

文章编号: 1001-3806(2022)02-0163-06

飞秒激光加工 Ag-TiO₂ 微纳结构及其光催化性能研究

李玥, 王燕*

(长春工业大学 先进结构材料教育部重点实验室, 长春 220103)

摘要: 为了提高 TiO₂ 在太阳光下的催化性能, 采用真空蒸镀法在金属钛表面蒸镀 Ag 膜, 并结合飞秒激光做一步加工, 同步实现了微纳结构 TiO₂ 的生成与 Ag 粒子的复合, 取得了具有良好太阳光催化性能的掺 Ag 的 TiO₂ 表面。结果表明, 经 300min 模拟太阳光辐照, 掺杂 Ag 的 TiO₂ 微纳复合材料对亚甲基蓝的降解率为 70%, 是具有同样结构的 TiO₂ 材料的 1.5 倍; 这种基于体材料直接加工的方法可以提高比表面积, 解决传统 TiO₂ 分散性高、难回收的问题; 利用这种方法制备的结构化掺杂 Ag 的 TiO₂ 材料在模拟太阳光照下光催化性能得到显著提升。这一结果对制备环保高效的 TiO₂ 光催化剂具有重要的潜在应用价值, 并有望应用于工厂大规模快速生产。

关键词: 激光技术; Ag-TiO₂; 激光表面改性; 光催化; 微纳制造

中图分类号: TN249

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2022.02.003

Photocatalytic performance of Ag-TiO₂ micro/nanostructures fabricated by femtosecond laser

LI Yue, WANG Yan

(Key Laboratory of Advanced Structural Materials of Ministry of Education, Changchun University of Technology, Changchun 220103, China)

Abstract: To improve the catalytic effect of titanium dioxide under solar light, a silver film was deposited on the titanium surface by the vacuum evaporation method, and a femtosecond laser was used for the fabrication of the micro/nanostructured titanium dioxide and the incorporation of silver particles simultaneously. The results show that the photocatalytic efficiency of the Ag-TiO₂ for removal of methylene blue is as high as 70% under simulated sunlight for 300min, which is 1.5 times of the photocatalytic efficiency of structured TiO₂. This method based on direct processing of bulk materials can increase the specific surface area and solve the problems of traditional titanium dioxide's recycling. Therefore, this technology shows high potential in the fabrication of environment-friendly titanium dioxide photocatalyst with high efficiency and large-scale and rapid production in factories.

Key words: laser technique; Ag-TiO₂; laser surface modification; photocatalytic; micro/nanofabrication

引言

TiO₂在紫外光下能产生电子和空穴, 与水 and 氧气反应后生成具有强氧化性的自由基, 可以分解绝大多数有机污染物, 在污水处理领域具有重要的应用^[1-2]。直接将 TiO₂ 粉末与有机污染物在液相中共混, 接触面积大、光催化反应效率高, 能高效降解有机污染物^[3-5],

但使用后的 TiO₂ 粉末难以回收且损耗大, 容易在环境和生物体内富集, 造成二次污染^[6-7]。将 TiO₂ 固定可以提高回收率, 常见的方法是将 TiO₂ 涂覆到载体材料上或直接制备自支撑的 TiO₂ 薄膜^[8-9], 但由于 TiO₂ 之间或 TiO₂ 与载体之间作用力不牢固、线膨胀系数不匹配等因素, 多次使用后, TiO₂ 易从基体材料上脱落, 导致催化性能下降^[10]。此外, TiO₂ 禁带宽度为 3.2 eV, 仅能利用紫外区 (小于 387.5 nm) 的光进行光驱动反应, 而该区域的光能仅占太阳能的 4% 左右, 光能利用率较低^[11]。

在金属钛表面直接制备 TiO₂, 能够避免 TiO₂ 与基底之间的结合力差的问题, 提高 TiO₂ 的稳定性^[12]。目前, 人们已经成功地在金属钛基底上制备出具有独

基金项目: 吉林省教育厅科技计划资助项目 (JJKH20200664KJ)

