

激光-热处理复合工艺制备油水分离表面 及性能研究

刘超¹, 余忠杰¹, 王泰源¹, 冶孟琦¹, 王青华^{1,2*}

(1.东南大学 机械工程学院, 南京 211189;

2.江苏省微纳生物医疗与器械设计与制造重点实验室, 南京 211189)

摘要: 目的 研发一种高效、低成本的激光-热处理复合工艺, 制备具有油水分离性能的泡沫铜表面, 为石油污染的净化提供一种有效的参考方法。方法 首先利用纳秒激光在泡沫铜表面上诱导出多级微纳结构, 然后将泡沫铜放入低温烘箱中加热处理, 通过调控激光参数和热处理相互作用制备出了超疏水超亲油泡沫铜表面, 并使用扫描电子显微镜、光电子能谱仪和接触角测量仪, 对激光加工前后泡沫铜表面的微纳结构、表面化学元素组成和油水在表面的润湿性进行了表征。结果 泡沫铜表面经纳秒激光加工后诱导生成的多级微纳结构受到包括激光扫描速率、激光加工功率和扫描间距等激光加工参数的显著影响。同时, 配合低温热处理工艺, 激光制备泡沫铜表面的化学成分快速转变, 表面能显著降低, 使得泡沫铜表面获得了超疏水超亲油的润湿特性。本工作制备的泡沫铜表面在空气中的最大水接触角为 158.5°, 油接触角为 0°。并利用油水分离试验装置验证了激光-热处理复合工艺制备的超疏水超亲油泡沫铜表面可以使油和水选择性通过, 分离效率超过 90%。结论 激光-热处理复合工艺制备的具有多级微纳结构的泡沫铜表面具备优异的超疏水超亲油特性, 展现出了良好的油水分离性能, 有望实现海洋生态中石油污染的净化。

关键词: 激光加工; 泡沫铜; 微纳结构; 超疏水超亲油表面; 油水分离

中图分类号: V261.8; TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)10-0216-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.10.018

Fabrication and Properties of Oil-water Separation Surface by Laser-heat Hybrid Treatment

LIU Chao¹, YU Zhongjie¹, WANG Taiyuan¹, YE Mengqi¹, WANG Qinghua^{1,2*}

(1. School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. Jiangsu Key Laboratory for Design and Manufacture of Micro-Nano Biomedical Instruments, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT: The work aims to fabricate superhydrophobic/superoleophilic copper foam surface with excellent oil-water separation performance by efficient and low-cost laser-heat hybrid treatment, which provides an effective reference method for

收稿日期: 2023-05-29; 修订日期: 2023-09-25

Received: 2023-05-29; Revised: 2023-09-25

基金项目: 国家自然科学基金 (52105175); 江苏省自然科学基金 (BK20210235); 江苏省双创博士资助项目 (JSSCBS20210121); 南京市留学人员科技创新择优资助项目 (1102002310); 东南大学至善青年学者项目 (2242024RCB0035)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52105175); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20210235); Jiangsu Provincial Innovative and Entrepreneurial Doctor Program (JSSCBS20210121); Technology Innovation Project for Returnees in Nanjing (1102002310); Zhishan Young Scholar Program of Southeast University (2242024RCB0035)

引文格式: 刘超, 余忠杰, 王泰源, 等. 激光-热处理复合工艺制备油水分离表面及性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(10): 216-229.

LIU Chao, YU Zhongjie, WANG Taiyuan, et al. Fabrication and Properties of Oil-water Separation Surface by Laser-heat Hybrid Treatment[J]. Surface Technology, 2024, 53(10): 216-229.

*通信作者 (Corresponding author)

oil pollution purification in marine ecology. Firstly, the copper foams were dried with nitrogen after ultrasonic cleaning to remove surface contaminants. A nanosecond laser beam was then used to induce hierarchical micro/nanostructures on the copper foam surfaces. The laser textured samples were then heated in a heating chamber at 200 °C for 100-120 min. The copper foam surfaces prepared by laser-heat hybrid treatment showed excellent superhydrophobicity/superoleophilicity under a certain range of laser parameters. The surface topography, chemical composition and surface wettability of the copper foam surfaces were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray (EDS) and contact angle goniometer. The oil-water separation effect of copper foam surfaces was measured by a self-designed oil-water separation experimental device. The experimental results indicated that the rough micro/nanostructures of copper foam surfaces were significantly affected by laser processing parameters, including laser scanning speed, laser power and line spacing. Under the laser power of 15 W, the scanning speed of 200 mm/s and the line spacing of 0.02 mm, the copper foam surfaces retained complete skeleton structure. It was also found that the micro/nano particles of higher density were attached to the skeleton. Herein, the copper foam surfaces exhibited the best superhydrophobic/superoleophilic performance. At the same time, the chemical composition on the surfaces of laser-heat treated copper foam changed rapidly under different processes. After laser texturing, the copper foam surfaces were oxidized obviously. Polar hydrophilic groups such as hydroxyl and carboxyl groups in the air were deposited onto the surface, which rendered the surface superhydrophilicity/superoleophilicity. The content of C element on the copper foam surfaces increased after laser-heat hybrid treatment. Non-polar carbon-containing hydrophobic groups such as alkyl in the air were deposited onto the surface. The surface energy was significantly reduced, and the copper foam surfaces showed superhydrophobicity/superoleophilicity. With the combined effects of surface structure and surface chemistry, the wettability of copper foam surfaces changed from hydrophobicity to superhydrophobicity without changing the superoleophilicity of the surface. The maximum water contact angle was 158.5°, and the oil contact angle remained constant as 0° on the copper foam surfaces fabricated in this work. Oil-water separation experiments indicated that the oil and water could selectively pass through the superhydrophobic/superoleophilic copper foam surfaces prepared by the laser-heat hybrid treatment. Therefore, when the superhydrophobic/superoleophilic copper foam surfaces contacted with the oil and water mixture, the oil and water could be effectively separated and the separation efficiency could reach more than 90%. In summary, the copper foam surfaces with hierarchical micro/nanostructures fabricated by the laser-heat hybrid treatment shows distinct superhydrophobicity/superoleophilicity and superior oil-water separation performance. Meanwhile, the laser-heat hybrid treatment method is simple, efficient, feasible, and environmentally friendly, and has strong potential to realize large-scale industrial production. It can also provide useful insights for solving the purification problem of oil pollution in marine ecology.

KEY WORDS: laser processing; copper foam; micro/nanostructures; superhydrophobic/superoleophilic surface; oil-water separation

近年来,海洋石油泄露事故频出,对海洋生态造成严重的危害。石油泄漏是危害海洋生物安全、破坏海洋生态平衡的元凶之一,不仅污染了海洋水体,造成海洋生态系统毁灭性破坏,而且对海洋气候环境造成恶劣影响,甚至危害人类的生存环境^[1]。同时,在工业生产中,工业润滑油极易吸收空气中的水分而乳化^[2],极大地损伤了油品质量,加速界面腐蚀和磨损,最终导致设备故障甚至影响人身安全^[3]。油水混合物对生态环境、工业生产的破坏亟需解决,如何高效分离这些油水混合物具有重要的科学和工程意义。

在自然状态下,由于表面张力存在差异,油、水在同一材料表面上呈现的润湿性会有所不同。因此,可以通过改变微纳结构和化学成分以改变材料表面的润湿性,使油和水在通过材料表面时被选择性的分离,从而实现油水分离效果以及混合物中油液的回收^[4-5]。近些年来,研究人员提出了很多可用于油水

分离的工艺方法,主要包括生物降解法^[6-7]、膜分离法^[8-10]、无机纳米粒子修饰法^[11-12]、喷涂法^[13-14]、静电纺丝法^[15-16]及溶胶-凝胶法^[17-18]等。一些研究人员已经在本领域展开了相关的研究工作。Su 等^[16]通过在聚偏氟乙烯膜上喷涂二氧化硅胶体和静电纺丝溶液,制备出的复合多孔膜表面具有分层纳米颗粒纤维结构,展现出优异的超疏水性能,其接触角可达 163°,而滚动角仅为 3°,水滴在膜上自由滚落。同时,复合多孔膜的孔隙率可达 80%,与未处理聚偏氟乙烯膜的孔隙率(85%)相比差异不大,表明了该静电纺丝法制备的超疏水聚偏氟乙烯膜具有良好的油水分离性能。Li 等^[14]将氟硅烷修饰的 TiO₂-Fe₃O₄ 纳米颗粒悬浮液喷涂到涂有黏合剂的基材上,通过悬浮液与黏合剂之间的相容性,功能纳米颗粒被嵌入黏合剂层并牢固地结合在材料上,表面附着的纳米颗粒结构实现了多功能自清洁超疏水表面的制备,同时对油水混合物

也具有良好的分离效果。Yuan 等^[19]将剑麻纤维素浸入四乙氧基硅烷溶液中,得到了纤维素-SiO₂气凝胶,再通过碳化形成生物碳 BCS 气凝胶,然后在水热环境下,将 MnO₂ 纳米片原位组装到 BCS 气凝胶表面,制备出了可压缩、超疏水、多功能的 HBCSM 气凝胶。其水接触角高达 155°,油接触角为 0°,可有效吸附不同油脂和有机溶剂,实现油水分离的目的。虽然这些方法可以有效实现油废水的分离与净化,但是其高成本、低效率和对环境的二次污染仍然是待解决的难题,难以实现工厂化的大规模应用。因此,亟需研究一种具备高效率、低成本且无毒性的新型油水分离技术。

