

# 探索微纳尺度润湿动力学: 长针式原子力显微镜的应用与进展<sup>1)</sup>

关东石<sup>\*,†,2)</sup> 聂鹏程<sup>\*,†</sup> 闫财山<sup>\*\*</sup> 郭永杰<sup>\*,†</sup> 童彭尔<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> (中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

<sup>†</sup> (中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

<sup>\*\*</sup> (香港科技大学物理系, 中国香港 999077)

**摘要** “如何在微观层面测量界面现象”是微纳尺度实验流体力学的关键科学问题, 被列入世界前沿 125 个科学问题名单 (Sanders S, *Science*, 2021). 由于光学衍射极限的限制, 传统光学手段很难直接测量微纳尺度下的流动与界面现象. 利用原子力显微镜的精准操控和小尺度力学测量等优势, 结合长针式探针组装成的微流变计可以直接测量气-液-固三相接触线上的毛细力, 并监测探针在垂直方向运动中力的动态变化. 通过该技术手段, 可以实现对流体界面的动力学行为以及各类材料在液体环境中力学性质在微纳尺度的精确表征. 文章将系统介绍长针式原子力显微镜技术的实验原理和方法, 及其在微纳尺度非理想界面润湿动力学中的最新研究进展, 包括低能垒表面毛细力的速度依赖性与非对称性、无序粗糙表面接触线黏滑运动的统计学规律、柔性表面接触线动力学的状态与速度定律、以及离子液体-金属界面处电场对接触角迟滞的调控等, 最后展望了该技术在新兴领域中的应用. 该实验手段为检验各类理论模型与数值模拟提供了可信数据, 为探究界面上复杂现象的物理本质提供参考.

**关键词** 微纳尺度流动与界面流动, 三相接触线, 润湿动力学, 原子力显微镜, 流固界面

中图分类号: O35 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-24-072

## EXPLORE WETTING DYNAMICS AT MICRO AND NANO SCALES: APPLICATIONS AND PROGRESS OF LONG-NEEDLE ATOMIC FORCE MICROSCOPE<sup>1)</sup>

Guan Dongshi<sup>\*,†,2)</sup> Nie Pengcheng<sup>\*,†</sup> Yan Caishan<sup>\*\*</sup> Guo Yongjie<sup>\*,†</sup> Tong Peng'er<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> (The State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

<sup>†</sup> (School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

<sup>\*\*</sup> (Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China)

**Abstract** “How can we measure interface phenomena on the microscopic level” is a key scientific question in micro- and nanoscale fluid mechanics and is also listed in recent 125 questions (Sanders S, *Science*, 2021). Traditional optical methods face limitations due to the optical diffraction limit, making it difficult to directly measure flow and interfacial

2024-02-25 收稿, 2024-03-19 录用, 2024-03-20 网络版发表.

1) 国家自然科学基金资助项目 (12372267).

2) 通讯作者: 关东石, 研究员, 教授, 主要研究方向为微纳流动与界面流动、软物质与生命物质力学. E-mail: [dsguan@imech.ac.cn](mailto:dsguan@imech.ac.cn)

引用格式: 关东石, 聂鹏程, 闫财山, 郭永杰, 童彭尔. 探索微纳尺度润湿动力学: 长针式原子力显微镜的应用与进展. 力学学报, 2024, 56(6): 1497-1510

Guan Dongshi, Nie Pengcheng, Yan Caishan, Guo Yongjie, Tong Peng'er. Explore wetting dynamics at micro and nano scales: applications and progress of long-needle atomic force microscope. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2024, 56(6): 1497-1510

phenomena at micro- or nanoscale. However, atomic force microscopy (AFM) offers a solution by enabling precise manipulation and force measurements. The AFM-based microrheometer, which is assembled with a long-needle probe, can directly measure the capillary force acting at the gas-liquid-solid three-phase contact line, as well as the dynamic variations of forces during the vertical motion of the probe. This enables the precise characterization of the dynamic behaviors of fluid interfaces and the mechanical properties of various materials in liquid environments at micro- and nanoscales. In this paper, the experimental principles and methods of long-needle AFM will be reviewed, along with its latest progress in the study of wetting dynamics at the micro- and nanoscale non-ideal interfaces, including asymmetric and speed-dependent capillary force hysteresis on the surfaces with low energy barrier, avalanches and extreme value statistics of a moving contact line on disordered rough surfaces, state- and rate-dependent contact line dynamics over an aging soft surface, and manipulation of contact angle hysteresis at electrified ionic liquid-solid interfaces. This experimental method provides reliable data for testing various theoretical models and numerical simulations. The application of this technology in emerging fields may inspire us to explore the physical nature of complex phenomena at interfaces.

**Key words** micro- and nanoscale flow and interfacial flow, three-phase contact line, wetting dynamics, atomic force microscopy (AFM), liquid-solid interface

## 引言

从自然界到日常生活,液体的润湿现象(亦称浸润现象, wetting phenomena)无处不在,并且每时每刻都被应用在工农业生产的方方面面.润湿现象涉及气-液-固三相物质之间的相互作用和三相接触线的动力学行为,是力学、物理、化学和材料等众多学科致力解决的重要基础性问题之一<sup>[1-4]</sup>.通过改变固体表面的润湿性能,很大程度上可以控制液滴的状态和流体在固体表面的运动<sup>[5-6]</sup>,从而创造出不沾水和不沾油的新材料<sup>[3,7]</sup>,制备出易于浸润的农药、涂料和化妆品等新产品<sup>[1]</sup>,开发出凹版印刷和微纳透镜等新技术<sup>[8-9]</sup>,发展出开采石油和天然气的新方法等<sup>[10]</sup>.

最近国内学者在润湿相关领域的基础研究和应用研究也蓬勃发展起来.段慧玲团队<sup>[11-12]</sup>对微结构表面的气液界面的稳定性以及滑移界面流动问题进行了深入的研究,在流固耦合滑移边界力学和具有界面效应细观力学等方面做出了的原创性贡献,建立了流固滑移边界力学理论,为 Navier 滑移边界用于流动控制奠定基础,为先进材料及水下航行器等研究提供了新理论.郑泉水团队<sup>[13-15]</sup>对超疏水结构及其稳定性进行了一系列重要的工作,首次发现对于特定的微纳米表面结构,超疏水湿润状态的稳定存在.江雷团队<sup>[7,16]</sup>通过学习自然对仿生超浸润和超疏水系统进行了大量深入的研究,为仿生新材料的设计做出了重大贡献.赵亚溥团队<sup>[4,17-19]</sup>利用标度关

系的方法对表面浸润的跨尺度问题做了大量工作,给出了力-化-电耦合下接触线铺展的物理力学机理,为动态润湿的研究做出了重要贡献.丁航团队<sup>[20-21]</sup>在界面流动的数值模拟、动态浸润的流固耦合等方面取得了一系列重要成果.高鹏团队<sup>[22]</sup>发展了润滑近似和 Navier 滑移条件下模拟三维润湿问题的高效数值方法.陈龙泉团队<sup>[23]</sup>首次给出了液滴表现线张力的精准测量及其符号转变的机理.姜又华团队<sup>[24-25]</sup>率先给出了微结构形貌与有效接触线长度的定量关系式,建立了基于微结构形貌的接触线运动特征的预测模型.

与此同时,随着微纳流动控制、软物质材料和生物等领域的迅速发展,润湿在新的应用背景下出现了新的难题<sup>[26-29]</sup>.在微纳尺度下,流体界面在固体表面上的运动十分复杂,表现为移动接触线对固体表面上的物理(粗糙度、微结构和缺陷)、化学(亲疏水性和异质性)和力学性质(软硬和黏弹性)等极为敏感<sup>[1-2]</sup>.固体表面本征的润湿性能受表面粗糙度影响<sup>[3,30]</sup>,因此,通过在固体表面上设计微结构可以获得超润湿<sup>[31]</sup>、流动减阻<sup>[12,32]</sup>和润湿相变<sup>[33]</sup>等新现象.在亚纳米尺度,固体表面分子的解吸附,便可以对移动接触线的运动产生影响<sup>[34-35]</sup>.相同条件下,水浸润柔性表面存在着许多不同于刚性表面的弹性毛细现象等<sup>[36]</sup>.以前的理论和实验主要集中在理想条件下进行,所得到的结果往往不能直接适用于具有微纳尺度缺陷和弹性模量较小的非理想表面,比

如软物质材料、纳米材料和生物组织等. 液滴的宏观钉扎特征, 比如钉扎力和前进/后退接触角, 主要由微观三相接触线及其相邻气液界面运动特征决定. 然而, 该微观动态特征不明, 其对液滴宏观钉扎特征的影响机制亦不明<sup>[1, 3, 24]</sup>. 因此, 在微纳尺度上研究非理想表面浸润动力学的特征和背后的微观力学机理对于掌握复杂界面流动的演化规律, 阐明流固相互作用机理, 预测和操控液滴运动, 并将其应用于材料、生物、医学和新能源等领域具有重要的意义.

本研究团队基于长针式原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 实验技术在前沿领域开展了一系列探索性工作, 如图 1. 该 AFM 技术已经应用于研究浸润和去浸润的速度依赖性和非对称性<sup>[37]</sup>、移动接触线运动迟滞和弛豫现象的微观机理<sup>[38]</sup>、接触线脱钉的雪崩现象及其统计规律<sup>[39]</sup>、柔性表面润湿过程中毛细力的过冲现象<sup>[40]</sup>和离子液体在带电金属壁面的接触角迟滞与调控<sup>[35]</sup>等一系列微纳尺度润湿动力学的问题. 此外, 该技术还进一步应用于表征柔性薄膜和水凝胶的黏弹性<sup>[41-42]</sup>、活细胞表面非均一性的力学分布<sup>[43]</sup>、相分离蛋白质液滴、活细胞和活组织等多尺度的生物力学特性等<sup>[44-45]</sup>. 这些工作以解决微纳尺度流动的前沿问题和应用为导向, 系统地研究了微纳尺度下的流体与其界面的力学和动力学问题, 为进一步研究微观界面与流动耦合、生命物质的力-构-效耦合及原子制造与检测等力学交叉前沿提供了扎实的研究基础.

