微气泡操控及其在功能材料图案化中的应用

曲致远^{1,2}, 秦靖杉¹, 闵凡一^{1,2}, 黄占东³, 李正⁴, 蔡哲仁¹, 乔雅丽^{1,2*}, 宋延林^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 绿色印刷重点实验室, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 加拿大西安大略大学, 安大略 N6A5B9

4. 陆军军医大学第一附属医院全军烧伤研究所, 创伤、烧伤与复合伤国家重点实验室, 重庆 400038

*通讯作者, E-mail: ylsong@iccas.ac.cn, qiaoyl@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-08-31; 接受日期: 2021-10-09; 网络版发表日期: 2021-10-20

国家重点研发计划(编号: 2018YFA0208501)、国家自然科学基金(编号: 52003276, 22175185, 51803217, 51773206, 91963212, 52003273, 22002171, 51961145102)、中国博士后科学基金(编号: 2020M670466)资助项目

摘要 气泡是气体于液体中分散形成的两相体系, 对于气泡的精准操控可以实现材料、医疗、化工等领域的诸多应用. 不同于传统研究中依据尺寸的气泡划分方式, 我们按照气泡所处空间的自由度将其划分为自由气泡与受限气泡. 受限空间的引入降低了体系的运动维度, 使气泡具有更高的可控性. 本文以受限空间内的气泡操控与应用为重点, 介绍了相关的气泡成核、静态结构、动态演化、稳定性等基础问题与理论, 并对自由气泡、二维受限气泡阵列、三维受限气泡阵列等多维度的气泡操控与应用前景进行了总结, 特别关注了受限空间中的二维气泡阵列作为一种新型模板在印刷功能材料图案领域的相关研究, 并展望了受限气泡在微纳米乃至分子尺度图案化、功能器件制备和纳米尺度气泡操控的研究拓展.

关键词 受限气泡, 功能材料, 图案化, 器件

1 引言

气泡作为气体分散于液体中的分散体系, 不仅与人类日常生活息息相关, 其精准操控、功能与应用研究也具有重要的科学意义与应用价值. 目前, 人们对于气泡的关注与研究主要依据其尺寸大小划分, 可以分为毫米气泡、亚毫米气泡、微米气泡和纳米气泡^[1]. 毫米和亚毫米气泡主要是利用其在液相中的不稳定性来增强传质传热^[2-4], 或利用界面的电荷和浮力对气泡的亲疏程度不同进行颗粒浮选^[5-7]. 微米气泡可利用界

面内部的气体空腔来合成多孔材料, 或利用爆破过程释放的高能自由基进行环境污染物的降解^[8]. 纳米气泡则由于其特殊的尺寸效应具有了高内压、长寿命、高活性等特性^[9,10], 更多地应用在农业种植、生物诊疗等领域^[11-14].

根据所处空间的自由度, 可以将气泡划分为自由空间气泡和受限空间气泡. 常见的气泡可以在三维空间内自由演化和运动, 其应用偏向于利用气泡膜、气泡空腔等结构实现材料的制备, 或是利用气泡自由运动为粒子提供额外驱动力, 从而应用于主动靶向运

引用格式: Qu Z, Qin J, Min F, Huang Z, Li Z, Cai Z, Qiao Y, Song Y. Micro-bubble manipulation and its application in functional material patterning. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 209–221, doi: 10.1360/SSC-2021-0200

输、分子机器人等^[15,16]。虽然单个自由气泡的运动具有一定的可控性,但是自由气泡群的运动操控十分困难,尤其是可控间距的气泡阵列的实现依然是一个难点。限域空间的引入降低了体系的运动维度,使气泡具有更高的可控性。首先,运动的受限减少了气泡间的接触和融合,提高了气泡的稳定性。其次,限域的固液界面的粘附作用可抵抗气泡的浮力作用,从而稳定气泡。因受限而固定的气泡阵列还可作为模板用于高精度图案化。

目前,针对自由气泡的理论^[17,18]与应用研究^[19,20]已有很多系统的综述,但对受限空间内的气泡关注较少。近年来,我们通过设计模板限制气泡的运动和演化,实现了二维和三维气泡阵列图案的精准构筑,并发展了其在功能分子图案构筑和声子晶体材料制备的应用。本文聚焦受限空间内气泡的操控与应用(图1),总结了微气泡在受限空间的操控原理和方法及其在不同领域的应用,特别是在纳米乃至分子尺度图案化领域的诱人前景。

2 泡沫物理理论

气泡在工业电解^[21]、化工沸腾过程^[22]、生物医

图1 气泡操控与功能材料图案化 (网络版彩图)

Figure 1 The manipulation of bubbles and the patterning of functional materials (color online).

疗^[23]等传统领域及3D打印^[24]、纳米马达^[25]等领域都具有重要的应用价值,这吸引许多学者对看似简单的发泡过程进行了十分深入的理论研究,其中不仅包含气泡的成核与生长,也包含气泡的静态结构与动态演化。这些理论常常关注于气泡本身的性质与特点因而适用范围较广,为精准控制气泡行为提供了坚实的理论基础。

2.1 气泡的成核

气泡的成核过程是气液两相相分离的开端,按照成核位点的相态不同可以分为均匀介质中的均相成核和相界面处的异相成核^[26](图2a)。经典成核理论^[27]认为:当系统处于过饱和状态时,分子转移到新相会降低体相的自由能(ΔG_{bulk}),但同时新的相界面会使体系的界面自由能(ΔG_{surf})增加,综合来看整个成核过程体系的总自由能变化(ΔG_{tot})存在极大值 E_a ,也称作成核能垒,此时对应的气核半径为临界成核半径(r_{crit}) (图2b)。研究表明过饱和度和表面张力是影响成核的关键因素^[26]。值得注意的是,由于异相成核可以显著降低界面的张力且成核需要的气体分子数较少,因此一般情况下要比均相成核更容易实现^[28]。

在控制成核行为的基础上,构筑位置、密度、生长速度精准可控的均匀成核阵列对于气泡操控领域的发展具有重要意义。均相成核中可以通过改变体系的温度、粘度和表面张力等物理性质来调控成核行为^[29];而对于异相成核,可以通过改变固相表面化学组成^[30]、形貌^[31,32]来调控气泡成核行为。目前来看,经典成核理论可以很好的解释溶液中过饱和度、温度、压力等对于成核的影响。但对于复杂场景下的成核行为,例如流场^[33,34]及受限空间中的气核形成则很难解释,这也意味着气泡成核理论还需要进一步完善。

图2 (a) 均相成核和异相成核; (b) 经典成核理论 (网络版彩图)

Figure 2 (a) Homogeneous and heterogeneous nucleation of bubbles; (b) classical nucleation theory (color online).