目前,激光加工方法因其所具备的高精度、非接触、可控性强、加工材料范围广和环境污染少等优势,在表面改性领域得到了广泛的应用^[20-21]。基于激光表面改性的制备工艺可以精确控制表面微纳结构,在不同材料上获得极端润湿特性^[22-24]。利用激光表面改性方法在致密的金属箔或多孔材料上制备周期性微纳结构并通过一定的工艺修饰控制表面化学组成,可以有效制备具有油水分离性能的表面^[25-26]。目前,研究人员对激光表面功能化制备油水分离表面取得了一定的进展。Xin 等^[27]使用激光加工法制备了具有超疏水性或超亲水性的超润湿泡沫铜材料。经过激光烧蚀和硅烷溶剂处理后,泡沫铜材料的表面覆盖着蓬松的微观结构和较小的纳米颗粒。其疏水特性显著提升,最大接触角为 156°。结果表明,当使用超疏水或超亲水泡沫铜时,可以实现重油或轻油的分离,分离效率高达 99%,且制备的超疏水表面具有良好的可回收性。Chen 等^[28]利用纳秒激光器制备了一种具有多孔结构的超疏水/超亲油铝箔,制备的样品接触角高达 166.6°。结果表明,孔径为 0.5 mm 的多孔铝箔可以快速分离油体积分数小于 50% 的不同的油混合物,同时实现高达 99% 的油分离效率。赵晓雁等^[29]利用纳秒激光在泡沫铜上构造了多级微纳结构,并研究了不同激光加工参数对表面油水润湿性的影响以及激光加工前后泡沫铜表面化学成分的变化,通过表面微纳结构及表面化学成分的共同作用,使原本疏水亲油的泡沫铜表面展现出了超疏水超亲油特性,其水接触角最高可达 157.4°,油接触角保持在 0°。该表面不仅可用

于油水分离,还可用于油回收,回收效率超过 92.4%。此外,所制备的表面具有良好的耐久性,清洗后可重复使用。虽然众多学者利用激光加工方法成功制备了油水分离表面并获得了多种应用,但目前本领域仍存在一些问题,主要包括:(1)后处理工艺时间过长,导致制备效率过低;(2)一些工艺方法需要进行硅烷溶液浸润,具有潜在的化学毒性,增加了制备成本。因此,研发一种高效率、低成本且无污染的基于激光表面处理的油水分离表面制备工艺成为当务之急。

针对上述问题,本研究基于激光-热处理复合工艺制备了具有超疏水超亲油特性的泡沫铜表面,从而有效实现了油水分离性能。首先利用纳秒激光在泡沫铜表面上加工出多级微纳结构,随后通过低温热处理实现表面化学成分的改变。使用扫描电子显微镜、能谱仪、接触角测量仪对激光加工前后泡沫铜表面的微观形貌、化学元素组成及油水润湿性进行了表征,并利用自制油水分离检测设备对激光-热处理复合制备泡沫铜表面的油水分离效果进行了验证。结果表明,激光-热处理复合工艺制备出了兼具分层微纳米结构和低表面能的超疏水超亲油泡沫铜表面,制备的超疏水表面展现出对于油和水显著不同的接触角,从而有效实现了表面的油水分离性能。同时,本工艺方法简单,制备效率较高且不存在环境污染,可为解决油水分离问题提供一定的参考。

1 试验

1.1 激光加工及热处理

试验所用泡沫铜购于昆山市广嘉源电子材料经营部,为 20 mm×20 mm×1 mm 的块体,孔密度为 130 ppi。激光加工设备为 TH-UV200A 紫外纳秒激光加工平台(苏州天弘激光有限公司)。激光器性能及加工参数如表 1 所示。本工作中所使用的激光-热处理复合工艺流程如图 1 所示。将泡沫铜超声清洗去除表面污染物后,再用氮气流吹干。激光束从振镜发出刻蚀泡沫铜材料,通过电脑程序控制加工图案,图案设计为阵列状,通过纳秒激光在表面构建多级微纳结构。随后,将激光加工后的样品放入 200 °C 的加热箱中进行低温热处理,加热时间为 100~120 min。

表 1 激光加工参数
Tab.1 Laser processing parameters

Parameters	Value	Parameters	Value
Wavelength/nm	355	Pulse energy/mJ	0.30-0.38
Pulse width/ns	10	Power density/(GW·cm ⁻²)	1.06-1.33
Repetition rate/kHz	40	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	100-300
Spot diameter/μm	60	Line space/μm	10-30
Average power/W	12-15	Scanning area/(mm×mm)	25×25

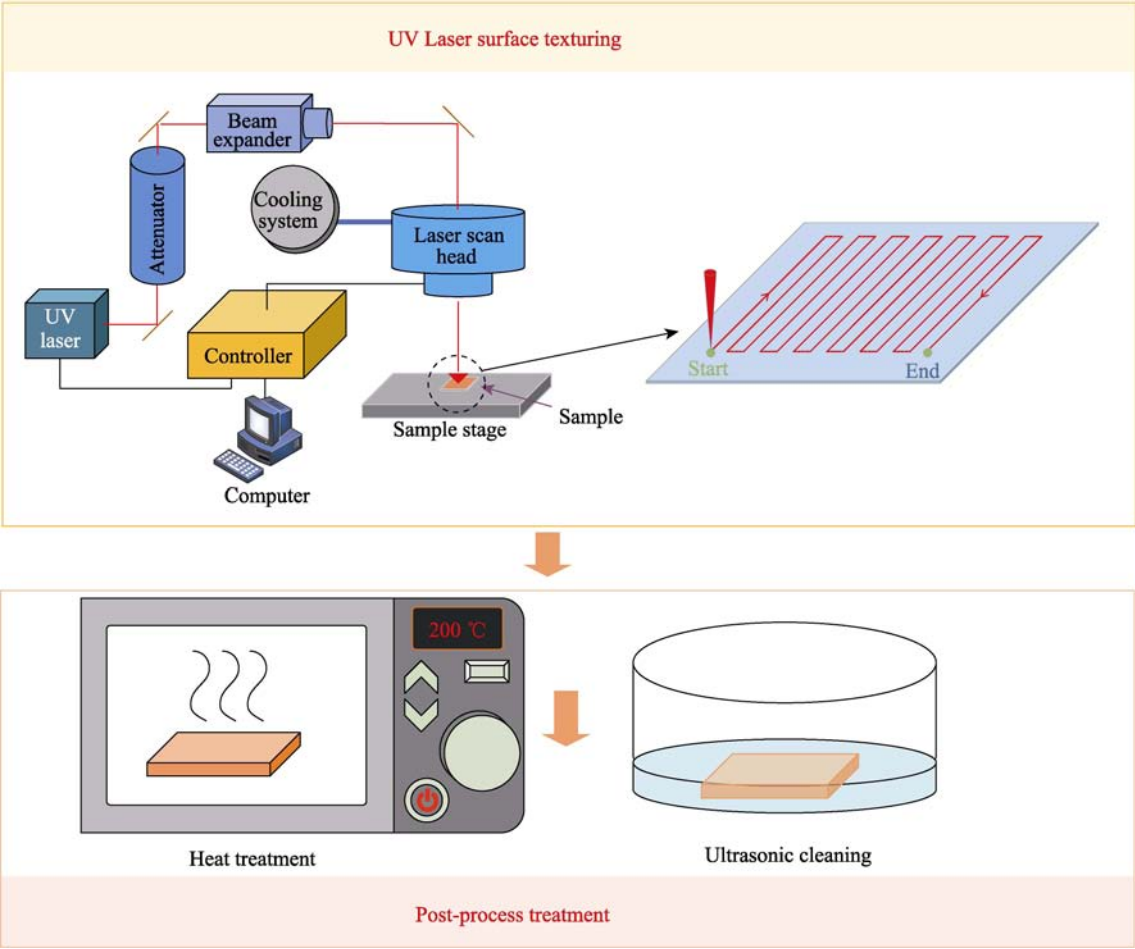


图 1 激光-热处理复合工艺流程图
Fig.1 Process flowchart for laser-heat hybrid treatment

1.2 性能表征

对样品进行清洗后,使用激光共聚焦显微镜(凯视迈 KC-X1000)和扫描电子显微镜(SEM, Navo Nano SEM450)对激光加工前后泡沫铜表面的微观形貌进行表征,选取不同放大倍数的 SEM 图像进行分析比较。通过 EDS (Navo Nano 450) 及 XPS (Thermo Scientific K-Alpha) 能谱分析法在超真空环境下测得不同表面的化学成分。

对所得样品进行接触角测量,试验所用接触角测量仪型号为 SDC-200。分别测量泡沫铜的水接触角和油接触角。将 5 μL 的去离子水滴和金龙鱼食用油滴落在泡沫铜表面,液滴下表面轮廓与水平面之间接触点的切线角度即为接触角,分别测量了泡沫铜表面 5 个不同位置的接触角并取其平均值即为最终接触角。

1.3 油水分离试验

油水分离试验装置由烧杯、注射器、铁架台等组装而成,如图 2 所示。试验中,将激光-热处理复合工艺制备的表面放置在 2 个透明的注射器之间,并用金属夹固定,再将烧杯置于底部以收集分离出的液

体。油水分离试验中使用的混合物为油与水混合,水使用去离子水,油使用了金龙鱼食用油,20 $^{\circ}\text{C}$ 常温下(E0 20 $^{\circ}\text{C}$)恩氏黏度为 8.5。油水混合物使用豆油和去离子水以体积比 1 : 1 混合而成,静置一段时间后分层(上层为油层,下层为水层)。将配制好的油水混合物倒入装置中,随后用数码相机记录试验过程,以分析制备样品的油水分离性能。

