

# 光电工程

## Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊  
Scopus CSCD

### 光响应液滴操控功能表面研究及应用进展

张琛, 文通, 刘泽志, 高文萍, 王新孔, 李紫钰, 匡翠方, 王凯歌, 白晋涛

#### 引用本文:

张琛, 文通, 刘泽志, 等. 光响应液滴操控功能表面研究及应用进展[J]. *光电工程*, 2023, 50(3): 220326.

Zhang C, Wen T, Liu Z Z, et al. Research and application advances of photo-responsive droplet manipulation functional surface[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220326.

<https://doi.org/10.12086/oe.2023.220326>

收稿日期: 2022-12-02; 修改日期: 2023-02-09; 录用日期: 2023-02-10

### 相关论文

Large-area straight, regular periodic surface structures produced on fused silica by the interference of two femtosecond laser beams through cylindrical lens

Long Chen, Kaiqiang Cao, Yanli Li, Jukun Liu, Shian Zhang, Donghai Feng, Zhenrong Sun, Tianqing Jia  
*Opto-Electronic Advances* 2021, 4(12): 200036 doi: 10.29026/oea.2021.200036

仿生超滑表面的飞秒激光微纳制造及应用

杨青, 成扬, 方政, 张嘉亮, 侯洵, 陈烽

*光电工程* 2022, 49(1): 210326 doi: 10.12086/oe.2022.210326

光/电响应型超滑表面的激光加工制备

矫知真, 韩星尘, 周昊, 韩冬冬

*光电工程* 2022, 49(2): 210356 doi: 10.12086/oe.2022.210356

基于激光诱导表面周期结构的微纳防伪结构色

欧阳旭, 谢子健, 张孟瑞, 杨清帅, 李晨辉, 曹耀宇, 徐毅, 李向平

*光电工程* 2022, 49(1): 210320 doi: 10.12086/oe.2022.210320

更多相关论文见光电期刊集群网站 

 **光电工程**  
Opto-Electronic Engineering

<http://cn.ojournal.org/oe>



 OE\_Journal



Website

DOI: 10.12086/oe.2023.220326

# 光响应液滴操控功能表面研究及应用进展

张琛<sup>1\*</sup>, 文通<sup>1</sup>, 刘泽志<sup>1</sup>, 高文萍<sup>1</sup>, 王新孔<sup>1</sup>,  
李紫钰<sup>1</sup>, 匡翠方<sup>2</sup>, 王凯歌<sup>1</sup>, 白晋涛<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>西北大学光子与光子技术研究所, 陕西 西安 710127;

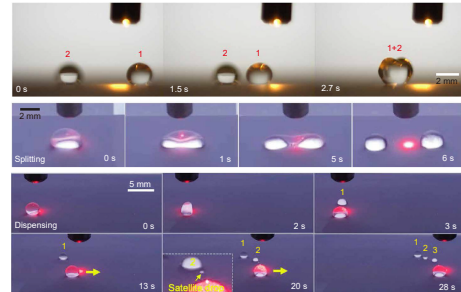
<sup>2</sup>浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310007

**摘要:** 具有特定润湿性的功能表面是人们操控液滴的重要手段。近年来基于光激励响应的润湿性功能表面发展迅速, 通过光诱发材料表面产生润湿梯度力、机械形变、相变、介电泳力以及电润湿性能转变等, 光响应液滴操控功能表面能够有效地操控液滴行为。本文简要回顾了光响应液滴操控功能表面的发展历程, 重点介绍了其操控液滴的基本原理, 分析并总结了当前该功能表面的类型、结构特点以及相应的制备技术。此外, 介绍了光响应液滴操控功能表面在液滴运输、融合、分割、液滴机器人、微纳流控芯片等领域的应用, 并结合光响应液滴操控功能表面的操控特点对其发展趋势和未来潜在应用进行了展望。

**关键词:** 光响应; 功能表面; 液滴操控; 润湿性

**中图分类号:** O439

**文献标志码:** A



张琛, 文通, 刘泽志, 等. 光响应液滴操控功能表面研究及应用进展 [J]. 光电工程, 2023, 50(3): 220326

Zhang C, Wen T, Liu Z Z, et al. Research and application advances of photo-responsive droplet manipulation functional surface[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220326

## Research and application advances of photo-responsive droplet manipulation functional surface

Zhang Chen<sup>1\*</sup>, Wen Tong<sup>1</sup>, Liu Zezhi<sup>1</sup>, Gao Wenping<sup>1</sup>, Wang Xinkong<sup>1</sup>, Li Ziyu<sup>1</sup>,  
Kuang Cuifang<sup>2</sup>, Wang Kaige<sup>1</sup>, Bai Jintao<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Photonics & Photon Technology, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710127, China;

<sup>2</sup>College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310007, China

**Abstract:** Functional surface with specific wettability is one of the indispensable means for droplet manipulation. In recent years, the photo-responsive functional surface with changeable wettability has developed fast. By inducing wetting gradient force, mechanical deformation, phase transformation, dielectric electrophoresis force and electro wettability alteration on the material surface, the behavior of the droplets can be controllably manipulated by the photo-responsive functional surface. In this paper, the development of the photo-responsive functional surface for

收稿日期: 2022-12-02; 修回日期: 2023-02-09; 录用日期: 2023-02-10

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目 (51927804); 国家自然科学基金资助项目 (62275216, 61378083, 61405159, 11504294); 国家自然科学基金重大研究计划培育项目 (91123030); 陕西省科技创新团队项目 (S2018-ZC-TD-0061)。

\*通信作者: 张琛, nwuzchen@nwu.edu.cn; 白晋涛, bjt@nwu.edu.cn。

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所

the droplet manipulation was briefly reviewed. The principles and mechanisms of the droplet manipulation with the functional surface had been expatiated. The categories, structural characteristics and corresponding preparation techniques of the functional surface were analyzed and summarized. In addition, the applications of the photo-responsive functional surface in droplet transportation, fusion, fission, liquid robot, and fluidic chips were introduced in detail. The development tendency and potential applications of the photo-responsive droplet manipulation functional surface were prospected in combination with the characteristics of the functional surface.

**Keywords:** photo-responsive; functional surface; droplet manipulation; wettability

## 1 引言

自然界中,许多生物都具有输运或收集液滴的本领<sup>[1-2]</sup>,例如:荷叶表面兼具超疏水与低黏附的特性,能实现叶面的“自清洁”<sup>[3-6]</sup>;蝴蝶翅膀拥有规则排列的防水鳞片,能快速排走雨滴让蝴蝶在雨中也能飞行<sup>[7-8]</sup>;仙人掌的尖刺生有多级沟槽结构,能够收集空气中的液滴并输运到其根部<sup>[9-11]</sup>;沙漠中的甲虫、蜥蜴等动物会通过外壳、鳞片上的亲/疏水复合结构收集液滴<sup>[12-14]</sup>,等等。

在过去的几十年里,人类从大自然中获取灵感,制备出了许多能够实现液滴输运、收集、分离等操控的功能表面<sup>[15-19]</sup>。起初,人们主要利用材料的润湿性操控液滴的输运与收集。例如, Li 等人<sup>[20]</sup>通过热解法制备的碳纳米管膜具有类似荷叶的超疏水特性,膜表面的接触角达到 160°,滚动角仅为 3°,在输运微量液滴、防污、防锈等方面都有广泛的用途。Yang 等人<sup>[21]</sup>基于光刻在多种材料上构建了能提供拉普拉斯压力的沟槽状功能结构,材料上的液滴不需依靠外力即可沿着表面连续移动。Zheng 等人<sup>[22]</sup>基于尼龙纤维加工了具有周期性纺锤结构的“蛛丝”。当其暴露于雾下,小水滴就会在“蛛丝”上随机凝结,之后水滴随着体积的增加将自发向“蛛丝”上的纺锤节点输运,在水雾收集以及液滴传输等领域展现了广阔的应用前景。受沙漠生物启发, Ghosh 等人<sup>[23]</sup>设计了超疏水与超亲水相结合的楔形图样润湿表面,利用表面所产生的拉普拉斯压力,液滴可以克服一定重力实现由低至高的输运。

随着时间的推移,仿生润湿性功能表面的“被动式”液滴操控已逐渐不能满足人们的生产生活需要。发展能够通过响应外界激励进行液滴“主动式”操控<sup>[24-25]</sup>的功能表面对液滴操控具有重要的意义。例如, Malvadkar 等人<sup>[26]</sup>提出了利用外界机械振动来操控液滴输运,他们将一种含有纳米棒结构的材料沉积在固

体衬底上形成具有各向异性润湿性质的膜层,然后将随机的机械振动施加在衬底上,表面的液滴会因膜层各向异性的润湿性质向特定的方向移动。Tian 等人<sup>[27]</sup>报导了一种基于智能磁性流体/纳米阵列界面的液滴快速响应和操控方法。他们将磁流体( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与硅油)注入带有 ZnO 纳米棒的多孔表面里,通过调制磁场控制磁流体变化以构建表面液滴的不对称形变,即可控制液滴的输运方向。Cheng 等人<sup>[28]</sup>在形状记忆聚合物材料(shape-memory polymer, SMP)上通过聚合双酚 A 型环氧树脂、正辛胺和间苯二甲胺获得了具有微纳米柱结构的功能表面,通过按压微柱以及微柱的记忆恢复可以实现荷叶状和稻叶状等润湿状态的切换以及液滴的可控运输。Rao 等人<sup>[29]</sup>通过在氟聚合物薄膜掺杂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒,并采用氟化离子液体作为润滑剂,制备了磁热光热双响应的智能润湿性表面。该功能表面能将磁、光激励信号转化为热,通过表面局域温度控制液滴在滑动与钉扎状态之间切换。

在众多润湿性可响应液滴操控的方法中,光操控<sup>[30-33]</sup>因其指向性好、抗磁干扰能力强、远程非接触等优点,获得了人们极大的关注。图 1 展示了近 20 年来光响应液滴操控的突出成就和进展,早在 1996 年, Siewierski 等人<sup>[34]</sup>发现 354 nm 光照射偶氮苯薄膜后,液滴的接触角变化最多可以达到 9°,并提出了光操控液滴的可能性。2000 年, Ichimura 等人<sup>[35]</sup>利用间苯二酚修饰偶氮苯单元进一步改进了光操控液滴表面,发现了在不对称的 436 nm 蓝光照射下,液滴左右接触角会产生不对称形变,由此驱动了液滴移动。2005 年 Berná 等人<sup>[36]</sup>报导了通过紫外光诱导偶氮苯单分子层的表面润湿梯度,实现了液滴在光响应表面上的毫米尺度定向运输。然而,早期的光响应液滴操控功能表面存在着响应时间较长、移动速度较慢等问题。近年来光操控液滴技术发展迅速,人们利用光热效应引发的材料表面张力变化、形变、相变,



以及光电效应等实现了具有快速响应的光响应液滴操控表面。例如 Wang 等人<sup>[37]</sup>报导了一种基于石蜡相变的液滴操控功能表面。该功能表面以多孔石墨烯薄膜为吸热材料, 石蜡作为润滑剂以及相变材料被灌注到石墨烯薄膜中。当使用近红外 (near infrared, NIR) 光照射表面时, 石蜡将从固态转变为液态, 于此同时, 功能表面由高粘滞力状态转变为低粘滞力状态, 液滴将在液态石蜡路径上滑行; 移除光照后, 石蜡凝固, 功能表面恢复高粘滞力状态, 液滴将钉扎在功能表面。Wu 等人<sup>[38]</sup>则选用硅油作为润滑剂灌注入到了多孔表面中实现了一种光热响应的超滑表面。当使用 NIR

光照射液滴一侧时, 超滑表面吸热并加热硅油使其表面张力发生变化, 从而产生了润湿梯度力推动液滴在功能表面上输运。Li 等人<sup>[39]</sup>报导了一种由光热层、铌酸锂晶体和超疏水表面构成的液滴操控表面, 当使用 NIR 光照射时, 光热层吸热升温并加热铌酸锂晶体在晶体表面产生不均匀电荷分布, 由此产生介电泳力场, 可以实现对液滴的无损移动、合并、分离等操作。Bai 等人<sup>[40]</sup>将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒掺杂入记忆型材料, 并通过飞秒激光在表面加工出了功能微柱阵列。当微柱被 NIR 加热后, 向其施加压力改变微柱阵列的形貌, 该表面将呈现出对液滴的高黏附状态; 当使用

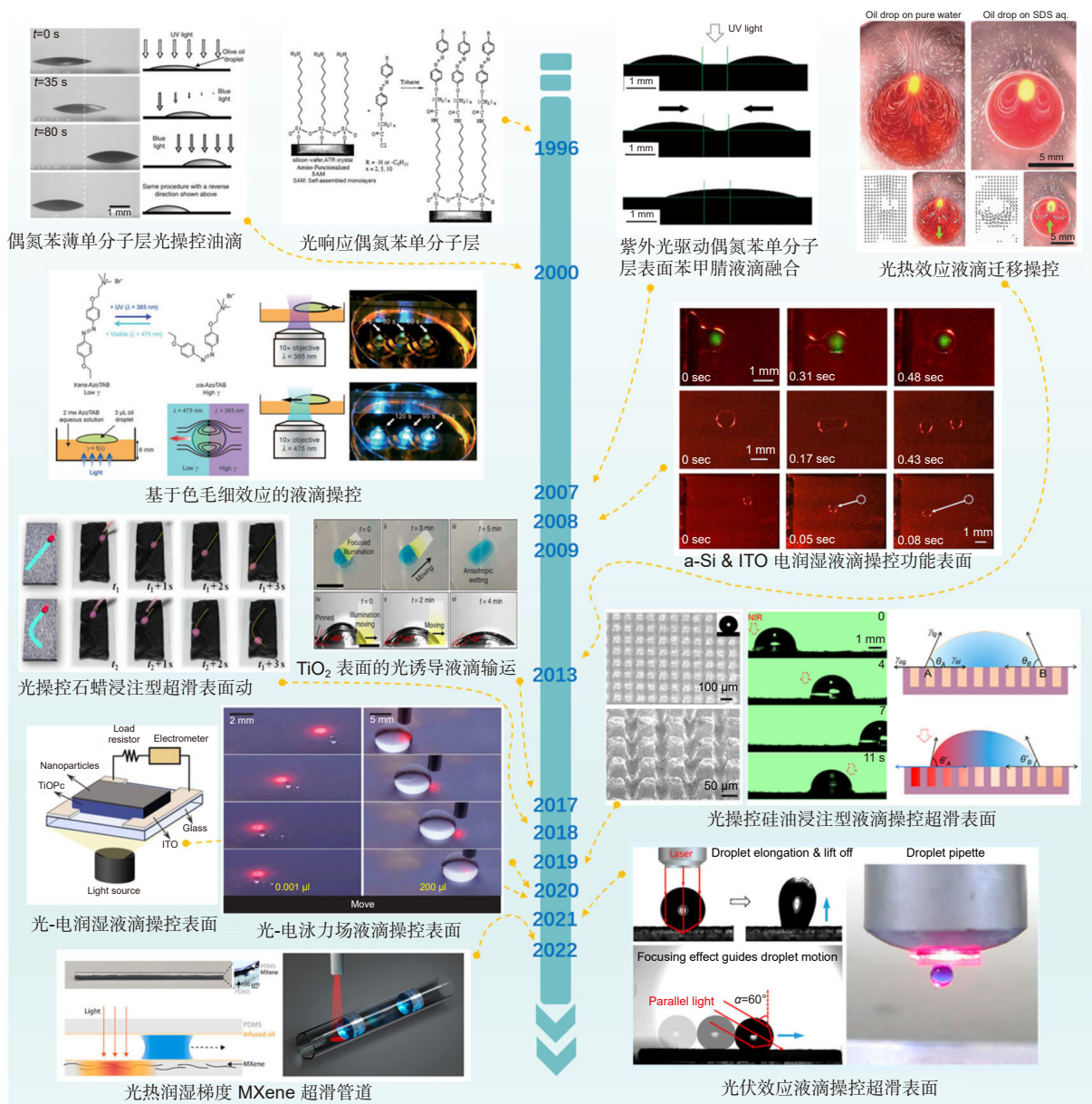


图 1 光响应液滴操控功能表面发展概况

Fig. 1 Development of photo-responsive droplet manipulation functional surface



NIR 光再次照射功能表面后, 变形的微柱可以恢复到原来的形态并呈现出对液滴的低黏附状态, 由此可以实现 NIR 光的控制下液滴的选择性黏附以及释放。

本文回顾了液滴操控功能表面的发展历程, 重点介绍了光响应液滴操控功能表面的基本原理, 梳理并总结了其目前的类型, 分析了其构造特点并介绍了相应的实现方法。此外, 介绍了光响应液滴操控功能表面在液滴运输、融合、分割以及其在微流控器件、生物培养等领域的应用进展。最后, 本文对光响应液滴操控功能表面的发展趋势和未来潜在应用进行了展望。

## 2 光响应液滴操控原理

基于光响应的液滴操控技术, 主要基于光热、光电效应引发的表面张力变化、机械形变、物态转变, 电泳力以及光电润湿效应等来实现液滴的运输、分裂、融合捕获等操控。

### 2.1 光热效应

#### 2.1.1 润湿梯度力

当液滴两侧材料张力不同时, 液滴会由于两侧的接触角不同而产生润湿梯度力驱动液滴发生定向移动。图 2 为基于光热响应的液滴操控超滑表面原理示意<sup>[41]</sup>。光热响应液滴操控超滑表面的基底材质通常为掺杂有吸光材料 (如:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 的凝胶 (如: 聚二甲基硅氧烷 PDMS), 基底表面覆盖有润滑层 (如: 硅油) 用以降低表面的滚动角。