本综述将系统介绍长针式 AFM 技术的实验原

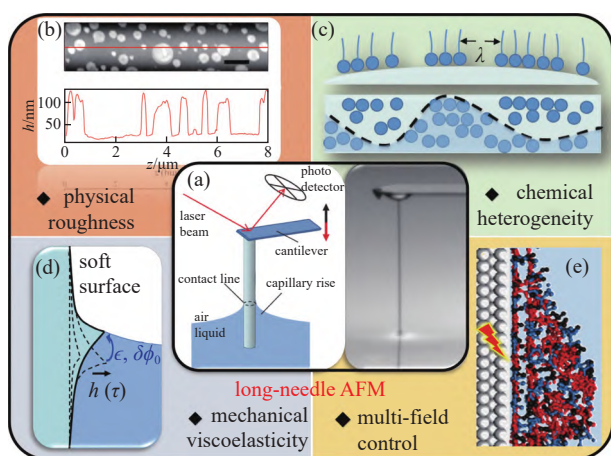


图 1 长针式原子力显微镜及其在研究各类非理想表面微纳尺度润湿动力学中应用

Fig. 1 Long-needle atomic force microscopy (AFM) and its application in the study of micro- and nano-scale wetting dynamics on various non-ideal surfaces

理和方法, 及其在微纳尺度浸润动力学研究中的最新进展, 并展望该技术在电池电解液润湿度检测等领域的应用. 此前, 国内研究者已分别从超疏水材料表面的气液稳定性与演化规律<sup>[11]</sup>、移动接触线的物理力学<sup>[4]</sup>和微纳结构表面水的浸润动力学<sup>[46]</sup>等角度对润湿动力学相关研究进行了较为全面的综述, 另外, 相关 AFM 实验技术在生物力学、力学生物学领域中的应用和进展请见综述<sup>[47]</sup>, 本文不再赘述.

## 1 理论模型与实验原理

### 1.1 接触线动力学理论模型

接触线是指两种互不相溶的流体在固体表面形成的三相接触的区域. 最典型的例子是空气中的液滴在刚性固体表面所形成的气-液-固三相接触线, 如图 2(a), 其中气-液界面的切线与液-固交界线之间的夹角, 定义为接触角  $\theta$ . 当  $\theta > 0^\circ$  时, 为部分浸润的情况, Young 从力的平衡角度, 利用 3 个界面的张力在水平方向的投影相互抵消, 得到杨氏关系 (Young equation):  $\gamma \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ , 由此确定接触角  $\theta$ , 其中  $\gamma$ ,  $\gamma_{sv}$  和  $\gamma_{sl}$  分别为气-液界面、固-气界面和固-液界面的表面张力系数. 目前, 研究者对该平衡状态下 (静力学) 的液滴和接触角已经有了较为系统的研究和了解, 相比之下, 对偏离平衡态的动力学情况仍然没有很好的解释<sup>[1-2]</sup>.

当前, 有两个与接触线动力学相关的突出性问题<sup>[1]</sup>: 一个是移动接触线的边界问题, 因为它不符合通常流体力学的非滑动边界条件, 这会导致接触线处非物理的无限大耗散<sup>[48-49]</sup>; 另一个问题是接触角迟滞 (亦称滞后, hysteresis), 即接触线受固体表面的物理粗糙度和/或化学非均匀性所影响, 从而导致液体和固体表面之间的动态接触角依赖于流体运动的方向<sup>[2, 37-38]</sup>. 例如图 2(b), 当液滴从倾斜的表面滑落时, 在液滴前端的前进接触角  $\theta_a$  大于后端的后退接

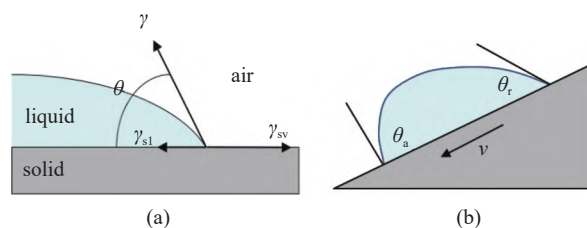


图 2 液滴在固体表面的 (a) 静态接触角以及 (b) 动态接触角和接触角迟滞现象

Fig. 2 (a) Static contact angle and (b) dynamic contact angle and contact angle hysteresis of droplets on a solid surface



触角  $\theta_t$ .

多年来, 已有许多旨在解决该类问题的特定模型和理论<sup>[1]</sup>, 通常采用两类理论框架用于理解和研究移动接触线行为: 一种是流体动力学模型; 另一种是分子动理论 (molecular kinetic theory, MKT)<sup>[4]</sup>. Cox<sup>[50]</sup> 从流体动力学理论出发, 认为能量耗散主要由接触线附近的黏滞阻力所引起; Voinov<sup>[51]</sup> 最先人为引入微观尺度的截断来避免移动接触线处的奇异性. 流体动力学模型被广泛用于表述宏观区域 (与液滴半径在同一尺度) 的润湿现象和表观接触角的变化. Blake 等<sup>[52]</sup> 则从 MKT 分子动理论出发, 将微观的分子运动与宏观的统计性质联系起来, 将流体的输运过程看作是外力驱动导致流体分子在固体表面振动频率  $K$  (亦称逃逸速率, 单位为 1/s) 改变的过程. 通过 MKT 这一理论, 将分子摩擦和移动接触线有效地联系起来, 常用于表述微纳尺度下的接触线运动.

但在实验上直接观测三相接触线附近 ( $\sim 10$  nm) 的运动并进行力学测量是一项具有挑战性的实验任务<sup>[53-54]</sup>. 润湿现象是多尺度的力学问题, 宏观尺度下的力学行为与微纳尺度下并不相同<sup>[1,3]</sup>, 这使得移动接触线和接触角滞后等动力学现象仍然没有被很好地理解. 其中重要的原因是由于光学衍射极限的限制, 传统的光学手段无法观测到靠近接触线处 ( $< 200$  nm) 的接触角以及接触线的运动, 这使得绝大部分的理论模型需要人为引入截断长度, 以避免接触线处的奇异性. 如何在实验上测量到最靠近接触线处的动态接触角与微观接触线动力学, 是该领域的技术瓶颈.

## 1.2 长针式原子力显微镜力学测量原理

为了检验不同的理论观点, 迫切需要对接触线的微观力学特性进行直接测量. AFM 原则上可以超越传统光学成像衍射极限的限制, 实现对界面上纳米力学的精确测量, 为研究微纳米流体力学提供了一个崭新的平台. AFM 在 1986 年由 IBM 苏黎士实验室发明. 它的核心部分是一个微米尺寸的悬臂梁 (cantilever), 如图 1(a). 悬臂梁尖端与样品表面相互作用发生形变, 其形变通过激光反射被放大和检测, 以实现纳米级高分辨率. AFM 被广泛用于测量固体材料表面的形貌, 以及样品和探针之间的各种相互作用力, 该技术已经被应用于直接观测疏水固体表面上的纳米气泡<sup>[55]</sup>、纳米离子液体液滴的接触角<sup>[23]</sup>、

水滴在光滑亲水表面铺展的前驱膜<sup>[5]</sup>、接触线的能量耗散和接触角迟滞等流体界面现象<sup>[56-57]</sup>. 同时, AFM 还可以测量各种材料的力学性质, 包括柔性聚合物薄膜甚至活细胞的黏弹性等等<sup>[41-45]</sup>. 但是大部分 AFM 测量都是在空气或者真空中进行, 而在液体环境中系统的阻尼过大, 会影响悬臂梁的运动和测量, 这就极大限制了 AFM 技术在界面流体力学和微纳尺度流动研究中的应用.

因此, 通过在 AFM 悬臂梁尖端组装一根直径为微米尺度的长针 (圆柱形微棒), 在液体实验中仅需将长针尖端探入液体, 大大减小了原本作用在悬臂梁上的流体阻尼. 通过对长针表面进行修饰, 可使其成为具备不同物性特征的功能表面. 当长针置于气-液界面, 流体界面立即在固体表面形成毛细爬升, AFM 可直接测量作用在三相界面的毛细力, 以及探针在垂直方向运动过程中由接触线运动所引起的毛细力的动态变化, 从而实现直接测量流体界面的动力学和各种材料在液体环境中的微纳尺度力学性质. 该手段利用力学原理实现对润湿过程及其动力学的精确表征, 成为研究微纳尺度界面复杂流动的有效手段.

实验过程中, 当长针在液体中运动时, 壁面通常会受到黏滞阻力以及毛细力的作用. AFM 压电陶瓷可在 3 个数量级的范围内系统地控制长针在气-液界面上运动, 速度为  $u = 0.1 \sim 100$   $\mu\text{m/s}$ , 当液体为水的实验体系下, 所对应的毛细数  $Ca = \eta u / \gamma$  在  $10^{-9} \sim 10^{-6}$  量级, 其中  $\eta$  为液体黏度. 因此, 流体黏滞阻力远小于三相接触线处毛细力的作用, 这是一个由毛细力主导的流体界面实验系统, 测量得到的毛细力  $f$  与接触角  $\theta$  有如下关系

$$f = -\pi d \gamma \cos \theta \quad (1)$$

其中, 长针的直径  $d$  和液体的表面张力  $\gamma$  通常为实验的已知量; “-”号代表当  $\theta < 90^\circ$  时,  $f < 0$ , 毛细力的方向为向下的拉力. 利用该力学关系, 可以通过 AFM 测量毛细力  $f$ , 进而得到接触角  $\theta$  的大小. 实验中, 探针在气-液界面上以恒定的速度  $v$  向下 (浸润) 和向上 (去浸润) 运动, 并记录三相接触线处毛细力  $f$  和动态接触角  $\theta$  随探针位置  $s$  的变化曲线, 可得到如图 3 所示的典型力迟滞环曲线.