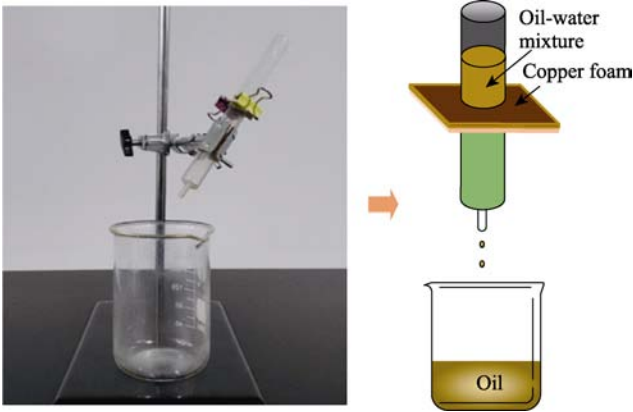


图 2 油水分离试验装置
Fig.2 Experimental device for oil-water separation

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图3为不同激光扫描速率下泡沫铜表面 $2\,000\,\mu\text{m}\times 2\,000\,\mu\text{m}$ 区域的三维形貌及轮廓表征结果。表面粗糙度由参数 S_a (算术平均偏差面粗糙度)和 S_z (最大面粗糙度)描述,未处理泡沫铜表面的 S_a 为 $38.215\,\mu\text{m}$, S_z 为 $345.863\,\mu\text{m}$ 。由图3可以看出,随着扫描速率的增加,峰部的高度(以图3红色部分颜色深度表示)与占比(以图3红色部分占比表示)增加,表面微纳结构更加丰富。这主要归因于激光烧蚀后的材料以颗粒的形式在邻近区域重新沉积,形成更加丰富的微纳米结构,并产生更高的峰部^[30]。同时,随着扫描速率的增加,表面粗糙度的最大值和算术平均偏差均增加,原因是随着扫描速率的增加,激光诱导表面粗糙结构的生成能力显著增强,增大了粗糙结构的密度。纳米颗粒的表面熔化和再沉积增强,骨架吸收的热量增加,熔融蒸发形成的球状结构密度显著增加,使得粗糙分层结构增加,微纳米结构的密度显著提升^[31-32]。

图4为不同激光扫描速率下加工后的泡沫铜表面及其SEM图。激光加工后,泡沫铜表面的颜色发生了显著变化,由原本的铜金属色变为激光加工后的褐色甚至黑色;且随着激光扫描速率的减小,表面颜色逐渐加深。这主要是由于随着扫描速率的增加,样品加工速度增加,导致样品表面单点脉冲个数减少,微纳结构的密度降低,使得可见光在表面上的运动距离变短,表面对光的吸收与折射变少,表面变得更明亮,呈现金黄色^[20]。对比不同加工速率下的样品的SEM图,可以发现扫描速率对泡沫铜的表面结构也

会产生显著的影响。试验结果表明,激光扫描速率会影响泡沫铜表面每个照射点入射激光的脉冲数,导致纳米颗粒的表面熔化和再沉积增强,诱导表面形成更加粗糙的微纳复合结构。当扫描速度较低(100、150 mm/s)时,激光移动速度过慢,导致样品表面单个点的激光加工次数过多,脉冲数目和能量升高,骨架结构遭到破坏,熔融蒸发形成的球状分层结构继续吸收热量而发生熔断,最终导致粗糙分层结构减少。当扫描速度过高(300 mm/s)时,由于激光加工速度过快,导致样品表面单点脉冲个数减少,微纳米结构的密度明显降低,再沉积的颗粒尺寸显著增加,骨架吸收的热量减少,熔融蒸发形成的球状结构密度显著下降^[33-34]。如果将扫描速率保持在200 mm/s(图4c),就可以在保证样品骨架完整性的同时在表面诱导出较高密度的微纳结构,这对实现泡沫铜表面的超润湿性具有重要意义。

图5为不同激光功率下加工后的泡沫铜表面及其SEM形貌。图5a~d依次为未处理、激光功率12 W、激光功率13.5 W以及激光功率15 W条件下的泡沫铜表面。表面颜色变化相较于速度改变导致的颜色变化更深,整体呈现较深的黑褐色。这是由于12~15 W的较大功率激光束诱导形成了更加复杂的表面微纳结构,同时微纳结构的密度增加,可见光在表面上的运动距离增加,受到了更多的折射和吸收,导致表面变暗^[20]。对比未加工样品(图5a)及加工样品(图5b~d)的SEM图像来看,未经处理的铜骨架完整清晰,整体较为光滑;当经过激光加工处理后,在更高放大倍数下可以发现微米颗粒堆积在骨架上构成了分级结构。激光-热处理复合工艺后的泡沫铜由于激光照射的影响,骨架变得粗糙,但完整性保持得较好。当激

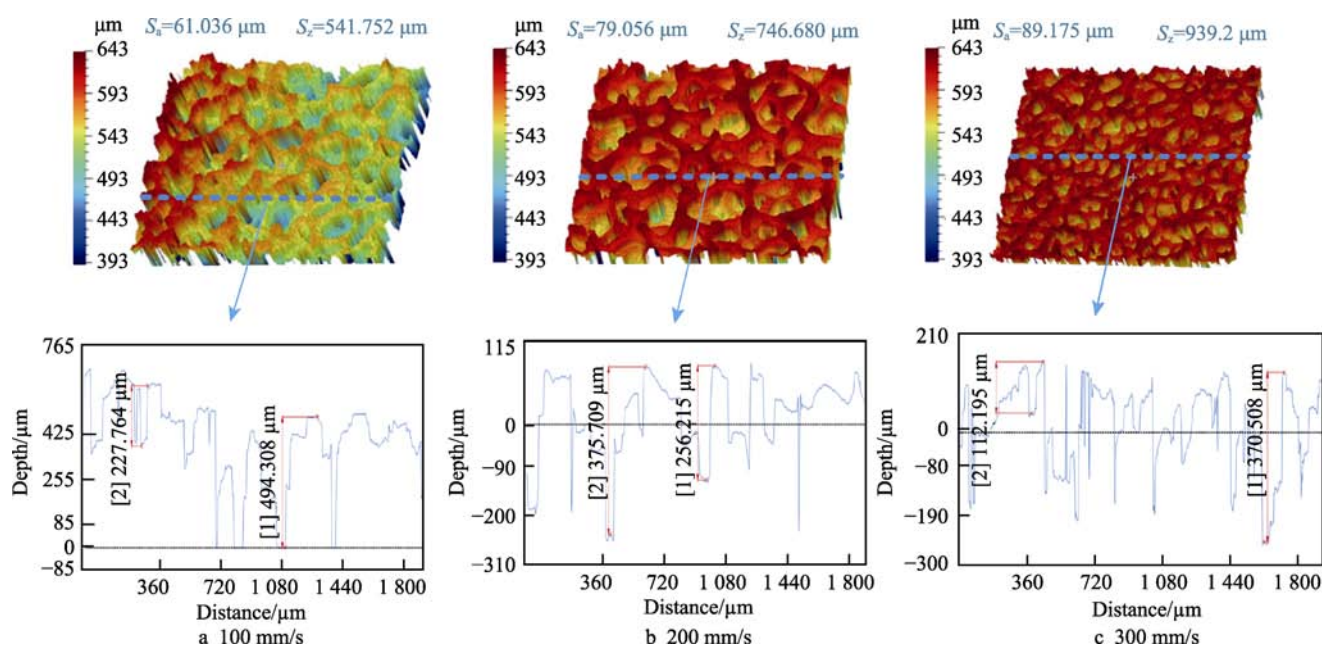


图3 不同激光扫描速率下制备的泡沫铜样品的三维轮廓表征结果

Fig.3 3D profile characterization results of copper foam samples processed at different laser scanning speed

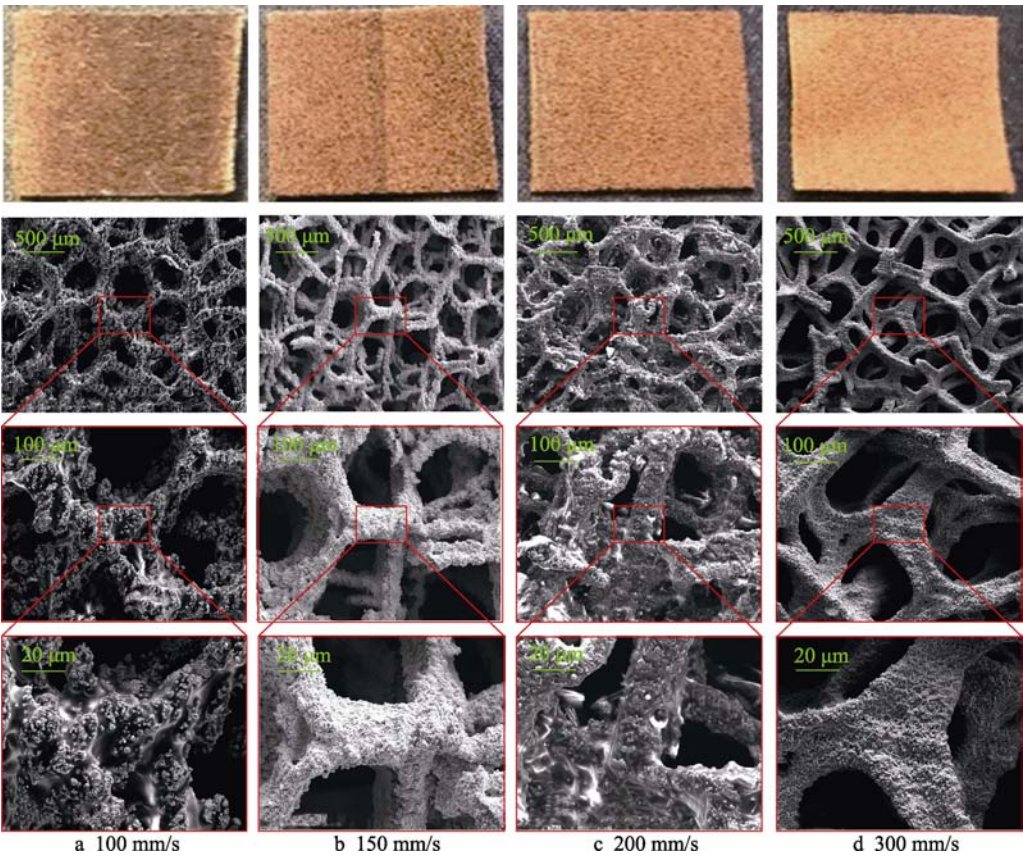


图 4 不同激光扫描速率下制备的泡沫铜表面及 SEM 形貌
Fig.4 Surface and SEM images of copper foams fabricated at different laser scanning speed

