超疏水表面微液滴的电致振动

蒋成刚, 史立涛, 吴承伟*

大连理工大学工程力学系, 工业装备与结构分析国家重点实验室, 大连 116023

* 联系人, E-mail: cwwu@dlut.edu.cn

2012-01-11 收稿, 2012-03-29 接受

国家自然科学基金(10972050, 10802109)资助

摘要 微流体控制技术在生物、化学、微机械等领域具有广阔的应用前景. 微液滴作为微流体的一种表现形式, 其运动形态与控制技术已经成为最热门的研究领域之一. 本文以铜基十四酸铜表面(具有二级粗糙结构的超疏水表面)为基底, 首先研究了微液滴在直流电场下的电湿润现象, 其次研究了交流电场下微液滴的电致振动特性, 然后讨论并分析了外加电场频率、电压幅值、液滴体积等因素对液滴振动特性的影响.

关键词

超疏水表面
微液滴
交流电场
振动
电湿润

微流体控制技术在生物、化学、微机械等领域具有广阔的应用前景^[1~5], 其中以微液滴为研究对象的控制技术一直受到人们广泛关注. 基于电湿润理论, 可实现液滴在疏水表面的快速响应和精确操控, 因此这方面的研究已成为微液滴研究领域的一个热点. 1875年, 法国物理学家 Lipmann^[6]详细研究了电湿润现象, 他提出的 Lipmann 方程成为电湿润理论研究的基础. 而 Berge^[7]提出的介质上电湿润模型(electrowetting-on-dielectric, EWOD, 如图1所示)则进一步促进了电湿润研究的发展. 在 EWOD 模型中, 电极表面涂覆有一薄层绝缘物质, 这一措施有效解决了液体在电压作用下发生电解的问题^[8]. 在此基础上, 人们就不同基底表面^[9~11]、电压频率特性、液体电导率^[12]、绝缘层性质和厚度^[13,14]等对电湿润的影响进行了相应研究. 然而, 对于在高电压情况下出现的电湿润饱和现象^[15], 虽然人们已经给出了多种解释^[16~18], 但目前为止仍没有形成统一的认识.

近期的研究发现, 当外加直流电压改为交流电压时, 液滴会在特定频率下产生振动^[19]. 这一现象引起了人们广泛的兴趣. Oh 等人^[20]分析了 Teflon 表面液滴的振动形态与电压频率及相角的关系. Sen 等人^[21]研究了液滴振动时接触线与基底之间的黏滑现

图1 介质上电湿润模型工作原理示意图

象. 而为了消除基底黏滞效应对液滴振动的影响, McHale 等人^[22]以包覆有一层疏水粉末的液滴为研究对象, 得到了自由液滴的振动行为. 但我们认为此时的液滴属性已有所改变.

在本文中, 我们以铜基十四酸铜表面为基底, 研究了液滴在其上的电湿润与电致振动现象. 十四酸铜表面是一种具有二级粗糙结构的超疏水、低黏附表面^[23], 可以有效降低对液滴产生的黏滞影响. 同时这种表面具有良好的电绝缘性, 不需要外涂覆绝缘层. 通过实验, 我们研究了十四酸铜表面微液滴在直流电压下的电湿润行为, 以及在交流电压下的电致

英文引用格式: Jiang C G, Shi L T, Wu C W. Electrowetting induced oscillation of microdroplets on superhydrophobic surface (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 2264–2268, doi: 10.1360/972011-2577

振动行为,并讨论了电压频率和液滴大小对微液滴振动特性的影响.据我们所知,有关微液滴在具有二级粗糙结构超疏水表面的振动研究鲜有报道.

1 实验设备与样品表征

1.1 实验仪器与设备

实验系统原理与所使用的仪器如图 2 所示包括信号发生器,功率放大器,光源, CCD, 微流体装置和数据处理系统. 首先将 0.1 mol/L 的 KCl 微液滴(由于微液滴直径小于毛细长度,因此忽略重力影响,液滴近似为球形)放置在铜基十四酸铜表面,针状电极从液滴上方插入,铜基底与针状电极通过导线连入电路当中. 在这里,为了减小电极对液滴振动的影响,采用直径仅为 90 μm 的钢丝作为针状电极. 电压信号由函数发生器产生(AFG3022B, 美国泰克,可产生频率幅值 1 μHz ~25 MHz 的电压信号),并通过电压放大器(HA-800, 台湾品级,最大功率放大倍数为 80)获得所需的电压幅值. 在下文中,如无特殊声明,交流电中所指电压均为电压峰值. 微液滴的图像通过 CCD 摄像机捕捉,采样频率为 25 帧/秒,然后图像数据将传送给计算机进行下一步的处理. 在整个实验过程中,环境的温度和相对湿度分别维持在 $21\pm 3^\circ\text{C}$ 和 $50\%\pm 5\%$.

