



(10) 授权公告号 CN 112143003 B

(45) 授权公告日 2022.11.01

(21) 申请号 202010991717.2

C08L 29/04 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.18

C08K 9/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 9/02 (2006.01)

申请公布号 CN 112143003 A

C08K 7/00 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.12.29

(73) 专利权人 华侨大学

地址 362000 福建省泉州市丰泽区城东城
华北路269号

(72) 发明人 蒋妮娜 周海军 梁丽丽

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所
有限公司 35204

专利代理师 张松亭 姜谧

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109001183 A, 2018.12.14

CN 104911819 A, 2015.09.16

CN 110256791 A, 2019.09.20

JP 2006104255 A, 2006.04.20

王晓军等. Ag-PVA和Ag-PVA/TiO₂复合超薄
膜的制备及性能研究.《感光科学与光化学》
.2006, (第06期),

审查员 崔淑芹

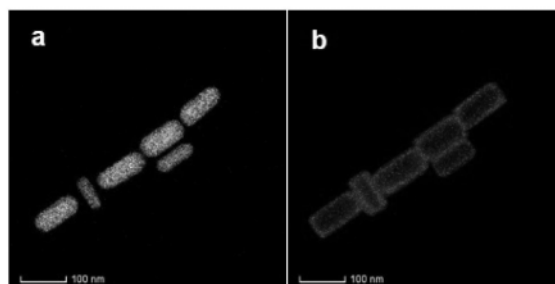
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种具有可见光热转换性能的贵金属/高分子
复合薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的制备方法,包括如下步骤:(1)将表面修饰了阳离子型表面活性剂的金银核壳纳米棒水溶液注入电泳沉积装置内,在电压作用下将金银核壳纳米棒沉积于平板电极表面,形成单层纳米颗粒结构,获得负载金银核壳纳米棒的平板电极;(2)在上述负载金银核壳纳米棒的平板电极表面浇筑高分子聚合物水溶液,然后于60-100℃干燥形成薄膜,将该薄膜从上述平板电极的表面剥离,即得所述贵金属/高分子复合薄膜。本发明制得的贵金属/高分子复合薄膜在可见光(波长为420nm-900nm)的照射下的表面温度可达40-90℃。



1. 一种具有可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 将金银核壳纳米棒加入并分散于阳离子型表面活性剂溶液中,充分混合振荡,获得表面修饰了阳离子型表面活性剂的金银核壳纳米棒水溶液;

(2) 将上述表面修饰了阳离子型表面活性剂的金银核壳纳米棒水溶液注入电泳沉积装置内,在3-10V电压作用下将金银核壳纳米棒沉积于平板电极表面,形成单层纳米颗粒结构,获得负载金银核壳纳米棒的平板电极;上述阳离子型表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基氯化铵,上述平板电极为金板电极、铂片电极、氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极或氟掺杂氧化锡导电玻璃电极,上述金银核壳纳米棒的金内核长度为10-100 nm,直径为5-60 nm,银纳米壳的厚度为2-30 nm;

(3) 在上述负载金银核壳纳米棒的平板电极表面浇筑高分子聚合物水溶液,然后于60-100℃干燥形成薄膜,将该薄膜从上述平板电极的表面剥离,即得所述贵金属/高分子复合薄膜;上述高分子聚合物为聚二甲基硅氧烷或聚乙烯醇。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述金银核壳纳米棒水溶液的高度在电泳沉积装置中与平板电极的高度比1:3-2: 3。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述金银核壳纳米棒水溶液的光密度值为0.1-0.7。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述金银核壳纳米棒水溶液的光密度值为0.2-0.6。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述阳离子型表面活性剂溶液的浓度为0.001-0.01mol/L。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述阳离子型表面活性剂溶液的浓度为0.004-0.006mol/L。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述高分子聚合物水溶液的浓度为2-90wt%。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述高分子聚合物水溶液的浓度为10-80wt%。

