

# 梯度润湿性图案化表面的制备 及其输运性能研究

刘前凯<sup>1</sup>, 张杰<sup>1</sup>, 孙鹏程<sup>1,2</sup>, 王建平<sup>1</sup>, 赵威<sup>1</sup>, 杨吟飞<sup>1</sup>,  
赵国龙<sup>1</sup>, 陈妮<sup>1</sup>, 李亮<sup>1</sup>, 何宁<sup>1</sup>, 郝秀清<sup>1\*</sup>

(1.南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016; 2.香港城市大学 机械工程系, 香港 999077)

**摘要:** **目的** 针对液体输运距离短、速度慢等问题, 提出一种基于梯度疏水基底的箭形图案化表面, 该表面能有效改善液滴的输运性能。**方法** 对铝合金表面依次进行预处理、激光加工基底、低表面能改性处理和激光加工箭形亲水图案, 得到具有良好输运性能的图案化表面。深入研究激光扫描速度对铝合金表面形貌和润湿性的影响。**结果** 随着激光扫描速度的提高, 表面微结构由“微纳分层结构”逐渐变为“亚微米结构”, 铝合金表面的粗糙度逐渐变小, 导致表面静态接触角由 150°左右降至 107°左右, 动态接触状态由滚动状态变为钉扎状态。另外, 随着扫描速度的增加, 基底表面 O 的质量分数从 11.2%降至 7.7%, F 的质量分数从 17.6%降至 10.6%, 表明表面氧化物减少, 导致表面对含 F 有机物的吸附能力减弱, 进而导致表面疏水性降低。液滴在基于梯度疏水基底的箭形图案化表面上的输运距离可达到 61 mm, 相较于均匀疏水基底, 提高了 34%。**结论** 采用梯度激光扫描速度和低表面能处理可简单、快速地获得梯度疏水基底, 相较于基于均匀疏水基底的图案化表面, 液滴在基于梯度疏水基底的图案化表面上的输运性能得到显著提高, 液滴自发、定向和高性能的输运在水收集装置、传热设备等方面具有广阔的应用前景。

**关键词:** 纳秒激光; 梯度疏水基底; 箭形亲水图案; 输运距离; 润湿性; 定向输运

**中图分类号:** TQ022.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)10-0295-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.10.025

## Fabrication of Gradient Wetting Patterned Surface and Its Performance in Transportation

LIU Qian-kai<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>, SUN Peng-cheng<sup>1,2</sup>, WANG Jian-ping<sup>1</sup>, ZHAO Wei<sup>1</sup>, YANG Yin-fei<sup>1</sup>,  
ZHAO Guo-long<sup>1</sup>, CHEN Ni<sup>1</sup>, LI Liang<sup>1</sup>, HE Ning<sup>1</sup>, HAO Xiu-qing<sup>1\*</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Department of Mechanical Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

**ABSTRACT:** Spontaneous transportation of liquid on wetting pattern has promising applications in water-harvesting

收稿日期: 2022-10-23; 修订日期: 2022-12-27

Received: 2022-10-23; Revised: 2022-12-27

**基金项目:** 江苏省自然科学基金优秀青年基金 (BK20190066); 国家自然科学基金 (51875285); 中央高校基本科研业务费 (NE2020005); 霍英东教育基金会高校青年教师基金 (20193218210002, 171045)

**Fund:** The Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (BK20190066); The National Natural Science Foundation of China (51875285); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (NE2020005); College Young Teachers Fund of the Fok Ying Tung Education Foundation (20193218210002, 171045)

**引文格式:** 刘前凯, 张杰, 孙鹏程, 等. 梯度润湿性图案化表面的制备及其输运性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(10): 295-303.

LIU Qian-kai, ZHANG Jie, SUN Peng-cheng, et al. Fabrication of Gradient Wetting Patterned Surface and Its Performance in Transportation[J]. Surface Technology, 2023, 52(10): 295-303.

\*通信作者 (Corresponding author)

devices, heat transfer equipment, etc. However, the technology is limited due to the expensive and complex processing techniques, and weak transportation capacities. An arrow-shaped patterned surface based on a gradient hydrophobic substrate is proposed to address the problems of short transportation distance and slow speed, which can effectively improve liquid transportation performance.

Pre-treatment, laser processing substrate, low surface energy modification treatment, and laser processing wetting pattern were sequentially performed on the aluminum alloy surface to obtain a patterned surface with good transportation performance. Firstly, the pretreated aluminum alloy plate was placed on a processed platform, and the gradient hydrophilic substrate was formed by processing the substrate with a grid-like structure and applying laser directly on aluminum alloy surfaces at a gradient scanning speed. Then, the dried processed surface was soaked in fluorinated liquid (FAS-17) for one hour to get low surface energy surfaces. Finally, an arrow-shaped hydrophilic patterned surface was processed on the gradient hydrophobic substrate by laser at a uniform scanning speed for droplet transportation. The processing equipment used in the process was a nanosecond laser with a wavelength of 1 064 nm, a pulse width of 200 ns, a maximum power of 20 W and a frequency from 20 kHz to 100 kHz. The effects of laser scanning speed on the microstructures and wettability of the aluminum alloy surface were investigated. The wettability, microstructures, chemical compositions, and droplet transportation performance of patterned surfaces were tested and analyzed with the help of analytical and testing equipment such as a contact angle meter, scanning electron microscope, 3D optical profiler, and industrial camera.

With the increase of laser scanning speed, the surface microstructure gradually shifted from "micro- and nano-layered structure" to "sub-micron structure", and the roughness of aluminum alloy surfaces gradually became smaller, which led to the decrease of static contact angle from  $150^\circ$  to  $107^\circ$ , and the dynamic contact state of shifting from rolling state to pinned state. In addition, with the increase of scanning speed, the mass fraction of O of surfaces decreased from 11.2% to 7.7%, and the mass fraction of F of surfaces decreased from 17.6% to 10.6%, which indicated the gradual decrease of surface oxide, resulting in the weakening of the adsorption capacity of F-containing organics, and thus the decrease of the hydrophobicity of surfaces. Further, the transportation performance of droplets on gradient wetting arrow-shaped patterned surfaces with different average wetting gradients was investigated, and the result showed that the droplet transportation distance on the arrow-shaped patterned surface based on gradient hydrophobic substrates could reach 61 mm, which was 34% higher than that of the uniform hydrophobic substrate.

