

表面强化及功能化

# 印刷电解法制备具有可控微纳结构的防结霜铜金属功能表面

颜兴艳, 陈广学

(华南理工大学 制浆造纸国家重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** **目的** 提出一种在金属表面制备可控的微纳结构的方法, 改善金属表面的疏水性。**方法** 利用丝网印刷快速制备可控微细图案, 电解加工快速加工出微细结构, 化学氧化法制备出纳米结构, 从而成功地在铜表面制备了具有微米纳米复合结构的超疏水表面。在此过程中, 首先通过丝网印刷辅助电解加工制备有序微圆柱阵列, 然后利用化学氧化在微圆柱表面制备纳米结构, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和接触角来表征铜表面的超疏水性能, 用质量变化法研究了铜表面的抗结霜性能。**结果** 丝网印刷的圆形掩膜直径为 140~160  $\mu\text{m}$ , 电解加工后, 圆柱直径为 130~140  $\mu\text{m}$ , 高度为 15  $\mu\text{m}$  左右。SEM 测试结果表明, 用 15wt% $\text{FeCl}_3$  溶液进行蚀刻, 在铜表面出现了圆柱阵列的微纳复合结构。用氟硅烷乙醇溶液改性微纳复合结构圆柱阵列铜表面时, 最大接触角为  $155^\circ$ , 表现出超疏水性能。抗结霜测试表明, 所测试的超疏水表面的抗结霜性能显著增强。**结论** 印刷电解法可以制备出形状和尺寸可控的微结构, 对微结构进一步处理可得到微纳复合结构。该结构可以构成超疏水表面, 且具有抗结霜性能。

**关键词:** 丝网印刷; 电解加工; 化学氧化法; 超疏水表面; 微纳复合结构; 抗结霜

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0101-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.017

## Preparation of Anti-frosting Copper Functional Surface with Controllable Micro-Nano Structure in a Novel Silk-screen Printing Aided Electrochemical Machining Method

YAN Xing-yan, CHEN Guang-xue

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve hydrophobicity of metal surfaces by proposing a method of preparing a controllable micro-nano structure on the surface of metal. Silk-screen printing could be used to prepare controllable fine patterns, electrochemical machining could be applied to process fine structures and chemical oxidation method could be utilized to prepare na-

收稿日期: 2017-11-21; 修订日期: 2017-12-26

Received: 2017-11-21; Revised: 2017-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51675105); 广东省特支计划科技创新青年拔尖人才项目 (2014TQ01X542); 中央高校基本科研业务费重点项目 (2015ZZ080)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51675105), Special Program for Guangdong Province Top Talent Program for Science and Technology Innovation (2014TQ01X542), Central University Basic Research Business Fee Key Project (2015ZZ080)

作者简介: 颜兴艳 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面强化技术。

**Biography:** YAN Xing-yan (1990—), Male, Master, Research focus: fine screen printing technology and metal surface hardening machining.

通讯作者: 陈广学 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为包装印刷新型功能材料。

**Corresponding author:** CHEN Guang-xue (1963—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: packaging and printing new functional materials.

nostructures. A super-hydrophobic surface with micro-nano composite structure was successfully prepared on the surface of copper. In this process, firstly ordered micro column array was prepared in the method of silk-screen printing aided electrochemical machining, and then a nanostructure was prepared in the surface of micro column in the method of chemical oxidation. Superhydrophobic property of the copper surface was characterized with scanning electron microscope (SEM) and based upon contact angle. Anti-frosting property of the copper surface was studied in mass variation method. Diameter of round mask film for silk-screen printing was 140~160  $\mu\text{m}$ . After electrochemical machining, the column diameter was 130~140  $\mu\text{m}$ , and height was nearly 15  $\mu\text{m}$ . SEM test results showed that micro-nano composite structure appeared on copper surface which was etched in 15wt% $\text{FeCl}_3$  solution. The maximum contact angle was  $155^\circ$  when fluoroalkylsilane ethanol solution was used to modify the machined surface, and the surface exhibited super-hydrophobicity. Moreover, it was also found that the anti-frosting property of the tested surface was significantly improved. The method of silk-screen printing aided electrochemical machining can be used to prepare microstructures in controllable shape and size, and micro-nanocomposite structures can be obtained by further processing the microstructures, which can form a superhydrophobic copper surface and has anti-frosting property.