9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的干燥的温度为75-85℃。

10. 如权利要求1至9中任一权利要求所述的制备方法,其特征在于:所述贵金属/高分子复合薄膜上的金银核壳纳米棒的颗粒密度为2-40颗/ μm^2 。

一种具有可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能性薄膜材料技术领域,具体涉及一种具有可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 在特定波长的光场照射下,贵金属纳米颗粒能够将吸收的光能转化为电子谐振的动能,即发生了局域表面等离子共振。该动能可以通过晶格对电子的散射进一步转化为晶格的振动能。当晶格振动产生振动能的以热能的形式传递到周围环境时,环境温度将升高。相较于常见有机分子的光热试剂相比,贵金属纳米颗粒具有更高的光热稳定性。因此,贵金属纳米颗粒在癌症热疗、药物释放、蒸汽制备、海水蒸发、光催化等应用中具有独特的优势。

[0003] 目前利用化学还原法合成的贵金属纳米颗粒通常被分散于溶液中,然而在脱离溶液后则易发生团聚现象。团聚的贵金属纳米颗粒所承载的局域表面等离子共振发生不可控的耦合效应,从而导致纳米颗粒原本的光学吸收峰的消失,即丧失光热转换的性能。制备由均匀分散的贵金属纳米颗粒所组成的固状材料是其大面积实践应用的关键。Yanbing Yang等人(ACS Energy Letter,2018,3,1165-1171)报道了一种由单壁碳纳米管膜与金纳米棒所组成的具有良好水蒸发能力的双层二维膜材料。然而,金纳米棒由于自身不具备宽带的广谱吸收,所以无法获得高的光利用率,这极大限制了它的光热转换性能。与单一的金和银纳米颗粒相比,金/银核壳纳米颗粒在可见区具有宽带的等离子共振吸收以及更好稳定性(Optics Letters,2015,3,990-993)。因此,金/银核壳纳米结构可以更加充分地吸收和利用太阳能。然而目前尚未见任何关于由金/银核壳纳米结构所组成的具有可见光热转换性能的薄膜材料及其合成方法的报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种具有可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种具有可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 将金银核壳纳米棒加入并分散于阳离子型表面活性剂溶液中,充分混合振荡,获得表面修饰了阳离子型表面活性剂的金银核壳纳米棒水溶液;

[0008] (2) 将上述表面修饰了阳离子型表面活性剂的金银核壳纳米棒水溶液注入电泳沉积装置内,在3-10V电压作用下将金银核壳纳米棒沉积于平板电极表面,形成单层纳米颗粒结构,获得负载金银核壳纳米棒的平板电极;上述阳离子型表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十烷基三甲基溴化铵或十六烷基

三甲基氯化铵,上述平板电极为金板电极、铂片电极、氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极或氟掺杂氧化锡导电玻璃电极,上述金银核壳纳米棒的金内核长度为10-100nm,直径为5-60nm,银纳米壳的厚度为2-30nm;

[0009] (2)在上述负载金银核壳纳米棒的平板电极表面浇筑高分子聚合物水溶液,然后于60-100℃干燥形成薄膜,将该薄膜从上述平板电极的表面剥离,即得所述贵金属/高分子复合薄膜;上述高分子聚合物为聚二甲基硅氧烷或聚乙烯醇。

[0010] 在本发明的一个优选实施方案中,所述金银核壳纳米棒水溶液的高度在电泳沉积装置中与平板电极的高度比1:3-2:3。

[0011] 在本发明的一个优选实施方案中,所述金银核壳纳米棒水溶液的光密度值为0.1-0.7。

[0012] 进一步优选的,所述金银核壳纳米棒水溶液的光密度值为0.2-0.6。

[0013] 在本发明的一个优选实施方案中,所述金银核壳纳米棒水溶液的高度与平板电极的高度比2:3-1:3。

[0014] 在本发明的一个优选实施方案中,所述阳离子型表面活性剂溶液的浓度为0.001-0.01mol/L。

[0015] 进一步优选的,所述阳离子型表面活性剂溶液的浓度为0.004-0.006mol/L。

[0016] 在本发明的一个优选实施方案中,所述高分子聚合物水溶液的浓度为2-90wt%。

[0017] 进一步优选的,所述高分子聚合物水溶液的浓度为10-80wt%。

[0018] 在本发明的一个优选实施方案中,所述步骤(2)中的干燥的温度为75-85℃。

[0019] 在本发明的一个优选实施方案中,所述贵金属/高分子复合薄膜上的金银核壳纳米棒的颗粒密度为2-40颗/ μm^2 。

[0020] 本发明的有益效果是:

