

Review on magnetic droplet generation and manipulation in microchips

Chao LONG, Rui CHEN, Chi ZHAI, Fei CHEN, Chunxi YANG*

Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650500, China

Abstract: In recent years, magnetic droplets with microscale, multiphase and contactless properties have received wide attentions from researcher of science and business for their successful applications in biological cell separation and targeted drug therapy. However, the main challenge is how to manipulate magnetic droplets approaching the set position accuracy. Therefore, three aspects including the current methods of generating and manipulating magnetic droplets, the basic mechanism of magnetic droplet manipulation and their control mechanism were summarized in this work. At present, the control methods for magnetic droplets can be divided into three categories. The first type was the permanent magnets-mechanical method where permanent magnets were placed on a mechanically mobile platform. By means of moving the platform, the distance between the permanent magnet and the microchip was changed and then the magnetic field intensity was also regulated. Moreover, the dynamic magnetic droplets were controlled. The second type was the electromagnet-electric method where the situation errors of droplets were detected by high-speed camera and sent to controller and the prebuilding mathematical model to obtain control output in order to regulate magnetic field intensity for manipulates the magnetic droplet. The third type was permanent magnets/electromagnet-electric mixed method where advantages of two methods mentioned above were combined to manipulate magnetic droplets for better control. Finally, the drawbacks and difficulties of current methods of magnetic droplets generating and manipulating were summarized and further possible research techniques and research fields were prospected.

Key learning points:

- (1) The application and synthesis of magnetic droplets were introduced, the advantages and disadvantages of the main methods for manipulate magnetic droplet were summarized.
- (2) The methods of magnetic droplet formation were summarized including magnetic dynamic method, multiphase flow method and electric dynamic method.
- (3) The mechanics analysis of magnetic droplet in magnetic field were summarized, and the dynamic equation of a single magnetic droplet was given.
- (4) The manipulate methods of magnetic droplet were summarized including permanent magnet gymnastics manipulate, electromagnet manipulate and mixed manipulate and correspond characteristics were analyzed respectively.

Key words: magnetic droplet; droplet generation; process control; dynamics model

收稿: 2019-11-14, 修回: 2020-01-30, 网络发表: 2020-02-21, Received: 2019-11-14, Revised: 2020-01-30, Published online: 2020-02-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 61364002; 51866005)

作者简介: 龙超(1993-), 男, 四川省成都市人, 硕士研究生, 从事磁性液滴脉冲控制方向的研究, E-mail: 452939442@qq.com; 杨春曦, 通讯联系人, E-mail: ycx@kmust.edu.cn.

引用格式: 龙超, 陈瑞, 翟持, 等. 微芯片中磁性液滴的生成与操控综述. 过程工程学报, 2020, 20(10): 1134-1146.

Long C, Chen R, Zhai C, et al. Review on magnetic droplet generation and manipulation in microchips (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(10): 1134-1146, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219346.

微芯片中磁性液滴的生成与操控综述

龙超, 陈瑞, 翟持, 陈飞, 杨春曦*

昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500

摘要: 磁性液滴以其微尺度、多相流属性和非接触式操控特性, 近年来因在生物细胞分离、靶向药物治疗等方面的成功应用受到来自科学界和企业界学者们的广泛关注, 如何操控磁性液滴精确运动到设定位置是主要难点。本工作从磁性液滴的生成方式、运动基本机理及操控方法三个方面, 对目前存在的主流磁性液滴生成与操控的方法进行了整理。目前对于磁性液滴的操控方法可分为三类, 第一类是永磁铁-机械式操控方法: 该方法将永磁铁放置在一个机械移动平台上, 通过移动平台改变永磁铁与微芯片的距离进而改变磁场, 最终实现操控液滴的目的; 第二类是电磁铁-电气式操控方法: 以高速照相机拍摄液滴运动的位置误差为检测信号, 将检测信号传递给控制器, 最终通过改变电磁铁的磁场强度实现对液滴的操控; 第三类是永磁铁/电磁铁-电气式混合控制方法: 通过将两者的优缺点进行互补, 最终达到更优控制。总结了目前存在方法的缺陷和难点, 指出了磁性液滴在未来发展中的一些可行的研究方法和研究方向。

要 点:

- (1) 综述了磁性液滴的应用和合成, 总结了磁性液滴处理的主要方法的优缺点。
- (2) 综述了磁液滴形成的方法, 包括磁动力法、多相流法和电动力法。
- (3) 总结了磁性液滴在磁场中的力学分析, 给出了磁性液滴的动力学方程。
- (4) 综述了磁性液滴的操控方法, 包括永磁铁操控、电磁铁操控和混合操控, 并分析了各自的特点。

关键词: 磁性液滴; 液滴生成; 过程控制; 动力学模型

中图分类号: TN492 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2020)10-1134-13

1 前 言

磁性液体(Ferrofluids 或 Magnetic Fluids)又被称为磁流体, 它是一种含有单畴磁性颗粒(直径约 10 nm)的稳定胶体悬浮体, 主要由磁性纳米固体颗粒、基液及包裹在其表面的活性剂分子构成^[1]。磁性液滴是由流体经过膨胀、挤压、分离三个阶段形成的微小液滴, 磁性液滴中最常用的固体颗粒为 Fe_3O_4 , 此外还有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe, Ni, CO 等也可作为磁性固体颗粒^[2]。磁液弹珠是液滴的另一种存在形式, 最早是由 Aussillous 等^[3,4]提出, 其制作方法是將少许的磁流体滴在超疏水固体磁性颗粒中, 颗粒会包裹住液体, 从而形成磁液弹珠。包裹在其表面的活性剂分子能使其保持良好的流动性, 并在磁场的作用下, 活性剂分子的能力不会出现明显降低, 在输送过程中弹珠可以实现零泄漏、零蒸发。Ooi 等^[5]利用 X 射线计算机断层扫描技术(X-ray computed tomography)观测了水面上液体弹珠形状变化的过程, 同时求解杨-拉普拉斯方程得到了液体弹珠的理论形变模型^[6], 发现当液体弹珠体积小于 10 μL 时, 液体弹珠的形变量很小,

因此固体球面理论可适用。从动力学角度出发, 磁液弹珠的动力学模型与磁性液滴的动力学模型相似, 磁性液滴运动控制方法对磁液弹珠同样适用。

磁性液滴因其体积小(微米级)的特点, 在癌细胞筛选^[7-9]、病情诊断^[10-12]、化学工程^[13]等多个领域具有重要的应用前景和研究意义。目前操控液滴的方法很多, 如电润湿^[14]、介电电泳^[15]、热毛细管法^[16]和重力场法^[17,18]等。这些方法中, 除了重力场控制外, 其他属于接触式控制, 可能会污染液滴所携带的药物。因此磁操控磁性液滴逐渐被推广, 其优点是可实现非接触式的动力学控制, 且磁场还具有可控、基本不产生热量(永磁铁)等特点^[19], 其应用场景可以是纳米级尺度的微环境, 甚至是更复杂的人体内部。

磁性数字微流体平台上的液滴/弹珠操控是表面张力、摩擦力和磁力等多个力的组合效应。磁力由磁性颗粒的质量、磁性颗粒的磁化率和磁场强度决定^[20,21], 目前操控磁性液滴运动的磁场主要由两种方式产生, 一种利用永磁铁产生固定磁场对磁性液滴进行操控^[22,23]。永磁铁产生的磁场梯度大(较小的磁场梯度产生的磁力不

能拖动磁性液滴运动)且不会产生热量,进而不会使液滴内的分子活性受到破坏^[24]。由于永磁铁产生的是固定磁场,只能利用机械类运动间接改变某一位置的磁场,从而实现控制磁力的目的。该操作过程较繁琐,且精度不高,因此电磁铁逐渐被应用于磁性液滴操控^[25]。电磁铁对磁性液滴进行操控,由于电流、电压的可调性高,可克服永磁铁操控的精度稳定性问题,因此受到广泛关注。但电磁铁发热、产生的磁场梯度较小,是限制其应用的主要原因。

本工作综述了磁性液滴的生成方法和其在微流控芯片中操控的基本原理及应用,阐述了生成方法与基本机理及影响因素,介绍了磁性液滴的自动控制方法,包括永磁铁操控、电磁铁操控、永磁铁/电磁铁混合操控,比较了永磁铁与电磁铁操控的方式与特性,对磁性液滴操控的发展前景进行了展望。

2 磁性液滴的生成方法

目前制作磁性液滴的方法主要可分为三种,第一种是磁动力法,利用磁铁的牵引力牵扯磁流体,将磁流体拉扯断开。此方法生成液滴速度快,但液滴体积较大,且尺寸不均匀;另一种方式是多相流法,利用两相或多相流体运动的特点在相间的交叉处形成剪切力,将磁流体剪切开形成微小液滴。此方法较磁动力法生成的液滴体积更小,现阶段多采用此方法;最后一种为电动力方法,在电极两端施加电压形成电势差生成液滴,由于会产生热量,通常在细胞分离或酶反应工程中不用此法。以上三种方式的液滴生成过程基本可分为膨胀、挤压、分离 3 个阶段。