**KEY WORDS:** silk-screen printing; electrochemical machining; chemical oxidation method; superhydrophobic surface; micro-nano composite structure; anti-frosting

超疏水表面是指液体在固体表面的接触角  $\theta > 150^\circ$ , 滚动角  $\alpha$  越小越好<sup>[1-2]</sup>。超疏水表面广泛存在于自然界中, 荷叶<sup>[3]</sup>、西瓜叶<sup>[4]</sup>和水蛭<sup>[5]</sup>等生物表面都具有超疏水性, 因为具有超疏水性, 从而使生物表现出不同的特性, 荷叶可以出淤泥而不染, 水蛭可以在水面上自由移动。科研人员对荷叶表面进一步观察发现, 荷叶表面存在微米级和纳米级复合结构, 这些微纳复合结构能捕获一定的空气, 从而将荷叶表面和液体表面隔开, 使荷叶具有超疏水能力和自清洁能力<sup>[6-7]</sup>。受自然界生物的这种特殊结构的启发, 人们通过在物体表面制造微纳结构来构造超疏水表面。对金属材料的超疏水化处理主要有两种方式: (1) 表面的粗糙化处理与低表面能物质的修饰; (2) 有机物涂层的超疏水化处理。制备粗糙表面通常有化学湿法<sup>[8]</sup>、刻蚀法<sup>[9]</sup>、电化学反应<sup>[10]</sup>等方法。低表面能物质修饰通常有化学气相沉积法<sup>[11]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[12]</sup>、热处理法<sup>[13]</sup>等方法。

Jiang 等<sup>[14]</sup>将铜片放在溶液中浸泡, 成功地在铜片表面制备了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米针状结构, 然后用低表面能物质加以修饰, 获得了超疏水铜表面。Zhang 等<sup>[15]</sup>通过简单的喷砂和表面氧化处理, 在铜片表面制备出了微纳复合结构, 进一步氟化处理获得了接触角达  $160^\circ$  的超疏水铜表面。Wang 等<sup>[16]</sup>通过电镀的方法, 将铜纳米粒子成功电镀到铜网上, 经过低表面能处理后接触角为  $154^\circ$ , 多次使用后仍具有超疏水性能。Liu 等<sup>[17]</sup>通过电解方法制备出粗糙的铝表面, 用聚丙烯修饰后, 接触角可达  $162^\circ$ , 但疏水持续时间短。Peng 等<sup>[18]</sup>通过电解加工在铝箔上制备出铝纳米线-铝纳米孔结构, 由于这些粗糙结构的存在, 不需要低表面化处理也可以达到超疏水, 但因为铝纳米线和铝纳米孔结构不同, 表现出来的超疏水性也有差异。Liang

等<sup>[19]</sup>通过电解加工在钛表面加工出微纳结构, 用氟硅烷修饰后的接触角可达  $160^\circ$ , 滚动角小于  $2^\circ$ 。电解加工是利用阳极溶解原理进行的, 在制备微纳结构方面很有优势<sup>[20-21]</sup>。电解加工可分为有掩膜电解加工和无掩膜电解加工。无掩膜电解加工的优点在于快速制备粗糙表面, 但表面不易控制且粗糙程度有限; 有掩膜电解加工可制备大小可控的微结构, 但掩膜制备较困难<sup>[22-23]</sup>。Guo 等<sup>[24]</sup>对微细电解加工进行了研究, 讨论了微细电解加工中的影响因素及解决方案。Xu 等<sup>[25]</sup>利用微细电解加工方法加工出了三维微结构, 加工深度达 360  $\mu\text{m}$ 。虽然以上方法都能制备出超疏水表面, 但存在制备条件要求较高、不能大规模生产以及制备时间长等不利因素。目前, 对于超疏水表面的制备主要集中在不可控的粗糙表面构造或单一可控结构的粗糙表面构造, 这样制造出来的超疏水表面在功能上不如具有微纳复合结构的超疏水表面<sup>[26]</sup>。

因此, 本文提出一种新的制备方法, 巧妙地将丝网印刷工艺和电解加工工艺结合起来, 从而快速制备超疏水铜表面。主要思路: (1) 利用丝网印刷工艺, 可以快速制备出大面积的电解掩膜, 且掩膜的尺寸和形状可控; (2) 电解加工可以快速加工出微小结构, 不会产生裂纹, 生产成本低; (3) 利用氯化铁溶液对步骤 (2) 电解加工出来的样品进行刻蚀, 获得具有微纳复合结构的铜表面; (4) 低表面能物质修饰。

## 1 试验

### 1.1 试剂与仪器

纯铜基片, 尺寸为  $3.0\text{ cm} \times 3.0\text{ cm} \times 0.02\text{ cm}$ , 纯度 99.90%, 天津科密欧化学有限公司; 硝酸钠 ( $\text{NaNO}_3$ ), 天津市福晨化学试剂厂; 三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ ), 天津海

环净水剂有限公司；十七氟癸基三甲氧基硅烷（98%），上海恩氟佳科技有限公司；印铁油墨，精工油墨（天津）有限公司；783 环保特慢干水（TDSP），中山市中益油墨涂料有限公司；台式平面丝印机，东莞市益彩机械有限公司；420 线丝网版；自制电解机床，最大输出电压为 60 V，最大输出电流为 100 A；电热恒温鼓风干燥箱（DHG-9030A），上海申贤恒温设备厂；扫描电子显微镜（ZEISS EVO MA10），德国卡尔蔡司公司；接触角测量仪（OCA35），德国 Dataphysics 公司。

