

# 2019年液滴行为控制研究热点回眸

李会增<sup>1</sup>, 宋延林<sup>1,2\*</sup>

1. 中国科学院化学研究所绿色印刷重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100149

**摘要** 液滴行为控制是多学科融合的研究领域,对生命科学、材料科学、分析化学和工程热管理等学科的发展都具有重要意义。2019年,液滴行为控制研究在固液碰撞、精准操纵等方面取得了重要进展。回顾了2019年液滴行为控制领域的研究热点和代表性成果,包括固液碰撞行为精准调控、液滴可编程化输运和新型数字微流控技术的发展等。

**关键词** 液滴行为;固液碰撞;定向运动;数字微流控

液滴是自然界和生产生活中常见的物质形态,对液滴的操控一直是多学科研究热点。与固体材料相比,液滴的可变形性及流动性赋予了其独特的性质与功能,使其与固体形态有着极大区别。对液滴行为的控制既存在着巨大的挑战,也有广泛的应用前景。从液滴碰撞固体表面行为精准控制,到液滴的可编程化输运,再到新型数字微流控技术的发展,2019年各国科学家在液滴行为控制研究方面取得了重要进展。

## 1 固液碰撞过程精确控制

液滴与固体表面的碰撞过程对于喷墨打印、防结冰、喷淋降温等领域的发展非常重要。下落液滴碰撞到疏水固体表面后,一般是在ms的时间尺度

内从表面脱离回弹。此外,固体表面与碰撞液滴之间存在复杂相互作用,使液滴碰撞后的铺展及回弹行为控制面临极大挑战。

中国科学院化学研究所宋延林团队<sup>[1]</sup>对固体材料的表面能进行了设计,实现了液滴碰撞后的转动回弹。他们在疏水低黏附的基底表面构筑了高黏附的螺旋线图案,当液滴碰撞到该表面后,首先铺展成圆形的液膜,随后液膜在表面张力的作用下开始回缩。在基底表面图案化黏附力的诱导下,液膜回缩过程不再对称,而是呈现风扇状,并最终以旋转回弹的方式从基底表面脱离,如图1(a)所示。分析发现,基底不同区域对液膜形成差异化的黏附力,随着液膜的回缩在液体内部产生角动量,使液滴发生转动。在优化条件下,液滴旋转速度最高可达7300 r/min。此过程中,水滴的重力势能首先转

收稿日期:2020-01-02;修回日期:2020-01-10

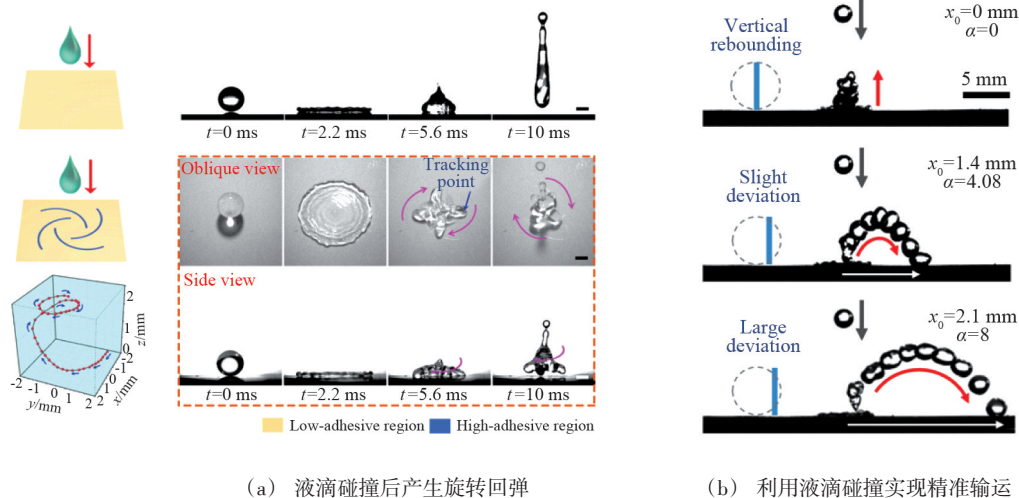
基金项目:国家自然科学基金项目(51903240,51473173);国家重点研发计划项目(2018YFA0208501)

作者简介:李会增,博士后,研究方向为功能界面及液滴行为控制,电子信箱:lhz1990@iccas.ac.cn;宋延林(通信作者),研究员,研究方向为绿色印刷及功能器件,电子信箱:ylsong@iccas.ac.cn

引用格式:李会增,宋延林. 2019年液滴行为控制研究热点回眸[J]. 科技导报, 2020, 38(3): 184-191; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.03.

