



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111704894 B

(45) 授权公告日 2021.07.20

(21) 申请号 202010498361.9

CN 102020241 A, 2011.04.20

(22) 申请日 2020.06.04

CN 101462388 A, 2009.06.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105229090 A, 2016.01.06

申请公布号 CN 111704894 A

CN 105669046 A, 2016.06.15

(43) 申请公布日 2020.09.25

CN 102632026 A, 2012.08.15

(73) 专利权人 东华大学

WO 2014058290 A1, 2014.04.17

地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路2999号

CN 101492254 A, 2009.07.29

CN 104871035 A, 2015.08.26

(72) 发明人 马莹 高林娇 郭敏

Joe Tien等. "Microfabrication through Electrostatic Self-Assembly". 《Langmuir》. 1997, 第13卷

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所(普通合伙) 31233

Yu Long Han等. "Directed self-assembly of microscale hydrogels by electrostatic interaction". 《BIOFABRICATION》. 2013, (第5期),

代理人 魏峯 黄志达

Syed Mohammad Abid Hasan等. "Wetting translucency of graphene on plasmonic nanohole arrays". 《2D Materials》. 2019, Wetting translucency of graphene on plasmonic nanohole arrays.

(51) Int. Cl.

G03C 17/38 (2006.01)

G09K 5/14 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

G03C 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 101698319 B1, 2017.01.20

CN 102016814 A, 2011.04.13

CN 106633721 A, 2017.05.10

贾伟. "基于静电相互作用的超分子组装及解组装研究". 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》. 2018, (第03期),

审查员 焦若冰

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

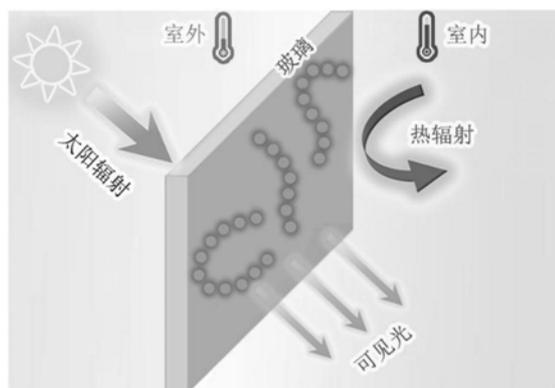
(54) 发明名称

一种高效太阳能加热表面的组装制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高效太阳能加热表面的组装制备方法。该方法包括：将平面基底预处理，然后修饰聚电解质；制备不同的金属纳米粒子水溶胶，将不同的金属纳米粒子水溶胶混合；将修饰电解质的平面基底浸渍于得到的混合纳米粒子胶体中，进行多级静电场驱动的平面线性组装。该方法简单，不需要昂贵的设备，所制纳米粒子线性组装体具有良好的可控性，且具有高效光热转化能力。

CN 111704894 B



1. 一种太阳能加热表面的组装制备方法,包括:

(1) 将平面基底预处理,然后修饰聚电解质,其中预处理的平面基底修饰聚电解质后带正电荷,修饰聚电解质的方法为:首先将基底浸渍在1mg/ml的聚阳离子电解质水溶液中30 min,然后在去离子水中浸渍水洗3次,每次1 min,氮气吹干;然后将基底浸渍在 1 mg/ml的聚阴离子电解质水溶液中15 min,浸渍水洗3次,每次1 min,氮气吹干;如此循环交替浸渍3次以上直至基底可提供丰富的阳离子电荷作为结合位点;

(2) 通过柠檬酸盐还原法制备不同的金属纳米粒子水溶胶,将不同的金属纳米粒子水溶胶混合得到混合纳米粒子胶体;

(3) 将步骤(1)中修饰聚电解质的平面基底浸渍于步骤(2)中混合纳米粒子胶体中,进行多级静电场驱动的平面线性组装,得到太阳能加热表面的线性组装体,其中混合纳米粒子胶体为:体积比8:2-5:5的金纳米粒子胶体和银纳米粒子胶体。

2. 根据权利要求1所述的组装制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中平面基底包括玻璃片、石英片、硅片和云母片中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的组装制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中预处理为:将平面基底进行清洗并用 H_2SO_4 和 H_2O_2 混合溶液处理,其中预处理的平面基底修饰聚电解质后带正电荷。