## 1.2 试验过程

### 1.2.1 丝网印刷制备电解掩膜

丝网印刷的原理是：在印刷过程中，油墨在刮刀的压力作用下通过网孔转移到承印物上。丝网印刷的承印材料广泛，在电子、包装和纺织等领域有重要的应用<sup>[27]</sup>。

丝网版的准备：用 photoshop 设计尺寸为 3 cm×3 cm 的正方形图案，对其进行加网，加网方式选用半调网屏，频率采用 100 线/英寸，加网角度选用 0°，网点面积率为 30%，选用圆形网点，制得的数字网版如图 1 所示。丝网布选用 420 目的单丝锦纶，按照正确的方法进行晒版，得到丝网印版。根据印刷最小网点直径的求取公式（1），可以求出最小网点直径约为 157 μm。

$$D = 1.1284 \frac{\sqrt{H}}{L} \times 10^4 \quad (1)$$

式中：D 为 30% 网点面积率的最小网点直径；H 为网点面积率；L 为加网线数。

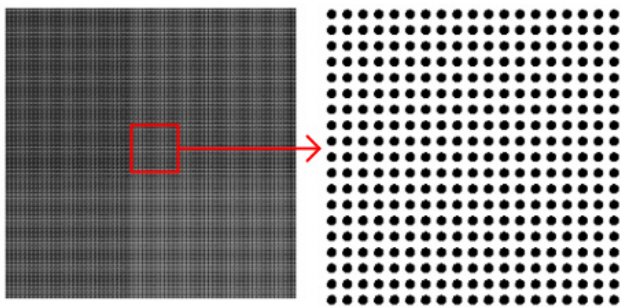


图 1 加网法设计的原稿和局部放大图

Fig.1 Original pattern and partial enlarged drawing designed in screening method

目前，丝网能印最小网点直径的计算方法主要有三种，分别为：

$$D_1 = \sqrt{2}(m + 2d) \quad (2)$$

$$D_2 = 2(d + m) \quad (3)$$

$$D_3 = 2d + m \quad (4)$$

式中：D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub> 为丝网能印出的最小网点；m 为丝网孔径；d 为丝网丝径。

公式（2）的能印面积最大，相对来说能印刷得

到完整的网点，适用于暗调最小网点和线宽的计算。丝网的丝径为 30 μm，孔径为 31 μm，由公式（2）可以计算出网点的直径 D=129 μm。

### 1.2.2 超疏水微纳结构的构建

样品的准备：将铜片裁切成 3 cm×3 cm×0.02 cm 的正方形样片，用 1500 目砂纸进行打磨，然后用丙酮溶液在超声环境中清洗 15 min，冷气吹干备用。

油墨的准备：丝网印刷油墨的黏度约在 4~12 Pa·s 之间，因为选择的丝网布线数比较大，大面积印刷小网点需要对油墨的黏度进行调节。实验中采用慢干水对油墨黏度进行调节，最后选用油墨黏度为 1.6 Pa·s 进行印刷，印刷的网点周围较圆且网点扩大量较小。

印刷：将台式平面丝网印刷机的压力、网间距及印刷速度调到合适，对样品进行印刷，记录印刷的结果。

电解加工：配制 4%、5%、6% 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液，电压为 4~10 V，电流密度为 2~8 A/cm<sup>2</sup>，电解加工间距为 5 mm。

化学氧化处理：配制 15% 氯化铁溶液，将带有微结构的铜片浸泡在氯化铁溶液中，5~20 min 后取出，清洗，干燥，即可获得微纳复合结构的铜片。

低表面能处理：配制 1% 的氟硅烷乙醇溶液，将具有微纳复合结构的铜片浸泡 30 min，取出，在 80 ℃ 的烘箱中干燥 30 min。至此，具有微纳复合结构的超疏水铜片表面制备完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌分析

油墨印刷在铜片表面后，在干燥过程中会有一个往回收缩的过程，这有效缓解网点的扩大。网点直径见图 2，可以看出在印刷过程中，网点不可避免地会增大，当油墨黏度较大时（4 Pa·s），网点扩大情况较好，但网点周围不圆（如图 3）；当油墨黏度较小时（0.5 Pa·s），网点扩大较严重。所以选用油墨黏度为 1.6 Pa·s 的油墨进行印刷，印刷出来的点直径为 140~160 μm。