2.2 气泡的静态结构

气泡在演化过程中由于含气率不同会呈现不同的状态(图3a), 当体系含气率较低时, 气泡被液层充分包裹、气液界面为规整球形的状态被称为气泡状态^[35]. 随着气体含量的不断增加, 液层由于排液和蒸发作用不断变薄, 球形气泡逐渐靠近并且接触, 当气相体积达到大约74%(二维情况下约为91%)^[18]或者更高的时候, 气泡呈现出泡沫状态, 此时气液界面变为具有一定排布规律的多边形结构, 学者们针对不同结构的气泡都进行了相关的理论研究.

从结构上讲, 气泡主要由内部的气体空腔和液膜组成. 气泡体系中, 由于液体含量较高, 气体空腔的存在为液膜提供了支撑作用, 且气泡空腔会自发收缩为能量最低的球形或椭球形. 液膜则是一种夹心结构的双层气-液界面层, 液体作为连续相分布, 具有表面活性的物质一般会吸附在液膜表面.

泡沫的结构则略有不同, 其基本结构遵循Plateau规律^[36], 即对于没有气压差的多边形气泡网络, 曲率半径处处相等, 且可以用Laplace方程计算. 为了达到力学平衡, 在气泡交点处会形成夹角109.5°的正四面体结构(又称为node), 在三个气泡交界处会形成夹角120°的正三角形结构(又称为Plateau Border), 在两个气泡的交界处则构成平面层状结构(lamellar structure), 此时三维空间中的泡沫网格才能达到最稳定状态

图3 (a) 二维气泡阵列中液体量不同导致的气泡不同形态, 从左至右液体量逐渐降低; (b) 三维空间中气泡交界处的不同结构 (网络版彩图)

Figure 3 (a) Different shapes of bubbles caused by different amounts of liquid in a two-dimensional bubble array, with the amount of liquid decreasing gradually from left to right; (b) different structures of bubble interfaces in three-dimensional space (color online).

(图3b).

对于气泡结构相关规律的探究是气泡结构静力学的研究重点, 也是后文提及的气泡演化、破裂规律研究的基础. 针对气体含量不同的气泡体系, 其静态结构存在明显的差别, 这主要是由于结构形成的驱动力存在差异. 气泡是一个动力学控制的亚稳态体系, 结构的形成主要来自于气体的压力, 而泡沫是热力学控制的稳态体系, 结构的形成来自于自发的体系能量降低. 事实上, 气泡结构的研究更多的是集中于自然状态下的气泡, 微结构的干扰或是复杂表面的引入均会对气泡结构产生影响, 这方面的理论研究则相对滞后.

2.3 气泡的动态演化

气泡的演化也因气体含量的不同而存在差异. 奥斯瓦尔德熟化现象^[37]是气泡体系中最常见的演化行为之一, 是一个大气泡以消耗相邻小气泡为代价生长的过程, 主要发生在多边形气泡形成之前的含水量较高的气泡体系中. 这一现象是Young-Laplace效应导致的. 弯曲气液界面上的附加压力可以用Young-Laplace方程表示:

$$p_s = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

其中 p_s 表示液面内外压力差, γ 表示表面张力系数, r_1 和 r_2 表示液面主曲率半径. 对于球面, $r_1 = r_2 = r$, 公式可被简化为:

$$p_s = \frac{2\gamma}{r} \quad (2)$$

当两个气泡的大小不同时, 小气泡内的压力高于大气泡内的压力. 如果扩散的气体可溶解在液相中, 那么压差将推动气体从小气泡中输送到大气泡中. 1978年, Lemlich^[38]又对任意气泡尺寸分布的体系提出定量的演化模型:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2J\gamma RT}{P} \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^n r_i^2 / \sum_{i=1}^n r_i} - \frac{1}{r} \right) \quad (3)$$

其中, r 为体系中任一气泡的半径, J 为气体的有效渗透系数, t 为时间, γ 为表面张力. 上式给出了体系中单个气泡的演化方程, 如果知道体系的初始状态, 对所有气泡计算, 就可以知道任意气泡的分布和演化情况. 在

Lemlich模型中, 需要有几个基本假设: (1) 气体在扩散时需要先从一个气泡扩散至液体中, 再扩散到其它气泡中; (2) 在气泡演化过程中, 液体内部的气体浓度保持均匀; (3) 依据Henry定律, 将液体内的气体假想为一个气泡的内部压强。当我们测得某时刻气泡的半径分布情况, 利用Lemlich模型就可以预测气泡在任意时刻的分布情况、气泡群的终态以及达到终态所需的时间。然而, Lemlich模型把液相中溶解的气体平均化成一个等效曲率半径的气泡, 其结果是一个总体平均演化的效果, 无法预测局部气泡的演化情况。另外, 此模型假设所有气泡为球形, 这也是气体含量较低的情形下才符合。