探针运动初始时 (图 3 中 A 处) 微棒已经部分浸入气-液界面. 当探针以恒定的速度  $u$  向下运动时,

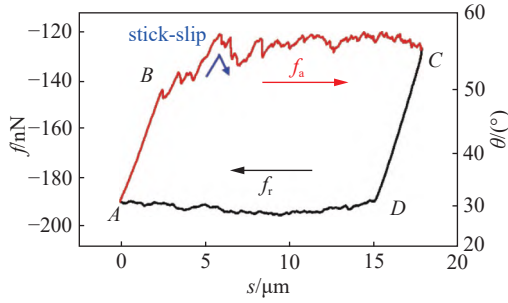


图 3 毛细力  $f$  与接触角  $\theta$  随位置  $s$  变化的迟滞曲线  
 Fig. 3 Hysteresis curve of capillary force  $f$  and contact angle  $\theta$  as a function of position  $s$

处于钉扎状态下的接触线最初并不会与壁面发生相对运动. 以恒定速度  $u$  推动微棒的效果是连续拉伸液体界面, 从而产生作用在接触线上随距离  $s$  (或时间  $t$ ) 线性增加的弹性回复力  $f = k_s u t = f' t = k_s s$  (如图 3 中从 A 到 B 段所示). 这里  $f' = k_s u$  是加载速率,  $k_s$  是气-液界面的弹性系数, 由表面张力  $\gamma$  主导<sup>[58]</sup>. 当  $f$  逐渐大于某一临界值时, 即界面弹性回复力大于钉扎力时, 接触线去钉扎 (亦称脱钉, depinning), 接触线与壁面开始发生相对运动, 并具有黏滑式 (stick-slip) 运动的特征. 在此阶段 (如图 3 中 B 到 C), 对应的毛细力为浸润过程的毛细力  $f_a = -\pi d \gamma \cos \theta_a$ , 所对应的接触角为前进角  $\theta_a$ . 当探针开始进行反向向上运动时, 将重复一个类似的钉扎-界面拉伸-去钉扎过程 (如图 3 中从 C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  A 的黑色曲线所示). 测量到的向上运动过程的毛细力为去浸润过程的毛细力  $f_r = -\pi d \gamma \cos \theta_r$ , 所对应的接触角为后退角  $\theta_r$ . 进而可测量移动接触线的接触角迟滞, 即单位长度毛细力的迟滞

$$F_H = (f_a - f_r) / (\pi d) = \gamma (\cos \theta_a - \cos \theta_r) \quad (2)$$

式中, 英文字符小写的  $f$  对应的物理量纲为力, 单位为牛顿 (N); 英文字符大写的  $F$  对应的物理量为单位长度的力, 单位为牛顿每米 (N/m).

图 3 中的迟滞环曲线蕴含着丰富的移动接触线动力学信息, 如接触角迟滞、 $f$  扰动对应的黏滑式运动信息<sup>[37]</sup> 和迟滞环左右两侧线性段对应的界面张力<sup>[57]</sup> 等. 此外, 还可发现浸润过程的力曲线与去浸润过程的力曲线并不完全对称, 例如  $f_a$  的扰动远大于  $f_r$  的扰动. 可见, 浸润过程的脱钉力  $(\Delta F)_a = (f_a - f_0) / (\pi d)$  可能和去浸润过程的脱钉力  $(\Delta F)_r = (f_0 - f_r) / (\pi d)$  并不相同, 其中  $f_0$  为平衡状态下的毛细

力, 这一观点将在 3.1 章节中进一步阐述.

### 1.3 接触线动力学与微观缺陷等壁面性质的关联

为了定量解释迟滞曲线和接触线的脱钉过程, 将接触线的钉扎效应抽象为接触线被束缚在固体表面缺陷 (物理粗糙度或化学不均一性等) 造成的能量势阱  $U(x)$  中, 如图 4 所示, 其势垒大小为  $E_b$ . 当接触线锚定在  $N = (a/\lambda)\pi d$  个固体表面的缺陷上, 其中  $a/\lambda$  是缺陷线密度,  $a \leq 1$  为常数,  $\lambda$  是典型的缺陷尺寸 (如图 1(c) 所示), 接触线与单个缺陷之间脱钉时所需的平均脱钉力为  $\delta f \approx \Delta F (\lambda/a)$ . 在微纳尺度, 分子热运动 (即热扰动和热激活) 的效应显著, 使得接触线有一定概率自发地跳出势阱, 即具有逃逸速率  $K(f=0)$ . 此外, 当液滴或者壁面受迫以一恒定速率  $u$  运动时, 拉力  $f$  随时间  $t$  线性增加时, 有效能垒  $E_b^* = E_b (1 - f'/f_c)^{3/2}$  连续减小, 逃逸速率  $K(f)$  增加<sup>[36,53]</sup>, 其中  $f_c = 3E_b/\lambda$  为势垒消失的临界力. 因此, 需进一步讨论不同力学加载速率  $f'$  和势垒  $E_b$  下的接触线动力学现象.

(1) 当  $f'/f_c < K(f=0)$  或者两者相近时, 则热扰动可以协助接触线越过能量势垒, 所需的脱钉力可以小于  $f_c$ . 文献 [37-38] 给出了脱钉力随  $f'$  变化的解析表达式, 即

$$\delta f = f_c \{ 1 - [1 - (k_B T / E_b) e^X E_1(X)]^{2/3} \}$$

其中

$$X = 2(f'_T / f') e^{-E_b / (k_B T)}, \quad E_1(X) = \int_X^\infty e^{-s} / s ds$$

这里  $f'_T = k_B T K_0 / \lambda = f_T K_0$  是热扰动频率. 当  $X$  取较小的值的时候,  $e^X E_1(X) \approx \ln(1 + e^{-\alpha} / X)$ , 其中  $\alpha \approx 0.577$  是欧拉常数. 由此, 可以得到单位长度脱钉

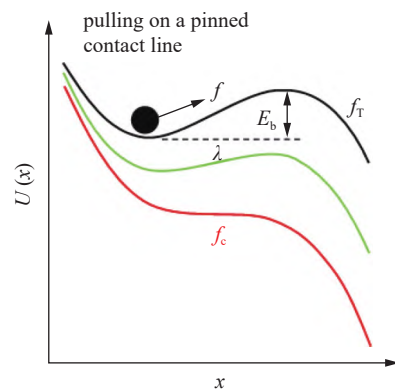


图 4 接触线束缚在能量势阱的示意图

Fig. 4 Sketch of a contact line trapped in a potential with an energy barrier height  $E_b$

力  $\Delta F \approx \delta f(a/\lambda)$ , 即<sup>[37-38]</sup>

$$\Delta F \approx \frac{a}{\lambda} f_c \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{k_B T}{E_b} \ln \left[ 1 + \frac{e^{-\alpha} (f'/f'_T)}{2e^{-E_b/(k_B T)}} \right] \right]^{2/3} \right\} \quad (3)$$

利用泰勒展开, 式 (3) 可进一步简化为

$$\Delta F \approx (2a/\lambda) f_T \ln(1 + u/u_0)$$

可见, 脱钉力  $\Delta F$  与速度  $u$  (或  $f'$ ) 成近似对数的依赖关系。

(2) 当归一化加载速率  $f'/f_c$  远大于热激活下的逃逸速率  $K(f=0)$ , 则接触线越过能量势垒主要通过力  $f$  的机械拉动来实现, 而没有太多来自热扰动的贡献。在这种情况下, 所需的脱钉力为  $\delta f = f_c$ 。

(3) 对于特定的表面, 当缺陷的能垒  $E_b$  在  $5k_B T \sim 50k_B T$  范围时,  $\Delta F$  对于提拉速度  $u$  较为敏感。通过改变加载速率  $f'$  (或者运动速度  $u$ ), 获得脱钉力在不同速率下的力谱可做为表征接触线动力学的有效手段。而对于像共价键等高能垒的势阱  $E_b/(k_B T) \gg 1$ , 则热扰动造成的脱钉力的速度依赖性不显著。

式 (3) 建立了宏观测量单位长度毛细脱钉力  $\Delta F$  与微观缺陷 (能量势垒  $E_b$  和特征长度  $\lambda$ ) 的直接联系。利用该原理, 可通过设计各类功能表面, 来控制接触线的脱钉力和动力学, 进而实现调控流体在壁面的接触角迟滞和液滴的黏附等。此外, 当界面的势垒  $E_b$  随时间发生演化或者受外场调控时, 又会产生脱钉力过冲、转变等奇特的微纳尺度界面现象。

## 2 实验方法与材料

### 2.1 长针式 AFM 探针的组装

长针式 AFM 探针是在商业 AFM 探针的基础上, 尖端组装一根直径和长度合适的微米尺度的玻璃纤维。其步骤如下: 首先, 用毛细拉丝仪控制玻璃纤维 (图 5(a))。选取直径为 1 mm 的实心毛细玻璃棒, 对其进行超声清洗后, 采用毛细拉针仪 (P-1000, sutter instrument) 拉制得到尖端直径在  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  的细长的玻璃纤维。之后, 将玻璃纤维和探针进行组装 (图 5(b))。探针的组装是在高倍体视显微镜 (Leica Z16 APO) 下进行, 利用两台三轴微操纵系统 ( $x$ - $y$ - $z$  三轴步进电机) 进行微操纵和组装。用一根玻璃纤维蘸取可紫外光固化的胶水液滴 (Norland, NOA 81), 利用微步进电机, 将胶水液滴涂在探针尖端一侧, 胶