The gradient scanning speed and low surface energy modification treatment can be used to fabricate gradient hydrophobic substrates easily and quickly. Compared with the arrow-shaped patterned surface based on a uniform hydrophobic substrate, the droplet transportation performance of the arrow-shaped patterned surface based on a gradient hydrophobic substrate is significantly improved. The spontaneous and directional high-performance transportation of droplets has promising applications in water collection devices and heat transfer devices.

**KEY WORDS:** nanosecond laser; gradient hydrophobic substrate; arrow-shaped patterned surface; transportation distance; wettability; directional transportation

液滴的自发、定向输运具有较大的实际应用价值,可应用于微流控、水收集及传热设备等方面<sup>[1-4]</sup>。目前,驱动液滴自发输运的主要方式为构建表面梯度特征,具体包括形状梯度、表面能梯度和粗糙度梯度等<sup>[5]</sup>。这些单梯度驱动液滴的方式普遍存在输运性能不佳的问题,极大地限制了自输运技术的应用。例如,润湿梯度已被广泛用于液滴运输,如果将润湿梯度力作为唯一的驱动力,则液滴的运输性能较差<sup>[6-10]</sup>。在形状梯度方面,Huang等<sup>[11]</sup>设计了一种由超疏水基底和亲水轨道组成的新型竹状无泵平台,可实现液滴无损输运,液滴输运性能得到显著提高,其平均输运速度可达到 57.88 mm/s 左右,最远输运距离可达到 107 mm 左右。由于竹状无泵平台运输液滴的体积为 100~300  $\mu\text{L}$ ,

因而它的应用场景受到限制。近年来,通过将润湿梯度和形状梯度相结合的多梯度驱动液滴方法受到广泛关注。

润湿梯度表面主要通过粗糙度梯度和表面能梯度两种方法来构建。近年来,国内外研究者已经提出了多种润湿梯度表面的制备方法,如化学气相沉积<sup>[12]</sup>、静电纺丝<sup>[13-14]</sup>、3D 打印<sup>[15-17]</sup>、光刻涂覆法<sup>[18]</sup>和激光刻蚀<sup>[19-22]</sup>等。Feng等<sup>[23]</sup>通过梯度阳极氧化方法在多锥体表面构建了润湿梯度表面,开发了一种多锥体与润湿梯度复合的表面,液体运输至 2 个锥体的连接处时,在拉普拉斯压力差和润湿梯度的共同作用下液滴顺利通过。Gurera等<sup>[24]</sup>通过 3D 打印技术构建了丙烯酸聚合物单锥体,采用紫外线光照和掩膜技术,并通

过控制光照时间,在单锥体表面制备了具有润湿梯度的表面,该锥体的集水效率得到显著提高。Li 等<sup>[25]</sup>将具有楔形掩模的铜块放入  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$  溶液中反应,通过控制溶液的用量制备了一种内部存在润湿梯度的楔形表面,液滴 ( $5\text{ }\mu\text{L}$ ) 在该表面的运输距离最远可达到  $21.6\text{ mm}$  左右,平均运输速度约为  $0.53\text{ mm/s}$ 。Deng 等<sup>[26]</sup>通过梯度阳极氧化方法处理石墨板,形成了润湿梯度表面,然后用疏水材料涂覆,以确保周围疏水,最后剥离楔形疏水图案,以在可湿性梯度表面构建拉普拉斯压力梯度,液滴 ( $2\text{ }\mu\text{L}$ ) 在其表面可实现  $2.6\text{ mm}$  左右的输运。Rossegger 等<sup>[27]</sup>通过不对称照射光敏聚合物,制造了一种具有润湿梯度和拉普拉斯压力梯度的复合梯度表面,这 2 个梯度的结合使得液滴 ( $2\text{ }\mu\text{L}$ ) 实现了长达  $10\text{ mm}$  左右的快速定向移动。上述润湿梯度表面的制备方法存在工序复杂、加工时间长等问题,难以满足实际生产的需求。目前,关于润湿梯度和形状梯度的复合表面研究大多存在速度低、输运距离短等问题,这阻碍了液滴输运在实际环境中的应用,因而有必要探索一种可以实现液滴长距离、定向和高速输运的表面。

文中采用纳秒激光加工与低表面能处理相结合的方法制备一种基于梯度疏水基底的箭形图案化表面,该方法工艺简单,且具有经济性和可靠性。通过研究扫描速度对表面润湿性的影响,进而实现梯度疏水基底的制备。此外,相较于基于均匀疏水基底的润湿性图案化表面,基于梯度疏水基底的箭形图案化表面的液滴输运性能得到显著提高,证明梯度疏水基底能够改善亲水图案的输运性能,这为多梯度驱动液滴提供了新的思路,有助于水收集装置、传热设备和生物实验设备的开发。

## 1 试验

### 1.1 基于梯度疏水基底的箭形图案化表面的制备

基于梯度疏水基底的箭形图案化表面加工过程可以分为激光加工基底、低表面能改性处理和激光加工箭形亲水图案 3 个步骤,如图 1 所示。具体工艺流程如下。

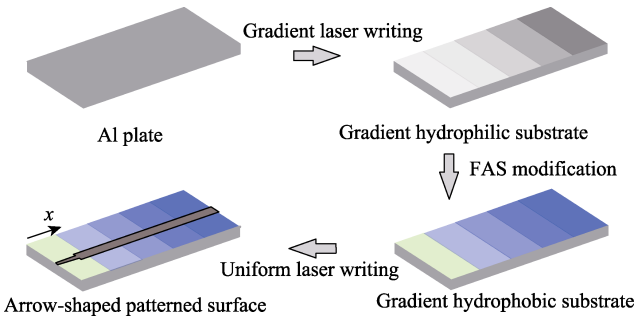


图 1 基于梯度疏水基底的箭形图案化表面加工过程  
Fig.1 Fabrication process of arrow-shaped patterned surfaces based on gradient hydrophobic substrate

1) 样品前处理。首先将 6061 铝合金板 ( $120\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ) 放入体积分数为 99% 的无水乙醇中,采用超声波清洗  $10\text{ min}$ ,然后用吹风机冷风吹干。

2) 激光加工基底。将前处理后的铝合金板置于纳秒激光平台上,然后以梯度扫描速度在铝合金表面进行激光扫描,形成梯度亲水基底。激光的扫描方式:从相互垂直的 2 个方向扫描,每个扫描方向各加工 1 次。所用的加工设备为纳秒激光器 (SK-CX20,上海三克激光科技有限公司),其波长为  $1\text{ }064\text{ nm}$ ,脉冲宽度为  $200\text{ ns}$ ,最大功率为  $20\text{ W}$ ,频率为  $20\sim 100\text{ kHz}$ 。

