



楔形铜基底-单层石墨烯覆层表面液滴自驱动研究

张福建 陈悦 高翔 刘珍 张忠强

Uni-directional self-driving of water droplets on monolayer graphene-covered wedge-shaped copper substrate

Zhang Fu-Jian Chen Yue Gao Xiang Liu Zhen Zhang Zhong-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 200202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210905

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210905>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

凹槽铜基底表面与单层石墨烯的相互作用特性研究

Characteristics of interaction between single-layer graphene on copper substrate and groove

物理学报. 2018, 67(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172249>

基于分子动力学模拟的铜晶面石墨烯沉积生长机理

Deposition and growth mechanism of graphene on copper crystal surface based on molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(22): 226102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200781>

质子束辐照单层石墨烯的损伤效应

Damage effects of proton beam irradiation on single layer graphene

物理学报. 2017, 66(2): 026103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.026103>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of characteristic water molecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene

物理学报. 2019, 68(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182307>

石墨烯剪纸的大变形拉伸力学行为研究

Investigation on the large tensile deformation and mechanical behaviors of graphene kirigami

物理学报. 2017, 66(6): 066201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.066201>

楔形铜基底-单层石墨烯覆层 表面液滴自驱动研究*

张福建¹⁾ 陈悦¹⁾ 高翔¹⁾ 刘珍^{2)†} 张忠强^{1)3)‡}

1) (江苏大学智能柔性机械电子研究院, 镇江 212013)

2) (江苏科技大学船舶与海洋工程学院, 镇江 212003)

3) (常州大学, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164)

(2021年5月13日收到; 2021年5月28日收到修改稿)

液滴在织构基底上的自驱动对于理解一些生物表面水的定向运输和自清洁具有重要意义. 本文提出了一种楔形铜基底-单层石墨烯覆层结构, 实现了水滴从楔形基底尖端向宽端的定向快速自驱动. 运用分子动力学方法研究了液滴在织构基底上的自驱动行为, 结果表明, 受基底表面润湿梯度和 Young-Laplace 压力梯度驱动的水滴最大速度可达 73.8 m/s. 能量变化规律表明, 液滴势能和液滴与基底之间的相互作用能存在竞争关系, 使得液滴与基底之间的相互作用能有部分转化为液滴势能, 部分作用于液滴驱动. 从理论上给出了楔形基底上液滴的最大位移与楔形基底角度、基底润湿性和液滴表面张力之间的关系, 通过分析微纳尺度楔形基底宽度的非连续线性增加对液滴自驱动的影响, 解释了液滴最大位移的理论值与模拟值的差异. 此外, 发现了尺寸较小的液滴更易获得较大的自驱动速度, 分析了高速运动的小液滴在无润湿梯度基底上的长距离减速运动对液滴位移规律的影响, 明确了楔形基底两侧悬浮状态的石墨烯对增强液滴输运效率的作用机制. 研究结果将对实现液滴自驱动的单层石墨烯覆盖的功能织构表面设计具有理论指导意义.

关键词: 自驱动, 单层石墨烯, 楔形铜基底, 分子动力学

PACS: 02.70.Ns, 81.05.ue, 47.20.Dr, 68.08.-p

DOI: 10.7498/aps.70.20210905

1 引言

液滴定向自驱动在自然界中广泛存在, 例如沙漠甲虫利用背部的凸起结构收集液滴^[1], 猪笼草吻部特殊的沟槽结构实现水的单向运输^[2]等. 明确液滴自驱动的特性和机理对于实现水收集^[3,4]、固体表面自清洁、微流控芯片^[5]等应用具有重要价值. 目前, 液滴驱动主要分为液滴自驱动和外场作用下的驱动. 外场作用下的驱动具有需要外场输入、控制复杂等特点^[6-8], 在宏观尺度存在能量消耗, 在

微纳尺度难以精确添加外场. 而液滴自驱动则是依靠基底的形貌梯度^[9,10]、表面润湿梯度^[11]、刚度梯度^[12]等来驱动液滴, 由基底自身的润湿梯度决定液滴自驱动的方向, 无需外场输入, 实现了简单高效的液滴驱动. 例如, 梯度密度排列的柱状结构实现水滴从柱稀疏端向密集端移动^[13], 锥形曲率结构实现水滴从圆锥尖端向尾端的自主运输^[14,15]. 然而, 基底表面缺陷产生的液滴移动接触线钉扎通常会影晌液滴的运动^[16-18]. 基于猪笼草吻部和 U 型岛阵列的非对称结构可以利用钉扎现象防止液体回流^[19,20], 从而实现连续液体的定向铺展, 但是无

* 国家自然科学基金 (批准号: 11872192, 22005124) 和江苏省研究生科研与实践创新计划 (批准号: SJKY19_2535) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuzhen@just.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhgzq@mail.ujs.edu.cn

法驱动单个液滴, 而基于莱顿弗罗斯特效应克服液滴接触线钉扎以驱动液滴的方法又表现出控制困难的特点^[21,22], 且莱顿弗罗斯特效应需要高温, 无法适用于生物微流控芯片、水收集等领域. 因此, 在常温状态下克服钉扎阻力实现液滴快速自驱动显得尤为重要.

单层石墨烯作为一种二维热点材料, 近年来已受到广泛关注. 已有研究表明, 基于单层石墨烯的润湿透明性和低流-固界面摩擦^[23,24], 单层石墨烯覆层在缺陷基底上可有效降低液滴进入和脱离缺陷时的钉扎阻力^[25]. 此外, 水滴在单层石墨烯上的快速扩散已被报道^[26], 进一步地, 液滴在单层石墨烯覆层的柱状和凹槽铜基底上实现单向快速自驱动^[27,28], 表明单层石墨烯在液滴自驱动领域的巨大潜力.