化为液滴下落的平动动能,然后转化为固体的转动动能,实现了液滴能量的转化,为液体表面能的利用与水滴能量的收集与转化提供了新思路。此外,还提出了固体表面黏附力图案诱导液滴碰撞过程的规律,在此基础上实现了回弹液滴旋转、侧向偏移、竖直向上回弹及复合运动等不同类型的液滴回弹行为。进一步,通过调节固体表面黏附力图案与

液滴碰撞间的位置匹配关系,实现了液滴碰撞后定向回弹方向及落点的精确控制,如图1(b)所示<sup>[2]</sup>。理论分析发现,液滴定向回弹运动的动量与液滴所覆盖的不对称面积呈正相关的线性关系。该量化规律对于不同液滴碰撞速度及表面能图案均可适用,具有普适性。



(a) 液滴碰撞后产生旋转回弹

(b) 利用液滴碰撞实现精准运输

图1 液滴碰撞回弹精准控制

液滴碰撞固体表面的过程中一般会发生能量及物质的传递。例如,当固体表面温度较低时,碰撞到固体表面的液滴会释放热量,并可能引起液滴在表面的黏附与凝结。为了减少固液碰撞过程中的传热及传质,近些年有很多研究工作提出了缩短液滴与固体表面碰撞接触时间的解决方案,包括设计宏观物理结构使液滴发生不对称铺展及回缩<sup>[3]</sup>、使液滴发生 pancake 状回弹<sup>[4]</sup>等。同时,碰撞液滴与固体表面之间的接触面积对于液固之间的传热及传质过程也极为重要。麻省理工学院 Varanasi 研究组<sup>[5]</sup>在超疏水表面制备圆环状突起结构,当液滴碰撞到结构中心时,能够发生碗状铺展,大幅度缩短了固液之间的接触面积。同时,由于结构的引入,液滴能够更快地从固体表面回弹,缩短了固液之间的接触时间(图2)。该研究对于防结冰材料制备以及三维材料制造开辟了新途径。

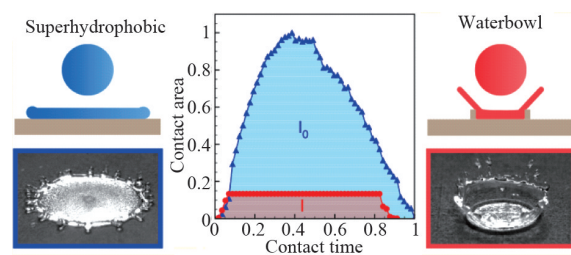


图2 液滴碰撞后接触面积缩小

## 2 液滴运输的多样性

液滴在固体表面的运输对于高温表面散热、局部化学反应、临床诊断等领域具有重要应用前景。目前采用的液滴运输方法,包括利用基底不对称浸润性、高温下的 Leidenfrost 效应等,存在液滴传输速度慢、传输距离短以及额外消耗能量等诸多局限性。电子科技大学邓旭团队和香港城市大学王钻

开教授等<sup>[6]</sup>合作,利用打印电荷诱导液滴定向运动的方法,实现了长距离、高速度的液滴输运(图3)。该工作首次引入电荷梯度的概念,利用液滴碰撞的方法在超疏水的二氧化硅纳米涂层表面制备具有密度梯度变化的电荷。通过控制碰撞高度及位置,可以对表面电荷的大小及分布路径进行设计。当液滴接触到具有梯度电荷的表面时,能够在

电荷的诱导下运动,最大运动速度可达 1.1 m/s。理论上,该液滴输运过程不存在传输距离上的限制。在表面电荷的诱导下,液滴可以反重力向上运动以及在曲面运动,极大拓展了该行为的应用领域。表面电荷控制液滴行为的新机制在物体输运及液滴的可控抓取及释放等方面显示出了重要的应用前景。

