



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117854656 B

(45) 授权公告日 2024.05.10

(21) 申请号 202410259912.4

CN 112368027 A, 2021.02.12

(22) 申请日 2024.03.07

CN 112505813 A, 2021.03.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 112993069 A, 2021.06.18

申请公布号 CN 117854656 A

CN 114527255 A, 2022.05.24

(43) 申请公布日 2024.04.09

CN 203256145 U, 2013.10.30

(73) 专利权人 四川大学

DE 1596775 A1, 1971.03.18

地址 610000 四川省成都市一环路南一段
24号

DE 19920157 A1, 2000.11.02

(72) 发明人 肖明 张国涛

DE 202023104447 U1, 2023.09.25

(74) 专利代理机构 成都华复知识产权代理有限公司 51298

EP 1340723 A2, 2003.09.03

专利代理师 景志敏

JP 2004143012 A, 2004.05.20

(51) Int. Cl.

G16C 60/00 (2019.01)

G06F 17/11 (2006.01)

US 9976902 B1, 2018.05.22

(56) 对比文件

CN 109781594 A, 2019.05.21

EP 1180679 A1, 2002.02.20

WO 2015017722 A2, 2015.02.05

CN 102391873 A, 2012.03.28

CN 102542107 A, 2012.07.04

CN 103278474 A, 2013.09.04

CN 107292122 A, 2017.10.24

Xiao, M, 等. Investigating the trade-off between color saturation and angle-independence in photonic glasses. OPTICS EXPRESS. 2021, 第29卷(第14期), 第21212-21224页.

Ota, M, 等. Influence of refractive index on optical parameters of experimental resin composites. ACTA ODONTOLOGICA SCANDINAVICA. 2012, 第70卷(第05期), 第362-367页.

(续)

审查员 张晨光

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法

(57) 摘要

本发明属于光子玻璃材料制备技术领域,公开了一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法,包括:将纳米粒子分散在基质中,制得光子玻璃样品;基于饱和度优化原理,根据纳米粒子和基质的参数计算光子玻璃样品的虚部折射率;根据光子玻璃样品的虚部折射率,利用Bruggeman方程计算基质的虚部折射率;根据基质的虚部折射率和广谱吸收剂的虚部折射率计算广谱吸收剂的添加量;在光子玻璃样品中掺入

相应添加量的广谱吸收剂,得到饱和度优化的光子玻璃。本发明对于不同种类的光子玻璃具有普适性,适用于不同类型的广谱吸收剂,填补了定量添加吸收剂增强光子玻璃饱和度的空白,为定量使用广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度提供了理论指导。



CN 117854656 B

[接上页]

(56) 对比文件

王筠,等.含Kerr缺陷对称型函数光子晶体的色散光学双稳态.光电子技术.2016,第36卷(第01期),第12-18页.

朱岳江,等.TiO₂/FTO镀膜玻璃色饱和度的

数值模拟.材料科学与工程学报.2012,第30卷(第01期),第110-113,131页.

曹志峰,等.颜色玻璃的色度微机计算.长春光学精密机械学院学报.1995,(第03期),第17-22页.

1. 一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S100:将纳米粒子分散在基质中,制得光子玻璃样品;

S200:基于饱和度优化原理,根据纳米粒子和基质的参数计算光子玻璃样品的虚部折射率;

所述饱和度优化原理为:当平均吸收长度与平均传输长度相等时,光子玻璃饱和度较优;

所述根据纳米粒子和基质的参数计算光子玻璃样品的虚部折射率具体包括:

根据纳米粒子和基质的参数确定光子玻璃样品的散射长度和散射角度,然后依据以下公式计算平均传输长度,

$$\bar{l}^* = \frac{l_{scat}}{1 - g};$$

其中, \bar{l}^* 为平均传输长度, l_{scat} 为散射长度, g 为散射角度;

设置平均吸收长度等于平均传输长度;