2.1 磁流体的制备

磁流体的制备目前主要有化学共沉淀法、粉碎法、阴离子交换树脂法、氢还原法和热分解等^[26],目前制备少量的磁流体最常用的方法是化学共沉淀法,这种方法具有高效、易实现等特点,具体反应化学式为

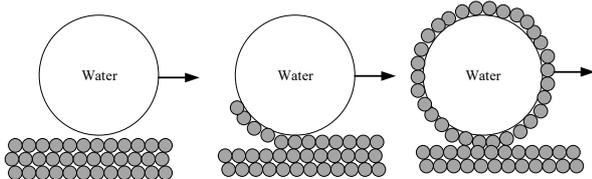
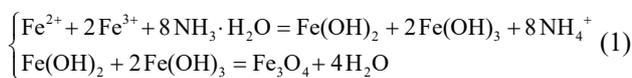


图 1 液体弹珠的组装原理图^[26]

Fig.1 Schematic diagram of assembly of liquid marbles^[26]

当前运用最广泛的磁性固体颗粒为 Fe_3O_4 ,而常用的表面活性剂有脂肪酸、油酸、亚麻酸及其衍生物和盐类皂类等^[26]。使用化学共沉淀法制备磁流体主要步骤由溶解、反应、沉淀构成,而制备磁液弹珠则还需要包裹步骤,其包裹过程如图 1 所示。

2.2 磁动力法

磁动力法利用外部磁场与磁流体间产生的磁力作为剪切力,将磁流体剪切生成磁性液滴。Vekselman 等^[27]利用 AWG36 铜线制作出一把线圈枪[图 2(a)],用施加的外部磁场把磁流体从储存器中吸出,再通过向电桥中不连续通电达到断裂液滴的目的。为了消除温度变化对电阻率的影响,对电源采用限流法,这种方法要求电流必须保持恒定,波动不允许超过 0.25 mA,电流脉冲时间约为半秒,优点在于不需要液体的推动及任何液体表面的机械性的刺激,能更好地保证液滴完整性,最终可以生成体积最小为 2.4 nL 的液滴。Yan 等^[28]发明了一种磁镊装置,其中油相通道尺寸为 200 μm ,磁流体相通道 50 μm ,通过对磁镊施加方波电流,可以周期性地控制生成不同尺寸的磁性液滴。在此基础上,作者还研究了磁黏效应与磁阻效应对液滴的影响,实验中植物油(金龙鱼)被用作连续相,其中植物油的密度为 796 kg/m^3 ,黏度为 50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。固定流速($C_p=1 \text{ mT}/\text{h}$, $D_p=0.2 \text{ mT}/\text{h}$)下,磁场强度在 0~60 mT 变化,生成的磁性液滴的平均尺寸可在 95~135 μm 调节,但当磁场大于 60 mT 时,液滴不再是单分散相,而呈现一种二次液滴形(一个大液滴的生成同时伴随着一个小液滴的生成)。Tan 等^[29]通过改变磁铁与 T 型通道的相对位置,达到生成磁性液滴的目的,装置及尺寸见图 2(b)和 2(c),图 2(c)中分离玻璃和磁体的 PDMS 层用作微流体芯片的支撑,具有与磁铁相同的厚度(约 2 mm)。具体操作是将磁流体流动通道与磁性液滴生成通道垂直放置,将永磁铁放置在生成通道下方,改变永磁铁与生成通道的相对位置,磁流体流动通道与生成通道在结合处产生剪切力,切断磁流体,生成磁性液滴,分散相与连续相的流速分别为 $Q_d=10 \mu\text{L}/\text{h}$, $Q_c=50\sim 150 \mu\text{L}/\text{h}$ 。最后 Tan 等^[29]还得出将永磁铁放置在生成通道的上端时,生成的磁性液滴直径随磁场增大而增大;放置在生成通道下端时,液滴直径随磁场增大而减小的结论。

磁动力法目前面临两方面的困难:一是使磁性液滴运动的拖拽力是由外加的非均匀磁场产生,加大了磁性液滴的难操控性;二是产生液滴的瞬间,磁性液滴具有一个初速度,这个初速度将导致液滴的运动变得更加复杂,加大了生成均匀直径液滴的难度。

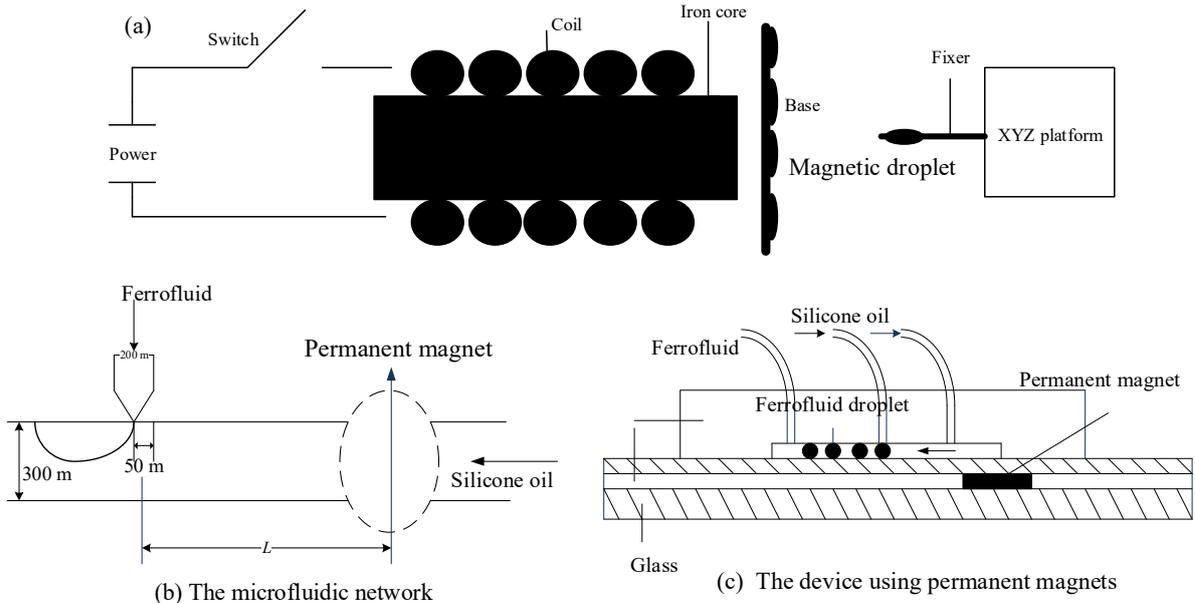


图 2 (a) 磁 DOD 平台示意图^[27]; (b), (c) 在微流体 T 型接头处形成磁性液滴的实验装置示意图(未按比例)^[29]
 Fig.2 (a) Magnetic DOD platform schematic^[27]; (b), (c) Schematic diagram of an experimental setup for forming magnetic droplets at a microfluidic T-junction (not to scale)^[29]

2.3 多相流法

多相流法具体原理是在连续相的作用下,分散相表面产生剪切力梯度,当剪切力梯度大于液滴的表面张力梯度时,磁流体就被切割成液滴。马蕊等^[30]在 Y 聚焦型微通道内生成了磁性液滴,装置及尺寸见图 3(a)。通过对油相中液滴的生成过程进行观察,其中分散相和连续相的流量范围分别为 $0 < Q_d < 2 \text{ mL/h}$ 和 $0 < Q_c < 40 \text{ mL/h}$,最终观察到了弹状流、滴状流和喷射流三种形态的流型,并且提出磁性液滴尺寸的预测模型,且得到该模型下生成液滴尺寸的平均误差为 9.93%。王维萌等^[31]对十字交叉微通道内的液滴的生成过程进行了三维数值模拟,硅油为连续相,蒸馏水(加入酒精改变黏度)为分散相,得到了生成的液滴形状主要受到两相流速、界面张力及液体黏度的影响,当连续相的流速增大时,液滴的尺寸反而减小,在离散相中时则相反,流速越大,尺寸越大;而壁面接触角对液体形状的影响也随流型不同而不同。王维萌等^[31]采用 D (对称平面的轴向最长距离)与 W (截面宽度)衡量产生液滴的形状与大小。在固定流速下($\mu_d=0.005 \text{ Pa}\cdot\text{s}$),当 $D/W > 1$ 时,此时的液滴受到壁面的限值形成弹状,当 $D/W < 1$ 时,液滴可能呈射流或剪切状,见图 3(b)。

目前多相流法中使用最多的是 T 型结构,这是由 Thorsen 等^[32]在 2001 年提出,它由一个油相和一个水相组成,通过改变相对油/表面活性剂和水的压力,使水进入垂直于油相的横流接头,剪切成离散的液滴,从而开始产生反向约束,水相剪切油相进而生成离散液滴[图