4. 根据权利要求1所述的组装制备方法,其特征在于,所述聚阳离子电解质为聚二烯丙基二甲基胺 盐酸盐PDDA、聚甲基丙烯基胺盐酸盐PAH、树枝化的聚乙烯胺PEI和线性聚乙烯胺PVA中的一种或几种;聚阴离子电解质为聚苯乙烯磺酸钠盐PSS、聚丙烯酸PAA和带负电的巯基衍生物中的一种或几种。

5. 一种如权利要求1所述的组装制备方法制备得到的太阳能加热表面线性组装体。

6. 一种如权利要求1所述的组装制备方法制备得到的太阳能加热表面线性组装体在节能玻璃中的应用。

一种高效太阳能加热表面的组装制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能膜材料制备领域,特别涉及一种高效太阳能加热表面的组装制备方法。

背景技术

[0002] 降低能源消耗是现代社会的可持续发展的主要挑战,高效太阳能加热表面用作建筑窗户可以促进室内外的热平衡,通过光热转化来提高平均辐射温度,并阻止向寒冷的室外传递热量,提高建筑物的热能效率,以节省冬季的能源消耗。当前的太阳能加热表面由传统的玻璃和光热材料组成,包括基于先进制造技术的金属基、碳基和半导体基材料等。然而,大多数光热材料的颜色为黑色,既具有优异的光热转化效果又具有适宜的可见光透明性的太阳能加热表面尚待探索。

[0003] 金属纳米粒子具有独特的表面等离子体共振性质,对金属纳米粒子进行线性组装,可显著增强等离子体共振的纵向耦合,并使表面等离子体共振峰发生红移并出现耦合峰,从而在近红外区域产生宽带吸收,使其在光热转化领域具有广阔的应用前景。但是,当将纳米粒子线性组装体应用于平面材料时,它们易于随机堆叠,从而消除了它们在光波响应方面的结构优势。迄今为止,纳米粒子的平面线性组装体主要是通过离子束(FIB)和电子束光刻(EBL)刻蚀技术以及模板法制备,其制备过程复杂且依赖于昂贵的设备。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种纳米粒子平面线性组装的简单方法,以克服现有技术制备纳米粒子平面组装体过度依赖昂贵设备、且制备过程复杂的问题,进而发展一种高效太阳能加热表面的可放大化制备方法。

[0005] 本发明提供一种高效太阳能加热表面的组装制备方法,包括:

[0006] (1) 将平面基底预处理,然后修饰聚电解质;

[0007] (2) 通过柠檬酸盐还原法制备不同的金属纳米粒子水溶胶,将不同的金属纳米粒子水溶胶混合得到混合纳米粒子胶体;

[0008] (3) 将修饰聚电解质的平面基底浸渍于步骤(2)中混合纳米粒子胶体中,进行多级静电场驱动的平面线性组装,得到太阳能加热表面的线性组装体。

[0009] 所述步骤(1)中预处理为:将平面基底浸渍于去离子水中超声震荡,然后置于 H_2SO_4 和 H_2O_2 混合溶液中处理。具体为:将平面基底浸渍于去离子水中超声震荡10min;然后将平面基底放在体积比为7:3的浓硫酸 H_2SO_4 和双氧水 H_2O_2 混合溶液中加热直到有大量气泡产生又消失后取出,冷却后用去离子水冲洗,然后将基底浸渍在去离子水中超声震荡清洗3次,每次10min,氮气吹干。

[0010] 所述步骤(1)中平面基底为本领域内常规的平面基底,包括无机非金属材料或合成高分子材料。

[0011] 所述无机非金属材料为本领域常规使用的无机非金属材料,优选地,玻璃片、石英

片、硅片和云母片中的一种或几种。

[0012] 所述合成高分子材料为本领域常规使用的合成塑料材料,优选地,对苯二甲酸缩乙二醇酯、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚乙烯、聚三氟氯乙烯和聚四氟乙烯中的一种或几种。