3) 低表面能改性处理。将干燥后的已加工表面置于质量分数为 0.8% 的十七氟硅烷 (FAS-17) 中浸泡  $1\text{ h}$ ,对其进行氟化处理,浸泡后自然风干,形成梯度疏水基底。梯度疏水基底由多个长方形单元无缝连接而成,每个长方形单元内部的润湿性一致,沿着  $x$  方向,长方形单元的疏水性不断下降,导致基底表面疏水性离散下降。这里制备了 4 种具有不同平均润湿梯度 ( $k$ ) 的疏水基底,不同梯度疏水基底的激光加工参数如表 1 所示。 $k$  根据长方形单元的疏水性沿着  $x$  方向的下降幅度来定义,计算公式:  $k=\Delta\theta/L$ 。其中,  $\Delta\theta$  为计算区域的第 1 个长方形单元与最后一个长方形单元的接触角之差,  $L$  为计算区域的长度。

4) 激光加工箭形亲水图案。采用相同扫描速度的激光在梯度疏水基底上加工箭形亲水图案,便于液滴运输。由于激光在空气中加工会产生高表面能,使得图案具有超亲水特性,接触角约为  $0^\circ$ ,图案内部的润湿性一致,加工亲水图案的参数见表 2。至此,基

表 1 用于加工箭形图案化表面的不同梯度疏水基底的激光参数

Tab.1 Laser parameters of different hydrophobic substrates for preparation of arrow-shaped patterned surfaces

Wetting gradient Value $k/ [ (^\circ)\cdot\text{mm} ]$	Scanning speed/ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Hatching loop	Power/W	Frequency/kHz	Hatching distance/ $\mu\text{m}$
0	200	Cross scan once	16	20	80
0.28	200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800	Cross scan once	16	20	80
0.38	200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400	Cross scan once	16	20	80
0.52	200, 400, 600, 800, 1 000, 1 200, 1 400, 1 600, 1 800, 2 000, 2 200, 2 400, 2 600	Cross scan once	16	20	80

表2 用于加工亲水图案的激光参数  
Tab.2 Laser parameters for the preparation of hydrophilic patterns

Laser parameters	Scanning speed/ (mm·s <sup>-1</sup> )	Hatching loop	Power/ W	Frequency/ kHz	Hatching distance/ μm
Value	1	2	20	20	30

于梯度疏水基底的箭形图案化表面制备完成,其中图案内部为均匀的超亲水性,图案外部呈现梯度疏水性。

## 1.2 性能表征

采用扫描电镜 (SEM, Quanta250FEG, FEI, 美国) 和三维光学轮廓仪 (Sneox, Sensofar, 西班牙) 的共聚焦显微镜分别测量表面形貌和三维轮廓。表面化学成分的测量通过扫描电镜的能谱分析单元 (EDS) 实现。这里采用接触角测量仪 (OCA25HTV, Dataphysics, 德国) 测量表面接触角 ( $\theta$ ) 和滚动角 ( $\alpha$ ), 测量所用液体为去离子水 (南京化学试剂股份有限公司), 液滴的体积为 5  $\mu\text{L}$ 。在测试过程中, 选取表面 5 个不同的位置, 并取其平均值。在自输运实验前, 需要对亲水图案进行预润湿, 即提前滴入几滴液体 (每滴液体的体积为 5  $\mu\text{L}$ ) 润湿亲水图案, 这样可以消除毛细现象对液滴运输能力的影响。文中的图片由配备微型镜头 (SEL90M28G, 日本索尼公司) 的商用相机 (索尼  $\alpha 7$ , 日本) 拍摄。液滴的自输运过程通过工业相机 (OSG030-815UC, OSG230-150UM, YVISION, 中国) 拍摄, 通过单位移动距离除以所用时间, 得到液体的输送速度。

## 2 结果与分析

探究了扫描速度对基底表面润湿性的影响, 进而实现对基底表面润湿性的精准控制, 并探究了基底表面形貌和化学成分对表面润湿性的影响, 并测试了基于梯度疏水基底的箭形图案化表面的输运性能。

### 2.1 激光扫描速度对表面润湿性的调控及内在机理分析

基底表面润湿性主要受到表面形貌的影响, 表面形貌与润湿性之间的关系如图 2 所示。当扫描速度为 200 mm/s 时, 表面被加工为不规则的微米级凸起, 纳米级凸起附着在微米级突起上, 形成了分层的微纳米结构, 导致表面的固液接触面积较小, 表面疏水性较大, 此时表面的静态接触角 ( $\theta$ ) 和滚动角 ( $\alpha$ ) 分别约为 150° 和 5.6°。随着扫描速度的增加, 微米级凸起的尺寸逐渐变小, 纳米级凸起消失, 固液接触面积增加, 导致表面疏水性下降。在 8 000 mm/s 的激光扫描速度下加工后, 基底的静态接触角约为 107°, 液滴在表面处于钉扎状态。此外, 仅氟化处理过的基底, 其表面并无微凸起, 存在亚微米级凸起, 导致其表面疏水性最低, 约为 91°。激光扫描速度对基底表面润湿性的影响如图 3 所示, 随着激光扫描速度的增加, 表面的动态接触性能和疏水性不断下降。

通过三维光学轮廓仪探究了激光扫描速度对基底表面粗糙度和表面轮廓尺寸的影响, 如图 4 所示。结果表明, 随着扫描速度的增加, 表面粗糙度呈现减小的趋势。另外, 未加工表面的粗糙度最小, 基底表