根据平均吸收长度依据以下公式计算光子玻璃样品的虚部折射率,

$$k_{sample} = \lambda / 4\pi \bar{l}_a;$$

其中, k_{sample} 为光子玻璃样品的虚部折射率, λ 为波长, \bar{l}_a 为在可见光波长范围内的平均吸收长度;

S300:根据光子玻璃样品的虚部折射率,利用 Bruggeman 方程计算基质的虚部折射率;

S400:根据基质的虚部折射率和广谱吸收剂的虚部折射率计算广谱吸收剂的添加量,依据以下公式,

$$v_{absorber} = k_{matrix} / k_{absorber};$$

其中, $v_{absorber}$ 为广谱吸收剂占基质的体积分数, k_{matrix} 为基质的虚部折射率,

$k_{absorber}$ 为广谱吸收剂的虚部折射率;

S500:在光子玻璃样品中掺入相应添加量的广谱吸收剂,得到饱和度优化的光子玻璃。

2. 根据权利要求 1 所述的定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法,其特征在于, S100 所述纳米粒子为无机纳米粒子或聚合物纳米粒子。

3. 根据权利要求 1 所述的定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法,其特征在于,所述广谱吸收剂包括炭黑、碳纳米管、石墨烯、黑色素的任一种。

一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法

技术领域

[0001] 本发明属于光子玻璃材料制备技术领域,具体涉及一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法。

背景技术

[0002] 结构色是大自然中一种常见的颜色,它是光与材料内部特殊的微纳米结构发生干涉、衍射或其他物理作用产生的颜色,如孔雀的羽毛,蝴蝶的翅膀。与传统的色素色相比,它具有低毒性、环保,不易破坏的优点。结构色的产生来源分为光子晶体和光子玻璃(非光子晶体),光子晶体是一种周期性有序的结构,它可以产生明亮的结构颜色,但是随着观察角度的变化,其颜色会发生明显的变化,具有高的角度依赖性,这大大限制了其在颜料、涂层等方面的应用;与光子晶体相比,光子玻璃是由百纳米的微球排列形成的一种长程无序,短程相关的结构,具有各向同性。因此光子玻璃可以产生低角度依赖的颜色,即随着观测角度的改变,光子玻璃的颜色变化不大,这使其在显示、颜料、涂层等方面表现出了巨大的应用前景。但由于光子玻璃内部强烈的非相干散射,光子玻璃产生的颜色纯度寡淡,泛白,与光子晶体产生的颜色相比,颜色饱和度低,这在一定程度上限制了光子玻璃的应用潜力。

[0003] 为了增大光子玻璃的应用潜力,首要难题是提高光子玻璃的颜色饱和度。目前一种常用的增强光子玻璃饱和度的方法是将广谱吸收剂与纳米粒子掺杂共组装,广谱吸收剂分布在光子玻璃基质内部吸收非相干散射从而增强其颜色饱和度。广谱吸收剂没有明显的吸收峰,在整个可见光波长范围内都表现出相近的吸收效果。Takeoka等人通过喷涂二氧化硅纳米颗粒溶液制备了结构色薄膜,当二氧化硅溶液与一定量的炭黑溶液混合时,结构色薄膜的颜色变得更加鲜艳。Chu等人将墨鱼汁纳米粒子与空心的二氧化钛掺杂后组装,也提高了空心二氧化钛制备的光子玻璃彩色薄膜的颜色饱和度。Zhang等人将石墨烯与聚苯乙烯纳米粒子混合,喷涂得到了颜色鲜艳的光子玻璃结构色薄膜,与未加石墨烯的光子玻璃相比,掺杂了石墨烯的光子玻璃的颜色饱和度更高。类似的,Li等人使用碳纳米管与二氧化硅掺杂也成功增强了光子玻璃的颜色饱和度。

