

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 11 月 12 日 (12.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/223887 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 7/12 (2006.01) *C25F 3/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/085758

(22) 国际申请日: 2019 年 5 月 7 日 (07.05.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 大连理工大学(DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 宋金龙(SONG, Jinlong); 中国辽宁省大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。黄柳(HUANG, Liu); 中国辽宁省大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。刘新(LIU, Xin); 中国辽宁省大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。王续跃(WANG, Xuyue); 中国辽宁省大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。孙玉文

(SUN, Yuwen); 中国辽宁省大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: SUPER-HYDROPHOBIC HEMISPHERICAL ARRAY CAPABLE OF REALIZING DROPLET PANCAKE BOUNCE FUNCTION

(54) 发明名称: 一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列

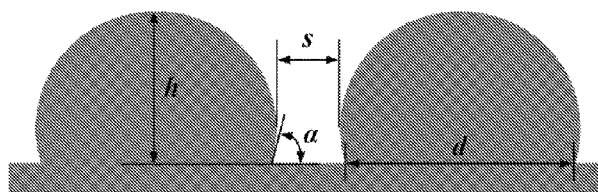


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a super-hydrophobic hemispherical array capable of realizing a droplet pancake bounce function. The super-hydrophobic hemispherical array is of an arc shape with a narrow upper portion and a wide lower portion, wherein an included angle from a base-air interface through external air to a base-hemisphere interface is α , the diameter of a contact surface between a hemispherical structure and a base is d , a distance between adjacent hemispheres is s , the vertical height between the top of a hemisphere and a bottom surface of the base is h , and $70^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$, $900 \mu\text{m} \leq d \leq 1700 \mu\text{m}$, $s \leq 550 \mu\text{m}$ and $600 \mu\text{m} \leq h \leq 1100 \mu\text{m}$ are respectively met; and a contact angle of the super-hydrophobic hemisphere array with a droplet is greater than or equal to 150° , and a rolling angle thereof is less than or equal to 10° . The super-hydrophobic hemisphere array can not only present a droplet pancake bounce phenomenon, but also has a better mechanical strength than existing columnar arrays capable of realizing a droplet pancake bounce function.

(57) 摘要: 一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列, 其呈上窄下宽圆弧形, 其中基体-气界面经外部气体至基体-半球界面的夹角为 α , 半球结构与基体接触面的直径为 d , 相邻半球之间的间距为 s , 半球顶端距基体底面的垂直高度为 h , 分别满足 $70^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$, $900 \mu\text{m} \leq d \leq 1700 \mu\text{m}$, $s \leq 550 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m} \leq h \leq 1100 \mu\text{m}$; 所述的超疏水半球阵列对水滴的接触角 $\geq 150^\circ$ 、滚动角 $\leq 10^\circ$ 。该超疏水半球阵列不仅可呈现液滴饼状弹跳现象, 且较现有可实现饼状弹跳功能的柱状阵列具有更好的机械强度。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

发明名称：一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列

技术领域

[0001] 本发明属于功能材料技术领域，涉及到一种超疏水半球阵列，且可实现液滴饼状弹跳功能，具体为一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列。

背景技术

[0002] 近年来，针对冻雨可能造成的输电线断裂、飞机飞行阻力增加、车辆与路面摩擦力降低等安全问题，研究人员一直致力于依靠水滴撞击特定超疏水表面时液-固接触时间短且易滚落的特征来防止冻雨附着。考虑到对固定体积的液滴，液-固接触时间几乎不随撞击速度而发生改变，如何进一步减小液-固接触时间对提高超疏水表面防冻雨抗结冰具有重要意义。2013-2015年间，研究人员陆续发现液滴撞击超疏水表面上高 $180\text{ }\mu\text{m}$ 的长条形脊状结构（Nature. 2013, 503:385-388）、直径高度为几十至几百微米级的长条形脊柱状结构（Nature Communications. 2015, 6:8001）及横向放置的直径几个毫米的长条形圆柱状结构曲面（Nature Communications. 2015, 6:10034）时，液-固接触时间均有一定程度的降低。然而，实际应用时大部分雨滴均不会滴落在上述脊状或圆柱状结构曲面上，应用价值较低。

