(19) 国家知识产权局



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112005166 B (45) 授权公告日 2024.05.10

K・拉达瓦茨 L・依再克C・A・赫伯 P・C・B・威吉

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理 有限公司 11280 专利代理师 王勇 王博

(51) Int.CI. GO2F 1/17(2019.01) GO2F 1/19(2019.01)

(56) 对比文件

CN 103460123 A,2013.12.18

JP 2004522180 A,2004.07.22

JP 2014208595 A,2014.11.06

US 2005270628 A1,2005.12.08

US 2009034055 A1,2009.02.05

US 6323989 B1,2001.11.27

审查员 徐闵喃

权利要求书2页 说明书10页 附图7页

(21)申请号 201880092616.2

(22)申请日 2018.04.23

(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112005166 A

(43)申请公布日 2020.11.27

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.10.21

(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2018/028824 2018.04.23

(87) PCT国际申请的公布数据 W02019/209240 EN 2019.10.31

(73) 专利权人 伊英克公司 地址 美国马萨诸塞州

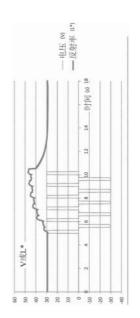
(72) **发明人** S•J•特尔弗 R•J•小保利尼 S•布尔 J•A•里奇

(54) 发明名称

基于纳米粒子的可变透射装置

(57) 摘要

可变透射介质包括流体和分散在流体中的多个纳米粒子,其中向流体中添加酸导致纳米粒子絮凝并形成散射光的粒子的聚集体。纳米粒子可以包括至少一种金属氧化物,例如二氧化钛、氧化锌或二氧化锆。流体的介电常数可小于约10。该介质可用于例如会议室的隐私玻璃中。



1.一种可变透射介质,其包括柠檬烯和分散在所述柠檬烯中的多个二氧化锆纳米粒子,其中所述二氧化锆纳米粒子和所述柠檬烯被限制在多个囊体或微单元内,或者以被包含聚合物材料的连续相包围的多个离散液滴存在,以及其中所述介质的酸化导致所述二氧化锆纳米粒子絮凝并形成散射光的粒子的聚集体:

其中,所述二氧化锆纳米粒子在其上吸附有稳定材料,所述稳定材料包括附接至至少 10个碳原子的链的羧酸或羧酸盐基团以促进纳米粒子的絮凝。

- 2.根据权利要求1所述的可变诱射介质,其中,所述介质通过提供电流而被酸化。
- 3.根据权利要求1所述的可变透射介质,其中,所述稳定材料包括硬脂酸。
- 4.根据权利要求1-3中任一项所述的可变透射介质,其中,所述二氧化锆纳米粒子的直径在10至100nm之间。
- 5.一种可变透射组件,其包括两个透光基板和设置在所述基板之间的可变透射介质, 其中所述可变透射介质包括柠檬烯和分散在所述柠檬烯中的多个二氧化锆纳米粒子,以及 其中所述介质的酸化导致所述二氧化锆纳米粒子絮凝并形成散射光的粒子的聚集体;

其中,所述二氧化锆纳米粒子在其上吸附有稳定材料,所述稳定材料包括附接至至少 10个碳原子的链的羧酸或羧酸盐基团以促进纳米粒子的絮凝。

- 6.根据权利要求5所述的可变透射组件,其中,所述介质通过提供电流而被酸化。
- 7.根据权利要求5所述的可变透射组件,还包括设置在所述两个透光基板的相邻表面上的透光电极。
- 8.根据权利要求7所述的可变透射组件,其中,所述透光电极包括氧化铟锡(IT0)或聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT)。
 - 9.根据权利要求5所述的可变透射组件,其中,所述稳定材料包括硬脂酸。
- 10.根据权利要求5-9中任一项所述的可变透射组件,其中,所述二氧化锆纳米粒子的直径在10至100nm之间。
 - 11.一种改变可变透射组件的不透明度的方法,包括:

提供一种可变透射组件,其包括第一透光电极、第二透光电极以及设置在所述第一透 光电极和所述第二透光电极之间的可变透射介质,其中所述可变透射介质包括分散在介电 常数小于10的流体中的二氧化锆纳米粒子、二氧化钛纳米粒子、或氧化锌纳米粒子;以及

在所述第一透光电极和所述第二透光电极之间并通过所述可变透射介质提供电流;