[0004] 虽然现有技术通过在光子玻璃内部加入广谱吸收剂成功增强了光子玻璃的颜色饱和度,但是大部分的做法是制备一系列不同吸收程度的光子玻璃样品,通过比较选择较为合适的浓度,这在一定程度上增加了工作的繁琐。同时对于不同体系的光子玻璃,同种吸收剂的吸收对于光子玻璃饱和度的增强效果也不相同,多少的广谱吸收剂可以实现一个较优的饱和度难以衡量,标准不一,吸收剂的加入量很难被定量;在同种类型的光子玻璃中,不同种类的广谱吸收剂的加入量也各不相同。现有的技术难以解决广谱吸收剂添加量的问题,缺乏相关的技术指导我们定量加入广谱吸收剂增强光子玻璃的饱和度。

发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明旨在提供一种能够指导不同类型光子玻璃中添加多少广谱吸收剂可以使光子玻璃饱和度实现较优水平的方法。

[0006] 为实现上述目的,按照本发明一个方面,提供一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法,包括以下步骤:

[0007] S100:将纳米粒子分散在基质中,制得光子玻璃样品;

[0008] S200:基于饱和度优化原理,根据纳米粒子和基质的参数计算光子玻璃样品的虚部折射率;

[0009] S300:根据光子玻璃样品的虚部折射率,利用Bruggeman方程计算基质的虚部折射率;

[0010] S400:根据基质的虚部折射率和广谱吸收剂的虚部折射率计算广谱吸收剂的添加量;

[0011] S500:在光子玻璃样品中掺入相应添加量的广谱吸收剂,得到饱和度优化的光子玻璃。

[0012] 进一步的,S100所述纳米粒子为无机纳米粒子或聚合物纳米粒子。

[0013] 进一步的,S200所述饱和度优化原理为:当平均吸收长度与平均传输长度相等时,光子玻璃饱和度较优。

[0014] 进一步的,S200所述根据纳米粒子和基质的参数计算光子玻璃样品的虚部折射率具体包括:根据纳米粒子和基质的参数计算平均传输长度,设置平均吸收长度等于平均传输长度,根据平均吸收长度计算光子玻璃样品的虚部折射率。

[0015] 进一步的,所述根据纳米粒子和基质的参数计算平均传输长度包括:根据纳米粒子和基质的参数确定光子玻璃样品的散射长度和散射角度,然后依据以下公式计算平均传

$$\text{输长度 } \bar{l}: \bar{l} = \frac{l_{scat}}{1-g};$$

[0016] 其中, l_{scat} 为散射长度, g 为散射角度。

[0017] 进一步的,所述根据平均吸收长度计算光子玻璃样品的虚部折射率依据以下公式:

$$[0018] \quad k_{sample} = \lambda/4\pi\bar{l}_a;$$

[0019] 其中, k_{sample} 为光子玻璃样品的虚部折射率, λ 为波长, \bar{l}_a 为可见光波长范围内的平均吸收长度。

[0020] 进一步的,所述广谱吸收剂包括炭黑、碳纳米管、石墨烯、黑色素的任一种。

[0021] 与现有技术相比,本发明能够取得下列有益效果:

[0022] 本发明提出的定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法,对于不同类型的光子玻璃具有普适性,并适用于不同类型的广谱吸收剂。最重要的是,本发明填补了定量添加吸收剂增强光子玻璃饱和度的空白,为定量使用广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度提供了理论指导。

[0023] 根据本发明,我们可以准确计算不同类型光子玻璃中添加多少吸收剂可以使光子玻璃的饱和度实现较优的水平,与现有技术相比,本发明减少了工作的繁琐,并且使用广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度变得有迹可循。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法的原理图；