作者简介: 李玥 (1995-), 女, 硕士研究生, 现主要从事面向金属材料的飞秒激光微/纳加工研究。

* 通讯联系人。E-mail: wyan@ccut.edu.cn

收稿日期: 2021-02-10; 收到修改稿日期: 2021-04-25

特结构和特殊功能的 TiO_2 。掺杂金属、非金属和半导体纳米粒子等可使 TiO_2 催化剂的吸收波长红移,提高太阳光利用效率^[13-17]。其中,金属 Ag 价格便宜,导电性好,能在光电反应中富集光生电子,利于降低光生电子和空穴的复合几率,进一步提升材料的催化性能,有望用于实际应用。因此,在金属钛表面制备 TiO_2 纳米材料,再在表面负载 Ag 纳米粒子是制备具有高稳定性和高太阳光利用率的光催化剂的有效手段。但是,此种方法步骤较多,并且同样存在 Ag 纳米粒子与 TiO_2 之间的结合力差的问题,亟需新的思路和技术手段克服此难题。

飞秒激光脉冲短、能量密度高,能在短时间内实现微纳结构的制备和化学改性,近年来得到广泛研究^[18-22]。作者将 Ag 直接沉积在金属钛表面,利用飞秒激光加工技术,在制备 3-D 微纳结构的 TiO_2 的同时,将 Ag 镶嵌到 TiO_2 的表面和内部,得到掺杂 Ag 的 TiO_2 微纳复合材料(Ag-doped titanium dioxide, Ag- TiO_2)。其中,Ag 的含量由蒸镀的 Ag 膜层厚度控制,Ag- TiO_2 的表面形貌则由激光扫描线间距和激光能量密度调节。利用此方法制备的 Ag- TiO_2 在模拟太阳光下具有良好的光催化效率,光照 300min 后,亚甲基蓝的降解率可达 70%。

1 实 验

1.1 材料与飞秒激光加工

将金属钛片剪成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的方形试样,用砂纸打磨,除去表面氧化层。将试样置于实验台上,用镊子按压,使边缘参差的部分趋于平整,再用抛光机进行表面抛光,得到表面光滑平整的钛片。然后将抛光处理后的钛片进行清洁处理,依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声处理 5min,并用洗耳球吹干。将处理好的钛片放在镀膜机中,以钛片作为基材,Ag 作为靶材,进行单质 Ag 的蒸镀,Ag 膜层的厚度可以通过调节蒸镀时间进行控制。利用蓝宝石激光放大器对表面镀 Ag 的钛片进行飞秒激光加工处理。最后,对加工好的样品进行超声处理,除去表面物理吸附的杂质。

1.2 Ag 的腐蚀

为了去除材料表面存在的 Ag,选用质量分数为 0.2 的稀 HNO_3 作为腐蚀液。将 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的样品浸泡在 20mL 的上述稀 HNO_3 中 30min,然后利用去离子水清洗样品,最后用氮气吹干即可。

1.3 测试与表征

用场发射扫描电子显微镜(日本 JEOL JSM-

6700F)对样品形貌进行表征,样品表面的化学组成通过能谱仪(美国 Genesis Apollo XL)进行能谱分析,OCA20 系统(德国 Dataphysics GmbH)用于测量静态水滴接触角(Contact angle, CA),测试用水滴体积为 $40\mu\text{L}$,光催化性能测试使用的亚甲基蓝溶液质量浓度为 5g/L,光源采用模拟太阳光光源系统(PL-XQ500W,北京普林塞斯科技有限公司),光强度为 1 个太阳光照,使用 Shimadzu UV-2550 分光光度计测试亚甲基蓝溶液的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 Ag 的 TiO_2 微纳复合结构的制备

Ag- TiO_2 的制备过程如图 1 所示。主要过程分为两步:首先在处理好的钛片表面蒸镀一定厚度的 Ag 膜,然后利用飞秒激光器对表面镀 Ag 膜的钛片进行加工。为得到具有微纳复合结构的表面,本实验中采用的激光脉冲宽度为 100fs,中心波长为 800nm,重复频率为 1kHz。由于飞秒激光脉冲时间少于热扩散时间,因此激光热影响区小,能够瞬间在镀 Ag 钛表面积累大量的热,使得金属 Ag 和钛熔化,从而在镀 Ag 钛表面制备微纳复合结构。同时,一部分 Ag 在激光作用下会发生气化,进而掺杂到熔化的钛中。因此,激光加工后,在金属钛表面制备周期性微纳条纹结构的同时实现了 Ag 在钛中的掺杂,得到了掺杂 Ag 的 TiO_2 微纳复合结构。