对于气体含量更高的泡沫体系, 在分析静力学结构规律的基础上, 可以推知, 三个相互接触的气泡的相邻三条边界上的曲率之和为0。更进一步推导可以得到二维泡沫演化的von Neumann规律^[37]。通过分析二维泡沫的凹凸性与气泡边数的关系, von Neumann指出泡沫演变行为只受其边数(n)控制: 随时间增加, $n>6$ 时, 气泡会呈现为凹气泡, 内部压力小于外部, 由于气体的流入占主导, 气泡体积会增大; $n=6$ 时, 气泡内外压力相等, 气泡体积不变; $n<6$ 时, 气泡会呈现为凸气泡, 内部压力大于外部, 由于气体的流出占主导, 此时气泡体积会减小。此处 $n=6$ 时气泡体积不变并不意味着气泡内外没有气体交换, 只是在这种情况下气体交换达到平衡, 泡沫内气体总体积不变。因此如果我们对泡沫网格的边数进行控制就可以很好的控制气泡演化的均匀性。

对于气泡演化过程的描述目前已经能够比较好地解释常规气泡在演化中的行为。通过合理的利用这些演化规律, 以及相应微纳结构的应用, 可以调控气泡向着人们需要的构型进行演化。此外, 由于气泡的这些演化规律的提出与研究并未考虑具体的物质体系, 对于一些非常规体系(比如生物体系)中的气泡^[39,40], 其理论仍有较大发展空间。

2.4 气泡的稳定性

稳定性对于利用气泡的各种功能至关重要。气泡的稳定性具有两个层面的含义。在宏观层次是气泡群的稳定性, 即气泡间的合并速度以及气泡群演化的速度。由于气泡本身属于热力学不稳定的两相混合体系, 所以气泡的自然演化(向热力学稳定态的演化)都会最

终导致气泡的破裂以及气液两相的分离。我们的目标是减缓或调控这个过程, 或者在气泡演化完成前来行使气泡的功能。在微观层次, 是指气泡膜的稳定性, 气泡膜的破裂会使气泡消失, 这涉及到对气泡膜结构中的分子间作用力进行探讨。

气泡在演化过程中, 作为连续相的液层是在不断变化的, 随着含气量增加, 排液作用使得相邻的气液界面距离足够近, 分子间作用力开始变得显著。重力是气泡体系排液作用的主要驱动力, 而泡沫体系中则以热力学排液为主。所谓热力学排液一般来源于两个方面: 一是曲率半径较小的液膜对曲率半径较大的液膜产生的毛细压作用, 这可能会导致液膜的破裂; 二是当液膜厚度减小到一定程度后, 由分子间作用力可以产生额外的分离压^[41], 它可以抵御毛细压作用, 达到维持液膜稳定的效果。

分离压一般定义为薄液膜体系的能量对于液膜厚度的偏微分:

$$\Pi_d(h) = - \left(\frac{\partial U(h)}{\partial h} \right)_{S,V,\mu,A} \quad (4)$$

U 为薄膜体系的能量, h 为液膜厚度。应用Gibbs-Duhem关系, 可以将上述表达式写为:

$$\Pi_d(h) = -2 \left(\frac{\partial \gamma}{\partial h} \right)_{T,\mu} \quad (5)$$

γ 为体系表面能。上式的物理意义可以理解为, 在体系中其他参量不变的情况下, 分离压正比于液膜体系表面能的变化对于液膜厚度的偏微分。

分离压可以理解为界面分子之间的排斥相互作用的总和, 它可以避免气泡的气液界面之间因为过于接近而导致的破裂。依据传统的分离压理论, 分离压的来源主要有以下几个方面: (1) 静电相互作用; (2) 范德华相互作用; (3) 分子间短程作用力; (4) 其他相互作用力。在只考虑前两项相互作用的情况下, 便可以得到胶体体系中相当重要的DLVO理论。在只考虑前三项且不考虑具体分子的情况下, 可以得到如图4所示的分离压等温曲线。曲线上微分为负值的区域为液膜相对稳定的区域。即该曲线上有两段相对稳定的区域: 曲线的最左侧和曲线的最右侧。曲线最左侧对应的状态称为“牛顿黑膜 (Newton Black Film, NBF)”, 一般厚度只有几个纳米, 基本上只由双分子层构成; 曲线最

图 4 常见的液膜分离压与厚度曲线 (网络版彩图)

Figure 4 The curve of disjoining pressure and liquid film thickness under common circumstances (color online).

右侧对应的状态称为“黑膜 (Common Black Film, CBF)”, 其厚度约为数十纳米, 一般包括双分子层以及双分子层之间的少量液体. 其他的分子间相互作用需要依据具体的研究体系来决定, 主要可以包括氢键相互作用、疏水相互作用以及高分子链之间的相互作用等.

实际应用中的气泡的稳定性取决于许多因素, 其中最重要的是表面活性剂的用量和种类^[42]. 这相当于改变了分子间的相互作用力, 从而可以大幅改变气泡分子间的分离压曲线. Bournival等人^[43]研究表明表面活性剂浓度的增加会降低表面张力利于发泡, 同时表面活性剂分子在界面紧密排列提高了液膜强度; Beneventi等人^[44]发现表面活性剂分子的烷基链越长对气泡的稳定效果越好, 但过长的烷基链会使表面活性剂分子扩散速度变慢导致气泡的稳定性下降; 值得注意的是, 表面活性剂的组合使用也可达到较好的稳泡效果^[45]. 气泡的排液、蒸发、被污染等都会让液膜变得不稳定甚至破裂, 先前的研究人员认为重力是液膜坍塌和起皱不稳定性原因. 近期, Bird等人^[46]发现液膜破裂行为与气泡放置的方向无关, 表面张力才是驱动气泡塌陷和起皱的真正原因.

这里我们主要给出了气泡稳定性的微观基本规律. 微观上的基本规律受不同分子影响很大, 其分离压曲线往往会不尽相同. 另外, 气泡的宏观稳定性会有许

多力学以及流体力学上的其他规律^[47,48], 此处暂不涉及. 具体应用还需要结合气泡所处的物质体系进行具体的分析.