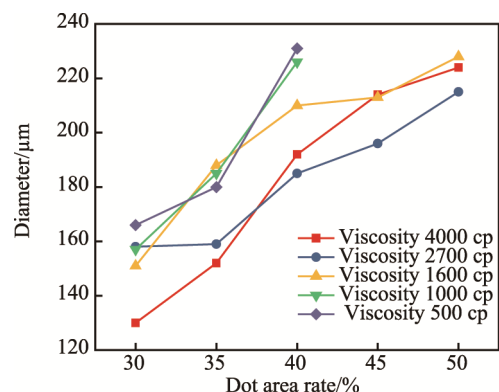


图 2 不同油墨黏度的网点直径  
Fig.2 Dot diameter at different ink viscosity



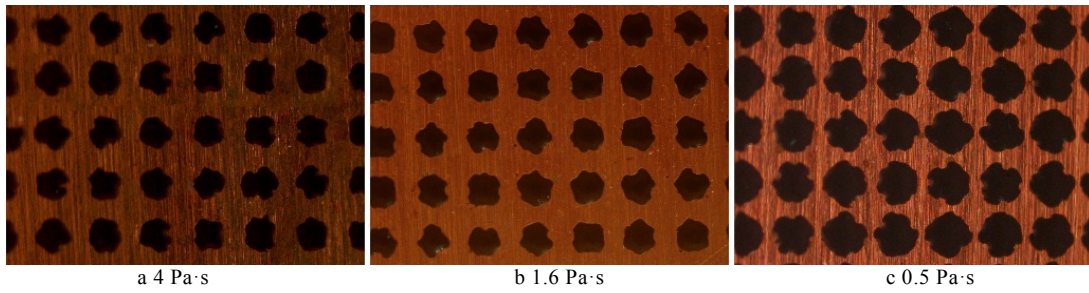


图 3 不同油墨黏度下的网点  
Fig.3 Dots at different ink viscosity

改变电解液浓度和电压来选择最佳的电解参数,当电解时间为 50 s、电解液  $\text{NaNO}_3$  质量分数为 5% 时,不同电压加工出来的形貌如图 4 所示。

从图 4 可以看出,当电压为 4 V 时,电解的尺寸变化不大,但电解的深度较浅;电压为 5~7 V 时,尺寸和深度都适中;当电压进一步增大时,尺寸会缩小,10 V 时,尺寸缩小较明显,与设计的尺寸有较大差别。当电解时间为 50 s 时,不同浓度的电解液和不同

电压加工出来的尺寸变化如图 5 所示。

从图 5 可以看出,当浓度不变时,随着电压的增大,尺寸会变小;当电压不变时,浓度变大,尺寸也会变小。原因是单位时间内工件被刻蚀得多,且电解过程中会有有一定的侧向腐蚀,从而使尺寸变小。为了能加工出比较好的尺寸,本实验选用 5%  $\text{NaNO}_3$  溶液,电压选用 5 V,电解时间为 50 s,加工出来的圆柱直径为 130~140  $\mu\text{m}$ ,高度在 15  $\mu\text{m}$  左右。