[0013] 所述步骤(1)中电解质为:官能团为胺基的聚合物或官能团为胺基的聚合物和官能团为羧基的聚合物。

[0014] 所述官能团为胺基的聚合物为聚二烯丙基二甲基铵盐酸盐PDDA、聚甲基丙烯基胺盐酸盐PAH、树枝化的聚乙烯胺PEI和线性聚乙烯胺PVA中的一种或几种。

[0015] 所述官能团为羧基的聚合物为聚苯乙烯磺酸钠盐PSS、聚丙烯酸PAA和带负电的巯基衍生物中的一种或几种。

[0016] 所述步骤(1)中修饰聚电解质的方法为:在预处理过的平面基底上交替沉积聚阳离子电解质和聚阴离子电解质。具体为:首先将基底浸渍在1mg/ml的聚阳离子电解质水溶液中30min,然后在去离子水中浸渍水洗3次,每次1min,氮气吹干;然后将基底浸渍在1mg/ml的聚阴离子电解质水溶液中15min,浸渍水洗3次,每次1min,氮气吹干;如此循环交替浸渍3次以上直至基底可提供丰富的阳离子电荷作为结合位点。

[0017] 所述步骤(1)中预处理的平面基底修饰聚电解质后带正电荷。

[0018] 所述步骤(2)中金属纳米粒子为金、银、铂、铱和铑贵金属纳米粒子中的一种或几种。

[0019] 所述金属纳米粒子为金纳米粒子,金属纳米粒子水溶胶的制备方法为:在搅拌下将500mL HAuCl_4 水溶液(1.0mM)加热至沸腾,然后加入50mL柠檬酸钠水溶液(38.8mM),将反应混合物保持沸腾并搅拌30min,直到Au水性胶体变成酒红色,停止加热继续搅拌直至冷却至室温。

[0020] 所述金属纳米粒子为银纳米粒子,金属纳米粒子水溶胶的制备方法为:在搅拌下将500mL的 AgNO_3 水溶液(1.1mM)加热至沸腾,随后添加10mL的柠檬酸钠水溶液(36.2mM),保持混合溶液沸腾并搅拌1h,所得的Ag水性胶体显示黄灰色,停止加热继续搅拌直至冷却至室温。

[0021] 所述步骤(3)中混合纳米粒子胶体为:体积比8:2-5:5的金纳米粒子胶体和银纳米粒子胶体。

[0022] 本发明还提供一种上述方法制备得到的线性组装体。

[0023] 本发明还提供一种上述方法制备得到的线性组装体的应用。

[0024] 本发明涉及的多级静电场由不同表面电荷强度的纳米粒子提供,驱动纳米粒子在平面内进行各向异性运动,通过静电力的排斥竞争平衡协同纳米粒子间的范德华力和偶极相互作用,促进基底上纳米粒子低聚物的随机生成和纳米粒子链的平面内生长,实现纳米粒子的平面线性组装。

[0025] 本发明通过多级静电场驱动的金属纳米粒子平面内线性组装,以增强金属纳米粒子的表面等离子体效应,使表面等离子体共振峰发生红移并出现耦合峰,在近红外区产生宽带吸收,从而获得具有高效光热转化能力的太阳能加热表面。该表面的光热转化效应基于等离激元诱导的热电子转移机制。金属纳米粒子在太阳辐射下会产生等离激元,这些等离激元会立即衰减为热电子,从而加热周围的环境。金属纳米粒子线性组装体的链状形态可通过等离激元共振的纵向耦合进一步提高热电子的传输效率。金属纳米粒子线性组装体

显著增强了等离子体共振的纵向耦合,并使表面等离子体共振峰发生红移并出现耦合峰,从而在近红外区域产生宽带吸收,进而获得具有高效光热转化能力。

[0026] 本发明通过浸渍的方法在基底表面上进行线性组装,可获得不同光热转化能力的太阳能加热表面。

[0027] 本发明制备的高效太阳能加热表面由多级静电场驱动金属纳米粒子线性组装而成,具有高效的光热转化能力,应用于建筑窗户上可达到出色的太阳能加热效果和适宜的可见透射性,从而节省了建筑采暖中的能源消耗。

[0028] 有益效果

[0029] (1) 本发明提供了一种新的纳米粒子平面线性组装的方法,其方法简单且实用性强,可实现工业化应用生产,发展了一种高效太阳能加热表面的简单制备方法,从而解决了金属纳米粒子在节能玻璃应用中光热转化效应与可见光透过率的矛盾冲突。

[0030] (2) 本发明借助多级静电场驱动组装,通过静电力的排斥竞争平衡协同纳米粒子间的范德华力和偶极相互作用,促进基底上纳米粒子低聚物的随机生成和纳米粒子链的平面内生长,实现了纳米粒子的线性平面组装,增强了金属纳米粒子的等离子体效应,获得了具有高效光热转化能力和优良光透过性的太阳能加热表面。

