



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109070039 B

(45) 授权公告日 2022.01.28

(21) 申请号 201680081597.4

(22) 申请日 2016.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109070039 A

(43) 申请公布日 2018.12.21

(30) 优先权数据  
15306987.7 2015.12.11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.08.10

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/080475 2016.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据  
WO2017/097996 EN 2017.06.15

(73) 专利权人 巴黎科学与文学联大-拉丁区  
地址 法国巴黎  
专利权人 国家科学研究中心 索邦大学

(72) 发明人 M·塔陶利安 S·奥尼耶 张梦雪

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 王锦阳

(51) Int.Cl.

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/08 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102341168 A, 2012.02.01

US 2010296978 A1, 2010.11.25

WO 2004033750 A1, 2004.04.22

WO 2015071515 A1, 2015.05.21

TW 201226059 A1, 2012.07.01

审查员 周荣振

权利要求书4页 说明书15页 附图15页

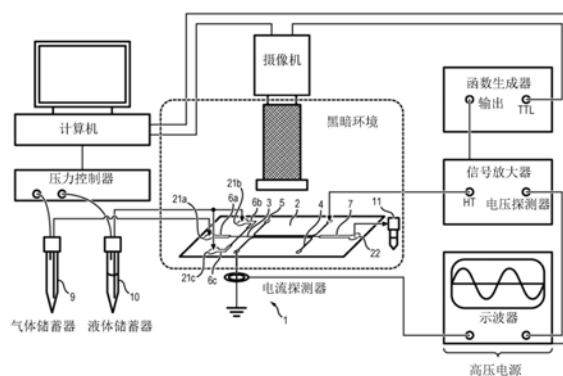
### (54) 发明名称

气液双相等离子体反应器

### (57) 摘要

本发明涉及一种微米流体或毫米流体装置(1),其包括:-支撑件(2),其至少部分地由介电材料制成,所述支撑件(2)包括第一入口(21a)、第二入口(21b)、出口(22)和主微米通道或毫米通道(3),所述第一入口(21a)适于连接至容纳气体的第一储蓄器,所述第二入口(21b)适于连接至容纳液体的第二储蓄器,所述出口(22)适于连接至容纳气体和/或液体的接收容器,而所述主微米通道或毫米通道(3)存在于所述介电材料中,并使得液体和气体能够从入口朝向出口流动;-一个或数个接地电极(4),其埋入所述介电材料中,并且沿着所述主微米通道或毫米通道(3)延伸;以及-一个或数个高压电极(5),其埋入所述介电材料中并且沿着所述主微米通道或毫米通道(3)延伸;其中,所述高压电极(5)和接地电极(4)位于所述主微米通道或毫米通道(3)的相反两侧,从而能够在主微米通道或毫米通道

(3)内部产生电场。本发明还涉及一种使用这种微米流体或毫米流体装置(1)而以连续的方式产生等离子体的方法。



1. 一种使用微米流体或毫米流体装置(1)而以连续的方式产生等离子体的方法,所述微米流体或毫米流体装置(1)包括:

- 支撑件(2),其至少部分地由介电材料制成,所述支撑件(2)包括第一入口(21a)、第二入口(21b)、出口(22)和主微米通道或毫米通道(3),所述第一入口(21a)适于连接至容纳气体的第一储蓄器,所述第二入口(21b)适于连接至容纳液体的第二储蓄器,所述出口(22)适于连接至容纳气体和/或液体的接收容器,而所述主微米通道或毫米通道(3)存在于所述介电材料中,并使得液体和气体能够从入口朝向出口流动;

- 一个或数个接地电极(4),其埋入所述介电材料中,并且沿着所述主微米通道或毫米通道(3)延伸;以及

- 一个或数个高压电极(5),其埋入所述介电材料中,并且沿着所述主微米通道或毫米通道(3)延伸;

其中,所述高压电极(5)和接地电极(4)位于所述主微米通道或毫米通道(3)的相反两侧,从而能够在主微米通道或毫米通道(3)内部产生电场;

其中,所述微米流体或毫米流体装置(1)用作气液等离子体反应器,所述方法包括以下步骤:

a) 提供穿过第二入口并且穿过主微米通道或毫米通道(3)的来自第二储蓄器的加压液体的流动,

b) 提供穿过第一入口并且在液体中产生气体的气泡的来自第一储蓄器的加压气体,从而使得气体气泡随加压液体的流动流通穿过主微米通道或毫米通道(3),所述气体气泡通过施加在入口处的压力而随液体在主微米通道或毫米通道(3)中流动,

c) 在高压电极(5)与接地电极(4)之间施加高压,从而在流通穿过微米流体或毫米流体装置(1)的主微米通道或毫米通道(3)的气泡中产生等离子体,气泡在沿着接地电极与高压电极之间的微米通道或毫米通道行进的全程中保持在等离子态下,使得给定量的反应物质形成在气泡中并传递至液体,

d) 收集在步骤c)中的液体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述气体选自空气、氩气、氦气、氧气、氮气、水蒸气及其混合物。

3. 根据权利要求1和2中的任一项所述的方法,其中,所述液体选自溶剂、反应物和其混合物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述溶剂为水、脂族烃、芳族烃、醇、醚、酯、酮、卤化溶剂、二甲亚砜(DMSO)、乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)或其混合物,并且所述反应物为甲基丙烯酸甲酯(MMA)或苯酚。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,每个气泡的长度在1  $\mu\text{m}$ 至10 mm之间。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,每个气泡的长度在10  $\mu\text{m}$ 至5 mm之间。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,每个气泡的长度在100 $\mu\text{m}$ 至3 mm之间。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,主微米通道或毫米通道(3)为微米通道,并且其中,每个气泡的长度在1  $\mu\text{m}$ 至1000  $\mu\text{m}$ 之间。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,每个气泡的长度在10  $\mu\text{m}$ 至500  $\mu\text{m}$ 之间。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,每个气泡的长度在100  $\mu\text{m}$ 至300  $\mu\text{m}$ 之间。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述高压在1 kV至30 kV之间。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述高压在5 kV至20 kV之间。
13. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述高压在10 kV至15 kV之间。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述高压为可变高压,其频率在100 Hz至10 MHz之间。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述频率在100 Hz至1 MHz之间。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述频率在100 Hz至10 kHz之间。
17. 根据权利要求14至16中的任一项所述的方法,其中,所述可变高压为正弦高压。
18. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述高压为脉冲电压,其频率在1 Hz至10 MHz之间。
19. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述频率在100 Hz至1 MHz之间。
20. 根据权利要求19所述的方法,其中,所述频率在100 Hz至10 kHz之间。
21. 根据权利要求1所述的方法,其中,主微米通道或毫米通道(3)的宽度和深度在1  $\mu\text{m}$ 至10 mm之间。
22. 根据权利要求21所述的方法,其中,主微米通道或毫米通道(3)的宽度和深度在10  $\mu\text{m}$ 至5 mm之间。
23. 根据权利要求22所述的方法,其中,主微米通道或毫米通道(3)的宽度和深度在100  $\mu\text{m}$ 至3 mm之间。
24. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述介电材料为UV-固化的聚合物、聚(四亚甲基琥珀酸酯)、环烯烃共聚物、玻璃或其组合。
25. 根据权利要求24所述的方法,其中,UV-固化的聚合物为通过基于巯基-烯的树脂的光聚合而获得的聚合物,并且环烯烃共聚物为乙烯和降冰片烯或四环十二碳烯的共聚物。
26. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述支撑件(2)包括第三入口(21c),所述第三入口适于连接至容纳液体的第二储蓄器或连接至容纳液体的第三储蓄器。
27. 根据权利要求26所述的方法,其中,所述支撑件还包括:
  - 第一注入通道(6a),其将第一入口(21a)连接至主微米通道或毫米通道(3),
  - 第二注入通道(6b),其将第二入口(21b)连接至主微米通道或毫米通道(3),以及
  - 第三注入通道(6c),其将第三入口(21c)连接至主微米通道或毫米通道(3),其中,第一注入通道(6a)、第二注入通道(6b)和第三注入通道(6c)在接合处与主微米通道或毫米通道(3)汇合,并且
- 其中,在所述接合处,第二注入通道(6b)和第三注入通道(6c)中的每一个相对于第一注入通道(6a)而垂直地延伸,第二注入通道(6b)和第三注入通道(6c)为彼此的延续部分。
28. 根据权利要求1所述的方法,其中,微米流体或毫米流体装置(1)进一步包括适于容纳液体的至少一个储蓄器(10)、适于容纳气体的至少一个储蓄器(9)以及适于容纳气体和/或液体的至少一个接收容器(11)。
29. 根据权利要求1所述的方法,其中,接地电极(4)和高压电极(5)由导电材料制成。
30. 根据权利要求29所述的方法,其中,导电材料为铟(In)、锡(Sn)、铜(Cu)、金(Au)或其氧化物和/或合金。
31. 根据权利要求30所述的方法,其中,导电材料为氧化铟锡(ITO)、铜(Cu)、金(Au)或

铟锡(In-Sn)合金。

32. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述微米流体或毫米流体装置(1)包括一个接地电极(4)和一个高压电极(5)。

33. 根据权利要求1所述的方法,其中,接地电极(4)和/或高压电极(5)的形式为平面形式、曲折形式或者具有朝向主微米通道或毫米通道延伸的鳍和/或尖端的平面形式。

34. 一种微米流体或毫米流体装置(1),其用作气液等离子体反应器,其包括:

- 支撑件(2),其至少部分地由介电材料制成,所述支撑件(2)包括第一入口(21a)、第二入口(21b)、出口(22)和主微米通道或毫米通道(3),所述第一入口(21a)适于连接至容纳气体的第一储蓄器,所述第二入口(21b)适于连接至容纳液体的第二储蓄器,所述出口(22)适于连接至容纳气体和/或液体的接收容器,而所述主微米通道或毫米通道(3)存在于所述介电材料中,并使得液体和气体能够从入口朝向出口流动,

- 压力控制器,其配置为控制装置中的压力,

- 微米流体或毫米流体装置,其配置为使得穿过第二入口并且穿过主微米通道或毫米通道(3)的来自第二储蓄器的加压液体流动,

- 微米流体或毫米流体装置,其配置为提供穿过第一入口并且在液体中产生气体的气泡的来自第一储蓄器的加压气体,从而使得气体气泡随加压液体的流动流通穿过主微米通道或毫米通道(3),所述气体气泡通过施加在入口处的压力而随液体在主微米通道或毫米通道(3)中流动,

- 一个或数个接地电极(4),其埋入所述介电材料中,并且沿着所述主微米通道或毫米通道(3)延伸;

- 一个或数个高压电极(5),其埋入所述介电材料中,并且沿着所述主微米通道或毫米通道(3)延伸;

其中,所述高压电极(5)和接地电极(4)位于所述主微米通道或毫米通道(3)的相反两侧,从而能够在主微米通道或毫米通道(3)内部产生电场;以及

- 高压电源,其连接至接地电极(4)和高压电极(5);

其中,所述装置配置为:

以连续的方式产生等离子体,使得气泡随液体穿过接地电极与高压电极之间的微米通道或毫米通道行进的全程中保持在等离子态下,使得给定量的反应物质形成在气泡中并传递至液体,并且

所述出口适于收集液体。

35. 根据权利要求34所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,主微米通道或毫米通道(3)的宽度和深度在1  $\mu\text{m}$ 至10 mm之间。

36. 根据权利要求35所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,主微米通道或毫米通道(3)的宽度和深度在10  $\mu\text{m}$ 至5 mm之间。

37. 根据权利要求36所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,主微米通道或毫米通道(3)的宽度和深度在100  $\mu\text{m}$ 至3 mm之间。

38. 根据权利要求34所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,所述介电材料为UV-固化的聚合物、聚(四亚甲基琥珀酸酯)、环烯烃共聚物、玻璃或其组合。

39. 根据权利要求38所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,UV-固化的聚合物为通

过基于巯基-烯的树脂的光聚合而获得的聚合物,并且环烯烃共聚物为乙烯和降冰片烯或四环十二碳烯的共聚物。

40. 根据权利要求34所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,所述支撑件(2)包括第三入口(21c),所述第三入口适于连接至容纳液体的第二储蓄器或连接至容纳液体的第三储蓄器。

41. 根据权利要求40所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,所述支撑件还包括:

- 第一注入通道(6a),其将第一入口(21a)连接至主微米通道或毫米通道(3),
- 第二注入通道(6b),其将第二入口(21b)连接至主微米通道或毫米通道(3),以及
- 第三注入通道(6c),其将第三入口(21c)连接至主微米通道或毫米通道(3),

其中,第一注入通道(6a)、第二注入通道(6b)和第三注入通道(6c)在接合处与主微米通道或毫米通道(3)汇合,并且

其中,在所述接合处,第二注入通道(6b)和第三注入通道(6c)中的每一个相对于第一注入通道(6a)垂直地延伸,第二注入通道(6b)和第三注入通道(6c)为彼此的延续部分。

42. 根据权利要求34所述的微米流体或毫米流体装置(1),进一步包括适于容纳液体的至少一个储蓄器(10)、适于容纳气体的至少一个储蓄器(9)以及适于容纳气体和/或液体的至少一个接收容器(11)。

43. 根据权利要求34所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,接地电极(4)和高压电极(5)由导电材料制成。

44. 根据权利要求43所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,所述导电材料为铟(In)、锡(Sn)、铜(Cu)、金(Au)或其氧化物和/或合金。

45. 根据权利要求44所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,所述导电材料为氧化铟锡(ITO)、铜(Cu)、金(Au)或铟锡(In-Sn)合金。

46. 根据权利要求34项所述的微米流体或毫米流体装置(1),其包括一个接地电极(4)和一个高压电极(5)。

47. 根据权利要求34所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,接地电极(4)和/或高压电极(5)的形式为平面形式、曲折形式或者具有朝向主微米通道或毫米通道延伸的鳍和/或尖端的平面。