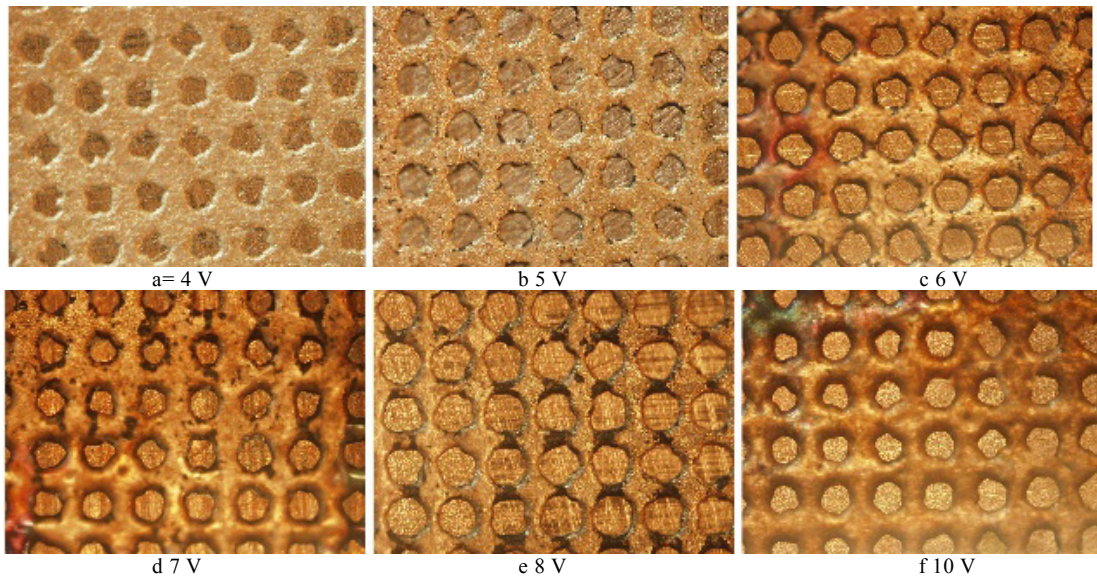


图 4 不同电压加工的形貌  
Fig.4 Morphology of dots being machined at different voltage

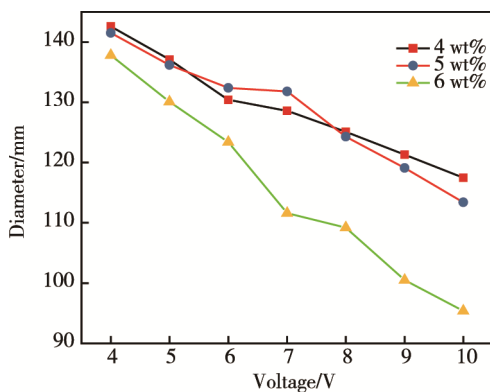


图 5 不同浓度和不同电压加工出来的尺寸变化  
Fig.5 Dimensional variation of dots being machined at different concentration and voltage

## 2.2 润湿性能分析

超疏水表面需要具备两个条件:一是表面的粗糙程度,二是表面具有极低的表面能<sup>[28-29]</sup>。由电解加工得到的微结构,表面光滑,微结构的尺寸在 130~140  $\mu\text{m}$  范围内,经过低表面能物质处理后的接触角为 125°,所以需要在微结构表面进一步处理得到纳米级结构,才符合超疏水的粗糙度条件。Yuan 等<sup>[30]</sup>通过模板法用氯化铁溶液在铜片表面制备出了类似荷叶的微纳结构,从而获得超疏水性能。高帅等<sup>[31]</sup>通过盐酸刻蚀铝片构建粗糙表面从而获得超疏水铝。本实验通过氯化铁溶液来刻蚀具有微结构的铜片表面,从而获得具有微纳复合结构的铜片表面。配制 15% 的氯化

铁溶液，将具有微结构的铜片浸泡在氯化铁溶液中 5~20 min，取出用清水冲洗，干燥。

静态接触角采用悬滴法测量，液滴体积为 4  $\mu\text{L}$ ，在试样表面选取 5 个不同的点测量，取平均值作为最终测量结果。滚动角的测量方法是，用 10  $\mu\text{L}$  的液体滴在样品上，然后让样品逐渐倾斜，直至液滴开始滚动，记录此时的角度。图 6 展示了用氯化铁溶液刻蚀不同时间后，再用氟硅烷处理得到的疏水表面。可以

看出，刻蚀 5 min 时，铜片表面可以达到超疏水，刻蚀时间在 15 min 时，表面也可以达到超疏水，当时间进一步延长，铜片表面生长出来的微纳结构会被氯化铁溶液刻蚀掉，从而使疏水性下降。滚动角测试发现，水在超疏水表面的粘附力较大，静态接触角为 151° 的铜片表面，滚动角有 15°；静态接触角为 155° 的铜片表面，滚动角小于 10°，达到超疏水的要求。

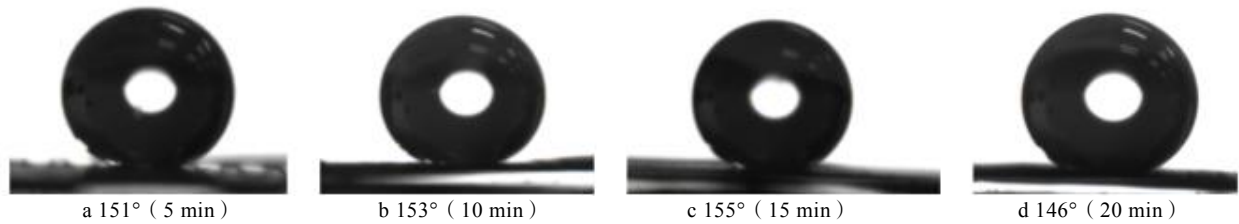


图 6 不同铜片表面的静态接触角  
Fig.6 Static contact angle on different copper sheets

具有微结构的铜片在氯化铁溶液中刻蚀不同时间的接触角和滚动角如表 1 所示，同时用氯化铁溶液对普通铜片处理相应时间，得到带有纳米结构的铜片表面，具有接触角和滚动角见表 1。普通铜片经氟化处理接触角为 120°，带微结构的铜片经氟化处理后接触角为 125°，普通铜片经氯化铁溶液刻蚀后，接触角能达到 145°，说明带纳米结构的表面经低表面能物质处理后接触角明显增大，但在铜片表面不能滚动。而带微结构的铜片经氯化铁刻蚀后，接触角能达到 155°，滚动角也只有 6°。氯化铁溶液在普通铜片上刻蚀出来的纳米结构未能达到超疏水，而在带微结构的铜片表面刻蚀后，形成了微纳复合结构，能达到超疏水，说明具有微纳复合结构的表面比单一的纳米结构表面更容易达到超疏水。

表 1 具有不同表面的铜片表面的接触角  
Tab.1 Contact angle of copper sheet with different surfaces