如图 2(a) 所示, 无光激励的情况下液滴处于平衡状态, 液滴的 A 侧与 B 侧接触角相等 ( $\theta_A = \theta_B$ ), 接触角与界面张力的关系可以通过杨氏方程<sup>[42]</sup>来表示:

$$\gamma_{ol} + \gamma_{la} \cos \theta = \gamma_{oa}, \quad (1)$$

其中:  $\gamma_{la}$ ,  $\gamma_{oa}$  与  $\gamma_{ol}$  分别为液-气、油-气和油-液界面的张力。

如图 2(b) 所示, 当激励光 (如: NIR) 照射液滴

A 侧时, 吸光材料吸收光能产生热, 使该区域温度快速升高。温度的升高将导致该区域油-气张力  $\gamma_{oa}(A)$  降低,  $\theta_A$  增加 (即  $\theta_A > \theta_B$ ), 从而破坏了液滴原有  $\theta_A$  与  $\theta_B$  的平衡, 产生了驱动液滴的润湿梯度力  $F_Y$ <sup>[43]</sup> (Young's force)。

此时, 液滴除受到了非对称接触角而产生的  $F_Y$  外, 还受到因表面张力变化而产生的马兰戈尼力  $F_M$ <sup>[44]</sup>。如图 2(c) 所示, 由于热源的存在液滴 A 侧的  $\gamma_{oa}(A)$  低于 B 侧的  $\gamma_{oa}(B)$ , 此时液滴将受到表面切向的压力 ( $F_M$ )。  $F_M$  的方向为从温度高的一侧指向温度低的一侧。当  $F_Y + F_M$  大于表面阻力 ( $F_H$ ) 时, 液滴开始向右加速移动; 当  $F_Y + F_M = F_H$  时, 液滴则以较为恒定的速度运输。

$F_Y$  与  $F_M$  的表达形式如式 (2), 式 (3) 所示<sup>[44]</sup>:

$$F_Y \approx 2R(\cos \theta_B - \cos \theta_A)\gamma_{la}, \quad (2)$$

$$F_M \approx \pi R^2 \frac{d\gamma_{la}}{dT} \frac{dT}{dx}. \quad (3)$$

#### 2.1.2 相变

石蜡在融化与凝固状态下对液滴的粘滞不同, 因此可以通过控制石蜡相变实现对液滴的操控<sup>[46-47]</sup>。通常, 石蜡被浸注到多孔的光热材料 (如: 碳纳米管、石墨烯、ZnO-Pt 等), 如图 3(a) 所示, 在没有光照射时石蜡为凝固状态, 表面对于水滴的粘滞力  $F$  大于水滴重力的作用, 液滴钉扎在材料表面; 当基底吸收光能表面开始升温, 当温度到达石蜡熔点 (41~44 °C) 后, 石蜡由凝固态转化为液态同时表面的粘滞力  $F$  急剧下降, 当液滴的重力分量大于粘滞力  $F$  后液滴开始滑动。如图 3(b) 所示, 在凝固的石蜡表面上, 水滴滚动角往往大于 90°; 而液态石蜡表面水滴的滚动角急剧减小 (<10°); 移除光源后, 石蜡迅速凝固, 功能表面再次表现出强粘滞力将水滴钉扎在表面上。因此, 通过控制光的功率、照射时间以及路径等, 即可达到操控液滴在功能表面的输运行为。此外, 液滴由于光热效应从液相转变为汽相时所产生的气流也可以驱动液滴,

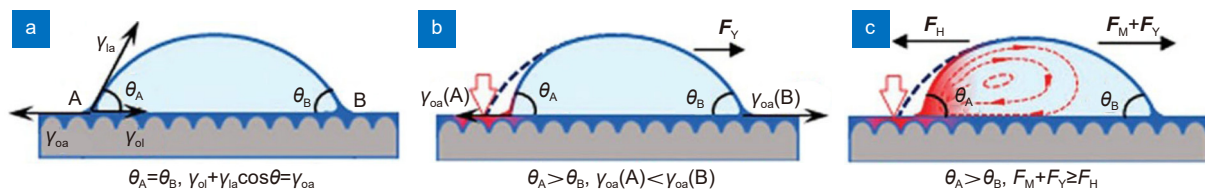


图 2 润湿梯度力操控液滴输运原理<sup>[41]</sup>。(a) 液滴平衡状态接触角示意;

(b) 光热效应引发润湿梯度力驱动液滴; (c) 液滴输运受力分析

Fig. 2 Schematic of droplet transportation by wetting gradient force<sup>[41]</sup>. (a) Contact angle of equilibrium droplet;

(b) Gradient force upon droplet induced by photo-thermal effect; (c) Stress analysis of droplet transportation

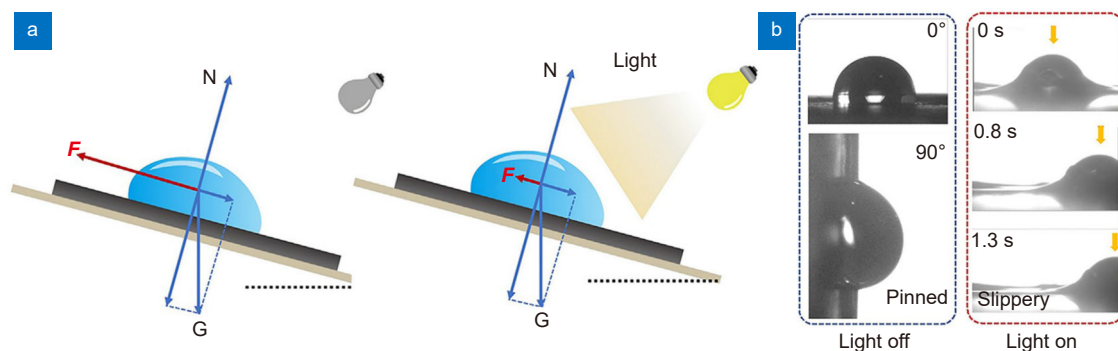


图 3 光热响应石蜡相变超滑表面液滴操控机制<sup>[45]</sup>。(a) 液滴滑动受力分析; (b) 不同相下液滴滑动效果

Fig. 3 Mechanism of droplet manipulation on photo-thermal paraffin phase-change ultra-slippy surface<sup>[45]</sup>.

(a) Stress analysis of droplet sliding; (b) Sliding of droplets in different paraffin phase

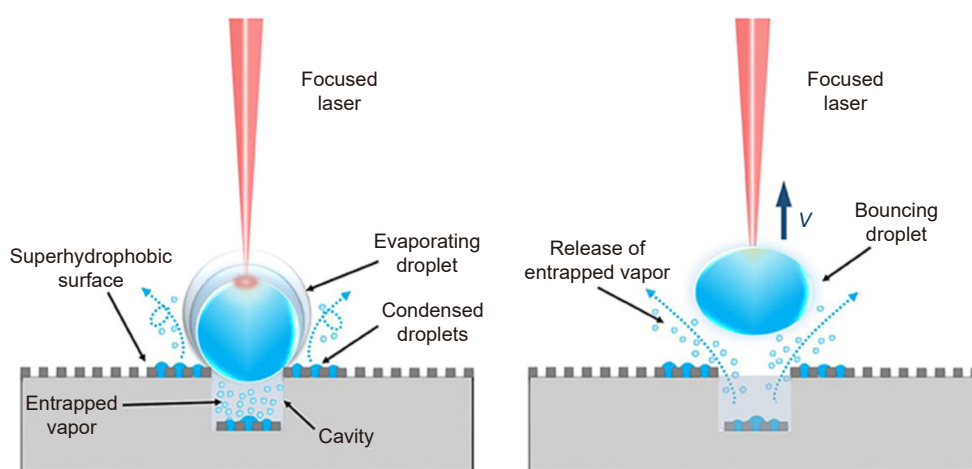


图 4 “空腔辅助”超疏水表面光热液滴弹跳<sup>[48]</sup>

Fig. 4 Photo-thermal bouncing of droplet on a cavity trap-assisted superhydrophobic surface<sup>[48]</sup>

实现光控液滴弹跳。图 4 为一种“空腔辅助”功能表面，该表面设计有空腔结构且表面为超疏水以减少液滴固粘附。位于腔体上的液滴可视作覆盖腔体的盖子，形成半气密结构。当液滴吸收红外（如：1550 nm）激光时，光热效应将引起剧烈蒸发现象。由于蒸汽从腔体传递到周围环境的效率很低，导致腔内的压力迅速增加，这就会在液滴下方形成超压现象。一旦形成的超压克服了重力和液体与固体间的粘附力，液滴就会发生弹跳行为。该方案为液滴微流体利用光热效应实现液滴可控弹跳或自清洁开辟了新的途径。

### 2.1.3 机械形变

基于光热效应调控 SMP 材料表面功能结构的机械形变，可以使功能表面呈现出不同的浸润状态进而操控液滴。如图 5 所示，一种掺杂有吸热粒子的热塑型 SMP 材料，其表面加工有微柱结构阵列。初始时刻，微柱结构垂直立于材料表面，SMP 材料分子链

处于熵最高的构象，即热力学稳定状态。此时，由于液滴仅与微柱的顶端部分接触，微结构的间隙中存有大量空气，液滴与表面的接触属于 Cassie 态。SMP 表面呈现出超疏水以及低粘滞力，液滴容易在功能表面上滚动。

当 NIR 光照射材料时，吸热颗粒吸收光能使材料温度迅速升高。当达到热塑型 SMP 的玻璃化转变温度  $T_g$  时，材料中固定相分子链仍为固化状态，而可逆相分子链微观布朗运动加剧使材料变得柔软。在这种情况下，给予表面一定的压力使微柱沿同一方向倾倒，随后移除 NIR 照射使材料温度降到  $T_g$  以下“冻结”可逆相分子链，材料将达到稳定的新型态，即变态态 (SMP 材料分子链构象为较低的熵态)。此时，由于微柱阵列的倾倒液滴与功能表面微结构的接触面增大，原来液滴与微结构之间的空气层随之被极大地

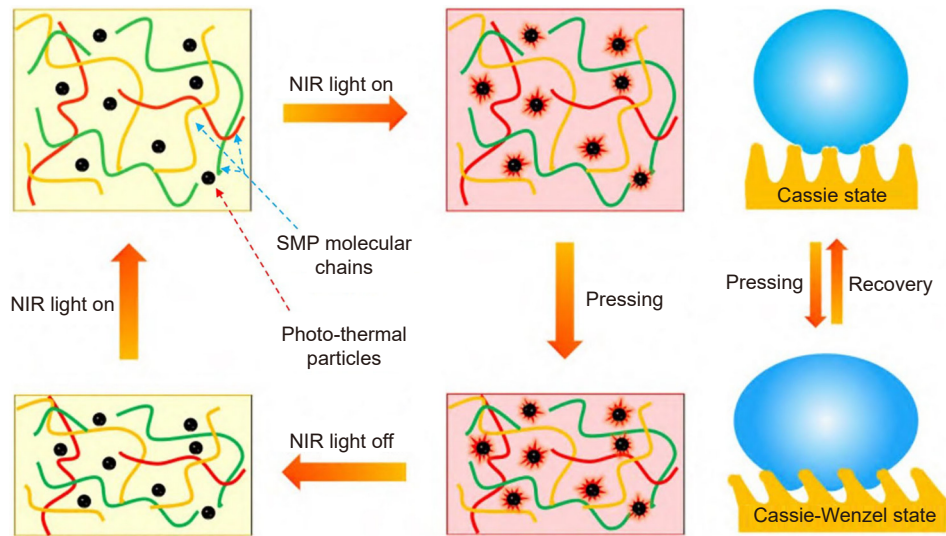


图 5 光热形状记忆液滴操控功能表面润湿性切换机理<sup>[40]</sup>

Fig. 5 Mechanism of wettability conversion in the photo-thermal shape-memory polymer functional surface<sup>[40]</sup>

削弱，液滴与功能表面的接触状态由 Cassie 态转变为 Cassie-Wenzel 态，水滴由原来的易滚动转变为钉扎状态。

当再次使用 NIR 照射 SMP 材料，使其达到玻璃化转变温度时，可逆相分子链将再次恢复活动能力，材料重新变得柔软。在固定相分子链的作用下，SMP 功能表面回到构象熵最高的状态，倾倒的微柱恢复到直立微柱形状。此时，液滴与表面的接触回归 Cassie 态，液滴也恢复易滚动的状态。该类功能表

面通过 NIR 光照射，可以远程、选择性地释放水滴，对于无损液体操控方面有潜在的应用价值<sup>[49-50]</sup>。

## 2.2 光电效应

### 2.2.1 介电泳力

当光激励功能表面产生不均匀的电荷分布时，介电泳力可以操控液滴进行输运。图 6(a) 所示为光热释电功能表面的介电泳力生成机制。无外界激励时热释电晶体不会产生额外表面自由电荷；当晶体温度发生

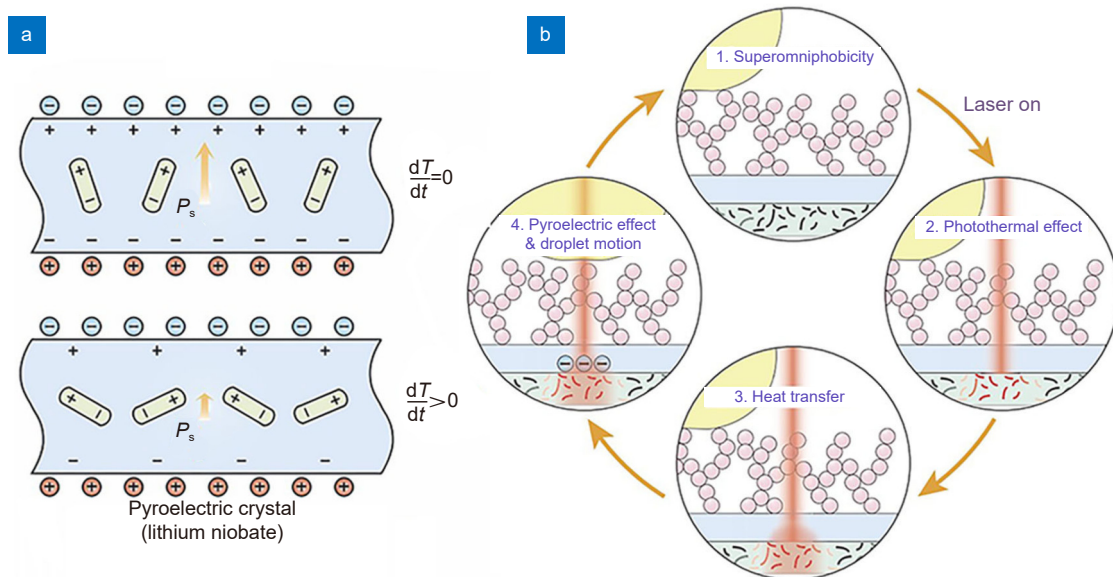


图 6 光热释电功能表面液滴操控原理<sup>[39]</sup>。(a) 介电泳力生成机制；(b) 液滴操控示意

Fig. 6 Schematic of droplet manipulation on photo-pyroelectric functional surface<sup>[39]</sup>.

(a) Generation of dielectric electrophoresis force; (b) Manipulation process



变化时, 晶体中原子的平衡位置会发生改变, 从而使晶体内的自发极化强度  $P_s$  下降, 晶体表面产生额外的大量自由电荷形成巨大的电势差。

如图 6(b) 所示, 在光热释电液滴操控功能表面中, 热释电晶体的温度变化源于光热层, 自由电荷富集在热释电晶体激光辐照区域, 液滴在介电泳力的作用下向光点的位置移动。液滴受到的水平方向介电泳力  $F_{E,r}$  具有如下表达形式:

$$F_{E,r} = 4\pi r_0^3 k \epsilon_0 E_r \frac{\partial E_r}{\partial r}, \quad (4)$$

其中:  $r_0$  为液滴半径,  $r$  为液滴与电场中心距离,  $k$  为 Clausius-Mossotti 因子,  $\epsilon_0$  与  $\epsilon$  为空气与液滴的介电常数,  $E_r$  为液滴质心处电场强度。

铌酸锂晶体是一种三方晶系, 具有很高的铁电性以及相关的光学性质。当掺杂铁离子时, 会表现出很高的体光伏效应 (bulk photovoltaic effect, BPE)<sup>[52]</sup>。如图 7(a) 所示, 铁杂质具有两种价态  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ , 分别可以作为电子供体和受体。BPE 源于电子的从供体  $Fe^{2+}$  到导带非对称光子激发。由于非中心对称的晶体晶格, 造成了沿着铁电极轴的光伏电流, 光激发电子最终被受体所捕获。这种有方向的电荷最终产生了体

电场, 这种光伏电场会扩展到晶体表面, 通过电力作用于周围的物体。

### 2.2.2 光电润湿效应

此外, 光电润湿效应<sup>[54]</sup>也是目前光操控液滴的重要手段。电润湿指的是当在电介质上施加外部电场时, 液滴的润湿性质会发生转变, 液滴接触角的变化可以由 Young-Lippmann<sup>[55]</sup> 公式来描述,

$$\cos\theta = \cos\theta_0 + \frac{\epsilon_0 \epsilon}{2d\sigma_{LV}} U^2, \quad (5)$$

其中:  $\theta_0$  为平衡状态接触角,  $\epsilon_0$  与  $\epsilon$  为介质的真空与相对介电常数,  $d$  为介电层厚度,  $\sigma_{LV}$  液-气界面张力,  $U$  为产生的电势。一般电润湿所需设备通常伴随着复杂的制造工艺, 用于二维阵列电极的图案化和布线, 光电润湿技术则弥补了这种缺点, 通过光控制光敏材料, 以取代复杂的电极。基于光电润湿效应的液滴操控表面, 主要包含光热层、热释电层和超疏水层。光热层吸收光能后加热热释电晶体, 材料自发极化强度下降, 功能表面上产生的额外电荷形成电压  $U$ , 如图 8 所示。由上述式 (5) 可知, 材料表面润湿性发生变化, 液滴接触角发生改变。移除热源后热释电晶体冷却, 表面电压消失材料润湿性恢复到初始状态。