48. 根据权利要求34所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,每个气泡的长度在1  $\mu$ m至1000  $\mu$ m之间。

49. 根据权利要求48所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,每个气泡的长度在10  $\mu$ m至500  $\mu$ m之间。

50. 根据权利要求49所述的微米流体或毫米流体装置(1),其中,每个气泡的长度在100  $\mu$ m至300  $\mu$ m之间。

## 气液双相等离子体反应器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可以作为气液等离子体反应器使用的微米流体 (microfluidic) 或毫米流体 (millifluidic) 装置, 并且涉及使用这种装置来产生等离子体的方法。根据本发明的微米流体或毫米流体装置旨在通过施加合适的电场而在流动于液体中的气体气泡 (bubble) 中连续地产生等离子体, 从而使得在等离子体中形成的反应物质或分子能够有效地传递至液体中。

### 背景技术

[0002] 数个文献公开了在微米流体或毫米流体装置中使用电场。Miura 等人在他们的专利申请 [9] 中描述了包括能够混合两种液体的主流动通道的微反应器, 其中使用激光来加速两种液体之间的化学反应。随后在主流动通道的端部施加电场和/或磁场, 从而使反应产物物质分离、浓缩。因此在这种装置中, 在反应区域之后在主流动通道的端部施加电场。相似地, Paul 等人在他们的专利申请 [10] 中公开的装置包括层叠微米流体结构, 所述结构限定了反应器和分离器以进行化学合成和/或分析。这种装置能够包括以适当的几何结构设置的主微米通道的相反两侧的数个电极, 以生成非均匀的电势梯度。这能够通过电泳或介电泳 (DEP) 而分离具有不同极性的物质。因此在化学合成和/或分析区域之后在主微米通道的端部施加电场。

[0003] 然而, 在这些文献中, 电场仅用于使反应产物物质分离。其并不像本发明中那样, 使等离子体在流动于液体中的气体气泡中产生。此外, 这些文献中没有公开异质的液/气反应介质。

[0004] 过去开发了数种气-液等离子体反应器。这些装置中的大多数的开发的目的在于使水中的污染物氧化。在这种情况下, 等离子体反应器的性能的关键点是使等离子体中产生的反应物质从气体传递至液体。Malik 等人评估了不同类型的等离子体反应器传递反应物质的效率 [5]。利用使水中染料褪色 50% 所需的能量, 这些作者比较了 27 种不同的等离子体反应器 (以  $\text{g/kWh}$  表示的  $G_{50}$ )。他们的结论是, 效率最高的反应器是脉冲供能反应器, 其中液体 (i) 被喷入等离子体区域中或 (ii) 以薄膜的形式沿着圆柱形电极的内壁流下。效率的提高通过液体的大的表面积-体积比率而得到解释, 所述大的表面积-体积比率导致反应物质从气体向液体的传递速率更快, 并且导致污染物分子在液体中为了到达液体表面所需要扩散的距离较短。

[0005] 在将液体喷入放电区域中的气-液等离子体反应器中, 并不容易精确控制工艺参数 (例如气相和液相的驻留时间)。这是这种反应器在过去十年中没有获得很多关注的原因。薄膜流下式反应器吸引了更多的关注。在这种反应器中, 在线对柱 (wire-to-cylinder) 电极 [6] 之间的气体中发生放电的情况下, 液体薄膜沿着圆柱形电极的内壁流下。这种反应器的问题在于难以获得均一的液体膜, 特别是就液体薄膜 ( $<1\text{mm}$ ) 而言。

[0006] 为了分解水中的醋酸, Matsui 等人 [7] 使用另一种反应器, 即, 将气体气泡喷射入流动液体中的双相流动反应器。在水中流动的氧气气泡中产生脉冲电介质阻挡放电。反应

器包括两个共轴玻璃管,内管与外管之间的间隙为1mm。使用在反应器底部的发泡器产生气体气泡。在醋酸分解方面获得了良好的结果。然而,该反应器的缺陷在于气泡尺寸分布范围较大(从0.1至1cm),不能完全控制双相流动,并且对液体而言存在优选路径。因此,液体的某些部分可能吸收过多的自由基,而其它部分可能缺少自由基。

[0007] Yamanishi等人[8]使用微米流体装置以在大气压下在微米流体芯片中输送单分散的微等离子体气泡。使用这种装置,于是形成精度更高尺寸更小的气泡。然而,由于等离子体在双相流的上游形成,所以从气体传递至液体的短寿命的反应物质的量较小。

[0008] 因此存在改进气-液等离子体反应器的需要,其中能够更好地控制等离子体中形成的反应物质的形成和反应。

## 发明内容

[0009] 本发明因此涉及一种微米流体或毫米流体装置,其包括:

[0010] -支撑件,其至少部分地由介电材料制成,所述支撑件包括第一入口、第二入口、出口和主微米通道或毫米通道,所述第一入口适于连接至容纳气体的第一储蓄器,所述第二入口适于连接至容纳液体的第二储蓄器,所述出口适于连接至容纳气体和/或液体的接收容器,而所述主微米通道或毫米通道存在于所述介电材料中,并使得液体和气体能够从入口朝向出口流动(尤其是在加压条件下);

[0011] -一个或数个接地电极,其埋入所述介电材料中,并且沿着所述主微米通道或毫米通道延伸;以及

[0012] -一个或数个高压电极,其埋入所述介电材料中,并且沿着所述主微米通道或毫米通道延伸;

[0013] 其中,所述高压电极和接地电极位于所述主微米通道或毫米通道的相反两侧,从而能够在主微米通道或毫米通道内部产生电场,更具体而言,产生介质阻挡放电(dielectric-barrier discharge,DBD)。

[0014] 这种装置能够在流动的液相中形成气体气泡。随后在所述气体气泡中(优选地以精确的频率)产生能量受控的微放电,从而以连续的方式在所述气体气泡中产生等离子体;这是由于产生微放电的电极沿着主微米通道或毫米通道延伸,在所述主微米通道或毫米通道中所述气体气泡随液体流动。因此,每当在气体气泡中产生微放电,给定量的反应物质(自由基、电子、激发的中性物质等)形成并传递至液体中。因此通过这种装置,能够控制气泡的尺寸,以及反应物质的密度和性质。由此,也能够控制反应物质向液相中传递的速率。因此这种装置能够将反应物质精确而有效率地注入液相中。因而根据本发明的装置能够用于等离子体驱动的化学合成,其目标例如在于通过例如液体中存在的各种分子与在气泡中形成并传递至液体中的反应物质的反应而进行(i)分子的特定官能化或(ii)等离子体诱导聚合反应。另一种可能的应用可以是在液相中收集通过各种反应物质的反应而在气体气泡中形成的小分子,所述小分子可以随后传递至液相中。

## 附图说明

[0015] 将参考所附附图通过示例来描述本发明,附图中:

[0016] 图1A和图1B示意性地示出了根据本发明的两个不同的可能实施方案的支撑件的

俯视图；

[0017] 图1C示意性地示出了根据本发明的实施方案的注入通道与主微米通道或毫米通道之间的接合；

[0018] 图2示意性地示出了根据本发明的各个实施方案的带有主微米通道或毫米通道3的高压电极5或接地电极4的俯视图，电极4或5具有各种可能的形式；

[0019] 图3示意性地示出了接地电极和高压电极4和5以及主微米通道或毫米通道3的根据本发明的各个实施方案；

[0020] 图4示意性地示出了根据本发明的实施方案的微米流体或毫米流体装置，得益于摄像机的存在，其尤其能够使所形成的等离子体可视化；

[0021] 图5A和图5B示意性地显示了根据本发明的可能的实施方案在支撑件中的通道的构造；

[0022] 图6A、图6B1、图6B2、图6C1、图6C2和图6C3示意性地显示了根据实施方案在支撑件中形成通道的方法的步骤；

[0023] 图7A和图7B示意性地显示了根据实施方案在支撑件中形成电极的方法的步骤；

[0024] 图8示意性地显示了根据本发明产生等离子体的方法；

[0025] 图9示意性地示出了示例中使用的支撑件的几何结构；

[0026] 图10示出了在示例中使用的装置中在气泡中观察到的等离子体放电的照片。

[0027] 图11示出了示例2的实验中获得的收集液体的EPR信号，并且图12示出了模拟的光谱与测量的光谱之间的对比。其展示了在等离子体气泡中形成的反应物质向液体流中的传递。

## 具体实施方式

[0028] 本文中 will 使用术语“装置”指代根据本发明的“微米流体或毫米流体装置”。以同样的方式，本文中 will 使用术语“主通道”指代根据本发明的“主微米通道或毫米通道”。

### [0029] 介电材料

[0030] 根据本发明的装置的支撑件至少部分地由介电材料（其因此为固态的）制成从而使装置绝缘（这是因为高压电场是在支撑件内部在埋入所述介电材料中的电极之间产生的），以及允许通过介质阻挡放电（DBD）而在气体气泡中形成等离子体。这是主通道存在于介电材料中的原因。

[0031] 本发明中使用的介电材料可以为以其介电性质而广为人知的任何材料。然而，介电材料有利地对于气体和液体而言是不渗透的，所述气体和液体需要流动通过包括在支撑件中的通道。此外，介电材料还应当有利地能够形成至少包括通道（主通道）和埋入的电极的支撑件。

[0032] 因此介电材料可以为UV-固化的聚合物（即，由单体或预聚物的光聚合而获得的聚合物）（例如通过基于巯基-烯的树脂的光聚合而获得的聚合物（例如Norland Optical Adhesive®（NOA），例如NOA-81或NOA-61，优选NOA-81））、聚（四亚甲基琥珀酸酯）（PTMS）、环烯烃共聚物（COC，例如乙烯和降冰片烯或四环十二碳烯的共聚物）、玻璃或其组合。

### [0033] 主通道

[0034] 支撑件包括微米通道或毫米通道，其优选为直线微米通道或毫米通道。



[0035] 在本发明中,“微米通道或毫米通道”意为截面尺寸(特别是宽度)在微米或毫米范围内的通道。因此,微米通道将为截面尺寸(特别是宽度)在微米范围内的通道,而毫米通道将为截面尺寸(特别是宽度)在毫米范围内的通道。典型地,微米通道或毫米通道的宽度和深度将在 $1\mu\text{m}$ 至 $10\text{mm}$ 之间,尤其是在 $10\mu\text{m}$ 至 $5\text{mm}$ 之间,优选地在 $100\mu\text{m}$ 至 $3\text{mm}$ 之间。

[0036] 主微米通道的宽度将更特别地在 $1$ 至 $1000\mu\text{m}$ 之间,尤其是在 $10$ 至 $500\mu\text{m}$ 之间,优选地在 $100$ 至 $300\mu\text{m}$ 之间,而主微米通道的深度将更特别地在 $10\mu\text{m}$ 至 $2\text{mm}$ 之间,尤其是在 $50\mu\text{m}$ 至 $1\text{mm}$ 之间,优选地在 $70$ 至 $200\mu\text{m}$ 之间。主毫米通道的宽度将更特别地在 $1\text{mm}$ 至 $10\text{mm}$ 之间,尤其是在 $1\text{mm}$ 至 $5\text{mm}$ 之间,优选地在 $1\text{mm}$ 至 $3\text{mm}$ 之间,而主毫米通道的深度将更特别地在 $10\mu\text{m}$ 至 $2\text{mm}$ 之间,尤其是在 $50\mu\text{m}$ 至 $2\text{mm}$ 之间,优选地在 $100$ 至 $2\text{mm}$ 之间。

[0037] 然而微米通道或毫米通道的长度可以在厘米或分米的范围内。

[0038] 电极

[0039] 根据本发明的装置包括至少一个接地电极和至少一个高压电极。

[0040] “接地电极”(也称为地极)意为连接至地的电极。

[0041] “高压电极”意为连接至高压电源的电极,所述高压电源有利地为在 $1\text{kV}$ 至 $30\text{kV}$ 之间的高压电源,尤其是在 $5\text{kV}$ 至 $20\text{kV}$ 之间的高压电源,优选为在 $10\text{kV}$ 至 $15\text{kV}$ 之间的高压电源。

[0042] 接地电极和高压电极由导电材料制成,例如铟(In)、锡(Sn)、铜(Cu)、金(Au)或其氧化物和/或合金,特别是氧化铟锡(ITO)、铜(Cu)、金(Au)或铟锡(In-Sn)合金,更特别是铟锡合金。接地电极和高压电极可以由相同的或不同的导电材料制成。

[0043] 接地电极可以由沿着主通道延伸的一个或数个接地电极构成。每个接地电极可以具有各种形式。其可以为平面电极,具有曲折形式的电极、具有朝向主通道延伸的鳍和/或尖端的平面电极等。

[0044] 以同样的方式,高压电极可以由沿着主通道延伸的一个或数个高压电极构成。每个接地电极可以具有各种形式。其可以为平面电极,具有曲折形式的电极、具有朝向主通道延伸的鳍和/或尖端的平面电极等。特别地,其为平面电极。

[0045] 接地电极和高压电极可以具有相同的或不同的形式。

[0046] 图2A至图2B示意性示出了根据本发明的各个实施方案的沿着主微米通道或毫米通道3延伸的高压电极5或接地电极4的俯视图,电极5或4具有各种可能的形式。由此,图2A表示沿着主通道3延伸的平面电极5或4,图2B表示沿着主通道3延伸的曲折电极5或4,而图2C表示具有朝向主通道3延伸的鳍和/或尖端的平面电极5或4。然而可以考虑其它形式。

[0047] 根据特别的实施方案,存在沿着主通道延伸的一个接地电极(特别地为平面接地电极)以及一个或数个高压电极。

[0048] 根据另一实施方案,存在沿着主通道延伸的一个高压电极(特别地为平面高压电极)以及一个或数个接地电极。

[0049] 根据优选的实施方案,存在沿着主通道延伸的一个接地电极以及一个高压电极。根据最优选的实施方案,接地电极和高压电极为平面电极。

[0050] 图3A至图3D示意性地示出了高压电极和接地电极5和4以及主通道3的根据本发明的各个实施方案。由此,图3A显示了存在沿着主通道3延伸的一个高压电极5以及一个接地电极4的实施方案,图3B显示了存在沿着主通道3延伸的一个高压电极5以及数个接地电极4