[0003] 直到2014年，Liu等率先报道了水滴撞击直径 $20\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、高度 $800\text{ }\mu\text{m} \sim 1200\text{ }\mu\text{m}$ 、间距 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的超疏水锥柱和方柱阵列上会出现饼状弹跳（Nature Physics, 2014, 10:515-519），液-固接触时间减小约80%。这类亚毫米级柱状结构均能保证雨滴与之接触，应用价值较大。2016年，Hecksher等成功将尺度放大近百倍，在水气球撞击间距为1.85 cm的钉子板阵列时实现宏观饼状弹跳功能（European Journal of Physics, 2016, 38）。2017年，申请人也发现直径 $\leq 1250\text{ }\mu\text{m}$ 、高度 $600\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、间距 $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$ 的超疏水圆柱阵列也可实现液滴饼状弹跳（ACS nano, 2017, 11:9259-9267，专利号201710555340.4和201710568996.X），且该尺寸易于大面积加工。但超疏水锥柱阵列、方柱阵列以及圆柱阵列的高径比过大，机械强度偏低，且用于飞

机表面时易产生大的阻力，影响其实际应用。设计出既可实现液滴饼状弹跳功能，又具有较小高径比、较高机械强度、减阻效果的新型结构阵列异常重要。

发明概述

技术问题

[0004] 本发明旨在提供一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列，液滴撞击超疏水半球阵列时，该半球阵列可聚集大量的毛细能进而释放，实现液滴饼状弹起。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明的技术方案：

[0006] 一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列，呈上窄下宽圆弧形状，其中基体-气界面经外部气体至基体-半球界面的夹角为 α ，半球结构与基体接触面的直径为 d ，相邻半球之间的间距为 s ，半球顶端距基体底面的垂直高度为 h ，分别满足 $70^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ ， $900 \mu\text{m} \leq d \leq 1700 \mu\text{m}$ ， $s \leq 550 \mu\text{m}$ ， $600 \mu\text{m} \leq h \leq 1100 \mu\text{m}$ ；所述的超疏水半球阵列对水滴的接触角 $\geq 150^\circ$ 、滚动角 $\leq 10^\circ$ 。

发明的有益效果

有益效果

[0007] 本发明的有益效果：

[0008] （1）本发明提出了一种可实现液滴饼状弹跳功能的新颖结构——超疏水半球阵列；

[0009] （2）本发明提出的超疏水半球阵列的高径比可达0.48以上；

[0010] （3）本发明提出的超疏水半球阵列较现有的可实现液滴饼状弹跳的超疏水锥柱、方柱及圆柱阵列具有更好的机械强度。

对附图的简要说明

附图说明

[0011] 图1是超疏水半球阵列结构参数的示意图。

[0012] 图2是 $\alpha = 71^\circ$ 、 $d = 1570 \mu\text{m}$ 、 $s = 160 \mu\text{m}$ 、 $h = 890 \mu\text{m}$ 的超疏水半球阵列的结构

图。

[0013] 图3是21.0 μL 水滴撞击 $\alpha = 71^\circ$ 、 $d = 1570 \mu\text{m}$ 、 $s = 160 \mu\text{m}$ 、 $h = 890 \mu\text{m}$ 的超疏水半球阵列的运动情况。

[0014] 图4是300 μm 的半球微坑阵列的镁合金模具的电镜图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0015] 下面结合附图和技术方案，进一步说明本发明的具体实施方式。

[0016] 实施例

[0017] 本发明的一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列，如图2所示，呈上窄下宽圆弧形，其中基体-气界面经外部气体至基体-半球界面的夹角为 $\alpha = 71^\circ$ ，半球结构与基体接触面的直径为 $d = 1570 \mu\text{m}$ ，相邻半球之间的间距为 $s = 160 \mu\text{m}$ ，半球顶端距基体底面的垂直高度为 $h = 890 \mu\text{m}$ ，且高径比达到0.56；所述的超疏水半球阵列对水滴的接触角为 160° ，滚动角为 3° ；21.0 μL 水滴撞击该超疏水阵列呈现饼状弹跳状态，如图3所示。

[0018] 上述可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列的加工工艺，步骤如下：

[0019] （1）预处理：对30 mm $\times$ 40 mm $\times$ 2 mm的镁合金板进行丙酮清洗除油，然后分别用800#和1500#砂纸打磨进行打磨去除，再用去离子水超声清洗，吹干；

[0020] （2）掩膜制备：依次将光致抗蚀干膜HT200和掩膜孔径600 μm 、中心距1.9 mm的掩模板贴于预处理后的镁合金板上，然后在波长360 nm的紫外光下照射30 s以引发光聚合反应，再在质量分数5%的 Na_2CO_3 溶液中显影2 min，从而复制图案到干膜上；