1.2 十四酸铜表面形貌表征

本文使用的仿生超疏水十四酸铜表面,是通过“一步法”技术制备的^[23]. 我们采用扫描电子显微镜对该表面进行了观测(FEI Quanta 200),图 3 是其扫描形貌图. 从图中我们可以看出,十四酸铜表面的整体形貌是由许多“花朵”状结构依次排列而成的(如图 3(a)所示),“花朵”状结构的平均直径约为 60 μm (如图

图 2 实验装置图

图 3 采用扫描电子显微镜(SEM)观测的十四酸铜粗糙表面微观形貌

(a) 表面的整体形貌,“花朵”状结构依次排列,插图为表面上微液滴(约 4 μL)的侧视图,接触角为 157° ; (b) 单一“花朵”状结构形貌; (c) “花瓣”状结构形貌

3(b)所示),而每个“花朵”则是由更多次一级的薄片状“花瓣”结构组成(如图 3(c)所示,薄片厚度大约为 1 μm),这种组合方式形成了典型的二级粗糙结构表面. 液滴在十四酸铜表面的接触角高达 $157^\circ\pm 1^\circ$ (如图 3(a)中的插图所示),而滚动角仅为 2° .

2 结果与分析

2.1 液滴在十四酸铜表面的电湿润

当电场作用在液滴和基底之间时,固/液界面处的电荷与偶极子会重新排布,这将导致此处界面能的变化. 通过界面处的热力学分析,我们可以得到 Lippmann 方程^[6]:

$$\gamma(V)=\gamma_0-0.5cV^2, \quad (1)$$

其中 γ 和 γ_0 分别表示有电场作用和无电场作用下基底与液滴间的固/液界面张力, c 表示绝缘层单位面积的电容, V 表示外加电压. 引入描述接触线处界面能关系的 Young 式方程:

$$\gamma_{\text{SG}}=\gamma+\gamma_{\text{LG}}\cos\theta, \quad (2)$$

γ_{SG} 和 γ_{LG} 分别表示固/气和液/气界面张力,并认为是不随电压升降而改变的常数值. 此时,若我们将方程(1)表达为接触角 θ 的形式,即可得到 Lippmann-Young 式方程:

$$\cos\theta(V)=\cos\theta_0+\eta V^2, \quad (3)$$

这里, θ_0 为无电场作用时微液滴的表现接触角, 界面绝缘常数 $\eta=0.5c/\gamma_{LG}$, 在同一实验中为固定数值. 当施加电场作用时, 液滴的表现接触角将随着改变, 这便是所谓的电湿润现象. 图4给出了十四酸铜超疏水表面上微液滴(约 $2\ \mu\text{L}$)的电湿润变化曲线. 可以看出, 随着外加直流电压的增大, 液滴的表现接触角逐渐减小. 当电压为 $422\ \text{V}$ 时, 接触角减小了约 20° . 同时, 我们将实验数值与理论解进行了对比, 二者吻合很好. 液滴在十四酸铜超疏水表面体现出了良好的电湿润特性.