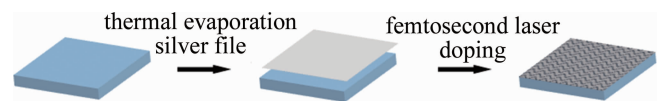


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process for Ag- TiO_2

2.2 飞秒激光加工参数对 Ag- TiO_2 表面形貌的影响

为了优化加工参数,研究了激光加工过程中激光扫描线间距和激光能量密度对镀 Ag 钛表面形貌的影响。固定激光能量密度为 $1.4\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 不变,当激光扫描线间距为 $25\mu\text{m}$ 时,制备的 Ag- TiO_2 表面形貌如图 2a 所示(右上角为扫描电镜放大图)。可以看到,Ag- TiO_2 表面布满了相对均匀的微突起结构,微突起结构的尺寸大约为 $10\mu\text{m}$,微突起之间存在较深的空隙。从对应的放大电镜图还可以发现,微突起表面存在次级结构。当线间距增加到 $50\mu\text{m}$ 时,如图 2b 所示,微突起结构只出现在光斑区域范围内,而光斑区域外镀 Ag 钛表面仍较为平坦。但微突起结构变得不均匀,微突起之间的空隙变大。这可能是由于突起结构变少,降低了微突起之间的横向空间位阻和作用力,导致微

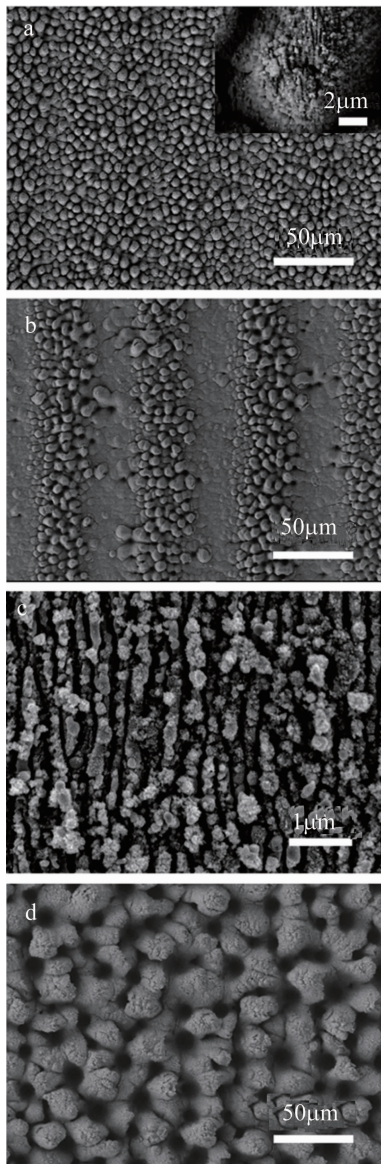


Fig. 2 SEM images of silver-plated titanium surface processed by femtosecond laser under different power density and scan line spacing
 a—power density of $1.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ and line spacing of $25 \mu\text{m}$ b—power density of $1.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ and line spacing of $50 \mu\text{m}$ c—power density of $0.07 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ and line spacing of $25 \mu\text{m}$ d—power density of $2.1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ and line spacing of $25 \mu\text{m}$

突起之间空隙变大。当固定激光扫描线间距为 $25 \mu\text{m}$ 不变,激光能量密度降低到 $0.07 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,由于功率过小,样品表面仅出现亚波长纳米条纹,如图 2c 所示,条纹周期约为 300 nm ,且条纹表面带有散乱分布的纳米级的微突起结构。当激光能量密度提高到 $2.1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,由于功率过大,如图 2d 所示,样品表面的微突起结构增大,尺寸由 $10 \mu\text{m}$ 增大为 $20.5 \mu\text{m}$,且突起结构间空隙深度也增大,降低了比表面积。因此,选择在激光扫描线间距为 $25 \mu\text{m}$ 、激光能量密度为 $1.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下制备 TiO₂ 微纳复合结构。