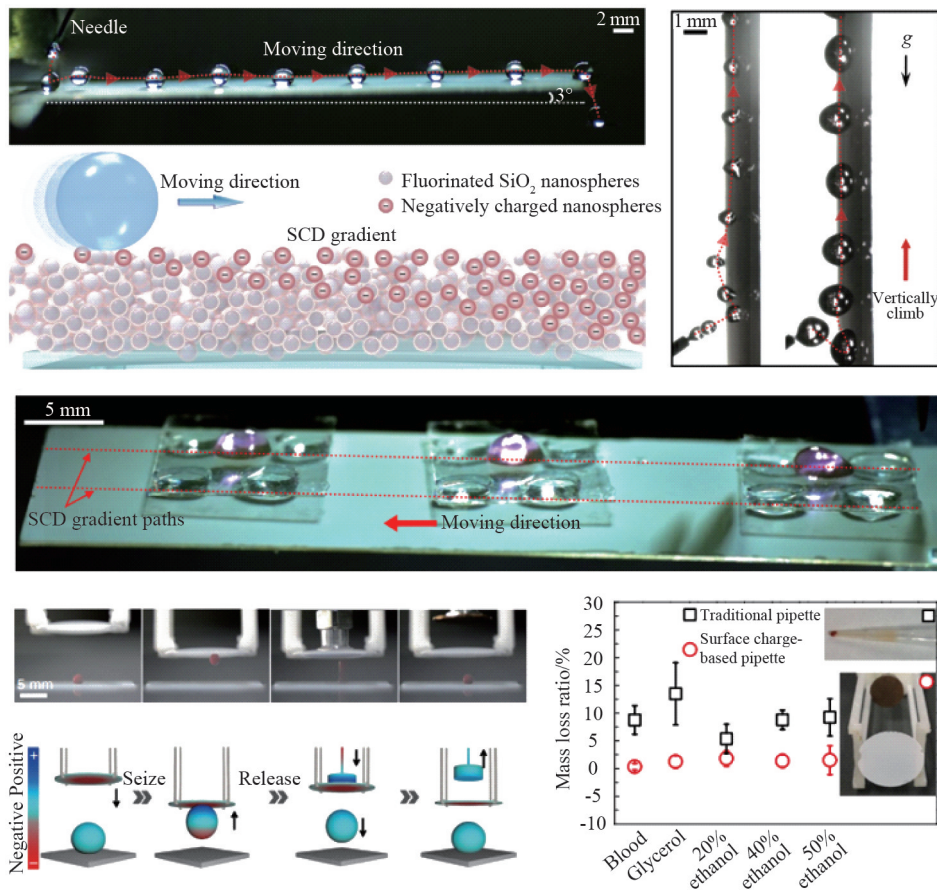


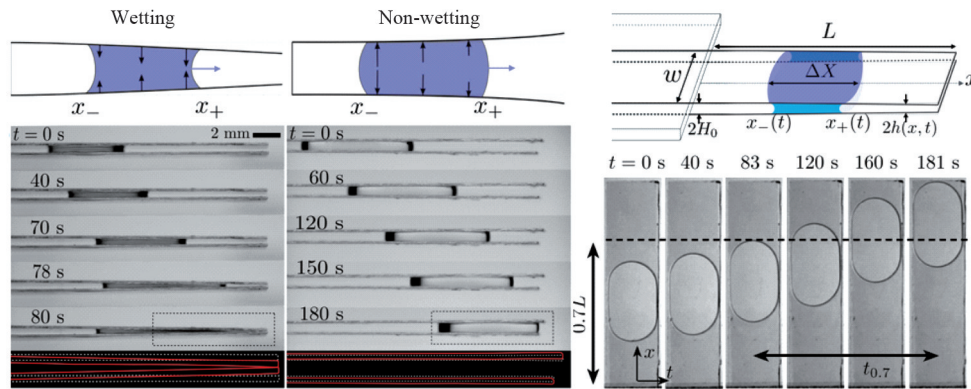
图3 梯度电荷密度实现液滴快速输运

受限空间内液滴的输运在生物医学、药物释放、微流控等领域具有广泛应用。牛津大学 Vella 团队<sup>[7]</sup>提出了在小尺度内利用结构的可控弯曲实现液滴自驱动的新方法(图4)。置于毛细管中的液滴两侧会受到附加 Laplace 压力,且 Laplace 压力的大小与液滴两侧曲率大小呈负相关的关系。对于亲液的毛细管来说,液滴在管内呈现凹液面,所受 Laplace 压力