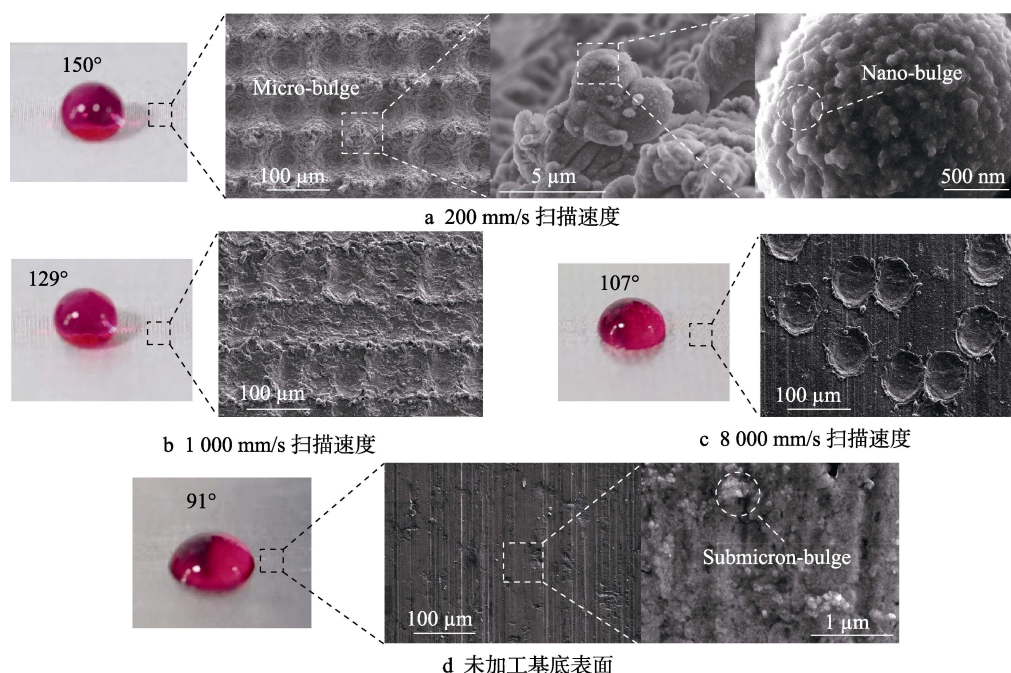


图2 不同扫描速度下基底表面形貌的 SEM 图像

Fig.2 SEM of substrate surface morphology at different scanning speed: a) 200 mm/s scanning speed; b) 1 000 mm/s scanning speed; c) 8 000 mm/s scanning speed; d) unprocessed substrate surface



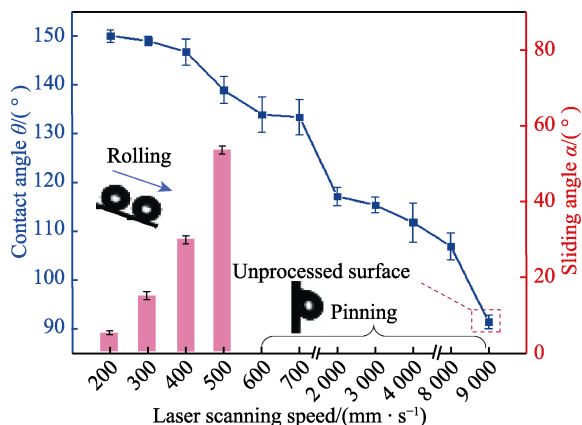
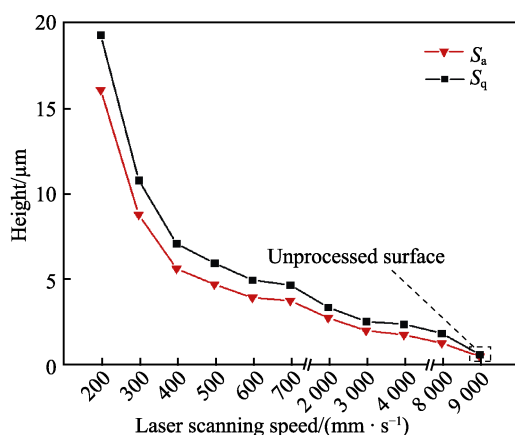
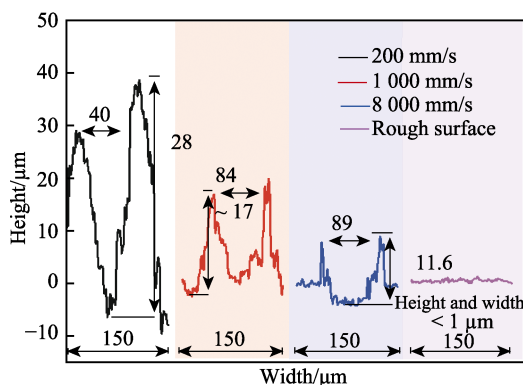


图 3 激光扫描速度对表面润湿性的影响

Fig.3 Effect of laser scanning speed on surface wettability



a 激光扫描速度对基底表面粗糙度的影响



b 不同扫描速度下基底的尺寸

图 4 在不同激光扫描速度下加工基底的表面粗糙度和表面轮廓尺寸

Fig.4 Surface roughness and sizes of processed substrates at different laser scanning speed: a) effect of laser scanning speed on surface roughness; b) sizes of the substrates at different scanning speed

面的微纳凸起结构的深度逐渐减小,微纳凸起之间的间隔逐渐增加。当扫描速度为 200 mm/s 时,凸起深度和凸起间隔分别约为 28、40 μm。当扫描速度达到 8 000 mm/s 时,凸起深度和凸起间隔分别约为 11.6、89 μm,在未加工表面上凸起的深度和凸起间隔都小于 1 μm。基于纳秒激光的脉冲特性,会存在光斑的重复率,随着扫描速度的增加,光斑的重复率下降。

一方面,导致微纳结构的数量减少,微纳结构在垂直于激光路径方向的间距增加;另一方面意味着单位面积材料吸收的能量降低,会有更少的材料达到材料去除阈值,进而导致微纳结构的深度降低。

表面润湿性不仅受到表面形貌的影响,还受到表面化学成分的影响。对不同激光扫描速度下加工的基底表面化学成分进行了 EDS 能谱分析,值得注意的是,随着扫描速度的增加,基底表面的 O 和 F 元素的含量逐渐下降,如图 5 和图 6 所示。随着扫描速度的增加,光斑重复率降低,这意味着单位面积材料吸收的能量降低,导致烧蚀引起的氧化反应减弱,氧化物不断减少,使得 O 的含量不断下降,其质量分数从 11.2%降至 7.7%。由于金属氧化物本身为亲液性<sup>[8]</sup>,氧化物会对氟化液中的非极性有机物(含氟)进行吸附<sup>[28-29]</sup>,进而降低表面能,形成疏水表面。随着扫描速度的增加,基底表面的氧化物逐渐减少,表面吸附能力减弱,F 的质量分数从 200 mm/s 时的 17.6%减至 8 000 mm/s 时的 10.6%,导致基底表面疏水性降低(从 150°左右降至 107°左右)。此外,未经激光加工表面的氧化物最少(4.8%),表面吸附能力最弱,导致氟的含量最低(质量分数 1.5%),疏水性最差(约为 91°)。