3 气泡操控与应用

3.1 自由气泡的操控与应用

自然界中最常见的是由表面活性剂分子溶液包裹气体而形成的自由气泡^[49], 这类可自由运动的气泡有着非常多的应用领域. 其一, 它的气泡膜可以用来构筑堆积有序的超薄膜. 借助气泡膜中存在的气-液界面^[50]以及气泡膜的连续排液过程^[49,51], 再结合转印^[52]等手段便可以在目标衬底上制备分子或纳米粒子^[53]堆积有序的超薄膜(图5a). 其二, 自由气泡内在的气体空腔可以结合界面反应制备孔状材料(图5b), 例如空心球^[54~57], 空心管^[58]甚至是复杂的三维多孔结构^[59~62]的制备, 这些结构在传感、催化、疏水界面构筑等领域展现出了广泛的应用前景. 其三, 自由气泡的运动特性还可以用来实现物质的定向运输(图5c). 借助非对称表面产生的Laplace压差, 气泡可以实现长距离运输^[63~66]. 在微重力环境下, 该运动还可以应用于靶向运输、临床诊疗、环境治理等领域^[67~70].

自由气泡是传统气泡研究中的关注重点, 对于自由气泡的操控与应用多是基于气泡的基本组成结构, 诸如气泡膜、气体空腔等, 是对离散气泡结构的直接利用. 特别的, 这一类气泡的许多应用也与气泡基础理论的发展直接相关. 在经典气泡成核研究的基础上发展了气泡辅助的传热应用和气泡表面反应制备孔状材料的应用. 系统研究液膜排液过程后发展了气泡膜制备高度有序超薄分子膜的应用. 同时, 在气泡受力分析的基础上, 通过操控气泡的定向运动实现物质的运输也是近些年的研究热点.

3.2 多维度受限空间中的气泡阵列及应用

3.2.1 二维受限气泡阵列

多个自由气泡在二维有限空间内逐渐靠近, 并发生相互影响, 便产生了二维气泡阵列. 相较于离散自由气泡单一的结构, 二维气泡阵列由于其拓扑结构的多样性, 它可以作为一种图案化微结构的制备模板.

通过把三维的气泡制作成二维平面的气泡阵列, 结合溶剂的蒸发, 便可以实现平面上二维网格图案的

图5 (a) 借助气泡膜构筑含分子^[52]或纳米粒子^[53]的有序超薄膜; (b) 借助气泡空腔制备空心球材料; (c) 借助气泡的运动特性实现物质运输^[63,65,70] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Construction of ordered ultrathin films containing molecules ^[52] or nanoparticles ^[53] assisted by bubble films; (b) preparation of hollow spheres assisted by bubble cavities ^[55]; (c) mass transportation assisted by the motion characteristics of bubbles ^[63,65,70] (color online).

直接制备。Tokuno等人^[71]通过使用机械摇晃的方式在银纳米线溶液中产生气泡, 并加入增稠剂来延缓气泡的聚并。随后将含有气泡的银纳米线溶液夹在玻璃片之间, 挥发干燥后便获得了银纳米线的二维网格结构。热处理后的银纳米线网格导电性达到了 $6.2 \Omega/\text{sq}$, 透明性达到了84%, 展现出很好的透明电极性能。

事实上, 二维气泡阵列辅助的微结构图案化制备过程中, 最为关键的是控制气泡的聚并, 从而保证整个过程中演化的可控性以及图案的可编程性。然而, 气泡阵列的演化中, 最为常见的便是奥斯瓦尔德熟化过程, 即随着排液和蒸发过程的进行, 相邻气泡间由于压强的差异发生相互吞并, 最终破坏阵列的均匀性, 演变成单一的大气泡。因此控制二维气泡阵列的演化对于该方法的发展具有重要的意义。

(1) 演化调控机理与制备方法

目前有两类主要的方法来实现二维气泡阵列的可控演化。其一是我们课题组率先提出的, 借助模板微结构实现反奥斯瓦尔德熟化的方法^[72]。依托微米级硅柱阵列, 通过合理设计硅柱的间隙、排列等, 使得在气泡的演化过程中, 大气泡生长到一定程度后, 会受到硅柱阵列的限域作用, 表现出较小的局部曲率半径和较高的附加压强, 从而促使气体由大气泡向周围小气泡定向传输, 避免了传统奥斯瓦尔德熟化中的“弱肉强食”现象, 并最终获得均匀稳定的二维气泡阵列(图6a)。

整个二维气泡阵列的制备过程可以划分为成核、生长、受控演化、干燥四个过程(图6b)。实验中, 产生的气体被限制在模板-溶液-基底的三明治结构中, 在硅柱阵列诱导的定向气体传输过程中逐渐演化形成与模板预设结构相同的复杂可控的二维气泡阵列图案(图6c)^[73]。

第二种控制二维气泡阵列演化的方法是弱化相邻气泡间的压强差异, 压强是推动气体传输的源动力, 当不同气泡具有相同的压强时, 二维气泡阵列的可控性便可以得到很好的维持。Kinee等人^[74]的工作便是借助了这一方法。他们同样采用了模板-溶液-基底这一典型的三明治结构, 不同的是在每个网格单元中制备了与大气联通的通孔(图7a), 在通孔诱导的均匀蒸发过程中, 每个气泡具有类似的形状以及压强, 因此抑制了奥斯瓦尔德熟化的发生, 制备获得了均匀的单一图案周期的气泡阵列(图7b)。除此之外, 减压法制备的可控气泡模板也在很大程度上依赖于这种策略。Jeong等人^[75]可将聚合的粘弹性流体PDMS覆盖在具有微结构的模板上方, 通过降低粘弹性流体上方的气体压强, 模板-PDMS密封形成的气体空腔减压膨胀, 进而借助热固化将气体膨胀形成的微结构固定在PDMS中。通过该方法可以制备获得高纵横比的网格微结构(图7c, d)。同时, 改变模板的结构以及粘弹性流体上方的气体压强, 可以精准调控制备网格的图案。

图 6 (a) 硅柱模板的微结构及附加压调控的原理; (b) 二维气泡阵列可控演化过程; (c) 构筑复杂的二维气泡阵列图案^[72]. (比例尺: 图a依次为20 μm 、30 μm , 图b和图c为100 μm) (网络版彩图)

Figure 6 (a) Microstructure of silicon column templates and its mechanism of pressure regulation; (b) controlled evolution of two-dimensional bubble arrays; (c) constructing of complex two-dimensional bubble patterns (scale bars in (a) are 20 μm and 30 μm , in (b) and (c) are 100 μm , respectively.) ^[72] (color online).