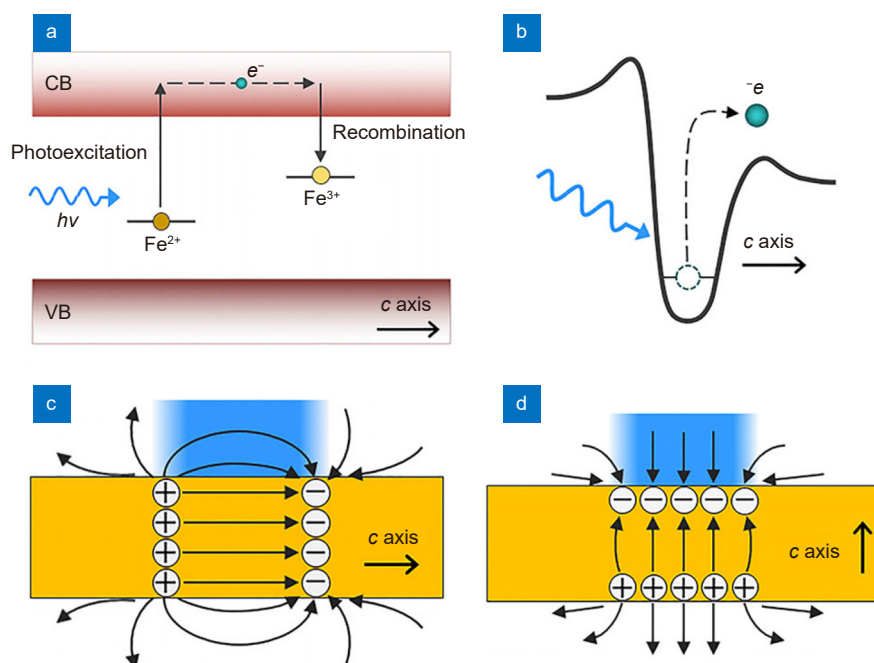
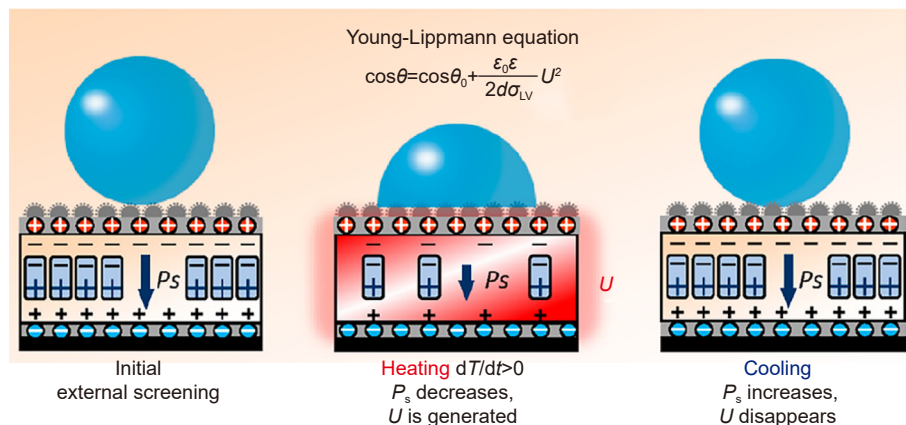


图 7 光伏功能表面液滴操控原理<sup>[51]</sup>。(a) 铁杂质给体与受体能带及电子传递示意; (b) 铌酸锂晶体中  $Fe^{2+}$  电子定向光激发示意; (c) x-cut 铌酸锂晶体电场分布; (d) z-cut 铌酸锂晶体电场分布

Fig. 7 Mechanism of droplet manipulation on photo-voltaic functional surface<sup>[51]</sup>. (a) Sketch of the donor and acceptor levels of iron impurities and electron transport; (b) Schematic of directional photoexcitation of an  $Fe^{2+}$  impurity in the lithium niobate crystal, schematic of photo-voltaic electric field lines near the surface for (c) an x-cut crystal and (d) a z-cut crystal

图 8 光热释电效应调制材料电润湿性<sup>[53]</sup>Fig. 8 Electric wettability translation modulated by photo-pyroelectric effect<sup>[53]</sup>

### 3 光响应液滴操控功能表面实现方法

根据液滴驱动力的特征, 光响应液滴操控功能表面可划分为“光-热型”与“光-电型”。

#### 3.1 光-热型

图 9 为典型光-热型液滴操控表面构造及液滴操控示意。该类液滴操控表面包括: 润滑剂浸注型以及记忆型材料光响应液滴操控功能表面。如图 9(a), 9(b)<sup>[37-38]</sup>所示, 润滑剂浸注型通常由光热层 (photo-thermal layer) 与润滑层 (lubricant layer) 构成。光热层具有微纳结构, 其主要作用是产生毛细作用、范德华力等来锁住润滑剂 (硅油、石蜡等)。

当 NIR 照射光热层时, 由于热效应造成润滑层的张力或者粘滞力下降, 因而液滴会在润湿梯度力或重力的驱动下发生移动; 当移除 NIR 后, 润滑层张力或者粘滞力恢复, 液滴就会停止移动。如图 9(c)<sup>[40]</sup>所示, 记忆型光热响应液滴操控表面通常仅由单个光热层构成。光热层表面具有微结构, 能够使光热层在未形变的状态下呈现为超疏水且低粘滞力状态。同时, 光热层兼具记忆型材料特点, 当 NIR 照射使材料到达阈值温度时分子链会被激活使材料变得柔软, 此时可以对光热材料施加外力改变光热层微结构形态, 从而将材料转变为高粘滞力状态。当再次使用 NIR 照射光热层加热后, 微结构会再次恢复到初始形貌, 再次呈现出低粘滞力状态。

##### 3.1.1 光热层基材制备

光热层主要由柔性材料 (如: PDMS、聚偏二氟乙烯 PVDF、SMP 等), 掺杂吸热材料 (如:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、石墨烯、碳纳米管等) 制备而成。

以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PDMS 光热层基材的制备为例。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒在 NIR 波段有很强的光热效应, 被广泛应用于各类光响应场合中。由于 PDMS 本征疏水,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  本征亲水, 因此  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒在分散到 PDMS 前需要疏水处理: 首先将硅烷偶联剂溶于无水乙醇, 加入冰乙酸将 PH 值调至 6.0; 然后, 将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入硅烷偶联剂中超声分散后在 20 °C 水浴中反应 2.5 h; 待  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒沉淀后去除上清液并加入乙醇洗涤后, 在 45 °C 下真空干燥去除溶剂。

随后, 将经硅烷偶联剂处理的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒溶于三氯甲烷形成磁流体, 30 °C 水浴超声反应 0.5 h 后加入 PDMS 预聚物继续超声水浴 0.5 h; 最后, 经通风搅拌以及真空干燥移除三氯甲烷后将 PDMS 固化剂 (预聚物与固化剂比例 10:1) 倒入上述磁流体中, 充分搅拌得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PDMS 光热基材,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的掺杂比通常为 5 wt%。

此外, ZnO-Pt 也能作为 NIR 波段光热响应材料<sup>[56]</sup>。该光热层则主要采用水热合成的方法, 在氧化铟锡 ITO 衬底上生长 ZnO 纳米柱阵列后沉积 Pt 纳米颗粒获得。首先, 将醋酸锌溶于 2-甲氧基乙醇中, 在室温搅拌 20 min, 然后加入乙醇胺, 搅拌 2 h 得到种晶溶液; 将六水合硝酸锌、六亚甲基四胺溶于去离子水中, 室温搅拌 2 h 制备生长液; 然后, 在 ITO 基底上旋涂种晶溶液后在 270 °C 下进行退火形成了种子层再将 ITO 基底悬浮于生长液中; 在 80 °C 下生长 6 h 后取出 ITO 基底, 冲洗后在 80 °C 下干燥 2 h 获得 ZnO 纳米柱阵列; 最后, 采用真空溅射方法将 Pt 纳米颗粒沉积到制备好的 ZnO 纳米柱阵列基底上, 得到光热层。

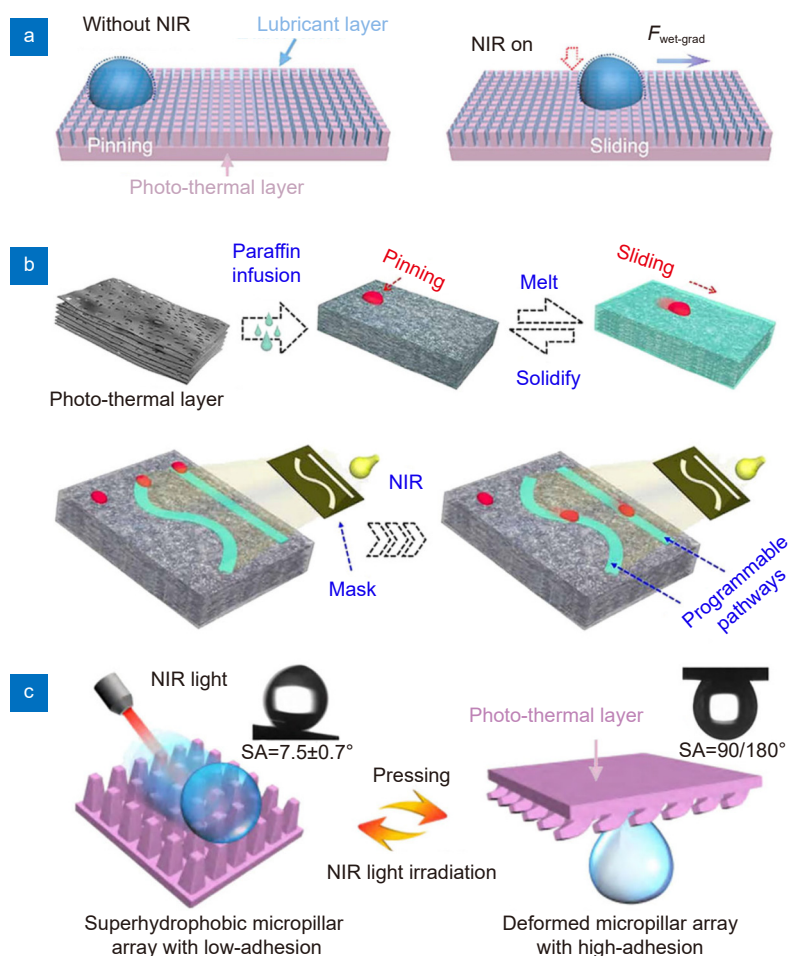


图9 光-热型液滴操控表面构造及液滴操控示意。(a) 硅油浸注型<sup>[37]</sup>; (b) 石蜡浸注型<sup>[38]</sup>; (c) 记忆型<sup>[40]</sup>

Fig. 9 Structure and operation of photo-thermal droplet manipulation surfaces which are categorized as the (a) silicone oil infusion<sup>[37]</sup>, (b) paraffin infusion<sup>[38]</sup>, and (c) shape-memory<sup>[40]</sup>

### 3.1.2 液滴操控功能表面微纳结构加工

光热效应型液滴操控表面通常通过激光烧蚀或模板法来获得微纳结构。飞秒、皮秒以及纳秒脉冲激光具有能量高、加工精度高以及加工对象丰富等优点,在功能表面加工方面有着广泛的应用<sup>[57-60]</sup>。如图10所示, Bai等人<sup>[40]</sup>使用飞秒激光(脉宽50 fs, 波长800 nm, 入瞳功率10 mW, 重频1 kHz)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -SMP表面制备了边长约50  $\mu\text{m}$ , 高度约100  $\mu\text{m}$ , 间隔约45  $\mu\text{m}$ 的周期性微柱表面。Wu等人<sup>[38]</sup>基于飞秒激光(脉宽104 fs, 波长800 nm, 入瞳功率250 mW, 重频1 kHz)在PDMS/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面制备了边长约58  $\mu\text{m}$ , 高度约83  $\mu\text{m}$ , 间隔约39  $\mu\text{m}$ 的周期性微柱阵列。Li等人<sup>[50]</sup>采用高功率皮秒 $\text{CO}_2$ 激光在聚四氟乙烯PTFE表面进行烧蚀, 制备出所需间距和尺寸的微柱阵列结构。随后, 在相同的条件下, 利用皮秒 $\text{CO}_2$ 激光对靶区进行反复烧蚀, 制备出毫米量级(直径1 mm, 深度0.6 mm)的空腔结构实现液滴弹

跳操控。Jiao等人<sup>[45]</sup>利用高功率355 nm纳秒激光(脉宽12 ns, 重频300 kHz)对掺杂石墨烯的PVDF材料进行烧蚀, 刻写了宽度约10  $\mu\text{m}$ 间距约100  $\mu\text{m}$ 的微纳沟槽阵列, 发现微纳沟槽会对液滴操纵产生不同的润湿性。

Gao等人<sup>[41]</sup>则主要采用具有周期性亚微米孔结构的阳极氧化铝AAO作为模板在光热层上制备微纳功能结构。如图11所示, 首先, AAO模板经过空气等离子体清洗提升其表面化学活性后, 在90  $^{\circ}\text{C}$ , 低压(-0.1 MPa)下氟硅烷化5 h; 随后将PDMS/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光热胶体浇注到AAO模板上, 静置1 h来消除气泡, 再在70  $^{\circ}\text{C}$ 固化4 h; 最后, 将PDMS/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 从模板剥落得到表面具有百纳米量级结构的光热层。

### 3.1.3 润滑层

光热效应型液滴操控功能表面润滑层分为非相变材料(如: 硅油, 氟油, 油酸等); 以及相变材料(主要为石蜡)。润滑层通常具有较低的表面张力, 适中



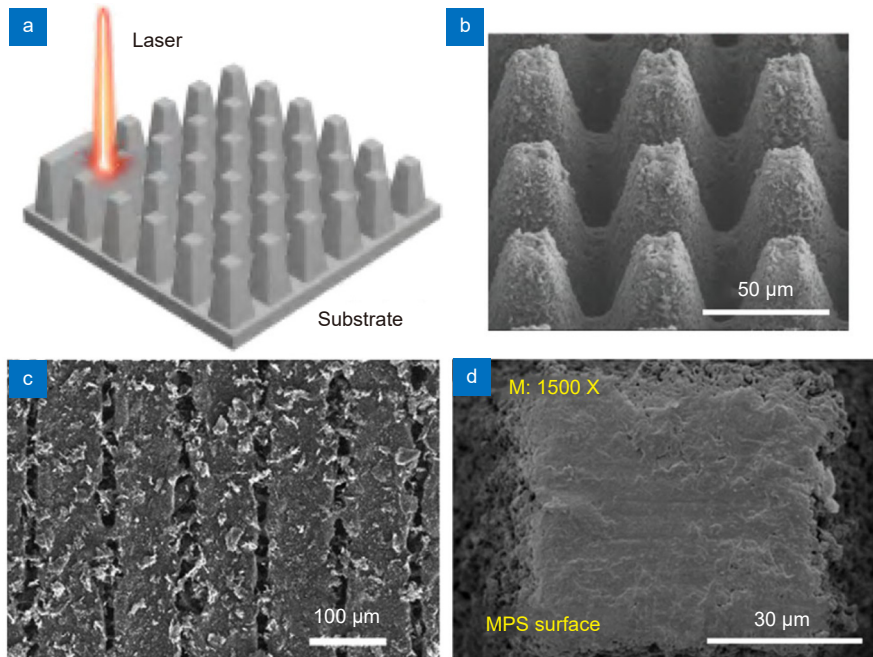


图 10 激光烧蚀加工微纳功能表面。(a) 激光烧蚀加工示意图<sup>[40]</sup>；(b) 飞秒激光烧蚀加工<sup>[40]</sup>；(c) 皮秒激光烧蚀加工<sup>[50]</sup>；(d) 纳秒激光烧蚀加工<sup>[47]</sup>

Fig. 10 Laser ablation machining of micro and nano functional surfaces. (a) Schematic of laser ablation<sup>[40]</sup>；(b) Femto laser ablation<sup>[40]</sup>；(c) Picosecond laser ablation<sup>[50]</sup>；(d) Nanosecond laser ablation<sup>[47]</sup>

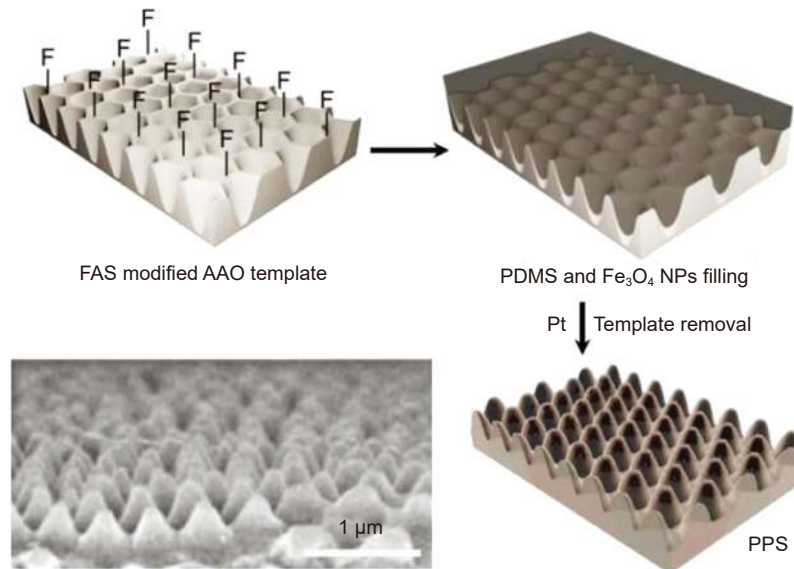


图 11 AAO 模板法加工光热层微纳功能结构<sup>[41]</sup>

Fig. 11 Reverse moulding of photo-thermal layer micro-nano functional structure with AAO<sup>[41]</sup>