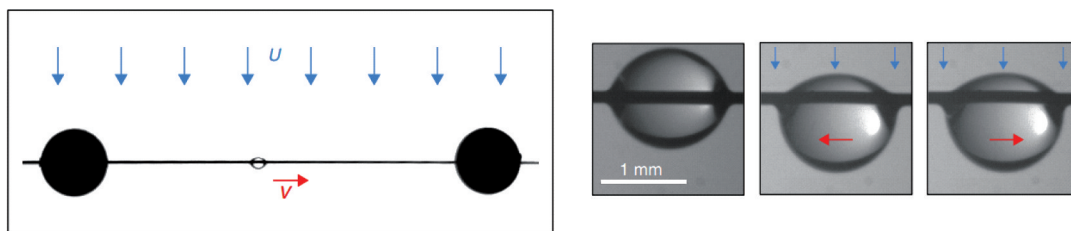
的方向朝向液滴外侧,且管径越小弯液面曲率越大, Laplace 压力也越大。置于锥型毛细管中的液滴会在不对称压力的作用下朝着管径小的方向运动。对于疏液的毛细管,液滴置于内部时会形成方向相反的运动。因此,根据液体的性质相应设计不同浸润性与管径梯度变化的毛细管,可实现液滴的自发运动,且运动速度可通过浸润性及管径变化率进行控

制。纤维表面悬挂水滴是一种特别常见的现象,例如雨天蜘蛛丝表面会悬挂很多小液滴。巴黎高等物理化工学院(ESPCI)的Quere团队<sup>[8]</sup>研究发现,当