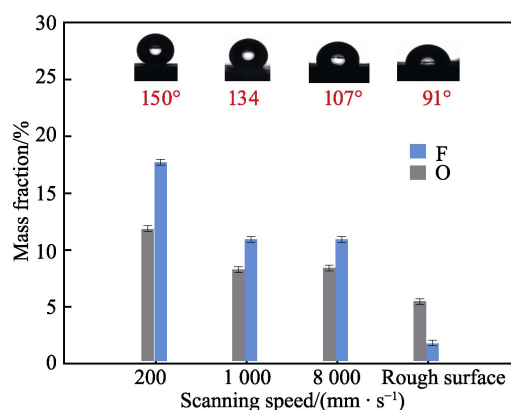


图 5 在不同激光扫描速度下加工的基底表面 O 元素和 F 元素的质量分数

Fig.5 Mass fractions of O element and F element in substrates processed at different laser scanning speed

## 2.2 输运性能测试

基于激光扫描速度对基底表面润湿性的影响规律,这里制备了基于不同梯度疏水基底的箭形图案化表面,以探究润湿梯度对液滴输运性能的影响。箭形图案由长度 2 mm 的楔形箭头和长度 70 mm 的矩形箭杆组成,其中楔形箭头会产生拉普拉斯压差,可为液滴提供初速度。矩形箭杆可为液滴提供运动轨道,箭杆两侧由 14 个不同的疏水部分无缝连接而成,该基底的每个单独部分内部的润湿性均匀。随着疏水性的下降,基底表面的接触角随着  $x$  的增大而离散下降。

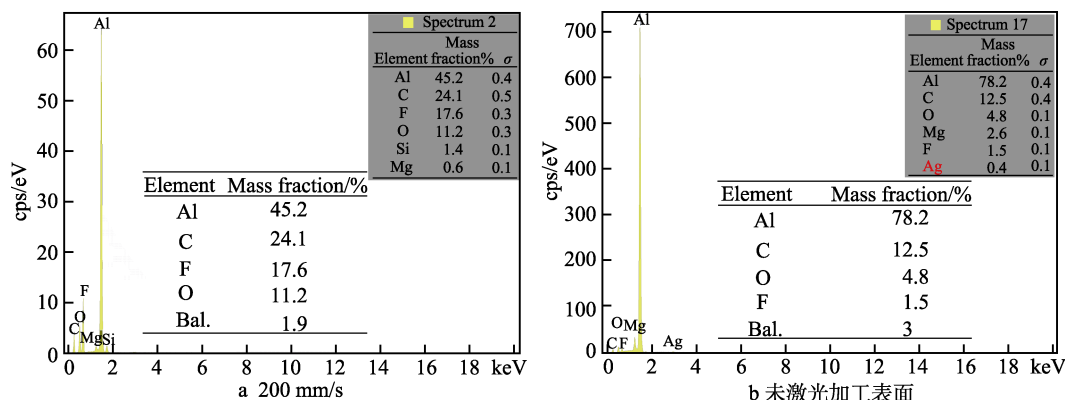


图6 在不同激光扫描速度下基底表面的EDS能谱图  
Fig.6 EDS spectrum diagram of surfaces at different laser scanning speed: a) EDS spectrum diagram of the surface processed at 200 mm/s; b) EDS spectrum diagram of the unprocessed surface

液滴在箭杆区域不仅会接触亲水图案,而且会部分接触疏水性渐变的基底,因而由梯度疏水基底产生的润湿梯度力会进一步影响液滴的运输性能。针对具有润湿梯度的基底,基底的平均润湿梯度( $k$ )直接影响润湿梯度力( $F_w$ ), $F_w$ 的计算见式(1)<sup>[23]</sup>。文中制备了4种具有不同平均润湿梯度的基于梯度疏水基底的箭形图案化表面,根据疏水性下降幅度的不同,4种表面的平均润湿梯度分别为0、0.28、0.38、0.52 (°)/mm,这里取箭杆的P1~P13部分为平均润湿梯度的研究对象。

$$F_w = \pi R^2 \gamma_{lg} k \sin \theta \quad (1)$$

式中: $R$ 为液滴的半径; $k$ 为平均润湿梯度, $k = \frac{\Delta \theta}{L}$ , $\Delta \theta$ 为接触角之差, $L$ 为所计算区域的长度; $\gamma_{lg}$ 为固-液界面的表面张力。

在进行自运输实验前,预先润湿亲水图案,可以消除毛细管力对自传输的影响。这里重点研究梯度疏水基底对图案运输性能的影响,箭头仅为了提供初速度,且箭头附近的润湿性不会变化,因此以箭头和箭杆的连接处为 $x$ 的起点,位移和速度的测量均以液滴在箭杆上的运动过程为研究对象。实验通过在起始端注入体积为25  $\mu$ L的液滴,用高速摄像机监测其运动过程,液滴在 $k$ 分别为0.38、0 (°)/mm的表面上的运输过程如图7a~b所示。如图7c所示,随着平均润湿梯度的增加,液滴的最远运输距离 $L_{max}$ 呈先升高后下降的趋势,液滴在 $k$ 为0.38、0 (°)/mm的表面上的 $L_{max}$ 分别约为61、46 mm,这是4种表面中的最大值和最小值,基于梯度疏水基底的箭形图案化表面相较于均匀疏水基底,提高了34%,表明梯度疏水基底可以明显提高液滴的运输距离。液滴在 $k=0.38$  (°)/mm时的平均运输速度可达到60 mm/s左右。如图7d所示,在液滴运动至5 mm处时,基于相同的构造及单楔形的驱动方式,液滴在不同表面上的运输速度基本相同;液滴在所有梯度润湿性箭形图案化表面上的速度明显高于无润湿梯度表面,表明润湿梯度起到了增强

驱动力的作用,帮助液滴克服了阻力,使得液滴的速度下降得更慢。随着 $x$ 的增大,液滴在 $k=0.38$  (°)/mm的图案化表面上的运输速度的优势越大。

值得注意的是,平均润湿梯度的不断增加会反过来限制液滴的运输距离。这是因为梯度疏水基底整体的动态接触性能也在不断下降,导致出现较强的滞后效应,反过来阻碍了液滴的运动<sup>[30]</sup>。固体表面的动态接触性能可由滚动角来衡量,较大的滚动角意味着液滴在表面运动较困难,表明具有较小的动态接触性能。如图8a所示,较大的平均润湿梯度意味着基底表面接触角沿 $x$ 方向的下降幅度较大。针对激光加工表面,接触角的下降幅度较大,表明表面动态接触性能下降得较快,随着 $x$ 的增加,液滴在具有较大平均润湿梯度的基底上的动态接触状态会更快由滚动状态转为钉扎状态,基底所受的整体滞后效应更大,如图8b所示。针对 $k=0.38$  (°)/mm的基于梯度疏水基底的箭形图案化表面,在保证一定润湿梯度的前提下,同时表面的整体滞后效应并不严重,因而实现了最佳的运输效果。

