016, **65**(1): 519–522.
- 40 Jagdheesh R, Pathiraj B, Karatay E, *et al.* Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(13): 8464–8469.
- 41 Long Jiangyou, Zhong Minlin, Zhang Hongjun, *et al.* Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **441**: 1–9.
- 42 Lin Cheng. Large-area Metal lotus-like structures fabricated by picosecond laser for superhydrophobic surface replication[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
林澄. 皮秒激光制备大面积金属类荷叶结构及其超疏水压印研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- 43 Jagdheesh R. Fabrication of a superhydrophobic Al_2O_3 surface using picosecond laser pulses[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(40): 12067–12073.
- 44 Baldacchini T, Carey J E, Zhou Ming, *et al.* Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(11): 4917–4919.
- 45 Yong Jiale, Yang Qing, Chen Feng, *et al.* Stable superhydrophobic surface with hierarchical mesh-porous structure fabricated by a femtosecond laser[J]. *Applied Physics A*, 2013, **111**(1): 243–249.
- 46 Zhang Dongshi, Chen Feng, Fang Guoping, *et al.* Wetting characteristics on hierarchical structures patterned by a femtosecond laser[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2010, **20**(7): 075029.
- 47 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.
- 48 Yoon T O, Shin H J, Jeoung S C, *et al.* Formation of superhydrophobic poly(dimethylsiloxane) by ultrafast laser-induced surface modification[J]. *Optics Express*, 2008, **16**(17): 12715–12725.
- 49 Moradi S, Kamal S, Englezos P, *et al.* Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity[J]. *Nanotechnology*, 2013, **24**(41): 415302.