(2) 功能材料图案化及其应用

在实现二维气泡阵列可控演化的基础上, 以限域的二维气泡阵列为模板, 将功能材料引入气泡膜中, 就实现了气泡模板辅助的功能材料图案化. 基于该方法制备的纳米粒子、有机分子微结构图案在电学^[76]、光学^[77]、生物学领域^[75]展现出了很好的应用前景.

本课题组^[78]基于微结构控制二维气泡阵列的策略, 开展了一系列功能材料图案化及应用的相关研究. 基于该方法制备的TPPS有机小分子图案, 不仅实现了百纳米左右的图案精度, 而且分子组装体堆积有序, 在偏振光下展现出各向异性的响应, 这为进一步构筑功能器件奠定了基础(图8a). 该工作提出了采用二维气泡阵列作为模板组装有机分子图案时, 有机分子和表面活性剂分子相同电荷的筛选依据, 这为有机分子组装体系的拓宽打下了基础. 同时, 采用该方法制备的均匀致密银网格结构, 通过牺牲层转印的方法, 包埋

进入柔性透明PDMS衬底内部以降低表面粗糙度. 作为钙钛矿太阳能电池的柔性电极, 该方法制备的银网格电极不仅展现出了大于85%的光透过率以及7.9 Ω/sq 的卓越电极性能, 而且凸起的银网格图案很好的促进了钙钛矿的均匀结晶, 有利于光生载流子的提取与输运, 相较于传统的ITO/PET柔性电极器件更是获得了20%的光电转换性能的提高^[76](图8b). 除此之外, 通过调控气泡图案的拓扑结构, 我们也制备了大小不均但演化可控的随机二维气泡阵列^[77], 以该气泡阵列为模板组装制备的纳米粒子图案可以在保证透光性的前提下, 有效抑制莫尔条纹的产生, 在光学调制领域展现出了极大的应用前景(图8c).

Kinee课题组^[74]也将功能材料引入二维气泡模板法的组装体系中. 一方面他们在气泡体系中引入光刻胶材料, 结合光固化的方式制备了聚合物的网格图案, 另一方面, 结合通孔诱导组装法的特点, 通过PS纳米小球的多次重复组装, 实现了纳米颗粒图案的嵌套制

图7 (a) 多孔盖板法的微结构及调控原理; (b) 多孔盖板调控下的二维气泡阵列可控演化过程^[74]; (c) 减压法的制备过程; (d) 减压法中二维气泡阵列的可控演化过程^[75]。(比例尺: 图d为300 μm) (网络版彩图)

Figure 7 (a) Microstructure of silicon column templates and its mechanism of regulation in porous cover plate method; (b) controlled evolution of two-dimensional bubble array under the control of porous cover plates^[74]; (c) preparation process of decompression method; (d) controlled evolution process of two-dimensional bubble array in decompression method (scale bars in (d) are 300 μm .)^[75] (color online).

备。同时, 他们以该方法组装制备的柔性透明银网格薄膜^[79], 也表现出了较好的透光性和导电性, 在电子除冰方面展现出较好的应用前景。除此之外, 二维气泡阵列模板法制备的生物相容材料的微结构图案在细胞培养方面也展现出有效的调控作用^[75]。

在调控气泡成核、演化以及稳定性的基础上, 二维气泡阵列逐渐被发展成为一种有效的功能材料微结构图案的模板。作为一种图案化方法, 二维气泡阵列模板法同时兼具了编程化的图案制备、宽范围的精度调控以及多样化的应用领域等诸多优点。其一, 基于气泡的成核及演化规律, 我们可以实现复杂多样的气泡图案的制备, 进而以气泡图案为模板, 将其转移为功能材料的组装体图案, 从而实现基于该方法的编程化图案制备。其二, 由两层气-液界面构成的气泡膜是一种

厚度从微米到纳米可连续调控的微结构, 并可望实现分子尺度的超高精度图案制备。其三, 气泡模板法对于材料体系具有较广的适用性, 无机纳米材料、有机功能分子均可借助该方法实现图案化, 这也提供了该方法制备的微结构图案在光学调制、电学研究等方面较广的应用前景。除此之外, 气泡阵列也可以用做宽带隙的水下声学超材料, 这一部分我们在后一节中一起讨论。

3.2.2 三维受限气泡阵列

三维气泡阵列是指在三维空间内排列有序的气泡群, 其应用相对较少, 主要是辅助合成多孔材料以及声波调控的声学超材料, 前者在前文中已有涉及, 主要是利用了气泡空腔对于界面的支撑作用, 这里主要讨论

图 8 (a) 二维气泡阵列组装TPPS分子的堆积模式, 图案设计和偏光的各向异性^[78]; (b) 二维气泡组装银网格电极并应用于柔性钙钛矿电池^[76]; (c) 二维气泡组装无序结构网格并应用于消除莫尔条纹的光学调制^[77]. (比例尺: 图a为50 μm , 图c为1.5 mm) (网络版彩图)

Figure 8 (a) Packing model, pattern design and polarization anisotropy of TPPS molecules assembled by two-dimensional bubble arrays ^[78]; (b) silver-grid electrodes assembled by two-dimensional bubbles and applied to flexible perovskite cells ^[76]; (c) optical modulation of two-dimensional bubble-assembled mesh with disordered structure and applied to Moiré fringe elimination ^[77] (scale bars in (a) are 50 μm , and in (c) are 1.5 mm, respectively.) (color online).

