



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105833814 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201610270387.1

(22)申请日 2016.04.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105833814 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(73)专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路  
18号

专利权人 浙江理工大学

(72)发明人 吴化平 刘爱萍 丁浩 李吉泉

柴国钟 朱凯 曹彬彬 吴兵兵

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公  
司 33201

代理人 王兵 黄美娟

(51)Int.Cl.

B01J 19/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 平1-228539 A,1989.09.12,全文.

CN 105498867 A,2016.04.20,说明书第8-  
26、37-60段,图1-7.

CN 104789124 A,2015.07.22,说明书第5-  
13、20段.

CN 103525134 A,2014.01.22,全文.

CN 103966654 A,2014.08.06,全文.

审查员 杨平

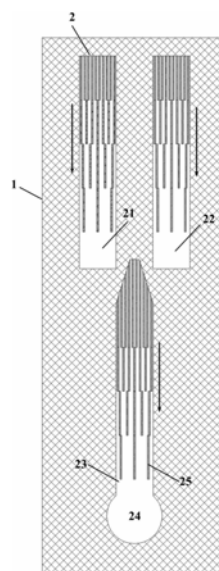
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

### (54)发明名称

一种液滴自驱动式微反应器的制备方法及其微反应器

### (57)摘要

一种液滴自驱动式微反应器的制备方法及其微反应器,所述的方法包括:1)制备超疏水二氧化钛涂覆液;2)制备带超疏水层的基体;3)制备掩膜板;4)制备微反应器;所述的制备方法构建的微反应器,包括基体和涂覆在基体表面的亲-疏水层,亲-疏水层为在疏水涂层上设计有三条呈“倒品字”状排列的亲水流道,其中上部分两条相互平行的亲水流道为反应试剂的入口流道,通过控制两平行流道的间距可实现反应试剂体积比的精确控制;两种反应试剂融合后进入到第三条亲水流道。本发明的有益效果是:解决流道精度不足的问题;实现了微流体的自驱动,不需要外部辅助设备,更易实现系统的微型化、产业化和便携化;微流体在流道内损耗少,提高微反应器效率。



1. 一种液滴自驱动式微反应器的制备方法,包括以下步骤:

1) 制备超疏水二氧化钛涂覆液:将二氧化钛粉末与无水乙醇混合后在50~100Hz条件下超声配成的二氧化钛悬浮液,再加入硅烷,继续在50~100Hz条件下超声混匀,然后室温下反应10~15h,得到超疏水二氧化钛涂覆液;所述的无水乙醇的加入量以二氧化钛质量计为0.01~0.02g/mL, 所述硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.01~0.03:1;

2) 制备带超疏水层的基体:利用旋涂机将超疏水二氧化钛涂覆液分次旋涂到清洗干净的支撑基体表面,然后置于烘箱中100~120℃处理1~2h,得到带超疏水层的基体;所述的超疏水二氧化钛涂覆液的涂覆用量为0.1~0.2g/cm<sup>3</sup>;

3) 制备掩模板:在AutoCAD中设计好微反应器的几何参数,通过高分辨的激光打印机在胶片上打印出来,此时带图案的胶片即为掩模板;所述的参数包括图案的形状、排布、图案密度以及图案间距;

4) 制备微反应器:将掩模板覆盖在通过步骤2)获得的带超疏水涂层的基体上,开启UV光源,紫外光透过掩模板的透光区域,照射到超疏水涂层表面,曝光5~10min后,被曝光区域由超疏水转变为超亲水,而基体剩余的部分仍然保持超疏水,掩模板上的微反应器图案被复制到超疏水涂层表面。