2.3 Ag-TiO₂ 表面化学成分的表征

为了验证 Ag 能否在飞秒激光加工过程中掺入到 TiO₂ 中,对样品进行了 X 射线能谱分析。如图 3a 所示,飞秒激光加工后的镀 Ag 膜钛表面的能量色散光谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 的能谱相应位置上出现了 Ti, O 和 Ag 3 种元素,说明在飞秒激光加工后,Ag 仍存在于材料中。由于 Ag 在材料中含量较少,并且 Ti 的活泼性远高于 Ag,因此,认为在飞秒激光加工过程中主要是 Ti 被诱导氧化生成 TiO₂,而 Ag 仍主要以单质的状态存在。从 Ag 元素分布图 (见图 3b) 可以看出,Ag 在材料表面分布的非常均匀。这说明飞秒激光加工钛表面形成 TiO₂ 的同时,Ag 也均匀地掺杂到了 TiO₂ 中。

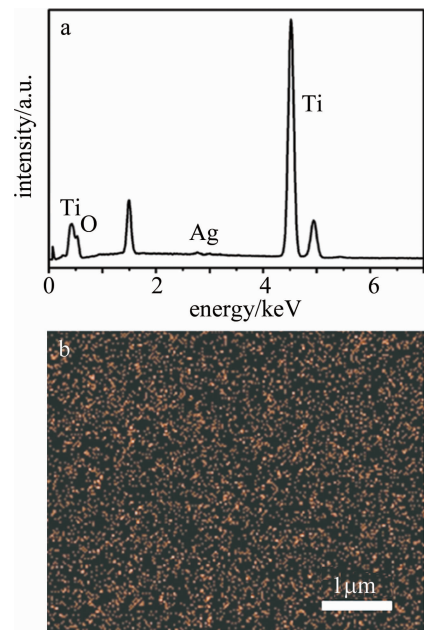


Fig. 3 EDS energy spectrum and Ag element distribution diagram of Ag-TiO₂ surface

2.4 Ag-TiO₂ 中 Ag 的掺杂原子数分数与深度之间的关系

虽然 EDS 能谱测试表明 Ag-TiO₂ 表面有 Ag 的存在,但无法证明材料内部是否也有 Ag 的掺杂,为此做了进一步探究。众所周知,在常温下,TiO₂ 和 Ti 都不能与稀 HNO₃ 发生化学反应,因此可以利用稀 HNO₃ 常温腐蚀去除 Ag-TiO₂ 材料表面的 Ag,再对腐蚀后的结构进行离子束刻蚀,去除掉一定厚度的样品,再利用稀 HNO₃ 溶液对新暴露出来的样品表面进行腐蚀,并检测腐蚀液中 Ag⁺ 的含量,就可以验证 Ag-TiO₂ 材料内部是否存在 Ag 的掺杂。图 4a 是对 Ag-TiO₂ 材料腐蚀后的扫描电镜图。可以发现,在微突起的顶端和周

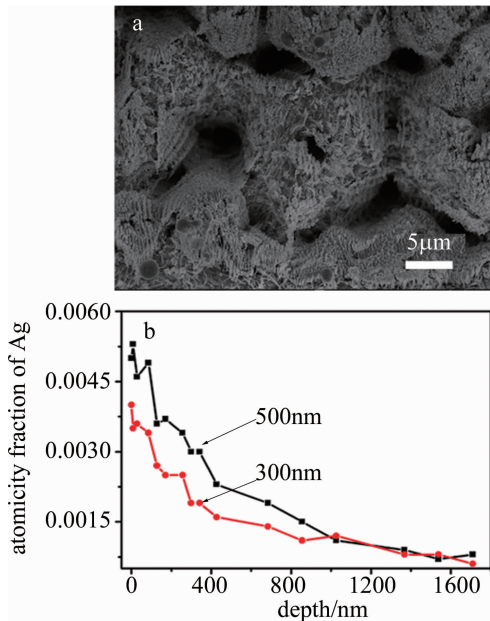


Fig. 4 a—surface morphology of Ag-TiO₂ after being etched in dilute nitric acid b—relationship between Ag-doped atomicity fraction and depth