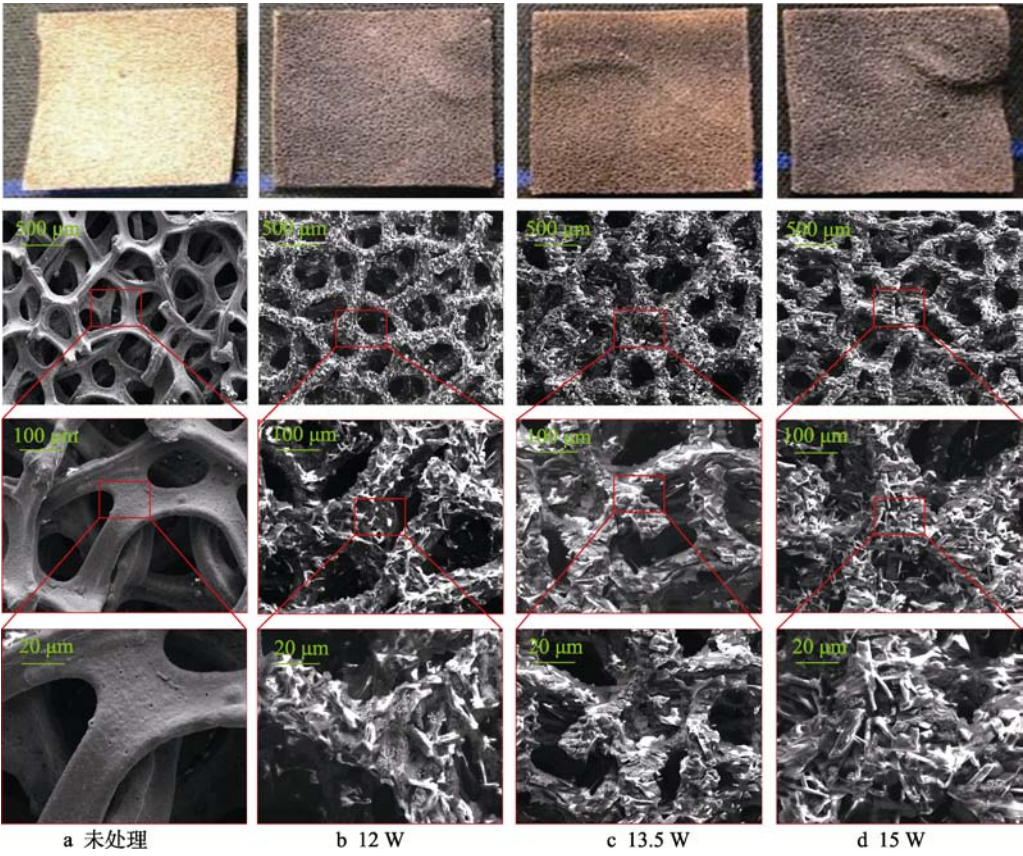


图 5 不同激光功率下制备的泡沫铜表面及 SEM 形貌
Fig.5 Surface and SEM images of copper foams fabricated at different laser power: a) untreated; b) 12 W; c) 13.5 W; d) 15 W

光功率较小时,铜骨架能保持完整性,激光的扫描路径较为清晰。随着功率增大,能量密度增大,这也增加了激光的热传导深度与材料表面经烧蚀后的熔融冷却时间,导致了泡沫铜骨架结构的显著变化,诱导了表面微纳结构的产生,增大了粗糙结构的密度^[31,33]。

由于泡沫铜表面在不同扫描速率下的形貌差异显著,因此选择 2 种扫描速率进行扫描间距的影响分析。图 6 为保持激光扫描速率在 100 mm/s 和 200 mm/s 条件下改变其扫描间距后的泡沫铜表面及 SEM 图。可以看出,扫描间距较小的样品颜色较深。这是由于随着扫描间距的增加,表面形成了更加复杂的微纳结构,同时微纳结构的密度增加,可见光在表面上的运动距离增加,收到了更多的折射和吸收,表面变暗^[20]。从 SEM 图中可以看出,由于在一定范围内,扫描间距越小,泡沫铜表面所加工的结构间距越小,单点脉冲个数增加,能量密度提升,扫描路径重合度增加导致微纳结构更加密集。同时,表面熔化与重铸现象增强,在熔断截面上堆积熔融物质,骨架吸收的热量增加,导致泡沫铜骨架发生完全熔化、蒸发,喷射的纳米颗粒堆积形成球体,球体逐渐堆积形成更加密集、粗糙的分层微纳结构^[35]。并且,随着激光烧蚀,表面的微纳结构逐渐趋于规则化,在增大表面粗糙度的同时,也使得泡沫铜熔断截面的微纳结构密度显著提升^[36-37]。

2.2 表面化学成分分析

图 7 为泡沫铜表面在不同工艺条件下的 EDS 谱

图,由元素分布图可以看出,无论加工与否,泡沫铜表面均含有一定量的 C、O 元素。激光加工后, C、O 元素含量发生显著变化。图 7a 为未处理表面的结果。由图 7a 可知,在未处理表面上可以检测到大量的 Cu 及微量的 O 元素,同时含有一定量的 C 元素。其中, Cu 元素来源于泡沫铜基底材料, O 元素来源于基底材料表面层在空气环境存储下的氧化。正常情况下,泡沫铜表面不应含有 C 元素,而 EDS 分析检测到的 C 元素主要来自于基底材料表面的轻微污染以及检测过程中设备残留的含碳化合物。图 7b 为激光表面处理后的结果。由图 7b 可看出,激光表面处理后,表面 Cu 元素含量降低, C 元素、O 元素含量显著升高,说明激光微纳加工处理不仅在金属表面诱导生成了微纳结构,还使表面明显氧化,表面因此生成了大量的羟基(—OH)和羧基(—COOH)等极性亲水基团^[38]。图 7c 为激光-热处理复合制备表面的结果。由图 7c 可以看出,泡沫铜表面主要发生以下 2 种化学变化:一是激光-热处理复合制备表面的 C 元素含量继续上升, Cu 元素含量继续降低;二是在激光-热处理复合制备表面上探测到了 Si 元素的存在。其中:1) C 元素含量的上升主要是由于低温热处理工艺加速了空气中的非极性含碳疏水基团(如 —CH₂—、—CH₃、C=C 等功能基团)在泡沫铜表面沉积^[35,39];2) 泡沫铜表面的 Si 元素来源于试验中使用的干燥箱上的硅橡胶门密封圈,当干燥箱内部加热到 150~200 ℃时,橡胶密封圈中含有的硅原子会蒸发到空气中,随后沉积到泡沫铜表面,形成了一层含硅薄膜。

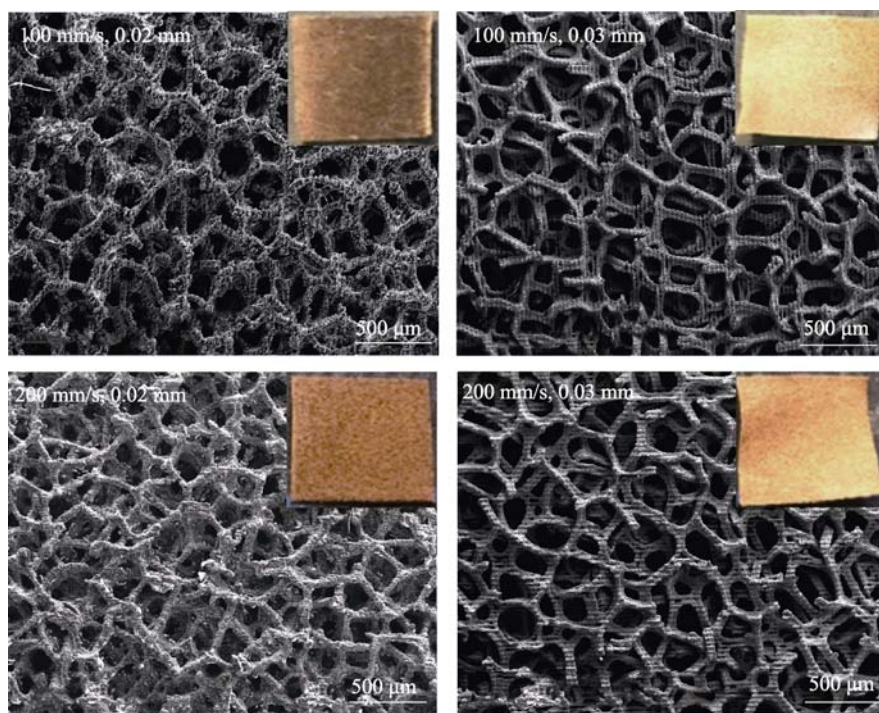


图 6 激光扫描间距为 0.02、0.03 mm 时制备的泡沫铜表面 SEM 形貌(扫描速率分别为 100 mm/s 和 200 mm/s)
Fig.6 SEM images of copper foam surface prepared with laser scanning spacing of 0.02 mm and 0.03 mm
(scanning rates of 100 mm/s and 200mm/s, respectively)