[0021] 1、本发明制得的贵金属/高分子复合薄膜材料以均匀分散的金银核壳纳米棒为可见光吸收剂,以高分子聚合物薄膜材料为载体,在保持金银核壳纳米棒光热性能的同时实现了核壳纳米棒在宏观尺度上的大面积制造,所制得的贵金属/高分子复合薄膜材料在海水蒸发和光催化应用中有极大的应用空间。

[0022] 2、本发明的合成方法简单,无使用有机试剂,绿色环保,操作条件易于控制,可通过调节金银核壳纳米棒在薄膜材料中的颗粒密度来精准控制复合薄膜材料的光热转换性能,且不会引起纳米棒的团聚。

[0023] 3、本发明制得的贵金属/高分子复合薄膜在可见光(波长为420nm-900nm)的照射下的表面温度可达40-90℃。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1至3中所使用的金银核壳纳米棒的元素分布图,其中,a为金元素分布图,b为银元素分布图。

[0025] 图2为本发明实施例1所得的沉积于导电玻璃电极表面的金银核壳纳米棒结构后的外观照片(a)和扫描电子显微镜照片(b)。

[0026] 图3为本发明实施例1、2、3所得具有可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的外观照片。

[0027] 图4为本发明实施例1所得的可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜的紫外-可见光谱图。

[0028] 图5为本发明实施例1所得的可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜在可见光照射下的温度随时间变化曲线图。

[0029] 图6为本发明实施例1所得的可见光热转换性能的贵金属/高分子复合薄膜在手持式光热成像仪拍摄下的光热成像照片。

具体实施方式

[0030] 以下通过具体实施方式结合附图对本发明的技术方案进行进一步的说明和描述。

[0031] 实施例1

[0032] (1) 将具有特定大小的金银核壳纳米棒(金内核长度为1100nm,直径为50nm,银纳米壳的厚度为20nm)加入并分散于0.004mol/L的阳离子型表面活性剂溶液中,混合振荡30min;将表面修饰了十六烷基三甲基氯化铵的金银核壳纳米棒水溶液(光密度值为0.6,溶液高度与氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极的高度比为2:3)注入电泳沉积装置内,在4.5V的电压下将金银核壳纳米棒沉积于氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极的表面3.5h,形成单层纳米颗粒结构,获得如图2所示的负载金银核壳纳米棒的平板电极;如图1所示;

[0033] (2) 在上述负载金银核壳纳米棒的平板电极表面浇筑浓度为10wt%的聚乙烯醇(PVA)水溶液,然后于80℃的烘箱内干燥形成薄膜,将该薄膜从上述平板电极的表面剥离,即得如图3a所示的所述贵金属/高分子复合薄膜,其中金银核壳纳米棒的颗粒密度为12颗/ μm^2

[0034] 由图4所示的紫外-可见光谱可知,本实施例制得的贵金属/高分子复合薄膜在可见光区有宽带光吸收特征。在可见光(波长为420nm-900nm)的照射20min后达到平衡温度,即73℃(如图5和图6所示)。

[0035] 实施例2

[0036] (1) 将具有特定大小的金银核壳纳米棒(金内核长度为100nm,直径为50nm,银纳米壳的厚度为20nm)加入并分散于0.004mol/L的阳离子型表面活性剂溶液中,混合振荡30min;将上述表面修饰了十六烷基三甲基氯化铵的金银核壳纳米棒水溶液(光密度值为0.2,溶液高度与氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极的高度比为2:3)注入电泳沉积装置内,在4.5V的电压下将金银核壳纳米棒沉积于氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极的表面3.5h,形成单层纳米颗粒结构,获得负载金银核壳纳米棒的平板电极;如图1所示,上述金银核壳纳米棒的金内核长度为10-100nm,直径为5-60nm,银纳米壳的厚度为2-30nm;