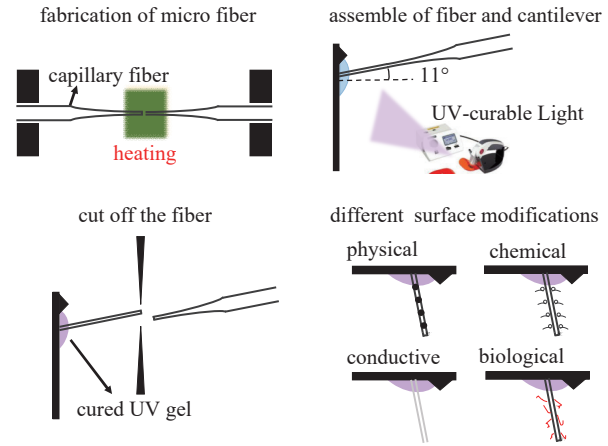


图 5 长针式 AFM 探针的组装与修饰

Fig. 5 Assemble and surface modification of a long-needle AFM probe

滴大小尽量小于悬臂梁的宽度, 以避免胶滴过大影响悬臂梁自身力学性质。再次利用微步进电机操控另一根干净的玻璃纤维, 使其尖端插入到液滴内部, 并使纤维相对于悬臂梁法线方向倾斜角度为  $11^\circ$ , 从而保证当探针安装到 AFM 时, 探针尖端的玻璃纤维可以垂直于液-气界面。利用紫外灯照射使得胶滴固化, 玻璃纤维则牢固黏附在探针尖端。最后, 利用自制的切刀, 将玻璃纤维按所需的长度进行夹断 (图 5(c)), 通常为  $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 。这样一根具有光滑玻璃表面的长针式探针就制作完毕。

### 2.2 长针式 AFM 探针的表面改性

为了研究不同功能表面的润湿特性和接触线动力学, 可对长针的玻璃壁面进行各种物理、化学修饰, 使其表面改性 (图 5(d)), 以满足不同的实验体系, 几种常用的表面改性方法如下。

(1) 疏水表面。将组装好的长针式探针在真空等离子离子器内 (harrick plasma, PDC-32G) 清洗 15 min 之后, 将其放入真空腔内, 并滴入约  $50 \mu\text{L}$  三氯 (1H, 1H, 2H, 2H 全氟辛基) 硅烷 (FTS), 密封后抽真空, 保持 30 min, 使得 FTS 分子共价枝接到玻璃纤维表面。之后, 依此用乙醇和去离子水冲洗探针各 3 次, 去除表面残余的 FTS 分子。FTS 涂层表面致密, 具有疏水甚至超疏水性, 水-空气界面的前进接触角约  $115^\circ$  左右。

(2) 物理粗糙表面。该种表面可以利用短碳链硅烷, 比如丙基三氯硅烷 (propyltrichlorosilane, PTS) 的三维聚合作用在玻璃表面形成微米大小的疏水颗粒来实现。首先使用氧气或者空气等离子



体对玻璃探针表面进行轰击, 以去除玻璃表面的有机杂质, 并使玻璃表面羟基化. 该步骤也可以通过将玻璃探针在食人鱼溶液 (体积比为 7: 3 的浓硫酸/双氧水混合物) 中浸泡大约 10 min 来替代. 然后将玻璃探针浸没在浓度约为 1% 的 PTS 溶液中 (溶剂通常使用不易挥发的长直链烷烃, 比如正癸烷) 进行反应. 反应大约 30 min 后, 依次用溶解 PTS 的烷烃溶剂, 异丙醇和去离子水对玻璃探针表面进行冲洗.

(3) 柔性水凝胶表面. 将组装好的探针在等离子清洗后, 可通过浸涂法在玻璃表面形成柔性水凝胶层, 用于研究各种软润湿现象 (soft wetting). 例如: 利用三轴微操纵系统将其尖端浸入高浓度的高分子聚合物 poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) 溶液中进行物理吸附. 通过多次吸附和干燥后, 在长针玻璃的表面形成一层稳定的柔性高分子薄膜.

(4) 金属导电表面. 为了研究电场加载下的润湿问题, 可在玻璃壁面进行金属镀膜, 让整个长针式探针具有导电性. 这里采用的方法为磁控溅射镀膜: 将长针型探针清洗后, 在玻璃壁面的表面首先镀一层 3 nm 厚度的金属钛衬底, 然后镀一层 20 nm 厚度的铂金. 这样, 形成的导电层均匀且稳定. 利用该导电探针, 可以通过 AFM 在长针的表面施加  $-10 \sim 10$  V 范围内的电压, 研究不同电压作用下的润湿动力学行为.

### 2.3 原子力显微镜操作

实验中毛细力的测量采用 AFM 的接触模式. 每次实验前, 将对 AFM 悬臂梁的形变  $\Delta z$  和弹性系数  $k$  进行校准. 首先, 利用清洁后的硅片作为刚性表面, 进行力-位移曲线的测量, 校准探针悬臂形变  $\Delta z$  与光探测器电压信号之间的关系; 然后利用热功率谱密度法校准长针探针的实际弹性系数  $k$ . 通过精确的校准, 长针式 AFM 力学分辨率可达 0.01 nN, 接触角分辨率为  $0.01^\circ$ , 时间分辨率为 0.05 ms, 具有极高的力学测量精度和时间分辨率.

实验中测量所需的气-液界面制备于一个直径为 1 cm、深度为 0.5 cm 的不锈钢液体槽之中, 为防止液体的蒸发和界面污染, 液体槽与上部的 AFM 形成一个封闭系统. 在空气中控制探针逐渐进针, 当探针尖端接触气-液界面时, 会有垂直方向的毛细力作用在探针上, 其大小可通过胡克定律  $F = k\Delta z$  进行精

确测量.

## 3 非理想界面接触线动力学的研究进展

### 3.1 低能垒表面毛细力的速度依赖性与非对称性

本研究团队利用长针式 AFM, 研究了三相接触线在疏水 FTS 表面的动力学特征, 发现毛细力在浸润和去浸润过程中具有速度依赖性和非对称性<sup>[37-38]</sup>. 如图 6(a) 所示, 实验中系统地改变了接触线在界面运动的速度  $u$ , 发现其毛细力和接触角的迟滞曲线具有速度依赖性, 并且去浸润过程的速度依赖性显著大于浸润过程. 图 6(c) 进一步给出了单位长度的脱钉力  $\Delta F$  与速度  $u$  的依赖关系. 可见, 该速度依赖关系呈现近似的对数关系  $\Delta F \sim \ln u$ , 而不是宏观尺度上由黏滞阻力所主导的脱钉力与速度间的线性关系.

此外, 当界面突然停止运动时, 毛细力和接触角会随时间弛豫趋于平衡状态  $(f_0, \theta_0)$ , 该弛豫过程依赖于停止前的运动速度  $u$ , 具有与迟滞曲线类似的速度依赖性和非对称性, 如图 6(b) 所示. 通过实验测量和理论分析, 阐明了移动接触线的脱钉和弛豫过程源于一个相同的微观力学机制, 都是在热运动协助下的跨势垒运动, 由式 (3) 所示, 其速度依赖性由界面物理或化学的不均匀性所造成的势垒高度  $E_b$  所决定, 并且浸润和去浸润过程接触线受两类不同的势垒所影响. 浸润过程主要受界面上相对疏水的缺陷影响, 使接触线很难铺展到固体表面; 而去浸润过程主要受界面上相对亲水的缺陷影响, 使接触线很难远离体相流体, 两类缺陷的物理化学性质可能完全不同, 因而呈现出非对称性. 利用上述式 (3) 拟合图 6(c) 曲线, 得到在 FTS 表面水-空气界面润湿和去润湿 (前进和后退) 时感受到的能量势垒与特征尺度分别为  $(E_b)_a = 14.6k_B T$ ,  $\lambda_a = 1.30$  nm;  $(E_b)_r = 16.8k_B T$ ,  $\lambda_r = 0.73$  nm. 该微观信息也可定量解释弛豫过程的毛细力随时间和速度的演化规律.

影响三相接触线运动的能量势垒不仅与固体表面密切相关, 也与气-液流体界面的性质相关. 实验中通过改变不同的液体 (图 6(d)), 如链烷, 烷醇, 发现能量势垒  $E_b$  在  $10k_B T \sim 50k_B T$  范围,  $E_b$  大小与液体分子的链长相关; 润湿和去润湿的非对称性与分子的极性相关. 由此可见, 在微纳尺度, 流体的微观信息可影响介观尺度的接触线动力学, 使得毛细力对速度的敏感程度不尽相同.