3(c)], 水压在 20~80 Hz 的频率上会形成单个的单分散水滴。进一步的研究表明液滴尺寸取决于不同相的流量,也与毛细管数及微操控通道的尺寸有关^[33,34]。

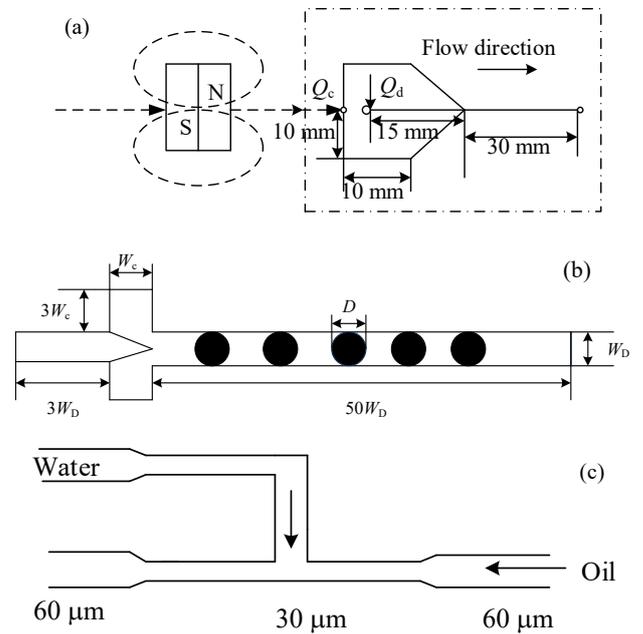


图 3 (a) Y 聚焦型微通道结构^[30]; (b) 十字交叉微通道几何结构及尺寸^[31]; (c) 油、水两相生成液滴尺寸与微通道尺寸的关系^[32]

Fig.3 (a) Y-focusing microchannel structure^[30]; (b) Cross-cut microchannel geometry and dimensions^[31]; (c) The relationship between the droplet size generated by the oil and water phases and the size of the microchannel^[32]

多相流中有一种常使用的方法是毛细管法,其中最重要的参数是毛细管数 Ca 。毛细管法中最常见的是同轴毛细管型结构,由 Utada 等^[35]提出,具体方法是將一根直径偏小的毛细管插入到另一根毛细管的内部,确保两根毛细管在同一轴线上,向两根毛细管中通入不同相的流体,在出口处形成剪切力,从而形成分散液滴,如图4所示。该方法将毛细管连在微流控芯片的通道口,利用抽吸的原理将磁流体吸到微流控芯片中,操作十分简单,且可产生纳升级的液滴^[36];同轴微毛细管法产生的液滴相对于 T 型结构与十字交叉结构法是最小的,因此需要较小的液滴时通常采用此方法。

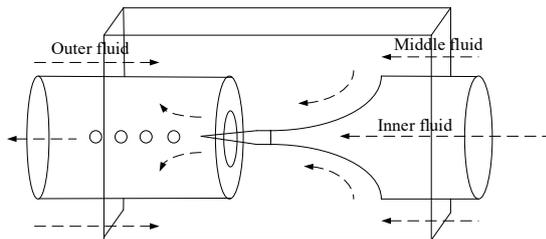


图4 同轴微毛细管流体装置示意图^[35]

Fig.4 Schematic diagram of coaxial microcapillary fluid device^[35]

2.4 电动力法

电动力法通过施加电压形成电势差形成液滴。Hang 等^[37]提出使用电流脉冲得到磁流体液滴,生成液滴的过程约几纳秒到一微秒,具体取决于电流的脉冲幅宽。Cheung 等^[38]在流动聚焦流装置的通道交汇处施加电场生成液滴,最终发现液滴尺寸与电压成反比,随后在分散相流量较小的情况下,施加较高的直流电压生成了直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的液滴。Gu 等^[39]使用交流电源产生液滴,通过改变电压和交流电频率控制液滴尺寸和生成速率,其中装置通道高度为 $50\ \mu\text{m}$,主通道宽度为 $100\ \mu\text{m}$,孔口尺寸为 $50\ \mu\text{m}$,如图5所示。当交流电压低于 $30\ \text{V}$ 时无液滴产生,当电压达到 $70\ \text{V}$ 时,液滴的产生频率从 $1.5\ \text{Hz}$ 增加到 $10\ \text{Hz}$,超过 $70\ \text{V}$ 将会导致接触线不稳定和分散液滴出现。

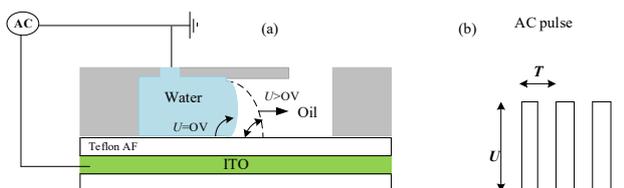


图5 (a) 基于 EW 的 FFD 侧视图(当施加电场时,水-油液滴被拉向下游); (b) 交流脉冲电源^[39]

Fig.5 (a) Schematic side-view illustration of EW-based FFD (when a voltage is applied, the water-oil interface is pulled to the downstream); (b) AC pulse power supply^[39]

电动力法的优点在于产生的液滴尺寸可以通过调节电流强度精确控制,且不受通道几何形状约束,生成液滴速率也可通过调节电流的频率控制。但电动力法由于产生的电场发热,通常液滴在携带具有生物活性的细胞或较敏感的药物时,一般不采用此种方法生成液滴,多数采用毛细管法。

综上所述,三种产生液滴的方法中,磁动力法用于产生拖拽力的磁场是非均匀磁场,难以产生均匀的液滴;多相流法是目前实验中常用的方法,其具体原理是通过两种不同相之间产生剪切力产生液滴,是三种方法中最简单的方法;电动力法虽然可控制电流强度产生均匀的液滴,但在通电过程中会产生热量,因此在液滴内具有对温度敏感的活性分子时不宜采用。

3 磁性液滴在磁场中的力学分析

3.1 静态磁性液滴力学性能

3.1.1 静态磁性液滴形状

磁性液滴并不是刚性小球,接触基底时会产生一定的形变,液滴形态变化将会减小它的能量,因此有必要对其进行静态力学分析。Bormashenko 等^[40]将液滴静置于固体表面,如图所6示。其内部压力 $P(\text{Pa})$ 可由杨-拉普拉斯方程^[3]得到:

$$P = P_0 + \frac{2\gamma_{lv}}{R_0} \quad (2)$$

其中, P_0 为大气压力(Pa), γ_{lv} 为气液界面的表面张力(mN/m), R_0 为液滴半径。

磁性液滴与基底的接触是一个平面,这将会产生一个压差:

$$\Delta P = 2\gamma_{lv} / R_0 \quad (3)$$

且磁性液滴的重力与压差相等:

$$\Delta P \pi l^2 = \frac{4\pi}{3} \rho g R_0^3 \quad (4)$$

其中, l 为滑动面半径, ρ 为液滴密度, g 为重力加速度。

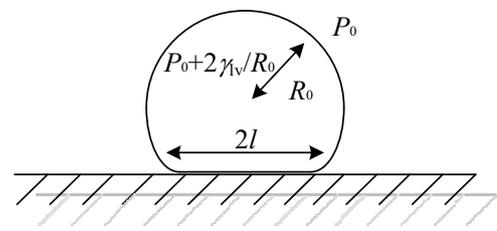


图6 小型磁性液滴静态示意图^[40]

Fig.6 Static diagram of small magnetic droplets^[40]

3.1.2 磁性液滴的接触角与表面张力

液滴接触基底时由于自身重力作用,因此会产生一

定的形变, 因此必定与基底有接触角, 无论液体与固体壁面是否润湿, 接触角可由 Young 方程表示:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (5)$$

其中, θ 为接触角, γ_{sg} 为固-气界面的表面张力(mN/m), γ_{sl} 为固-液界面的表面张力(mN/m), γ 为液-气表面张力(mN/m)。

在此基础上, Yman 等^[41]提出一种用于计算固体基底上的液滴的性质和接触角的模型, 具体方法是用液滴的能量方程建立形状分析方法, 给出其接触角的方程, 这种模型对于液体弹珠统一适用, 其表达式为

$$\begin{cases} h(\alpha, \beta) = \sqrt{1 - (1 - \alpha^3)\beta(2 - \beta)} \\ \cos \theta = \frac{\beta - 1}{h(\alpha, \beta)} \end{cases} \quad (6)$$

其中, $0 < \alpha < 1, 0 < \beta < 2$ 是两个无量纲参数。

3.2 磁液液滴动力学性能

磁性液滴在运动过程中同时受到多个力的作用, 由图 7 可知, 影响磁性液滴运动的主要包括水平方向上的磁体积力、液滴的接触角变化阻力、斯托克斯阻力与垂直方向上的重力和浮力。目前关于液滴在三维空间中运动的相关文献较少, 所以只分析液滴在二维平面上的运动, 因此垂直方向上的重力与浮力可看作是一对平衡力, 其合力为零。在水平方向上主要受磁体积力 F_m 、接触角变化阻力 F_r 、斯托克斯阻力 F_s 作用, 如果磁场是旋转磁场, 还受到向心力 F_c 的作用, 其方向指向旋转中心。在液滴所受力中, 磁性液滴的运动方向主要由磁体积力 F_m 的方向决定。