本文提出了一种楔形铜基底-单层石墨烯覆层结构 (monolayer graphene-covered wedge-shaped copper substrate, GWCS), 用以实现液滴的单向超快速自驱动. 采用分子动力学方法研究了液滴在 GWCS 上的自驱动行为, 探索了基底表面润湿梯度和 Young-Laplace 压力梯度驱动液滴的机理, 明确了液滴最大位移与基底润湿性、基底角度和液滴表面张力之间的关系. 进一步分析了楔形基底宽度非连续线性增加对液滴自驱动的作用机制, 并确定了基底角度和液滴尺寸对液滴自驱动的影响规律. 最后, 研究了楔形基底两侧凹槽深度对液滴自驱动机理和液滴输运效率的影响机制. 研究结果对

实现液滴自驱动的单层石墨烯覆层的功能织构表面设计具有理论指导意义.

2 模型和方法

分子动力学模型由带有楔形结构的铜基底、单层石墨烯和纳米水液滴组成, 铜原子尺度 $\sigma_{\text{Cu-Cu}} = 0.2314 \text{ nm}$ ^[29], 碳原子尺度 $\sigma_{\text{C-C}} = 0.340 \text{ nm}$ ^[30], 单个水分子直径约为 0.385 nm , 模拟盒子大小为 $60 \text{ nm} \times 33 \text{ nm} \times 16 \text{ nm}$. 铜基底楔形结构的楔角为 α , 长度为 34 nm , 楔形铜基底左侧延伸出长约 4 nm 、宽约 1.3 nm 的长方体结构, 用于在放置液滴时起到支撑作用, 为了使楔形铜基底两侧的石墨烯不被吸附进楔形基底两侧的凹槽, 将凹槽深度设置为 2 nm , 如图 1 所示. 将单层石墨烯覆盖在带有楔形结构的铜基底上 0.2857 nm (C-Cu 原子间的平衡距离) 处. 将铜基底楔角底部的底板、楔角左侧的长方体结构和 x 方向上的单层石墨烯两端各 1 nm 设为刚性, 弛豫 0.5 ns , 使得单层石墨烯吸附在铜基底上. 水纳米液滴的直径为 d , 水分子采用 TIP4P-EW 模型^[31], 将水纳米液滴弛豫 0.5 ns , 使其达到能量最小化的平衡状态, 然后将液滴的质心放置在铜基底楔角结构最左侧的正上方, 液滴底部距离单层石墨烯 0.328 nm (C-O 原子间的平衡距离)^[27].

模拟采用开源软件 LAMMPS, 使用正则系宗将模拟温度控制在 298 K , 时间步长为 LAMMPS

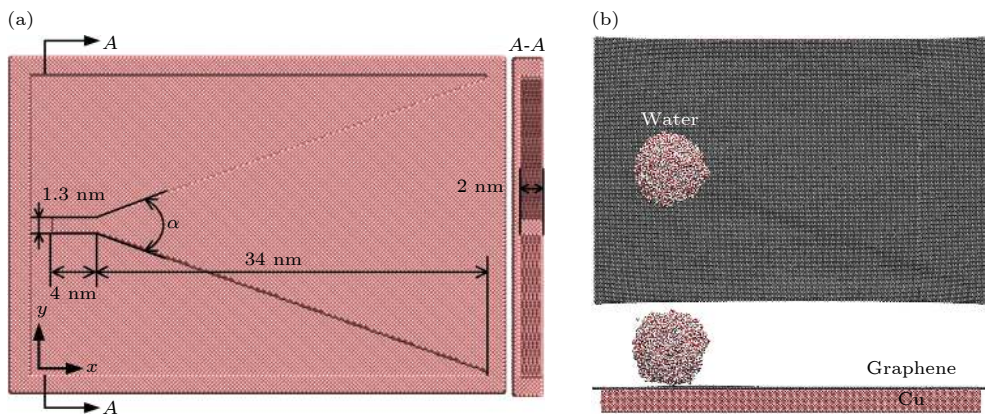


图 1 水纳米液滴在 GWCS 上定向运输模型 (a) 楔形铜基底模型的俯视图和 A-A 方向剖视图, 楔形铜基底包括中间的楔形基底、楔形基底两侧的凹槽和凹槽底部底板; (b) 水纳米液滴在 GWCS 上的俯视图和正视图. 粉色是铜基底, 黑色是单层石墨烯, 红白相间的球是水纳米液滴

Fig. 1. Uni-directional self-driving model of a water nanodroplet on GWCS: (a) Top view and A-A sectional view of wedge-shaped copper substrate, the wedge-shaped copper substrate includes wedge-shaped substrate in the middle, grooves on both sides of the wedge-shaped substrate and a copper plate at the bottom of the grooves; (b) top view and front view of water nanodroplet on GWCS. The pink is Cu substrate, the black is monolayer graphene, and the red and white sphere is water nanodroplet.

模拟的最小时间步长 1 fs. 碳原子之间的相互作用由第二代 REBO 势函数来描述, 铜原子之间的相互作用采用 EAM 来描述. 水分子、铜、石墨烯之间的相互作用由 Lennard-Jones (LJ) 势函数来描述, 不同原子间相互作用势函数参数由 Lorentz-Berthelot 混合准则得到, 势函数参数如表 1 所列^[29,30,32]. LJ 相互作用和库仑相互作用的截断半径均设置为 12 Å, 长程静电相互作用采用 Particle-Particle Particle-Mesh 算法计算. 氢原子和其他原子之间的平衡距离和势阱深度设置为 0^[31].

表 1 不同原子之间的 LJ 势能参数
Table 1. Parameters of LJ potential between different atoms.