的实施方案,图3C显示了存在沿着主通道3延伸的数个高压电极5以及数个接地电极4的实施方案,而图3D显示了存在沿着主通道3延伸的数个高压电极5以及一个接地电极4的实施方案。然而可以考虑其它实施方案。在这些附图中,电极4和5出于实际的原因而表示为平面电极。然而,可以考虑其它形式,例如图2中表示的那些形式。

[0051] 有利地,高压电极与接地电极之间的距离将在 $500\mu\text{m}$ 至 $10\text{mm}$ 之间,尤其是在 $500\mu\text{m}$ 至 $5\text{mm}$ 之间,优选地在 $500$ 至 $2\text{mm}$ 之间。优选更小的距离,尤其是在 $500\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 之间,从而获得较低的击穿电压(其能量消耗较小)。该距离还取决于存在于两个电极之间的主通道的宽度。

[0052] 有利地,高压电极或接地电极与主通道之间的距离将在 $10\mu\text{m}$ 至 $2\text{mm}$ 之间,尤其是在 $50\mu\text{m}$ 至 $1\text{mm}$ 之间,优选地在 $100\mu\text{m}$ 至 $1\text{mm}$ 之间。

[0053] 有利地,高压电极沿着主微米通道或毫米通道3延伸的距离为至少 $1\text{cm}$ ,尤其是至少 $2\text{cm}$ ,例如在 $1\text{cm}$ 至 $10\text{cm}$ 之间,特别地在 $2\text{cm}$ 至 $5\text{cm}$ 之间。

[0054] 有利地,接地电极沿着主微米通道或毫米通道3延伸的距离为至少 $1\text{cm}$ ,尤其是至少 $2\text{cm}$ ,例如在 $1\text{cm}$ 至 $10\text{cm}$ 之间,特别地在 $2\text{cm}$ 至 $5\text{cm}$ 之间。

[0055] 微米流体或毫米流体装置

[0056] 装置的支撑件包括分别适于连接至第一储蓄器和第二储蓄器的第一入口和第二入口,所述第一储蓄器适于容纳气体,所述第二储蓄器适于容纳液体。支撑件还包括适于连接至接收容器的出口,所述接收容器适于容纳气体和/或液体。

[0057] 由此,根据本发明的装置进一步包括第一储蓄器和第二储蓄器;所述第一储蓄器适于容纳气体(更特别地,加压的气体),从而使气体能够从第一储蓄器注入支撑件中,并且流动通过主通道;所述第二储蓄器适于容纳液体(更特别地,加压的液体),从而使液体能够从第二储蓄器注入支撑件中,并且流动通过主通道。装置还进一步包括适于容纳气体和/或液体的接收容器,从而接收在主通道的端部获得的气体和/或液体。

[0058] 支撑件的出口使得在主通道的端部获得的气体和/或液体能够排出支撑件的外部。因此,通过使气体和液体能够从主通道流动至出口的任何方式,出口连接至主通道;例如通过出口通道(其具有任何形状和尺寸,并且有利地,其为微米通道或毫米通道)。

[0059] 支撑件的入口使得气体和液体能够从对应的储蓄器进入所述支撑件。随后入口通过使得气体和液体能够流动直至主通道的方式而连接至主通道,在主通道中,在液体中形成气体气泡。

[0060] 能够使用各种方法在液体中形成气体气泡。例如,可以向气体施加脉冲压力,以在液体中形成气体气泡。也可以如Garstecki等人[4]所描述的那样使用流动集中设计以在液体中产生气体气泡。这意味着通过两个相反的液体流来剪切气体流,并且因此意味着第二个液体入口。优选该使用流动集中设计的第二实施方案,这是因为其能够使气泡形成为具有受控制的形状(大致球形的气泡)、受控制的尺寸以及受控制的流通速度。

[0061] 有利地,两个入口21a和21b分别连接至两个注入通道6a和6b(有利地为微米通道或毫米通道)。两个注入通道6a和6b随后连接至主微米通道或毫米通道3。

[0062] 本发明中,“注入通道”意为使得液体或气体能够通过其入口之一而进入微米流体或毫米流体装置1中的通道。如此进入的液体或气体能够随后到达主微米通道或毫米通道3。

[0063] 两个注入通道6a和6b将连接至两个入口21a和21b,并连接至主微米通道或毫米通道3,从而确保液体和气体进入微米流体或毫米流体装置1中,并且在液体中(特别是以受控制的尺寸和频率)形成气体气泡。

[0064] 根据第一个实施方案,支撑件包括:

[0065] -第一注入通道,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第一入口连接至主通道,以及

[0066] -第二注入通道,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第二入口连接至主通道,

[0067] 其中,第一通道和第二通道在接合处与主通道汇合,并且

[0068] 其中,第二通道和主通道有利地为彼此的延续部分。

[0069] 该第一个实施方案能够用于在第一通道、第二通道和主通道的接合处在液体中形成气体气泡。

[0070] 在图1A中示意性地显示了带有点对面式电极的这种实施方案。由介电材料制成的支撑件2于是包括:

[0071] -第一入口21a,其适于连接至容纳气体的第一储蓄器,

[0072] -第二入口21b,其适于连接至容纳液体的第二储蓄器,

[0073] -出口22,其适于连接至接收容器,所述接收容器容纳气体和/或液体,

[0074] -主微米通道或毫米通道3,其使得液体和气体能够从入口21a和21b朝向出口22流动,

[0075] -一个或数个接地电极4(图1A中表示为一个平面接地电极),其埋入所述介电材料中并且沿着主微米通道或毫米通道3延伸,

[0076] -一个或数个高压电极5(图1A中表示为一个曲折高压电极),其埋入所述介电材料中并且沿着主微米通道或毫米通道3延伸,

[0077] -第一注入通道6a,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第一入口21a连接至主通道3,

[0078] -第二注入通道6b,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第二入口21b连接至主通道3,以及

[0079] -出口通道7,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将出口22连接至主通道3。

[0080] 根据第二个实施方案,支撑件还包括第三入口,所述第三入口适于连接至第二储蓄器或适于容纳液体的第三储蓄器,特别地用于使得能够通过流动集中设计而产生气体气泡。因此,根据该优选的实施方案,装置能够进一步包括适于容纳液体(更特别地,加压的液体)的第三储蓄器。

[0081] 在该第二实施方案中,支撑件将有利地包括:

[0082] -第一注入通道,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第一入口连接至主通道,

[0083] -第二注入通道,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第二入口连接至主通道,以及

[0084] -第三注入通道,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第三入口连接至主通道,

[0085] 其中,第一、第二和第三注入通道在接合处与主通道汇合,并且

[0086] 其中,在所述接合处,第二注入通道和第三注入通道中的每一个相对于第一注入通道垂直地延伸,第二注入通道和第三注入通道为彼此的延续部分。有利地,第一注入通道和主通道为彼此的延续部分。

[0087] 在图1B中示意性地显示了带有面对面式电极的这种实施方案。由介电材料制成的支撑件2于是包括:

[0088] -第一入口21a,其适于连接至容纳气体的第一储蓄器,

[0089] -第二入口21b,其适于连接至容纳液体的第二储蓄器,

[0090] -第三入口21c,其适于连接至所述第二储蓄器或容纳液体的第三储蓄器,

[0091] -出口22,其适于连接至接收容器,所述接收容器容纳气体和/或液体,

[0092] -主微米通道或毫米通道3,其使得液体和气体能够从入口21a、21b和21c朝向出口22流动,

[0093] -一个或数个接地电极4(图1B中表示为一个平面接地电极),其埋入所述介电材料中并且沿着主微米通道或毫米通道3延伸,

[0094] -一个或数个高压电极5(图1B中表示为一个平面高压电极),其埋入所述介电材料中并且沿着主微米通道或毫米通道3延伸,

[0095] -第一注入通道6a,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第一入口21a连接至主通道3,

[0096] -第二注入通道6b,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第二入口21b连接至主通道3,

[0097] -第三注入通道6c,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将第三入口21c连接至主通道3,以及

[0098] -出口通道7,其有利地为微米通道或毫米通道,并且将出口22连接至主通道3。

[0099] 图1C进一步示出了根据上述第二个实施方案(流动集中设计)[4]的三个注入通道6a、6b和6c与主通道3之间的接合的优选的实施方案。事实上,为了更好地控制在接合处的气泡的尺寸,在形成气体气泡的接合处的主通道的宽度( $W_o$ )有利地不大于(特别是小于)在该接合处之后的的主通道(气体气泡在该处流入液体中)的宽度( $W_{out}$ )。

[0100] 有利地,微米流体或毫米流体装置1将进一步包括连接至接地电极4和高压电极5的高压电源。

[0101] 该高压电源用于在接地电极4与高压电极5之间施加高压,并且在主微米通道或毫米通道3内部产生电场。特别地,该高压电源必须能够向将在主微米通道或毫米通道3内部流通的气体气泡提供足够的能量,从而生成具有合适的能量的介质阻挡放电(DBD),并且以连续的方式在气泡中产生等离子体。

[0102] 通过高压电源提供的高压通常包括在1kV至30kV之间,尤其是在5kV至20kV之间,优选地在10kV至15kV之间。

[0103] 根据第一个实施方案,高压电源为可变高压电源,即提供可变的高压。通过高压电源提供的高压更特别地将是正弦高压,其频率有利地在1Hz至10MHz之间,特别地在100Hz至1MHz之间,优选地在100Hz至10kHz之间。这能够以精确的频率在气体气泡中产生微放电。有利地,该频率将适应于实验条件,例如气体的性质、气泡的流通速度、目标反应的动力学等。

在这种情况下,高压(峰间电压)典型地在1kV至30kV之间,尤其是在5kV至20kV之间,优选地在10kV至15kV之间。

[0104] 根据第二个实施方案,高压电源为高压脉冲电源,即提供脉冲高压。在这种情况下,所施加的电压仅在短时间(典型地,0.001至1微秒)的脉冲期间是高压,其频率有利地在1Hz至10MHz之间,特别地在100Hz至1MHz之间,优选地在100Hz至10kHz之间。在这种情况下,高压(峰间电压)典型地在1kV至30kV之间,特别地在5kV至20kV之间,优选地在10kV至15kV之间。

[0105] 图4示意性地示出了根据本发明的实施方案的微米流体或毫米流体装置1,其包括根据图1B所显示的实施方案的支撑件2。支撑件2的入口21a连接至气体储蓄器9,而支撑件2的入口21b和21c连接至液体储蓄器10。支撑件2的出口22连接至接收容器11。能够通过计算机监控该装置1,从而监控:

[0106] -压力控制器,其控制装置中的压力,

[0107] -高压电源,其可以由例如函数发生器、信号放大器和示波器的各种装置组成,以及

[0108] - (如有必要的话)可选的摄像机(例如iCCD摄像机或者CCD摄像机),以使在通道3中的气泡或气泡流中的放电可视化。

[0109] 支撑件的制造

[0110] 根据本发明的支撑件能够包括下侧部分和上侧部分。典型地,下侧部分刻有沟槽,从而在以上侧部分覆盖下侧部分时能够形成通道。这些通道可以是气体(可选地以气泡的形式)和液体流动通过的通道(主通道、注入通道、出口通道),或者也可以通过存在于支撑件的上侧部分上的孔而填入导电材料从而形成电极(例如通过微固体(microsolidics)技术)。

[0111] 通道典型地将具有长方形截面,并且因此由四个壁构成,即一个底部壁、一个顶部壁和两个侧壁。底部壁和侧壁由沟槽的壁构成,而顶部壁是上侧部分的表面的一部分。

[0112] 下侧和上侧部分可以由先前限定的任何介电材料制成。下侧和上侧部分可以由不同的介电材料制成,其可以为介电材料的组合。

[0113] 图5A和图5B显示了支撑件中的通道的构造,其可以是主通道3、注入通道6a、6b或6c、出口通道7或者将填入导电材料以形成接地电极4或高压电极5的通道。

[0114] 在这些附图所显示的示例中,支撑件2(仅表示出了小部分)包括下侧部分23和上侧部分24。下侧部分23包括具有上侧表面232和下侧表面233的材料的层231(由介电材料或介电材料的组合制成)。在材料的层231中,上侧表面232包括沟槽234。

[0115] 上侧部分24包括具有上侧表面242和下侧表面243的材料的层241(由介电材料或介电材料的组合制成)。如图5B所示,上侧部分24旨在安装在下侧部分23上,从而封闭沟槽234以形成通道8。更准确地说,上侧部分24设置为使其下侧表面243与下侧部分23的上侧表面232相接触。上侧部分24密封在下侧部分23上。

[0116] 一旦上侧部分24安装在下侧部分23上(图5B),沟槽234限定在下侧部分23与上侧部分24之间延伸的微米通道8。微米通道8的表面由在沟槽234上延伸的下侧部分23的沟槽234的内表面以及上侧部分24的下侧表面243限定。

[0117] 形成通道的方法可以为微米流体或毫米流体领域中使用的本领域技术人员公知

的任何方法,例如使用NOA-81作为介电材料的方法。作为在介电材料中形成通道的方法的示例,使用NOA-81作为介电材料的方法在图6中显示,并在下文详细说明。

[0118] 第一步骤(图6A)为光刻步骤。图案化的掩模14制备为具有对应于刻印的表面的黑色部分以及对应于不刻印的表面的透明部分,后者对应于将被刻印的沟槽的壁。在接受UV光照射之前,该掩模设置在覆盖有SU-8光阻薄层13a的硅晶片12(Si晶片)上方。掩模没有覆盖的SU-8区域(对应于掩模的透明部分的区域)通过UV光而交联,而受到掩模覆盖的SU-8区域保持为可溶解的,并且能够在UV光处理之后洗去。在洗去没有通过UV光而交联的Su-8之后,这能够在硅晶片12(Si晶片)上获得微米或毫米图案化的交联SU-8薄层13b。随后,可以在室温硫化步骤以后,通过PDMS(聚二甲基硅氧)(RTV)模制以使PDMS RTV 15模具获得沟槽的刻印图案,从而实现这些毫米或微米图案的第一复制物。