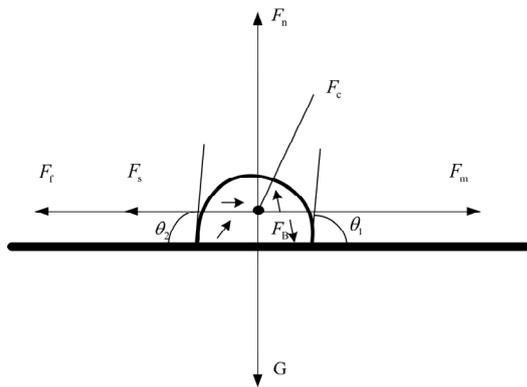


图 7 磁性液滴受力示意图

Fig.7 Schematic diagram of magnetic droplet force

3.2.1 磁体积力

在基液中, 磁性液滴在磁场的作用下受到磁体积力 F_m 的作用, 此力主要取决于液滴质量、液滴密度 ρ_d 、磁

场强度 B_{local} (kA/m)、磁化强度 M_d 及磁场梯度^[42]。

$$F_m = m_d \cdot \nabla(M_d \cdot B_{local}) / \rho_d \quad (7)$$

磁体积力的另一种表达形式可以通过液滴体积表示:

$$F_m = \mu_0 V_d M_p \nabla H \quad (8)$$

其中, 真空磁导率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m, V_d 为磁性液滴的体积(μ L), M_p 为磁性颗粒的磁化强度, ∇H 为磁场强度梯度。

磁体积力是磁性液滴运动的动力来源, 且磁性液滴运动的方法始终指向以磁体积力为中心的 $\pm 90^\circ$ 范围内。因此磁性液滴的运动速度主要取决于磁体积力。

3.2.2 接触角变化阻力

在磁性液滴运动中, 液滴表面张力处于平衡状态, 当液滴处于剧烈运动或抖动时, 液滴的前后接触角将发生变化, 可参考疏水性荷叶的接触角变化所引起的阻力理论^[43]。

$$F_r = 2r_c \sigma (\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \quad (9)$$

其中, r_c 为液滴半径, θ_1 为前进角, θ_2 为后退角, σ 为界面张力(mN/m), 平衡态时前进角等于后退角, 但有时会因为重力场或磁场的作用, 磁性液滴在运动过程中会出现接触角滞后现象; 一般的实验中由于液滴速度很慢, 通常以毫米每秒为单位, 因此近似认为 $F_r = 0$ 。对于微流控芯片中的液滴, 液滴体积小于 10μ L 时, 形变量可忽略不计^[6]。

3.2.3 斯托克斯阻力

磁性液滴在气液表面运动时, 会受到气液表面的液体黏性阻力作用, 这种阻力也被称为斯托克斯阻力, 是阻碍液滴运动的最主要的作用力。在低雷诺数下的斯托克斯阻力^[44]可表示为

$$F_s = 6\beta\pi r \mu v = Cr \mu v \quad (10)$$

其中, β 为校正因子, r 为液滴半径, μ 为基液的黏度 [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$], v 为磁流体液滴的瞬时速度(mm/s), 摩擦系数 $C = 6\beta\pi$ 为组合无量纲系数的乘积, Petkov 等^[44]对于有较大的三相接触角的小疏水液滴得到的 $\beta = 0.54$ 。Ooi 等^[45]间接确定 $C \approx 10$ 作为自推进漂浮液体液滴在几何约束内的伸缩关系的起始条件。

3.2.4 重力与浮力

磁性液滴在微型实验室中还受重力与浮力的作用, 在二维平面中, 重力与浮力的合力为零, 在三维空间中其合力 F_l ^[46]可表示为

$$F_t = \frac{\pi D_p^3}{6} (\rho_p - \rho_f) g \quad (11)$$

其中, D_p 为磁性液滴的半径, ρ_p 和 ρ_f 分别为磁性液滴的密度(kg/m^3)和基液的密度(kg/m^3)。

3.2.5 旋转向心力

当磁场为旋转磁场时, 磁性液滴具有方向指向旋转中心的向心力, 其表示方法^[25]为

$$F_c = -m_d |v_d|^2 / r_d \hat{r} \quad (12)$$

其中, F_c 为液滴所受向心力, m_d 为液滴质量, v_d 为液滴速度, r_d 为液滴距离旋转中心的距离, \hat{r} 是径向单位矢量。

3.2.6 其余力的作用

磁性液滴是磁流体形成的液滴, 因此在液滴表面存在界面张力^[47]:

$$F = 2\gamma \frac{\rho_k \nabla \alpha_w}{\rho_w + \rho_0} \quad (13)$$

其中, α_w 为毛细数, ρ_w 为液相密度, ρ_0 为气相密度, γ 为表面张力系数, 界面曲率 $k_w = \nabla \cdot \hat{n}$, 其中 \hat{n} 为界面的单位法向量。

$$\hat{n} = \frac{n}{|n|}, \quad n = \nabla \alpha_w \quad (14)$$

由于液滴内的分子无时无刻不在做无规则的运动, 其分子间的布朗力^[48]为

$$F_B = \xi \sqrt{\frac{6\pi k_B \eta T D_p}{\Delta t}} \quad (15)$$

其中, k_B 为波尔兹曼常数, η 为流体黏度 [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$], T 为绝对温度(K), D_p 为非磁性颗粒的直径, ξ 为具有零均值和单位方差的高斯随机数, Δt 为特征时间步长。实际情况中, 由于分子间的布朗力相对于主要作用力的差值很

大, 因此常常忽略布朗力对液滴运动的影响。

3.2.7 磁操控动力学模型

在实验分析中, 界面张力、浮力、重力在垂直方向达到平衡, 因此将垂直方向上的合力视为零。目前大多数液滴的操控行为处在二维平面, 对于三维空间中液滴的操控相对较少, 因此只分析液滴在二维平面上的运动。目前针对不同实验, 磁性液滴运动的动力学模型不同。在使用旋转磁场促使磁性液滴运动情况下, 其动力学模型见式(16)^[39]:

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{drag}} = F_c - F_m \quad (16)$$

其中, F_{drag} 为液滴所受的牵引力, F_m 为磁体积分力。

当磁铁放置在实验平台上下、左右两边时, 且产生的磁场不是旋转磁场, 磁性液滴在液体表面上运动, 其动力学模型见式(17):

$$m \frac{dv}{dt} = F_m - F_s - F_f \quad (17)$$

Komace 等^[49]基于现代控制理论思想给出了磁性液滴在液体表面运动时的运动状态微分方程, 其控制方案的微分方程见式(18), 控制系统的方框图见图 8。

$$\begin{cases} \dot{y}(t) = -\delta_s A y(t) + \delta_s A u(t) \\ \dot{r}(t) = v(t) \\ \dot{v}(t) = -\delta_v v(t) + \delta_v k_g g[r(t), y(t)] + \delta_v d(t) \\ x(t) = g[r(t), y(t)] \end{cases} \quad (18)$$

其中, $\dot{y}(t)$ 代表系统的状态空间向量, $\dot{v}(t)$ 为速度, $\dot{r}(t)$ 为位移, δ_s 代表矩阵 RL^{-1} 的最小特征值(R 为电阻, L 为 $n \times n$ 的对常数矩阵), $A = RL^{-1} / \delta_s$, $\delta_v = \mu / m$, μ 为液滴的动力黏度 [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$], $k_g = k_u / \mu$, $d(t) = f_u(t) / \mu$, k_u 为取决于液滴渗透性的常数, $g(r, y) = \nabla \|H(r)y\|^2$ 。

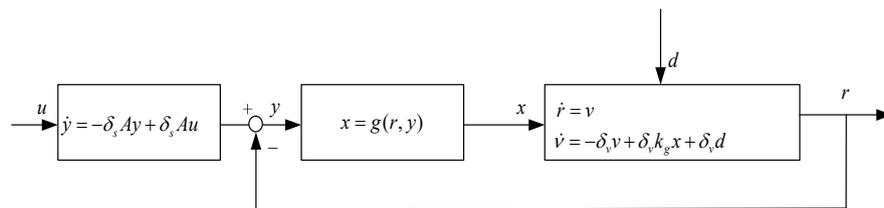


图 8 控制系统方框图^[49]

Fig.8 Block diagram of control system^[49]

4 磁性液滴的磁操控

目前针对磁性液滴的操控可分为永磁铁控制、电磁铁控制和永磁铁/电磁铁混合控制。永磁铁控制是通过可移动平台操控永磁铁与实验平台的距离改变局部磁场

强度, 达到控制磁性液滴的目的; 电磁铁控制通过改变流经电磁铁铁芯的电流进而改变整个实验场的磁场强度; 永磁铁/电磁铁混合控制结合永磁铁磁场梯度大、电磁铁可控精度高的优点对液滴运动进行操控。