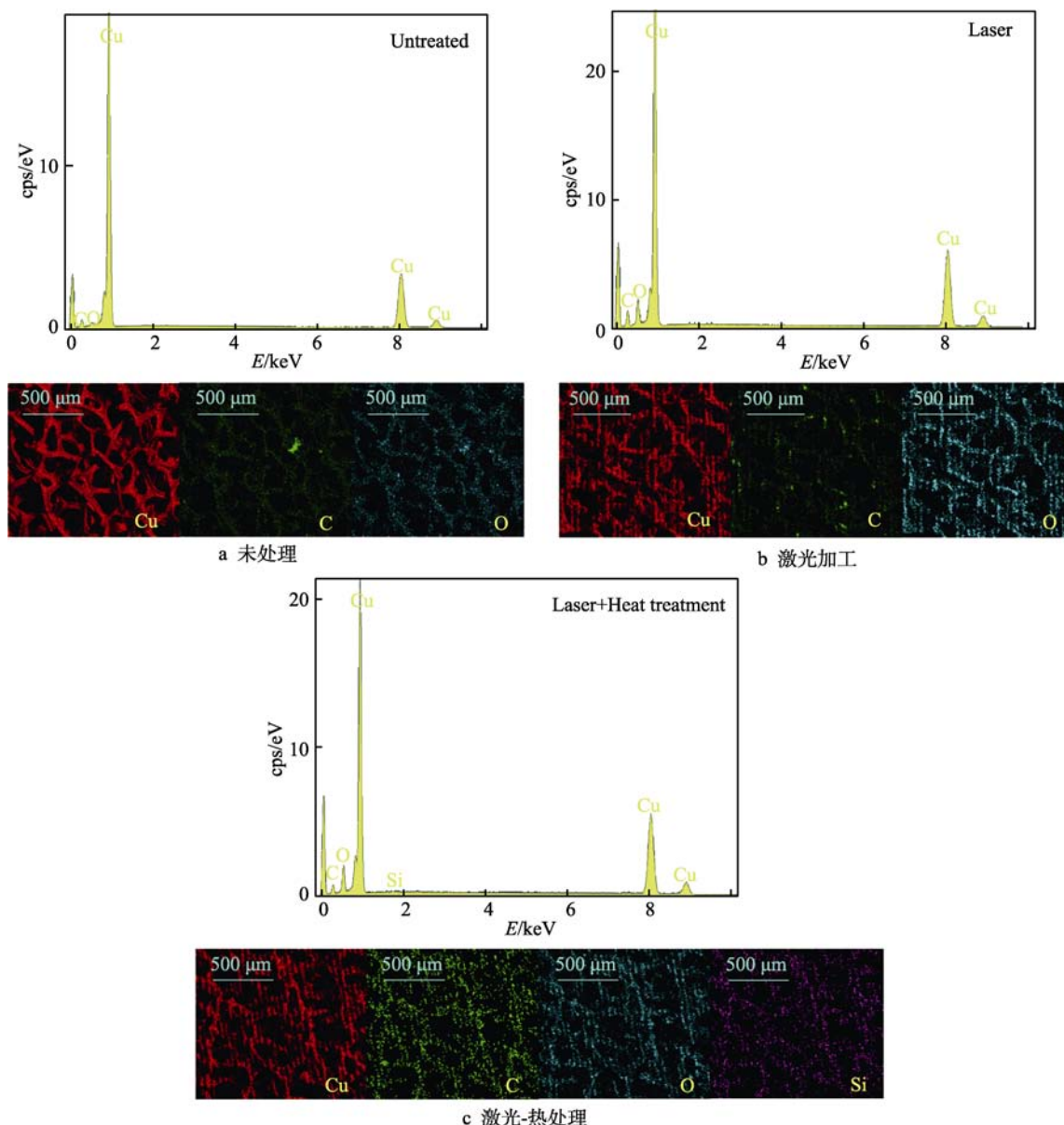


图 7 不同工艺处理的泡沫铜表面 EDS 谱图

Fig.7 EDS spectra of copper foam surfaces treated by different processes:
a) untreated; b) laser processing; c) laser-heat hybrid treatment

XPS 分析能更加准确地定量分析泡沫铜表面的化学组成。图 8a~c 为未处理、激光加工及激光-热处理的泡沫铜表面的元素组成。从表 2 中 C 1s、O 1s、Cu 2p₃ 和 Si 2p 的原子比可以看出, 未处理表面上的 O 1s 含量(原子数分数)在激光加工后从 23.47 % 升高至 35.46 %, 进一步热处理后降低至 26.88 %, 这验证了 EDS 谱图中分析的泡沫铜表面经激光烧蚀后发生了强烈的氧化反应。同时, 表面羟基(—OH)等极性亲水基团的原子数分数也从未处理表面的 11.24 % 升高至 57.95 % (表 2), 使得泡沫铜表面呈现超亲水性。热处理显著改变了表面元素及官能团的含量(图 8c)。激光处理后的泡沫铜表面在加热 2 h 后, C 1s 的原子数分数从 51.40 % 增加至 60.69 %, 表面 —OH 官能团减少至 48.47 %, 这主要是由于含碳有机

化合物在热处理过程中沉积在泡沫铜表面, 疏水性的含碳烷基促使泡沫铜表面由超亲水转变为超疏水。热处理工艺过程中的 2 种化学变化都有利于表面产生超疏水特性: 具有疏水特性的非极性含碳疏水基团和含硅薄膜在低温加热环境下共同沉积在激光-热处理复合制备的表面上, 与表面粗糙的微纳结构共同作用使得泡沫铜表面产生超疏水特性^[40]。

2.3 表面润湿性分析

通过对油水接触角的测量, 对泡沫铜的表面润湿性进行分析。图 9 显示了不同处理工艺后泡沫铜表面的润湿性。如图 9a 所示, 未处理泡沫铜的水接触角为 $(96.6 \pm 1.4)^\circ$, 油接触角为 0° , 此时泡沫铜表面呈现疏水超亲油性^[41]。未处理泡沫铜的疏水性可能是由于

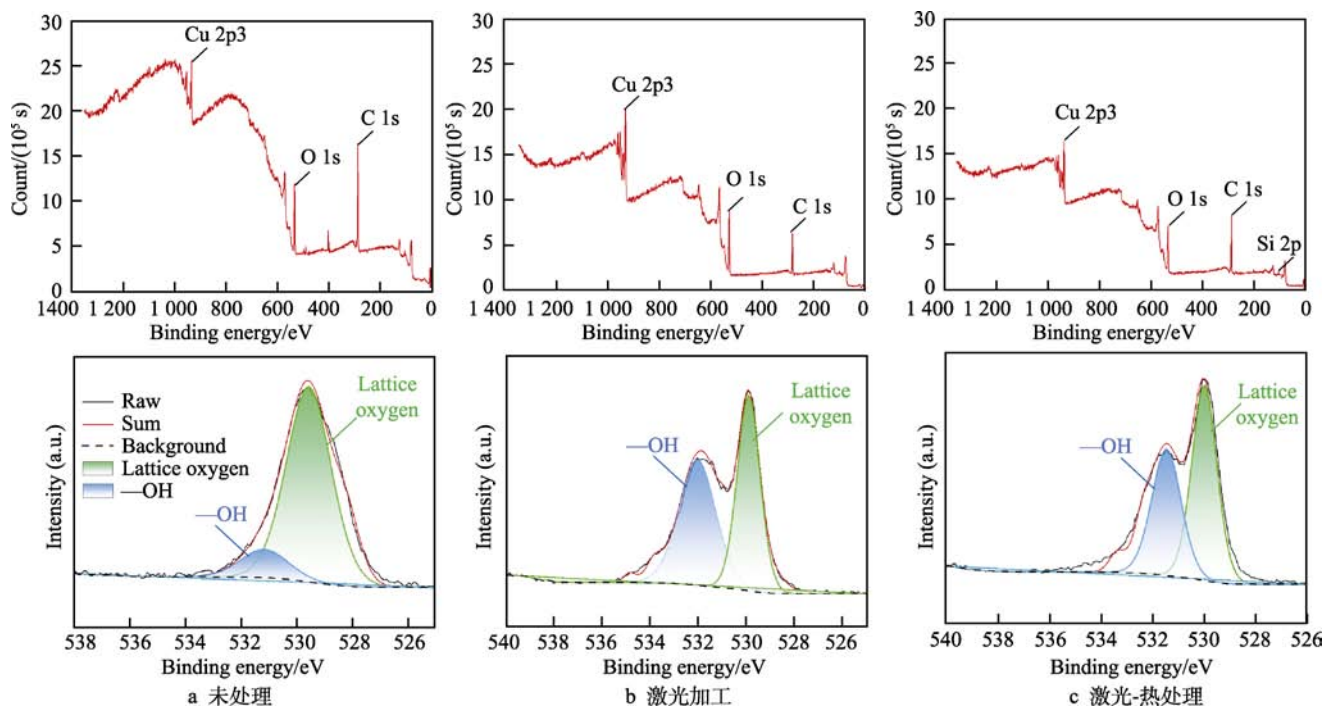


图8 不同工艺处理下泡沫铜表面 XPS 能谱图

Fig.8 XPS spectra of copper foam surfaces treated by different processes: a) untreated; b) laser processing; c) laser-heat hybrid treatment

表2 激光加工前后泡沫铜表面各元素成分含量

Tab.2 Content of elements on the copper foam surfaces before and after laser processing

Element	at. %		
	Untreated	Laser	Laser-heat
C 1s	63.55	51.40	60.69
O 1s	23.47	35.46	26.88
Cu 2p3	12.98	13.14	10.96
Si 2p	0.00	0.00	1.47
Lattice oxygen	88.76	42.05	51.53
-OH	11.24	57.95	48.47