2. 如权利要求1所述的一种液滴自驱动式微反应器的制备方法,其特征在于:所述的硅烷为十八烷基三甲氧基硅烷。

3. 如权利要求1所述的一种液滴自驱动式微反应器的制备方法,其特征在于:步骤1)中的第一次超声时间为30~60min,第二次超声时间为10~20min。

4. 如权利要求1所述的一种液滴自驱动式微反应器的制备方法,其特征在于:步骤2)中的基体为玻璃片、金属片或者棉织品。

5. 如权利要求4所述的液滴自驱动式微反应器的制备方法,其特征在于:所述的基体的清洁方式为:将基体依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声10~20 min,超声频率为50~100Hz。

6. 如权利要求1所述的液滴自驱动式微反应器的制备方法,其特征在于:步骤2)中的旋涂次数为五次,每次取50μL二氧化钛涂覆液旋涂到洗净的基体表面。

7. 如权利要求1所述的液滴自驱动式微反应器的制备方法,其特征在于:所述的UV光源辐照强度为15mW cm<sup>-2</sup>,波长为390nm。

8. 根据权利要求1~7任意一项权利要求所述的制备方法构建的微反应器,其特征在于:包括基体和涂覆在基体表面的亲-疏水层,所述的亲-疏水层为在疏水涂层上设计有三条亲水流道;所述的亲水流道内被划分为多个区域,每个区域内设计有若干等距排列的超疏水条带状图案,而从流道始端到末端方向,相邻区域的超疏水条带状图案的间距增大,即流道内从始端到末端亲水区所占比例呈梯度递增,从而在流道内形成润湿梯度,实现液滴自驱动。

9. 根据权利要求8所述微反应器,其特征在于:三条亲水流道呈“倒品字”状排列,其中上部分两条相互平行的亲水流道为反应试剂的入口流道,通过控制上部分两平行的亲水流道的间距可实现反应试剂体积比的精确控制;两种反应试剂融合后进入到下部分的亲水流道,融合后的两种试剂在该流道内充分反应,最后自运输到指定的区域,且下部分的亲水流道的始端为楔形状并插入到两入口流道末端之间,三条亲水流道均平行设置。

## 一种液滴自驱动式微反应器的制备方法及其微反应器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种液滴自驱动式微反应器的制备方法及其微反应器。

### 背景技术

[0002] 自20世纪80年代“微通道散热器”的概念首次被提出以来,微设备就开始以一种高速发展的姿态进入到化学化工领域,以微反应系统为核心的微化工技术以其简单高效、快速灵活、易直接放大和可持续性等优势受到广大科技工作者和商业领域的青睐。近30年来,基于不同的方法和目的,各种各样的微反应器被设计开发出来并尝试应用到各种领域。

[0003] 近年来,基于某些特定的反应对流道表面润湿性的要求,表面润湿性开始被引入到微反应器中,利用润湿性可以有效调控流道的性质。

[0004] 传统的微反应系统主要通过光刻、蚀刻和机械加工的方法在硅片、玻璃、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等材料上制作,这些制备方法存在这制作设备昂贵,制备过程复杂,流道精确度不够等缺点,而且大部分需要外部辅助设备来提供动力,大大的限制了微反应器的工业化进程。结合润湿性,制作具备润湿梯度微反应器流道,实现液滴的自驱动,以减少外部辅助动力设备,简化为反应器装置,降低成本,这方面的研究几乎没有。

### 发明内容

[0005] 本发明针对目前的微反应系统存在这制作设备昂贵,制备过程复杂,流道精确度不够等缺点,而且大部分需要外部辅助设备来提供动力的问题,提出了一种操作简单、实现了微流体的自驱动,极大降低了微流体驱动的成本,具有便携、经济、快速、高效的特点,在机合成过程,微米和纳米材料的制备和日用化学品的生产等相关领域具有广泛的运用前景的液滴自驱动式微反应器的制备方法及其微反应器。

[0006] 本发明所述的一种液滴自驱动式微反应器的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 制备超疏水二氧化钛涂覆液:将二氧化钛粉末与无水乙醇混合后在50~100Hz条件下超声配成的二氧化钛悬浮液,再加入硅烷,继续在50~100Hz条件下超声混匀,然后室温下反应10~15h,得到超疏水二氧化钛涂覆液;所述的无水乙醇的加入量以二氧化钛质量计为0.01~0.02g/mL,所述硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.01~0.03:1;