[0031] (3) 本发明简单,不需要昂贵的设备,所制纳米粒子线性组装体具有良好的可控性。

附图说明

[0032] 图1为本发明太阳能加热表面光热转化的示意图;

[0033] 图2为实施例1,2,3中所用的AuNPs的TEM形貌图;

[0034] 图3为实施例1,2,3中所用的AgNPs的TEM形貌图;

[0035] 图4为实施例1中组装Au/Ag=8/2 2h后,线性组装Au NPs的SEM形貌图;

[0036] 图5为实施例1中Au/Ag=8/2溶液中所获得的线性组装Au NPs膜的可见光透过率;

[0037] 图6为实施例1中Au/Ag=8/2线性组装Au NPs的太阳能加热能力图;

[0038] 图7为实施例2中组装Au/Ag=7/3 2h后,线性组装Au NPs的SEM形貌图;

[0039] 图8为实施例2中Au/Ag=7/3线性组装Au NPs的太阳能加热能力图;

[0040] 图9为实施例3中组装Au/Ag=5/5 2h后,线性组装Au NPs的SEM形貌图;

[0041] 图10为实施例3中Au/Ag=5/5线性组装Au NPs的太阳能加热能力图。

具体实施方式

[0042] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0043] 实施例1

[0044] (1) 普通玻璃片的预处理,具体操作步骤如下:

[0045] 将玻璃片($7 \times 7 \text{cm}^2$)浸渍于去离子水中超声震荡清洗10min;然后将玻璃片放在体积比为7:3的浓硫酸 H_2SO_4 和双氧水 H_2O_2 混合溶液中加热直到有大量气泡产生又消失后取

出,冷却后用去离子水冲洗,然后将玻璃片浸渍在去离子水中超声震荡清洗3次,每次10min,氮气吹干。

[0046] (2) 玻璃片的聚电解质基底修饰层的具体制备步骤如下:

[0047] 在经预处理后的玻璃片上交替沉积聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 和聚苯乙烯磺酸钠 (PSS),具体沉积步骤如下:首先将玻璃片浸渍在1mg/ml的PDDA水溶液中30min,用去离子水润洗3次,每次1min;然后继续用同样的步骤交替浸渍于1mg/ml的PSS水溶液和PDDA水溶液中各15min,清洗,氮气吹干后,待用。

[0048] (3) 金纳米粒子胶体和银纳米粒子胶体的制备,具体操作步骤如下:

[0049] 通过柠檬酸盐还原法合成,在搅拌下将500mL HAuCl_4 水溶液(1.0mM)加热至沸腾,然后加入50mL柠檬酸钠水溶液(38.8mM),将反应混合物保持沸腾并搅拌30min,直到Au水性胶体变成酒红色,停止加热继续搅拌直至冷却至室温。类似地,在搅拌下将500mL的 AgNO_3 水溶液(1.1mM)加热至沸腾,随后添加10mL的柠檬酸钠水溶液(36.2mM),保持混合溶液沸腾并搅拌1h,所得的Ag水性胶体显示黄灰色,停止加热继续搅拌直至冷却至室温。

[0050] 所用柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、四氯金酸三水合物($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银(AgNO_3)、聚二烯丙基二甲基铵盐酸盐(PDDA)和聚苯乙烯磺酸钠盐(PSS)均购于Sigma-Aldrich公司,以上药品均为分析纯没有进一步纯化。

[0051] (4) 金属纳米粒子平面线性组装体的制备,具体操作步骤如下:

[0052] 将步骤(3)中的金纳米粒子胶体和银纳米粒子胶体按体积比为8:2充分混合,将步骤(2)中得到的玻璃基底在混合胶体中浸渍1~6h,进行多级静电场驱动金属纳米粒子平面线性组装,浸渍完成后将玻璃基底取出,在去离子水中浸渍水洗3次,每次1min,氮气吹干。

[0053] 本实施例线性组装体的结构表征和光热性能研究。 $\text{Au}/\text{Ag}=8/2$ 的混合胶体中,组装1h后,NP低聚物开始大量出现在基底表面上。在太阳能模拟器(3.2个太阳)的照射下,测量线性组装体的表面温度变化。与分散Au纳米粒子膜的 52.4°C 相比,蠕状Au NP组装3h照射10min后温度升高到 58.2°C ,显示出更好的光热转换效果。