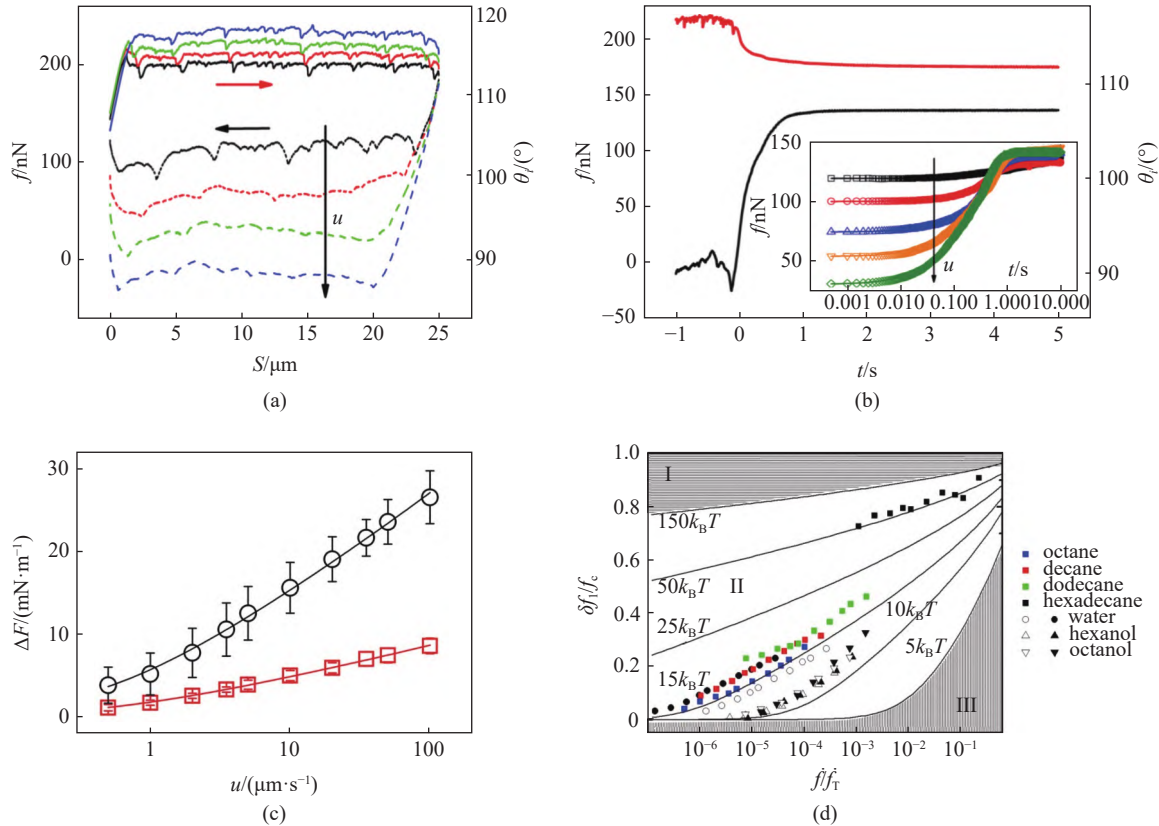


图 6 移动接触线在疏水表面运动的速度依赖性 & 非对称性. 不同速度  $u$  下毛细力  $f$  和接触角  $\theta$  的 (a) 迟滞曲线和 (b) 弛豫曲线<sup>[37]</sup>. 毛细力在 (c) 水和 (d) 多种液体中脱钉力谱<sup>[38]</sup>

Fig. 6 Asymmetric and speed-dependent capillary force (a) hysteresis and (b) relaxation on hydrophobic surfaces<sup>[37]</sup>. Capillary force spectroscopy in (c) water and (d) other liquids<sup>[38]</sup>

### 3.2 无序粗糙表面黏滑运动的统计学规律

在粗糙固体表面, 静态的三相接触线总是表现出弯曲不平滑的形态. 这是由固体表面缺陷产生的无序势场对接触线的局部扰动所引起的. 大量实验已经证明粗糙的静态接触线实际上是一个一维的分形形态, 且其分形常数也能被理论准确解释. 然而, 接触线在粗糙固体表面的动力学过程却并不清晰, 主要是因为缺乏对动态接触线在时间和空间维度上的精确测量.

本研究团队利用长针式 AFM 和经 PTS 修饰过的玻璃探针, 使接触线在粗糙表面的动力学过程得到了进一步的研究, 并获得了接触线在固体表面缺陷作用下的动力学统计规律<sup>[39]</sup>. 如图 7(a) 所示, 当接触线扫过镀有 PTS 疏水颗粒 (缺陷) 的玻璃探针表面时, 接触线所受阻力有非常明显的起伏. 仔细观察会发现这种起伏呈现出规则的锯齿形状. 这一特征清楚表明接触线的运动是断断续续的, 即黏滑运动.

事实上, 由于接触线总是受到很多个缺陷的共同阻碍, 而每个缺陷对接触线施加的阻力各不相同,

所以接触线在所有缺陷处的滑动总是有先后顺序的. 换句话说, 整条接触线的移动是通过在时空上的很多小滑动完成的, 而每个小滑动发生的条件即是作用在探针上的推动力  $f$  略大于探针表面的缺陷所能施加的最大阻力  $f_c$ . 在此之前, 整条接触线都是静止状态, 对应的力曲线是一条直线, 其斜率等于气液界面和固体表面力场梯度  $k'$  的总弹性系数. 由于发生局部滑动时, 接触线会释放一部分弹性力到附近尚未滑动的区域, 从而引发那里的接触线相继滑动, 该过程即所谓的接触线的雪崩. 接触线在发生雪崩式打滑的滑动距离  $\Delta z_{\text{slip}}$  正比于打滑时所释放的弹性力  $\delta f$ . 实验中发现每个黏滑事件所对应的临界力  $f_c$ 、滑动距离  $\Delta z_{\text{slip}}$  以及滑动前感受到的力场梯度  $k'$  各不相同, 分别服从极值分布、幂律分布以及指数分布, 如图 7(b) ~ 图 7(d) 所示. 尤为重要的是, 实验所测到的滑动距离的幂律分布中的指数 ( $\approx 1.5$ ) 和著名的 Alessandro-Beatrice-Bertotti-Montorsi (ABBM) 模型的预测完全一致, 从而证明 ABBM 模型也可以用来描述接触线的动力学过程.



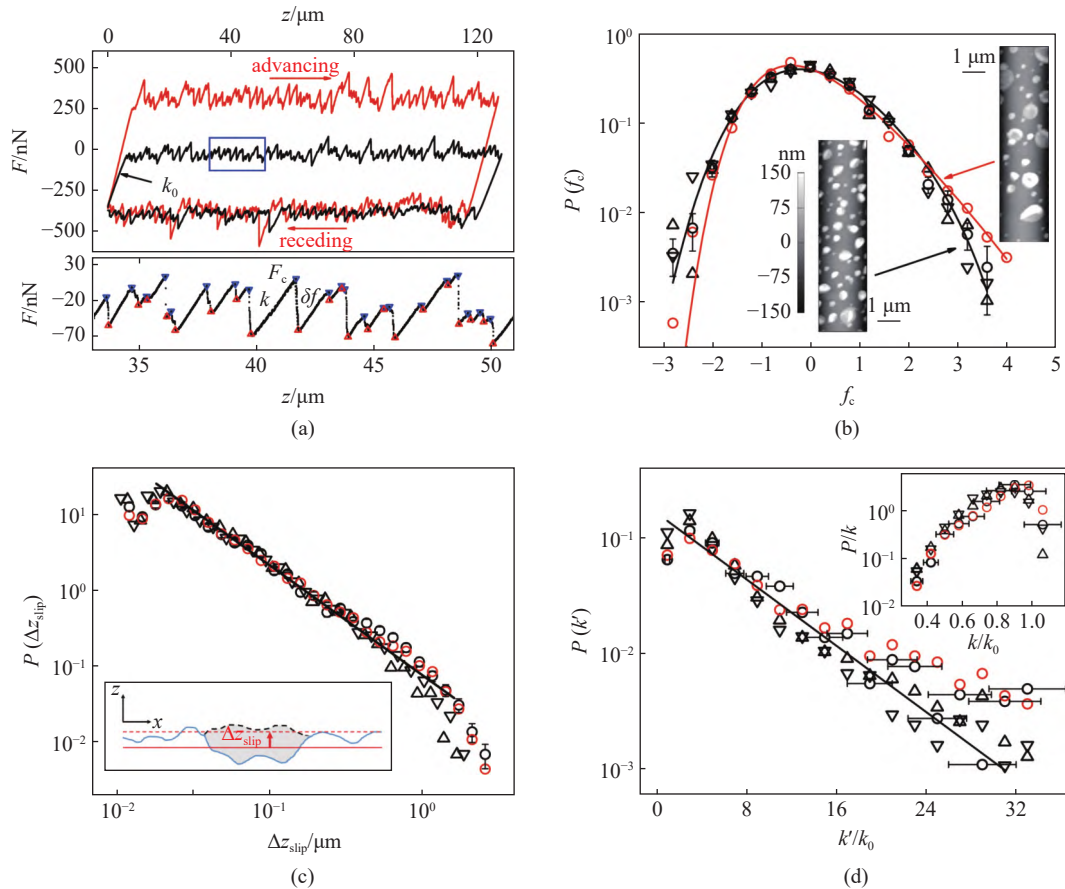


图 7 接触线在粗糙表面移动时的力曲线和黏滑运动的统计学规律<sup>[39]</sup>. (a) 力迟滞曲线以及力曲线的局部放大图. (b)~(d) 接触线脱钉时的临界力, 滑动距离和探针表面的力场梯度的统计学规律

Fig. 7 Force curve and statistics of moving contact line on rough surfaces<sup>[39]</sup>. (a) Force hysteresis curve and the local magnification. (b)-(d) Statistics of the critical force, slip length and the local gradient of the pinning force field during contact line depins

总的来说, 这项工作首次通过实验给出了在介观尺度三相接触线动力学中重要物理量的统计学规律. 本研究中对于不规则黏滑运动的分析方法以及统计规律对于其他类似系统具有很好的指导意义, 比如材料的塑性形变 (失效)、摩擦学打滑和地震等.

### 3.3 柔性表面接触线动力学的状态与速度定律

在现实生活中有一大类由软物质所构成的柔性材料, 如功能膜材料、微流控领域常用的高分子材料、水凝胶以及人体的皮肤和血管, 相对于刚性材料, 其表面的浸润问题尚未得到深入研究. 由于柔性表面极易受到界面毛细力的影响, 产生随时间演化的形变, 该形变反作用影响流体界面的运动, 形成复杂的流固相互作用, 成为移动接触线研究的新挑战.