[0008] 2) 制备带超疏水层的基体:利用旋涂机将超疏水二氧化钛涂覆液分次旋涂到清洗干净的基体表面,然后置于烘箱中100~120℃处理1~2h,得到带超疏水层的基体;所述的超疏水二氧化钛涂覆液的涂覆用量为0.1~0.2g/cm<sup>3</sup>;

[0009] 3) 制备掩模板:在AoutCAD中设计好微反应器的几何参数,通过高分辨的激光打印机在胶片上打印出来,此时带图案的胶片即为掩模板;所述的参数包括图案的形状、排布、图案密度以及图案间距;

[0010] 4) 制备微反应器:将掩模板覆盖在通过步骤2)获得的带超疏水涂层的基体上,开启深紫外光(UV)光源,紫外光透过掩模板的透光区域,照射到超疏水涂层表面,曝光5~

10min后,被曝光区域由超疏水转变为超亲水,而基体剩余的部分仍然保持超疏水,掩膜板上的微反应器图案被复制到超疏水涂层表面。

[0011] 所述的硅烷为十八烷基三甲氧基硅烷。

[0012] 步骤1)中的第一次超声时间为30~60min,第二次超声时间为10~20min。

[0013] 步骤1)中的基体为玻璃片、金属片或者棉织品。

[0014] 所述的基体的清洁方式为:将基体依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声10~20min,超声频率为50~100Hz。

[0015] 步骤2)中的旋涂次数为五次,每次取50 $\mu$ L二氧化钛涂覆液旋涂到洗净的基体表面。

[0016] 所述的UV辐照强度为15mW  $\text{cm}^{-2}$ ,波长为390nm。

[0017] 根据本发明所述的制备方法构建的微反应器,其特征在于:包括基体和涂覆在基体表面的亲-疏水层,所述的亲-疏水层为在疏水涂层上设计有三条亲水流道;所述的亲水流道内被划分为多个区域,每个区域内设计有若干等距排列的超疏水条带状图案,而从流道始端到末端方向,相邻区域的超疏水条带状图案的间距增大,即流道内从始端到末端亲水区所占比例呈梯度递增,从而在流道内形成润湿梯度,实现液滴自驱动。三条流道呈“倒品字”状排列,其中上部分两条相互平行的亲水流道为反应试剂的入口流道,通过控制两平行流道的间距可实现反应试剂体积比的精确控制;两种反应试剂融合后进入到第三条亲水流道,融合后的两种试剂在该流道内充分反应,最后自运输到指定的区域。且第三条流道的始端为楔形状并插入到两入口流道末端之间,三条流道均平行设置。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] 1) 纳米粒子增大表面粗糙度,使得流道内外的亲疏水性差距增大,防止液滴扩散到流道外,解决流道精度不足的问题。

[0020] 2) 将润湿梯度引入到微反应器流道内,为微液滴提供驱动力,实现自驱动,从而简化了外部压力系统等辅助设备,更易实现系统的微型化、产业化和便携化。

[0021] 3) 通过设计能实现液滴体积比的精确控制,液滴的充分混合和快速运输,从而提供微反应器效率。

## 附图说明

[0022] 图1为微反应器结构图,图中标号为:21和22为两个平行的入口流道,23为液滴融合运输的流道,24为反应试剂目的储液区,25为条带状的超疏水图案,箭头表示液滴流道方向;图中阴影部分为超疏水区域,无阴影部分为超亲水区域。