## 2.3 运输机理分析

基于梯度疏水基底的箭形图案化表面主要分为箭头区域和箭杆区域,这里对液滴运动至不同位置的受力情况进行了分析。在箭头处,液滴受到由楔形轨道产生的拉普拉斯力的驱动,进而使液滴获得了一个较大的初速度,拉普拉斯力( $F_L$ )的计算见式(2)<sup>[31]</sup>。液滴在楔形轨道上受到接触线上表面张力的作用,接触线主要分为楔形轨道、液滴前端和液滴尾部。由于楔形轨道的存在使得液滴所受的表面张力不平衡,进而出现拉普拉斯力,它将克服滞后阻力,推动液滴向前运动,如图9a所示。

$$F_L = \int \frac{d[2 \gamma_{lg} \sin \theta(x) / w(x)]}{dx} S(x) dx \quad (2)$$

式中: $S(x)$ 为液滴的横截面积; $w(x)$ 为亲水图案的宽度; $\theta(x)$ 为液滴沿疏水性和亲水性区域之间边界的接触角。

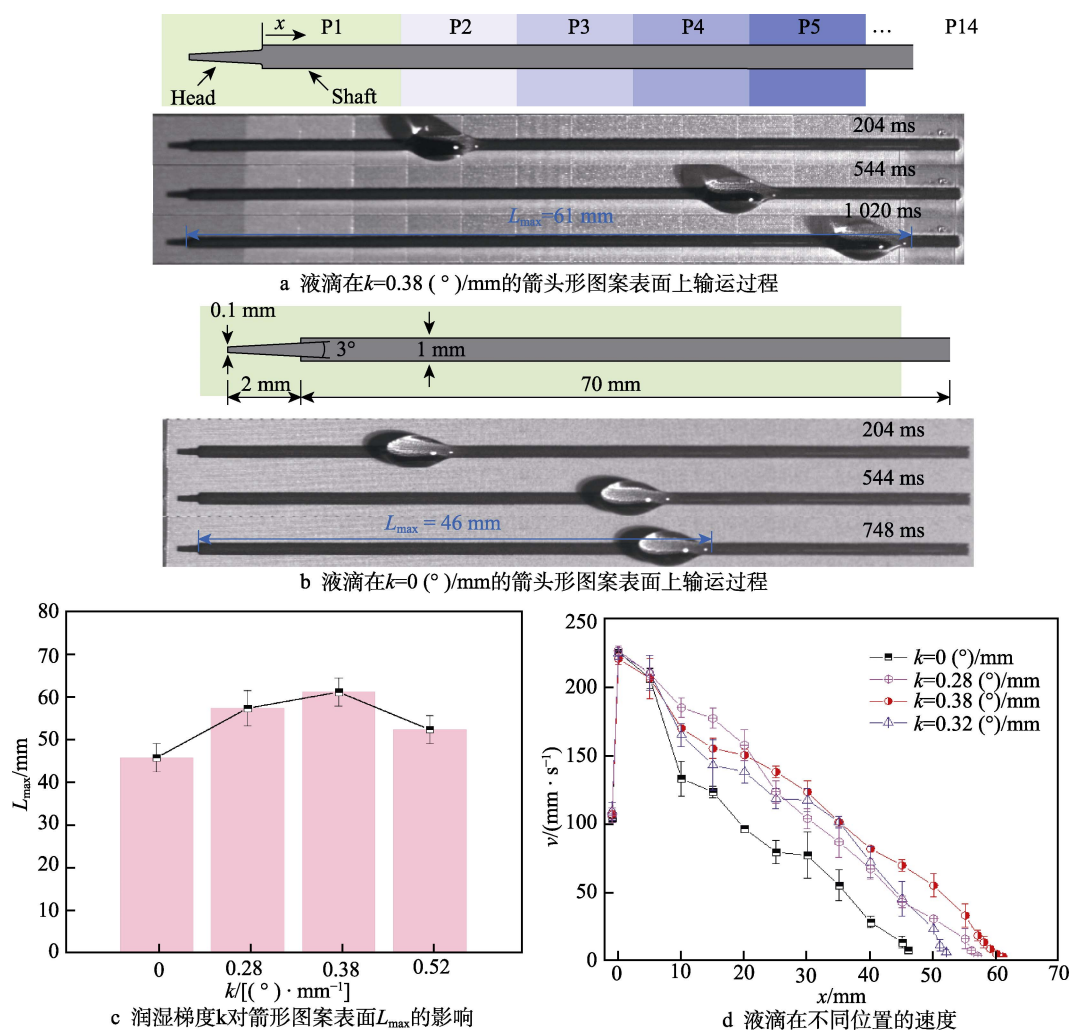
图 7 25  $\mu\text{L}$  液滴在基于梯度疏水基底的箭头图案化表面上的输运过程

Fig.7 Transportation of one droplet (25  $\mu\text{L}$ ) on arrow-shaped patterned surfaces based on different gradient hydrophobic substrates: a) digital images of the transportation process of one droplet on the arrow-shaped patterned surface with  $k=0.38 (^\circ)/\text{mm}$ ; b) digital images of the transportation process of one droplet on the arrow-shaped patterned surface with  $k=0 (^\circ)/\text{mm}$ ; c) effect of  $k$  on  $L_{\max}$  for arrow-shaped patterned surfaces; d) velocity of one droplet at different positions