当毛细力作用在三相接触线时, 其法线方向上还有一个单位长度上大小为  $\gamma \sin\theta$ , 方向向上的力. 该拉力作用在固体表面, 使其产生形变, 即浸润脊 (wetting ridge), 大小约为  $\delta \approx \gamma/E$  (elastocapillary

length), 如图 8(a) 所示. 对于常见的刚性材料, 其弹性模量  $E$  ( $\sim 1$  GPa) 很大,  $\delta$  为原子大小的数量级, 可被忽略. 但对于柔性材料, 一方面其弹性模量  $E$  极小, 在 kPa ~ MPa 的数量级, 使得  $\delta$  为 nm 甚至  $\mu\text{m}$  尺度; 另一方面, 由于大部分的柔性材料呈现黏弹性/多孔弹性 (viscoelastic/poroelastic) 的力学特性, 使得其在外力作用下形变具有滞后效应对时间的依赖性. 因此, 界面的毛细力会使柔性表面产生复杂的形变和流动, 接触角  $\theta$  偏离杨氏关系.

Dufresne 研究组<sup>[36, 59]</sup> 利用共聚焦显微镜对液滴在柔性基底接触线附近产生的形变进行了系统的测量, 发现形变尖端呈现出普适的脊状轮廓. 尖端最终状态的形状只与液滴构成相关, 与液滴大小和基底厚度无关, 但接触角会随液滴半径发生变化. Dervaux 研究组<sup>[60]</sup> 从理论和实验角度研究了该山脊形状随时间的演化规律, 发现其高度有着对数增长的趋势. 这些对柔性表面在毛细力作用下表面形貌特征的研

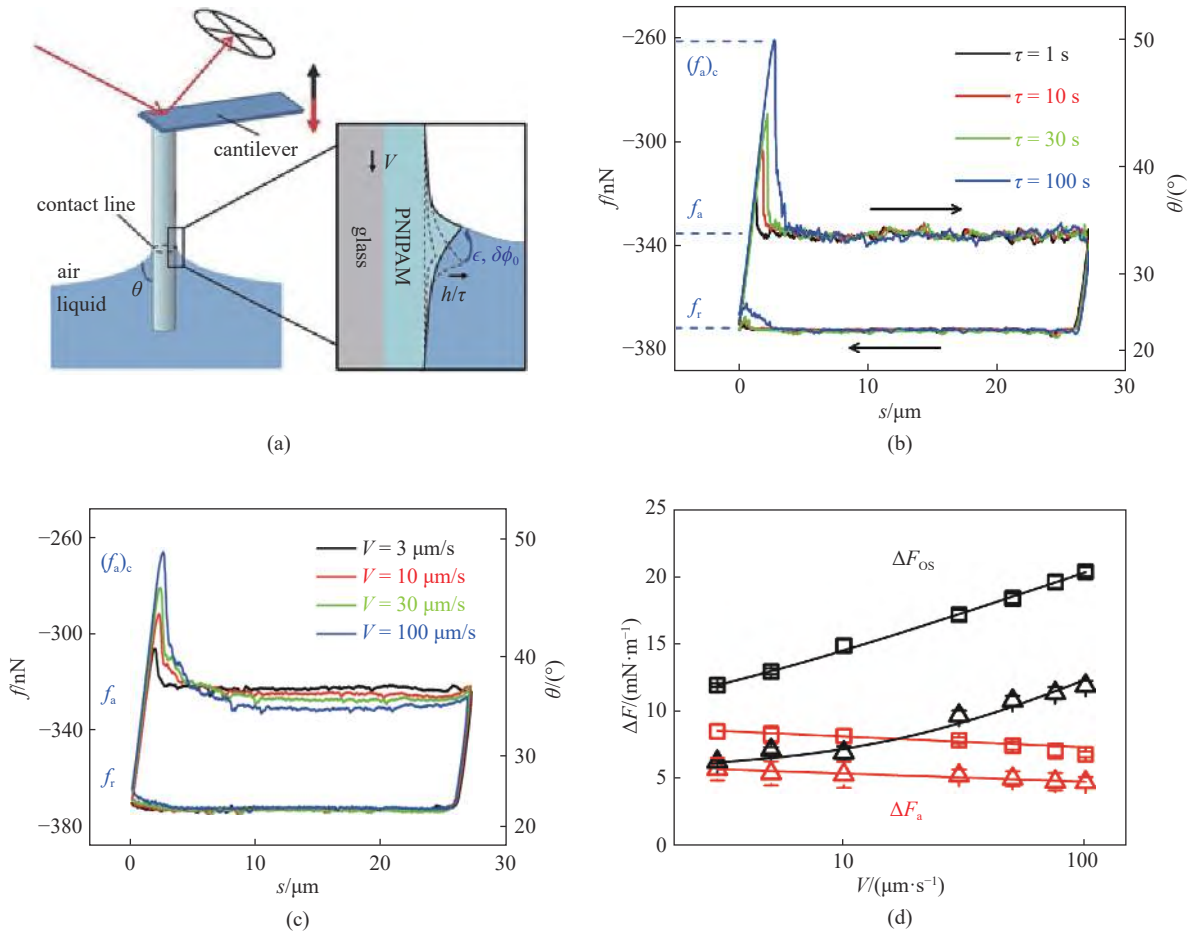


图 8 长针式原子力显微镜测量三相接触线的动力学特征与在软表面上的毛细力迟滞<sup>[40]</sup>

Fig. 8 A long-needle AFM measures the dynamics of a three-phase contact line with the capillary force hysteresis on a soft surface<sup>[40]</sup>

究,为进一步研究柔性表面上的浸润动力学和流固相互作用打下基础。

本研究团队<sup>[40]</sup>在实验中将高分子聚合物 PNIPAM 附着在长针式探针的表面上,形成柔性表面,通过系统控制聚合物的厚度和弹性模量、探针在界面的驻留时间和运动速率等,考察多种物理因素对于浸润和去浸润过程中动态接触角和接触角滞后的影响,研究浸润过程中界面毛细力随接触线运动位置 and 时间的演化规律,进而阐明柔性表面的流固相互作用机理,如图 8 所示. 实验中测得的毛细力迟滞环显示了静态接触线在脱钉时呈现明显的力过冲 (overshoot), 并且过冲幅度随驻留时间  $\tau$  和运动速度  $u$  呈对数增长. 通过建立如下力学模型,可定量表述该柔性表面的接触线动力学

$$\Delta F(\tau, v) = \Delta F_0 + A \ln\left(1 + \frac{\tau}{\tau_0}\right) + B \ln\left(1 + \frac{u}{u_0}\right) \quad (4)$$

其中等式右侧第 2 项和第 3 项分别为状态 (时间) 和速率依赖项,  $A = Eh_0\delta\phi_0$ ,  $\delta\phi_0$  为切向拉力下浸润脊尖

端角度的变化量 (见图 8(a) 所示),  $B = (a/\lambda)(2k_B T/\lambda)$ ,  $\Delta F_0$  为与  $\tau$  和  $u$  无关的剩余项,  $\tau_0$  和  $u_0$  分别为浸润脊增长的特征时间和接触线脱钉的特征速度<sup>[40]</sup>, 其中  $\tau_0$  由软材料的厚度与溶剂在软材料中的扩散系数所决定. 在微棒以恒定速度  $u$  运动时, 第 2 项描述了脱钉时的毛细力随驻留时间增长的趋势 (图 8(b)), 这主要由软表面上浸润脊的缓慢增长 (老化现象) 所导致; 在微棒在界面的驻留时间一定时, 第 3 项描述了脱钉时的毛细力随速度增长的趋势 (图 8(c)), 与前述接触线在低能量势垒表面的速度依赖性一致, 这是由布朗运动协助跨越能量势垒的影响所致。

此外, 图 8(c) 中呈现出另一有趣的现象, 接触线脱钉时过冲的毛细力  $\Delta F_{os}$  随速度增大而增大, 但在稳定运动时毛细力  $\Delta F_a$  随速度的增大而减小, 呈现相反的速度依赖性, 如图 8(d) 所示. 则是由于当接触线以恒定速度运动时, 对应等效的驻留时间  $\tau = l_c/u$  使得浸润脊的状态与运动速度  $u$  相关, 其中  $l_c$  为与柔性表面相关的特征尺度, 可理解为浸润脊的“记忆

长度”。在  $u/u_0 \gg 1$  的情况下, 式 (4) 退化为

$$\Delta F_a(v) \approx \Delta F_0 + (B-A) \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + A \ln\left(\frac{l_c}{u_0 \tau_0}\right) \quad (5)$$

利用式 (3) 拟合图 8(d) 中的  $\Delta F_a$  与式 (2) 拟合图 8(d) 中的  $\Delta F_{0s}$  所得到的  $A, B$  结果一致. 其中  $A > B$  表明老化效应对柔软的 PNIPAM 表面更重要. 因此, 软表面上浸润脊的缓慢增长 (老化现象) 与布朗运动协助跨越能量势垒的共同影响是移动接触线黏滑运动具有状态和速率依赖性的微观力学起源.

由于浸润脊的增长与其力学性质密切相关, 系数  $A$  与弹性模量  $E$  成正比, 因此, 实验中可以利用 PNIPAM 的温敏特性调控柔性表面的  $E$ , 进而调控界面的毛细力与接触线的动力学现象. 图 8(d) 中不同标志的数据代表了  $26^\circ\text{C}$  (三角) 和  $32^\circ\text{C}$  (方框) 的结果.

该工作不仅能够控制液滴在软表面 (如凝胶和皮肤) 上的运动和蒸发中具有重要的应用, 也对理解摩擦等系统中黏滑运动的微观机理具有重要意义.