[0023] 图2为硅烷化的二氧化钛超疏水表面曝光前后的对比,曝光前水滴在该表面呈现球状(右边),曝光后液滴在在表面呈现液膜状(左边)。

[0024] 图3(a)是设计的具备梯度润湿的流道的掩膜板,流道内白色区域透光,灰色不透光;(b)为在具备润湿梯度的流道内液滴运动的光学图片。

[0025] 图4(a)为设计的微反应器的掩膜板,流道内白色区域透光,灰色不透光;(b)为被不同染料染色的液滴的融合,反应和运输;其中标号说明如下:A,B,C分别代表三个流道,D为反应试剂目的储液区,a,b,反应试剂,c表示生产的产物;箭头表示液滴自驱动的方向。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合附图进一步说明本发明

[0027] 参照附图：

[0028] 实施例1本发明所述的一种液滴自驱动式微反应器的制备方法，包括以下步骤：

[0029] 1) 制备超疏水二氧化钛涂覆液：将0.1g二氧化钛粉末与10mL无水乙醇混合后在100Hz条件下超声30min配成0.01g/mL的二氧化钛悬浮液，再加入0.2mL十八烷基三甲氧基硅烷，继续在100Hz条件下超声混匀，然后室温下反应12h，得到超疏水二氧化钛涂覆液；所述十八烷基三甲氧基硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.02:1；

[0030] 2) 制备带超疏水层的基体：利用旋涂机将超疏水二氧化钛涂覆液分次旋涂到清洗干净的基体上表面，然后置于烘箱中100℃处理1h，得到带超疏水层的基体；所述的旋涂机的转速为1000rad/min；所述的超疏水二氧化钛涂覆液的涂覆用量为0.1g/cm<sup>3</sup>；

[0031] 3) 制备掩膜板：在AoutCAD中设计好微反应器的几何参数，通过高分辨的激光打印机在胶片上打印出来，此时带图案的胶片即为掩膜板；所述的参数包括图案的形状、排布、图案密度以及图案间距；

[0032] 4) 制备微反应器：将掩膜板覆盖在步骤2) 获得的带超疏水表面的基体上表面，然后开启深紫外光UV光源，使得基体表面的超疏水表面在深紫外光UV光源下曝光30min，此时基体与透光图区对应的位置透光，对该区域进行区域选择性光解，被曝光区域由超疏水转变为超亲水，而基体剩余的部分疏水，掩膜板上的透光图区被复制到基体的超疏水表面上，使得所述的基体表面覆盖一层亲水和疏水交替排列的亲-疏水层，其中所述的UV辐照强度为15mW cm<sup>-2</sup>，波长为390nm，高度间距为20cm。

[0033] 本方法制备的超疏水表面，液滴在超疏水表面呈现球状，接触角为152°，如图2所示(右边)。用计算机辅助软件设计绘制流道和微反应器的形状和尺寸，如图3(a)所示，掩膜板白色区域透光，灰色区域不透光，从左到右曝光区域逐渐增大；UV曝光后表面从超疏水转变为超亲水，得到从左到右亲水区域逐步增大的流道。将该流道设计集成到微反应器中，得到如图4(a)所示的微反应器，单一流道宽度为1mm，长度为10mm，微反应器总长度为21.5mm。

[0034] 步骤1) 中的基体为玻璃片、金属片或者棉织品。

[0035] 所述的基体的清洁方式为：将基体依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声10min，超声频率为100Hz。

[0036] 步骤2) 中的旋涂次数为五次，每次取50μL二氧化钛涂覆液旋涂到洗净的基体表面。

[0037] 实施例2根据实施例1所述的制备方法构建的微反应器，其特征在于：包括基体1和涂覆在基体表面的亲-疏水层2，所述的亲-疏水层上设有三条亲水流道，且三条流道呈“倒品字”排列，其中上部分两个相互平行的入口流道为21和22，反应试剂融合后运输的流道为23，最终反应后的试剂进入目的地24；所述的三个亲水流道内被划分为多个区域，每个区域内设计有若干等距排列的超疏水条带状图案25，而从流道始端到末端方向，相邻区域的超疏水条带状图案的间距增大，即流道内从始端到末端亲水区所占比例呈梯度递增，从而在流道内形成润湿梯度，实现液滴自驱动。。