其中,所述二氧化锆纳米粒子、二氧化钛纳米粒子或氧化锌纳米粒子在其上吸附有稳定材料,所述稳定材料包括附接至至少10个碳原子的链的羧酸或羧酸盐基团以促进纳米粒子的絮凝。

- 12.根据权利要求11所述的方法,其中,所述可变透射介质被包含在多个微囊体、微单元或离散液滴内,所述离散液滴被包含聚合物材料的连续相包围。
 - 13.根据权利要求11所述的方法,其中,所述稳定材料包括硬脂酸。
 - 14.根据权利要求11所述的方法,其中,所述流体包括脂族烃或萜烯。
 - 15.根据权利要求14所述的方法,其中,所述萜烯是柠檬烯。
- 16.根据权利要求11-15中任一项所述的方法,其中,所述第一透光电极或所述第二透光电极包括氧化铟锡(IT0)或聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT)。
 - 17.根据权利要求11-15中任一项所述的方法,其中,所述二氧化锆纳米粒子、二氧化钛

纳米粒子或氧化锌纳米粒子的直径在10至100nm之间。

基于纳米粒子的可变透射装置

技术领域

[0001] 本发明涉及基于纳米粒子的可变透射装置,例如可变透射窗和类似装置,纳米粒子是尺寸基本上小于可见光的波长的粒子。

背景技术

[0002] 术语"灰色状态"在此使用的是其在成像领域中的常规含义,指的是介于像素的两个极端光学状态之间的一种状态,但并不一定意味着处于这两个极端状态之间的黑白转变。例如,已知使用电光显示器作为可变透射窗,其中极端状态是基本上透明的以及本质上不透明的,以使得中间的"灰色状态"将是部分透射的,但是实际上可能不是灰色的。实际上,如果所使用的粒子是光散射的,则部分透射的"灰色状态"实际上可能是白色。在下文中可以使用术语"单色"来表示一种驱动方案,该驱动方案仅将像素驱动到其两个极端光学状态而没有中间的灰色状态。

[0003] 术语"双稳态的"和"双稳定性"在此使用的是其在本领域中的常规含义,指的是包括具有第一和第二显示状态的显示元件的显示器,所述第一和第二显示状态的至少一个光学性质不同,从而在利用具有有限持续时间的寻址脉冲驱动任何给定元件以呈现其第一或第二显示状态之后,在该寻址脉冲终止后,该状态将持续的时间是用于改变该显示元件的状态所需的寻址脉冲的最小持续时间的至少几倍(例如至少4倍)。在美国专利No.7,170,670中示出,支持灰度的一些基于粒子的电泳显示器不仅稳定于其极端的黑色和白色状态,还稳定于其中间的灰色状态,一些其它类型的电光显示器也是如此。这种类型的显示器被恰当地称为是"多稳态的"而非双稳态的,但是为了方便,在此可使用术语"双稳态的"以同时涵盖双稳态的和多稳态的显示器。

[0004] 多年来一直是密集研究和开发的主题的一种类型的电光显示器是基于粒子的电泳显示器,其中多个带电粒子在电场的影响下移动通过流体。与液晶显示器相比,电泳显示器可以具有良好的亮度和对比度、宽视角、状态双稳定性以及低功耗的属性。然而,这些显示器的长期图像质量的问题阻止了它们的广泛使用。例如,构成电泳显示器的粒子往往会沉降,从而导致这些显示器的使用寿命不足。

[0005] 如上所述,电泳介质需要流体的存在。在大多数现有技术的电泳介质中,该流体是液体,但是电泳介质可以使用气态流体来产生;参见例如Kitamura,T.等,"Electronic toner movement for electronic paper-like display",IDW Japan,2001,Paper HCS 1-1,和Yamaguchi,Y.等,"Toner display using insulative particles charged triboelectrically",IDW Japan,2001,Paper AMD4-4)。也参见美国专利No.7,321,459和7,236,291。当这种基于气体的电泳介质在允许粒子沉降的方向中使用时,例如用在介质在垂直平面内布置的指示牌中时,由于与基于液体的电泳介质相同的粒子沉降,这种基于气体的电泳介质容易遭受同样的问题。实际上,在基于气体的电泳介质中的粒子沉降问题比基于液体的电泳介质更严重,因为与液体相比,气态悬浮流体的粘度更低,从而使电泳粒子的沉降更快。