[0037] (2) 在上述负载金银核壳纳米棒的平板电极表面浇筑浓度为10wt%的聚乙烯醇(PVA)水溶液,然后于80℃的烘箱内干燥形成薄膜,将该薄膜从上述平板电极的表面剥离,即得如图3b所示的所述贵金属/高分子复合薄膜,其中金银核壳纳米棒的颗粒密度为9颗/ μm^2

[0038] 本实施例制得的贵金属/高分子复合薄膜在可见光区有宽带光吸收特征。在可见光(波长为420nm-900nm)的照射20min后达到平衡温度,即63℃。

[0039] 实施例3

[0040] (1) 将具有特定大小的金银核壳纳米棒(金内核长度为100nm,直径为50nm,银纳米

壳的厚度为20nm)加入并分散于0.006mol/L的阳离子型表面活性剂溶液中,混合振荡30min;将上述表面修饰了十六烷基三甲基氯化铵的金银核壳纳米棒水溶液(15mL,光密度值为0.6,溶液高度与氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极的高度比为2:3)注入电泳沉积装置内,在4.5V的电压下将金银核壳纳米棒沉积于氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极的表面3.5h,形成单层纳米颗粒结构,获得负载金银核壳纳米棒的平板电极;如图1所示,上述金银核壳纳米棒的金内核长度为10-100nm,直径为5-60nm,银纳米壳的厚度为2-30nm;

[0041] (2)在上述负载金银核壳纳米棒的平板电极表面浇筑浓度为10wt%的聚乙烯醇(PVA)水溶液,然后于80℃的烘箱内干燥形成薄膜,将该薄膜从上述平板电极的表面剥离,即得如图3c所示的所述贵金属/高分子复合薄膜,其中金银核壳纳米棒的颗粒密度为18颗/ μm^2

[0042] 本实施例制得的贵金属/高分子复合薄膜在可见光区有宽带光吸收特征。在可见光(波长为420nm-900nm)的照射20min后达到平衡温度,即78℃。

[0043] 实施例4

[0044] 步骤同实施例1,选用金内核长度为100nm、直径为60nm、银纳米壳的厚度为30nm的金银核壳纳米棒,用3V的电压代替4.5V的电压进行电泳沉积,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到45℃。

[0045] 实施例5

[0046] 步骤同实施例1,选用金内核长度为10nm、直径为5nm、银纳米壳的厚度为2nm的金银核壳纳米棒,用10V的电压代替4.5V的电压进行电泳沉积,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到59℃。

[0047] 实施例6

[0048] 步骤同实施例1,用80wt%的聚二甲基硅氧烷(PDMS)水溶液代替10wt%的聚乙烯醇水溶液,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到70℃。

[0049] 实施例7

[0050] 步骤同实施例2,将表面修饰了十六烷基三甲基氯化铵的金银核壳纳米棒水溶液体积增加至25mL,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到58℃。

[0051] 实施例8

[0052] 步骤同实施例2,选用金内核长度为10nm、直径为5nm、银纳米壳的厚度为2nm的金银核壳纳米棒,用10V的电压代替4.5V的电压进行电泳沉积,同时将十六烷基三甲基溴化铵代替十六烷基三甲基氯化铵,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到59℃。

[0053] 实施例9

[0054] 步骤同实施例2,将30wt%的聚乙烯醇水溶液代替10wt%的聚乙烯醇水溶液,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到63℃。

[0055] 实施例10

[0056] 步骤同实施例2,将金板电极代替于氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到63℃。

[0057] 实施例11

[0058] 步骤同实施例2,将溶液高度与氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极的高度比由1:3,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到78℃。

[0059] 实施例12

[0060] 步骤同实施例2,将氟掺杂氧化锡导电玻璃电极代替于氧化铟锡半导体透明导电玻璃电极,所得到的贵金属/高分子复合薄膜的表面的平衡温度在可见光照射下可达到78℃。