Surface texture	$\theta/(^{\circ})$	$\alpha/(^{\circ})$
Smooth	120	>180
Micro-structure	125	>180
Micro-nano structure ( 5 min )	151	15
Micro-nano structure ( 10 min )	153	10
Micro-nano structure ( 15 min )	155	6
Micro-nano structure ( 20 min )	146	22
Nano-structure ( 5 min )	140	>180
Nano-structure ( 10 min )	145	>180
Nano-structure ( 15 min )	142	>180
Nano-structure ( 20 min )	140	>180

注： $\theta$  代表静态接触角， $\alpha$  代表滚动角

从图 7a—c 可以看出，氯化铁刻蚀 10 min 时，铜片表面有明显的纳米结构；刻蚀 15 min 时，铜片表面的纳米结构和数量均增加，此时铜片的疏水性能最好。由图 7d—f 看出，刻蚀 15 min 时铜片表面的纳米结构数量多，且形成了较多的孔隙，增大了液体与空气的接触面积，所以此时接触角较大；当时间增加到 20 min 时，铜片表面的纳米结构开始减少，铜片表面开始出现一些凹坑，疏水性下降，原因是氯化铁刻蚀过度。

2.3 抗结霜性能测试

将具有微纳复合结构的四组样品和普通铜片放入一个零下 25  $^{\circ}\text{C}$  的环境中，控制环境的湿度，每隔一小时称一下样品的质量，样品质量变化如图 8。

在低温高湿的环境中放置 1 h 后，5 组样品都出现结霜，具有疏水结构的样品比标准样品的霜覆盖量少，这是因为落在疏水表面的液滴会有一部分从疏水表面滑落，小液滴会附着在标准表面上并结霜结冰。放置 2 h 后，标准样品的结霜明显比疏水样品的结霜量多，这说明疏水表面具有抗结霜能力。放置 3 h 后，刻蚀 20 min 得到的微纳复合表面结霜量会略微大于其他疏水表面。周艳艳等<sup>[32]</sup>分析铝超疏水表面抗结霜性能认为：在疏水表面会形成很多凹坑，小液滴落在疏水表面时会陷入凹坑中，将凹坑中原有的空气挤出，使疏水表面失去疏水效果，出现结霜现象。刻蚀 5 min 和 20 min 得到的微纳复合结构表面形成的凹坑比较大，小液滴容易在表面附着，当经过 2 h 的冷冻后，表面结霜量迅速增加，说明疏水性能被破坏，但相对普通铜片还是具有一定的疏水性。经过 4 h 后，刻蚀 10 min 和 15 min 的样品的表面疏水性遭到破坏，结霜量增加较快。这两个样品表面的微纳结构有效地

图 7 是具有微纳复合结构的铜片表面 SEM 图。



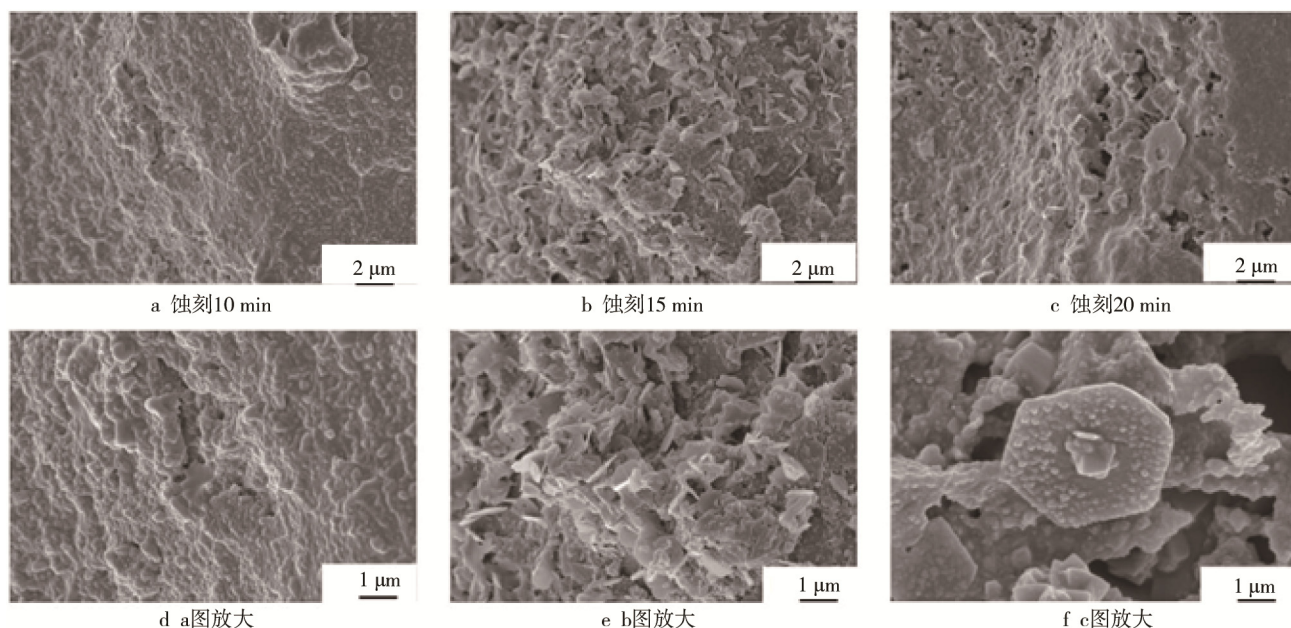


图7 不同铜表面的SEM图像

Fig.7 SEM images of different copper surfaces a) being etched for 10 min, b) 15 min, c) 20 min, d) magnify of a, e) magnify of b, f) magnify of c