[0038] 实施例3液滴在单一流道内的运动：

[0039] 设计如图3(a)所示的流道,流道宽度为2mm,总长度为8mm,从左到右设计八个不同的区域,每个区域内的疏水单元为 $100\mu\text{m}$ ,疏水单元之间的间距逐渐增大,即亲水区域所占比例逐渐增大,在流道内形成润湿梯度。光照曝光后即得到能够实现液滴自驱动的流道,液滴在流道内自驱动的光学图片如图3(b)所示,合理设计流道内润湿梯度可实现流速的自定义。

[0040] 实施例4微反应器实施案例:

[0041] 设计如图4(a)所示的微反应器,该系统由3条宽度为1mm的平行流道组成,每条流道10mm,装置总长度为21.5mm,两条入口流道间距为1mm。利用实例四中的设计思路,每个流道从上到下设计十个不同的区域,每个区域内的疏水单元为 $100\mu\text{m}$ ,疏水单元之间的间距逐渐增大,即亲水区域所占比例逐渐增大,在每个流道内形成润湿梯度。被亚甲基蓝染色的液滴b在流道B内自驱动的光学图片如图4(b)所示;被苏丹红染色的液滴a在流道A内自驱动的光学图片如图4(c)所示;当液滴b和液滴a的体积比为2:1(2滴:1滴)时,两种液滴宽度突破两个入口流道的间距,两种液滴会发生融合到达流道C,在流道C内发生反应得到反应物c,并最终运动到指定的位置,合理设计两个入口流道的间距可精确控制反应液滴的体积和比例。

[0042] 本说明书实施例所述的内容仅仅是对发明构思的实现形式的列举,本发明的保护范围不应当被视为仅限于实施例所陈述的具体形式,本发明的保护范围也包括本领域技术人员根据本发明构思所能够想到的等同技术手段。