[0021] （3）电解加工：分别将覆有干膜的镁合金板和同尺寸的铜板作为阳极和阴极安装在侧冲夹具上，调整加工间隙为1 mm，然后通过电解液循环系统使极间充满质量分数15%的 NaNO_3 溶液，并在电流密度 $14 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、频率20 kHz、占空比30%的脉冲参数下加工2 min，再将镁合金板取出并置于质量分数5%的 NaOH 溶液中浸泡4 min去膜，经清洗、吹干后获得有半球微坑阵列的镁合金模具，如图4所示；

[0022] （4）微纳结构构建：对步骤（3）中得到的镁合金模具在频率20 kHz、功率50

W、扫描速度200 mm/s参数下进行纳米激光扫描加工，然后进行去离子水超声清洗，吹干；

[0023] (5) 复制加工：利用PDMS模块胶对步骤(4)中得到的镁合金模具进行浇注，经真空环境下脱泡2 h、60°C下加热6 h进行固化，然后直接徒手脱模得到PDMS半球阵列；

[0024] (6) 超疏水处理：将步骤(3)中得到的PDMS半球阵列置于质量分数1%的氟硅烷乙醇溶液中修饰40 min，取出烘干，即得到超疏水半球阵列，如图2所示。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种可实现液滴饼状弹跳功能的超疏水半球阵列，其特征在于：该超疏水半球阵列呈上窄下宽圆弧形状，其中基体-气界面经外部气体至基体-半球界面的夹角为 α ，半球结构与基体接触面的直径为 d ，相邻半球之间的间距为 s ，半球顶端距基体底面的垂直高度为 h ，分别满足 $70^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ ， $900 \mu\text{m} \leq d \leq 1700 \mu\text{m}$ ， $s \leq 550 \mu\text{m}$ ， $600 \mu\text{m} \leq h \leq 1100 \mu\text{m}$ ，且高径比 $h/d \geq 0.48$ ；所述的超疏水半球对水滴的接触角 $\geq 150^\circ$ 、滚动角 $\leq 10^\circ$ 。