[0119] 第二步骤(图6B1和图6B2)在于从PDMS模具15制造带有微米或毫米结构图案(与通过SU-8获得的图案相同的图案)的NOA-81粘结构(sticker)18。能够使用两种主要技术来制造NOA-81粘结构18:冲压技术(图6B1)或毛细作用技术(图6B2)[1]。对于冲压技术,NOA-81液体16a首先设置在刚性基底17(玻璃载片、Si晶片等)上。之后PDMS模具15放置在NOA-81液体16a上,随后通过穿过PDMS模具15的UV光短暂处理以部分地使NOA-81液体16a绝缘(insulate),以使得能够获得部分地绝缘的NOA-81液体16b而同时使未固化的聚合物薄层保持在表面上,从而能够形成NOA-81粘结构18(图6B1)。对于毛细作用技术,在将NOA-81液体16a布置在PDMS模具15周围之前,首先使PDMS模具15与刚性基底17(玻璃载片、Si晶片等)接触。通过毛细作用力的驱动,NOA-81液体16a将会注入PDMS模具15的微米结构中。为此,可以通过使PDMS的模具形成为在不对应于最终通道区域的区域具有各种微小柱状物(在掩模上添加小的透明点以形成这些微小柱状物),而在之前的步骤形成“多孔”结构,从而能够通过这些微小柱状物之间的毛细作用力而驱动NOA-81液体。随后通过UV光短暂处理,而获得部分地绝缘的NOA-81 16b,并由此获得NOA-81粘结构18(图6B2)。

[0120] 第三个步骤在于对NOA-81粘结构18(下侧部分)与上侧部分(19+可选的20b)进行组装,从而形成通道8(图6C1、图6C2和图6C3)。可以考虑两种组装方法。通过冲压技术或毛细技术制成的NOA-81粘结构18可以在UV光下通过刚性基底19(例如玻璃载片)而密封(分别见图6C2和图6C3);或者,通过冲压技术或毛细技术制成的NOA-81粘结构18也可以在UV光下通过另一NOA-81粘结构21(其包括覆盖有部分绝缘的NOA-81层20b的刚性基底19)而密封(在通过冲压技术制成NOA-81粘结构18的情况下,见图6C1;未示出通过毛细技术制成NOA-81粘结构18的情况)。对部分绝缘的NOA-81 16b、20b的UV处理能够完成NOA-81的绝缘,并且得到完全绝缘的NOA-81 16c、20c,从而能够以上侧部分24密封下侧部分23。

[0121] 可以使用两种公知类型的电极设计以形成接地电极和高压电极:金属沉积技术[2]或微米固体技术[3]。然而,可以考虑用于制造电极的其它方法。

[0122] 在图7A中显示了通过金属沉积技术形成电极的方法。

[0123] 首先,设置覆盖有正光阻薄层26(例如S181)的基底25(例如玻璃载片)(例如,尤其可以通过旋转涂布而在基底上均匀地散布正光阻,随后在大约115℃下后烘(hard bake)大约60s,从而制备所述基底25)。在基底25上的正光阻薄层26通过图案化的掩模27而暴露至在期望波长的UV光,所述掩模27包括透明部分(对应于电极的结构)以及黑色部分,从而使仅光阻薄层26的放置在掩模27的透明部分下的区域暴露至UV光。随后对光阻进行显影,

从而使得暴露的区域溶解在显影剂中并被洗去。一旦掩模的图案‘复制’在带有正光阻26的基底25上,可以使用各种沉积方法(物理气相蒸发沉积、溅射方法等)而将导体材料28(例如ITO-氧化铟锡)薄膜沉积在基底25和正光阻26上。例如,可以经由磁控溅射进行ITO薄膜的沉积。为此,将图案化的光阻与基底一起放置在磁控溅射腔室中的基底保持件上,并且将ITO薄膜均匀地沉积在基底上。在沉积导体材料28后,去除光阻层26以及其上的导体材料28的薄膜,而直接沉积在基底25上的导体材料28留在基底25上,由此形成所期望的电极。

[0124] 在热退火之后,包括图案化的导体材料薄膜的基底能够随后用作用于制作根据本发明的支撑件的基底,所述支撑件包括各种通道,所述各种通道能够如图6所示的那样利用NOA-81作为介电材料而如前文公开的那样制备。在这种情况下,包括图案化的导体材料薄膜的基底可以是图6的基底17或19。在这些情形中,经由沉积制成的电极可以设置在主通道之上和之下。

[0125] 在图7B中显示了通过微米固体技术来形成电极的方法(在本专利申请的示例中使用的方法)。

[0126] 对于该方法,埋入在支撑件的介电材料中的接地电极和高压电极以下述方式形成:首先在支撑件中形成通道(例如通过上文所述的方法,尤其是在图6中示出的方法),随后利用电极的导电材料填充该通道。为此,优选使用预先穿孔的上侧部分来形成通道,从而能够通过位于在通道上方的上侧部分区域中的孔而填充通道。

[0127] 为此,包含例如根据图6(例如图6C1)而制成的通道的支撑件2以及PDMS的预先穿孔件(例如方块)29a、29b(其例如带有直径在0.75mm至1mm之间的孔)放置在等离子体清洁器中(特别地,持续30s至2min),以进行氧等离子体处理。该氧等离子体能够活化PDMS表面,从而能够将PDMS预先穿孔件29a、29b的活化的表面粘结在支撑件2上(例如,粘结在支撑件的玻璃表面上)。PDMS预先穿孔件29a、29c的孔必须连接至支撑件2的上侧部分的孔,从而能够通过这些孔利用导体材料30来填充通道并形成电极。随后将支撑件2放置在热板(例如在200℃下)上,并且具有低的熔点的导体材料30的线通过PDMS预先穿孔块件29a的孔以及支撑件2的上侧部分的孔而被引入通道中。在加热下,导体材料30熔化并通过毛细作用而填充通道。当熔化的导体材料30通过第二PDMS预先穿孔块件29b的孔而出现在通道的另一端部时,去除线。在冷却后,导体材料30硬化并形成电极。如有必要,可以在PDMS预先穿孔块件的孔中加入连接线缆。通过这种方法,在主通道的两侧设置电极,而非如同沉积方法那样在上方和下方设置。

[0128] 产生等离子体的方法

[0129] 根据本发明的微米流体或毫米流体装置能够用于以连续的方式在气体气泡中产生等离子体,所述气体气泡通过主通道而流入液体中。

[0130] 因此本发明还涉及使用根据本发明的微米流体或毫米流体装置而以连续的方式产生等离子体的方法,其包括以下步骤:

[0131] (a) 提供液体,使所述液体流通穿过微米流体或毫米流体装置的主微米通道或毫米通道,

[0132] (b) 提供气体,在所述液体中产生所述气体的气泡,从而使得气体气泡随液体而流通穿过微米流体或毫米流体装置的主微米通道或毫米通道,

[0133] (c) 在高压电极与接地电极之间施加高压,从而在流通穿过微米流体或毫米流体

装置的主微米通道或毫米通道的气泡中产生等离子体。

[0134] 根据本发明的微米流体或毫米流体装置能够在支撑件的主通道内部的液相中形成气体气泡流,尤其是在加压的条件下。位于主通道的相反两侧并沿着主通道延伸的高压电极和接地电极能够在主通道内部产生高压电场。由于在主通道内部产生的电场,并且更特别地,由于介质阻挡放电(DBD),能够由此在主通道中流通的气体气泡中以连续的方式产生等离子体。

[0135] 在本发明的框架中,“以连续的方式”在气体气泡中产生等离子体,意为气泡在沿着接地电极与高压电极之间的微米通道或毫米通道行进的全程中保持在等离子态下。

[0136] 使用根据本发明的微米流体或毫米流体装置,使得能够:

[0137] -进行流体动力学控制,尤其是对气泡的尺寸、流通速度以及产生频率的流体动力学控制,从而具有可复现的均匀系统,并且

[0138] -控制放电,并控制注入气泡中的能量的量和频率,这允许控制在等离子体中形成的反应物质的性质和浓度。

[0139] 高压通常在1kV至30kV之间,尤其是在5kV至20kV之间,优选地在10kV至15kV之间。

[0140] 根据第一个实施方案,高压将是可变电压,更特别地将是正弦电压,其频率有利地在1Hz至10MHz之间,特别地在100Hz至1MHz之间,优选地在100Hz至10kHz之间。这能够以精确的频率在气体气泡中产生微放电。有利地,该频率将适应于实验条件,例如气体的性质、气泡的流通速度、目标反应的动力学等。在这种情况下,高压(峰间电压)典型地在1kV至30kV之间,尤其是在5kV至20kV之间,优选地在10kV至15kV之间。

[0141] 根据第二个实施方案,高压为脉冲电压。在这种情况下,所施加的电压仅在短时间(典型地,0.001至1毫秒)的脉冲期间是高压,其频率有利地在1Hz至10MHz之间,特别地在100Hz至1MHz之间,优选地在100Hz至10kHz之间。在这种情况下,高压(峰峰值电压)典型地在1kV至30kV之间,尤其是在5kV至20kV之间,优选地在10kV至15kV之间。

[0142] 如前所述,通过连接至接地电极4和高压电极5的高压电源提供高压。

[0143] 该方法使用的气体为任何在高压条件下能够产生等离子体的气体,例如空气、氩气、氦气、氮气、氧气、水蒸气或其混合物,并且优选地为空气、氩气、氦气、氮气或其混合物。使用被局限在小的气体气泡中气相,使得能够使用空气以外的气体,并且能够控制所产生的反应物质。

[0144] 在主通道中流通的气体气泡的宽度和高度将取决于主通道的宽度和高度。气体气泡的宽度/高度通常将会分别小于主通道的宽度/高度。每个气体气泡的长度将有利地在1 $\mu$ m至10mm之间,尤其是在10 $\mu$ m至5mm之间,优选地在100 $\mu$ m至3mm之间。更特别地,在主微米通道中流通的每个气体气泡的长度将有利地在1 $\mu$ m至1000 $\mu$ m之间,尤其是在10 $\mu$ m至500 $\mu$ m之间,优选地在100 $\mu$ m至300 $\mu$ m之间,而在主毫米通道中流通的每个气体气泡的长度将有利地在1mm至10mm之间,尤其是在1mm至5mm之间,优选地在1mm至3mm之间。有利地,气体气泡大致具有球体或扁平球体的形状。

[0145] 然而,优选地具有更小的气泡,以便增加气泡的体积/表面积比率,从而最大化气体与液相之间的物质传递效率。

[0146] 这些气体气泡能够随液体在主通道中流动,尤其是通过施加在装置的支撑件的入口处的压力。该压力有利地在1bar至2bar之间(100-200kPa)。



[0147] 根据本发明的方法有利地在室温下进行,即在包括在15至40℃之间的温度,优选在20至30℃之间的温度,尤其是在大约25℃的温度。然而,如有必要,可以在其它温度下使用该方法。

[0148] 在气体气泡中形成的等离子体为部分地离子化的气体,其包括分子、原子(通常在激发态下)、离子、电子、自由基等。因此等离子体包括反应物质,例如离子( $O_2^-$ 、 $Ar^+$ 等)或自由基( $OH^\circ$ 、 $O^\circ$ 、 $NO^\circ$ 等)。随后这些反应物质能够相互反应以形成能够传输至液体中的新分子,或者相反,反应物质能够直接传输至液体中与液体中存在的反应物相反应以形成新分子。因此根据本发明的装置能够用于化学合成,更特别地,用于有机分子的合成。

[0149] 根据本发明的方法在图8中显示,其示出了气体气泡在主通道中的液相中的流动,所述主通道由点对面式构造的高压电极和接地电极围绕。在两个电极之间生成的介质阻挡放电能够产生包括反应物质的等离子体,所述反应物质表现为电子( $e^-$ )和自由基( $\cdot$ )。随后这些反应物质(或者通过这些反应物质在气泡中形成的分子)能够如箭头所示传递至液体中。

[0150] 在根据本发明的方法中,气体气泡(反应物质在其中产生)邻近液相。因此在根据本发明的方法中,由于等离子体(即反应物质)连续地产生,反应物质(其半衰期(half-life)通常很短)在从气体气泡传递至液体期间的损失得到最小化。

[0151] 液体能够包括各种组分,例如一个或数个溶剂和/或一个或数个反应物。

[0152] 溶剂可以为有机化学中常用的任何溶剂,例如:水、脂族烃(戊烷、己烷、环戊烷、环己烷)、芳族烃(苯、甲苯)、醇(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇)、醚(1,4-二氧六环、乙醚、四氢呋喃(THF))、酯(乙酸乙酯)、酮(丙酮)、卤化溶剂(氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷)、二甲亚砜(DMSO)、乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)或其混合物。具体地,其可以为水、醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇)或其混合物。

[0153] 反应物可以为能够在有机化学中使用的任何反应物,例如单体。其尤其可以为甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯酚等。如果在工作温度下反应物为液体形式,则其可以在没有任何溶剂的情况下单独使用。