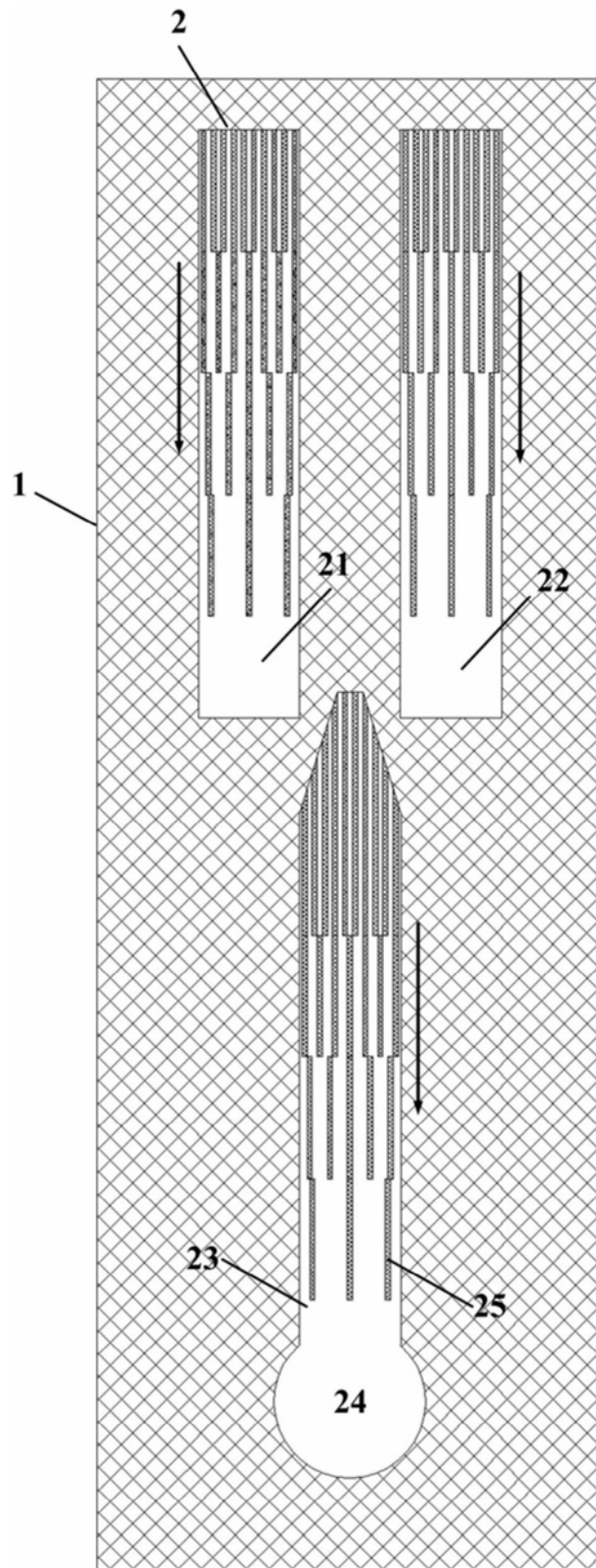


图1

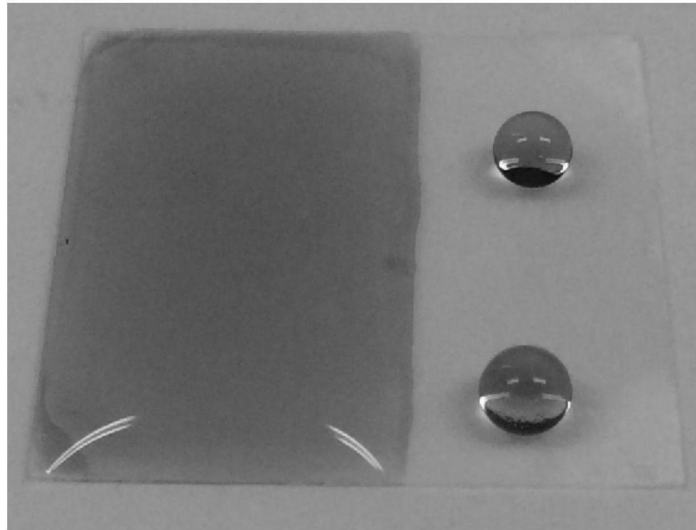


图2