[0025] 图2为本发明实施例直径218 nm二氧化硅纳米粒子制备的光子玻璃在不同吸收程度下的反射光谱；

[0026] 图3为本发明实施例直径228 nm二氧化硅纳米粒子制备的光子玻璃在不同吸收程度下的反射光谱；

[0027] 图4为本发明实施例直径235 nm聚苯乙烯纳米粒子制备的光子玻璃在不同吸收程度下的反射光谱；

[0028] 图5为本发明实施例直径280 nm聚苯乙烯纳米粒子制备的光子玻璃在不同吸收程度下的反射光谱。

[0029] 在图2-图5中,插图的色块表示从反射光谱中计算得到的颜色及饱和度的大小,箭头方向表示吸收程度增强。

具体实施方式

[0030] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,下面结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0031] 通过在光子玻璃内部加入适量的广谱吸收剂可以制备得到高饱和度的光子玻璃,一般来说,现有技术都是制备一系列具有不同吸收程度的光子玻璃样品,然后对比选择合适的吸收浓度,这是因为缺乏相应的理论指导,吸收剂的添加难以定量,同时也使任务变得繁琐。

[0032] 光子玻璃的平均吸收长度反映了光子玻璃的吸收程度,平均吸收长度越小,吸收越强;平均传输长度反映了光子玻璃的散射强度。

[0033] 我们通过理论研究发现,当光子玻璃饱和度较优时,在可见光范围内平均吸收长度与平均传输长度相当。根据此原理,我们设计了一种定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度的方法,参考说明书附图1所示,所述方法包括以下步骤:

[0034] 步骤一、将纳米粒子分散在基质中,制得光子玻璃样品。

[0035] 制备光子玻璃样品的纳米粒子可以是二氧化硅、硫化锌、二氧化钛等无机纳米粒子,也可以是聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物纳米粒子。根据选取的纳米粒子材质不同,所制备的光子玻璃种类也不同。基质可以是空气或聚合物。

[0036] 步骤二、基于饱和度优化原理,根据纳米粒子和基质的参数计算光子玻璃样品的虚部折射率。

[0037] 材料的折射率包括实部折射率和虚部折射率,其中虚部折射率代表了材料的吸收特性,虚部折射率的大小与其吸收水平成正比。

[0038] 首先使用实验可测量的样品参数,包括粒子折射率($N_{particle}$)及粒子实部折射率($n_{particle}$)、粒子半径(r)、粒子体积分数(ϕ)和基质的实部折射率(n_{matrix}),确定光子玻璃

样品的散射长度和散射角度,然后依据以下公式计算平均传输长度 \bar{l}^* : $\bar{l}^* = \frac{l_{scat}}{1-g}$;

[0039] 其中, l_{scat} 为散射长度, g 为散射角度。

[0040] 然后,将平均吸收长度设置为平均传输长度,即令 $\bar{l}_a = \bar{l}^*$ 。

[0041] 最后,通过以下公式计算光子玻璃样品在波长为 λ 时的虚部折射率 k_{sample} :

$$[0042] \quad k_{sample} = \lambda/4\pi\bar{l}_a;$$

[0043] 步骤三、根据光子玻璃样品的虚部折射率 k_{sample} ,利用Bruggeman方程计算基质的虚部折射率 k_{matrix} 。

[0044] (1)对以下公式求解得到光子玻璃样品的实部折射率 n_{sample} :

$$[0045] \quad \phi * \frac{n_{particle}^2 - n_{sample}^2}{n_{particle}^2 + n_{sample}^2} + (1 - \phi) * \frac{n_{matrix}^2 - n_{sample}^2}{n_{matrix}^2 + n_{sample}^2} = 0 ;$$

[0046] (2)计算光子玻璃样品的折射率 N_{sample} :

$$[0047] \quad N_{sample} = n_{sample} + k_{sample};$$

[0048] (3)计算基质折射率 N_{matrix} :

$$[0049] \quad N_{matrix} = \sqrt{\frac{2 * N_{sample}^4 - 3 * \phi * N_{particle}^2 * N_{sample}^2 + N_{particle}^2 * N_{sample}^2}{N_{particle}^2 + 2 * N_{sample}^2 - 3 * \phi * N_{sample}^2}};$$