Atomic pairs	σ	ϵ/meV
O-C	3.280	5.13
O-Cu	2.737	34.34
C-Cu	2.857	24.96

3 结果和讨论

首先研究了直径为 8 nm 的水纳米液滴 (8960 个水分子) 在楔角 $\alpha = 40^\circ$ 的 GWCS 上的自驱动行为. 液滴的速度、位移随时间的变化关系如图 2 所示. 在无任何外场的作用下, 液滴沿着楔角宽度增加的方向运动, 液滴的运动速度先随着时间的增加而增大, 在 $t = 0.358$ ns 时, 速度达到最大

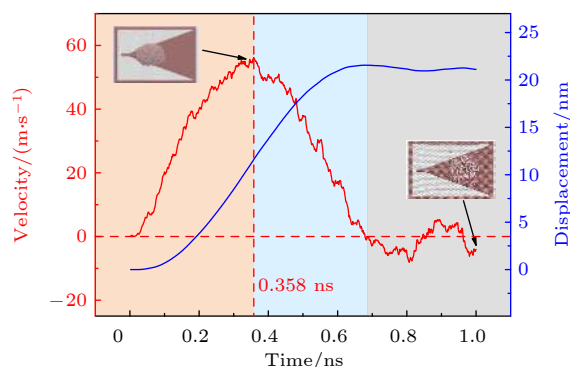


图 2 液滴自驱动的速度、位移与时间的关系, 液滴直径为 8 nm, 楔形基底角度为 40° , 插图分别为液滴在 0.35 和 1.00 ns 时的运动状态, 单层石墨烯模型设置为线条结构且未显示铜基底底板

Fig. 2. Velocity and displacement of the water droplet self-driving on GWCS. The diameter of the water nanodroplet is 8 nm, and the wedge angle of GWCS is 40° , the illustrations show the motion of the droplet at 0.35 and 1.00 ns, respectively. The monolayer graphene model is set to linear structure and the bottom plate of copper substrate does not show.

值 56.2 m/s (202.32 km/h). 而后液滴速度快速减小, 并在 $t \approx 0.68$ ns 时减小到 0, 此时液滴的最大位移为 21.1 nm, 液滴质心所在位置的楔形基底宽度为 16.2 nm. 最后, 当液滴位移达到最大值时, 液滴完全处于楔形基底上面, 由于液滴在前进方向上的弹性形变, 液滴发生原地振荡, 位移略有回落. 以上结果表明 GWCS 可以实现液滴从楔形基底尖端向宽端的定向自驱动.

为了揭示水纳米液滴在 GWCS 上的自驱动行为, 计算了水纳米液滴在前进方向上的受力 F 和液滴与 GWCS 之间的相互作用能随时间的变化关系, 如图 3 所示. 液滴在前进方向上的受力 F 决定了液滴的速度变化, 力 F 从正数开始, 先增大后减小, 当 F 减小到 0 时, 液滴速度达到最大 (图 3(a)). 然后, 力 F 继续减小, 导致液滴速度快速下降. 最后, 随着液滴速度的减小, 力 F 逐渐增加至 0 附近, 液滴速度最终减小到 0. 为了进一步探索液滴的受力来源, 计算了液滴与 GWCS 之间的相互作用能随时间的变化关系, 如图 3(b) 所示. 在液滴从楔形基底的尖端向宽端运动的过程中, 液滴与铜基底之间的相互作用能 E_{w-Cu} 逐渐减小, 表明液滴可以透过单层石墨烯与铜基底发生相互作用, 印证了单层石墨烯的润湿透明性. 然而, 液滴与铜基底之间的相互作用能 E_{w-Cu} 的变化量远小于液滴与单层石墨烯之间的相互作用能变化量, 表明单层石墨烯在液滴自驱动过程中占主导作用. 同时, 随着液滴位移的增大, 液滴所在位置的楔形基底宽度逐渐增大, 导致液滴与 GWCS 之间的相互作用能 E_{w-GC} 逐渐减小, 减小的流-固界面相互作用能为液滴的自驱动提供能量. 当液滴达到最大位移后, 液滴完全处于楔形基底上, 液滴与基底之间的相互作用能基本不再变化. 此外, 由于液体的表面张力, 液滴表面积的变化会改变液滴的势能. 在液滴自驱动过程中, 液滴的势能呈现出增加的趋势, 当液滴达到最大位移后, 液滴原地振荡, 势能在一定范围内波动, 趋势上不再增加. 考虑到液滴总是往能量降低的方向运动, 而在液滴达到最大位移之前, 流-固界面相互作用能的减小和液滴势能的增加表明流-固界面相互作用能和液滴的势能之间存在竞争关系, 即减小的流-固界面能有部分转化为液滴的势能, 并非完全作用于液滴驱动.