气流垂直吹向纤维表面的微液滴时,会在微液滴之间形成很强的排斥相互作用力,而微液滴能够在作用力的影响下实现定向运动。



(a) 不对称结构内的液滴定向运输



(b) 垂直气流驱动液滴定向运动

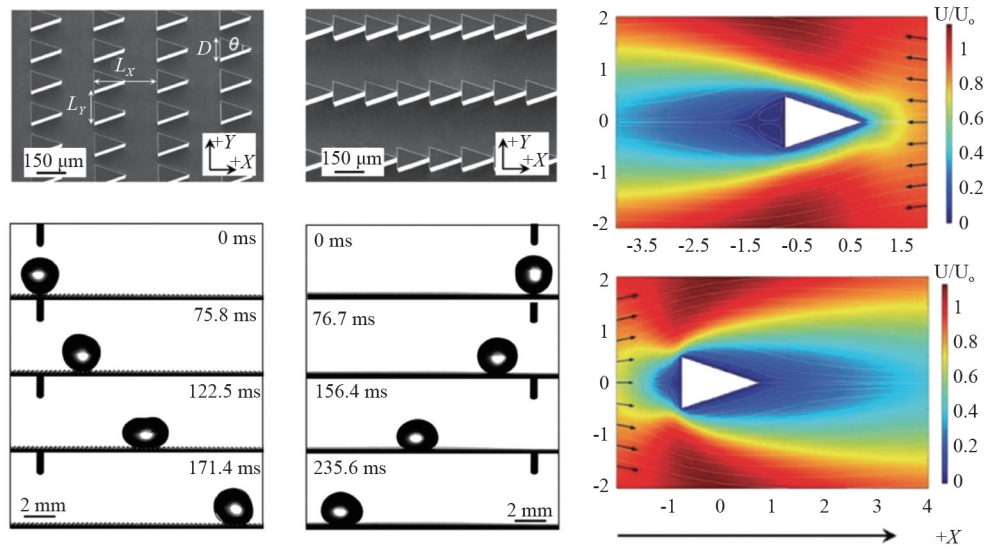
图4 限域空间内的液滴运输

置于高温固体表面的液滴会发生快速气化,产生的水蒸气能够在固体与液滴之间形成稳定气膜,使液滴以近似“漂浮”的状态在固体表面产生滚动。液滴的这种状态称为Leidenfrost态,能够使液滴在高温下快速运动,且具有明显的减阻效应<sup>[9]</sup>。由于液滴产生的气体逸出速度快且难以控制,使Leidenfrost态液滴的运动变得不可控。香港城市大学王钻开团队<sup>[10]</sup>利用不对称微结构对高温下Leidenfrost态的液滴运动进行了调节,实现了方向及速度均可控制的液滴运输,如图5(a)所示。液滴在高温固体表面快速气化,产生的气体能够在硅柱的调节下进行取向运动,进而对液滴产生可控的反作用力,使其能够定向、定速运动。一般地,液滴Leidenfrost运动的驱动力来源于液滴表面的快速蒸发。但是荷兰屯特大学的Gauthier团队<sup>[11]</sup>发现,

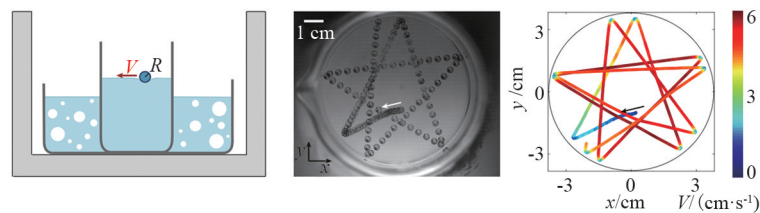
当乙醇或是硅油液滴置于液氮表面时,能够在液氮表面漂浮并形成无摩擦的运动,即反Leidenfrost现象,如图5(b)所示。这是由于温度极低的液氮能够在室温下快速挥发,在液氮表面形成氮气层。氮气层阻隔了液滴与液氮的接触,能够对液滴形成足够大的支撑力。这些新型液滴驱动方式的提出与发展,为实现功能材料的低能耗、复杂路径与限域空间内的可控运输增加了新的可能性。

### 3 高效微液滴收集

微液滴的收集与运输对于集水、检测及微流控等领域具有重要作用。但是,液滴在固体表面存在黏附力,表现为液滴在固体表面运动时的接触角滞后。当液滴尺寸减小到 $\mu\text{m}$ 尺度时,毛细作用更加



(a) 高温表面液滴可控运输



(b) 乙醇液滴在液氮表面的反Leidenfrost运动

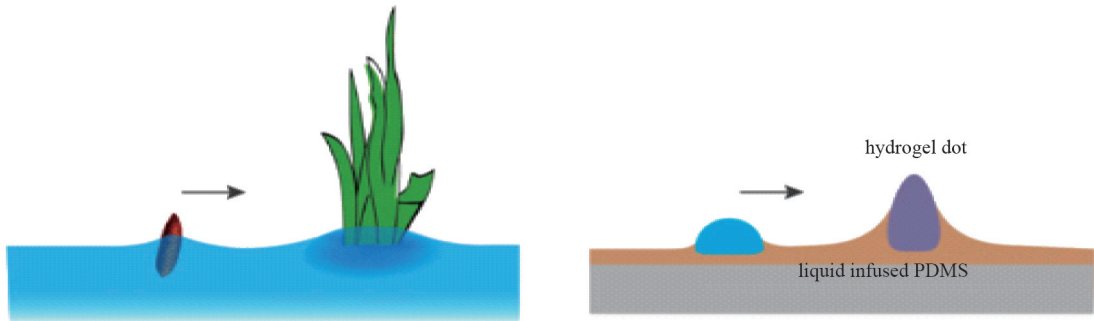
图5 Leidenfrost液滴的行为控制研究

显著,黏附力引起的接触角滞后会严重阻碍微液滴的运动。香港城市大学姚晰团队<sup>[12]</sup>发现,某些植物能够利用毛细力收集水面漂浮的水生植物种子。受此启发,他们利用硅油溶胀聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底,形成表面具有油膜的超滑移表面,并在表面打印水凝胶凸起结构,实现了微液滴的定向收集。置于超滑移表面的水凝胶结构能够在表面包覆一层油膜,且油膜两侧能够形成弯液面。一方面,微液滴在超滑移表面具有超低黏附力,从而能够在该表面自由移动;另一方面,当液滴处于弯液面影响范围时,能够在液滴的两侧形成不对称的毛细力,且合力的方向指向水凝胶凸起。因此,微液滴能够自发向凸起位置运动,从而实现微液滴的收集(图6)。对于含有检测物的微液滴来说,通过微液滴的收集能够使检测物分子在凸起位置富集,从而提高检测能力。东南大学赵远锦团队<sup>[13]</sup>结合沙