4.1 永磁铁控制

永磁铁控制的基本思想是控制改变磁铁与实验平台的距离而改变磁场, 优点在于永磁铁的磁场强度稳定、磁场梯度大, 能给磁性液滴提供更好的牵引力。但对实验平台的精度要求较高, 由于永磁铁产生的磁场固定, 因此只能采用控制永磁铁与实验平台的距离改变磁场。由于多数可移动平台的最小单位移动距离为毫米级, 当磁性液滴越靠近永磁铁时, 液滴运动越快, 此时永磁铁较小的位移改变量会导致液滴飞速运动, 控制难度加大。永磁铁控制通常适用于实验平台较大的场所。

永磁铁控制磁性液体在微生物方面的应用也十分广泛, Takei 等^[50]将永磁铁放置在可旋转平台上, 以一个可调节的角速度 ω 旋转平台, 此时磁性液滴在磁场旋转几何中心旋转, 增大平台的旋转角速度可增强酶的反应和微生物在液滴中的增殖。由于旋转产生离心力, 当旋转角速度过快时, 离心力大于表面摩擦力时, 液滴将会飞出实验平台, 旋转太慢又不足以将反应物充分混合, 因此计算临界角速度是其难点, 是此方法的局限之处。Zhang 等^[51]得到液滴偏转角度与磁场的关系[式

(19)], 通过改变永磁铁与实验平台的距离, 成功将超顺磁性液滴分离到指定的通道中(图 9), 在 1 min 内将 600 多个液滴操控到指定的通道中, 得出了液滴偏转与磁场梯度、磁性液滴浓度及永磁铁位置有关, 其控制思想方框图如图 10 所示。图 9(a)中, 对于超顺磁性液滴, 整个微通道网络中有 5 个主要区域, 包括产生、混合、变形、运输和操纵。图 9(b)中, 除了混合区域, 芯片 2 的其他设计(未示出)与芯片 1 相同。

操控人员获取液滴的期望轨迹, 再观察液滴的实时位置, 期望位置与实际位置进行差值估计, 最终操控手对磁铁位置进行移动。

$$\tan \theta = \frac{2\Delta x C r^2 B(\nabla B)}{9\eta\rho\mu_0 v_x} \quad (19)$$

其中, C , ρ 分别为磁性液滴的浓度(kg/m^3)与密度($5.18 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$), η 为基液黏度 [$35 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$], Δx (无量纲数 10^{-4}) 为磁性纳米颗粒与缓冲液的磁化率差异, r 为液滴半径。

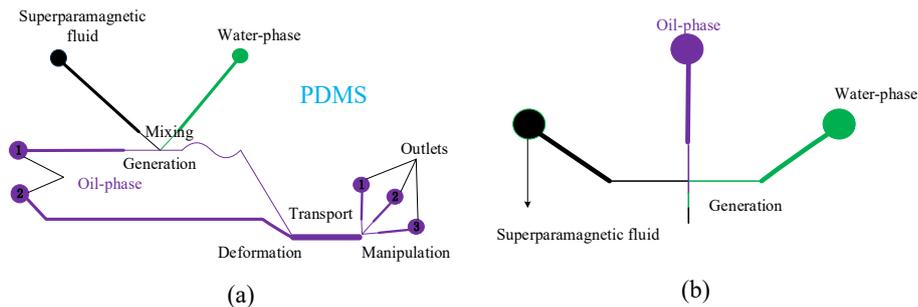


图 9 (a) 具有 4 个入口和 3 个出口的微流体芯片 1; (b) 同时产生磁滴和非磁性水滴的微流体芯片 2^[51]
 Fig.9 (a) Microfluidic chip 1 having four inlets and three outlets; (b) Microfluidic chip 2 designed to simultaneously generate magnetic droplets and non-magnetic water droplets^[51]

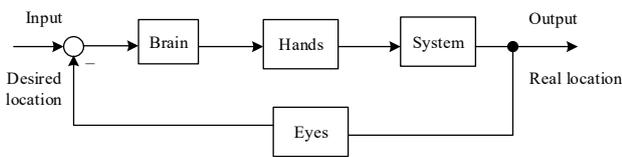


图 10 手动操控原理控制方框图
 Fig.10 Block diagram of manual control principle

Agrawal 等^[52]利用一架 XY 线性步进机架使磁性液滴连续致动, 并对磁性液滴进行动力学分析, 成功地把磁性液滴应用在定量荧光的 DNA 测定上, 但由于步进机架的精度问题, 在细胞分离、靶向药物治疗等对精度要求较高的场所还需对控制方法进行适当改进。Nguyen 等^[53]研究了在永磁铁下磁场对磁性液滴的动力学的影响, 移动永磁铁, 磁性液滴受到永磁铁的牵引力, 其前

进和后退角将会发生改变, 磁铁移动速度在 $0.2 \sim 2 \text{ mm}/\text{s}$ 变化, 如永磁铁移动的速度超过其临界速度, 液滴的速度将落后于磁铁的速度, 如图 11 所示。计算出体积为 $2.3 \mu\text{L}$ 的液滴, 磁铁以 $0.2 \text{ mm}/\text{s}$ 速度移动, 液滴受力约为 $28 \mu\text{N}$ 。

Khaw 等^[54]通过一种反馈控制方法操控磁性液滴, 将尺寸为 3.15 mm 的正方体永磁铁放置于微流控芯片实验室下方的可移动平台上(利用游标卡尺精确调整位置), 并用可线性移动的平台上的永磁铁产生牵引力, 带动磁性液滴移动, 该平台为可编程控制平台, 如图 12 所示, 实验参数为悬浮的液滴与磁体之间的距离 d 、氧化铁颗粒浓度 c 、永磁铁速度 v 。运动过程中主要受到磁体积力与斯托克斯阻力。行程范围为 28 mm , 最小速度为 $0.93 \mu\text{m}/\text{s}$, 最大速度 $6.5 \text{ mm}/\text{s}$, 执行器的线性运动由

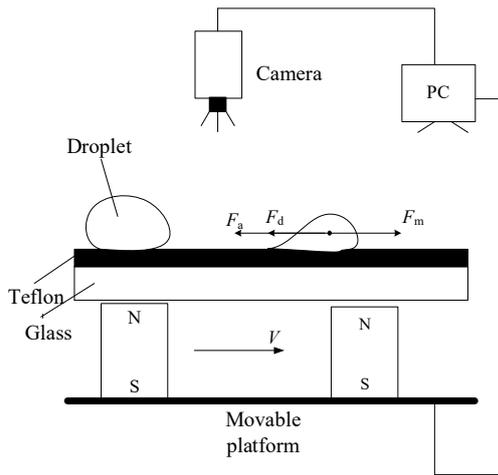


图 11 可移动平台上永磁铁牵引磁性液滴运动示意图^[53]
Fig.11 Schematic diagram of magnetic droplet movement pulled by permanent magnet on movable platform^[53]

Zaber Console 软件控制。控制平台与计算机连接，照相机以每秒 30 帧的速度对磁性液滴进行实时拍照反馈(反馈控制)，然后将照片进行处理得到液滴的加速度、速度及位移，进而改变永磁铁位置使磁场梯度发生改变，最后得到其临界磁参数和临界速度，最后还分析了基液浓度对运动的影响，浓度为 1 mg/mL 及以下的浓度不足以使液滴跟随磁铁运动。其控制原理图如图 13 所示。

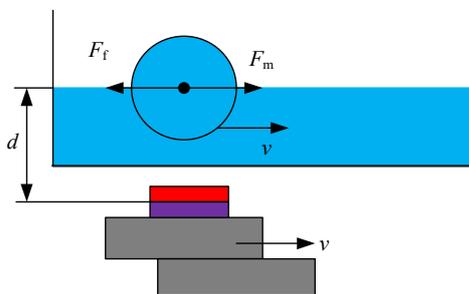


图 12 作用在液滴上的水平力(磁力 F_m 和斯托克斯阻力 F_f)^[54]

Fig.12 Horizontal forces acting on the droplet (magnetic force F_m and friction force F_f)^[54]

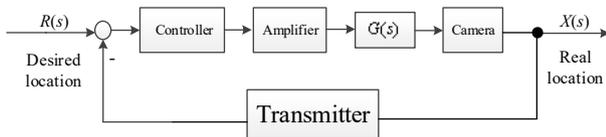


图 13 X-Y 线性平台控制永磁铁位移原理方框图

Fig.13 Block diagram of displacement principle of X-Y linear platform controlled permanent magnet