[0054] 图2表明:所用的Au NPs为球状,其平均粒径为 $14.2 \pm 1.7\text{nm}$;

[0055] 图3表明:所用的Ag NPs的形貌包括了球状和椭圆状,其平均粒径为 $68.7 \pm 8.8\text{nm}$;

[0056] 图4表明:在 $\text{Au}/\text{Ag}=8/2$ 的溶液中组装2h后,NP膜的SEM形貌图。平面基底上沉积了大量的较小粒径的Au NPs和大粒径的Ag NPs,其中较小粒径的Au NPs呈现出蠕虫状的线形组装结构;

[0057] 图5表明: $\text{Au}/\text{Ag}=8/2$ 溶液中所获得的线性组装Au NPs膜在300~800nm可见光区内的透过率基本高于70%,具有良好的透光性;

[0058] 图6表明: $\text{Au}/\text{Ag}=8/2$ 溶液中所获得的线性组装Au NPs膜,在3个太阳光强的辐射下10min后的红外热成像照片,表明了其光热转化能力随着纳米粒子组装时间的增加,不断增强。

[0059] 实施例2

[0060] 本实施例中金/银纳米粒子混合胶体按体积比7:3进行配置,浸渍时间为2~6h,实验其他控制条件与实施例1相同。具体地,随着Au的比例降低,Au NP低聚物的产生和Au NP链的生长变得困难,组装2h出现NP低聚物。组装6h,所得Au NP组装体照射10min后温度升高到 57.4°C 。

[0061] 图7表明:在Au/Ag=7/3的溶液中组装2h后,平面基底上沉积的Au NPs呈现出蠕虫状的线形组装结构,相较于图4(Au/Ag=8/2)是蠕虫结构纳米粒子链略短一些;

[0062] 图8表明:Au/Ag=7/3溶液中所获得的线性组装Au NPs膜,在3个太阳光强的辐射下10min后的红外热成像照片,表明了其光热转化能力随着纳米粒子组装时间的增加,不断增强,其中组装6h的NP膜温度可升至57.4℃。

[0063] 实施例3

[0064] 本实施例中金/银纳米粒子混合胶体按体积比5:5进行配置,浸渍时间为3~6h,实验其他控制条件与实施例1相同。随着Au比例的降低,Au/Ag=5/5的NP低聚物的出现推迟至3h,Au NPs链的长度相应地减少。组装6h,所得Au NP组装体照射10min后温度升高到55.9℃。

[0065] 图9表明:在Au/Ag=5/5的溶液中组装2h后,平面基底上沉积的Au NPs也呈现出了蠕虫状的线形组装结构,相较于图7(Au/Ag=7/3),这里的纳米粒子蠕虫链的数目更少;

[0066] 图10表明:Au/Ag=5/5溶液中所获得的线性组装Au NPs膜,在3个太阳光强的辐射下10min后的红外热成像照片,表明了其光热转化能力随着纳米粒子组装时间的增加,不断增强,其中组装6h的NP膜温度可升至55.9℃,相较于Au/Ag=8/2和Au/Ag=7/3,其升温效果下降了。

[0067] 对比例1

[0068] 利用逐层溅射沉积技术制备Au和TiO₂复合纳米粒子表面,具体为通过Evatec BAK501LL热蒸发一层2nm厚度的铬,作为粘附层,然后用Von Ardenne CS 320C溅射仪在氩气环境下交替沉积Au和TiO₂。在2.4个太阳照射下实现13℃的升温,这一温差效果远小于本发明3个太阳照射下31.7℃的升温。此外,其透光率仅为2%远远小于本发明~70%的可见光透过度。