围存在许多微小孔洞,这是材料表面的 Ag 被稀 HNO₃ 腐蚀后留下的孔洞。多次重复离子束刻蚀和稀硝酸腐蚀的步骤,利用 EDS 测试新暴露的表面上 Ag 含量,就可以测试 Ag 掺杂原子数分数随深度的变化。图 4b 是 Ag 的原子数分数与深度之间的关系图。可以看出,随着深度增加,Ag 的掺杂原子数分数呈现先下降后稳定的趋势。这说明飞秒激光加工过程中,表面蒸镀的 Ag 不仅掺杂在 TiO₂ 表面,在材料内部也有掺杂,并且随着深度增加,Ag 的原子数分数先下降而后趋于稳定。此外,蒸镀 Ag 膜的初始厚度也对 Ag 在材料中的掺杂原子数分数有显著影响。当 Ag 膜厚度为 300nm 时,Ag 在样品表面的初始原子数分数约为 0.0038;而 Ag 膜厚度为 500nm 时,Ag 的初始原子数分数为 0.0052。说明在一定范围内,Ag 在材料中的掺杂原子数分数可由表面蒸镀 Ag 膜的厚度控制,初始原子数分数越高掺杂 Ag 含量越高,因此,选择在钛表面蒸镀厚度为 500nm 的 Ag 膜制备 Ag-TiO₂ 微纳复合结构进行光催化降解性能研究。

2.5 Ag-TiO₂ 的表面润湿性

材料的光催化性能与表面浸润性有着密切关系。一般来说,材料表面的浸润性越好,越有利于污染物的吸附和催化降解。因此,分别对未加工金属钛表面与蒸镀 500nm Ag 膜后激光制备的 Ag-TiO₂ 表面进行了水滴接触角测试。如图 5 所示,未加工钛表面接触角为 75.46°,Ag-TiO₂ 表面接触角仅为 6.91°。这说明金

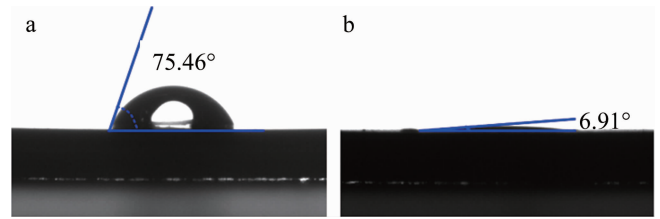


Fig. 5 Contact angles of the unprocessed titanium surface and Ag-TiO₂ surface

属 Ti 表面是亲水表面,在经过飞秒激光加工后,材料表面变得更加亲水,水滴接触材料表面即可迅速铺展。这可能是由于经过激光加工后,材料表面本身仍保持亲水,且表面形成的微突起结构也有利于水滴的铺展和浸润,两种作用结合,使得材料 Ag-TiO₂ 微纳复合表面具有优异的水滴浸润性。

2.6 Ag-TiO₂ 的光催化性能

为了检测样品的光催化性能,实验中选择亚甲基蓝模拟有机污染物进行光催化降解。另外,为了证明 Ag 能够改善 TiO₂ 在太阳光下的光催化性能,选用纯的金属钛片经过完全相同的飞秒激光加工过程,得到与 Ag-TiO₂ 具有相似微纳结构的结构化 TiO₂ (structured titanium dioxide, S-TiO₂)。图 6a 为亚甲基蓝溶液在 S-TiO₂ 作用下光照不同时间的紫外-可见吸收光谱。可以看出,随着光照时间增加,亚甲基蓝的特征吸收峰高度下降,说明 S-TiO₂ 能够在模拟太阳光下催化亚甲基蓝降解。通常情况下,具有平整的表面结构的 TiO₂ 在太阳光下对亚甲基蓝没有明显的催化降解作用,而本文中由于采用了飞秒激光加工技术,在 Ti 表面制备 TiO₂ 的同时形成了微纳表面结构,提高了材料的比表面积,增加了 TiO₂ 与亚甲基蓝的接触面积,提高了材料的光催化降解性能。另外,经过飞秒激光加工后的 TiO₂ 表面为超亲水表面,更有利于亚甲基蓝的吸附,进而促进了 TiO₂ 对亚甲基蓝的光催化降解过程。图 6b 为亚甲基蓝溶液在 Ag-TiO₂ 作用下光照不同时间的紫外-可见吸收光谱。可以看出,随着光照时间增加,亚甲基蓝的特征吸收峰强度显著下降。相比于 S-TiO₂ 表面,同样的光照时间内,与 Ag-TiO₂ 表面作用的亚甲基蓝溶液的特征吸收峰强度下降速度更快,说明 Ag 的掺杂进一步提高了 TiO₂ 的光降解性能。图 7 为 S-TiO₂ 和 Ag-TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝速率图。图中, c 为检测时亚甲基蓝的浓度, c_0 为初始时亚甲基蓝溶液的浓度(亚甲基蓝原液的浓度),则亚甲基蓝的降解率 η 为:

$$\eta = (c_0 - c) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

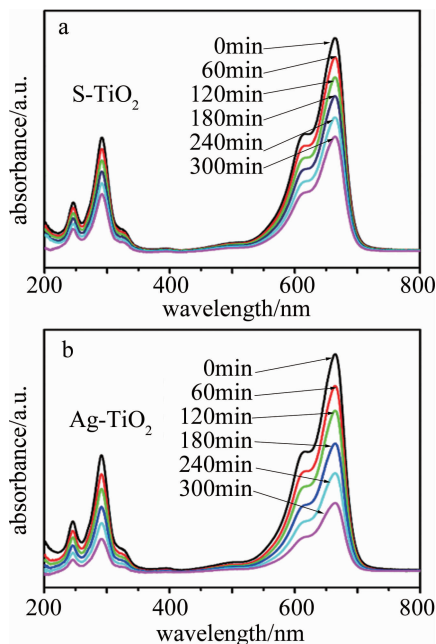


Fig. 6 UV-visible absorption spectra of methylene blue solution in the presence of S-TiO₂ and Ag-TiO₂ after irradiated for different time

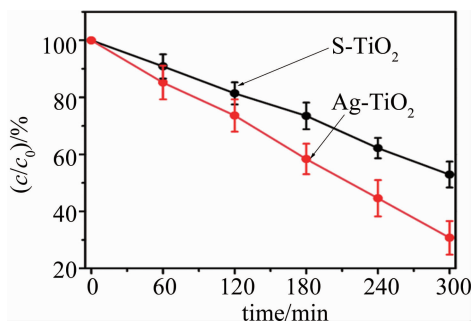


Fig. 7 Degradation efficiency curve of methylene blue solution in the presence of S-TiO₂ or Ag-TiO₂ under the simulated sunlight

辐照 300min 后,与 Ag-TiO₂ 表面作用的亚甲基蓝的降解率为 70%,明显高于与 S-TiO₂ 表面作用的亚甲基蓝的降解率(45%)。显然,Ag 的掺入使得 TiO₂ 的光催化效果更好,这可能是由于 Ag 的存在降低了光生电子的复合几率。TiO₂ 中掺杂 Ag 后,由于 Ag 的原子半径比 Ti 大很多,Ag 和 TiO₂ 在界面处主要以 Ag—O—Ti 的形式存在。Ag 的费米能级低于 TiO₂ 的费米能级,因此,在光催化反应过程中,TiO₂ 中的光生电子会由 TiO₂ 注入到 Ag 中,这种光生电子转移过程降低了 TiO₂ 中电子和空穴的复合几率,提高 TiO₂ 的光催化效果。另外,有大量研究表明,在 TiO₂ 中掺杂 Ag 可以有效提高材料在可见光范围内的光吸收^[23],因此,Ag 的引入一方面增加了材料对光的吸收,另一方面也降低了光生电子和空穴的复合几率。在这两种作用帮助下,TiO₂ 的光催化性能得到显著提高。