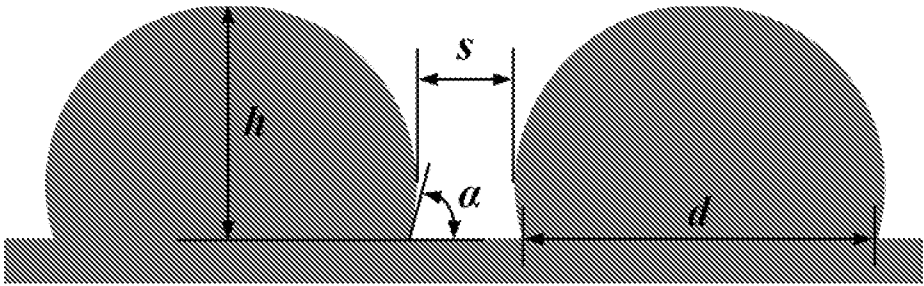


图 1

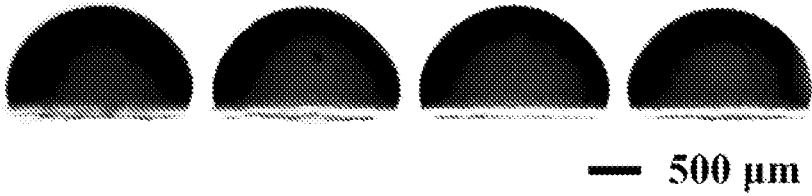


图 2

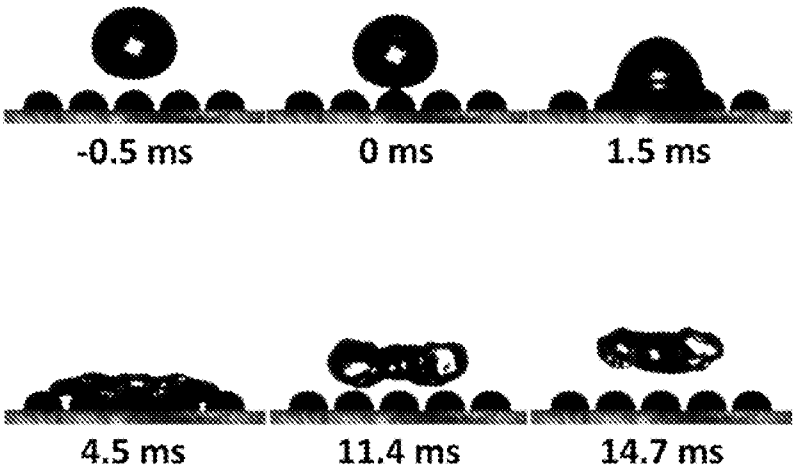


图 3

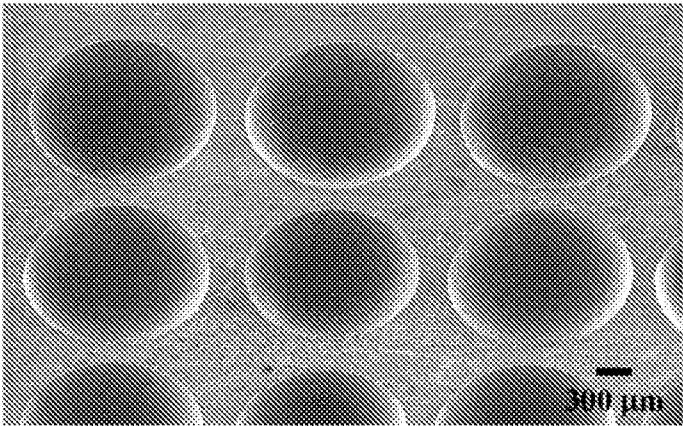


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/085758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/12(2006.01)i; C25F 3/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J; C25F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, 中国期刊网全文数据库: 大连理工大学, 宋金龙, 黄柳, 刘新, 王续跃, 孙玉文, 液滴, 饼状, 弹跳, 超疏水, 半球, 阵列, 圆弧, 接触角, 滚动角, DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, SONG Jinlong, HUANG Liu, LIU Xin, WANG Xuyue, SUN Yuwen, droplet, Superhydrophobic, hemisphere, array, circular, arc

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	高明谦 (GAO, Mingqian). "液滴饼状弹跳超疏水柱状阵列构尺寸研究 (Research on super hydrophobic columnar array structures capable of droplet pancake bouncing)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (Chinese Master's Theses Full-Text Database, Engineering Science and Technology I), No. no. 04, 15 April 2018 (2018-04-15), abstract	1,
Y	US 2019118232 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 25 April 2019 (2019-04-25) description, paragraph [0151], figure 8	1,
A	CN 106807608 A (NANJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS) 09 June 2017 (2017-06-09) Claims 1-6	1,
A	CN 107573531 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 12 January 2018 (2018-01-12) claims 1-3	1,
A	CN 109679127 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 April 2019 (2019-04-26) claims 1-4	1,



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2020

Date of mailing of the international search report

23 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/085758

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2019127856 A1 (CITY UNIVERSITY OF HONG KONG) 02 May 2019 (2019-05-02) Claims 1-6	1,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/085758

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2019118232	A1	25 April 2019	US	2016296985	A1	13 October 2016
				WO	2015074077	A1	21 May 2015
CN	106807608	A	09 June 2017	None			
CN	107573531	A	12 January 2018	WO	2019010764	A1	17 January 2019
CN	109679127	A	26 April 2019	None			
US	2019127856	A1	02 May 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/085758

A. 主题的分类 C08J 7/12(2006.01)i; C25F 3/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08J; C25F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, DWPI, 中国期刊网全文数据库: 大连理工大学, 宋金龙, 黄柳, 刘新, 王续跃, 孙玉文, 液滴, 饼状, 弹跳, 超疏水, 半球, 阵列, 圆弧, 接触角, 滚动角, DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, SONG Jinlong, HUANG Liu, LIU Xin, WANG Xuyue, SUN Yuwen, droplet, Superhydrophobic, hemisphere, array, circular, arc		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	高明谦. “液滴饼状弹跳超疏水柱状阵列构尺寸研究” 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑, 第04期, 2018年 4月 15日 (2018 - 04 - 15), 摘要	1
Y	US 2019118232 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 2019年 4月 25日 (2019 - 04 - 25) 说明书第[0151]段、图8	1
A	CN 106807608 A (南京航空航天大学) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 权利要求1-6	1
A	CN 107573531 A (大连理工大学) 2018年 1月 12日 (2018 - 01 - 12) 权利要求1-3	1
A	CN 109679127 A (浙江工业大学) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 权利要求1-4	1
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 1月 17日		国际检索报告邮寄日期 2020年 1月 23日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 赵亚斌 电话号码 86-010-53962794

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2019127856 A1 (CITY UNIVERSITY OF HONG KONG) 2019年 5月 2日 (2019 - 05 - 02) 权利要求1-6	1

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/085758

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2019118232	A1	2019年 4月 25日	US	2016296985	A1	2016年 10月 13日
				WO	2015074077	A1	2015年 5月 21日
CN	106807608	A	2017年 6月 9日	无			
CN	107573531	A	2018年 1月 12日	WO	2019010764	A1	2019年 1月 17日
CN	109679127	A	2019年 4月 26日	无			
US	2019127856	A1	2019年 5月 2日	无			