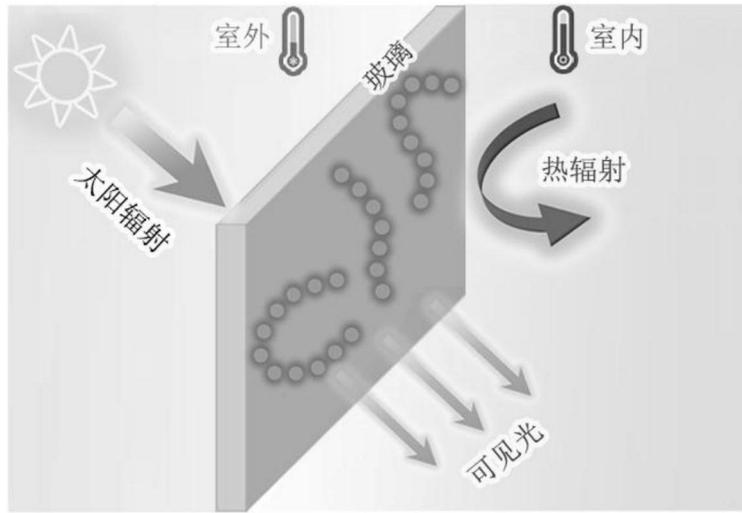


图1

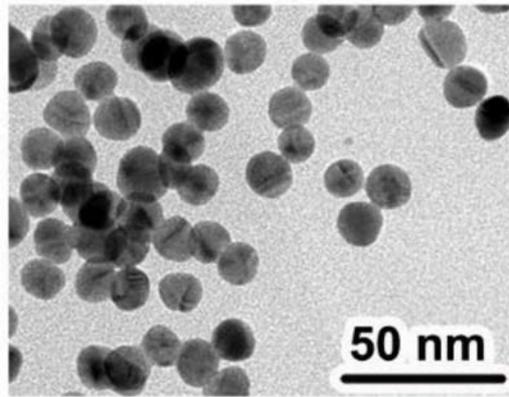


图2

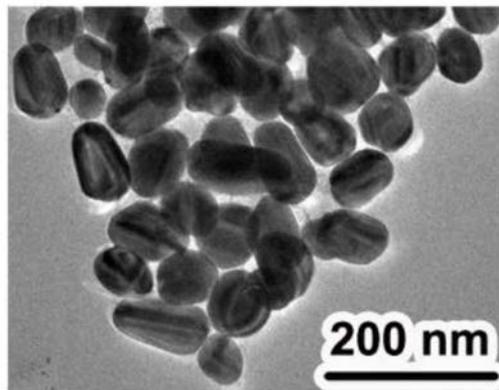


图3

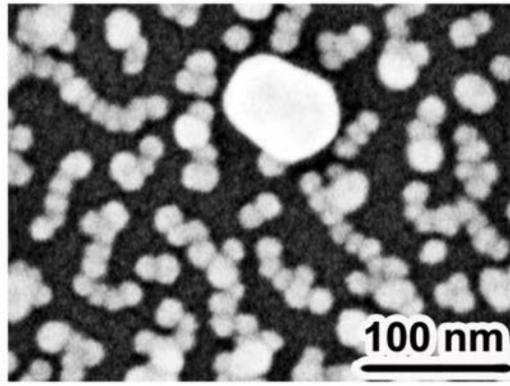


图4

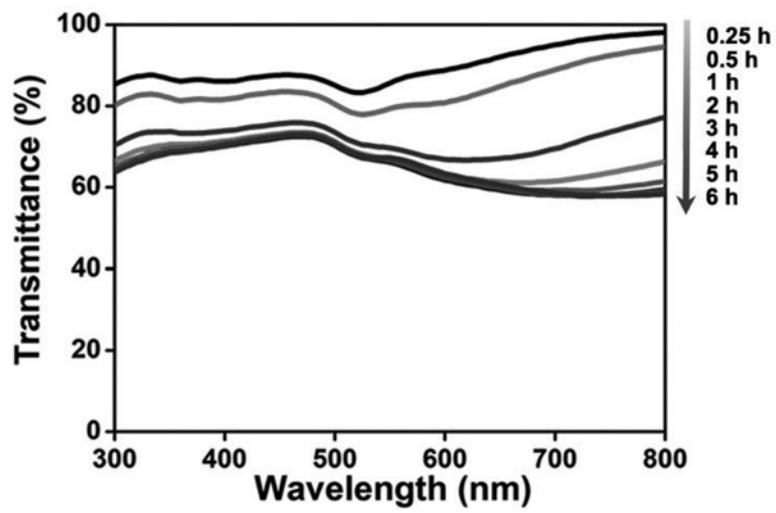


图5