[0154] 示例

[0155] 示例1

[0156] 材料和方法

[0157] 主要使用基于巯基-烯的树脂NOA-81(Norland Optical Adhesive)来制备根据本发明的微米流体或毫米流体装置。之所以选择这种树脂而非传统上使用的PDMS(聚二甲基硅氧),是因为其良好的物理、化学、电学和光学性质:i)与PDMS装置不同,NOA-81微反应器对于例如空气和水蒸气的气体是不可渗透的,这确保了对于等离子体的封闭环境[1];ii)固化的NOA-81具有高弹性模量(通常为1GPa),这避免了下垂(sagging)效应[1];iii)NOA-81比PDMS表现出更小的溶剂膨胀(swelling)效应[1];iv)NOA-81的介电常数在1MHz为4.05,同样表现为绝缘材料;v)NOA-81在可见和近UV范围内具有高透射率,使得能够进行原位(in situ)放电诊断(光学发射光谱(OES)或超快速相机测量)。得益于这些性质,NOA-81为用于制造等离子体微米反应器或毫米反应器的良好候选。

[0158] 如图6A、图6B1和图6C1中所显示以及说明书中所详细描述的那样制备支撑件。所用的支撑件的几何结构示出于图9中,小圆圈示出了用于形成PDMC模具的微小柱状物。其对

应于具有用于产生气体气泡的流动集中设计的支撑件。在该实验中所用的通道的尺寸如下： $W_g=240\mu\text{m}$ ,  $W_l=240\mu\text{m}$ ,  $W_o=120\mu\text{m}$ ,  $W_{\text{out}}=240\mu\text{m}$ ,  $W_d=120\mu\text{m}$ ,  $W_e=240\mu\text{m}$ 。

[0159] 接地电极和高压电极根据图7B所示并且在说明书中详细描述的方法,以面对面的构造,而由52%In和48%In的合金(Indium Corporation of America)制成。

[0160] 图9显示了用于观察等离子放电的完整装置。微米反应器的两个电极分别连接至高压电源和地。由函数发生器产生的正弦波通过信号放大器(Trek, 20/20C)而放大至数万伏特。通过计算机控制的压力控制器(Fluigent, MCFS-EZ system, 法国)使得在流动集中几何结构中稳定地产生气泡。电流探测器设置在微米反应器与接地线(ground connection)之间,从而电性检测等离子体放电。通过函数发生器触发iCCD摄像机(Pimax4, Princeton Instruments),以通过显微镜(Leica Z16APO)收集等离子体放电的图像。为了检测放电时的微弱发光,黑暗环境是必不可少的。

[0161] 所选择的液体是去离子水,而工作气体是氩气。液相和气相的驱动压力分别是88mbar和86mbar(8.8和8.6kPa)。

[0162] 逐渐提高高压,直到观察到放电。在本例中,Pk-Pk电压为12.51kV,其频率为228Hz。

[0163] 结果

[0164] 图10示出了在主通道中通过的气泡中通过两个电极得到的等离子体放电的主要结果。在实验期间,等离子体气泡观察为移动通过微米通道的发光部段。

[0165] 示例2

[0166] 材料和方法:

[0167] 为了对从等离子体气泡传递至液相的自由基物质进行计量,进行EPR(电子顺磁共振)实验。为了这些实验,在腔穴中固定氩气泡,所述腔穴沿着主通道(液体在此流动)设置。通过这种几何结构,能够更容易控制液体留存时间。在10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的液体流动下进行实验。在这些条件下,暴露至等离子体的时间为0.9s,对应于暴露至等离子相的表面与液体体积的比率S/V为2000 $\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

[0168] 液相为包括0.4mol/L的5,5-二甲基-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)(其为常用的自旋捕集剂(spin-trap))的去离子水。

[0169] 逐渐提高高压,直到观察到放电。在本例中,Pk-Pk电压为3kV,其频率为2kHz。

[0170] 带有自旋捕集剂的液相通过主通道并俘获固定在腔穴中的最初在等离子体气泡中产生的自由基。随后在反应器的出口处收集反应的溶液,在30分钟后实验结束时,混合产物穿过EPR光谱仪。进行参照实验,其中相同的DMPO溶液通过没有等离子体放电的反应器。

[0171] 结果:

[0172] 图11显示了所收集的液体的EPR光谱。其显示存在 $\bullet$ DMPO-OH和 $\bullet$ DMPO-H,而在参考试样中没有检测到显著的信号。

[0173] 为了进一步确认存在这两种自由基,通过公用EPR软件(Winsim v.1.0, 2002)进行光谱模拟。Winsim是用于计算对复杂系统中的多种自由旋转的各向同性自由基的模拟的专用程序。软件和数据库由美国的National Institute of Environmental Health Sciences(NIEHS)提供。模拟参数在表1中示出。

[0174] 表1:EPR光谱模拟的参数

常规设置				
物质数量		2		
计算类型		简单		
物质 n°1 (·DMPO-OH)				
面积		44.622		
g-偏移		1.28		
线型		0		
简单 LW		1.314		
[0175]	核子	超精细	自旋	数
	1	14.725	0.5	1
	2	14.848	1	1
物质 n°2 (·DMPO-H)				
面积		55.378		
g-偏移		1.677		
线型		0		
简单 LW		1.347		
[0176]	核子	超精细	自旋	数
	1	22.511	0.5	2
	2	16.421	1	1

[0177] 图12将模拟的信号与通过实验结果获得的EPR光谱对比。模拟的光谱与测量的光谱之间的高相似性验证了在液相中检测到 • DMP0-OH和 • DMP0-H。还能通过基于模拟(表1)比较两种物质的面积,而计算 • DMP0-OH和 • DMP0-H的浓度比,其为大约0.8。

[0178] 参考文献

[0179] [1]D.Bartolo,G.Degré,P.Nghe,V.Studer,"Microfluidic stickers",Lab.Chip,vol.8,no 2,p.274-279,janv.2008。

[0180] [2]G.Schelcher,C.Guyon,S.Ognier,S.Cavadias,E.Martinez,V.Taniga,L.Malaquin,P.Tabeling,M.Tatouliau,"Cyclic olefin copolymer plasma millireactors",Lab.Chip,vol.14,no 16,p.3037-3042,août2014。

[0181] [3]A.C.Siegel,S.S.Shevkoplyas,D.B.Weibel,D.A.Bruzewicz,A.W.Martinez,et G.M.Whitesides,"Cofabrication of Electromagnets and Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)",Angew.Chem.,vol.118,no 41,p.7031-7036,oct.2006。

[0182] [4]P.Garstecki,I.Gitlin,W.DiLuzio,G.M.Whitesides,E.Kumacheva,

H.A.Stone, "Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device", Appl.Phys.Lett., vol.85, no 13, p.2649-2651, sept.2004。

[0183] [5] M.A.Malik, "Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?", Plasma Chem Plasma Process, vol.30, no 1, p.21-31, nov.2009。

[0184] [6] T.Yano, I.Uchiyama, F.Fukawa, K.Teranishi, and N.Shimomura, "Water Treatment by Atmospheric Discharge Produced with Nanosecond Pulsed Power", in IEEE International Power Modulators and High Voltage Conference, Proceedings of the 2008, 2008, pp.80-83。

[0185] [7] Y.Matsui, N.Takeuchi, K.Sasaki, R.Hayashi, K.Yasuoka, "Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gas-liquid two-phase flow", Plasma Sources Sci.Technol.20 (2011) 034015 (11pp)。

[0186] [8] Y.Yamanishi, S.Sameshima, H.Kuriki, S.Sakuma, F.Arai, "Transportation of mono-dispersed micro-plasma bubble in microfluidic chip under atmospheric pressure", Transducers 2013, Barcelona, SPAIN, 16-20 June 2013。