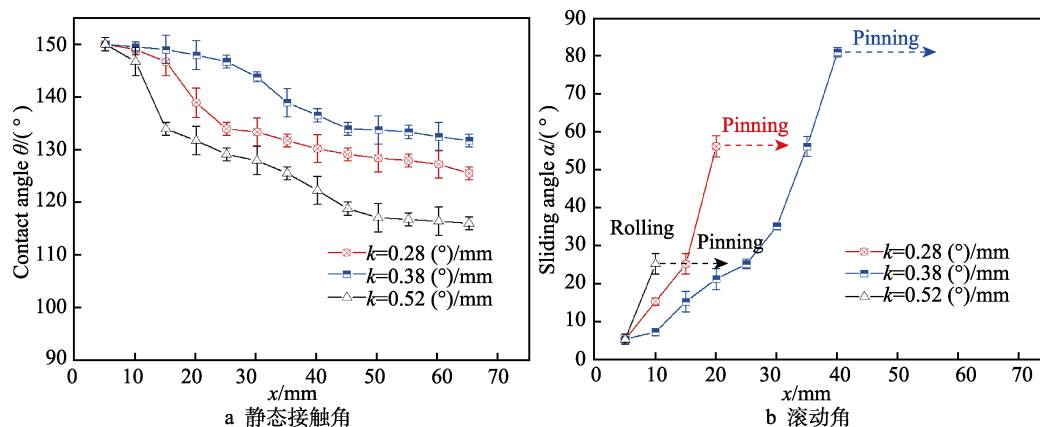


图 8 不同疏水梯度基底上箭头图案化表面不同位置的润湿性能

Fig.8 Wettability of different positions of arrow-shaped patterned surfaces based on different hydrophobic gradient substrates: a) static contact angle; b) sliding angle

当液滴运动至箭杆处时,液滴主要受到润湿梯度力 ( $F_w$ ) 的驱动,克服了滞后阻力,向前运动,如图 9b 所示。液滴不仅只接触矩形轨道的亲疏水边界,

还会部分接触梯度疏水基底,即存在一部分接触线处于梯度疏水基底上。当液滴横跨 2 个不同润湿性质的表面时,由于液滴在 2 个表面的接触角并不一致,导



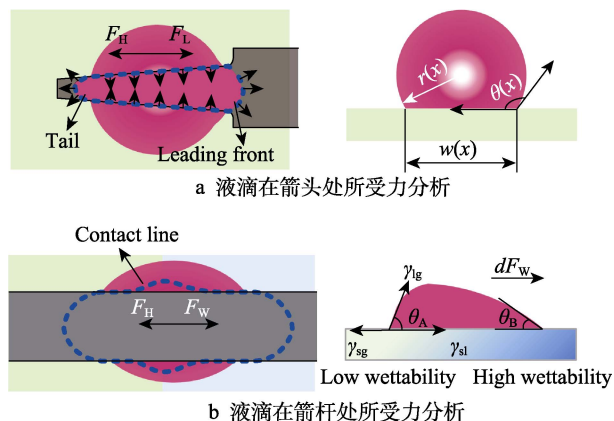


图9 液滴所受驱动力分析

Fig.9 Analysis of the driving forces on droplets:  
a) force analysis on droplets at the arrowhead;  
b) force analysis on droplets at the arrow shaft

致表面张力不平衡,从而产生了润湿梯度力,液滴将由低润湿性表面向高润湿性表面迁移,不平衡力( $dF_w$ )的计算见式(3)<sup>[32]</sup>。针对梯度疏水表面,基底由多个润湿性质不同的表面连接组成,通过对液滴受到的 $dF_w$ 进行积分,可获得 $F_w$ ,计算见式(3)。

$$dF_w = [(\gamma_{sl} - \gamma_{sg})_A - (\gamma_{sl} - \gamma_{sg})_B] dt \quad (3)$$

式中: $\gamma_{sg}$ 和 $\gamma_{sl}$ 分别为固-气界面和固-液界面的表面张力; $dt$ 为液滴截面的厚度; $A$ 、 $B$ 分别表示低润湿性位置和高润湿性位置。

液滴在整个运动过程中主要受到的阻力为滞后力( $F_H$ ),滞后力反映液滴在表面运动的难易程度,滞后力越小则液滴越容易运动,其计算见式(4)<sup>[31]</sup>。由式(5)<sup>[30]</sup>可知,接触角滞后与滚动角呈正相关,滚动角越大,则滞后效应越严重,液滴越难运动。

$$F_H = \gamma_{lg} L_T (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (4)$$

$$\frac{mg \sin \alpha}{w} = \gamma_{lg} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (5)$$

式中: $\theta_a$ 、 $\theta_r$ 分别为前进角和后退角; $L_T$ 为固-液-气三相接触线的长度; $g$ 为重力加速度; $\alpha$ 为滚动角; $m$ 、 $w$ 为液滴的质量和宽度。

在输运实验中,液滴在 $k$ 为0.38、0.52 (°)/mm的梯度疏水基底上的最远输运距离分别约为61、52 mm,润湿梯度的增加反而导致输运距离的下降。这是因为在 $k=0.52$  (°)/mm的梯度疏水基底上滚动角上升得最快,液滴在其上受到的整体滞后效应最大,滞后效应带来的阻力超过了润湿梯度力增加所引起的驱动作用,净合力减小。

通过以上分析,在拉普拉斯力和润湿梯度力的作用下,液滴在梯度润湿性箭形图案化表面实现了高性能输运。另外,由润湿梯度的增加引起的滞后效应增大会反过来阻碍液滴的运动,因而在构建梯度疏水基底时,应当在保证一定润湿梯度的前提下,尽量减小表面的滚动角,以削弱滞后效应。

### 3 结论

1) 提出了一种适用于液滴输运的梯度润湿性箭形图案化表面,通过梯度疏水基底来改善亲水图案的输运性能,为形状梯度与润湿梯度组合输运液滴提供了新的思路。

2) 研究了激光扫描速度对铝合金基底表面润湿性的影响规律。当激光扫描速度由200 mm/s增至8 000 mm/s,基于表面形貌和表面化学成分的变化,基底表面静态接触角由150°左右减至107°左右。

3) 验证了梯度疏水基底对提高箭形图案化表面输运性能的作用。体积为25  $\mu$ L的液滴在平均润湿梯度为0.38 (°)/mm的基于梯度疏水基底的箭形图案化表面上,能够以60 mm/s左右的平均速度,实现61 mm左右的输运距离,相较于均匀疏水基底提高了34%。