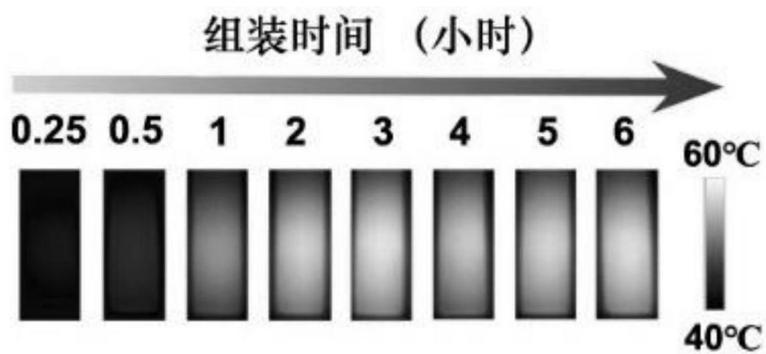


图6

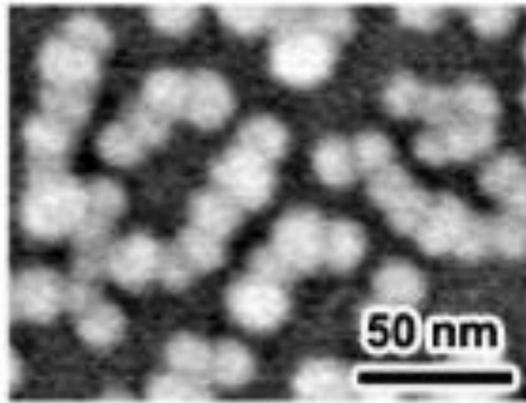


图7

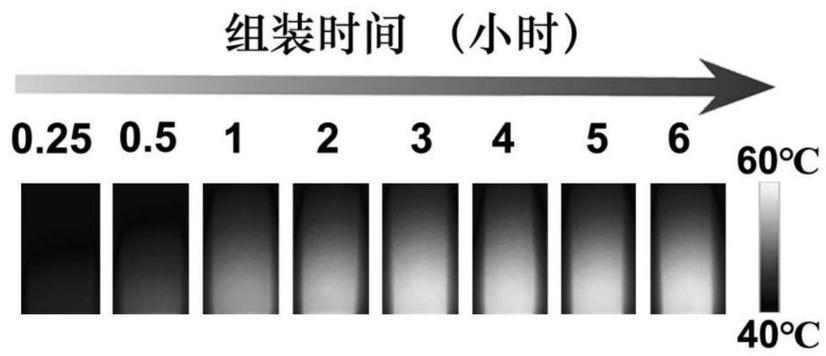


图8

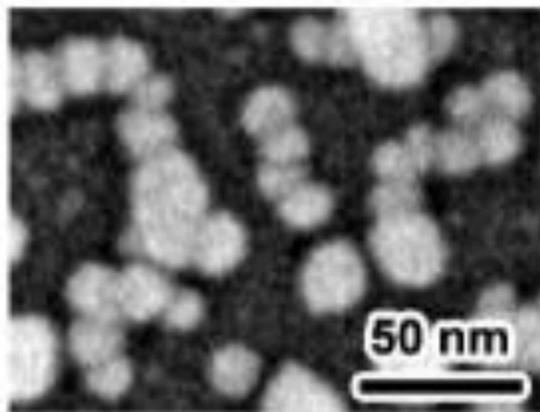


图9

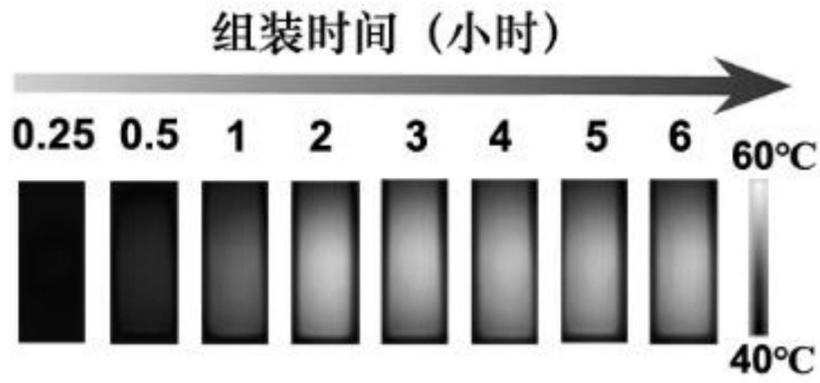


图10