[0050] (4)计算基质的虚部折射率 k_{matrix} :

$$[0051] \quad k_{matrix} = N_{matrix} - n_{matrix};$$

[0052] 步骤四、选取炭黑、碳纳米管、石墨烯、黑色素中任一种作为广谱吸收剂,根据基质的虚部折射率 k_{matrix} 和广谱吸收剂的虚部折射率 $k_{absorber}$ 计算广谱吸收剂的添加量。

[0053] 广谱吸收剂占基质的体积分数为:

$$[0054] \quad v_{absorber} = k_{matrix}/k_{absorber};$$

[0055] 步骤五、在光子玻璃样品中掺入相应添加量的广谱吸收剂,广谱吸收剂分散在基质中,得到饱和度优化的光子玻璃。

[0056] 以二氧化硅纳米粒子分散在空气基质中制得的二氧化硅光子玻璃样品为例,假设二氧化硅纳米粒子的体积分数为60%,计算得到可见光波长(400-700nm)范围内的平均传输长度 $\bar{l}^* = 96.1 \mu m$,设置 $\bar{l}_a = \bar{l}^* = 96.1 \mu m$,计算得到当波长为550 nm时光子玻璃样品的虚部折射率 $k_{sample} = \lambda/4\pi\bar{l}_a = 4.55 \times 10^{-4}$ 。然后利用Bruggeman方程计算得到基质的虚部折射率 $k_{matrix} = 1.08 \times 10^{-3}$ 。如果我们使用炭黑 ($k_{CB} = 0.44$)作为广谱吸收剂加入到基质中,计算得到所需炭黑的体积分数为 $v_{CB} = k_{matrix}/k_{CB} = 2.46\%$ 。这种方法对不同种类的光子玻璃具有普适性,并且适用于不同类型的广谱吸收剂。

[0057] 实施例1：

[0058] 使用平均直径为218 nm的二氧化硅纳米粒子与炭黑(CB)挥发自组装,制备体积分数约为45%的二氧化硅光子玻璃薄膜。

[0059] 对于传统的方法来讲,选取合适的吸收浓度是通过制备一系列不同吸收程度的光子玻璃样品,然后对比选取。我们也制备了具有不同吸收程度的光子玻璃薄膜,并测量得到了相应的反射率曲线如图2中彩色实线所示,并计算得到了每条曲线的饱和度数值及相应的颜色,图中插图的色块表示从反射光谱中计算得到的颜色及饱和度的大小,箭头方向表示吸收程度增强。

[0060] 为了验证本发明设计方案的准确性,本实施例计算了需要多少的CB吸收剂可以使二氧化硅光子玻璃样品实现一个相对较优的饱和度,具体计算过程如下:

[0061] 二氧化硅的折射率为1.45,粒子直径为218 nm,体积分数为45%,通过计算得到在400-700 nm的平均传输长度 $\bar{l}^s = 26.09 \mu\text{m}$, 设置 $\bar{l}_a = \bar{l}^s = 26.09 \mu\text{m}$, 计算得到光子玻璃样品的虚部折射率为 $k_{\text{sample}} = 1.68 \times 10^{-3}$, 然后根据Bruggeman 方程计算得到基质的虚部折射率 $k_{\text{matrix}} = 2.86 \times 10^{-3}$, 最终计算出当CB占基质的体积分数为6.5%时,光子玻璃的饱和度相对较优。

[0062] 本实施例根据理论计算的结果添加了相应体积分数的CB吸收剂制备了光子玻璃,测量得到的反射光谱如图2彩色虚线所示。

[0063] 将依据理论计算结果指导制备的光子玻璃与一系列不同吸收程度的样品对比发现,依据理论计算结果制备的光子玻璃的颜色饱和度为0.37,在这些不同吸收程度的样品中达到了一个相对较优的水平,说明本发明设计方案可以为定量添加广谱吸收剂优化光子玻璃饱和度提供便捷以及准确的参考。