的黏度，较低的蒸发压力以及化学惰性。非相变材料润滑层降低了液滴滑动的摩擦力，同时也是液滴操控功能表面产生润湿梯度力的媒介。如图 12(a) 所示，当激励光照射丙二醇液滴 ( $\approx 5 \mu\text{L}$ ) 左侧边缘时，该侧液滴的接触角由于润滑层张力下降而增大。液滴在 0.46~0.88 s 之间发生形变，并在 0.88~1.36 s 之间形变

达到最大，液滴开始向右侧移动<sup>[41]</sup>。

相变型润滑层主要依靠不同相时材料对液滴的粘滞力不同实现对液滴的操控。如图 12(b) 所示，不同液滴 ( $\approx 5 \mu\text{L}$ ) 在无激励光照射情况下石蜡浸注的功能表面具有很大的滚动角 ( $>60^\circ$ )；而当石蜡转变为液相时，滚动角最低可达到  $6^\circ$ <sup>[56]</sup>。

### 3.2 光-电型

基于介电泳力, 电润湿及光电导效应实现液滴操控的可称为光-电型液滴操控功能表面。图 13 为典型光-电型液滴操控功能表面结构及液滴操控示意。

图 13(a)<sup>[39]</sup> 为光-热释电介电泳力液滴操控功能表面, 其结构包括光热层 (GP layer), 热释电晶体 (LiNbO<sub>3</sub>) 以及超疏层 (SH layer)。光热层主要用于吸收光能加热热释电晶体, 热释电晶体温度升高时材料

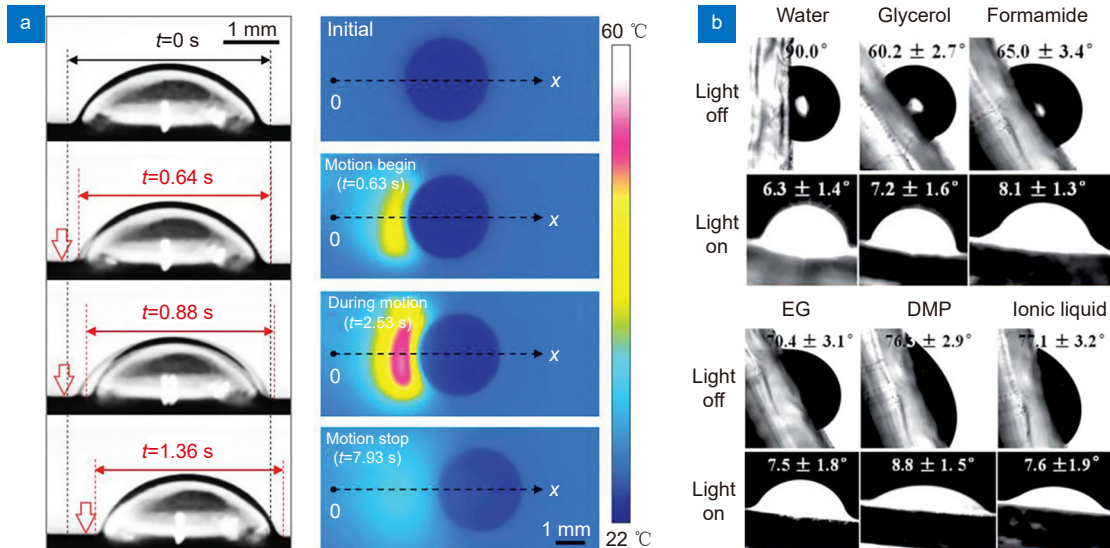


图 12 液滴在润滑层上的接触角与滚动角变化。(a) 非相变型润滑层<sup>[41]</sup>; (b) 相变型润滑层<sup>[56]</sup>  
 Fig. 12 Variation of contact and sliding angle of droplet on photo-thermal functional surface lubricant layers.  
 (a) Non-phase transition lubricant layer<sup>[41]</sup>; (b) Phase transition lubricant layer<sup>[56]</sup>

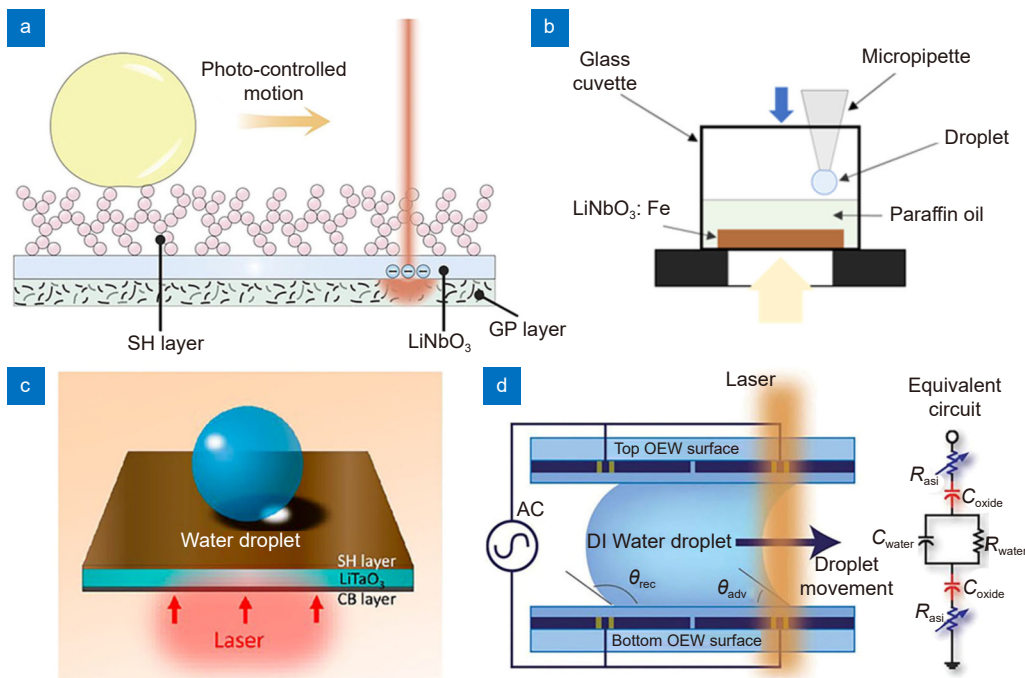


图 13 光-电型液滴操控表面构造及液滴操控示意。(a) 光-热释电介电泳力型<sup>[39]</sup>,  
 (b) 光伏效应介电泳力型<sup>[51]</sup>; (c) 光-热释电润湿型<sup>[53]</sup>; (d) 光电导-电润湿型<sup>[61]</sup>

Fig. 13 Structure and operation of photo-electric droplet manipulation surfaces which are categorized as the (a) photo-pyroelectric dielectric electrophoresis force<sup>[39]</sup>, (b) photo-voltaic dielectric electrophoresis force<sup>[51]</sup>, (c) photo-pyroelectric wettability<sup>[53]</sup>, and (d) photo-conductive electric wettability<sup>[61]</sup>

自发极化强度下降, 材料表面上将产生的额外电荷形成介电泳力场驱动液滴。超疏层通常具有微纳复合结构, 液滴在超疏层上具有高的接触角以及极低的滚动角。

图 13(b)<sup>[51]</sup> 为基于光伏效应介电泳力的液滴操控表面。包括光伏晶体 (如:  $\text{Fe}^{2+}$  掺杂铌酸锂) 以及润滑层 (如: 液态石蜡)。光伏晶体在外界光激励下, 由于光伏效应产生了介电泳力, 从而驱动润滑层中的液滴向光辐照区移动。

基于光-电润湿的液滴操控表面包括基于光-热释电润湿型, 以及基于外加电压的光电导-电润湿型。如图 13(c)<sup>[53]</sup> 所示的液滴操控表面包括光热层 (CB layer), 热释电晶体 ( $\text{LiTaO}_3$ ) 以及超疏层。光热层吸收光能后加热热释电晶体, 直接产生足够强的电场实现表面润湿性的变化。另一种液滴操控表面其构造如图 13(d)<sup>[61]</sup> 所示, 其基底为以 ITO 玻璃作为光电润湿材料, 以无定形硅作为 ITO 光电导电极与 AC 电源相连。当激光照射无定形硅时将产生光电导效应, 无定形硅的电阻率下降, ITO 表面开始充电引发电润湿效应, 与此同时该处液滴接触角减小, 液滴向光点所在位置移动。

光致电效应型表面与光热效应型功能表面光热层组成、制备方法基本相同。

### 3.2.1 超疏层加工

基于玻璃材质的超疏层往往需要经过化学刻蚀在表面形成亚微米及纳米量级结构, 随后用低表面能试剂处理, 达到超疏水、疏油效果。

Li 等人<sup>[39]</sup> 的工作中, 光-热释电介电泳力型液滴操控表面的超疏水结构为基于化学刻蚀得到的二氧化硅纳米网络。首先, 在盖玻片上熏镀一层碳纳米颗粒, 然后将盖玻片与四乙氧基硅烷和氢氧化氨放入干燥器中真空沉积 18 h; 碳纳米颗粒充当了化学刻蚀的保护模板, 使玻璃表面上未保护的区域与化学试剂反应,

刻蚀出纳米网络结构; 随后, 将样品在 550 °C 的条件下退火 3 h, 去除碳纳米颗粒; 最后, 使用等离子清洗机在高功率下对退火样品进行 5 min 的空气等离子清洗处理。化学刻蚀的二氧化硅纳米网络如图 14 所示。接下来用 PFDTs 在真空中沉积 2 h, 这时样品对超低表面张力的油 (如硅油和正庚烷) 具有超级排斥作用, 但完全被乙醇、IPA 和正丁醇等醇所润湿。为了使表面对多种液体具有超疏效应, 将其在 130 °C 加热 30 min, 以去除未反应的 PFDTs 并促进膜结构重组; 随后在 310 °C 加热 15 min, 以促进硅醇基团的冷凝和横向交联。

### 3.2.2 光电导电极加工

光电导电极是光电导-电润湿型液滴操控功能表面的“开关”, 如图 15<sup>[61]</sup> 所示, 未掺杂的氢化非晶硅 (a-Si:H) 连接着 ITO 导线与矩形区域, 在光照时其电导率快速下降从而使 ITO 矩形区域充电。a-Si:H 主要采用等离子体增强化学气相沉积 PECVD 制备, 通过辉光放电使  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$  等气体分解, 生成激活型原子, 原子团或分子团并在扩散中发生次级反应; 初级反应产物、次级反应产物到达衬底后进一步反应沉积后形成硅薄膜; 最后, 利用反应离子刻蚀, 将非晶硅刻蚀成连接导线与矩形区域的条形电极。

## 4 光响应液滴操控功能表面的应用

目前, 基于光响应液滴操控功能表面可以实现液滴运输、融合与分割、抓取与释放等多样化的液滴操控, 并逐步在“液滴机器人”、微流控芯片、生物、化学分析等领域得到应用。

### 4.1 运输、融合与分割、抓取与释放

目前, 光响应液滴操控功能表面可以对水、乙醇、硅油等多种成分的液滴实现光的远程操控运输<sup>[62-65]</sup>。如图 16(a) 所示, Wu 等人<sup>[37]</sup> 采用硅油浸注的光-热型

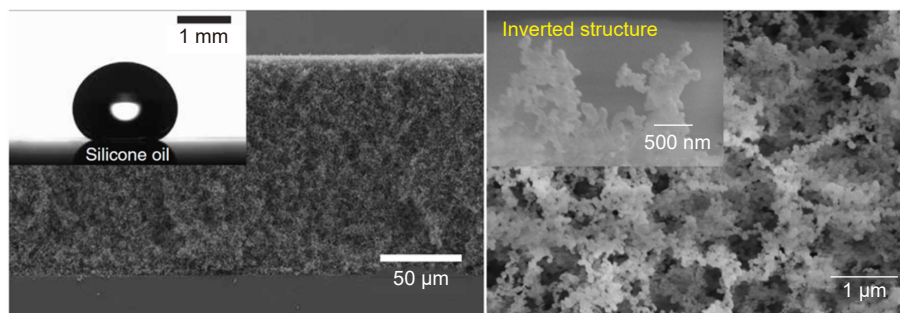


图 14 超疏表面微纳结构影像<sup>[39]</sup>

Fig. 14 Image of micro-nano structures on superhydrophobic surface<sup>[39]</sup>



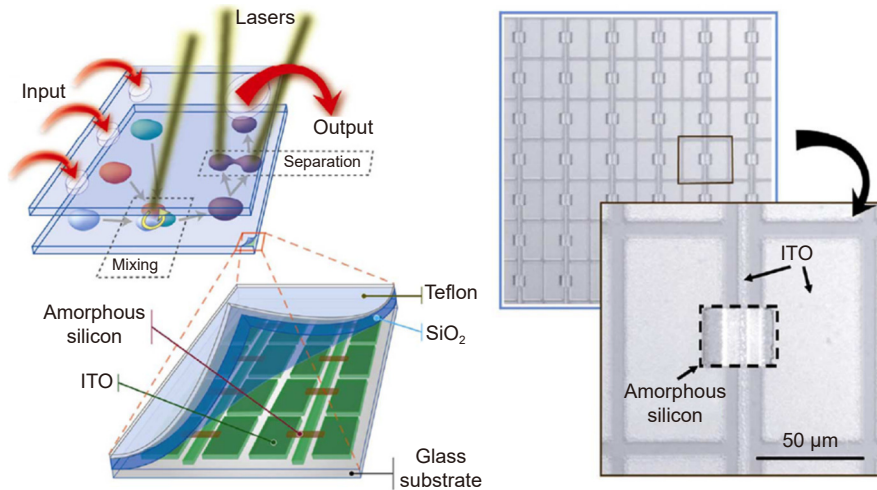


图 15 光电导-电润湿型液滴操控表面功能单元<sup>[61]</sup>

Fig. 15 Basic functional units of photo-conductive electric wettability surface<sup>[61]</sup>

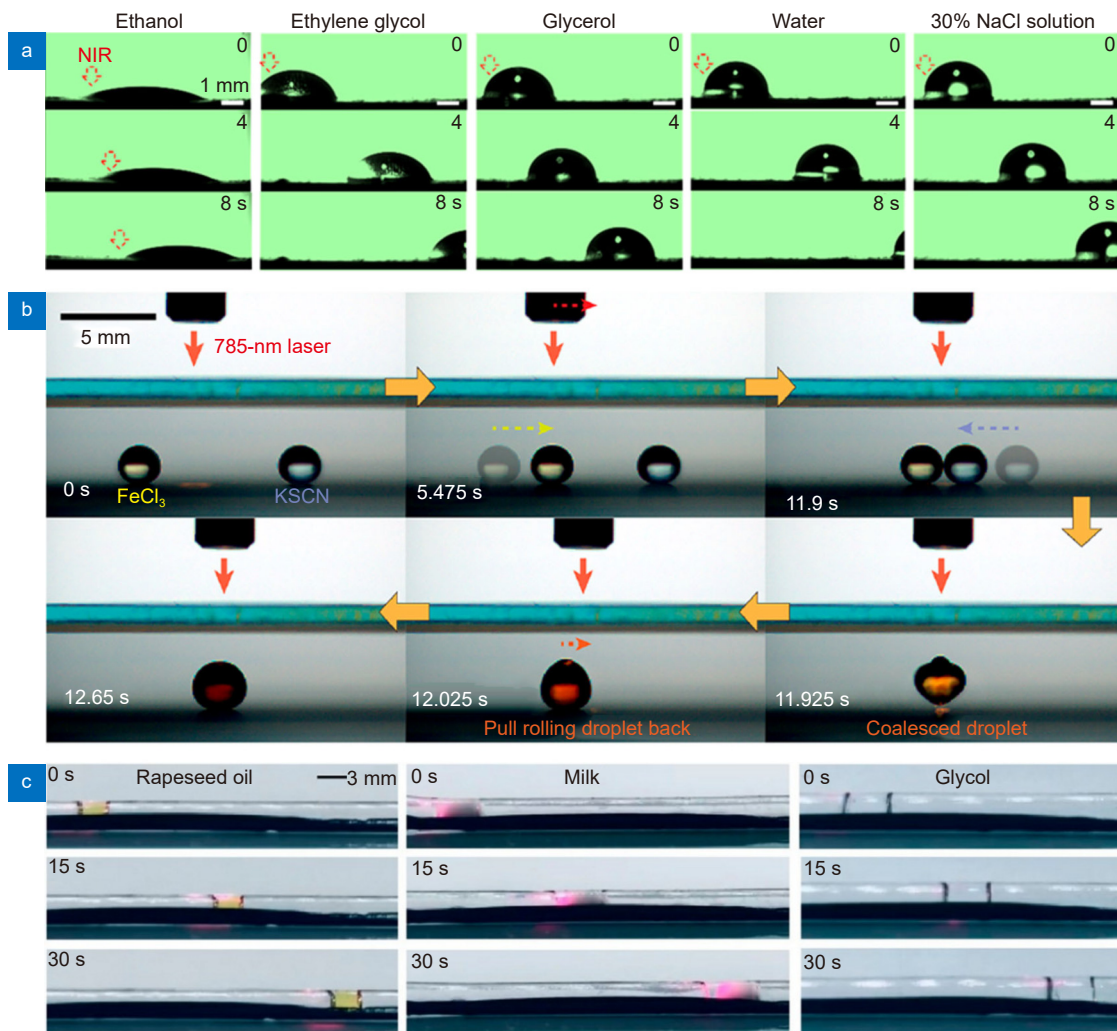


图 16 光操控不同类型液滴运输效果。(a) 光-热润滑剂浸注型功能表面液滴运输<sup>[37]</sup>; (b) 光-热释电介电泳力型功能表面液滴运输<sup>[66]</sup>; (c) 基于润滑剂浸注型通道内的液滴运输<sup>[67]</sup>