3 结 论

利用飞秒激光加工表面蒸镀 Ag 膜的金属钛,制备了结构稳定的、具有良好太阳光催化活性的 Ag-TiO₂ 微纳复合材料。该复合结构表面的水滴浸润性好,能够充分吸附模拟污染物亚甲基蓝。在模拟太阳光下照射 300min,Ag-TiO₂ 微纳复合材料对亚甲基蓝的降解率可达 70%。Ag-TiO₂ 微纳复合材料的表面形貌可由激光加工参数调控,Ag 的含量则可由 Ag 膜厚度控制。由于不需要依赖载体,该方法制备的 TiO₂ 能够稳定依附在 Ti 片表面,Ag 则以镶嵌的形式掺杂在 TiO₂ 的表面和内部,避免了催化剂多次使用后 Ag 和 TiO₂ 从主体材料表面脱落的问题,为提高 TiO₂ 光催化剂的太阳光利用率、降低使用过程中造成的环境污染提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications[J]. *Photochem Photobiol*, 2012, 13(3): 169-189.
- [2] OHTANI B. Photocatalysis A to Z: What we know and what we do not know in a scientific sense[J]. *Photochem Photobiol*, 2010, 11(4): 157-178.
- [3] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. *Applied Catalysis*, 2012, B125(21): 331-349.
- [4] TONG A Y C, BRAUND R, WARREN D S, *et al.* TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals—a review[J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2012, 10(4): 989-1027.
- [5] NADEEM R, WASEEM R, HAJERA G, *et al.* Solar-light-active silver phosphate/titanium dioxide/silica heterostructures for photocatalytic removal of organic dye [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254(1): 120031.
- [6] VO D Q, KIM E J, KIM S W. Surface modification of hydrophobic nanocrystals using short-chain carboxylic acids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 337(1): 75-80.
- [7] MALLAKPOUR S, NIKKHOO E. Surface modification of nano-TiO₂ with trimellitylimido-amino acid-based diacids for preventing aggregation of nanoparticles [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(1): 348-353.
- [8] TORRES D G, ZÚÑIGA R C I, MAYÉN H S A, *et al.* Optical and structural properties of the sol-gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93(1): 55-59.
- [9] XU Y Y, ZHANG M C, ZHANG M, *et al.* Controllable hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 315(1): 299-306.
- [10] LIU W W, LU H, ZHANG M, *et al.* Controllable preparation of TiO₂ nanowire arrays on titanium mesh for flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347(30): 214-223.
- [11] CHEN X B, BURDA C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(15): 5018-

- 5019.
- [12] HUANG T, LU J L, XIAO R Sh, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of hierarchical three-dimensional TiO₂ grown on femtosecond laser structured titanium substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403(1): 584-589.
- [13] GE M Zh, CAO Ch Y, LI Sh H, *et al.* In situ plasmonic Ag nanoparticles anchored TiO₂ nanotube arrays as visible-light-driven photocatalysts for enhanced water splitting[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 5226-5234.
- [14] WU L, LI F, XU Y Y, *et al.* Plasmon-induced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO₂ nanotube arrays electrodes for environmental remediation[J]. *Applied Catalysis*, 2015, B164: 217-224.
- [15] JANG M H, AGAREAL R, NUKALA P, *et al.* Observing oxygen vacancy driven electroforming in Pt-TiO₂-Pt device via strong metal support interaction[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(4): 2139-2144.
- [16] LIU Y, WANG W, XU X M, *et al.* Recent advances in anion-doped metal oxides for catalytic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, A7(13): 7280-7300.
- [17] SHEN J, LI Q M, WANG B Ch, *et al.* Comparison of surface-enhanced Raman spectroscopy of traditional Chinese medicine solution induced by two substrates[J]. *Laser Technology*, 2019, 43(3): 427-431 (in Chinese).
- [18] SALTER P S, BOOTH M J. Adaptive optics in laser processing[J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8: 110.
- [19] WEI D Zh, WANG Ch W, XU X Y, *et al.* Efficient nonlinear beam shaping in three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystals[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4193-4200.
- [20] YIN D, FENG J, MA R, *et al.* Efficient and mechanically robust stretchable organic light-emitting devices by a laser-programmable buckling process[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11573.
- [21] WU D, CHEN Q D, NIU L G, *et al.* Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices[J]. *Lab on a Chip*, 2009, 9(16): 2391-2394.
- [22] ZHANG Ch, WANG G, LIU Z F, *et al.* The effects of laser micromachining on surface morphology and wettability of Ti₆Al₄V[J]. *Laser Technology*, 2021, 45(1): 31-36(in Chinese).
- [23] HOU J G, JIAO Sh Q, ZHU H M, *et al.* Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(1): 154-158.