后者. 基于Minnaert水-声共振效应, 气体与水之间的阻抗差比较大, 水下构筑的自由气泡和二维气泡阵列作为一种宽带隙的声学材料都表现出了对于声波传输良好的调控效果^[80]. 同时, 三维气泡阵列具有更多的气-液界面, 可以更好的作为声波软边界散射声波, 相较于二维气泡阵列具有更大的声学带隙宽度, 因此构筑可控稳定的三维气泡阵列具有重要的意义. 然而, 三维气泡阵列相较于二维气泡阵列具有更加复杂的空间结构, 实现稳定且可控的构筑具有更大的挑战性.

我们课题组在硅柱微结构调控二维气泡阵列演化的基础上, 利用三维微结构直接实现了可控且稳定水

下三维气泡阵列的构筑(图9). 其制备的原理与二维气泡阵列的制备类似. 通过3D打印制备正方体等镂空的结构阵列, 使用的尼龙材料表面具有疏水的特点. 当该结构浸入水中时, 其正方体内部由于疏水作用水无法浸入, 保持Cassie态. 而在正方体之间, 其间距较大, 所能提供的拉普拉斯压无法抵抗水压, 所以水可以浸入而形成Wenzel态. 这样Cassie态和Wenzel态的交替出现就形成了三维的气泡阵列. 此三维气泡的构筑, 为验证三维气泡声子晶体的宽带隙性提供了可能. 我们通过优化三维气泡阵列的大小和间距, 测定了其在2~26 kHz的声子带隙, 首次验证了气泡声子晶体的宽

图 9 (a) 结合3D打印制备的三维气泡阵列^[81]; (b) 可控三维气泡阵列的制备原理^[81]; (c) 三维水下气泡阵列对于声波传输的调制效果^[81]. (比例尺: 图a为5 mm) (网络版彩图)

Figure 9 (a) Three-dimensional (3D) bubble array prepared by 3D printing [81]; (b) preparation mechanism of controllable three-dimensional bubble arrays [81]; (c) modulation effect of 3D underwater bubble arrays on acoustic transmission (scale bars in (a) are 5 mm.) [80] (color online).

带隙性. 另外, 通过在水面上构建一层气泡, 可以增大声音在空气和水之间声波的透射率^[81], 声波经过气泡阵列表现出超透射性, 这为水下声音探测提供了新的技术途径. 这种利用3D打印固体结构制备受限气泡阵列的方法, 为研究气泡共振行为提供了一个稳定的平台^[82,83]. 另外, 通过浸润性原理拓展, 此原理还被用于多种流体, 如气体、水、油等三维图案化的构筑及在界面反应等方向的应用^[84].

综合来看, 受限空间中的二维、三维气泡阵列相较于自由空间气泡表现出了更强的可控性及更为广阔的应用前景. 二维气泡阵列作为一种印刷图案的绿色模板, 在有机功能器件集成制备等相关领域极具应用价值. 而可控的三维气泡阵列在声波调制方面发挥了重要的作用, 也为气泡共振行为的深入研究提供了平台. 但值得注意的是, 由于三维气泡阵列结构的复杂性, 很难通过调控演化的方式实现紧密接触的三维气泡阵列的可控制备. 因此, 实现以三维气泡阵列为模板印刷更加复杂的非平面结构图案还具有一定的挑战性.

4 总结与展望

气泡体系是一个研究已久的重要课题. 在深入理解气泡成核、演化、稳定性的基础上, 已经发展了气泡控制在工业电解、化工沸腾、生物医药、微纳制造等领域的应用. 自由气泡的研究主要集中在气泡的组成、演化以及运动特性, 而受限空间中二维、三维气

泡阵列的精确操控是一个新的研究方向. 通过对气泡阵列演化的精准调控, 可以利用二维气泡阵列为模板实现包括纳米粒子、有机小分子及聚合物在内的各类水溶性功能材料微纳结构的精密制造, 是一种非常有前景的非光刻图案化技术.

目前, 气泡的精确控制还面临着诸多挑战. 就自由气泡而言, 精准操控气泡的运动以实现物质的定向输运是值得关注的研究方向. 自由气泡体系处于开放的系统, 具有较高的运动自由度, 微环境的扰动对于这一类气泡的操控会造成很大的影响. 因此, 提高体系的稳定性也是要解决的问题之一.

多维度受限空间中的气泡阵列的研究具有广阔的应用前景, 但也面临许多挑战. 例如, 如何将气泡的图案化发展作为一种功能分子的印刷技术, 即将印刷精度提高到接近气泡膜极限的分子尺度, 将是极具挑战性和发展前景的研究方向. 目前我们利用该方法所制备的图案精度已突破百纳米(~ 80 nm), 约几十个分子层厚度, 还有不小的发展空间. 图案化精度的提升需要从以下两方面考虑: (1) 组装体系功能分子的精细设计; (2) 微观气泡膜破裂行为的精准调控. 其次, 如何实现气泡模板印刷的功能器件制备, 拓展这一高精度图案化新方法的应用, 也将是一个长期的研究目标. 一方面可以结合功能材料的特性, 实现特异性响应、特异性识别功能材料的图案化组装; 另一方面, 相较于传统的自下而上的图案化模式^[85-87], 气泡模板法可以实现一步制备封闭的二维拓扑结构, 其与生物体的神经网络具有高度相似性, 可以拓展生物材料组装和

生物信息系统的应用. 最后, 随着纳米气泡研究的不断深入, 纳米气泡阵列的演化调控也将是极具前景的研究方向, 有望为高密度功能分子器件的制备和集成应用提供新的途径.