图4 微液滴(约 $2\ \mu\text{L}$)接触角随直流电压变化的实验值与理论解对比

Lippmann 方程中所用的界面绝缘常数 $\eta=9.7\times 10^{-7}$

2.2 液滴振动形态与电压频率的关系

同样, 若采用交流电压 $V_m\cos(\omega\cdot t)$ 作为外加电场, 则公式(3)变为

$$\cos\theta(V)=\cos\theta_0+\eta[V_m\cos(\omega\cdot t)]^2. \quad (4)$$

也就是说, 通过改变外加电场的峰值电压 V_m 和角频率 $\omega(\omega=2\pi, f$ 为电压频率), 我们不但可以有效改变液滴的表现接触角, 同时还可以控制接触角的变化速率, 从而激励微液滴产生振动. 特别是当外加电压频率与液滴固有频率相同时, 我们可以明显观测到液滴产生的共振形态. 图5所示为 $2\ \mu\text{L}$ 大小液滴在保持电压 $V_m=275\ \text{V}$ 不变时, 液滴振动形态随频率产生的变化. 在电压频率很低时(小于 $10\ \text{Hz}$), 液滴只会出现较小幅度的铺展与回复运动, 即循环的电湿润现象. 而当频率达到 $21\ \text{Hz}$ 时, 液滴则显现出轻微的振动, 如图5(a)所示. 随着频率的继续提高, 液滴分别在 $54, 155.7$ 和 $283.1\ \text{Hz}$ 表现出了明显的共振现象, 如图5(b)~(d). 根据图中箭头给出的驻点数可知, 液滴分别处于二阶、四阶和六阶振动模态. 同时从图中还可以看出, 液滴的振动幅值是随着频率的增加, 也就是振动阶数的提高而减小的, 这与固体的振动规律是相似的.

2.3 液滴振动形态与液滴尺寸的关系

我们考虑了在相同电压作用下, 大尺寸液滴在不同频率下的振动形态. 图6为 $30\ \mu\text{L}$ 体积液滴在发

图5 $2\ \mu\text{L}$ 液滴在不同频率下的振动形态图
电压 $V_m=275\ \text{V}$

图6 $30\ \mu\text{L}$ 液滴在各频率下的振动形态
(a), (b) 液滴的二阶振动; (c), (d) 液滴的四阶振动. 外加电压 $V_m=275\ \text{V}$

生振动时的电压频率值和振动形态图. 通过与图 5 比较我们看出, 在同阶振动模态下, 相对于小尺寸液滴, 液滴尺寸的增大不但明显提高了振动幅度, 同时也大幅度减小了所需的激励电压频率. 也就是说, 液滴尺寸越大, 就越容易观察到振动现象的产生. 同时我们还发现了一个有趣的现象, 即在两个不同的激励频率下液滴产生了相同的振动模态(如图 6(a)与(b), 以及图 6(c)与(d), 并且相应的频率值有近似 2 倍的比例关系. 我们将这一现象归因于基底对液滴的约束作用, 是固着液滴振动的特有形式, 但确切的原因目前还不是很清楚, 需要进一步的研究.

2.4 液滴振动形态与电压幅值的关系

在本文中, 我们还就电压幅值对液滴振动形态的影响进行了实验观测. 以二阶模态为例, 图 7 给出

图 7 改变电压幅值大小对液滴振动形态产生的影响

了液滴在固定电压频率下($f=43$ Hz), 液滴的振动形态随电压增加的变化过程. 从图中可以看出, 在电压由 163 V 增大到 321 V 过程中, 液滴振动逐渐明显, 振动幅度也不断提高. 这是因为, 在保持基底与针状电极间距不变的情况下, 加大电压幅值意味着增强了电场强度, 那么作用在液滴上的电场力也会随着增强, 从而提高了液滴的振动幅度.

3 结论

本文以具有二级粗糙结构的铜基十四酸铜超疏水表面为基底, 研究了微液滴的电湿润及电致振动现象. 在直流电场下, 发现在二级粗糙十四酸铜表面存在明显的电湿润现象, 实验与理论解吻合良好. 在液滴电致振动的实验中发现, 液滴振动幅度随交流电压幅值的提高而增强, 高频电压诱导液滴产生高阶振动模态. 大尺寸液滴相对小尺寸液滴来说更容易产生振动, 振动幅度也更加明显. 实验中还发现了一个有趣的现象, 即固着液滴可以在两个不同的激励频率下产生相同阶数的振动形式, 这与固体的振动是完全不同的, 这可能是固着液滴振动所特有的属性, 但目前的电致微液滴振动理论无法解释这一现象, 尚需进一步研究.

采用交流电场控制液滴振动是一种新颖的液滴操控方式, 为微流体控制技术研究提出了一种新思路. 超疏水表面的液滴电致振动现象有许多潜在的应用. 由于超疏水表面黏滞作用小, 液滴共振效果更加明显, 振幅变化更加剧烈, 因此可用在微流体系统(如 MEMS, 芯片实验室等)中来实现液滴的快速混合, 加快化学反应速率等.