### 3.4 离子液体-金属界面处电场对接触角迟滞的调控

室温离子液体 (room-temperature ionic liquid, RTIL) 是一种完全由阴、阳离子构成的电解液, 拥有较大的离子尺寸以及较强的离子间相互作用. 其

独特的物理、化学和电化学性质, 使得离子液体在摩擦、催化和储能等领域引起了广泛的关注. 它一方面呈现流体的物质状态, 另一方面在分子之间强库伦相互作用下呈现出熔盐的特质, 这些独特的性质使得它的界面现象很难被传统流体或稀电解质理论所解释. 它也是一种潜在的“活性”流体, 界面行为受到表面能量和受限效应的调控. 利用该特性, 本研究团队<sup>[35]</sup>利用长针式 AFM 技术探究离子液体在金属壁面的接触线动力学问题, 并进一步通过电场调控界面行为.

实验中采用的离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 ([EMIM][OAc]), 其具有较大的接触角, 并且阴阳离子不对称, 这些对于界面行为尤其是接触角迟滞的调控具有重要的意义. 当具有金属壁面的探针首次浸润离子液体时, 测量得到的迟滞曲线如图 9(a) 黑色曲线所示, 存在较大的迟滞. 当探针再次浸入离子液体时, 迟滞极剧减小, 如红色曲线所示, 并再后续重复浸润和去浸润的过程中维持极小的接触角迟滞的状态. 这是由于在首次浸入离子液体时, 由于离子液体与金属固壁的强相互作用, 形成了类似固体结构的离子液体层吸附在固壁表面, 改变了原有金属固壁的润湿状态.

在此基础上, 在导电的 AFM 探针上加载电压,

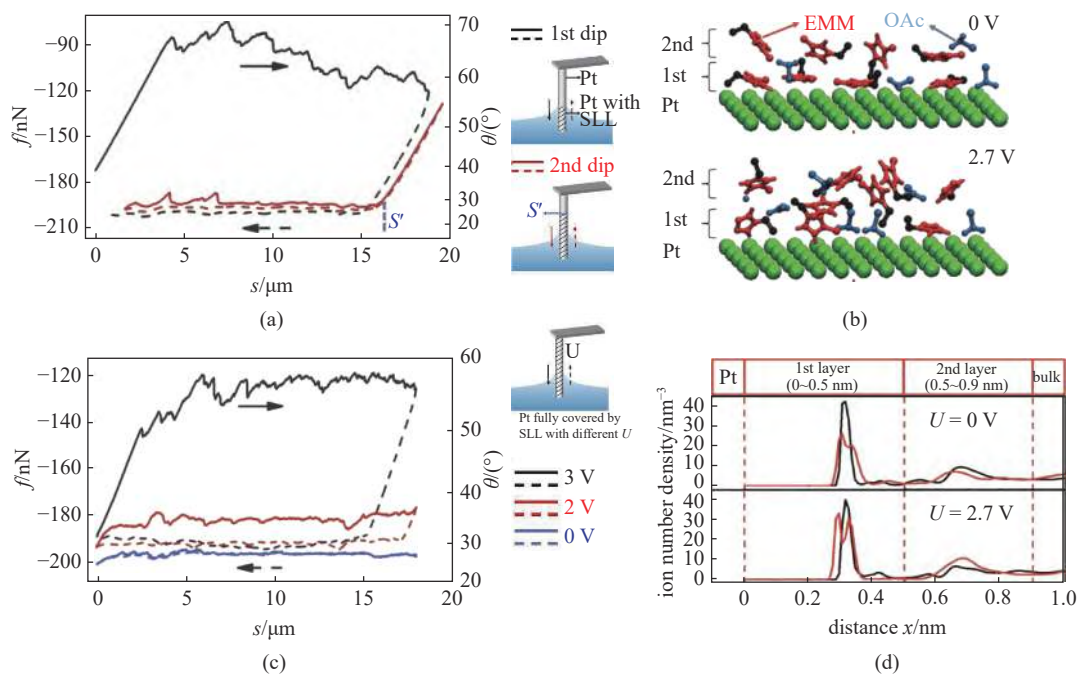


图 9 离子液体在带电金属壁面接触角迟滞的转变<sup>[35]</sup>. (a), (b) 实验与 (c), (d) 模拟的数据共同揭示了电压调控离子液体界面离子排列和能量势垒, 引起接触角迟滞的转变的新机制

Fig. 9 Transition of contact angle hysteresis at electrified ionic liquid-solid interface<sup>[35]</sup>. The integrated (a), (b) experiments and (c), (d) computations demonstrate a new mechanism to manipulate the CAH by rearrangement of interfacial layers of RTILs induced by the surface energetics



金属液体槽接地, 通过系统改变加载在探针上的电压, 发现当电压由 0 V 增大到 3 V 的过程中,  $\theta_r$  几乎保持不变,  $\theta_a$  明显增大, 即接触角迟滞显著增大, 如图 9(b) 所示. 该迟滞状态在 2 V 处发生明显转变, 具有可逆非对称的特征.

传统的电润湿理论主要基于 Lippmann 方程<sup>[61]</sup>, 电压的作用使得  $\theta$  减小, 且正负电压下  $\theta$  的大小变化具有对称性. 很显然, 离子液体在金属壁面的接触角迟滞随电压增大的现象无法通过这一理论进行解释. 因此, 进一步通过分子动力学模拟对上述实验现象进行微观机理的分析.

分子动力学研究表明: 在金属壁面处形成了两层的离子排布的类型层结构, 随着电压的增加, 离子在金属壁面处发生了重新排列, 即更多的阴离子向带正电荷的表面迁移, 更多的阳离子发生倾斜, 并且数密度增加, 出现了“双峰”的结构, 如图 9(c) 和图 9(d) 所示. 在 2.7 V 时, 界面结构重新排列并变得更加不均匀, 这有利于钉扎位点的形成, 从而导致接触角迟滞的转变.

界面处离子的重新排列进一步引起类固层离子与体相流体之间相互作用的变化. 电场作用下, 类固层吸附额外的离子, 造成类固层界面的能量势垒  $E_b$  增大, 移动接触线在表面进行运动时需要消耗更多的能量. 因此, 电场的作用使得界面上不同位置的离子排布更加无序化, 造成表面异质性增强, 使得接触线更容易产生钉扎, 迟滞增大.

通过分子动力学模拟展现了带电界面上由离子液体形成的类固体结构和能量的演化. 综合实验和模拟结果给出了一种不同于传统电润湿原理的、通过电压调控离子液体界面层的结构和能量的势垒, 从而引起流体界面接触角迟滞改变的新机制. 较低的电压作用下直接对接触角的大小进行调控, 对于微米尺度液滴的流动调控具有重要的价值.

#### 4 应用展望: 电池电解液润湿度检测

近年来, 锂离子电池作为新能源领域重要的储能介质得到了广泛的应用. 在锂离子电池内部, 电解液的润湿问题至关重要. 对于隔膜而言, 良好的润湿性能保证隔膜与电解液充分接触, 可以高效地传递锂离子, 提高离子的迁移速率, 增强隔膜的使用性能; 而对于电极而言, 需要电解液渗透并填满电极孔隙中, 因此电极材料也必须具有足够的润湿性能, 从而

提高电导率. 一旦电解液在电极中无法有效填充, 会导致电极内部化学反应不规则, 界面膜形成不稳定, 生成枝晶, 电极容量利用不足等问题的产生. 因此, 如何表征电解液的润湿性能是电池工业重要问题之一.

目前, 常用的浸润度测量方法主要有以下 3 种: 接触角测量法、润湿时间法和润湿高度法. 但是这些方法都是从宏观的角度进行定性化的表征, 与实际电池内部环境存在明显的区别. 而长针式 AFM 具有微纳尺度下的力学表征优势, 通过力学信号的测量, 不仅可以测量得到静态接触角(固体材料与电解液的亲疏程度)的大小, 还可以对电解液流动过程中的动态接触角迟滞(流动阻力的大小)进行测量. 从而实现对电池内部电解液的浸润度进行精确和定量化的流动特性的表征. 此外, 电池内部环境、电解液以及电极材料均会随着电化学反应的进行而发生动态变化, 这也进一步影响到了电解液的浸润度. 利用长针式 AFM 技术可原位模拟电池内部电压和温度等物理环境, 同时系统测量不同物理参数下的接触角变化, 探究力-电-化耦合下的接触线动力学. 该研究面向力学交叉前沿, 也具有重要的实际应用价值.

#### 5 总结

综上, 本团队以新型原子力显微镜技术为实验平台, 对微纳和介观尺度下不同的流体与其界面的润湿动力学进行了系统的研究, 探究背后的物理机制. 该实验手段为检验各类理论模型与数值模拟提供了可信数据<sup>[62-63]</sup>, 为探究界面上复杂现象的物理本质提供参考.

移动接触线系统中有极为丰富的力学现象, 如钉扎-去钉扎、黏滑运动、力的迟滞以及在柔性表面发现的力的过冲等. 这些力学现象在其他力学系统中也有相应的呈现, 并具有相似的动力学和统计学规律. 比如两个固体表面间的摩擦和黏附、铁磁畴壁的运动、非晶固体和塑性材料的剪切应力、地震和雪崩现象等. 这些物理和力学问题的共性是涉及弹性或黏弹性接触点在力的作用下产生随机性的松动和相对运动. 因此, 一维的三相接触线问题是研究这一大类复杂动力学问题的基础. 从移动接触线问题出发, 探究此类动力学问题的普适性规律, 这是未来可进一步探索的关键性科学问题.