Fig. 16 Transportation of different droplets by light with (a) lubricant infused functional surface<sup>[37]</sup>, (b) photo-pyroelectric dielectric electrophoresis force functional surface<sup>[66]</sup>, and (c) tunnel based on lubricant infused material<sup>[67]</sup>

表面实现了乙醇、乙二醇、甘油、水以及氯化钠溶液的运输。Tang 等人<sup>[66]</sup>基于热释电晶体的光-电型液滴操控表面, 实现了 4~500  $\mu\text{L}$  的水、硫氰酸钾水溶液液滴的无损运输。得益于超疏水层, 该功能表面可以避免样品间的交叉污染。如图 16(c) 所示, Huang 等人<sup>[67]</sup>制备的光-热润滑剂浸注型管状液滴操控平台可以实现水滴、菜籽油、牛奶和乙二醇以及混合型液滴的有效驱动。

液滴的融合与分裂是分析化学以及高通量检测中的重要手段<sup>[68-69]</sup>, 人们通常利用微流控芯片结构导引液滴融合, 或采用特定结构产生的界面张力变化而使液滴分裂。光响应液滴操控表面则提供了一种灵活、高精度的液滴融合与分裂手段。Li 等人<sup>[39]</sup>通过光热效应诱导铌酸锂晶体产生的介电泳力能够驱动 0.001~200  $\mu\text{L}$  的液滴, 实现液滴的融合, 图 17(a) 为基于该功能表面推动液滴之间的融合。此外, 该功能表面还能实现液滴的分割以及不同体积的液滴分发。如图 17(b) 所示, 当使用激光长时间 (约 5 s) 照射液滴后, 介电泳力将使乙醇液滴逐渐克服表面张力, 产生变形、拉伸, 直至分离; 此外, 当激光在液滴不同点位进行照射时, 还可将硅油液滴分割为不同体积的液滴, 如图 17(c) 所示, 基于光响应液滴操控功能表面, 可以有效且低损地抓取液滴并释放到目标位置。

如图 18(a) 所示, Bai 等人<sup>[40]</sup>展示了基于记忆型

光热响应液滴操控表面的液滴抓取与释放。初始时刻功能表面的微结构处于形变状态, 表面呈现出很强的水滴黏附性, 当功能表面接触到置于低黏附基底上的液滴 (10  $\mu\text{L}$ ) 时, 即可抓取液滴使其与原基底分离; 待水滴移动至指定位置时, 变形的微柱阵列通过 NIR 光照射将恢复到原来的直立形态, 表面的高黏附状态转变为低黏附状态, 抓取的液滴从样品表面脱落, 释放至指定位置。Yan 等人<sup>[53]</sup>则利用光电润湿效应实现了“光学移液枪”装置对液滴的抓取与释放。如图 18(b) 所示, 一枚基于热释电晶体  $\text{LiTaO}_3$  的液滴操纵功能表面被安装在激光器的出光口, 当开启激光时, 功能表面由于  $\text{LiTaO}_3$  热释电效应润湿性会发生改变, 液滴在表面的黏附力增强会将液滴 (1.5  $\mu\text{L}$ ) 吸附在装置表面; 当到达位置后, 关闭激光器功能表面恢复初始润湿状态, 液滴即会脱落并释放至指定位置。

#### 4.2 “液滴机器人”

Wang 等人<sup>[70]</sup>开发了一种具有高效的光热以及独特铁电效应的新型复合光电材料 (photo-induced charged surface, PICS)。该表面不但具有优良的超疏水性, 还具有实时、高效以及持续的电荷产生能力, 可以驱动 8  $\mu\text{L}$  水滴以平均速度 35.9 mm/s 的速度运动, 还可以实现液滴多种模式 (如: 向前、向后和旋转) 的运动控制, 从而实现了灵活多功能的“液滴机器人”。如图 19 所示, 基于 NIR 光的诱导, “液滴机器人”在

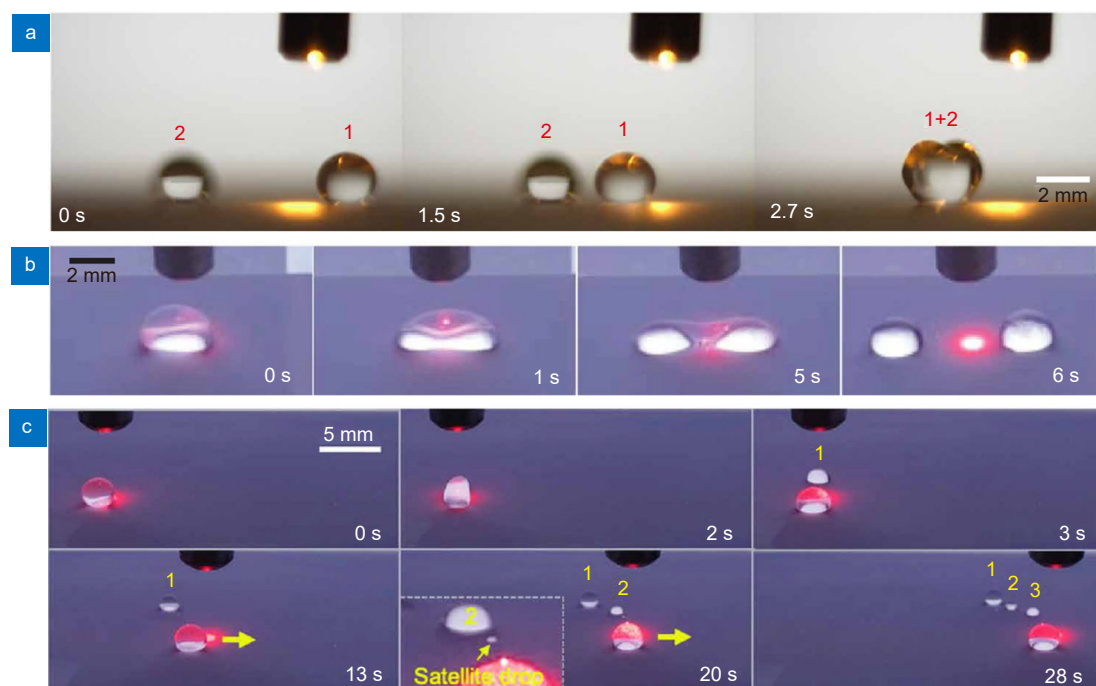


图 17 液滴融合与分割<sup>[39]</sup>。(a) 液滴融合; (b) 液滴分割; (c) 液滴体积分配

Fig. 17 Droplet merging and splitting with light<sup>[39]</sup>. (a) Merging of droplets; (b) Splitting of droplet; (c) Dispensing of droplet

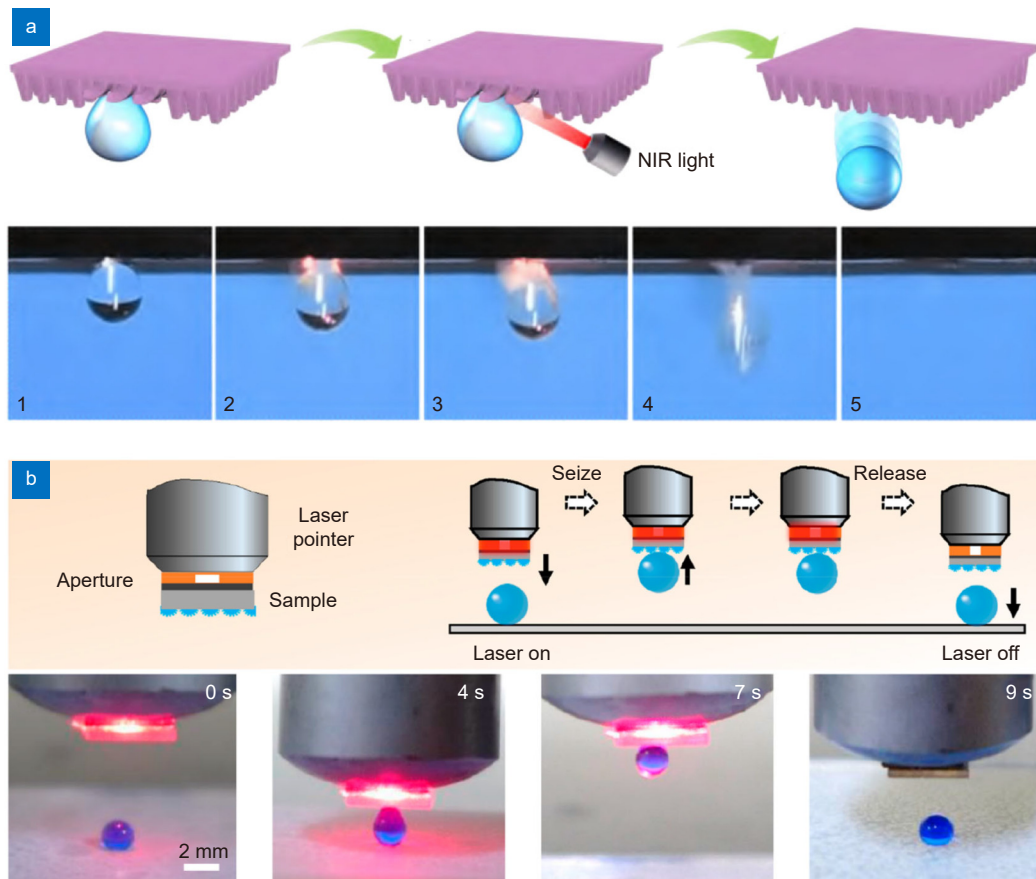


图 18 液滴抓取与释放。(a) 操控液滴选择性释放<sup>[40]</sup>；(b) 基于“光学移液枪”抓取与无损转移液滴<sup>[53]</sup>  
 Fig. 18 Capture and release of droplets. (a) Selective releasing of droplet with light remote control<sup>[40]</sup>;  
 (b) Capture and lossless transfer with optical pipet<sup>[53]</sup>

一个封闭 PICS 管中可以拉动物体 (虚线框) 从左至右移动；“液滴机器人”在光引导下可以在 PICS 表面上快速、准确地通过狭窄的通道；此外，它还可作为“清洁工”清理 PICS 表面的  $\text{CuSO}_4$  粉末污渍。

Ren 等人<sup>[71]</sup> 报导了基于光伏效应的光响应液态金属 (liquid metal, LM) 操控功能表面。该表面由光电晶体管，铜电极阵列以及石墨烯电极构成并使用透明环氧树脂进行了封装。在实验中，功能表面与液态金属置于  $\text{NaOH}$  溶液环境中，当 NIR 激光照射晶体管时，由于光伏效应光点处将产生一个指向铜电极的电位梯度，这将导致溶液与 LM 之间电双层电荷分布发生变化从而引发了界面张力的变化，最终产生了马兰戈力驱动 LM 液滴向光点位置移动。如图 20 所示，Ren 等人将三个 LM 液滴用圆柱形连接件相连，实现了由 LM 液滴充当车轮的“运载机器人”，通过一个光点即可控制其在二维平面上自由进行移动。除此之外，通过红外激光可以实现对 LM 液滴的运输、融合、分离等操控。

Paven 等人<sup>[72]</sup> 利用聚吡咯和碳黑粉末作为涂层包覆液滴，制备形成了液体弹珠 (liquid marbles, LMs)。涂层可以隔绝液滴与外界，使其具备良好的稳定性，当 LMs 漂浮在水面并使用 NIR 激光照射时，聚吡咯和碳黑吸热升温会使液面形成张力梯度，推动 LMs 向前移动。因此，LMs 在水中可被用作光驱动的“引擎”推动物体移动。如图 21(a) 所示，LMs “引擎”在激光的诱导下可以推动超过本身 150 倍重量的塑料小船运动；此外，日光也可激励该“引擎”工作。如图 21(b) 所示，一枚具有两个 LMs “引擎”的塑料小船，当其“引擎”被汇聚的日光轮流激发时，船体可以做到灵活的转向实现非线性的移动。以上的“液滴机器人”在微流控、药物传递系统、微型光电系统等领域都有着广阔发展前景以及巨大的应用潜力。

#### 4.3 生物应用

光响应液滴操控因其远程、无接触在生物医学领域有广泛的应用<sup>[73-75]</sup>。Wu 等人<sup>[38]</sup> 展示了基于硅油浸



注的光-热型液滴操控功能表面构建了可用于生物细胞的培养的操作平台。如图 22 所示, NIR 光以非接触的方式将酵母微滴导向人工培养基 (hole-1) 用以培养细胞, 而细胞抑制剂 (山梨酸钾) 微滴则导向酵母储存库 (hole-2) 用以抑制细胞。3 h 后发现 hole-1 孔中培养出的生物酵母细胞生长速率达到 285%, 而 hole-2 孔中培养出的生物酵母细胞生长速率为 128%, 实

验表明基于该种光响应操控平台没有破坏细胞培养的活性, 平台具有生物相容性。

Wang 等人<sup>[76]</sup> 基于光-电型功能表面 (light-induced charged slippery surface, LICS) 开发了封闭式的微流控生物芯片。LICS 芯片由光-电层以及两片聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 载玻片构成, 其中间填充有硅油层。如图 23(a) 所示, 在外界光的操控下, 芯片中的水滴

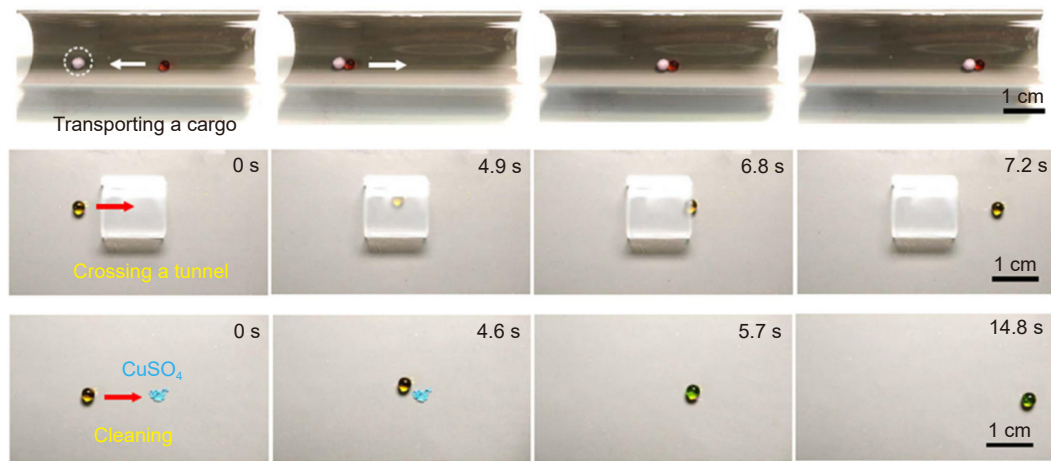


图 19 “液滴机器人”挪移物体, 穿越通道以及清洁污渍<sup>[70]</sup>  
 Fig. 19 Manipulate a droplet to move a cargo, go through a tunnel, and clean the stains<sup>[70]</sup>

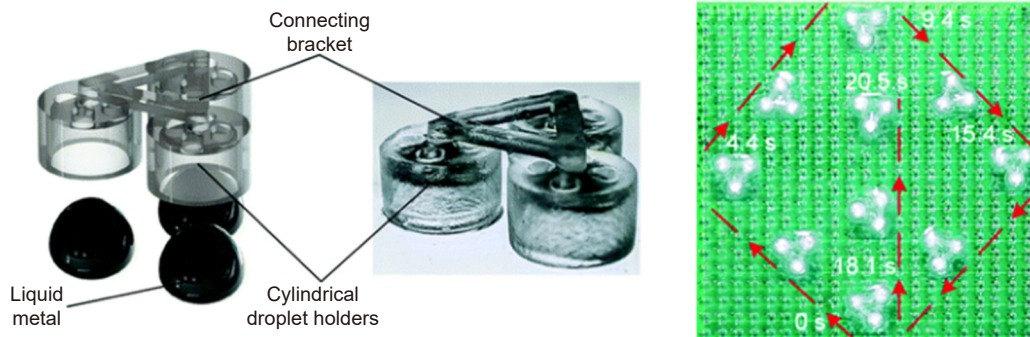


图 20 光操控液态金属“运载机器人”在液体环境中运动<sup>[71]</sup>  
 Fig. 20 Motion of liquid metal “vehicle robot” in liquid condition with light manipulation<sup>[71]</sup>

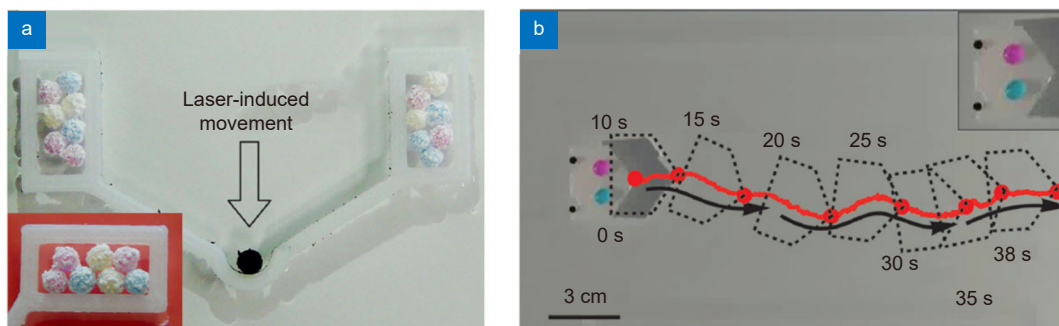


图 21 光响应液体弹珠“引擎”<sup>[72]</sup>. (a) 激光激励“引擎”推动塑料小船移动; (b) 日光激励双“引擎”塑料小船非线性移动  
 Fig. 21 Photo-responsive LMs “engine”<sup>[72]</sup>. (a) Motion of plastic boat with laser pumped “engine”; (b) Nonlinear movement of two-engine plastic boat pumped by sunlight