参考文献

- 1 Velev O D, Prevo B G, Bhatt K H. On-chip manipulation of free droplets. *Nature*, 2003, 426: 515–516
- 2 Singhal V, Garimella S V, Raman A. Microscale pumping technologies for microchannel cooling systems. *Appl Mech Rev*, 2004, 57: 191–217
- 3 Hassan I, Phutthavong P, Abdelgawad M. Microchannel heat sinks: An overview of the state-of-art. *Microscale Thermophys Eng*, 2004, 8: 183–204
- 4 Yang S, Krupenkin T N, Mach P, et al. Tunable and latchable liquid microlens with photopolymerizable components. *Adv Mater*, 2003, 15: 940–943
- 5 Hayes R A, Feenstra B J. Video-speed electronic paper based on electrowetting. *Nature*, 2003, 425: 383–385
- 6 Lippmann M G. Relation entre les phénomènes électriques et capillaires. *Ann Chim Phys*, 1875, 5: 494–549
- 7 Berge B. Electrocapillarite et Mouillage de Films Isolant par l'eau. *C R Acad Sci Paris III*, 1993, 317: 157–163
- 8 Mugele F, Baret J C. Electrowetting: From basics to applications. *J Phys Condens Matter*, 2005, 17: 705–774

- 9 He B, Patankar N A, Lee J. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2003, 19: 4999–5003
- 10 Vaibhav B, Suresh V G. Electrowetting-based control of static droplet states on rough surfaces. *Langmuir*, 2007, 23: 4918–4924
- 11 Herbertson D L, Evans C R, Shirtcliffe N J, et al. Electrowetting on superhydrophobic SU-8 patterned surfaces. *Sens Actuat A*, 2006, 130: 189–193
- 12 Jones T B, Wang K L. Frequency-dependent electromechanics of aqueous liquids: Electrowetting and dielectrophoresis. *Langmuir*, 2004, 20: 2813–2818
- 13 Moon H, Cho S K, Garrell R L, et al. Low voltage electrowetting-on-dielectric. *J Appl Phys*, 2002, 92: 4080–4087
- 14 Berry S, Kedzierski J, Abedian B. Low voltage electrowetting using thin fluoropolymer films. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 303: 517–524
- 15 Vallet M, Vallade M, Berge B. Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting. *Eur Phys J*, 1999, 11: 583–591
- 16 Kang K H. How electrostatic fields change contact angle in electrowetting. *Langmuir*, 2002, 18: 10318–10322
- 17 Quinn A, Sedev R, Ralston J. Contact angle saturation in electrowetting. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6268–6275
- 18 Peykov V, Quinn A, Ralston J. Electrowetting: A model for contact-angle saturation. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 789–793
- 19 Klingner A, Herminghaus S, Mugele F. Self-excited oscillatory dynamics of capillary bridges in electric fields. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 4187–4189
- 20 Oh J M, Ko S H, Kang K H. Shape oscillation of a drop in ac electrowetting. *Langmuir*, 2008, 24: 8379–8386
- 21 Sen P, Kim C J. Capillary spreading dynamics of electrowetted sessile droplets in air. *Langmuir*, 2009, 25: 4302–4305
- 22 McHale G, Elliott S J, Newton M I, et al. Levitation-free vibrated droplets: Resonant oscillations of liquid marbles. *Langmuir*, 2009, 25: 529–533
- 23 Wang S T, Feng L, Jiang L. One-step solution-immersion process for the fabrication of stable bionic superhydrophobic surfaces. *Adv Mater*, 2006, 18: 767–770

Electrowetting induced oscillation of microdroplets on superhydrophobic surface

JIANG ChengGang, SHI LiTao & WU ChengWei

State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China

The microfluidic handling technologies have broad application prospects in many fields, such as biology, chemistry, micromechanics and so on. Microdroplet, as a form of microfluidics, its movement patterns and handling technologies have attracted great concern. In this work, with the $\text{Cu}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO})_2$ surface (a superhydrophobic surface with two-level rough structure) as substrate, we study the microdroplets electrowetting phenomenon under DC electric field. Then, the electrowetting induced oscillation of microdroplets is studied by applying AC electric field. We discuss and analyze some factors on the oscillation properties of droplets, for instance, the impacts of electric field frequency, voltage amplitude and the droplet size.

superhydrophobic surface, microdroplet, AC electric field, oscillation, electrowetting

doi: 10.1360/972011-2577