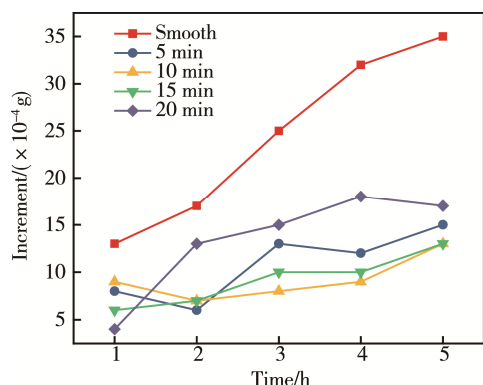


图8 铜表面的结霜情况

Fig.8 Frosting conditions of copper surface

防止了水滴在铜片表面的结霜,在冷冻的前4 h内,有较好的抗结霜能力,随着冷冻时间的增加,疏水表面的破坏加重,疏水效果下降,从第5个小时开始,结霜量增加加快,与其他几组样品相比,在结霜增长速率方面,刻蚀10 min和15 min的表面表现较好。

### 3 结论

利用电解微细加工和化学氧化法,在铜片表面构建了可控阵列微米结构和微纳复合结构,通过化学改性获得了超疏水性。巧妙地利用丝网印刷的方法,可以快速在铜片表面形成电解掩膜,圆形掩膜的直径为140~160 μm,极大地缩短了掩膜制作时间。电解后形成的微圆柱阵列,尺寸可控,形状均匀,圆柱直径为130~140 μm,高度为15 μm左右。对电解后的铜片进

行化学修饰,疏水性能改变不明显,用15% FeCl<sub>3</sub>对微米圆柱阵列铜表面进行蚀刻15 min,然后用氟烷基硅烷乙醇溶液浸泡30 min,制备了接触角为155°的超疏水铜表面,抗结冰性能明显。

### 参考文献:

- [1] 孔令豪,陈新华,张平余.一步法制备磷铜网超疏水表面及其在油水分离中的应用[J].中国表面工程,2016(3): 87-95.  
KONG Ling-hao, CHEN Xin-hua, ZHANG Ping-yu. Fabrication of Superhydrophobic Phosphor-copper Mesh via One-step Method and Application in Oil-water Separation[J]. China Surface Engineering, 2016(3): 87-95.
- [2] 王帅.静电纺丝法制备功能性超疏水材料[D].长春:吉林大学,2013.  
WANG Shuai. Preparation of Functional Superhydrophobic Materials by Electrospinning[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [3] MARMUR A. The lotus effect: Superhydrophobicity and Metastability[J]. Langmuir, 2004, 20(9): 3517-3519.
- [4] ZHANG Y, CHEN Y, SHI L, et al. Recent Progress of Double-structural and Functional Materials with Special Wettability[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(3): 799-815.
- [5] HU D L, CHAN B, BUSH J. The Hydrodynamics of Water Strider Locomotion[J]. Nature, 2003, 424(6949): 663-666.
- [6] FENG L, LI S H, LI Y S, et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [7] BLOSSEY R. Self-cleaning Surfaces-virtual Reality