[0064] 实施例2:

[0065] 我们使用更大粒径(平均直径228 nm)的二氧化硅纳米粒子与CB挥发自组装,制备体积分数约为45%的二氧化硅光子玻璃薄膜。

[0066] 我们同样选取不同的吸收浓度制备了一系列的光子玻璃样品,测量得到的反射光谱曲线如图3中彩色实线所示,图中插图的色块表示从反射光谱中计算得到的颜色及饱和度的大小,箭头方向表示吸收程度增强。

[0067] 同时我们也与实施例1相似,计算了需要多少的CB吸收剂可以使光子玻璃实现一个相对较优的饱和度,具体计算过程如下:

[0068] 二氧化硅的折射率为1.45,粒子直径为228 nm,体积分数为45%,首先计算得到样品的 $\bar{l}^s = 21.85 \mu\text{m}$, 计算得到光子玻璃样品的虚部折射率为 $k_{\text{sample}} = 2.00 \times 10^{-3}$, 然后根据Bruggeman 方程计算得到基质的虚部折射率 $k_{\text{matrix}} = 3.42 \times 10^{-3}$, 然后依次计算得到当CB占基质的体积分数为7.77%时,光子玻璃的饱和度相对较优。

[0069] 本实施例依据上述理论计算结果制备了光子玻璃,测量的反射光谱曲线如图3中虚线所示。

[0070] 如图3中虚线所示,当CB占基质的体积分数为7.77%时,此时光子玻璃样品的饱和度为0.39,与其他吸收程度的光子玻璃样品对比,达到一个相对较优的水平。这说明当粒子

尺寸变化时,本发明的设计路线仍然适用。本实施例再次验证了本发明设计路线的可行性,可以定量指导添加吸收剂增强光子玻璃的饱和度,实现一个较优的颜色饱和度,增强光子玻璃在颜料、展示等方面的应用。

[0071] 实施例3:

[0072] 同样地,我们选取不同粒径的聚苯乙烯纳米粒子分别制备光子玻璃薄膜样品,如图4所示为直径235 nm聚苯乙烯纳米粒子制备的光子玻璃的反射光谱,图5所示为直径280 nm聚苯乙烯纳米粒子制备的光子玻璃的反射光谱。

[0073] 我们同样选取不同的吸收浓度制备了一系列的光子玻璃样品,测量得到的反射光谱曲线如图4、图5中彩色实线所示。

[0074] 如图4和图5中的虚线所示,我们在本发明设计路线的指导下依据理论计算结果添加相应量的广谱吸收剂CB制备的光子玻璃,与其他吸收程度的光子玻璃样品对比,依据理论计算结果制备的光子玻璃的颜色饱和度皆实现了较优的水平。

[0075] 从上述实施例的对比来看本发明设计方案对于不同种类的光子玻璃都可以提供准确的指导。在上述实施例中我们选择了CB广谱吸收剂作为例子,本发明对于其他种类的广谱吸收剂(如碳纳米管、石墨烯、黑色素等)同样适用,只要我们清楚其他广谱吸收剂的虚部折射率,同样可以使用本发明的方法定量添加广谱吸收剂实现优化光子玻璃饱和度的目的。