[0187] [9] US 2006/0034736。

[0188] [10] US 2008/0108122。

[0189] [11] GB 2 466 664 A。

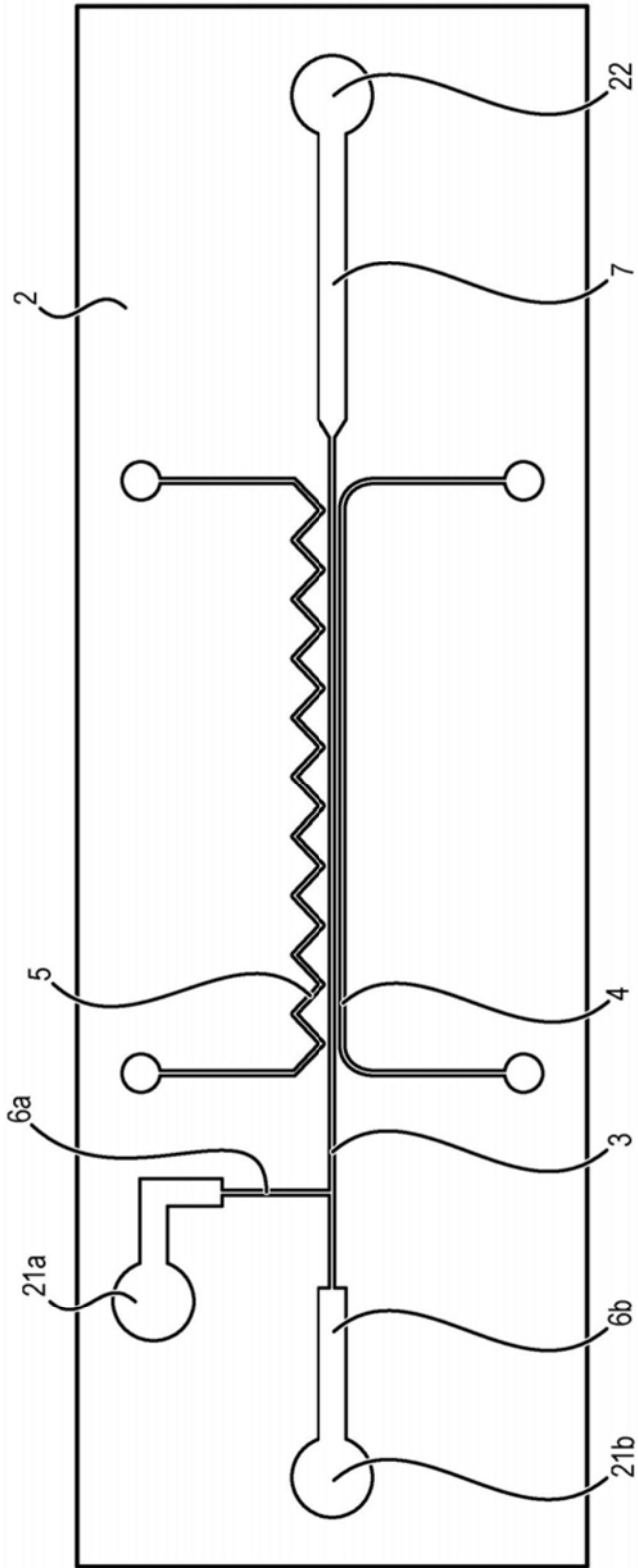


图1A

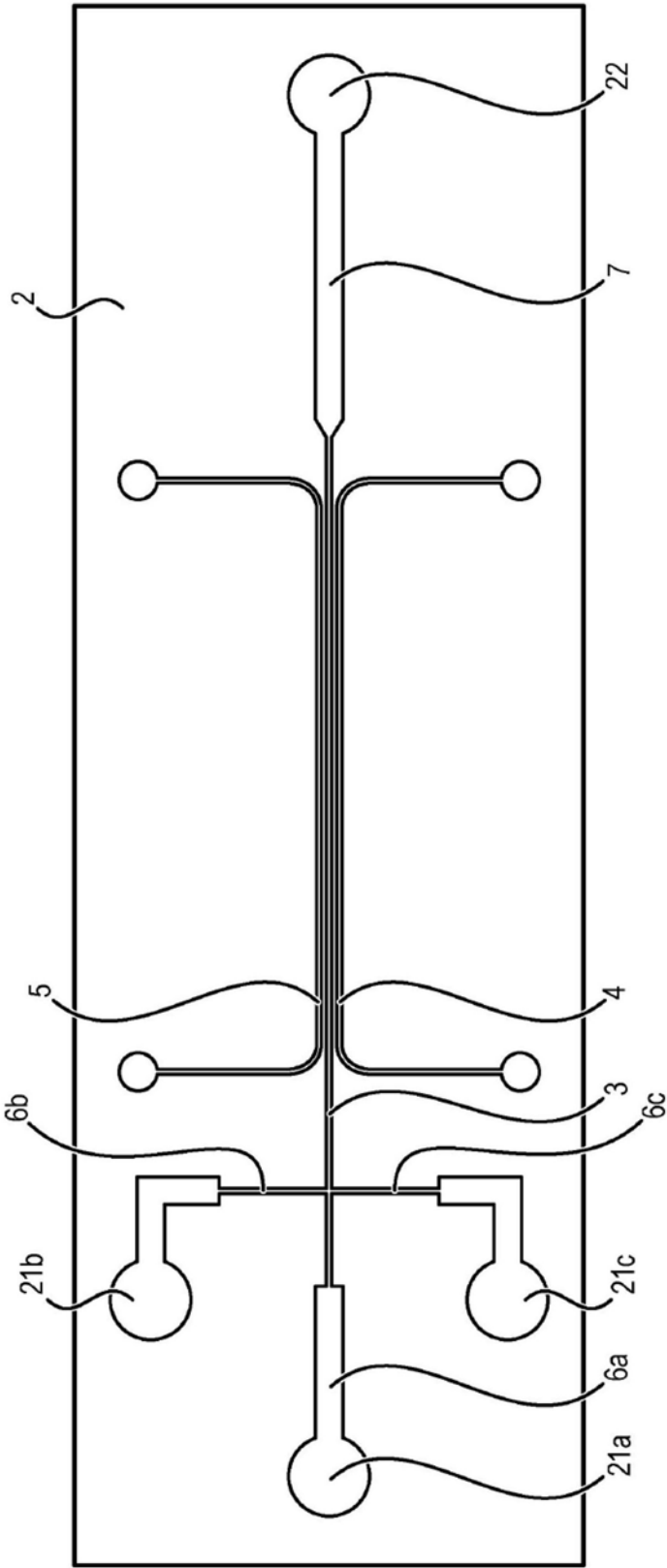


图1B

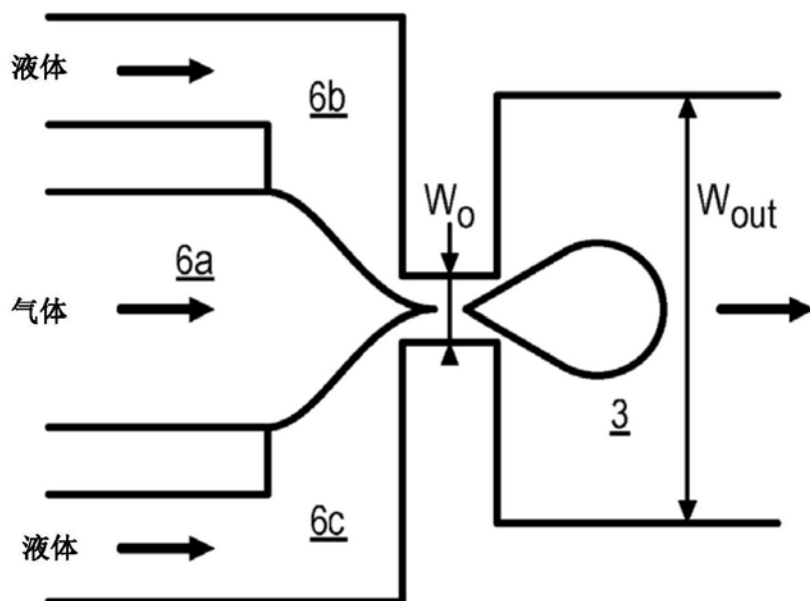


图1C

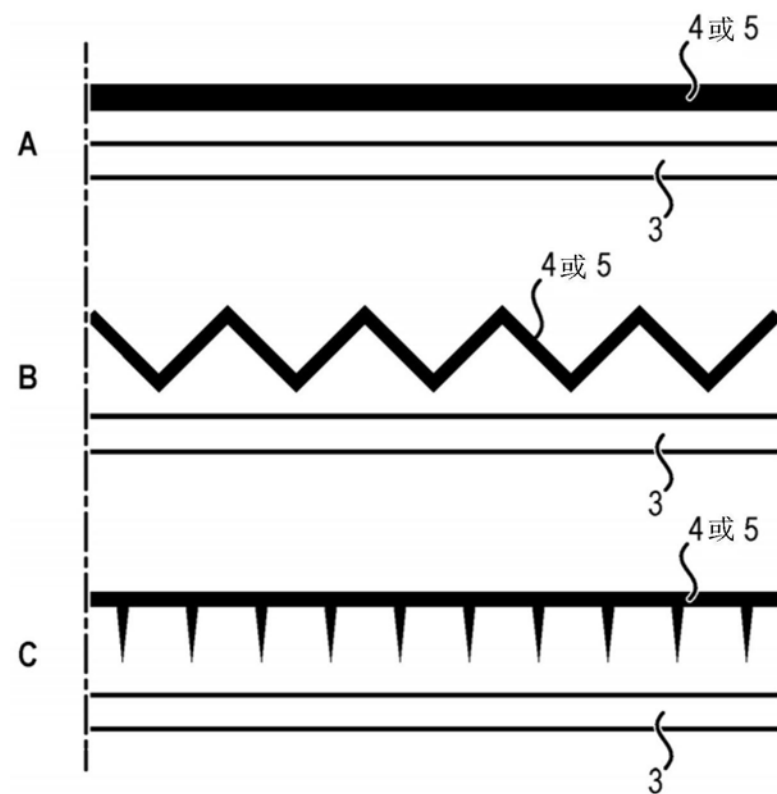


图2

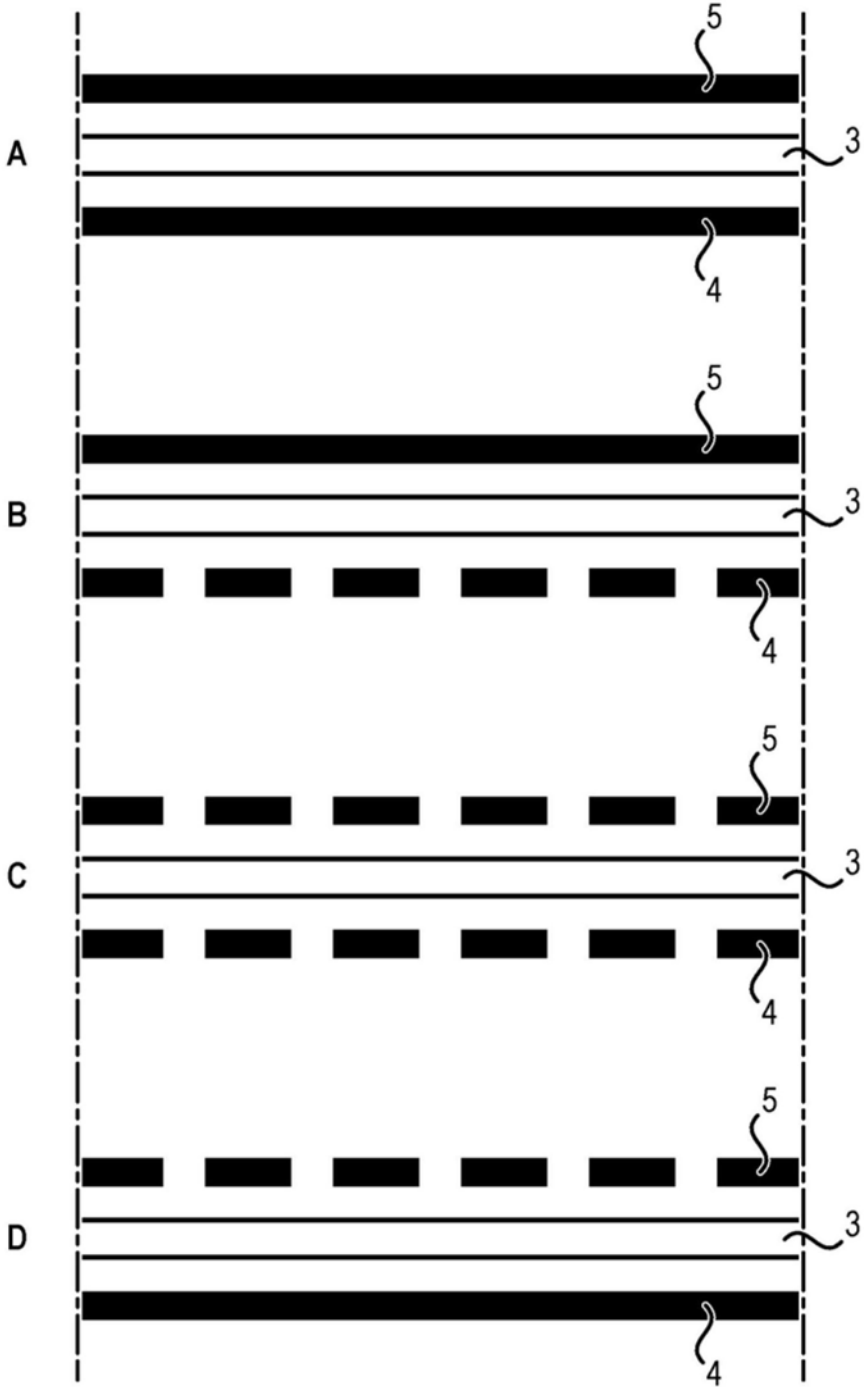


图3