Wei 等^[55]设计了一个可编程的 X-Y 定位平台，由一个定位平台、永磁铁和涂有聚四氟乙烯的玻璃板组成，通过调节永磁铁与玻璃板之间的距离，改变磁场强度，

通过照相机的拍照反馈得到磁性液滴的实时位置信息，最终将位置信息反馈到计算机中，经算法分析，控制其定位平台移动，带动磁性液滴移动，分析了圆形、矩形、三角形和八字形的运动轨迹，结果得到了平滑的轨迹可实现更好的定位精度与运动稳定性。

4.2 电磁铁控制

流经电磁铁铁芯的电流及电压改变量可达千分级，可实现精度要求较高的控制。电磁铁控制磁性液滴比采用永磁铁控制液滴具有更大的发展空间，这是磁性液滴进行自动反馈控制的突破点。

Zakinyan 等^[56]利用双通道函数发生器提供交流电产生旋转磁场控制磁性液滴，研究了磁性液滴在固体表面的动态特性，测量了不同场幅度和频率下的液滴速度。Varma 等^[57]对均匀磁场下的磁性液滴进行了数值分析，在不改变磁场的情况下改变磁性液滴的磁化率、介质黏度和流速控制液滴的尺寸和形状。上述研究虽然属于闭环控制系统，但反馈环节均为利用人眼观察摄像机拍摄的液滴位置进行反馈，人为控制电流强度，进一步改变磁场分布，误差较大。

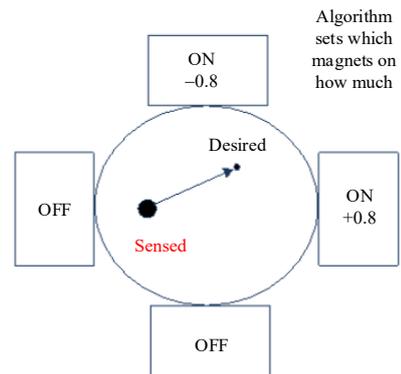


图 14 4 个电磁铁的反馈控制示意图^[58]

Fig.14 Schematic diagram of feedback control of the four electromagnets^[58]

手动操控和机械性控制误差大，自动控制能有效地克服，Probst 等^[58]通过 4 个电磁铁的反馈控制成功实现了单个磁性液滴在期望轨迹上的二维操控(图 14)，并给出了计算其总磁场的数学模型[式(20)]，4 个电磁铁的反馈控制可以准确地沿任何所需路径操纵单个磁性液滴并将其保持在任何位置，相机观察液滴的当前位置，计算机使用最佳非线性控制算法计算将液滴从所在位置移动到所需位置的驱动电压。为解决电磁铁充电具有的时延问题，设计一个非线性时间滤波器。在此基础上分别设计了线性补偿控制器与非线性补偿控制器分别对磁性液滴进行操控，控制原理图见图 15。此方法虽然控

制精度较好, 但计算量较大, 需计算出实验平台中无数分块所在位置的电磁铁铁芯所需的电流及电压, 且此方法只适用于单个液滴的控制, 不能同时控制多个液滴。

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0 N I a}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi \, d\mathbf{v}}{\left[(x - a \cos \varphi)^2 + (y - a \sin \varphi)^2 + (z + l v)^2 \right]^{3/2}} \times [(z + l v) \cos \varphi, (z + l v) \sin \varphi, a - x \cos \varphi - y \sin \varphi] \quad (20)$$

其中, 真空磁导率 $\mu_0=4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$, N 为线圈匝数, I 代表流过铁芯的电流, 线圈半径为 a , l 为线圈长度, (x, y, z) 代表液滴的空间位置, 令 $\vec{q} = (a \cos \varphi, a \sin \varphi, 0)$, 为环上一个点的位置向量, φ 为 \vec{q} 和 x 轴之间的角度, $d\mathbf{v} = d\mathbf{u}$, 其中 $u = (n/N)l$, $n \in (0, N - 1)$ 。

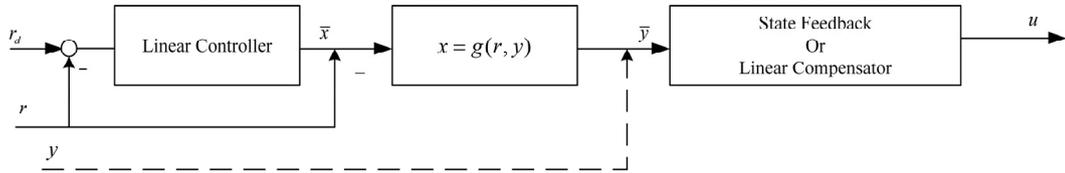


图 15 对子系统的带宽进行补偿的非线性控制器的结构^[14]

Fig.15 Structure of a nonlinear controller with compensation for the bandwidth of the subsystem^[14]

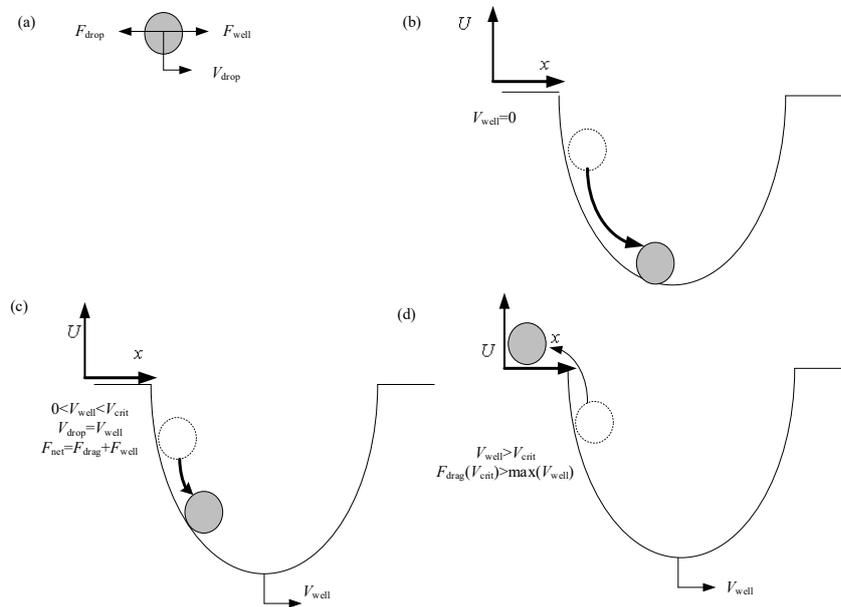


图 16 (a) 速度为 $V_{well}=0$ 的一维势井 $U(x)$ 中具有速度为 V_{drop} 的液滴示意图; (b) 液滴落在井底部; (c) 液滴随势井的相对位置移动; (d) 液滴落后于势井^[42]

Fig.16 (a) Schematic diagram of a droplet with velocity V_{drop} in a 1D potential well $U(x)$ with velocity $V_{well}=0$; (b) droplet settles at the centre of the potential well; (c) droplet moves with the well at a relative position; (d) droplet falls behind the potential well^[42]

由于在低雷诺数的流体中, 电磁铁操控磁性液滴是异步的(即通电时间与磁场产生时间不同时发生), 因此容易产生控制时延, Katsikis 等^[42]通过旋转磁场逻辑门控制解决了磁场异步问题, 且开发了 AND, OR, XOR, NOT 和 NAND 等逻辑门, 实现了多个磁性液滴的操控, 且该逻辑门控制器对外界扰动具有良好的鲁棒性。其原理是在二维平面上利用 T 型和 I 型镍铁导磁合金条建立一个局部能量的最小值或势井, 利用旋转磁场极化 T/I 型的镍铁导磁合金条。势井随时间的变化和路径的顺序依次出现, 根据其势井的变化情况, 磁性液滴的运动也将发生改变, 这种方法的优点在于可成规模的控制大量

液滴的运动, 且液滴可随势井运动, 也可落后于势井, 其运动规则如图 16 所示, 其中由势井产生的力 $F_{well} = -dU/dx$ 。Shi 等^[59]研究了在垂直梯度磁场下磁流体液滴在硅油中的动态行为(图 17), 为预测液滴的瞬态速度, 提出了一个理论速度模型, 结果表明了垂直磁场的梯度或液滴尺寸增加, 将导致磁性液滴速度增加, 最后还得到磁性液滴的形状受磁场和流场双重影响的结果。

对于液滴的合并, Yang 等^[60]制作了一个更简单的实验装置, 实验平台表面是一层超疏水磁性薄膜, 在薄膜下端放置 28 个电磁铁并均匀排列, 通过可编程控制每个电磁铁的电流, 磁铁与磁性薄膜产生力的作用, 在

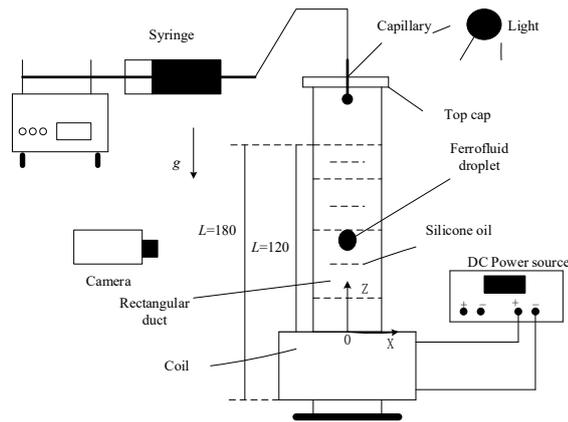


图 17 垂直梯度磁场下磁流体液滴在硅油中的动态行为实验装置示意图^[59]