从理论上分析, 液滴自驱动过程中受到的驱动力可以分为两个阶段: 表面润湿梯度驱动和 Young-

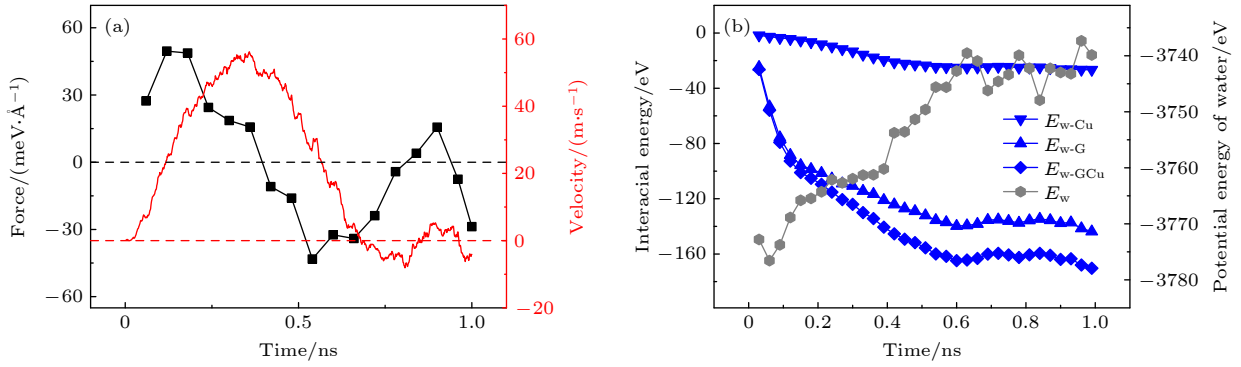


图 3 (a) 液滴前进方向所受的合力 F 和速度随时间的变化关系; (b) 液滴的势能、液滴与 GWCS 之间的相互作用能随时间的变化关系. E_{w-Cu} , E_{w-G} 和 E_{w-GCu} 分别为液滴与铜基底、石墨烯、GWCS 之间的相互作用能, E_w 为液滴的势能

Fig. 3. (a) Resultant force F and velocity of the droplet in $+x$ direction as a function of time; (b) potential energy of water droplet and the interfacial interaction energy between water droplet and GWCS versus time. E_{w-Cu} is the interaction energy between water droplet and copper substrate, E_{w-G} is the interaction energy between water droplet and graphene, E_{w-GCu} is the interaction energy between water droplet and GWCS, E_w is the droplet potential energy.

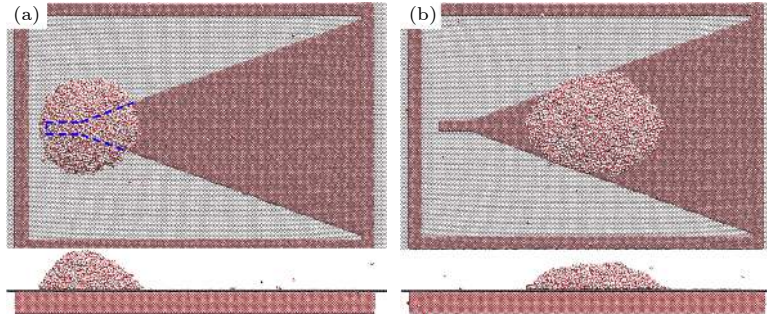


图 4 液滴自驱动过程中在 GWCS 上的两种接触状态的俯视图和正视图 (未显示铜基底底板, 且俯视图中的单层石墨烯为线条结构) (a) 液滴在 GWCS 上的接触面包括楔形基底和沟槽正上方的单层石墨烯; (b) 液滴完全处于楔形基底上

Fig. 4. Top and front view of two contact states of the water droplet on GWCS in the self-driving process (the bottom plate of copper substrate is not shown, and the monolayer graphene in the top view is linear structure): (a) Contact area of the droplet on the substrate includes the wedge-shaped substrate and the graphene right above the groove; (b) droplet is completely on the wedge-shaped substrate.

Laplace 压力差驱动. 当液滴在 GWCS 上的接触面包括楔形基底和沟槽正上方的单层石墨烯时 (图 4(a)), 水纳米液滴在单层石墨烯、单层石墨烯覆层的铜基底上的接触角分别为 57° 和 29° , 所以单层石墨烯的亲水性小于单层石墨烯覆层的铜基底, 表面润湿梯度占主导作用, 将液滴从沟槽正上方的单层石墨烯表面推到单层石墨烯覆层的楔形基底上, 推力 F_0 垂直于楔形基底的边线, 液滴从楔形基底的尖端向宽端运动. 此时, 液滴前进方向上受到的驱动力 F_{dri} 可以表示为

$$F_{\text{dri}} = 2F_0 \sin \frac{\alpha}{2} = 2l\gamma (\cos\theta_1 - \cos\theta_2) \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (1)$$

式中, l 为液滴与楔形基底边线的接触线长度, θ_1 和 θ_2 分别是液滴在单层石墨烯覆层的铜基底和单层石墨烯上的接触角, γ 为水的表面张力, 如图 5(a) 所示. 液滴与楔形基底边线的接触线长度 l 可以进

一步表示为

$$l = \sqrt{R^2 + \left(x_0 \sin \frac{\alpha}{2}\right)^2}, \quad (2)$$

式中 R 为液滴在 GWCS 上接触线的轮廓半径, x_0 为液滴所在位置到楔形基底虚拟尖端的距离.

随着液滴位移的增加, 当液滴开始完全处于楔形基底上时, 液滴在基底上的润湿形态如图 4(b) 所示, 液滴内部的 Young-Laplace 压力差驱动占主导作用. 液滴在楔形基底上运动时的 Young-Laplace 驱动力 F_{dri} 可以表示为^[5]

$$F_{\text{dri}} \approx \Delta P \approx 2\gamma \left(\frac{1}{R_r} - \frac{1}{R_a} \right), \quad (3)$$

式中, ΔP 为液滴内部的 Young-Laplace 压力差, R_a 和 R_r 分别为液滴在楔形基底上的前、后接触线的轮廓半径.