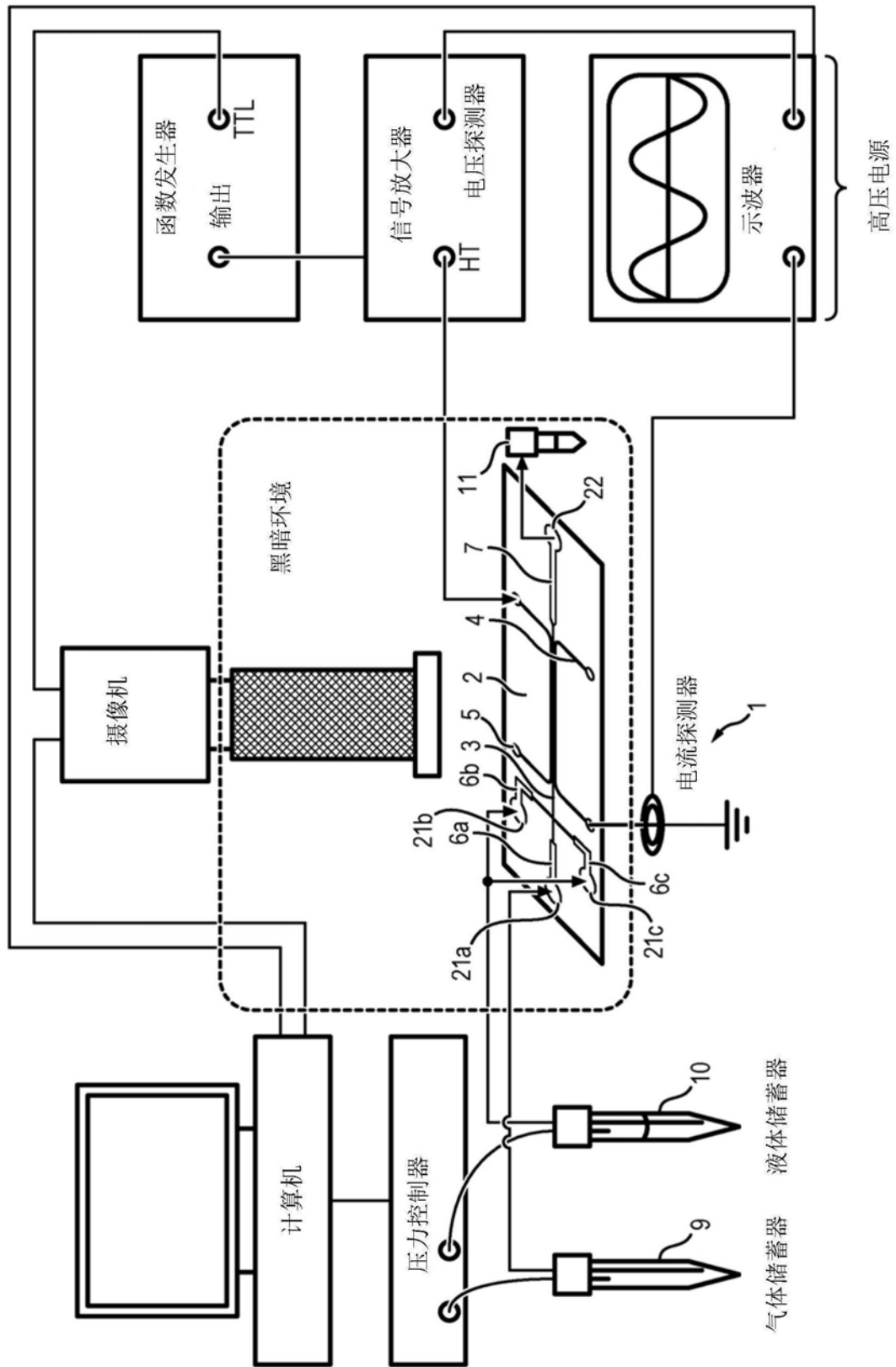


图4

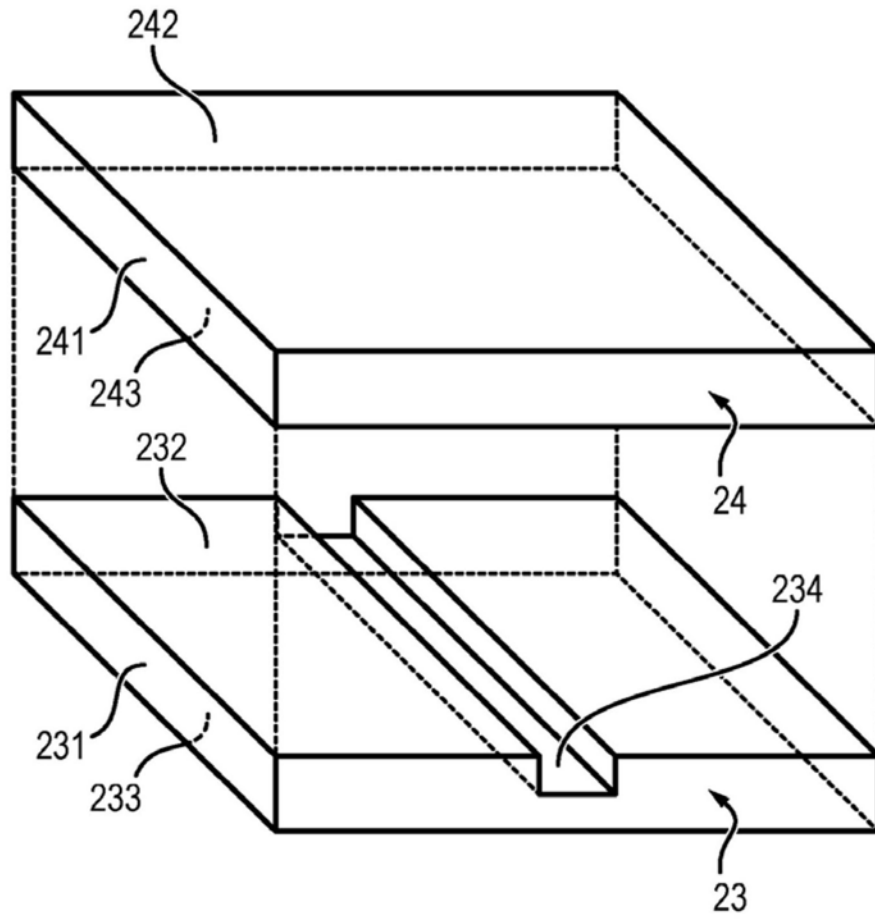


图5A

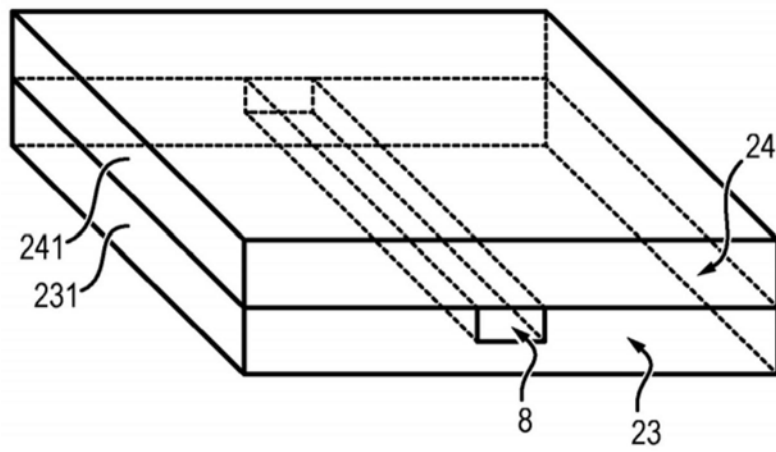


图5B

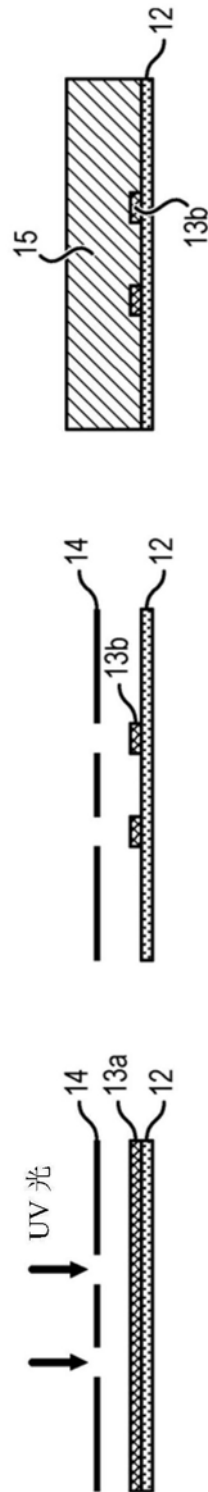


图6A

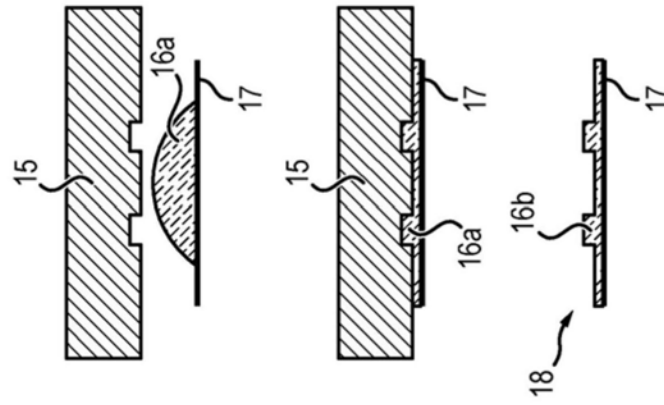


图6B1

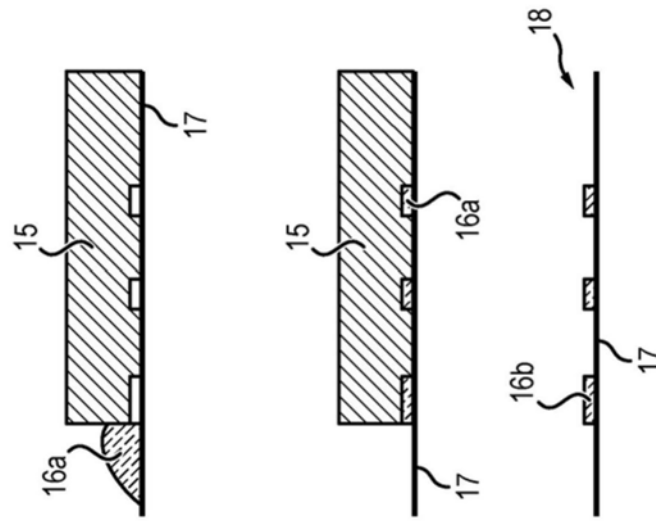


图6B2

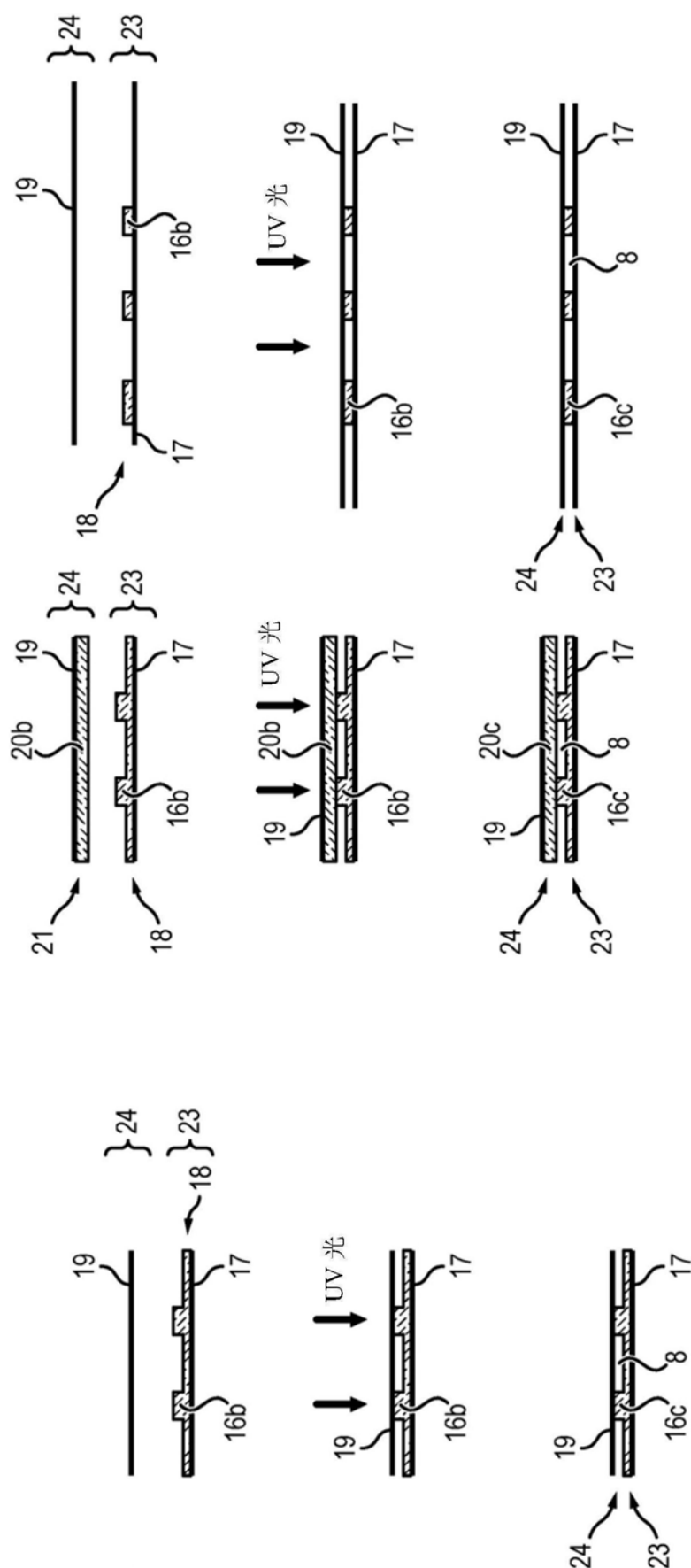


图 6C2

图 6C1