### 参考文献:

- [1] LU Wei-qin, ZHANG Rong-jun, TOAN S, et al. Micro-channel Structure Design for Hydrogen Supply from Methanol Steam Reforming[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132286.
- [2] LUO Yu-qiong, SONG Fei, XU Chen, et al. Bioinspired Fabrication of Asymmetric Wood Materials for Directional Liquid Manipulation and Transport[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123168.
- [3] ZHENG Yong-mei, BAI Hao, HUANG Zhong-bing, et al. Directional Water Collection on Wetted Spider Silk[J]. Nature, 2010, 463(7281): 640-643.
- [4] 孙鹏程, 郝秀清, 牛宇生, 等. 液体自输送功能性表面及其应用[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 71-93.  
SUN Peng-cheng, HAO Xiu-qing, NIU Yu-sheng, et al. Functional Surfaces for Spontaneous and Directional Fluidic Transport and Their Applications[J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 71-93.
- [5] 原子超, 詹海洋, 刘聪, 等. 浸润性表面液滴定向输运研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 1-17.  
YUAN Zi-chao, ZHAN Hai-yang, LIU Cong, et al. Research Progress on Droplet Directional Transport on Wetting Surfaces[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 1-17.
- [6] LIU Chao-ran, SUN Jing, LI Jing, et al. Long-Range Spontaneous Droplet Self-Propulsion on Wettability Gradient Surfaces[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 7552.
- [7] LOWREY S, MISIUK K, BLAICKIE R, et al. Survey of Micro/Nanofabricated Chemical, Topographical, and Compound Passive Wetting Gradient Surfaces[J]. Langmuir, 2022, 38(2): 605-619.
- [8] SHCHEDRINA N N, KUDRYASHOV S I, MOSKVIN M K, et al. Elementary Autonomous Surface Microfluidic Devices Based on Laser-Fabricated Wetting Gradient



- Microtextures that Drive Directional Water Flows[J]. Optics Express, 2021, 29(8): 12616.
- [9] WU Hua-ping, ZHU Kai, CAO Bin-bin, et al. Smart Design of Wettability-Patterned Gradients on Substrate-Independent Coated Surfaces to Control Unidirectional Spreading of Droplets[J]. Soft Matter, 2017, 13(16): 2995-3002.
- [10] ZHU Su-wan, LI Jia-wen, CAI Sheng-wen, et al. Unidirectional Transport and Effective Collection of Underwater CO<sub>2</sub> Bubbles Utilizing Ultrafast-Laser-Ablated Janus Foam[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(15): 18110-18115.
- [11] HUANG Shuai, LI Ming-hao, SHU Cheng-song, et al. Bamboo-Shaped Pumpless Platform for Long-Distance and Lossless Droplet Transport[J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155212.
- [12] HOU Y P, FENG S L, DAI L M, et al. Droplet Manipulation on Wettable Gradient Surfaces with Micro-/Nano-Hierarchical Structure[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(11): 3625-3629.
- [13] ZHANG Ming-fa, ZHAO X, ZHANG Guang-hua, et al. Electrospinning Design of Functional Nanostructures for Biosensor Applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(9): 1699-1711.
- [14] HONG S K, BAE S, JEON H, et al. An Underwater Superoleophobic Nanofibrous Cellulosic Membrane for Oil/Water Separation with High Separation Flux and High Chemical Stability[J]. Nanoscale, 2018, 10(6): 3037-3045.
- [15] BHATTACHARJEE N, URRIO A, KANG S, et al. The Upcoming 3D-Printing Revolution in Microfluidics[J]. Lab on a Chip, 2016, 16(10): 1720-1742.
- [16] FU Kun, YAO Yong-gang, DAI Jia-qi, et al. Progress in 3D Printing of Carbon Materials for Energy-Related Applications[J]. Advanced Materials, 2017, 29(9): 1603486.
- [17] 唐昆, 李典雨, 陈紫琳, 等. 3D 打印制备各向异性超疏水功能表面的定向输运性能[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 157-166.
- TANG Kun, LI Dian-yu, CHEN Zi-lin, et al. Directional Transport Properties of Anisotropic Superhydrophobic Functional Surfaces Prepared by 3D Printing[J]. Surface Technology, 2020, 49(9): 157-166.
- [18] PINTO V, SOUSA P, CARDOSO V, et al. Optimized SU-8 Processing for Low-Cost Microstructures Fabrication without Cleanroom Facilities[J]. Micromachines, 2014, 5(3): 738-755.
- [19] ALNASER A S, KHAN S A, GANEEV R A, et al. Recent Advances in Femtosecond Laser-Induced Surface Structuring for Oil-Water Separation[J]. Applied Sciences, 2019, 9(8): 1554.
- [20] LIU Wei-jian, PAN Rui, CAI Ming-yong, et al. Oil-Triggered Switchable Wettability on Patterned Alternating Air/Lubricant-Infused Superamphiphobic Surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(14): 6647-6660.
- [21] ZHANG Ji-chao, CHEN Fa-ze, LU Yao, et al. Superhydrophilic-Superhydrophobic Patterned Surfaces on Glass Substrate for Water Harvesting[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(2): 498-508.
- [22] 杨建平, 陈学康, 吴敢, 等. 激光刻蚀技术及其在航天器天线制造中的应用[J]. 航天制造技术, 2011(3): 51-54.
- YANG Jian-ping, CHEN Xue-kang, WU Gan, et al. Laser Ablation and Its Application in Fabrication of Spacecraft Antennas[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2011(3): 51-54.
- [23] FENG Shi-le, WANG Qian-qian, XING Yan, et al. Continuous Directional Water Transport on Integrating Tapered Surfaces[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(9): 2000081.
- [24] GURERA D, BHUSHAN B. Multistep Wettability Gradient on Bioinspired Conical Surfaces for Water Collection from Fog[J]. Langmuir, 2019, 35(51): 16944-16947.
- [25] LI Yi-liang, HUANG Jin-mei, CHENG Jiang, et al. Enhanced Movement of Two-Component Droplets on a Wedge-Shaped Ag/Cu Surface by a Wettability Gradient[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(13): 15857-15865.
- [26] DENG Si-yan, SHANG Wei-feng, FENG Shi-le, et al. Controlled Droplet Transport to Target on a High Adhesion Surface with Multi-Gradients[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 45687.
- [27] ROSSEGGER E, HENNEN D, GRIESSER T, et al. Directed Motion of Water Droplets on Multi-Gradient Photopolymer Surfaces[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(15): 1882-1893.
- [28] LONG Jiang-you, ZHONG Min-lin, ZHANG Hong-jun, 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.
- [29] LONG Jiang-you, ZHONG Min-lin, FAN Pei-xun, et al. Wettability Conversion of Ultrafast Laser Structured Copper Surface[J]. Journal of Laser Applications, 2015, 27(S2): S29107.
- [30] ÖNER D, MCCARTHY T J. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability[J]. Langmuir, 2000, 16(20): 7777-7782.
- [31] SONG Jin-long, LIU Zi-ai, WANG Xu-yue, et al. High-Efficiency Bubble Transportation in an Aqueous Environment on a Serial Wedge-Shaped Wettability Pattern[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(22): 13567-13576.
- [32] CHAUDHURY M K, WHITESIDES G M. How to Make Water Run Uphill[J]. Science, 1992, 256(5063): 1539-1541.