氧化铜轻微分解为疏水氧化亚铜或吸附了环境空气中的疏水有机物。由润湿性理论可以得出,表面粗糙结构会增强表面润湿性。室温条件下,水的表面张力为 72.8 N/mm (20 ℃), 试验用食用油表面张力约为 26.9 N/mm (20 ℃)。由于油的表面张力较小, 原始泡沫铜表现为亲油性。

图 9b 为仅激光加工后的表面润湿情况, 泡沫铜在经过激光表面处理后, 呈现超亲水超亲油性, 超亲水性的变化可能是激光加工过程中产生氧化反应, 使得泡沫铜表面达到 Wenzel 体系的饱和状态^[42]。如图 9c 所示, 如果只对泡沫铜进行热处理而不进行激光表面处理, 泡沫铜的疏水性增强, 水接触角为 $(121.1 \pm 0.9)^\circ$, 油接触角为 0° , 具有疏水超亲油性, 疏水性的增强可能是由于疏水基团在加热过程中沉积于泡沫铜表面导致的^[27]。图 9d 显示了使用本研究工艺后的表面润湿性情况, 通过激光表面处理和热处理

相结合的激光-热处理复合加工工艺, 泡沫铜表面的水接触角为 $(158.3 \pm 1.7)^\circ$, 油接触角为 0° , 呈现出超

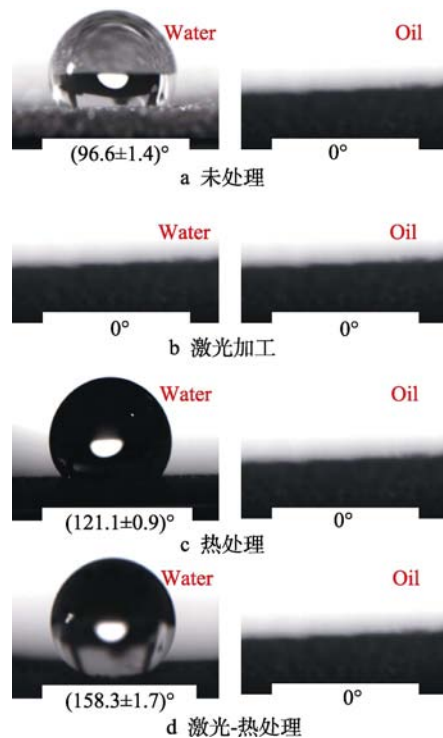


图9 泡沫铜表面在不同工艺下的水接触角和油接触角测试结果

Fig.9 Test results of water contact angle and oil contact angle of copper foam surface under different processes: a) untreated; b) laser processing; c) heat treatment; d) laser-heat hybrid treatment

疏水超亲油性。这是由于使用激光-热处理复合加工不仅在表面上制备出了多级微纳结构, 而且在加热过程中使疏水性化学基团沉积于泡沫铜表面。最终, 在表面结构和表面化学的共同作用下, 样品展现出了超疏水超亲油的润湿特性^[43-44]。通过上述分析可得, 不同的加工工艺对泡沫铜表面润湿性的影响具有明显差异。当激光加工参数达到泡沫铜材料的烧蚀阈值时, 进一步调整加工参数既增大了泡沫铜的表面粗糙度, 又增强了泡沫铜对油的吸附性, 使得泡沫铜样品始终呈现超亲油性。对于水, 由于其较高的表面张力, 使得泡沫铜存在一定的疏水性。在激光-热处理复合工艺的作用下, 泡沫铜表面产生了多级微纳结构且表面自由能显著降低, 使表面疏水特性显著提升。随着泡沫铜表面微纳粗糙结构密度的增大, 其表面接触角也不断上升, 最终形成超疏水表面。

由于激光加工及热处理后, 样品均具备超亲油性。因此, 本文主要研究激光功率、扫描速度、扫描间距对表面疏水性能的影响。图 10a 为不同功率制备样品的表面水滴接触角测试结果。扫描间距为 0.02 mm, 扫描速率为 200 mm/s。未经处理的泡沫铜的接触角约为 $(96.6 \pm 1.4)^\circ$, 即呈现疏水超亲油性。当对表面进行激光-热处理复合加工, 调整激光功率密度为 2.08 GW/cm^2 (即功率为 12 W) 时, 表面接触角增大到 $(135.3 \pm 1.1)^\circ$, 即呈现较好的疏水性, 同时仍呈现亲油性; 此时的激光功率较低, 铜骨架在激光烧蚀下仍保持良好的完整性, 由 SEM 图 (图 5b) 可以清晰地看出线性扫描路径, 并且骨架上形成的主要是微米结构, 因此 12 W 激光加工的泡沫铜表面呈疏水性而非超疏水性。当激光功率密度为 2.34 GW/cm^2 (即功率为 13.5 W) 时, 泡沫铜表面的水接触角可达 $(154.0 \pm 1.6)^\circ$, 此时表面呈现超疏水超亲油性, 已具备油水分离表面的功能^[45]; 当激光功率密度为 2.60 GW/cm^2 (即功率为 15 W) 时, 表面接触角增至 $(158.5 \pm 1.5)^\circ$ 。当激光功率较高 ($P \geq 13.5 \text{ W}$) 时, 由 SEM 图 (图 5c 和图 5d) 可以看出泡沫铜表面经激光

烧蚀形成的多级微纳复合结构越发密集丰富, 水滴与表面的固-液接触面积越少, 此时泡沫铜表面呈现超疏水性。

图 10b 是不同扫描速率及扫描间距下制备样品的表面接触角测试结果。试验结果表明, 扫描速率是影响激光-热处理复合制备表面润湿性的一个重要参数。在本工作中使用的扫描速率范围 (100~300 mm/s) 内, 制备表面均可以实现稳定的超疏水特性。同时可以发现, 当扫描速率为 200 mm/s 时, 样品表面的接触角可达 $(156 \pm 1.8)^\circ$ 。随着扫描速率的增大或减小, 样品表面的接触角略有下降, 但都保持在 150° 以上。扫描速率较小时, 激光移动速度较慢, 导致已加工样品表面的单点脉冲数目和能量密度升高, 骨架结构遭到破坏, 熔融后已经蒸发形成出的球状分层结构继续吸收热量而发生熔断, 最终导致粗糙分层结构减少^[27], 从而导致表面接触角小幅下降。扫描速率较大时, 激光移动速度过快, 导致样品表面单点脉冲个数减少, 微纳米结构的密度略微降低, 再沉积颗粒的尺寸略微增加, 骨架吸收的热量减少, 熔融蒸发形成的球状结构密度略微下降^[34], 也会在一定程度上导致接触角数值的降低。通过不同激光参数对表面润湿性影响的分析表明, 只有合理的控制加工参数, 激光-热处理复合工艺制备的泡沫铜表面才能获得超疏水性能。激光的扫描间距也是影响激光-热处理复合工艺制备超疏水泡沫铜表面的一个重要参数。当扫描间距为 0.02 mm 时, 在扫描速率为 100 mm/s 和 200 mm/s 的条件下, 激光-热处理复合制备表面均实现了超疏水特性, 表面接触角的测量值分别为 $(151.6 \pm 1.5)^\circ$ 和 $(156 \pm 1.8)^\circ$ 。当扫描间距增大至 0.03 mm 时, 在扫描速率为 100 mm/s 和 200 mm/s 的条件下, 表面仍可以保持较好的疏水特性, 但是无法实现超疏水特性。表面接触角的测量值分别为 $(146.9 \pm 1.6)^\circ$ 和 $(147.2 \pm 1.7)^\circ$ 。这表明扫描间距为 0.02 mm 的样品的疏水性强于相同条件下扫描间距为 0.03 mm 的样品。在不同的扫描间距下, 润湿性能的差别主要是因为扫描间距越

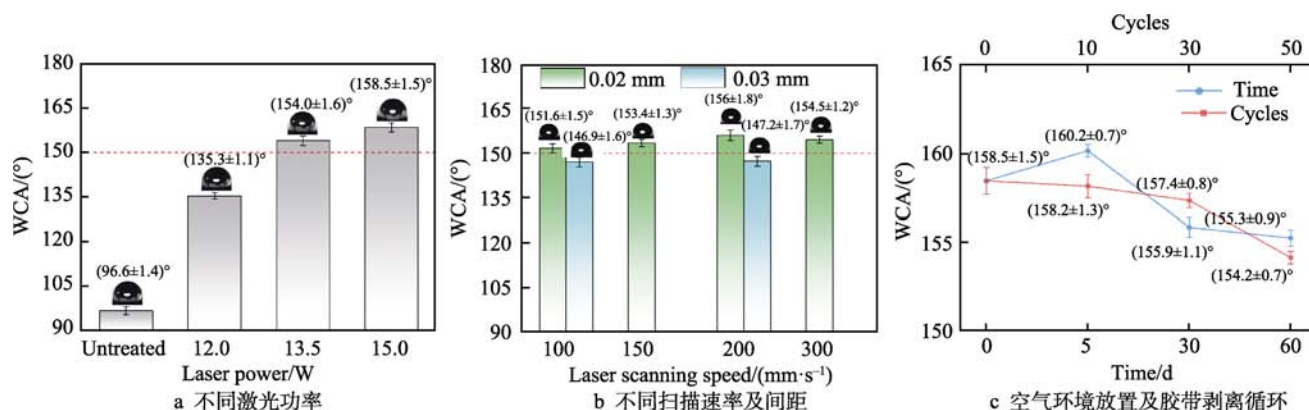


图 10 不同激光参数及不同环境下制备的泡沫铜表面的水滴接触角

Fig.10 Contact angle of water droplets on the surface of copper foam prepared under different laser parameters and different environments: a) different laser power; b) different scanning speed and line spacing; c) storage in air and tape peeling cycle