参考文献

- 1 Thi Phan KK, Truong T, Wang Y, Bhandari B. *Trends Food Sci Tech*, 2020, 95: 118–130
- 2 Akita K, Yoshida F. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1973, 12: 76–80
- 3 Kulkarni AA, Joshi JB. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 5873–5931
- 4 Kherbeche A, Mei M, Thoraval MJ, Hébrard G, Dietrich N. *Chem Eng J*, 2020, 386: 121461
- 5 Qiao C, Yang D, Mao X, Xie L, Gong L, Peng X, Peng Q, Wang T, Zhang H, Zeng H. *Appl Phys Rev*, 2021, 8: 011315
- 6 Kyzas GZ, Matis KA. *J Mol Liquids*, 2016, 220: 657–664
- 7 Han MY, Kim MK, Ahn HJ. *Water Sci Tech*, 2006, 53: 127–132
- 8 Wu Z, Tagliapietra S, Giraudo A, Martina K, Cravotto G. *Ultrason SonoChem*, 2019, 52: 530–546
- 9 Lohse D, Zhang X. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 981–1035
- 10 Hewage SA, Kewalramani J, Meegoda JN. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2021, 609: 125669
- 11 Seddon JRT, Lohse D, Ducker WA, Craig VSJ. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 2179–2187
- 12 Temesgen T, Bui TT, Han M, Kim TI, Park H. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 246: 40–51
- 13 Chuenchart W, Karki R, Shitanaka T, Marcelino KR, Lu H, Khanal SK. *Bioresource Tech*, 2021, 329: 124916
- 14 Xiong R, Xu RX, Huang C, De Smedt S, Braeckmans K. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 5746–5776
- 15 Wang W, Duan W, Ahmed S, Mallouk TE, Sen A. *Nano Today*, 2013, 8: 531–554
- 16 Yang Y, Hu K, Zhang P, Zhou P, Duan X, Sun H, Wang S. *Small*, 2021, 17: 2100927
- 17 Chandran P, Bakshi S, Chatterjee D. *Chem Eng Sci*, 2015, 138: 99–109
- 18 Weaire D, Höhler R, Hutzler S. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 247: 491–495
- 19 Wang SP, Zhang AM, Liu YL, Zhang S, Cui P. *J Hydrodyn*, 2018, 30: 975–991
- 20 Gao Y, Wu M, Lin Y, Xu J. *Lab Chip*, 2020, 20: 4512–4527
- 21 Zeng K, Zhang D. *Prog Energy Combust Sci*, 2010, 36: 307–326
- 22 Liang G, Mudawar I. *Int J Heat Mass Transfer*, 2019, 128: 892–933
- 23 Duan L, Yang L, Jin J, Yang F, Liu D, Hu K, Wang Q, Yue Y, Gu N. *Theranostics*, 2020, 10: 462–483
- 24 Visser CW, Amato DN, Mueller J, Lewis JA. *Adv Mater*, 2019, 31: 1904668
- 25 Wu Y, Si T, Gao C, Yang M, He Q. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 11902–11905
- 26 Blander M, Katz JL. *AIChE J*, 1975, 21: 833–848
- 27 German SR, Edwards MA, Chen Q, Liu Y, Luo L, White HS. *Faraday Discuss*, 2016, 193: 223–240
- 28 Ward CA. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1978, 175: 118
- 29 Weatherford Jr. WD. *J Colloid Interface Sci*, 1970, 34: 197–204
- 30 Bourdon B, Bertrand E, Di Marco P, Marengo M, Rioboo R, De Coninck J. *Adv Colloid Interface Sci*, 2015, 221: 34–40
- 31 Betz AR, Xu J, Qiu H, Attinger D. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 141909
- 32 Liu Y, Tang J, Li L, Shek YN, Xu D. *Int J Heat Mass Transfer*, 2019, 132: 25–33
- 33 Duhr G, Colin C. *Phys Fluids*, 2006, 18: 077101
- 34 Guo MC, Peng YC, Cai YB, Zhou WG. *J Mater Sci*, 2004, 39: 3805–3807
- 35 凌向阳. 泡沫稳定性及气-液界面颗粒运动对泡沫相浮选的影响机制研究. 博士学位论文. 徐州: 中国矿业大学, 2019
- 36 Anazadehsayed A, Rezaee N, Naser J, Nguyen AV. *Adv Colloid Interface Sci*, 2018, 256: 203–229
- 37 Stevenson P. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2010, 15: 374–381
- 38 Lemlich R. *Ind Eng Chem Fund*, 1978, 17: 89–93
- 39 Dollet B, Marmottant P, Garbin V. *Annu Rev Fluid Mech*, 2019, 51: 331–355
- 40 Walls PLL, Bird JC, Bourouiba L. *Integrative Comp Biol*, 2014, 54: 1014–1025