当液滴完全处于楔形基底上,且液滴完成自驱动时,液滴在基底上的位置如图 5(b) 所示,液滴在基底上的最大位移 x_{\max} 可以表示为

$$x_{\max} = x_0 - x_b = \frac{R + R_{LJ}}{\sin \frac{\alpha}{2}} - \frac{w_0}{2 \tan \frac{\alpha}{2}}, \quad (4)$$

式中, x_b 是液滴起始位置到楔形基底虚拟尖端的距离, R_{LJ} 为 LJ 相互作用的截断半径, w_0 为液滴起始位置楔形基底的宽度,液滴在 GWCS 上接触线的轮廓半径 R 可以进一步表示为 $R = \sqrt[3]{\frac{\pi d^3}{4\theta_1 - 2\pi \sin^2 \theta_1 \cos \theta_1}} \sin \theta_1$. 此时,液滴所在位置的楔形基底宽度,即液滴达到最大位移时的基底宽度 w 可以表示为

$$w = \frac{2(R + R_{LJ})}{\cos(\alpha/2)}. \quad (5)$$

根据 (1) 式—(4) 式可以得出在本模型中影响液滴自驱动行为的参数有楔角和液滴直径. 为研究铜基底楔角对液滴驱动的影响,楔角 α 选取 40° , 30° , 24° 和 20° , 分别计算了 8 nm 液滴在不同楔角的 GWCS 上的自驱动速度、位移随时间的变化关系,结果如图 6 所示. 可以看出,在加速阶段,液滴在 GWCS 上的加速度随着楔角 α 的增大而增大,

且液滴达到最大速度所用的时间随着楔角角度的增大而减小(图 6(a)). 这是因为表面润湿梯度的方向垂直于楔形基底的边线,楔形基底角度越大,表面润湿梯度产生的液滴推动力 F_0 在液滴前进方向上的分力越大,即液滴在较大角度的楔形基底上拥有更大的驱动力 F_{dri} . 然而,液滴的最大位移随着基底楔角的减小而增大,但楔角越大,液滴越快达到最大位移(图 6(b)). 同时,随着楔角的减小,液滴的速度产生了较大的波动,这是因为液滴在小角度楔形基底上受到的驱动力更小,导致自驱动行为更易受到原子热振荡的影响. 此外,楔形铜基底的宽度是每隔一段距离 k 增加两层铜原子(图 7),而不是连续的线性增加,使得 GWCS 的润湿梯度并非连续,造成液滴在单层石墨烯覆层的楔形铜基底上的前进方向驱动力会随着楔形基底宽度的增加而产生跨越式改变. 受液滴尺寸的影响,间隔距离 k 越大,液滴前进方向上受到的驱动力波动越大,这是造成液滴在小角度楔形基底上速度具有较大波动的另一重要原因. 对于本文,当楔形基底的楔角 α 为 20° 时,间隔距离 k 为 1.1 nm,相对于液滴直径 8 nm 来说已经是一个不可忽略的重要因素,表现在数据上则是由于液滴前进方向驱动力不稳

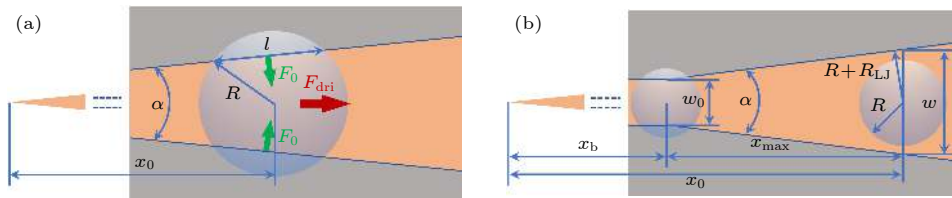


图 5 (a) 液滴在楔形基底上的驱动力示意图; (b) 液滴达到最大位移时所在基底上的位置

Fig. 5. (a) Driving force diagram of the droplet on GWCS; (b) position of the droplet on the substrate when the droplet reaches the maximum displacement.

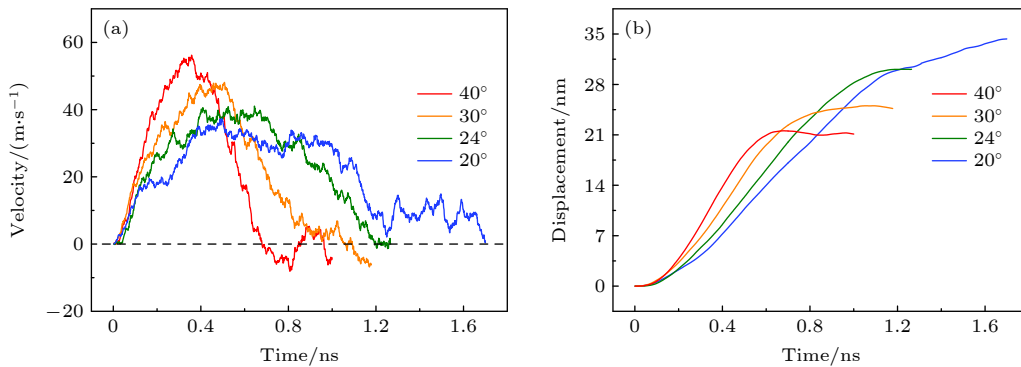


图 6 楔形基底角度对液滴自驱动的影响 (a) 液滴运动速度; (b) 液滴的位移随时间的变化关系

Fig. 6. Influence of the wedge angle of GWCS on the droplet self-driving behaviors: (a) Velocity and (b) displacement of the droplet on GWCS with different wedge angles versus time.

定导致液滴在 20° 楔角的基底上的速度相比于 40° 楔角的基底具有较大的速度波动, 在液滴自驱动的末端尤为明显 (图 6(a)).

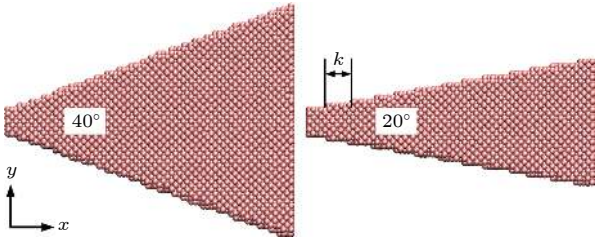


图 7 不同角度的楔形铜基底, x 方向每间隔距离 k , y 方向增加两层铜原子宽度

Fig. 7. For the GWCS with different wedge angles, when the interval distance is k in x direction, the width of the wedge-shaped copper substrate increases two layers of copper atoms in y direction.