- ties[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(5): 301-306.
- [8] LIU X, GAO J, XUE Z, et al. Bioinspired Oil Strider Floating at the Oil/Water Interface Supported by Huge Superoleophobic Force[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5614-5620.
  - [9] LI L, BREEDVELD V, HESS D W. Creation of Superhydrophobic Stainless Steel Surfaces by Acid Treatments and Hydrophobic Film Deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4549-4556.
  - [10] DONG Y, LI J, SHI L, et al. Underwater Superoleophobic Graphene Oxide Coated Meshes for the Separation of Oil and Water[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(42): 5586-5589.
  - [11] YANG R, MONI P, GLEASON K K. Ultrathin Zwitterionic Coatings for Roughness-independent Underwater Superoleophobicity and Gravity-driven Oil-Water Separation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2: 14004892.
  - [12] HUANG X, SUN Y, SOH S. Stimuli-responsive Surfaces for Tunable and Reversible Control of Wettability[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(27): 4062-4068.
  - [13] HU H, GAO L, CHEN C, et al. Low-cost, Acid/Alkaline-resistant, and Fluorine-free Superhydrophobic Fabric Coating from Onion-like Carbon Microspheres Converted from Waste Polyethylene Terephthalate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(5): 2928-2933.
  - [14] YAO X, GAO J, JIANG L, et al. Superoleophobic Surfaces with Controllable Oil Adhesion and Their Application in Oil Transportation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(22): 4270-4276.
  - [15] ZHANG Y, YU X, ZHOU Q, et al. Fabrication of Superhydrophobic Copper Surface with Ultra-low Water Roll Angle[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(6): 1883-1887.
  - [16] WANG B, GUO Z. Superhydrophobic Copper Mesh Films with Rapid Oil/Water Separation Properties by Electrochemical Deposition Inspired from Butterfly Wing[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 0637046.
  - [17] LIU W, SUN L, LUO Y, et al. Facile Transition from Hydrophilicity to Superhydrophilicity and Superhydrophobicity on Aluminum Alloy Surface by Simple Acid Etching and Polymer Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 193-200.
  - [18] PENG S, TIAN D, MIAO X, et al. Designing Robust Alumina Nanowires-on-Nanopores Structures: Superhydrophobic Surfaces with Slippery or Sticky Water Adhesion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 409: 18-24.
  - [19] LIANG J, LIU K, WANG D, et al. Facile Fabrication of Superhydrophilic/Superhydrophobic Surface on Titanium Substrate by Single-step Anodization and Fluorination[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 338: 126-136.
  - [20] CHEN X, QU N, LI H, et al. Removal of Islands from Micro-dimple Arrays Prepared by Through-mask Electrochemical Micromachining[J]. *Precision Engineering—Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, 2015, 39: 204-211.
  - [21] MUNDA J, BHATTACHARYA B. Investigation into Electrochemical Micromachining (EMM) through Response Surface Methodology Based Approach[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2008, 35(7-8): 821-832.
  - [22] ZENG Z, WANG Y, WANG Z, et al. A Study of Micro-EDM and Micro-ECM Combined Milling for 3D Metallic Micro-structures[J]. *Precision Engineering—Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, 2012, 36(3): 500-509.
  - [23] CHEN X, QU N, LI H, et al. Removal of Islands from Micro-dimple Arrays Prepared by Through-mask Electrochemical Micromachining[J]. *Precision Engineering—Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, 2015, 39: 204-211.
  - [24] GUO C, QIAN J, REYNAERTS D. Electrochemical Machining with Scanning Micro Electrochemical Flow Cell (SMEFC)[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 247: 171-183.
  - [25] XU B, WU X, LEI J, et al. Micro-ECM of 3D Micro-electrode for Efficiently Processing 3D Micro-structure[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 91(1-4): 709-717.
  - [26] 张友法, 吴洁, 余新泉, 等. 可控阵列微纳结构超疏水铜表面冰霜传质特性[J]. *物理化学学报*, 2014(10): 1970-1978.  
ZHANG You-fa, WU Jie, YU Xin-quan, et al. Frost and Ice Transport on Superhydrophobic Copper Surfaces with Patterned Micro- and Nano-structures[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014(10): 1970-1978.
  - [27] 李俊锋, 朱绪耀, 钱军浩. 网印中图像的扩大变形及补偿[J]. *包装工程*, 2009(2): 99-101.  
LI Jun-feng, ZHU Xu-yao, QIAN Jun-hao. Image Deformation and Compensation in Screen Printing[J]. *Packaging Engineering*, 2009(2): 99-101.
  - [28] 王利婕, 陈耕夫. 丝网版印制装饰画中的几个关键技术[J]. *包装工程*, 2005, 26(3): 48-49.  
WANG Li-jie, CHEN Geng-fu. Several Key Technologies in Printing Decorative Pictures with Silk Screen[J]. *Packaging Engineering*, 2005, 26(3): 48-49.
  - [29] 刘鲁艳. 具有超疏水/水下超疏油不同浸润性金属表面的制备及应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.  
LIU Lu-yan. Preparation and Application of Artificial Bionic Superhydrophobic/Underwater Superoleophobic Metallic Interfaces[J]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
  - [30] YUAN Z, WANG X, BIN J, et al. A Novel Fabrication of a Superhydrophobic Surface with Highly Similar Hierarchical Structure of the Lotus Leaf on a Copper Sheet[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285(B): 205-210.
  - [31] 高帅, 曹磊, 张泉, 等. 金属铝表面超疏水薄膜的构筑及减摩特性[J]. *表面技术*, 2016, 45(1): 75-79.  
GAO Shuai, CAO Lei, ZHANG Quan, et al. Fabrication and Friction-reducing Performance of Superhydrophobic Film on Aluminum[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(1): 75-79.
  - [32] 周艳艳. 铝基超疏水表面抗结霜结冰特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.  
ZHOU Yan-yan. A Study of Defrosting and Anti-icing Behavior on Super-hydrophobic Aluminum Surface[J]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.