[0076] 在上述实施例中,对各个实施例的描述都各有侧重,某个实施例中并没有详细描述或记载的部分,可以参见其他实施例的相关描述。

[0077] 以上所述实施例仅表达了本发明的实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。



图1

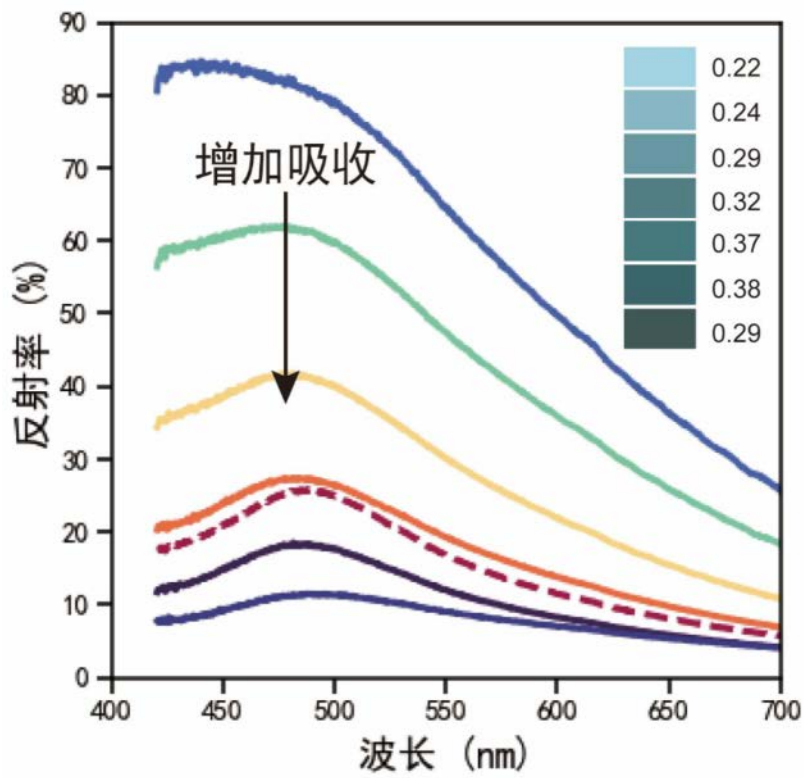


图2

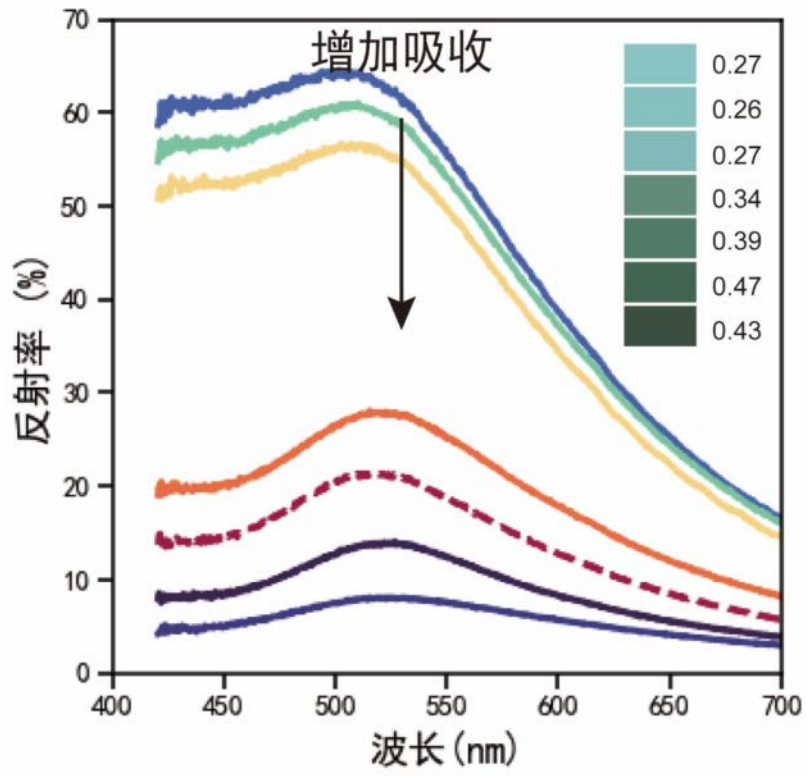


图3

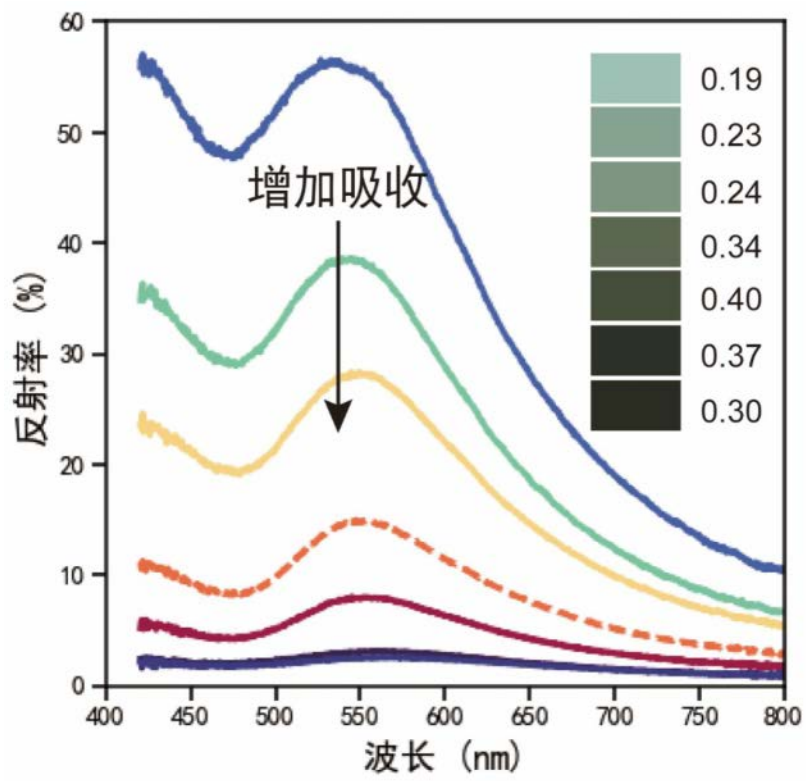


图4

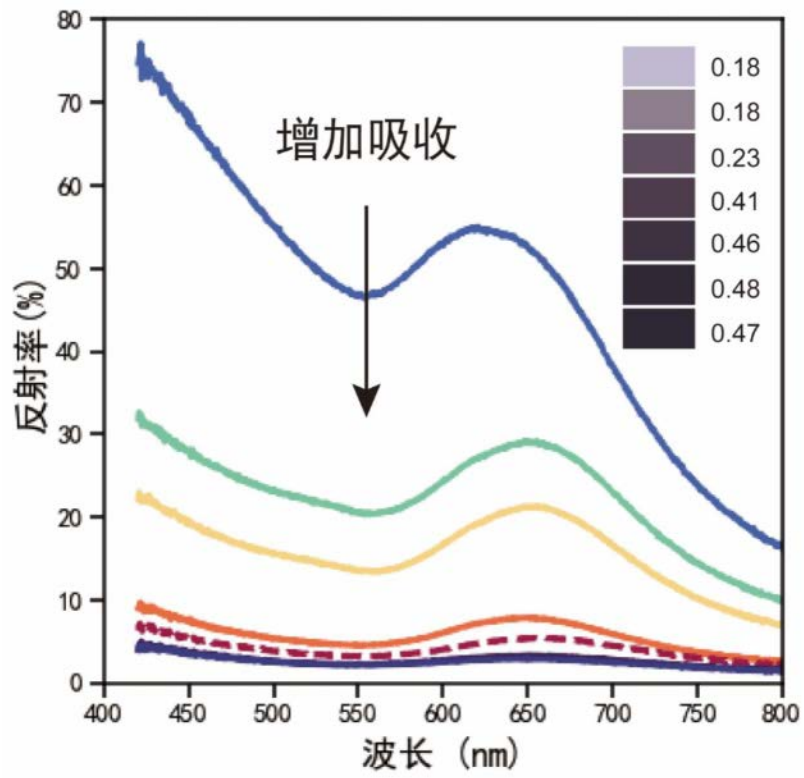


图5