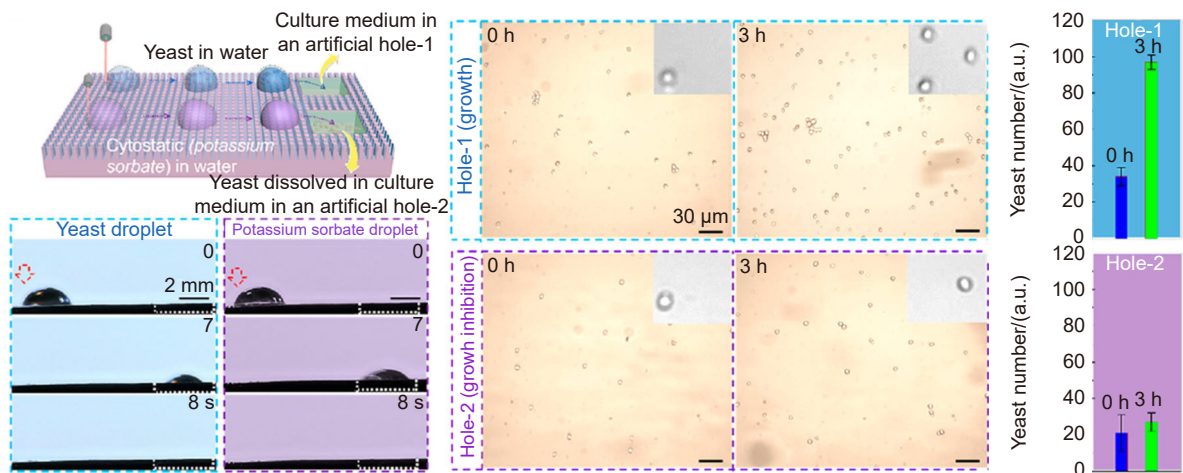


图 22 光响应细胞培养芯片<sup>[38]</sup>

Fig. 22 Cell culture chip based on photo-responsive droplet manipulation functional surface<sup>[38]</sup>

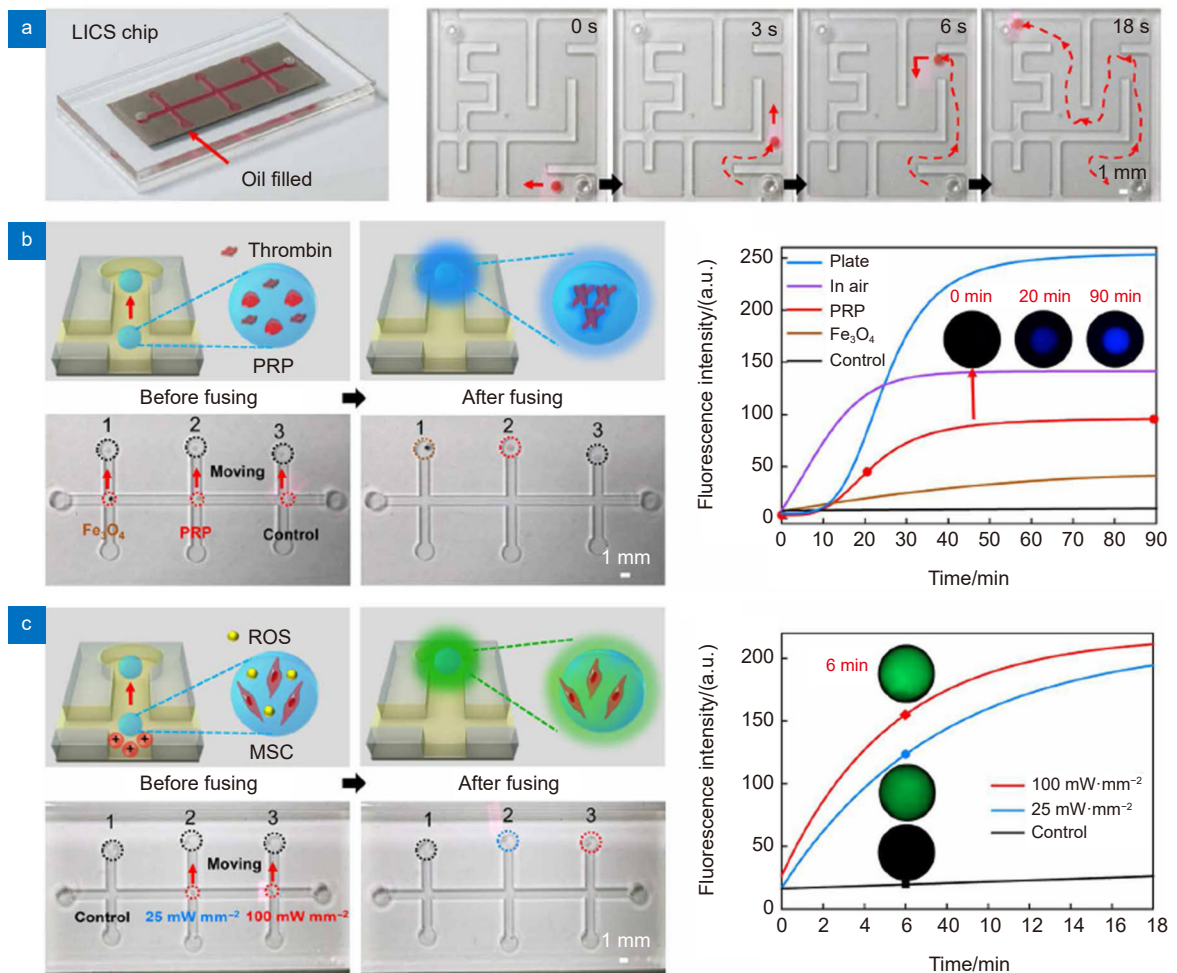


图 23 光响应封闭式微流控生物芯片<sup>[76]</sup>。

(a) 芯片结构与操控示意; (b) 凝血酶培养监测实验; (c) 细胞原位刺激与检测实验

Fig. 23 Photo-responsive micro-fluidic biological chip<sup>[76]</sup>. (a) Construction and operation of fluidic chip;

(b) Thrombin culture and monitor experiment; (c) Cell in situ stimulation and detection experiment

可以在迷宫结构中进行。图 23(b) 为基于该芯片的凝血酶检测实验：将凝血酶敏感荧光探针的液滴操纵至芯片的特定孔后，将血浆、含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒（模拟有污染物）的血浆和磷酸盐缓冲盐的液滴分别移动至特定孔中。由于封闭微流控芯片提供的抗菌污染和抗蒸发环境，含有血浆的液滴可以在室温下完整培养 90 min 后生成凝血酶，而含有的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与开放环境都导致血浆有较差的培养，LICS 芯片的这一特性为检测人类凝血功能的重要指标提供了十分具有发展前景的生物分析平台<sup>[77-78]</sup>。此外，LICS 可逆的电荷产生能力还可以原位刺激和监测细胞的反应，这在神经组织工程和再生医学的发展中有重要的应用价值<sup>[79-80]</sup>。如图 23(c) 所示，使用 NIR 光操纵含有活性氧 (reactive oxygen species, ROS) 敏感荧光探针的液滴和间充质干细胞 (mesenchymal stem cells, MSCs) 悬液融合。通过与对照组相比，发现了因操作过程中的电荷刺激，与 MSCs 融合的液滴会随着时间的推移快速产生和积累 ROS，且通过光功率密度可以进一步调节 ROS 水平的生成速度。

#### 4.4 化学分析应用

Marques 等人<sup>[62]</sup> 通过光诱导表面马兰戈尼效应实现了有机液滴的运输以及不同化学试剂液滴的融合反应。如图 24 所示，两个  $3\ \mu\text{L}$  油酸液滴被放置在溶解了偶氮苯三甲基溴化铵表面活性剂的水溶液中，开启紫外光照射后在光照射区域表面张力增加，液体表面产生由外围到中心的马兰戈尼流，从而带动油酸液滴

输到达光点位置处实现融合。此外，选用偶氮二羧酸二乙酯和  $\beta$ -松烯两种化学液滴在光照下融合反应，反应后的样本检测中没有发现有关偶氮苯三甲基溴化铵表面活性剂的特征峰，且两种化学试剂反应后正常出现了第三种特征峰，这表明表面活性剂仍停留在水溶液中没有污染任何试剂，证明了通过光操控液滴混合足以使有机反应有效地进行，在化学检测、微反应器研究等方面具有极大的应用潜力。

Jiao 等人<sup>[45]</sup> 利用石墨烯基的光-热响应石蜡浸注型液滴操控表面制备了可以自动进液型的化学反应芯片。如图 25 所示，初始时刻三种液滴 (PH 指示剂,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) 静止于进液口的光响应功能表面材料上。随后，利用光照顺次推动 PH 指示剂，碳酸钾及盐酸溶液融合，可以对不同通道中液体的 PH 值进行检测。

Sun 等人<sup>[81]</sup> 使用氧化石墨烯混合 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶溶液，并分散入  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒，制备了具有水凝胶微球阵列的光响应液滴操控功能表面。氧化石墨烯具有优异的光热转换能力，其吸光发热后会使得功能表面的亲水性水凝胶微球发生收缩暴露出疏水表面，从而实现功能表面的亲疏水性的转换，该表面可用于微反应器进行化学反应。如图 26(a), 26(b) 所示， $\text{CdCl}_2$  液滴放置在功能表面下方的基板上，当使用 NIR 光照射功能表面时，其携带的  $\text{Na}_2\text{S}$  液滴落下并与  $\text{CdCl}_2$  液滴融合发生反应生成了黄色的  $\text{CdS}$  纳米晶体。此外，利用该表面还可对多个液滴同时进行化

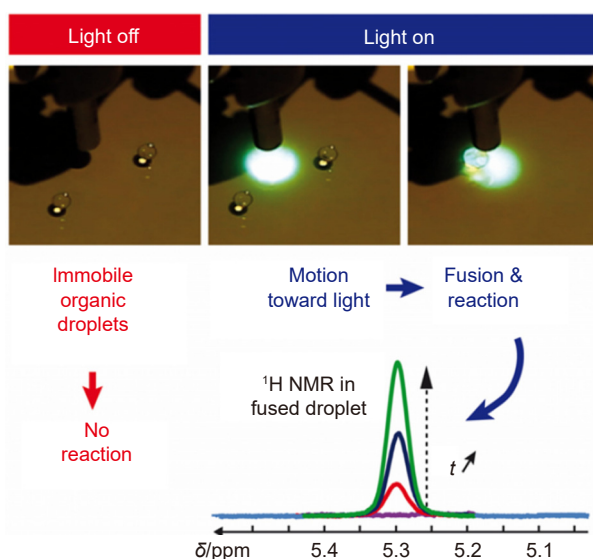


图 24 基于光响应的化学试剂液滴融合反应控制<sup>[62]</sup>

Fig. 24 Photo-responsive droplet fusion and reaction control of chemical reagents<sup>[62]</sup>



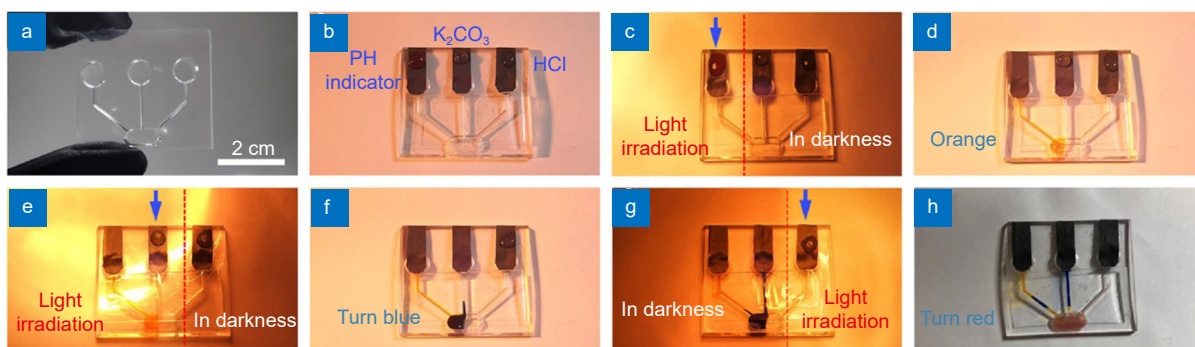


图 25 光响应自动进液化学反应芯片<sup>[45]</sup>。(a) 芯片实物；(b)~(h) 基于光响应的自动进液过程

Fig. 25 Photo-responsive automatic sampling chemical reaction chip<sup>[45]</sup>. (a) Photograph of the chip; (b)~(h) Automatic liquid feeding process based on optical response

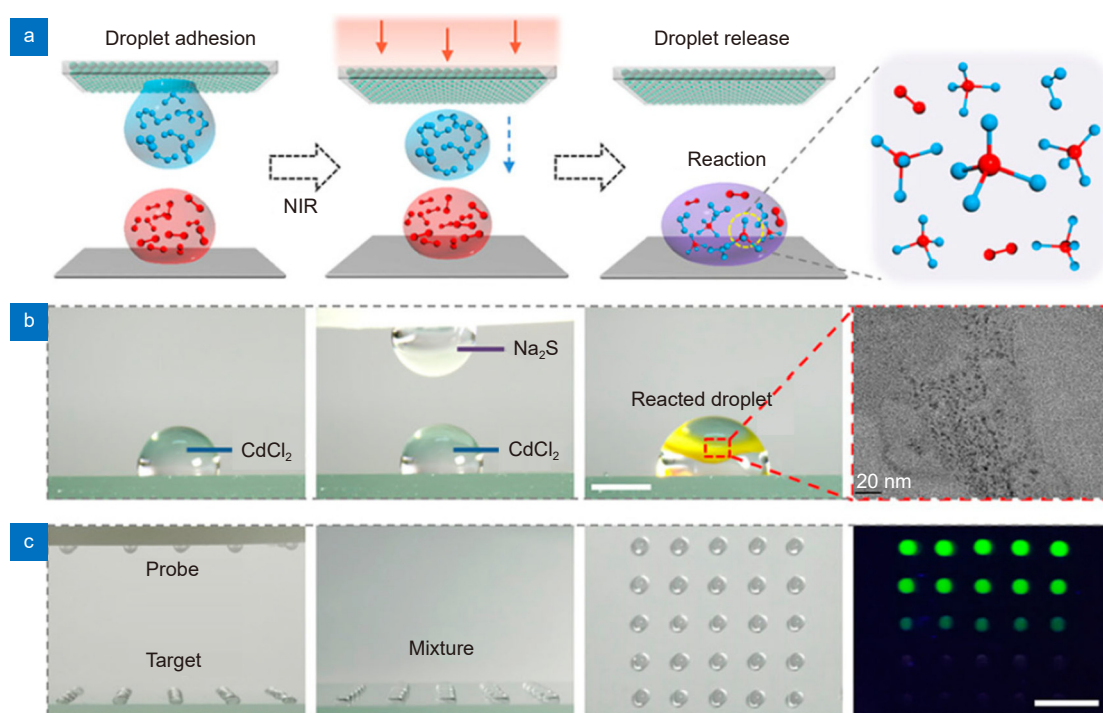


图 26 光响应功能表面在 CdS 纳米晶体合成方面的应用<sup>[61]</sup>。(a) 光操控液滴示意图；

(b) 实验过程及 CdS 实验结果影像；(c) 多样品并行检测应用

Fig. 26 Photo-responsive functional surface for CdS nanocrystal chemical synthesis<sup>[61]</sup>. (a) Schematic diagram of droplet manipulation; (b) Physical diagram and transmission electron microscopy image of CdS nanocrystals; (c) Parallel detection of multi samples

学分析, 如图 26(c) 所示, 该表面释放的液滴探针与基板上不同浓度的目标液滴融合时, 液滴将显示出不同强度的荧光信号, 这为多样品的检测分析提供了便利, 提高了化学检测效率。

#### 4.5 水下气泡操控

Chen 等人<sup>[82]</sup> 则展示了基于光响应液滴操控功能表面的新用途—操控水下气泡。基于光-热响应的硅油浸注型液滴操控表面, 通过远程 NIR 光刺激后, 其表面将产生润湿梯度力从而驱动水下气泡在任意方

向移动。利用润湿梯度力不仅可以实现水下气泡单向传输, 还具有按需操纵气泡至理想位置、加速气泡融合的动态控制等更多功能。如图 27 所示, 可以将平面上独立的 1-N 号气泡排列成所需的“U、S、T、C”等形状, 并可以对 1-N 号气泡依次进行融合, 这对废水处理、压力传感器等领域具有重要意义。

Dai 等人<sup>[83]</sup> 基于氧化锡玻璃和非晶硅制备出一种光热功能表面, 可以在水下操控气泡实现微型零件的组装。如图 28 所示, 两个需要组装的微型零件置