小,单点脉冲个数增加,能量密度提升,表面发生了更多的熔化与重铸现象。在高倍数 SEM 图片(图 6)中可以看到,随着扫描间距的降低,表面上逐渐形成了分层微纳结构,同时微纳结构的密度会随着结构间距的降低而显著提高^[28],这对实现泡沫铜表面的超疏水性具有重要意义。

激光-热处理工艺制备的超疏水超亲油泡沫铜表面还具有较好的耐久性和稳定性。图 10c 为在激光扫描速率为 200 mm/s、扫描间距为 0.02 mm 及功率为 15 W 的条件下制备的泡沫铜表面在空气环境下放置一段时间及经过胶带剥离试验后的水滴接触角变化情况。泡沫铜表面在放置 5 d 后,接触角由 $(158.5\pm1.5)^\circ$ 增大至 $(160.2\pm0.7)^\circ$,这归因于空气中的含碳疏水基团充分沉积到材料表面,使得疏水性增强。随着放置时间进一步增加,泡沫铜表面的疏水性稍有减弱,但接触角依然保持在大于 150° 的超疏水状态。在对激光-热处理后的泡沫铜进行 10 次、30 次、50 次胶带剥离试验后,表面水滴接触角均大于 150° ,这表明本工艺制备的超疏水泡沫铜具有优异的机械稳定性。同时,泡沫铜表面在空气中放置及胶带剥离试验中均能保持超亲油特性,油滴仍能完全浸润表面,这为油水分离应用的持续性提供了可靠保证。

2.4 油水分离

经过多次对比试验可得:泡沫铜样品在激光功率为 15 W、扫描间距为 0.02 mm、扫描速率为 200 mm/s 的条件下,表现出最佳的超疏水超亲油性能,能有效地将油和水分隔开。图 11 为油水分离过程原理图。液滴在泡沫铜表面受到重力 F_G 以及可变方向的毛细力 F_C 的作用,液滴受到的合力 F 可以表示为:

$$F = F_G + F_C \quad (1)$$

当油水混合物接触泡沫铜表面时,由于油和水在表面的润湿性差异,受到的毛细力方向不同,因此油滴的合力向下,能完全通过泡沫铜薄膜。而水滴的毛细力向上且大于水滴自身重力,导致水滴被泡沫铜分隔开,水滴无法被泡沫铜吸附,进而始终无法通过表面^[20],达到油水分离的目的。

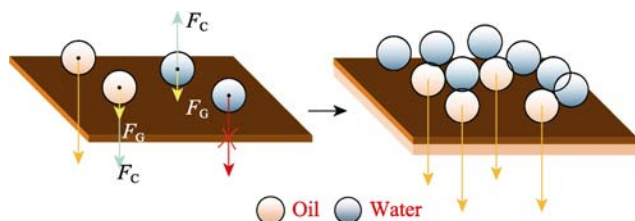


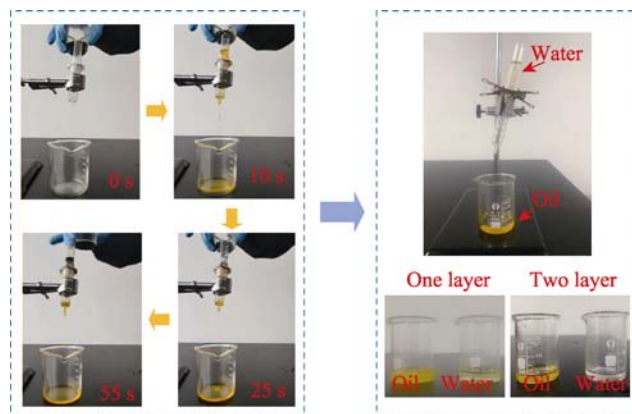
图 11 油水分离过程原理图

Fig.11 Schematic diagram of oil-water separation process

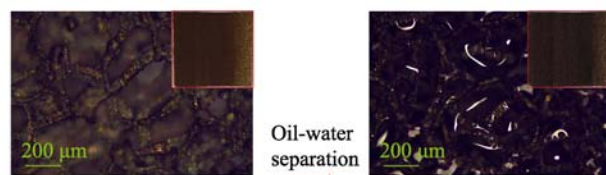
图 12a 展示了油水分离试验过程。在将油水混合物倒入透明管之前,烧杯的上部是油,下部是水。倒油过程开始后,上层的油先落入试管里。由于激光-

热处理复合工艺后的泡沫铜表现出超亲油性,油透过泡沫铜滴入烧杯。当水开始进入管内并与泡沫铜接触时,由于所制备的泡沫铜的超疏水性,水无法透过泡沫铜而滴落。最后,油几乎都进入了底部烧杯,而水仍然被堵塞在管中,经过一段时间后油和水被有效分离,分离率可达 90% 以上。同时,可以通过叠加泡沫铜的方式来提高油水分离效率,油水混合物在经过 1 层泡沫铜和 2 层泡沫铜后的油相与水相有着明显区别,2 层激光热处理后的泡沫铜可使得油水分离率达到 96% 以上。

从光学显微图中可以看到(图 12b),泡沫铜表面经油水分离后表面颜色变深,这归因于油滴浸润在激光诱导出的微纳结构的底部空腔中,使得光射入空腔而不发生反射。空腔内的油形成了一层油膜,在与表面微纳结构及低表面能共同作用下为泡沫铜提供了良好的疏水效果,表面在油水分离后依然能保持水滴接触角为 $(157.2\pm1.2)^\circ$ 的超疏水性(图 12c),这证明了激光-热处理制备的超疏水超亲油泡沫铜表面的化学稳定性以及油水分离的可持续性。



a 试验过程



b 光学显微图



c 接触角

图 12 油水分离试验过程及油水分离前后的泡沫铜表面光学显微及水滴接触角结果

Fig.12 Process for oil-water separation experiment and optical microscopy and water contact angle (WCA) of copper foam surface before and after oil-water separation: a) experimental process; b) optical microscopy; c) WCA

3 结论

1) 激光加工可以诱导泡沫铜表面微纳结构的生成, 低温热处理可以促进空气中的烷基等非极性含碳疏水基团在表面沉积。通过表面结构和表面化学共同作用可以在不改变泡沫铜表面超亲油特性的情况下, 实现表面从疏水到超疏水的润湿性转变。

2) 激光加工功率、扫描速率和扫描间距等参数会显著影响加工表面的微纳结构, 从而对表面润湿性产生影响。本工作中所获得的最优试验参数为: 激光功率 15 W, 扫描速率 200 mm/s, 扫描间距 0.02 mm。制备的泡沫铜表面的水滴接触角达到了 $(158.5 \pm 1.5)^\circ$, 同时油接触角保持在 0° , 展现出了最佳的超疏水超亲油性。

3) 利用高效环保, 简便可行的激光-热处理方法制备的超疏水超亲油泡沫铜表面在毛细力作用下, 能使混合物中的油和水选择性通过, 展现出了优异的油水分离性能, 其分离效率可达 90% 以上, 且在空气环境下具有优异的稳定性和耐久性, 有望为油水分离及油回收等应用提供一定参考。

参考文献:

- [1] KIRBY M F, LAW R J. Accidental Spills at Sea-Risk, Impact, Mitigation and the Need for Co-Ordinated Post-Incident Monitoring[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(6): 797-803.
- [2] CHEN S W, WANG J Y, LU H S, et al. Surfactant-Modified Silica Nanoparticles-Stabilized Magnetic Polydimethylsiloxane-in-Water Pickering Emulsions for Lubrication and Anticorrosion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(33): 10816-10826.
- [3] OUYANG T C, LEI W W, TANG W T, et al. Synergistic Low Friction Effect and Mechanism of Inorganic Fullerene-Like Tungsten Disulfide and Talcum at the Interface of Steel Tribo-Pairs under Severe Conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 585: 152570.
- [4] 景境, 刘战剑, 张曦光, 等. 超浸润油水分离膜及其研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(2): 172-182.
JING J, LIU Z J, ZHANG X G, et al. Research Progress of Superwetting Oil-Water Separation Membrane[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(2): 172-182.
- [5] ZHONG Q, SUN Q, XIANG B, et al. Underwater Superoleophobic PVDF Membrane with Robust Stability for Highly Efficient Oil-in-Water Emulsion Separation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(23): 11232-11241.
- [6] BANG J, PARK S, HWANG S W, et al. Biodegradable and Hydrophobic Nanofibrous Membranes Produced by Solution Blow Spinning for Efficient Oil/Water Separation[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137240.
- [7] ZHANG Y H, XU J J, JIANG X Q, et al. Selective Absorption and Efficient Biodegradation of Petroleum Pollutants by Oleophilic Porous Activated Sludge Loading with Microorganism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109005.
- [8] YALCINKAYA F, BOYRAZ E, MARYSKA J, et al. A Review on Membrane Technology and Chemical Surface Modification for the Oily Wastewater Treatment[J]. *Materials*, 2020, 13(2): 493.
- [9] BAIG N, ABDULAZEEZ I, ALJUNDI I H. Low-Pressure-Driven Special Wetttable Graphene Oxide-Based Membrane for Efficient Separation of Water-in-Oil Emulsions[J]. *NPJ Clean Water*, 2023, 6: 40.
- [10] LI H Y, ZHONG Q, SUN Q, et al. Upcycling Waste Pine Nut Shell Membrane for Highly Efficient Separation of Crude Oil-in-Water Emulsion[J]. *Langmuir*, 2022, 38(11): 3493-3500.
- [11] OZKAN E, GARREN M, MANUEL J, et al. Superhydrophobic and Conductive Foams with Antifouling and Oil-Water Separation Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(5): 7610-7626.
- [12] HAMIDEH H, NIMA R, SOHRAB Z. A Comprehensive Review on Demulsification Using Functionalized Magnetic Nanoparticles[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 134868.
- [13] 陈逢军, 郝姗姗, 黄帅, 等. 基于静电喷雾法制备油水分离的超疏水表面研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(10): 152-160.
CHEN F J, HAO S M, HUANG S, et al. Preparation of Superhydrophobic Surface for Oil-Water Separation Based on Electrostatic Spray Method[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(10): 152-160.
- [14] LI C C, FENG H X, JU G N, et al. Robust and UV-Resistant Multifunctional Surface for Self-Cleaning, Navigated Oil Absorption and Oil/Water Separation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 37: 102670.
- [15] 杜国勇, 段艺, 袁巧, 等. 静电纺丝法制备 PLA/rGO 纳米纤维膜及其在油水分离中的应用[J]. *功能材料*, 2022, 53(3): 3162-3166.
DU G Y, DUAN Y, YUAN Q, et al. Preparation of PLA/rGO Nanofiber Membrane by Electrospinning Method and Its Application in Oil-Water Separation[J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(3): 3162-3166.
- [16] SU C L, LI Y P, DAI Y Z, et al. Fabrication of Three-Dimensional Superhydrophobic Membranes with High Porosity via Simultaneous Electrospinning and Electrospinning[J]. *Materials Letters*, 2016, 170: 67-71.
- [17] LIU F Q, JIANG Y G, FENG J Z, et al. Bionic Aerogel with a Lotus Leaf-Like Structure for Efficient Oil-Water Separation and Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Gels*, 2023, 9(3): 214.
- [18] SHI G G, WU M M, ZHONG Q, et al. Superhydrophobic Waste Cardboard Aerogels as Effective and Reusable Oil Absorbents[J]. *Langmuir*, 2021, 37(25): 7843-7850.