#### 致谢

感谢 E. Charlaix、P.-Y. Lai、H.-Y. Chen 教授,

王永健、蒋玺恺、郑旭、郭硕、王胤博士等对本工作的帮助。

### 参 考 文 献

- 1 Bonn D, Eggers J, Indekeu J, et al. Wetting and spreading. *Review of Modern Physics*, 2009, 81(2): 739-805
- 2 Leger L, Joanny JF. Liquid spreading. *Reports on Progress in Physics*, 1992, 55(4): 431
- 3 Quéré D. Wetting and roughness. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38: 71-99
- 4 袁泉子, 沈文豪, 赵亚溥. 移动接触线的物理力学研究. *力学进展*, 2016, 46: 201608 (Yuan Quanzi, Shen Wenhao, Zhao Yapu. Physical mechanics investigations of moving contact lines. *Advances in Mechanics*, 2016, 46: 201608 (in Chinese))
- 5 Bostwick JB, Steen PH. Stability of constrained capillary surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2015, 47(1): 539-568
- 6 Kavehpour HP. Coalescence of drops. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2015, 47(1): 245-268
- 7 Sun TL, Feng L, Gao XF, et al. Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 644-652
- 8 Dodds S, Carvalho MS, Kumar S. The dynamics of three-dimensional liquid bridges with pinned and moving contact lines. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, 707: 521-540
- 9 Kumar S. Liquid transfer in printing processes: liquid bridges with moving contact lines. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2015, 47(1): 67-94
- 10 Fan J, Yu H, Chen J, et al. Research progress of micro/nano mechanical problems in unconventional oil and gas exploitation. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2017, 47: 142-154
- 11 吕鹏宇, 薛亚辉, 段慧玲. 超疏水材料表面液-气界面的稳定性及演化规律. *力学进展*, 2016, 46: 201604 (Lyu Pengyu, Xue Yahui, Duan Huiling. Stability and evolution of liquid-gas interfaces on superhydrophobic surfaces. *Advances in Mechanics*, 2016, 46: 201604 (in Chinese))
- 12 Xiang YL, Huang SL, Huang TY, et al. Superrepellency of underwater hierarchical structures on *Salvinia* leaf. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(5): 2282-2287
- 13 Zheng QS, Yu Y, Zhao ZH. Effects of hydraulic pressure on the stability and transition of wetting modes of superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2005, 21(26): 12207-12212
- 14 Li YS, Quéré D, Lyu CJ, et al. Monostable superrepellent materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(13): 3387-3392
- 15 Zheng QS, Lyu C, Hao P, et al. Small is beautiful, and dry. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2010, 53(12): 2245-2259
- 16 Liu M, Wang S, Jiang L. Nature-inspired superwettability systems. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 17036
- 17 Yuan QZ, Zhao YP. Precursor film in dynamic wetting, electrowetting, and electro-elasto-capillarity. *Physical Review Letters*, 2010, 104(24): 246101
- 18 Li PL, Huang XF, Zhao YP. Electro-capillary peeling of thin films. *Nature Communications*, 2023, 14: 6150
- 19 Yang JH, Yuan QZ. Flow and solute transport in dissolutive wetting. *Physics of Fluids*, 2023, 35(5): 053329
- 20 Ding H, Gilani MNH, Spelt PDM. Sliding, pinch-off and detachment of a droplet on a wall in shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 2010, 644: 217-244
- 21 Sui Y, Ding H, Spelt PDM. Numerical simulations of flows with moving contact lines. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2014, 46(1): 97-119
- 22 Ming H, Qin J, Gao P. Early stage of bubble spreading in a viscous ambient liquid. *Journal of Fluid Mechanics*, 2023, 964: A41
- 23 Zhao BY, Shuang L, Elmar B, et al. Resolving the apparent line tension of sessile droplets and understanding its sign change at a critical wetting angle. *Physical Review Letters*, 2019, 123(9): 094501
- 24 Jiang Y, Sun Y, Drelich JW, et al. Topography-dependent effective contact line in droplet depinning. *Physical Review Letters*, 2020, 125(18): 184502
- 25 Jiang Y, Xu W, Sarshar MA, et al. Generalized models for advancing and receding contact angles of fakir droplets on pillared and pored surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 359-371
- 26 Anna SL. Droplets and bubbles in microfluidic devices. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2016, 48: 285-309
- 27 Ma M, Grey F, Shen L, et al. Water transport inside carbon nanotubes mediated by phonon-induced oscillating friction. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(8): 692-695
- 28 Josserand C, Thoroddsen ST. Drop impact on a solid surface. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2016, 48: 365-391
- 29 Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang FC, et al. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 2015, 519(7544): 443-445
- 30 Ramos SMM, Charlaix E, Benyagoub A. Contact angle hysteresis on nano-structured surfaces. *Surface Science*, 2003, 540(2-3): 355-362
- 31 Mchale G, Shirtcliffe NJ, Aqil S, et al. Topography driven spreading. *Physical Review Letters*, 2004, 93(3): 36102
- 32 Busse A, Sandham ND, Mchale G, et al. Change in drag, apparent slip and optimum air layer thickness for laminar flow over an idealised superhydrophobic surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 2013, 727: 488-508
- 33 Papadopoulos P, Mammen L, Deng X, et al. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(9): 3254-3258
- 34 Franiatte S, Tordjeman P, Ondarçuhu T. Molecular desorption by a moving contact line. *Physical Review Letters*, 2021, 127(6): 065501
- 35 Nie P, Jiang X, Zheng X, et al. Manipulation of contact angle hysteresis at electrified ionic liquid-solid interfaces. *Physical Review Letters*, 2024, 132(4): 044002
- 36 Style RW, Jagota A, Hui CY, et al. Elastocapillarity: Surface tension and the mechanics of soft solids. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2017, 8(1): 99-118
- 37 Guan D, Wang Y, Charlaix E, et al. Asymmetric and speed-dependent capillary force hysteresis and relaxation of a suddenly stopped moving contact line. *Physical Review Letters*, 2016, 116(6): 066102
- 38 Guan D, Wang Y, Charlaix E, et al. Simultaneous observation of asymmetric speed-dependent contact force hysteresis and slow relaxation of a suddenly stopped moving contact line. *Physical Review E*, 2016, 94(4): 042802
- 39 Yan C, Guan D, Wang Y, et al. Avalanches and extreme value statistics of a mesoscale moving contact line. *Physical Review Letters*, 2024, 132(8): 084003
- 40 Guan D, Charlaix E, Tong P. State and rate dependent contact line dynamics over an aging soft surface. *Physical Review Letters*, 2020,

- 124(18): 188003
- 41 Guan D, Barraud C, Charlaix E, et al. Noncontact viscoelastic measurement of thin polymer films in a liquid medium using long-needle atomic force microscopy. *Langmuir*, 2017, 33(6): 1385-1390
- 42 Shu Y, Chan HN, Guan D, et al. A simple fabricated thickness-based stiffness gradient for cell studies. *Science Bulletin*, 2017, 62(3): 222-228
- 43 Guan D, Charlaix E, Qi RZ, et al. Noncontact viscoelastic imaging of living cells using a long-needle atomic force microscope with dual-frequency modulation. *Physical Review Applied*, 2017, 8(4): 044010
- 44 Shen Y, Guan D, Serien D, et al. Mechanical characterization of microengineered epithelial cysts by using atomic force microscopy. *Biophysical Journal*, 2017, 112: 398-409
- 45 Guan D, Shen Y, Zhang R, et al. Unified description of compressive modulus revealing multi-scale mechanics of living cells. *Physical Review Research* 2021, 3(4): 043166
- 46 高玉瑞. 微纳结构表面水的浸润动力学. 中国科学: 化学, 2024, 54(1): 73-84 (Gao Yurui. Wetting behaviors of water on nano-/micro-structured surfaces. *Science China-Chemistry*, 2024, 54(1): 73-84 (in Chinese))
- 47 关东石, 李航宇, 童彭尔. 原子力显微镜的生物力学实验方法和研究进展. *实验流体力学*, 2020, 34(2): 57-66 (Guan Dongshi, Li Hangyu, Tong Peng'er. Experimental methods and recent progress in biomechanics using atomic force microscopy. *Journal of Experiments in Fluid Mechanics*, 2020, 34(2): 57-66 (in Chinese))
- 48 Huh C, Scriven LE. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, 35: 85-101
- 49 Dussan V EB, Davis SH. On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 1974, 65(1): 71-95
- 50 Cox RG. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, 168: 169-194
- 51 Voinov OV. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 1976, 11: 714-721
- 52 Blake TD, Haynes JM. Kinetics of liquid/liquid displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 30: 421-423
- 53 Marsh JA, Garoff S, Dussan VEB. Dynamic contact angle and hydrodynamics near a moving contact line. *Physical Review Letters*, 1993, 70(18): 2778-2781
- 54 Chen Q, Ramé E, Garoff S. The velocity field near moving contact lines. *Journal of Fluid Mechanics*, 1997, 337: 49-66
- 55 Lou ST, Ouyang ZQ, Zhang Y, et al. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2000, 18(5): 2573-2575
- 56 Guo S, Gao M, Xiong X, et al. Direct measurement of friction of a fluctuating contact line. *Physical Review Letters*, 2013, 111(2): 026101
- 57 Wang YJ, Guo S, Chen HY, et al. Understanding contact angle hysteresis on an ambient solid surface. *Physical Review E*, 2016, 93(5): 052802
- 58 Xiong X, Guo S, Xu Z, et al. Development of an atomic-force-microscopebased hanging fiber rheometer for interfacial microrheology. *Physical Review E*, 2009, 80(6): 061604
- 59 Style RW, Boltyanskiy R, Che Y, et al. Universal deformation of soft substrates near a contact line and the direct measurement of solid surface stresses. *Physical Review Letters*, 2013, 110(6): 066103
- 60 Zhao M, Lequeux F, Narita T, et al. Growth and relaxation of a ridge on a soft poroelastic substrate. *Soft Matter*, 2018, 14(1): 61-72
- 61 Mugele F, Baret JC. Electrowetting: From basics to applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17: R705-R774
- 62 Xu X, Wang X. Theoretical analysis for dynamic contact angle hysteresis on chemically patterned surfaces. *Physics of Fluids*, 2020, 32(11): 112102
- 63 Zhang Z, Xu X. Effective boundary conditions for dynamic contact angle hysteresis on chemically inhomogeneous surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 935: A34