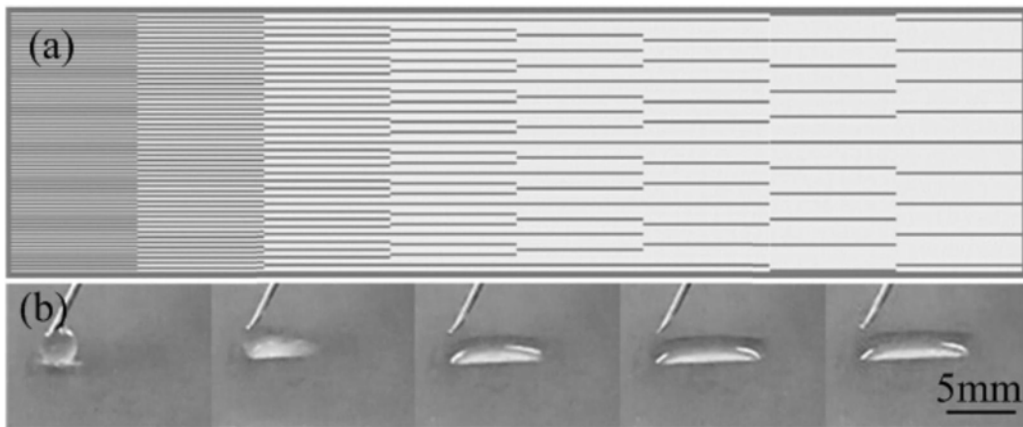


图3



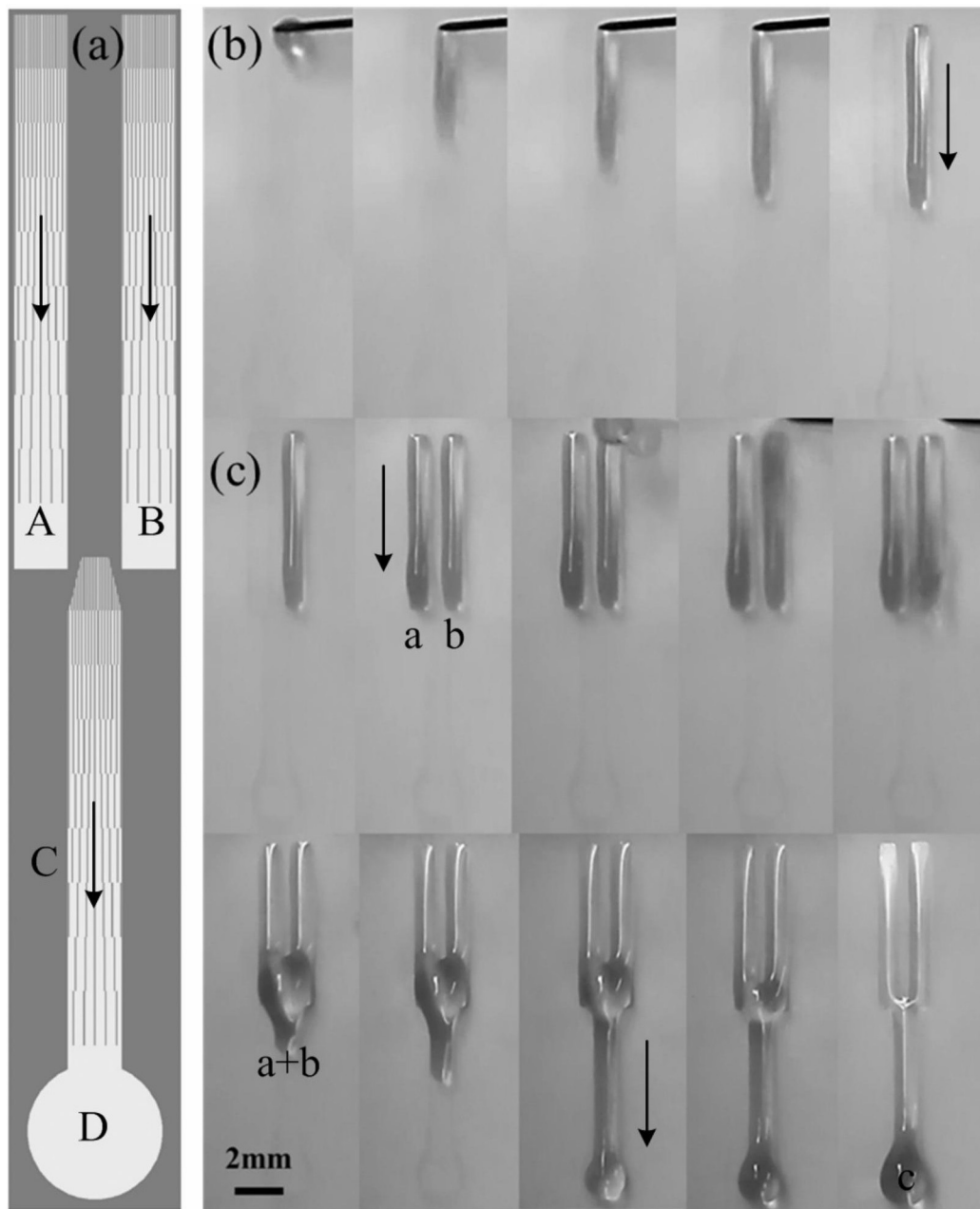


图4