为了进一步明确楔形基底角度对液滴自驱动的影响, 绘制了液滴自驱动的最终位移与所在位置楔形基底宽度的理论值与模拟值对比图, 如图 8 所示. 理论值分别由 (4) 式和 (5) 式计算得到. 受间隔距离 k 的影响, 液滴需要跨过间隔距离 k 才能达到下一个润湿梯度, 导致液滴在小角度楔形基底上的最终位移和所在位置基底宽度的模拟值小于理论值. 随着楔形基底角度的增大, 间隔距离 k 逐渐减小, 模拟值与理论值的差距逐渐缩小, 当楔形基底角度 α 为 40° 时, 位移的理论值和模拟值相近. 同时, 考虑到液滴运动速度较大, 在无润湿梯度的基底上仍能减速运动一段距离, 导致液滴在 40° 楔形基底上的最终位移和所在位置的基底宽度的模拟值略大于理论值.

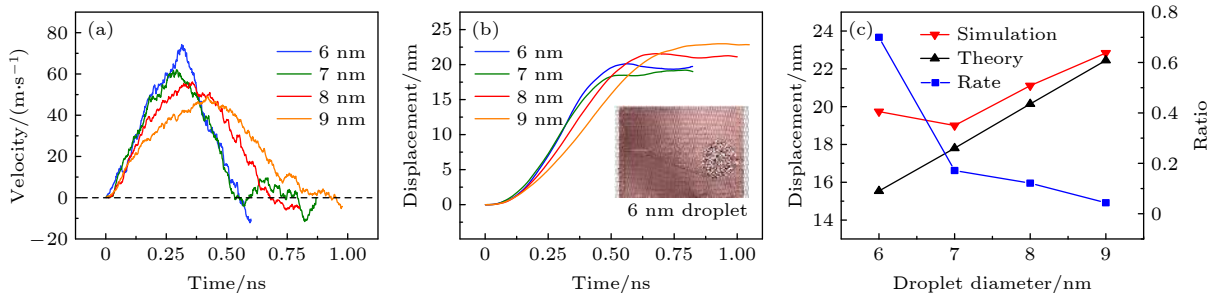


图 9 液滴直径在 6—9 nm 范围内时液滴尺寸对液滴自驱动的影响 (a) 液滴的速度和 (b) 液滴的位移随时间的变化关系, 插图为 6 nm 液滴的最终位置; (c) 液滴最大位移的模拟值与理论值随液滴直径的变化关系和模拟值与理论值的差值相对于液滴直径的比率

Fig. 9. Influence of water droplet size on the droplet self-driving behaviors when the droplet diameter in the range of 6–9 nm: (a) Velocity and (b) displacement versus time, the illustration is the final position of the 6 nm droplet; (c) simulated and theoretical values of the droplet displacement versus droplet diameter, and the ratio of the difference between the simulated value and the theoretical value to the droplet diameter.

此外, 研究了液滴尺寸对液滴在 GWCS 上自驱动行为的影响, 计算了不同直径的纳米水液滴 (6, 7, 8 和 9 nm, 水分子数分别为 3780, 6000, 8960 和 12750) 在楔角 α 为 40° 的 GWCS 上的速度、位移随时间的变化关系, 如图 9 所示. 结果表明, 较小的液滴在加速阶段拥有较大的加速度, 其中 6 nm 液滴的最大速度可以达到 73.8 nm/s, 但是较大液滴的运动速度更为平稳 (图 9(a)). 然而, 6 和 7 nm 直径的液滴尺寸较小, 易受到原子热振荡的影响, 且两者体积差别小于 7, 8 和 9 nm 直径液滴之间的差距, 导致 6 nm 直径液滴的速度与 7 nm 液滴的速度和最终位移相近. 随着液滴直径增加到 8 和 9 nm, 液滴的最终位移表现出随液滴直径的增加而增加的明显趋势 (图 9(b)). 为了研

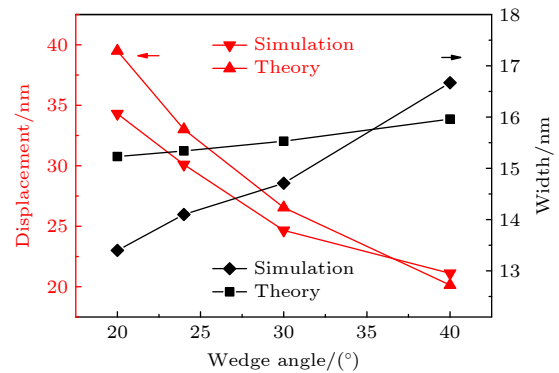


图 8 液滴在不同楔角 GWCS 上的自驱动最终位移、所在位置楔形基底宽度的模拟值与理论值对比

Fig. 8. Comparison of the simulation and theoretical results of the final self-driving displacement and the width of wedge-shaped substrate with different wedge angles respectively.

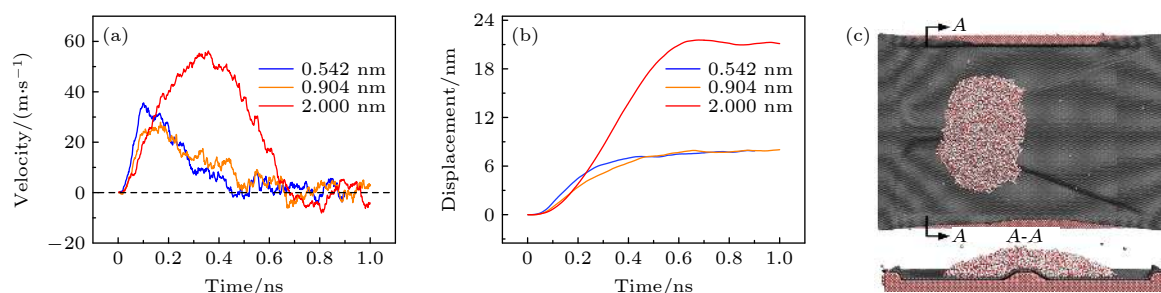


图 10 楔形铜结构两侧凹槽深度对液滴自驱动的影响 (a) 液滴的速度和 (b) 液滴的位移随时间的变化关系; (c) 8 nm 直径液滴在凹槽深度为 0.904 nm 的 GWCS 上最终运动状态

Fig. 10. Influence of groove depth on both sides of wedge-shaped copper structure on the droplet self-driving: (a) Velocity and (b) displacement of droplet versus time; (c) final motion state of 8 nm diameter droplet on GWCS with 0.904 nm groove depth.