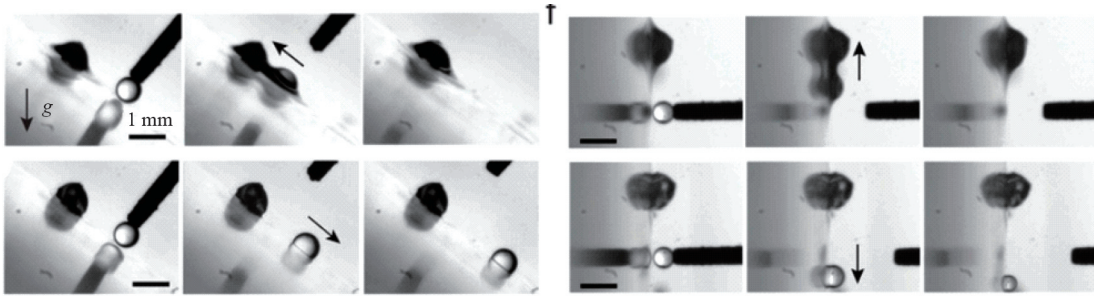
漠甲虫背部的亲疏水性质,在超滑移表面制备了具有通孔结构的微凸起阵列,且凸起底部为亲水。当凸起周围的超滑移表面上有微液滴时,油膜的弯液面对液滴两侧形成不对称的毛细力,使微液滴向凸起运动。微液滴到达凸起并形成水膜后,能够在毛细力的作用下浸润通孔,并依靠底部亲水层进行水滴的收集和利用。这些研究对于微量样品的高灵敏检测、高效水收集等应用提供了新思路。

#### 4 数字微流控技术实现低压控制

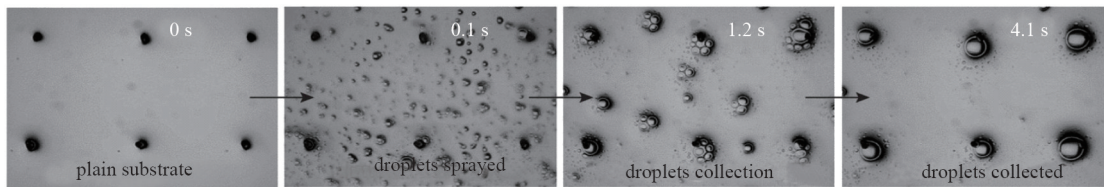
数字微流控技术是一种利用电信号在基底表面操控液滴的新兴技术,在光学、化学、电学及生物医药等领域具有广泛应用前景。目前,数字微流控技术主要基于电浸润方法实现对液滴的操控,即通过在固体与液体之间施加电压,改变固液之间的界