- [19] YUAN D S, ZHANG T, GUO Q, et al. Recyclable Biomass Carbon@SiO₂@MnO₂ Aerogel with Hierarchical Structures for Fast and Selective Oil-Water Separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 622-630.
- [20] WANG Q H, LIU C, WANG H X, et al. Laser-Heat Surface Treatment of Superwetting Copper Foam for Efficient Oil-Water Separation[J]. Nanomaterials, 2023, 13(4): 736.
- [21] 边玉成, 王宇龙, 肖轶, 等. 飞秒激光制备可控微纳米结构表面及应用研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111406.
- BIAN Y C, WANG Y L, XIAO Y, et al. Controllable Micro/Nano Structure Surface Fabricated by Femtosecond Laser and Its Applications[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111406.
- [22] CHEN F Z, WANG Y Q, TIAN Y L, et al. Robust and Durable Liquid-Repellent Surfaces[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(20): 8476-8583.
- [23] WANG H X, WANG Q H, HUO L F, et al. High-Efficient Laser-Based Bionic Surface Structuring for Enhanced Surface Functionalization and Self-Cleaning Effect[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 37: 102691.
- [24] WASSMANN T, KREIS S, BEHR M, et al. The Influence of Surface Texture and Wettability on Initial Bacterial Adhesion on Titanium and Zirconium Oxide Dental Implants[J]. International Journal of Implant Dentistry, 2017, 3(1): 32.
- [25] 曹琨, 胡玲寓, 刘春森, 等. 超疏水泡沫铜的制备及油水分离应用研究[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 71-76.
- CAO K, HU L Y, LIU C M, et al. Fabrication of Super-Hydrophobic Copper Foam and Its Application in Oil-Water Separation[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 71-76.
- [26] BALACHANDRAN A, BHAT I M, TABASUM R, et al. Transfer-Printed Environmental-Friendly Anisotropic Filter with Laser-Controlled Micropores for Efficient Oil/Water Separation[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(3): 2272-2281.
- [27] XIN G Q, WU C Y, LIU W N, et al. Fabrication of Super-Wetting Copper Foam Based on Laser Ablation for Selective and Efficient Oil-Water Separation[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 424: 127650.
- [28] CHEN L, HUANG Y T, YANG T, et al. Laser-Structured Superhydrophobic/Superoleophilic Aluminum Surfaces for Efficient Oil/Water Separation[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(34): 43138-43149.
- [29] 赵晓雁, 王雨童, 柯常军. 纳秒激光制备超疏水超亲油泡沫铜研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(23): 2314004.
- ZHAO X Y, WANG Y T, KE C J. Nanosecond Laser Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Surface on Copper Foam[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(23): 2314004.
- [30] BAKHTIARI N, AZIZIAN S, MOHAZZAB B F, et al. One-Step Fabrication of Brass Filter with Reversible Wettability by Nanosecond Fiber Laser Ablation for Highly Efficient Oil/Water Separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118139.
- [31] YE S, CAO Q, WANG Q S, et al. A Highly Efficient, Stable, Durable, and Recyclable Filter Fabricated by Femtosecond Laser Drilling of a Titanium Foil for Oil-Water Separation[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 37591.
- [32] ZHANG W, WU Y L, LI J C, et al. UV Laser-Produced Copper Micro-Mesh with Superhydrophobic-Oleophilic Surface for Oil-Water Separation[J]. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, 2021, 15: 5733-5745.
- [33] 王尉, 宋立军. 飞秒激光加工不对称浸润特性金属网格的研究[J]. 应用激光, 2020, 40(1): 73-78.
- WANG W, SONG L J. The Asymmetric Wetting Property Research in Using Femtosecond Laser Processing Printer Powder Coated Mesh[J]. Applied Laser, 2020, 40(1): 73-78.
- [34] KUZINA E A, EMELIANENKO K A, TEPLONOGOVA M A, et al. Durable Superhydrophobic Coatings on Tungsten Surface by Nanosecond Laser Ablation and Fluorooxysilane Modification[J]. Materials, 2022, 16(1): 196.
- [35] XIN G Q, WU C Y, LIU W N, et al. Anti-Corrosion Superhydrophobic Surfaces of Al Alloy Based on Micro-Protrusion Array Structure Fabricated by Laser Direct Writing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 881: 160649.
- [36] LIU Y, WU M Y, GUO C F, et al. A Review on Preparation of Superhydrophobic and Superoleophobic Surface by Laser Micromachining and Its Hybrid Methods[J]. Crystals, 2023, 13(1): 20.
- [37] WAN X F, LI Y, TIAN C, et al. Fabrication and Properties of Super-Hydrophobic Microstructures on Magnesium Alloys by Laser-Chemical Etching[J]. Applied Physics A, 2022, 128(10): 899.
- [38] GOU Y Q, ZHOU J Z, LI P F, et al. Preparation of 2024-T351 Aluminum Alloy Super-Hydrophobic Surface by Laser Shock/Etching[J]. Applied Physics A, 2022, 128(8): 658.
- [39] NGO C V, CHUN D M. Laser Printing of Superhydrophobic Patterns from Mixtures of Hydrophobic Silica Nanoparticles and Toner Powder[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 36735.
- [40] 刘祁文, 刘国东, 李子航, 等. 纳秒激光制备镁合金超疏水表面及其性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(5): 0514004.
- LIU Q W, LIU G D, LI Z H, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobic Surface of Magnesium Alloy by Nanosecond Laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(5): 0514004.
- [41] LI Y L, LI M X, UTAKA Y, et al. Effect of Copper Surface Modification Applied by Combined Modification of Metal Vapor Vacuum Arc Ion Implantation and Laser

- Texturing on Anti-Frosting Property[J]. *Energy and Buildings*, 2020, 223: 110132.
- [42] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [43] LIAN Z X, XU J K, WANG Z B, et al. Nanosecond Laser-Induced Underwater Superoleophobic and Underoil Superhydrophobic Mesh for Oil/Water Separation[J]. *Langmuir*, 2018, 34(9): 2981-2988.
- [44] TANGWARODOMNUKUN V, KRINGRAM S, ZHU H, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surface on AISI316L Stainless Steel Using a Nanosecond Pulse Laser[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2022, 236(6/7): 680-693.
- [45] SAMANTA A, HUANG W J, CHAUDHRY H, et al. Design of Chemical Surface Treatment for Laser-Textured Metal Alloys to Achieve Extreme Wetting Behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 18032-18045.

(上接第 215 页)

- [19] WANG N, XIONG D S, DENG Y L, et al. Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(11): 6260-6272.
- [20] LV D M, OU J F, XUE M S, et al. Stability and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Surface on Oxidized Aluminum in NaCl Aqueous Solution[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 333: 163-169.
- [21] ZHENG B, DI Y, WANG H, et al. Research Progress in Preparation of Super-hydrophobic Surface of Metal Matrix by Laser Processing[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(12): 23109-23120.
- [22] SUN R Y, ZHAO J, LI Z, et al. Robust Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces with Anti-Icing Ability, Thermostability, and Mechanical Durability[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105745.
- [23] WU C X, WU X Y, ZHAO H, et al. Effect of Sub-Millimetre Morphologies on the Hydrophobicity of a Copper Surface Prepared by WEDM[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385: 125455.
- [24] CAI Y X. Design and fabrication of superhydrophobic and antimicrobial surfaces on AISI 316L stainless steel[D]. Glasgow: University of Strathclyde, 2019.
- [25] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [26] JIANG Y H, SUN Y J, DRELICH J W, et al. Topography-Dependent Effective Contact Line in Droplet Depinning[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(18): 184502.
- [27] CHEN Z, YAN Z J, ZHOU H B, et al. One-Step Fabrication of the Wear-Resistant Superhydrophobic Structure on SiCp/Al Composite Surface by WEDM[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 409: 126876.
- [28] GROMOV M. Isoperimetric Inequalities in Riemannian Manifolds[M]. New York: Lecture Notes in Mathematics, 1986: 1-7.
- [29] FOX H W, ZISMAN W A. The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. Polytetrafluoroethylene[J]. *Journal of Colloid Science*, 1950, 5(6): 514-531.
- [30] GOOD R J. Contact Angle, Wettability, and Adhesion[M]. Washington: American Chemical Society, 1964.