究高速运动的液滴在无织构基底 (驱动力消失后液滴所在位置的基底) 上的减速运动对液滴最终位移的影响, 绘制了液滴最终位移的模拟值与理论值 ((4) 式) 随液滴直径的变化关系和模拟值与理论值的差值相对于液滴直径的比率图, 如图 9(c) 所示. 直径在 6—9 nm 范围内的液滴, 最终位移的模拟值与理论值的差值随着液滴直径的增大而减小, 表明 6 nm 直径的液滴在无织构基底上减速运动的距离要大于 7 nm 液滴, 这也是造成 6 nm 液滴和 7 nm 液滴最终位移相近的原因之一. 此外, 液滴最终位移的模拟值 x_{sim} 与理论值 x_{max} 的差值相对于液滴直径 d 的比率 $\text{ratio} = (x_{\text{sim}} - x_{\text{max}})/d$ 随液滴直径的增大而减小, 表明高速运动的小液滴在无织构基底上更易产生滑动, 而大液滴能够抑制这种滑动使得液滴最终位移的模拟值与理论值更加契合.

最后, 讨论楔形铜结构两侧的凹槽深度对液滴自驱动行为的影响. 分别计算了凹槽深度为 0.542 nm (3 层铜原子) 和 0.904 nm (5 层铜原子) 情况下的 8 nm 直径液滴自驱动效果. 液滴的速度、位移随时间的变化关系如图 10 所示. 结果表明, 在凹槽深度为 0.542 和 0.904 nm 情况下, 液滴整体速度小于凹槽为 2 nm 时的液滴速度 (图 10(a)), 且在凹槽深度为 0.542 和 0.904 nm 情况下液滴的最大位移约为 8 nm, 远小于凹槽深度为 2 nm 时 21.1 nm 的最大位移 (图 10(b)). 这是因为, 当凹槽深度为 0.504 和 0.904 nm 时, 单层石墨烯被吸附进凹槽内 (图 10(c)), 造成基底的表面润湿梯度消失, 不会产生凹槽深度为 2 nm 时凹槽正上方的单层石墨烯将液滴推到楔形基底上的行为. 此外, 当单层石墨烯被吸附进凹槽时, 液滴两侧会铺展到凹槽内, 液滴仅依靠楔形基底左侧的结构梯度和楔形基

底左端的长方体结构两侧与石墨烯之间的吸附间隙产生的微小润湿梯度驱动液滴. 因此, 凹槽深度决定了单层石墨烯是否会被吸附进凹槽内, 进而决定了液滴的驱动力来源和自驱动效率. 在单层石墨烯不被吸附进凹槽时, 液滴拥有最大的自驱动速度和最远的运输距离.

4 结 论

本文采用分子动力学方法研究了液滴在 GWCS 上的自驱动行为, 计算了楔形基底角度和液滴尺寸对液滴自驱动的影响. 结果表明, 液滴受基底表面润湿梯度和 Young-Laplace 压力梯度驱动, 实现了从楔形基底尖端向宽端的超快速定向自驱动, 最大速度可达 73.8 m/s, 并给出了液滴在楔形基底上的最大位移与基底润湿性、基底角度和液滴表面张力之间的理论关系; 能量变化规律表明, 液滴的势能与流-固界面相互作用能存在竞争关系, 即液滴与基底之间的相互作用能有部分转化为液滴的势能, 并非完全作用于液滴驱动; 在微纳尺度下, 楔形基底宽度为非连续线性增加, 宽度增加的轴向间隔距离随基底角度的减小而增大, 导致小角度基底的润湿梯度连续性较差, 小角度基底上的液滴速度波动相对较大, 且液滴在小角度基底上的位移小于理论值; 在大角度基底上, 小液滴更易获得较大的驱动速度, 同时由于液滴与基底之间接触面积较小, 小液滴在无润湿梯度阶段会产生较长距离的减速运动, 导致其实际位移要大于理论值; 当楔形铜结构两侧凹槽深度较大, 无法将单层石墨烯吸附进凹槽时, 液滴拥有最大的自驱动速度和最远的运输距离.