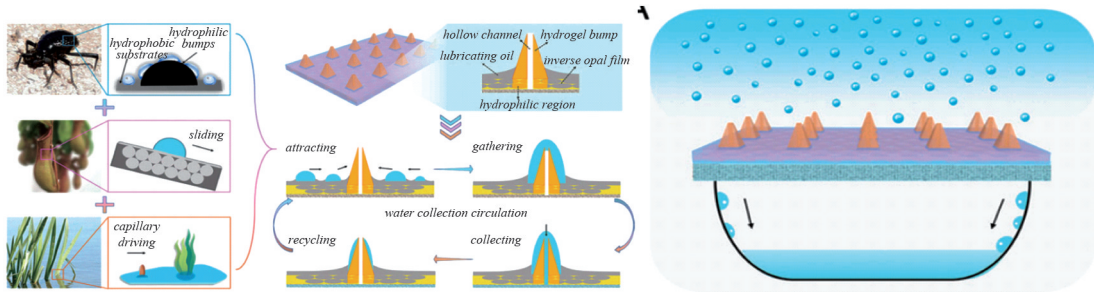
(a) 仿生制备液滴自发移动示意



(b) 弯液面诱导液滴反重力输运



(c) 利用液滴自发移动实现液滴的富集



(d) 多功能基底实现液滴自发输运及收集

图6 高效微液滴收集

面张力,从而改变液体在固体表面的铺展状态。本质上,传统电浸润技术是一种利用电压控制表面张力从而实现液滴驱动的方式。为了在电压作用下改变固液界面张力从而产生足够大的驱动力,实现高精度及快速的液滴操控,往往需要施加超过 100 V 的电压。这对操作的安全性、样品的适用性等产

生了局限。加州大学洛杉矶分校的 Kim 团队<sup>[14]</sup>提出了一种全新的数字微流控方法进行液滴操控(图 7)。与传统的电浸润原理不同,新型的液滴操控方法基于电控去浸润方式。在液滴中加入 0.015 倍临界胶束浓度的表面活性剂,并置于亲水的导电基底表面,当基底与液滴之间施加电压时,液滴表面的

离子型表面活性剂能够在电场的诱导下发生可逆的吸附与脱附。当表面活性剂在电场驱动下从液滴表面转移至亲水的基底表面时,能够使表面变为疏水性,从而使液滴发生去浸润(回缩)。施加反向

电压能够去除基底表面的活性剂分子,使表面变为亲水性,从而使液滴发生铺展。与传统电浸润方法相比,基于电去浸润的方法可以使驱动电压降低至 2.5 V 左右,大大扩展了该方法的应用领域。