Fig.17 Schematic diagram of the experimental apparatus for the dynamic behavior of magnetic fluid droplets in silicone oil in a vertically gradient magnetic field^[59]

疏水薄膜上形成一个小的势井，从而引起液滴在疏水表面的运动，最终达到两个液滴合并的目的。这种控制方法虽然简单，但应用狭窄，不适用于液滴的微观控制。

电磁铁控制由于流经电磁铁铁芯的电流可控精度高，可适用于自动控制。目前主要的电磁铁控制通常利用照相机拍照定位磁性液滴的实时位置，然后将图片信息反馈给计算机，计算机经过算法处理计算出磁性液滴的位置，通过已经建立好的模型给电磁铁输入一个所需电流或电压，最终达到改变磁场的效果，给磁性液滴一个合适的牵引力，使其往设定的位置运动。

4.3 永磁铁/电磁铁混合控制

Beyzavi 等^[61]在电路板的一侧刻画出 4 个平面微线圈，并将连接到微线圈中心的导线蚀刻在 PCB 的背面，设计了一个局部磁场，当磁流体液滴进入电路板中时，通过调节线圈的电流和极性控制磁场，利用放在 PCB 板侧面的两块永磁铁，使其产生局部的偏转磁场(图 18)。此方法利用侧面两个永磁铁解决了 PCB 板产生磁场梯度较小的问题，但由于永磁铁与电流产生的磁场相互耦合，给控制带来了更复杂的问题，如用于可编程控制中，必须通过建立合适的解耦矩阵，对耦合关系进行解耦处理，要达到精确的解耦，其动力学模型需更加合理化，这也加大了实验难度。

以上三种控制方法各有优缺点，对于实验环境简单、精确度要求不高的场所通常采用永磁铁控制，而控制精度问题也是约束其应用的一个主要原因；对于复杂环境通常采用电磁铁控制，但电磁铁控制也有自身的缺点，如产生的磁场梯度小、产生热量等。目前针对电磁铁产生的磁场梯度不足的问题，有两种解决方案，一是

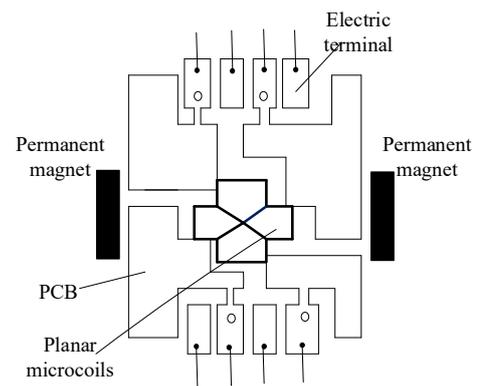


图 18 PCB 板的设计^[61]

Fig.18 PCB board design^[61]

增大电磁铁铁芯的直径，但这种方案对于微实验空间并不适用；二是利用永磁铁磁场梯度大的特点，采用永磁铁/电磁铁混合控制，两种方法优缺点互补，混合控制很好地克服了控制精度与电磁铁磁场梯度小的问题，但也增加了磁场之间的耦合，使控制方案变得更复杂。另一方面，对液滴位置实时反馈，实现精确的自动控制，不仅需要合适的动力学模型，也必须准确控制液滴的实际位置与理想位置的误差关系，将位置误差反馈到控制器中，因此必须准确获取液滴位置信息。以往多数的位置识别程序都是通过 MATLAB 实现的，Probst 等^[58]计算从识别液滴位置再到控制液滴运动，使用 MATLAB 软件所需时间是 86.7 ms，随着图像视觉识别技术的大力发展，利用 Python 中的 Opencv 库可以很好地解决图像识别速度问题，可将识别速度大幅提升。而对于磁场之间的耦合的问题，在磁性液滴的控制中可采用脉冲控制进行磁性液滴操控。脉冲控制因其能量作用时间短，可看作是瞬时发生；且脉冲控制是一种不连续的控制，其能量耗散小于一般的连续控制，因此脉冲控制比连续控制方法成本更低、性能更好且更易于实现^[62-64]，且脉冲控制作用时间短，可以减小多个磁场之间的耦合关系，所以脉冲控制在控制磁性液滴运动过程中具有十分重要的研究意义。

5 结语与展望

目前针对磁性液滴的控制多数停留在手动操控上，由于人为操控的精度问题，这种操控是一种粗放性的操控。永磁铁、电磁铁控制均可实现自动控制，通过照相机拍照反馈定位磁性液滴位置，根据不同算法操控磁性液滴向理想位置运动，因此基于该位置反馈方式实现自动控制是可行的。在磁性液滴的电磁铁控制方面，主要存在电磁铁通电后产热问题，产生的热量会导致液滴中

的生物活性降低,因此在通电过程中必须对电磁铁进行降温处理,将电磁铁温度控制在所需的范围内。

目前的控制方案中,主要问题是没有一个合适的数学模型能够完整地描述磁性液滴整个运动过程,如多个磁场之间的耦合,磁场梯度与磁场强度之间的非线性关系。在当前控制领域,所有非线性关系只能近似线性处理,这也增加了控制误差。因此在未来的研究中,可对实验的数学模型进行完善,如何建立合适的解耦矩阵对此次的耦合关系进行解耦;针对磁场发热以及电流与磁场之间的异步问题构建合适的补偿控制协议,这些都是未来可以研究的问题。

参考文献

- [1] Odenbach S. Magnetic fluids-suspensions of magnetic dipoles and their magnetic control [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(15): S1497-S1508.
- [2] 高余良, 朱光明, 马拖拖. Fe_3O_4 磁性纳米粒子及其生物医学应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(3): 973-980.
Gao Y L, Zhu G M, Ma T T. Progress in Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and its application in biomedical fields [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(3): 973-980.
- [3] Aussillous P, Quere D. Liquid marbles [J]. *Nature*, 2001, 411(6840): 924-927.
- [4] Aussillous P, Quere D. Properties of liquid marbles [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 2006, 462: 973-999.
- [5] Ooi C H, Plackowski C, Nguyen A V, et al. Floating mechanism of a small liquid marble [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 21777.
- [6] Ooi C H, Vadivelu R K, Stj J, et al. Deformation of a floating liquid marble [J]. *Soft Matter*, 2015, 11(23): 4576-4583.
- [7] Nagrath S, Sequist L V, Maheswaran S, et al. Isolation of rare circulating tumour cells in cancer patients by microchip technology [J]. *Nature*, 2007, 450(7173): 1235-1239.
- [8] Pipper J, Zhang Y, Neuzil P, et al. Clockwork PCR including sample preparation [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 120(21): 3964-3968.
- [9] Pamme N, Wilhelm C. Continuous sorting of magnetic cells via on-chip free-flow magnet phoresis [J]. *Lab on A Chip*, 2006, 6(8): 974-980.
- [10] Hajba L, Guttman A. Circulating tumor-cell detection and capture using microfluidic devices [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 59: 9-16.
- [11] Gijs M A M. Magnetic bead handling on-chip: new opportunities for analytical applications [J]. *Microfluidics & Nanofluidics*, 2004, 1(1): 22-40.
- [12] Chen H H, Gao D. Particle enrichment employing grooved microfluidic channels [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(17): 173502.
- [13] Yuen P K, Kricka L J, Fortona P, et al. Microchip module for blood sample preparation and nucleic acid amplification reactions [J]. *Genome Research*, 2001, 11(3): 405-412.
- [14] 崔于桐, 王宁宁, 刘海湖. 电场作用下微液滴变形和破裂的数值研究 [J]. *工程热物理学报*, 2017, (7): 204-210.
Cui Y T, Wang N N, Liu H H. Numerical study of microdroplet deformation and breakup under a steady electric field [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2017, (7): 204-210.
- [15] Velev O D, Prevo B G, Bhatt K H. On-chip manipulation of free droplets [J]. *Nature*, 2003, 426(6966): 515-516.
- [16] Jiao Z, Huang X, Nguyen N T, et al. Thermoapillary actuation of droplet in a planar microchannel [J]. *Microfluidics & Nanofluidics*, 2008, 5(2): 205-214.
- [17] Mahadevan L. Rolling droplets [J]. *Physics of Fluids*, 1999, 11(9): 2449-2453.
- [18] Zeng H, Zhao Y. Dynamic behavior of a liquid marble based accelerometer [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(11): 114104.
- [19] Lenshof A, Laurell T. Continuous separation of cells and particles in microfluidic systems [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1203-1217.
- [20] Friedlaender F J, Gerber R, Kurz W, et al. Particle motion near and capture on single spheres in HGMS [J]. 1981, 17(6): 2801-2803.
- [21] Liu X, Song A S, Chen S Y, et al. Conductive mechanism of CNTs enhanced conductive magnetic fluid [J]. *Materials Letters*, 2019, 252: 110-113.
- [22] Enokizono M, Matsumura K, Mohri F. Magnetic field analysis of anisotropic permanent magnet problems by finite element method [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1996, 33(2): 1612-1615.
- [23] Bormashenko E, Pogreb R, Bormashenko Y, et al. New investigations on ferrofluidics: ferrofluidic marbles and magnetic-field-driven drops on superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(21): 12119-12122.
- [24] Beamish D, Johnson P M. Difficulties in the application of magnetic field gradient analysis to induction studies [J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 1982, 28(1): 1-13.
- [25] Ishida K, Enokizono M, Todaka T. Magnetic field analysis of high magnetic field generation device utilizing NdFeB permanent magnets [C]//Proceedings of Joint Conference of Electrical and Electronics Engineers in Kyushu. Kyushu: Committee of Joint Conference of Electrical, Electronics and Information Engineers in Kyushu, 2006: 403.
- [26] 杜庆波. 铁基磁功能纳米材料的制备、表征及性能研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018: 76-82.
Du Q B. Preparation, Characterization and properties of iron-based magnetic functional nanomaterial [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018: 76-82.
- [27] Vekselman V, Sande L, Kornev K G. Fully magnetic printing by generation of magnetic droplets on demand with a coilgun [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(22): 1842-1848.
- [28] Yan Q F, Xuan S H, Ruan X H, et al. Magnetically controllable generation of ferrofluid droplets [J]. *Microfluidics & Nanofluidics*, 2015, 19(6): 1377-1384.
- [29] Tan S H, Nguyen N T, Yobas L, et al. Formation and manipulation of ferrofluid droplets at a microfluidic T-junction [J]. *Journal of Micromechanics & Microengineering*, 2010, 20(4): 045004.
- [30] 马蕊, 付涛涛, 张沁丹, 等. Y 聚焦型微通道内磁流体液滴的生成与调控 [J]. *化工学报*, 2018, 69(2): 602-610.
Ma R, Fu T T, Zhang Q D, et al. Formation and manipulation of ferrofluid droplets in Y-shaped flow-focusing microchannel [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(2): 602-610.
- [31] 王维萌, 马一萍, 陈斌. 十字交叉微通道内微液滴生成过程的数值模拟 [J]. *化工学报*, 2015, 66(5): 1633-1641.
Wang W M, Ma Y P, Chen B. Numerical simulation of droplet