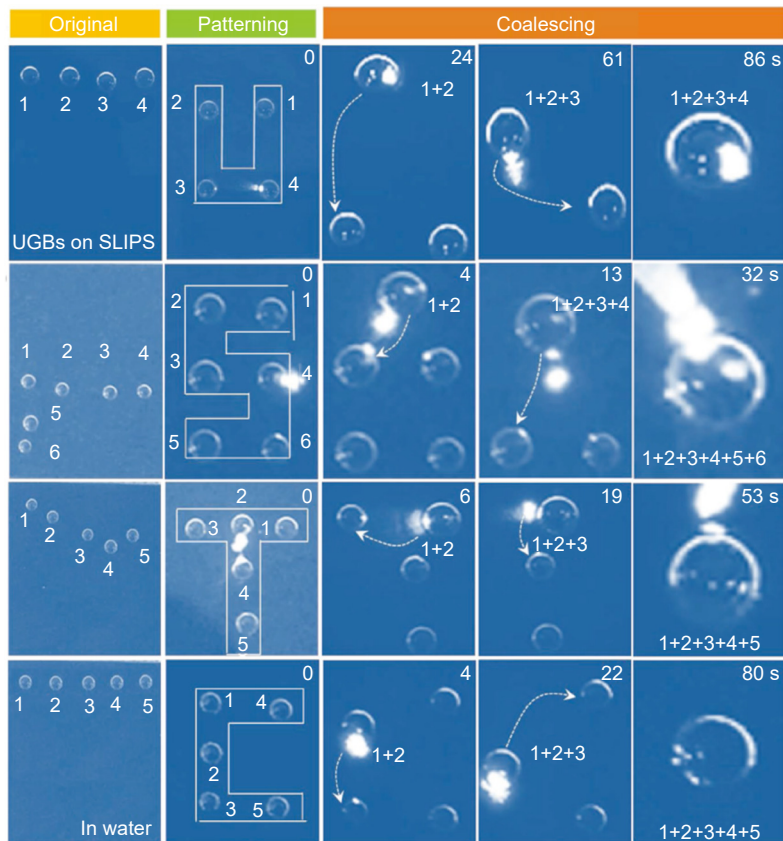


图 27 基于光响应液滴操控功能表面的水下气泡操控<sup>[82]</sup>

Fig. 27 Under-water bubble manipulation based on photo-responsive droplet manipulation functional surface<sup>[82]</sup>

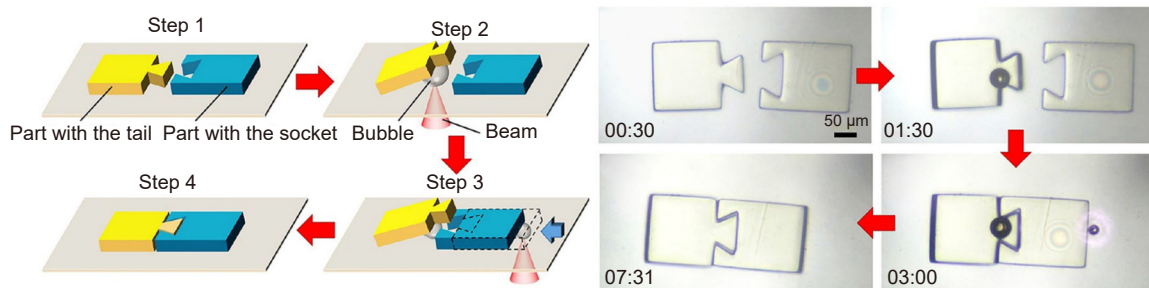


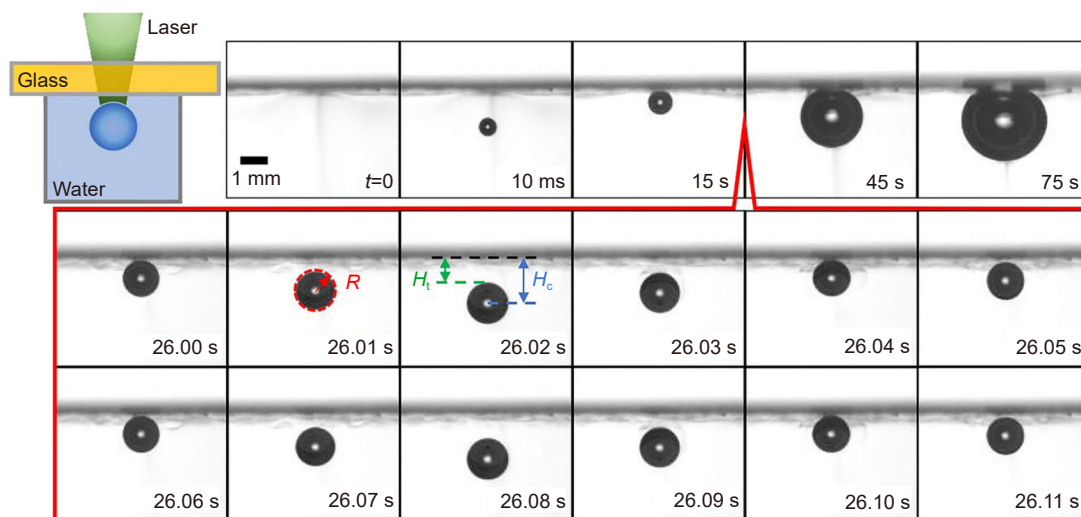
图 28 光热功能表面操控水下气泡实现微结构组装<sup>[83]</sup>

Fig. 28 Microparts assembly by controllable bubbles based on photo-thermal functional surface<sup>[83]</sup>

于光热功能表面上, 且处于添加了表面活性剂的水环境中。表面活性剂在光热作用下可以使功能表面界面上产生气泡, 同时具有防止零件与表面之间黏附的作用。首先使用激光照射一侧零件下方的功能表面以产生一个可以抬起微型零件的“气泡机器人”; 随后另一侧的零件则被以相同方式产生的另一个“气泡机器人”推动靠近被抬高的零件; 最后, 当气泡溶解消失时, 两个零件成功地嵌套到一起完成了组装。此外, 这种基于光操控的“气泡机器人”功能表面还可以对

齿轮型、链型等微型零件进行组装。

Hu 等人<sup>[84]</sup>利用 NIR 激光在高导热率蓝宝石玻璃操界面上实现了水下气泡的弹跳与操控。如图 29 所示, 在储液仓上覆盖着高导热率的蓝宝石玻璃板, 当激光功率超过一定阈值时水下将形成气泡。而与常规的由玻璃/水界面向下递减的温度分布不同, 高导热率的蓝宝石玻璃使得玻璃/水界面附近处温度大大降低, 从而形成了温度先升高再降低的逆温层。逆温层的存在导致光热引起的马兰戈尼力的方向会随着气泡

图 29 基于导热界面的光引导下气泡弹跳行为<sup>[84]</sup>Fig. 29 Light navigated bubble bouncing within water based on thermally conductive surface<sup>[84]</sup>

的位置与运动状态发生上下转化, 由此驱动水下气泡发生弹跳行为。此外, 随着光点的移动, 跳动的气泡同样可以被操控沿水平方向平移。

随着光操控液滴方法的发展与材料的革新, 光响应液滴操控功能表面实现了丰富的液滴操控功能, 包括液滴的输运、融合、分割、抓取、释放等, 因此在许多领域得到了应用与推广。基于光响应液滴操控的“液滴机器人”对于未来微型光电系统、柔性机器人、药物投递<sup>[85-91]</sup>有着重要的参考价值; 光响应液滴操控功能表面与微流控芯片技术的深化融合将为在生物、化学分析领域开发智能化、高通量的细胞培养、药物筛选、化学合成、分子检测芯片等<sup>[92-96]</sup>提供思路; 除此之外, 能实现水下液滴、气泡操控的光响应功能表面, 在微粒、微机械乃至细胞操控等方面<sup>[97-101]</sup>具有极大的应用价值。

## 5 总结与展望

光响应液滴操控功能表面以光作为激励场, 通过光热、光电等效应实现了对液滴的丰富操控。相比于电激励型液滴操控表面复杂的电路设计与制备流程, 绝大多数光响应型润湿功能表面仅通过掺杂吸光颗粒以及表面处理即可获得, 极大的降低了制备、维护成本; 相比磁响应表面, 光响应型润湿功能表面主要利用光点进行指向, 操作灵活且精度高, 抗磁场干扰能力强。光响应液滴操控功能表面的开发与应用已成为智能润湿表面研究领域的重要课题。

目前, 对于光响应液滴操控功能表面的研究主要

集中体现在: 发展新型操控原理、开发新型功能材料、提升功能表面性能、扩展液滴操控应用等方面。在过去的二十余年中, 研究人员提出了多样的光操控液滴原理, 通过光激励响应引发表面润湿梯度、相变、机械形变、介电泳力以及电浸润等效应所产生的力实现对液滴的操控; 同时, 开发了多样的光热、光电响应功能材料(如: 液态金属颗粒掺杂的聚偏氟乙烯-三氟乙烯聚合物,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂的 PDMS、SMP 等)为液滴操控提供动力; 通过优化功能表面的微观形貌、构建低阻力超疏表面、优化材料配方以及表面化学修饰等提高功能表面的耐久性、响应灵敏度、操控速度等; 在应用方面, 当前光响应液滴操控表面能够实现多种类型液滴的输运、融合、分裂、抓取、选择性释放等, 在柔性机器人、化学及生物微流控芯片等方面展现出了巨大的应用潜力。在未来的研究中, 继续探索新型液滴操控原理、发展新型光响应材料、降低激光光热损伤、实现液滴多模态群体以及相分离精准操控等仍是光操控液滴研究领域的重点问题; 此外, 深化光响应液滴操控表面在微观柔性机器人、精细化工合成控制、生物医学检测与分析等方面的应用, 开发紧凑、高兼容、多功能的光响应液滴操控平台与系统也将是研究人员重点探究的问题。

## 参考文献

- [1] Xu G C, Gu Z Y, Xu D J, et al. Characteristics of rice leaf surface and droplets deposition behavior on rice leaf surface with different inclination angles[J]. *Sci Agric Sin*, 2014, 47(21): 4280-4290.



- 徐广春, 顾中言, 徐德进, 等. 稻叶表面特性及雾滴在倾角稻叶上的沉积行为[J]. *中国农业科学*, 2014, **47**(21): 4280–4290.
- [2] Chen H W, Zhang P F, Zhang L W, et al. Continuous directional water transport on the peristome surface of *Nepenthes alata*[J]. *Nature*, 2016, **532**(7): 85–89.
- [3] Cheng Q F, Li M Z, Zheng Y M, et al. Janus interface materials: Superhydrophobic air/solid interface and superoleophobic water/solid interface inspired by a lotus leaf[J]. *Soft Matter*, 2011, **7**(13): 5948–5951.
- [4] Lu Y, Sathasivam S, Song J L, et al. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil[J]. *Science*, 2015, **347**(6226): 1132–1135.
- [5] Li S H, Huang J Y, Chen Z, et al. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(1): 31–55.
- [6] Li X J, Jiang C M, Zhao F N, et al. A self-charging device with bionic self-cleaning interface for energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2020, **73**: 104738.
- [7] Sun G, Fang Y, Cong Q, et al. Anisotropism of the non-smooth surface of butterfly wing[J]. *J Bionic Eng*, 2009, **6**(1): 71–76.
- [8] Mei M, Luo D, Guo P, et al. Multi-level micro-/nanostructures of butterfly wings adapt at low temperature to water repellency[J]. *Soft Matter*, 2011, **7**(22): 10569–10573.
- [9] Ju J, Zheng Y M, Jiang L. Bioinspired one-dimensional materials for directional liquid transport[J]. *Acc Chem Res*, 2014, **47**(8): 2342–2352.
- [10] Ju J, Bai H, Zheng Y M, et al. A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus[J]. *Nat Commun*, 2012, **3**: 1247.
- [11] Bai F, Wu J T, Gong G M, et al. Biomimetic “cactus spine” with hierarchical groove structure for efficient fog collection[J]. *Adv Sci*, 2015, **2**(7): 1500047.
- [12] Parker A R, Lawrence C R. Water capture by a desert beetle[J]. *Nature*, 2001, **414**(6859): 33–34.
- [13] Nørgaard T, Dacke M. Fog-basking Behaviour and water collection efficiency in Namib desert darkling beetles[J]. *Front Zool*, 2010, **7**: 23.
- [14] Guadarrama-Cetina J, Mongruel A, Medici M G, et al. Dew condensation on desert beetle skin[J]. *Eur Phys J E*, 2014, **37**(11): 109.
- [15] Chiou P Y, Moon H, Toshiyoshi H, et al. Light actuation of liquid by optoelectrowetting[J]. *Sens Actuators A Phys*, 2003, **104**(3): 222–228.
- [16] Huang G Y, Li M X, Yang Q Z, et al. Magnetically actuated droplet manipulation and its potential biomedical applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(2): 1155–1166.
- [17] Lv P, Zhang Y L, Han D D, et al. Directional droplet transport on functional surfaces with superwettabilities[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2021, **8**(12): 2100043.
- [18] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Adv Mater*, 2002, **14**(24): 1857–1860.
- [19] Zhang S N, Huang J Y, Chen Z, et al. Bioinspired special wettability surfaces: From fundamental research to water harvesting applications[J]. *Small*, 2017, **13**(3): 1602992.
- [20] Li S H, Li H J, Wang X B, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(36): 9274–9276.
- [21] Yang J T, Chen J C, Huang K J, et al. Droplet manipulation on a hydrophobic textured surface with roughened patterns[J]. *J Microelectromech Syst*, 2006, **15**(3): 697–707.
- [22] Zheng Y M, Bai H, Huang Z B, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. *Nature*, 2010, **463**(7281): 640–643.
- [23] Ghosh A, Ganguly R, Schutzius T M, et al. Wettability patterning for high-rate, Pumpless fluid transport on open, non-planar microfluidic platforms[J]. *Lab Chip*, 2014, **14**(9): 1538–1550.
- [24] Li A, Li H Z, Li Z, et al. Programmable droplet manipulation by a magnetic-actuated robot[J]. *Sci Adv*, 2020, **6**(7): eaay5808.
- [25] Gao A T, Butt H J, Steffen W, et al. Optical manipulation of liquids by thermal Marangoni flow along the air–water interfaces of a superhydrophobic surface[J]. *Langmuir*, 2021, **37**(29): 8677–8686.
- [26] Malvadkar N A, Hancock M J, Sekeroglu K, et al. An engineered anisotropic Nanofilm with unidirectional wetting properties[J]. *Nat Mater*, 2010, **9**(12): 1023–1028.
- [27] Tian D L, Zhang N, Zheng X, et al. Fast responsive and controllable liquid transport on a magnetic fluid/Nanoarray composite interface[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(6): 6220–6226.
- [28] Cheng Z J, Zhang D J, Lv T, et al. Superhydrophobic shape memory polymer arrays with switchable isotropic/anisotropic wetting[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(7): 1705002.
- [29] Rao Q Q, Li A, Zhang J W, et al. Multi-functional fluorinated ionic liquid infused slippery surfaces with dual-responsive wettability switching and self-repairing[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(5): 2172–2183.
- [30] Yang D Q, Piech M, Bell N, et al. Photon control of liquid motion on reversibly photoresponsive surfaces[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(21): 10864–10872.
- [31] Digue A, Guillemic R M, Magome N, et al. Photomanipulation of a droplet by the chromocapillary effect[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(49): 9281–9284.
- [32] Ichikawa M, Takabatake F, Miura K, et al. Controlling negative and positive photothermal migration of centimeter-sized droplets[J]. *Phys Rev E*, 2013, **88**(1): 012403.
- [33] Kwon G, Panchanathan D, Mahmoudi S R et al. Visible light guided manipulation of liquid wettability on photoresponsive surfaces[J]. *Nat Commun*, 2017, **8**(1): 14968.
- [34] Siewierski L M, Brittain W J, Petrash S, et al. Photoresponsive monolayers containing in-chain azobenzene[J]. *Langmuir*, 1996, **12**(24): 5838–5844.
- [35] Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface[J]. *Science*, 2000, **288**(5471): 1624–1626.
- [36] Berná J, Leigh D A, Lubomska M, et al. Macroscopic transport by synthetic molecular machines[J]. *Sci Mater*, 2005, **4**(9): 704–710.
- [37] Wang J, Gao W, Zhang H, et al. Programmable wettability on photocontrolled graphene film[J]. *Sci Adv*, 2018, **4**(9): eaat7392.
- [38] Wu S Z, Zhou L L, Chen C, et al. Photothermal actuation of diverse liquids on an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-doped slippery surface for electric switching and cell culture[J]. *Langmuir*, 2019, **35**(43): 13915–13922.
- [39] Li W, Tang X, Wang L Q. Photopyroelectric microfluidics[J]. *Sci Adv*, 2020, **6**(38): eabc1693.
- [40] Bai X, Yong J L, Shan C, et al. Remote, selective, and *in situ* manipulation of liquid droplets on a femtosecond laser-structured superhydrophobic shape-memory polymer by near-infrared light[J]. *Sci China Chem*, 2021, **64**(5): 861–872.
- [41] Gao C L, Wang L, Lin Y C, et al. Droplets manipulated on photothermal organogel surfaces[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(35): 1803072.
- [42] Smith J D, Dhiman R, Anand S, et al. Droplet mobility on