- 41 Bhakta A, Ruckenstein E. *Adv Colloid Interface Sci*, 1997, 70: 1–124
- 42 Małysa K. *Adv Colloid Interface Sci*, 1992, 40: 37–83
- 43 Bournival G, de Oliveira e Souza L, Ata S, Wanless EJ. *Chem Eng Sci*, 2015, 131: 1–11
- 44 Beneventi D, Carre B, Gandini A. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2001, 189: 65–73
- 45 Askvik KM, Are Gunderson S, Sjöblom J, Merta J, Stenius P. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 1999, 159: 89–101
- 46 Oratis AT, Bush JWM, Stone HA, Bird JC. *Science*, 2020, 369: 685–688
- 47 Höhler R, Cohen-Addad S. *J Phys-Condens Matter*, 2005, 17: R1041–R1069
- 48 Ravera F, Loglio G, Kovalchuk VI. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2010, 15: 217–228
- 49 Bergeron V. *J Phys-Condens Matter*, 1999, 11: R215–R238
- 50 Reitzel N, Greve DR, Kjaer K, Howes PB, Jayaraman M, Savoy S, McCullough RD, McDevitt JT, Bjørnholm T. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5788–5800
- 51 Saye RI, Sethian JA. *Science*, 2013, 340: 720–724
- 52 Benattar JJ, Nedyalkov M, Lee FK, Tsui OKC. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4186–4188
- 53 Zhang X, Tang G, Yang S, Benattar JJ. *Langmuir*, 2010, 26: 16828–16832
- 54 Yang J, Sasaki T. *Chem Mater*, 2008, 20: 2049–2056
- 55 Han Y, Fujii M, Shchukin D, Möhwald H, Takahashi M. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 3771–3775
- 56 Moo JGS, Mayorga-Martinez CC, Wang H, Teo WZ, Tan BH, Luong TD, Gonzalez-Avila SR, Ohl CD, Pumera M. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1702618
- 57 Hadiko G, Han YS, Fujii M, Takahashi M. *Mater Lett*, 2005, 59: 2519–2522
- 58 Stone DA, Goldstein RE. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 11537–11541
- 59 Cherevko S, Chung CH. *Talanta*, 2010, 80: 1371–1377
- 60 Najdovski I, Selvakannan PR, O'Mullane AP, Bhargava SK. *Chem Eur J*, 2011, 17: 10058–10063
- 61 Cherevko S, Xing X, Chung CH. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 467–470
- 62 Cherevko S, Chung CH. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 16–19
- 63 Zhang C, Cao M, Ma H, Yu C, Li K, Yu C, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1702020
- 64 Xu B, Wang Q, Meng Q, He M, Guo C, Jiang L, Liu H. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900487
- 65 Xiao X, Li S, Zhu X, Xiao X, Zhang C, Jiang F, Yu C, Jiang L. *Nano Lett*, 2021, 21: 2117–2123
- 66 Yu C, Zhu X, Li K, Cao M, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701605
- 67 Singh VV, Wang J. *Nanoscale*, 2015, 7: 19377–19389
- 68 Ismagilov RF, Schwartz A, Bowden N, Whitesides GM. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 652–654
- 69 Paxton WF, Sundararajan S, Mallouk TE, Sen A. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5420–5429
- 70 Lin Z, Gao C, Wang D, He Q. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 8750–8754
- 71 Tokuno T, Nogi M, Jiu J, Sugahara T, Suganuma K. *Langmuir*, 2012, 28: 9298–9302
- 72 Huang Z, Su M, Yang Q, Li Z, Chen S, Li Y, Zhou X, Li F, Song Y. *Nat Commun*, 2017, 8: 14110
- 73 Xu K, Bonnacaze R, Balhoff M. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 264502
- 74 Bae J, Lee K, Seo S, Park JG, Zhou Q, Kim T. *Nat Commun*, 2019, 10: 3209
- 75 Jeong GS, No DY, Lee JS, Yoon J, Chung S, Lee SH. *Nat Commun*, 2016, 7: 11269
- 76 Yang Y, Min F, Qiao Y, Li Z, Vogelbacher F, Liu Z, Lv W, Wang Y, Song Y. *Nano Energy*, 2021, 89: 106384
- 77 Li Z, Huang Z, Yang Q, Su M, Zhou X, Li H, Li L, Li F, Song Y. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700751
- 78 Min F, Zhou P, Huang Z, Qiao Y, Yu C, Qu Z, Shi X, Li Z, Jiang L, Zhang Z, Yan X, Song Y. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 16547–16553
- 79 Bae J, Chae Y, Park JG, Wu R, Ju J, Kim T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 19168–19175
- 80 Huang Z, Zhao S, Su M, Yang Q, Li Z, Cai Z, Zhao H, Hu X, Zhou H, Li F, Yang J, Wang Y, Song Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 1757–1764
- 81 Cai Z, Zhao S, Huang Z, Li Z, Su M, Zhang Z, Zhao Z, Hu X, Wang YS, Song Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1906984
- 82 Harazi M, Rupin M, Stephan O, Bossy E, Marmottant P. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 254501
- 83 Boughzala M, Stephan O, Bossy E, Dollet B, Marmottant P. *Phys Rev Lett*, 2021, 126: 054502

- 84 Zhang Y, Huang Z, Cai Z, Ye Y, Li Z, Qin F, Xiao J, Zhang D, Guo Q, Song Y, Yang J. *Sci Adv*, 2021, 7: eabi7498
- 85 Li K, Zhang T, Li H, Li M, Song Y. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36: 1911057
- 86 Li K, Li C, Li H, Li M, Song Y. *iScience*, 2021, 24: 102121
- 87 Li K, Li T, Zhang T, Li H, Li A, Li Z, Lai X, Hou X, Wang Y, Shi L, Li M, Song Y. *Sci Adv*, 2021, 7: abh1992

Micro-bubble manipulation and its application in functional material patterning

Zhiyuan Qu^{1,2}, Jingshan Qin¹, Fanyi Min^{1,2}, Zhandong Huang³, Zheng Li⁴, Zheren Cai¹, Yali Qiao^{1,2*}, Yanlin Song^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ Department of Mechanical and Materials Engineering, The University of Western Ontario London, Ontario N6A5B9, Canada

⁴ State Key Laboratory of Trauma, Burn and Combined Injury, Institute of Burn Research, Southwest Hospital, Army Medical University, Chongqing 400038, China

*Corresponding authors (email: ylsong@iccas.ac.cn; qiaoyl@iccas.ac.cn)

Abstract: Bubble is a two-phase system formed by gas dispersing in liquid. Accurate control of bubbles has many applications in material, medical, chemical and other fields. Different from the traditional method of classifying bubbles according to size, we classify bubbles into free bubbles and confined bubbles according to the freedom of the space in which they live. The introduction of confined space reduces the freedom of motion and makes bubbles more controllable. This paper focuses on the control and application of bubbles in confined space, introduces basic theories related to nucleation, structure, evolution and stability, and summarizes the multi-dimensional bubble control and application, including free bubble, two-dimensional bubble array, three-dimensional bubble array. The research of two-dimensional bubble array in confined space as a new template to fabricate functional material pattern is particularly focused, and the applications of confined bubbles in micro-/nano-scale and even molecular patterning, functional device fabrication and nano-scale bubble manipulation are outlooked.

Keywords: confined bubbles, functional materials, patterning, devices

doi: 10.1360/SSC-2021-0200