[0061] 以上所述,仅为本发明的较佳实施例而已,故不能依此限定本发明实施的范围,即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰,皆应仍属本发明涵盖的范围内。

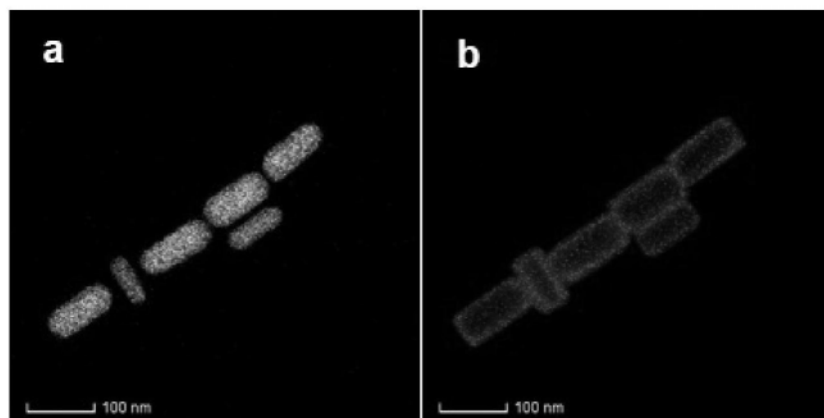


图1