- generation in crossing micro-channel [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(5): 1633–1641.
- [32] Thorsen T, Roberts R W, Arnold F H, et al. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(18): 4163–4166.
- [33] Van S V, Kleijn C R, Kreutzer M T. Predictive model for the size of bubbles and droplets created in microfluidic T-junctions [J]. *Lab on A Chip*, 2010, 10(19): 2513–2518.
- [34] Christopher G F, Noharuddin N N, Taylor J A, et al. Experimental observations of the squeezing-to-dripping transition in T-shaped microfluidic junctions [J]. *Physical Review E: Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*, 2008, 78(2): 036317.
- [35] Utada A S, Lorenceau E, Link D R, et al. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device [J]. *Science*, 2005, 308(5721): 537–541.
- [36] Sun M, Fang Q. High-throughput sample introduction for droplet-based screening with an on-chip integrated sampling probe and slotted-vial array [J]. *Lab on A Chip*, 2010, 10(21): 2864–2868.
- [37] Hang J, Hang C, Statuto N, et al. Generation and annihilation time of magnetic droplet solitons [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1–6.
- [38] Cheung Y N, Qiu H. Characterization of acoustic droplet formation in a microfluidic flow-focusing device [J]. *Physics Review E*, 2011, 84(6): 066310.
- [39] Gu H, Murade C U, Duits M H G, et al. A microfluidic platform for on-demand formation and merging of microdroplets using electric control [J]. *Biomicrofluidics*, 2011, 5(1): 011101.
- [40] Bormashenko E, Bormashenko Y, Musin A. Water rolling and floating upon water: marbles supported by a water/marble interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(1): 419–421.
- [41] Yman G, Bormashenko E. Oblate spheroid model for calculation of the shape and contact angles of heavy droplets [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 331(1): 174–177.
- [42] Katsikis G, Cybulski J S, Prakash M. Synchronous universal droplet logic and control [J]. *Nature Physics*, 2015, 11(7): 1–12.
- [43] 赵亚博. 表面与界面力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2012: 245. Zhao Y B. Surface and interface mechanics [M]. Beijing: Science Press, 2012: 245.
- [44] Petkov J T, Denkov N D, Danov K D, et al. Measurement of the drag coefficient of spherical particles attached to fluid interfaces [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1995, 172(1): 147–154.
- [45] Ooi C H, Nguyen A V, Evans G M, et al. A floating self-propelling liquid marble containing aqueous ethanol solutions [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(122): 101006–101012.
- [46] Zhao W, Cheng R, Miller J R, et al. Label-free microfluidic manipulation of particles and cells in magnetic liquids [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(22): 3916–3932.
- [47] Jiang H, Fialoke S, Vicars Z, et al. Characterizing surface wetting and interfacial properties using enhanced sampling (SWIPES) [J]. *Soft Matter*, 2019: 15(5): 860–869.
- [48] Kim M M, Zydny A L. Effect of electrostatic, hydrodynamic, and brownian forces on particle trajectories and sieving in normal flow filtration [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 269(2): 425–431.
- [49] Komae A, Shapiro B. Steering a ferromagnetic particle by magnetic feedback control: algorithm design and validation [C]//Proceedings of the American Control Conference, 2010: 6543–6548.
- [50] Takei T, Sakoguchi S, Yoshida M. Efficient mixing of microliter droplets as micro-bioreactors using paramagnetic microparticles manipulated by external magnetic field [J]. *Journal of Bioscience & Bioengineering*, 2018, 126(5): 649–652.
- [51] Zhang K, Liang Q L, Ma S, et al. On-chip manipulation of continuous picoliter-volume superparamagnetic droplets using a magnetic force [J]. *Lab on A Chip*, 2009, 9(20): 2992–2999.
- [52] Agrawal P, Bachus K J, Carriere G, et al. An investigation into the kinematics of magnetically driven droplets on various (super) hydrophobic surfaces and their application to an automated multi-droplet platform [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019: 411: 5393–5403.
- [53] Nguyen N T, Zhu G, Chua Y C, et al. Magnetowetting and sliding motion of a sessile ferrofluid droplet in the presence of a permanent magnet [J]. *Langmuir*, 2010, 26(15): 12553–12559.
- [54] Khaw M K, Ooi C H, Mohd Y F, et al. Digital microfluidics with a magnetically actuated floating liquid marble [J]. *Lab on A Chip*, 2016, 16(12): 2211–2218.
- [55] Wei H K, Lok K S, Nguyen N T. A digital micro magnetofluidic platform for lab-on-a-chip applications [J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2013, 135(2): 021302.
- [56] Zakinyan A, Nechaeva O, Dikansky Y. Motion of a deformable drop of magnetic fluid on a solid surface in a rotating magnetic field [J]. *Experimental Thermal & Fluid Science*, 2012, 39(39): 265–268.
- [57] Varma V B, Ray A, Wang Z, et al. Control of ferrofluid droplets in microchannels by uniform magnetic fields [J]. *IEEE Magnetics Letters*, 2017, 7: 1–5.
- [58] Probst R, Lin J, Komae A, et al. Planar steering of a single ferrofluid drop by optimal minimum power dynamic feedback control of four electromagnets at a distance [J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2011, 323(7): 885–896.
- [59] Shi D X, Bi Q C, He Y Q, et al. Experimental investigation on falling ferrofluid droplets in vertical magnetic fields [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2014, 54: 313–320.
- [60] Yang C, Zhang Z, Li G. Programmable droplet manipulation by combining a superhydrophobic magnetic film and an electromagnetic pillar array [J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 892–901.
- [61] Beyzavi A, Nguyen N T. Programmable two-dimensional actuation of ferrofluid droplet using planar microcoils programmable two-dimensional actuation of ferrofluid droplet using planar microcoils [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2010, 20(1): 15018–15025.
- [62] 李晓迪, 吕晓晓, 曹进德. 脉冲控制系统理论进展综述 [J]. *山东师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 33(1): 1–11. Li X D, Lü X X, Cao J D. Research of the progress of pulse control system theory [J]. *Journal of Shandong Normal University (Natural Science)*, 2018, 33(1): 1–11.
- [63] Sootla A, Mauroy A, Ernst D. Optimal control formulation of pulse-based control using Koopman operator [J]. *Automatica*, 2018, 91: 217–224.
- [64] Walk R, Rootenberg J. Stability of combined pulse-modulated control systems [J]. *International Journal of Control*, 1973, 18(1): 115–119.