图6C3

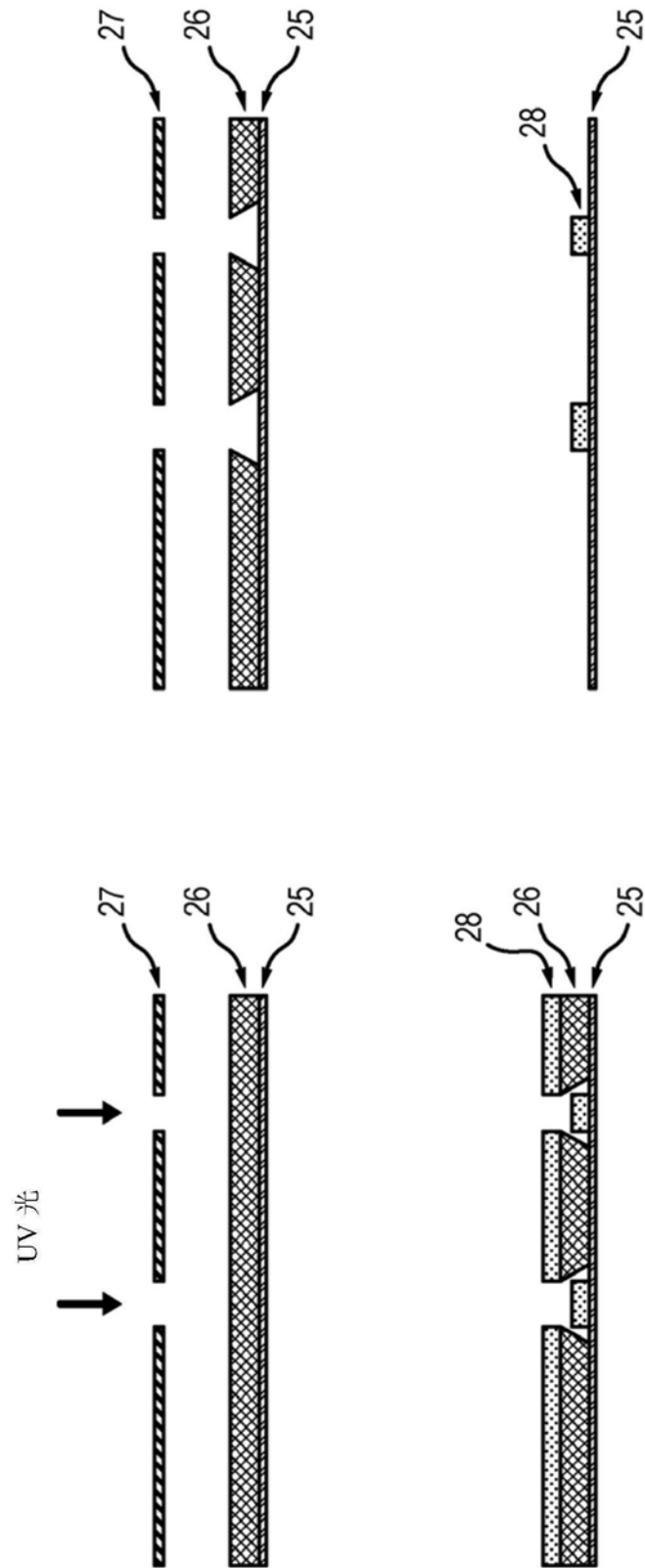


图7A

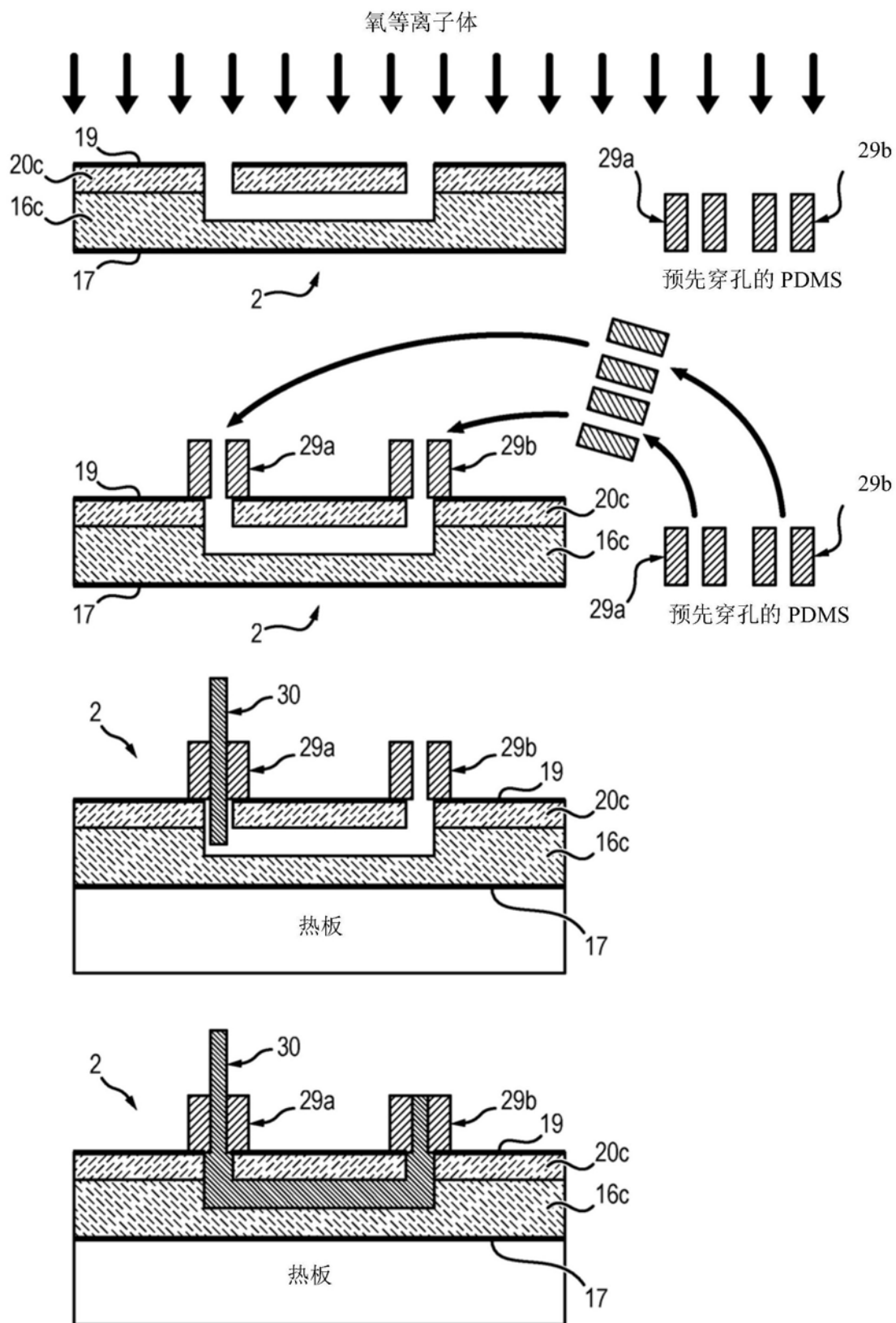


图7B

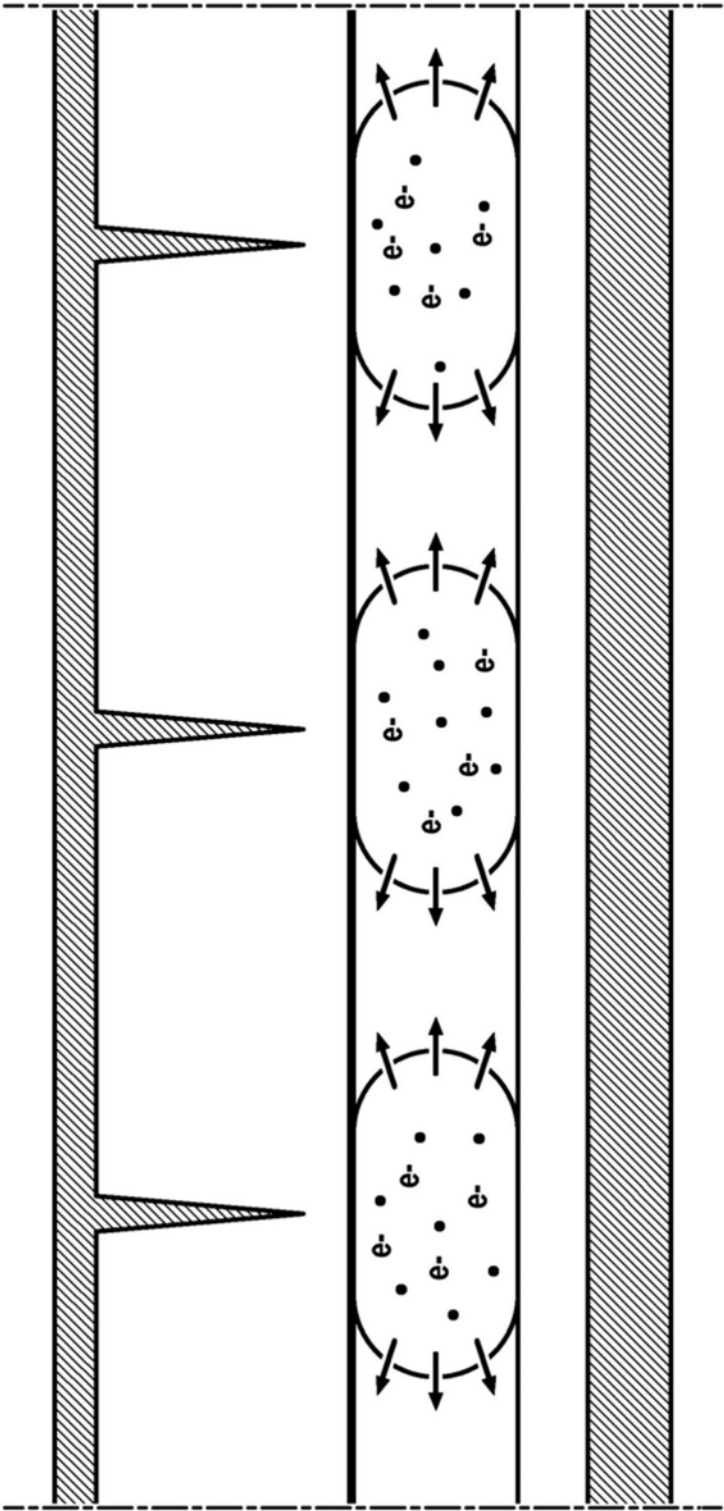


图8



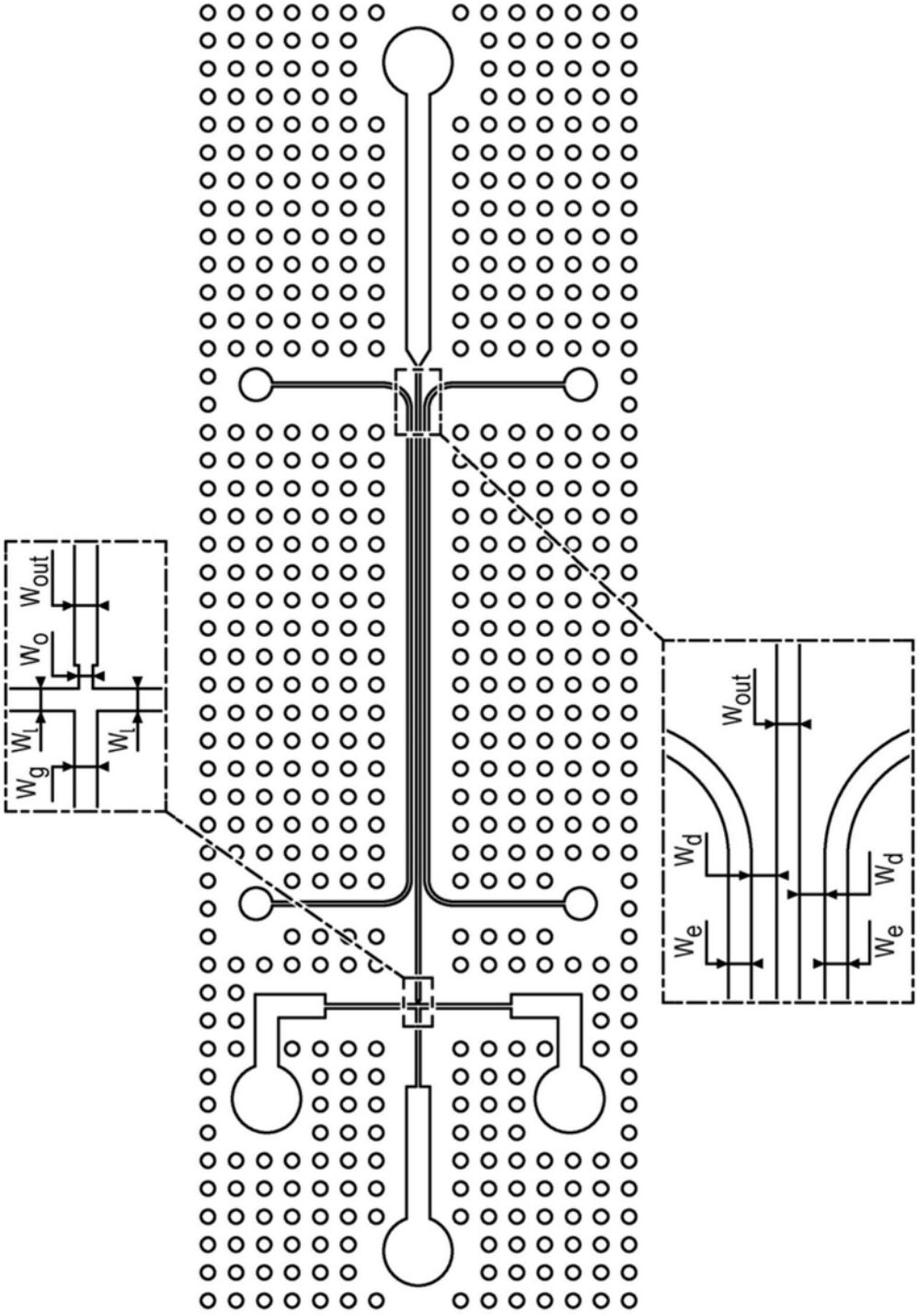


图9

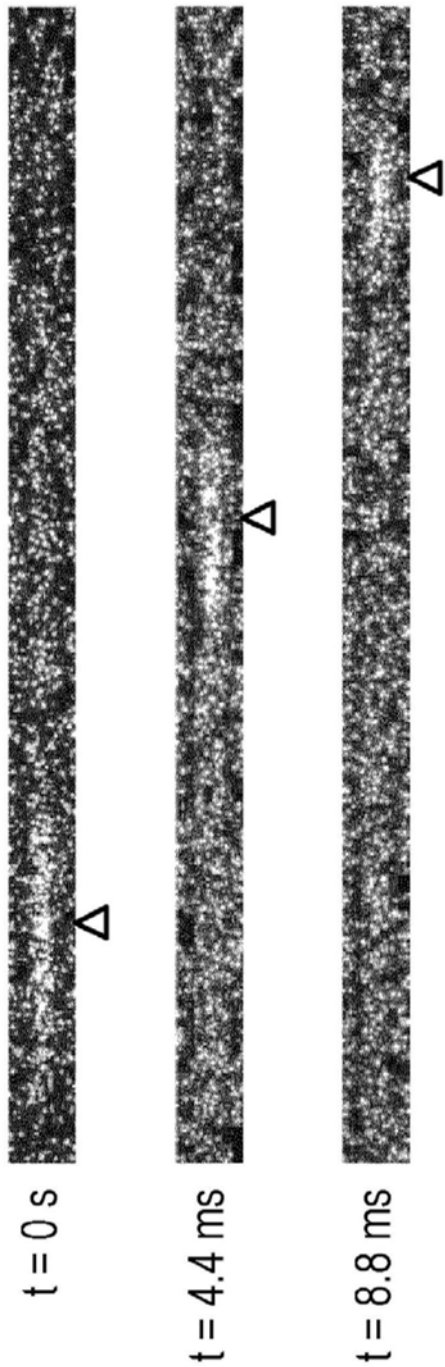


图10

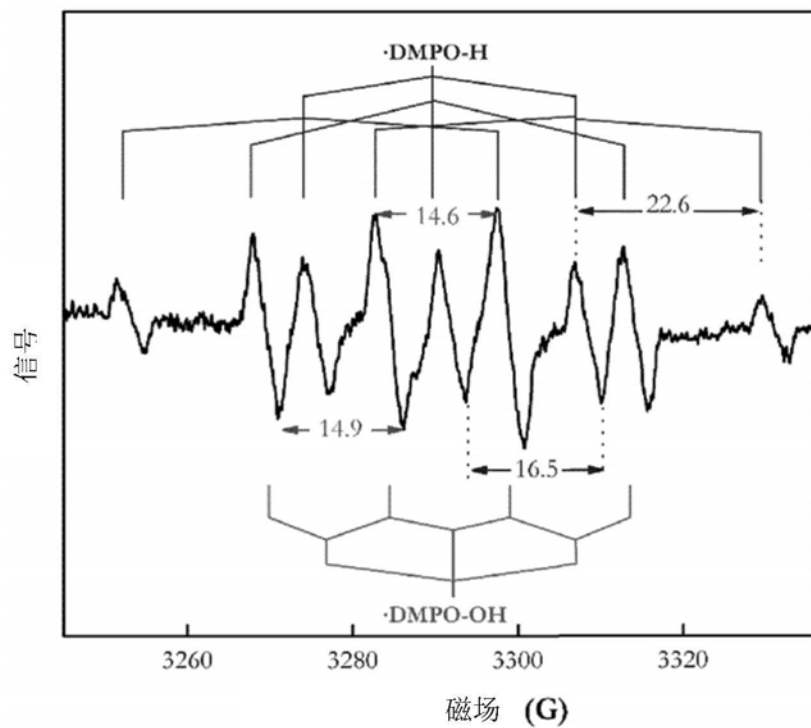


图11

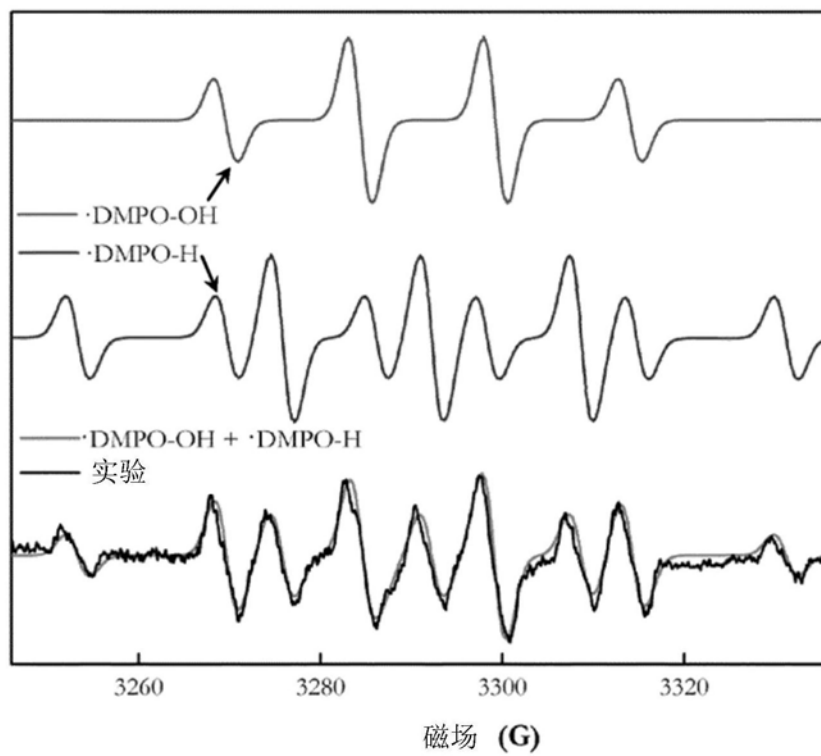


图12