- lubricant-impregnated surfaces[J]. *Soft Matter*, 2013, **9**(6): 1772–1780.
- [43] Chaudhury M K, Whitesides G M. How to make water run uphill[J]. *Science*, 1992, **256**(5063): 1539–1541.
- [44] Nikolov A D, Wasan D T, Chengaraa A, et al. Superspreading driven by Marangoni flow[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2002, **96**(1–3): 325–338.
- [45] Jiao Z Z, Zhou H, Han X C, et al. Photothermal responsive slippery surfaces based on laser-structured graphene@PVDF composites[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, **629**: 582–592.
- [46] Li Q, Wu D H, Guo Z G. Drop/bubble transportation and controllable manipulation on patterned slippery lubricant infused surfaces with tunable wettability[J]. *Soft Matter*, 2019, **15**(34): 6803–6810.
- [47] Chen C, Huang Z C, Jiao Y L, et al. *In situ* reversible control between sliding and pinning for diverse liquids under ultra-low voltage[J]. *ACS Nano*, 2019, **13**(5): 5742–5752.
- [48] Li W, Lei Y P, Chen R, et al. Light-caused droplet bouncing from a cavity trap-assisted superhydrophobic surface[J]. *Langmuir*, 2020, **36**(37): 11068–11078.
- [49] Habault D, Zhang H J, Zhao Y. Light-triggered self-healing and shape-memory polymers[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, **42**(17): 7244–7256.
- [50] Li Z, Zhang X Y, Wang S Q, et al. Polydopamine coated shape memory polymer: enabling light triggered shape recovery, light controlled shape reprogramming and surface functionalization[J]. *Chem Sci*, 2016, **7**(7): 4741–4747.
- [51] Puerto A, Méndez A, Arizmendi L, et al. Optoelectronic manipulation, trapping, splitting, and merging of water droplets and aqueous biodroplets based on the bulk photovoltaic effect[J]. *Phys Rev Appl*, 2020, **14**(2): 024046.
- [52] Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals[J]. *Phys Status Solidi (A)*, 2004, **201**(2): 253–283.
- [53] Yan W S, Zhao C P, Luo W Y, et al. Optically guided pyroelectric manipulation of water droplet on a superhydrophobic surface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(19): 23181–23190.
- [54] Thio S K, Bae S, Park S Y. Plasmonic nanoparticle-enhanced optoelectrowetting (OEW) for effective light-driven droplet manipulation[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2020, **308**: 127704.
- [55] Ashkin A, Dziedzic J M. Radiation pressure on a free liquid surface[J]. *Phys Rev Lett*, 1973, **30**(4): 139–142.
- [56] Han K Y, Wang Z B, Heng L P, et al. Photothermal slippery surfaces towards spatial droplet manipulation[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(31): 16974–16981.
- [57] Paula K T, Silva K L C, Mattos A V A, et al. Controlling surface wettability in methacrylic copolymer containing azobenzene by fs-laser microstructuring[J]. *Opt Mater*, 2021, **116**: 111083.
- [58] Milles S, Dahms J, Voisiat B, et al. Wetting properties of aluminium surface structures fabricated using direct laser interference patterning with picosecond and femtosecond pulses[J]. *J Laser Micro/Nanoeng*, 2021, **16**(1): 74–79.
- [59] Dou H Q, Liu H, Xu S Z, et al. Influence of laser fluences and scan speeds on the morphologies and wetting properties of titanium alloy[J]. *Optik*, 2020, **224**: 165443.
- [60] Yang Q, Cheng Y, Fang Z, et al. The preparation and applications of bio-inspired slippery surface by femtosecond laser micro-Nano manufacturing[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(1): 210326.
- 杨青, 成扬, 方政, 等. 仿生超滑表面的飞秒激光微纳制造及应用[J]. *光电工程*, 2022, **49**(1): 210326.
- [61] Chiou P Y, Chang Z H, Wu M C. Droplet manipulation with light on optoelectrowetting device[J]. *J Microelectromech Syst*, 2008, **17**(1): 133–138.
- [62] Venancio-Marques A, Baigl D. Digital optofluidics: LED-gated transport and fusion of microliter-sized organic droplets for chemical synthesis[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(15): 4207–4212.
- [63] Lv J A, Liu Y Y, Wei J, et al. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators[J]. *Nature*, 2016, **537**(7619): 179–184.
- [64] Zhao Y Z, Su Y L, Hou X Y, et al. Directional sliding of water: biomimetic snake scale surfaces[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(4): 210008.
- [65] Jiao Z Z, Han X C, Zhou H, et al. Laser fabrication of light/voltage-responsive slippery liquid-infused porous substrate (SLIPS)[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(2): 210356.
- 矫知真, 韩星尘, 周昊, 等. 光/电响应型超滑表面的激光加工制备[J]. *光电工程*, 2022, **49**(2): 210356.
- [66] Tang X, Wang L Q. Loss-free photo-manipulation of droplets by pyroelectro-trapping on superhydrophobic surfaces[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(9): 8994–9004.
- [67] Huang T, Zhang L, Lao J C, et al. Reliable and low temperature actuation of water and oil slugs in Janus photothermal slippery tube[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**(15): 17968–17974.
- [68] Sun Q Q, Wang D H, Li Y N, et al. Surface charge printing for programmed droplet transport[J]. *Nat Mater*, 2019, **18**(9): 936–941.
- [69] Li J, Ha N S, Liu T L, et al. Ionic-surfactant-mediated electro-Dewetting for digital microfluidics[J]. *Nature*, 2019, **572**(7770): 507–510.
- [70] Wang F, Liu M J, Liu C, et al. Light control of droplets on photo-induced charged surfaces[J]. *Natl Sci Rev*, 2023, **10**(1): nwac164.
- [71] Ren H T, Jin H, Shu J, et al. Light-controlled versatile manipulation of liquid metal droplets: a gateway to future liquid robots[J]. *Mater Horiz*, 2021, **8**(11): 3063–3071.
- [72] Paven M, Mayama H, Sekido T, et al. Light-driven delivery and release of materials using liquid marbles[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, **26**(19): 3199–3206.
- [73] Nagy P T, Neitzel G P. Optical levitation and transport of Microdroplets: proof of concept[J]. *Phys Fluids*, 2008, **20**(10): 101703.
- [74] Park S Y, Chiou P Y. Light-driven droplet manipulation technologies for lab-on-a-chip applications[J]. *Adv OptoElectron*, 2011, **2011**: 909174.
- [75] Hu S W, Xu B Y, Ye W K, et al. Versatile microfluidic droplets array for bioanalysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(1): 935–940.
- [76] Wang F, Liu M J, Liu C, et al. Light-induced charged slippery surfaces[J]. *Sci Adv*, 2022, **8**(27): eabp9369.
- [77] Coughlin S R. Thrombin Signalling and protease-activated receptors[J]. *Nature*, 2000, **407**(6801): 258–264.
- [78] Hemker H C, Giesen P L, Ramjee M, et al. The thrombogram: monitoring thrombin generation in platelet-rich plasma[J]. *Thromb Haemost*, 2000, **83**(4): 589–591.
- [79] Thrivikraman G, Boda S K, Basu B. Unraveling the mechanistic effects of electric field stimulation towards directing stem cell fate and function: a tissue engineering perspective[J]. *Biomaterials*, 2018, **150**: 60–86.
- [80] McCaig C D, Song B, Rajnicek A M. Electrical dimensions in cell science[J]. *J Cell Sci*, 2009, **122**(23): 4267–4276.
- [81] Sun L Y, Bian F K, Wang Y, et al. Bioinspired programmable wettability arrays for droplets manipulation[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2020, **117**(9): 4527–4532.
- [82] Chen C, Huang Z C, Shi L A, et al. Remote photothermal

- actuation of underwater bubble toward arbitrary direction on planar slippery Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-doped surfaces[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, **29**(40): 1904766.
- [83] Dai L G, Lin D J, Wang X D, et al. Integrated assembly and flexible movement of microparts using multifunctional bubble microrobots[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(51): 57587–57597.
- [84] Hu M, Wang F, Chen L, et al. Near-infrared-laser-navigated dancing bubble within water via a thermally conductive interface[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 5749.
- [85] Čejková J, Banno T, Hanczyc M M, et al. Droplets as liquid robots[J]. *Artif Life*, 2017, **23**(4): 528–549.
- [86] Baigl D. Photo-actuation of liquids for light-driven microfluidics: state of the art and perspectives[J]. *Lab Chip*, 2012, **12**(19): 3637–3653.
- [87] Bormashenko E, Pogreb R, Bormashenko Y, et al. New investigations on ferrofluidics: ferrofluidic marbles and magnetic-field-driven drops on superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(21): 12119–12122.
- [88] Dorvee J R, Sailor M J, Miskelly G M, et al. Digital microfluidics and delivery of molecular payloads with magnetic porous silicon chaperones[J]. *Dalton Trans*, 2008(6): 721–730.
- [89] Goss C H, Kaneko Y, Khuu Y et al. Gallium disrupts bacterial iron metabolism and has therapeutic effects in mice and humans with lung infections[J]. *Sci Transl Med*, 2018, **10**(460): eaat7520.
- [90] Fan X J, Dong X G, Karacakol A C, et al. Reconfigurable multifunctional ferrofluid droplet robots[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, **117**(45): 27916–27926.
- [91] Markvicka E J, Bartlett M D, Huang X N, et al. An autonomously electrically self-healing liquid metal-elastomer composite for robust soft-matter robotics and electronics[J]. *Nat Mater*, 2018, **17**(7): 618–624.
- [92] Park S Y, Kalim S, Callahan C, et al. A light-induced dielectrophoretic droplet manipulation platform[J]. *Lab Chip*, 2009, **9**(22): 3228–3235.
- [93] Park S Y, Teitell M A, Chiou E P Y. Single-sided continuous optoelectrowetting (SCOEW) for droplet manipulation with light patterns[J]. *Lab Chip*, 2010, **10**(13): 1655–1661.
- [94] Song H, Chen D L, Ismagilov R F. Reactions in droplets in microfluidic channels[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(44): 7336–7356.
- [95] Wu Y C, Feng J G, Gao H F, et al. Superwettability-based interfacial chemical reactions[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(8): 1800718.
- [96] Yang Z J, Wei J J, Sobolev Y I, et al. Systems of Mechanized and Reactive Droplets Powered by Multi-responsive Surfactants[J]. *Nature*, 2018, **553**(7688): 313–318.
- [97] Wang Y, Jin R N, Shen B Q, et al. High-throughput functional screening for next-generation cancer immunotherapy using droplet-based microfluidics[J]. *Sci Adv*, 2021, **7**(24): eabe3839.
- [98] Mongera A, Rowghanian P, Gustafson H J, et al. A fluid-to-solid jamming transition underlies vertebrate body axis elongation[J]. *Nature*, 2018, **561**(7723): 401–405.
- [99] Bawazer L A, McNally C S, Empson C J, et al. Combinatorial microfluidic droplet engineering for biomimetic material synthesis[J]. *Sci Adv*, 2016, **2**(10): e1600567.
- [100] Sarkar M S K A, Donne S W, Evans G M. Hydrogen bubble flotation of silica[J]. *Adv Powder Technol*, 2010, **21**(4): 412–418.
- [101] Warnier M J F, De Croon M H J M, Rebrov E V, et al. Pressure drop of gas-liquid Taylor flow in round microcapillaries for low to intermediate Reynolds numbers[J]. *Microfluid Nanofluid*, 2010, **8**(1): 33–45.

## 作者简介



【通信作者】张琛(1984-), 男, 博士, 西北大学副研究员。主要从事远场光学超分辨技术在生物成像、纳米制造以及微纳流测量等领域的应用研究。承担国家级项目 1 项, 陕西省项目 2 项, 中核集团科研项目 1 项; 发表高水平学术论文 20 余篇, 获授权发明专利 6 项。

E-mail: nwuzchen@nwu.edu.cn



文通(1998-), 男, 西北大学在读硕士, 主要从事先进激光应用技术, 特别是超快激光在微纳米加工方面的研究。参与国家重大科研仪器研制项目 1 项, 发表学术论文 1 篇, 获授权发明专利 1 项。

E-mail: wentong@stumail.nwu.edu.cn



【通信作者】白晋涛(1959-), 男, 博士, 西北大学二级教授。现任国家级光电技术与纳米功能材料国际联合研究中心主任、省部共建能源光子技术国家重点实验室主任、中国物理学会理事、陕西省物理学会常务理事、兼秘书长。主要从事瞬态光学、激光与物质相互作用、纳米生物光子学等。近年来先后主持 973 预研专项、863 计划、国家自然科学基金重大仪器专项和面上项目、科技部国际合作重点项目等国家级项目 10 余项。获得授权国家发明专利 80 余项, 发表高水平论文 300 余篇。其核心成果分别获得了陕西省科学技术一等奖 2 项、二等奖 1 项, 陕西省专利技术一等奖, 中华侨联科技创新人才奖, 陕西省高等学校科学技术一等奖、二等奖各 2 项, 荣获全国优秀科技工作者称号和陕西省优秀科技工作者称号。

E-mail: bjt@nwu.edu.cn



## 团队介绍

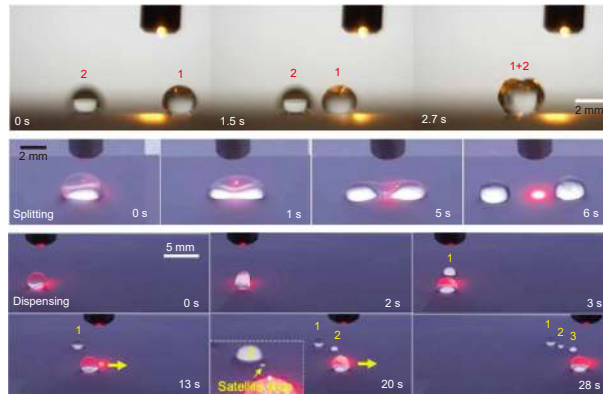
陕西省“光电子与纳米光子技术生物医学应用创新团队”，依托西北大学光子学与光子技术研究所，以及“西部能源光子技术省部共建国家重点实验室(筹)”、“陕西省光电子技术重点实验室”等多个高水平科研平台，主要开展纳米生物医学方面的“光子学-光子技术-光子产品”系统性科学研究与仪器研发，具体从事微纳先进制造、纳米光子学、生物医学光子学、微纳流控芯片、物理电子学、光学超分辨成像等前沿领域的工作。团队拥有教授 8 人，副教授 14 人，国家人才称号获得者 2 人，陕西省人才称号获得者 3 人，校级人才 6 人。近年来，团队承担各类科研项目 30 余项，包括：国家级项目 10 项(包括国家重大科研仪器研制项目 1 项)、省部级项目 9 项，横向项目 5 项。共发表专业学术论文 200 余篇。团队在未来的建设与发展中，紧密围绕四个面向、两个融合，持续开展精密加工、光学超分辨成像、单分子光谱分析、微电流检测、纳微流控技术等的应用。聚焦光子/光电子学、纳米功能结构领域的基础理论与关键技术，研发集成光学/光子学、光电子技术、微纳流控技术的相关集成化、智能化仪器，进一步探究单细胞基因图谱、微纳限域内染色体、DNA 和蛋白质的性质，揭示分子之间尤其是生物分子与药物分子的作用规律及机制，为新药的设计开发、癌症恶性肿瘤等重大疾病的早期诊断与临床医疗等提供方法学与技术方面的支持。



扫描二维码，获取PDF全文

# Research and application advances of photo-responsive droplet manipulation functional surface

Zhang Chen<sup>1\*</sup>, Wen Tong<sup>1</sup>, Liu Zezhi<sup>1</sup>, Gao Wenping<sup>1</sup>, Wang Xinkong<sup>1</sup>,  
Li Ziyu<sup>1</sup>, Kuang Cuifang<sup>2</sup>, Wang Kaige<sup>1</sup>, Bai Jintao<sup>1\*</sup>



Droplet merging, splitting and dispensing with light<sup>[59]</sup>

**Overview:** In nature, many creatures have evolved the ability of water droplets transportation or collection. Such as, lotus leaf has the ability of "out of the silt without fouling", the butterflies can fly in the rain for their special wing structures, cactus can use its spikes to collect droplets from the air, and desert animals like beetles and lizards can collect droplets through their shells and scales, and so on. In the past few decades, human beings imitated from nature, and many functional surfaces capable of manipulating droplets have been prepared and widely used in self-cleaning, anti-fog, anti-ice, water harvest, pollution control, and so on.

With time passes by, the "passive" droplet control of bionic wettability functional surface can no longer meet the demands of people in production. So, it is of great significance to develop functional surfaces which can actively control the droplets with the external simulations. Among the various wettability responsive droplet control methods, photo-responsive droplet manipulation has attracted great attention due to its advantages such as remote, non-contact, flexible control of the droplets, and strong anti-electromagnetic interference ability.

Despite long response time and low speed in the early stage of the photo-responsive droplet manipulation, in recent years, the technology of photo-responsive droplet manipulation functional surface has been developed dramatically. The droplet-controlled surfaces with fast response have been realized by wettability variation, mechanical deformation, phase transition, and charge distribution induced by light.

Such as, by using the photothermal effect of materials, the surface tension of the lubrication layer on the surface of materials can be changed, thus creating a wetting gradient force to push the droplets to move. Further, the sliding and pinning of the droplet can be controlled by the phase change of the paraffin layer on some functional surfaces. The pyroelectric crystal can generate the dielectric force field on its surface based on the photothermal effect, which could be applied to realize the lossless moving, merging, and splitting of the droplets. In addition, the wettability of the photovoltaic crystals could be changed with the irradiation of light, therefore, can be used to control the behavior of droplets. In this paper, the development of the photo-responsive functional surface in droplet manipulation was briefly reviewed. The mechanisms of the droplet manipulation with the functional surface were expatiated. The categories of functional surfaces were summarized, the characteristics of the structure were analyzed, and the corresponding implementation method was introduced in detail. In addition, the applications of the photo-responsive functional surface in droplet transportation, fusion, and segmentation were introduced. Finally, the future development and potential applications of the photo-responsive functional surface for droplet manipulation were prospected.

Zhang C, Wen T, Liu Z Z, et al. Research and application advances of photo-responsive droplet manipulation functional surface[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220326; DOI: 10.12086/oe.2023.220326

Foundation item: National Major Scientific Research Instrument Development Project of China (51927804), National Natural Science Foundation of China (62275216, 61378083, 61405159, 11504294), Cultivated project for Major Research of National Natural Science Foundation of China (91123030), and Science and Technology Innovation Team Project of Shaanxi Province (S2018-ZC-TD-0061)

<sup>1</sup>Institute of Photonics & Photon Technology, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710127, China; <sup>2</sup>College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310007, China

\* E-mail: nwuzchen@nwu.edu.cn; bj@nwu.edu.cn