参考文献

- [1] Parker A R, Lawrence C R 2001 *Nature* **414** 33
- [2] Zhang S N, Huang J Y, Chen Z, Yang S, Lai Y K 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 38
- [3] Ju J, Bai H, Zheng Y M, Zhao T Y, Fang R C, Jiang L 2012 *Nat. Commun.* **3** 1247
- [4] Yi S Z, Wang J, Chen Z P, Liu B, Ren L, Liang L, Jiang L L 2019 *Adv. Mater. Technol.* **4** 1900727
- [5] Yang X, Zhuang K, Lu Y, Wang X 2021 *ACS Nano* **15** 2589
- [6] Dai H Y, Gao C, Sun J H, Li C X, Li N, Wu L, Dong Z C, Jiang L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1905449
- [7] Daniel S, Chaudhury M K, Gennes P G 2005 *Langmuir* **21** 4240
- [8] Habenicht A, Olapinski M, Burmeister F, Leiderer P, Boneberg J 2005 *Science* **309** 2043
- [9] Ang B T W, Zhang J, Lin G J, Wang H, Lee W S V, Xue J M 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 27464
- [10] Lin Y C, Hu Z Y, Gao C L, Guo Z Y, Li C, Zheng Y M 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800962
- [11] Ju J, Zheng Y M, Jiang L 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 2342
- [12] Wang Q B, Yao X, Liu H, Quere D, Jiang L 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112** 9247
- [13] Liu C R, Sun J, Li J, Xiang C H, Che L F, Wang Z K, Zhou X F 2017 *Sci. Rep.* **7** 7552
- [14] Hu B B, Duan Z F, Xu B J, Zhang K J, Tang Z X, Lu C, He M J, Jiang L, Liu H 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 6111
- [15] Zhou H, Jing X S, Guo Z G 2020 *Langmuir* **36** 6801
- [16] Wang F C, Wu H A 2013 *Soft Matter* **9** 5703
- [17] Yuan Q Z, Huang X F, Zhao Y P 2014 *Phys. Fluids* **26** 092104
- [18] Verho T, Bower C, Andrew P, Franssila S, Ikkala O, Ras R H A 2011 *Adv. Mater.* **23** 673
- [19] Chen H W, Zhang L W, Zhang P F, Zhang D Y, Han Z W, Jiang L 2017 *Small* **13** 1601676
- [20] Li J Q, Zhou X F, Li J, Che L F, Yao J, McHale G, Chaudhury M K, Wang Z K 2017 *Sci. Adv.* **3** eaao3530
- [21] Vakarelski I U, Patankar N A, Marston J O, Chan D Y C, Thoroddsen S T 2012 *Nature* **489** 274
- [22] Liu M J, Li J, Zhou X F, Li J Q, Feng S L, Cheng Y Q, Wang S, Wang Z K 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907999
- [23] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas A V, Yavari F, Shi Y F, Ajayan P M, Koratkar N A 2012 *Nat. Mater.* **11** 217
- [24] Xie Q, Alibakhshi M A, Jiao S P, Xu Z P, Hempel M, Kong J, Park H G, Duan C H 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 238
- [25] Huang Q J, Zhang Z Q, Liu Z, Zhang F J, Cheng G G, Ding J N 2021 *Appl. Surf. Sci.* **542** 148666
- [26] Ma M, Tocci G, Michaelides A, Aeppli G 2016 *Nat. Mater.* **15** 66
- [27] Zhang Z Q, Zhang F J, Huang Q J, Cheng G G, Ding J N 2020 *Appl. Surf. Sci.* **515** 145976
- [28] Zhang Z Q, Guo X F, Tang H Y, Ding J N, Zheng Y G, Li S F 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 28562
- [29] Guo Y F, Guo W L 2006 *Nanotechnology* **17** 4726
- [30] Ye H F, Zheng Y G, Zhang Z Q, Zhang H W, Chen Z 2016 *Nanotechnology* **27** 315702
- [31] Papadopoulou E, Megaridis C M, Walther J H, Koumoutsakos P 2019 *ACS Nano* **13** 5465
- [32] Horn H W, Swope W C, Pitera J W, Madura J D, Dick T J, Hura G L, Head-Gordon T 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 9665

Uni-directional self-driving of water droplets on monolayer graphene-covered wedge-shaped copper substrate*

Zhang Fu-Jian¹⁾ Chen Yue¹⁾ Gao Xiang¹⁾
 Liu Zhen^{2)†} Zhang Zhong-Qiang^{1)3)‡}

¹⁾ (*Institute of Intelligent Flexible Mechatronics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

²⁾ (*School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China*)

³⁾ (*Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

(Received 13 May 2021; revised manuscript received 28 May 2021)

Abstract

The self-driving of water droplets on textured substrate is momentous for understanding the directional transport of water on biological surface. In this paper, a novel design of monolayer graphene-covered wedge-shaped copper substrate (GWCS) is put forward to realize the directional and ultrafast spontaneous driving of water droplets from the tip of the wedge-shaped substrate to the wide end. The self-driving behaviors of water droplets on GWCS are studied by classical molecular dynamics. The results show that the maximum spontaneous driving velocity of water droplet driven by surface wetting gradient and Young-Laplace pressure gradient can reach 73.8 m/s. The law of energy variation during the whole droplet self-driving on GWCS indicates that there is a competitive relationship between the potential energy of water droplet and the interaction energy between the droplet and GWCS, i.e. the interaction energy between water droplet and GWCS is partially converted into the potential energy of water droplet. The relationship of the maximum displacement of water droplet with the wedge angle, wettability of GWCS and the droplet surface tension is proposed in theory, and the influence of the discontinuous linear increase of the wedge-shaped substrate width on a nanoscale on the self-driving is analyzed and used to explain the little difference between the theoretical and simulation results. Furthermore, a smaller droplet is easier to obtain larger spontaneous driving velocity, and the influence of long-distance decelerating motion of high-speed small droplet on the non-wetting gradient substrate on the droplet displacement law is clarified. Finally, the mechanism of graphene suspended on both sides of the wedge-shaped copper structure to enhance the droplet transport efficiency is determined. The results will have theoretical significance in designing the functional texture surface covered by monolayer graphene to realize droplet self-driving.

Keywords: self-driving, monolayer graphene, wedge-shaped copper substrate, molecular dynamics

PACS: 02.70.Ns, 81.05.ue, 47.20.Dr, 68.08.-p

DOI: [10.7498/aps.70.20210905](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210905)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11872192, 22005124) and the Postgraduate Research and Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China (Grant No. SJKY19_2535).

† Corresponding author. E-mail: liuzhen@just.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangzq@mail.ujs.edu.cn