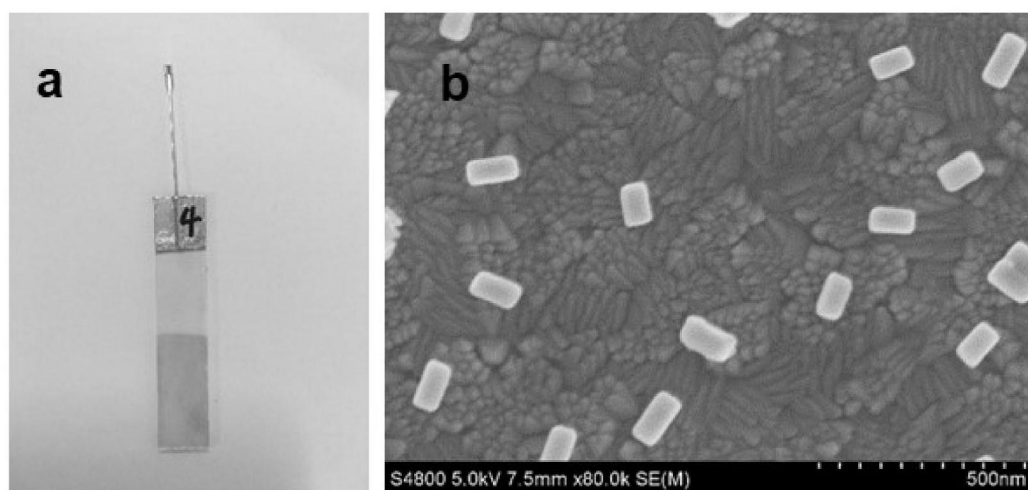


图2

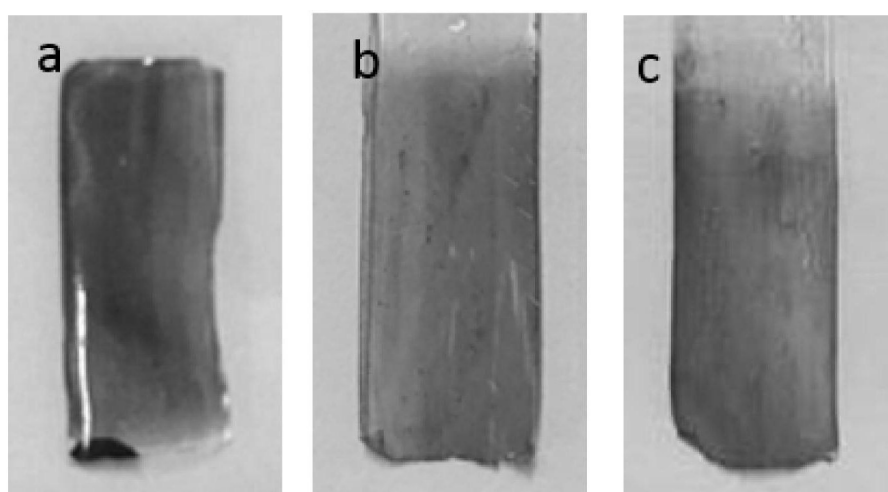


图3

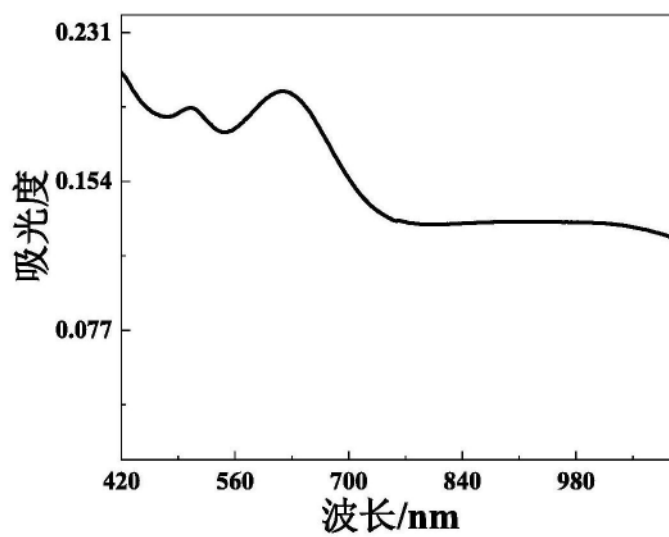


图4

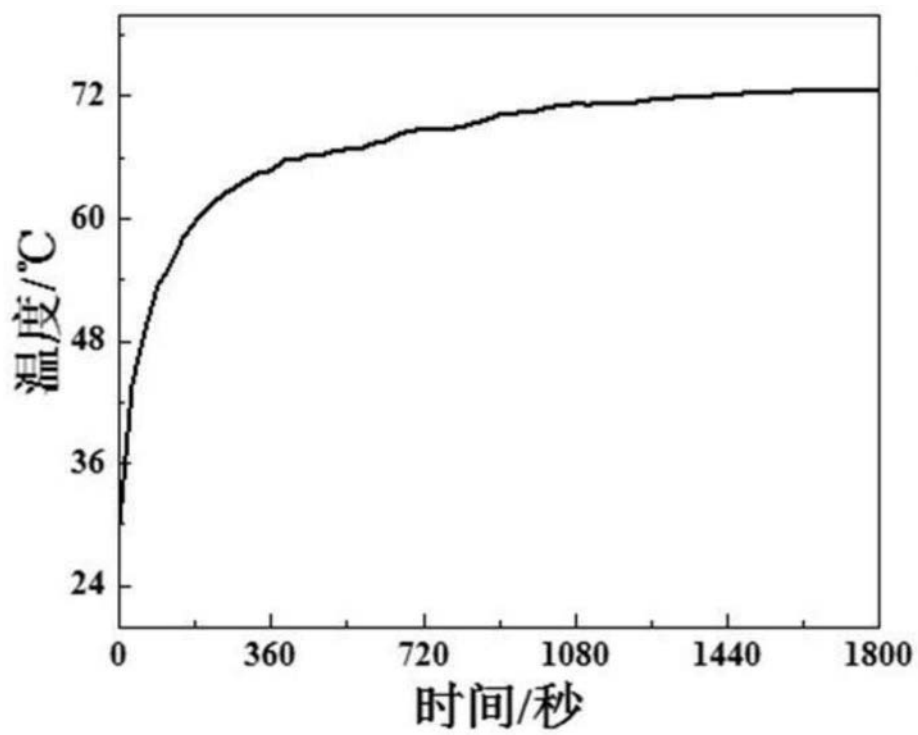


图5



图6