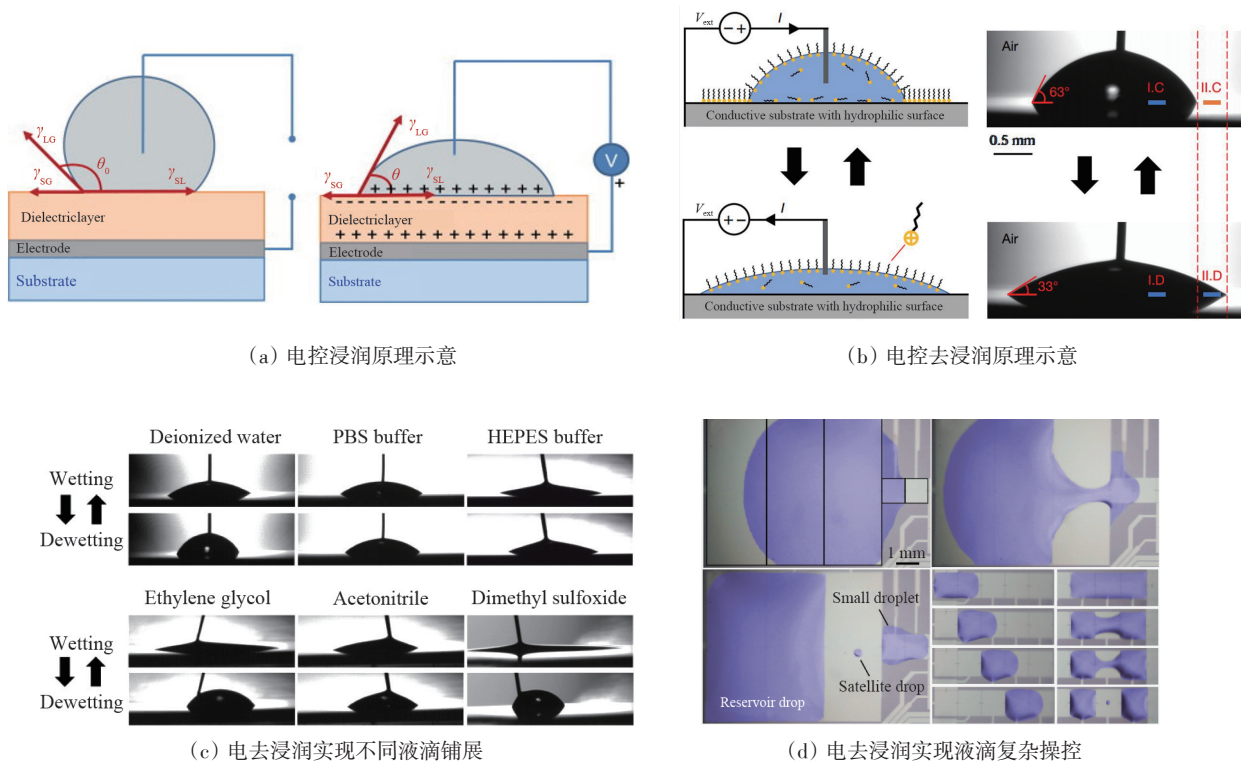


图7 基于电控去浸润的数字微流控技术

## 5 结论

2019年,液滴行为控制研究领域取得了重要进展,科研工作者在液滴碰撞行为控制、液滴运输、微液滴收集和数字微流控等方面取得了一系列突出成果。然而,如何更加深入地理解液滴行为,探究液滴行为与固体表面能之间的关系,利用表面能控制液滴行为的普适性规律仍需更系统的研究。相信通过科研工作者的不断努力,液滴行为控制和应用研究将会取得更大进展。

### 参考文献 (References)

[1] Li H Z, Fang W, Li Y N, et al. Spontaneous droplets gyrating via asymmetric self-splitting on heterogeneous sur-

- faces[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 950.
- [2] Zhao Z P, Li H Z, Hu X T, et al. Steerable droplet bouncing for precise materials transportation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(21): 1901033.
- [3] Bird J C, Dhiman R, Kwon H M, et al. Reducing the contact time of a bouncing drop[J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 385-388.
- [4] Liu Y H, Moevius L, Xu X P, et al. Pancake bouncing on superhydrophobic surfaces[J]. *Nature Physics*, 2014, 10(7): 515-519.
- [5] Girard H L, Soto D, Varanasi K K. Waterbowls: Reducing impacting droplet interactions by momentum redirection [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7729-7735.
- [6] Sun Q Q, Wang D H, Li Y N, et al. Surface charge printing for programmed droplet transport[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(9): 936-941.
- [7] Bradley A, Box F, Hewitt I, et al. Wettability-indepen-

- dent droplet transport by Bendotaxis[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(7): 074503.
- [8] Bintein P B, Bense H, Clanet C, et al. Self-propelling droplets on fibres subject to a crosswind[J]. *Nature Physics*, 2019, 15(10): 1027–1032.
- [9] Linke H, Alemán B J, Melling L D, et al. Self-propelled Leidenfrost droplets[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(15): 154502.
- [10] Li J, Zhou X F, Zhang Y J, et al. Rectification of mobile Leidenfrost droplets by planar ratchets[J]. *Small*, 2019. doi: 10.1002/sml.201901751.
- [11] Gauthier A, Diddens C, Proville R, et al. Self-propulsion of inverse Leidenfrost drops on a cryogenic bath[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(4): 1174–1179.
- [12] Jiang J K, Gao J, Zhang H D, et al. Directional pumping of water and oil microdroplets on slippery surface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(7): 2482–2487.
- [13] Zhang X X, Sun L Y, Wang Y, et al. Multibioinspired slippery surfaces with wettable bump arrays for droplets pumping[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(42): 20863–20868.
- [14] Li J, Ha N S, Liu T Y, et al. Ionic-surfactant-mediated electro-dewetting for digital microfluidics[J]. *Nature*, 2019, 572(7770): 507–510.

## Achievements of droplet manipulation in 2019: A review

LI Huizeng<sup>1</sup>, SONG Yanlin<sup>1,2\*</sup>

1. Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100149, China

**Abstract** Droplet manipulation is of great significance for multidisciplinary researches including life science, materials science, analytical chemistry and engineering thermal management. In 2019, the research on droplet manipulation achieved significant progress in solid-liquid collision, precise manipulation, etc. This paper reviews the research hotspots and representative achievements in the field of droplet behavior control in 2019, including precise regulation of solid-liquid collision, programmable droplet transport and development of a new digital micro-flow control technology.

**Keywords** droplet manipulation; solid-liquid collision; directional movement; digital microfluidics ●



(责任编辑 王丽娜)