[0006] 本申请涉及美国专利No.6,323,989;6,538,801和6,721,083。前述专利、以及下面提到的所有其他美国专利以及已公开和共同未决的申请的全部内容均通过引用包含于此。 [0007] 被转让给麻省理工学院(MIT)和伊英克公司或以它们的名义的许多专利和申请描述了用于封装的电泳和其他电光介质的各种技术。这种封装的介质包括许多小囊体,每一个小囊体本身包括内相以及包围内相的囊壁,其中所述内相含有在流体介质中的可电泳移动的粒子。典型地,囊体本身保持在聚合物粘结剂中以形成位于两个电极之间的连贯层。在这些专利和申请中描述的技术包括:

[0008] (a) 电泳粒子、流体和流体添加剂;参见例如美国专利No.5,961,804;6,017,584;6,120,588;6,120,839;6,262,706;6,262,833;6,300,932;6,323,989;6,377,387;6,515,649;6,538,801;6,580,545;6,652,075;6,693,620;6,721,083;6,727,881;6,822,782;6,870,661;7,002,728;7,038,655;7,170,670;7,180,649;7,230,750;7,230,751;7,236,290;7,247,379;7,312,916;7,375,875;7,411,720;7,532,388;7,679,814;7,746,544;7,848,006;7,903,319;8,018,640;8,115,729;8,199,395;8,270,064;和8,305,341;以及美国专利申请公开No.2005/0012980;2008/0266245;2009/0009852;2009/0206499;2009/0225398;2010/0148385;2010/0207073;和2011/0012825;

[0009] (b) 囊体、粘结剂和封装工艺;参见例如美国专利No.6,922,276和7,411,719;

[0010] (c)包含电光材料的薄膜和子组件;参见例如美国专利No.6,982,178和7,839,564;

[0011] (d) 用于显示器中的背板、粘合剂层和其他辅助层以及方法;参见例如美国专利 No.7,116,318和7,535,624;

[0012] (e) 颜色形成和颜色调节;参见例如美国专利No.7,075,502和7,839,564;

[0013] (f) 用于驱动显示器的方法; 参见例如美国专利No.7,012,600和7,453,445;

[0014] (g)显示器的应用;参见例如美国专利No.7,312,784和8,009,348;以及

[0015] (h) 非电泳显示器,如在美国专利No.6,241,921;6,950,220;7,420,549和8,319,759;以及美国专利申请公开No.2012/0293858中所述。

[0016] 许多前述专利和申请认识到在封装的电泳介质中围绕离散的微囊体的壁可以由连续相替代,由此产生所谓的聚合物分散型的电泳显示器,其中电泳介质包括多个离散的电泳流体的液滴和聚合物材料的连续相,并且在这种聚合物分散型的电泳显示器内的离散的电泳流体的液滴可以被认为是囊体或微囊体,即使没有离散的囊体薄膜与每个单独的液滴相关联;参见例如前述美国专利No.6,866,760。因此,为了本申请的目的,这样的聚合物分散型电泳介质被认为是封装的电泳介质的子类。

[0017] 一种相关类型的电泳显示器是所谓的"微单元电泳显示器"。在微单元电泳显示器中,带电粒子和流体没有被封装在微囊体内,而是保持在载体介质(通常为聚合物薄膜)内形成的多个空腔内。参见例如均转让给Sipix Imaging公司的美国专利No.6,672,921和6,788,449。

[0018] 虽然电泳介质通常是不透明的(因为,例如在很多电泳介质中,粒子基本上阻挡可见光透射通过显示器)并且在反射模式下工作,但许多电泳显示器可以制成在所谓的"快门模式(shutter mode)"下工作,在该模式下,一种显示状态是基本上不透明的,而一种显示状态是光透射的。参见例如美国专利No.5,872,552、6,130,774、6,144,361、6,172,798、6,

271,823、6,225,971和6,184,856。类似于电泳显示器但是依赖于电场强度的变化的介电泳显示器可以在类似的模式下工作;参见美国专利No.4,418,346。

[0019] 封装的电泳显示器通常不受传统电泳装置的聚集和沉降故障模式的困扰并提供更多的有益效果,例如在多种柔性和刚性基板上印刷或涂布显示器的能力。(使用词"印刷"意于包括印刷和涂布的所有形式,包括但不限于:诸如修补模具涂布、狭缝或挤压涂布、滑动或层叠涂布、幕式涂布的预先计量式涂布;诸如罗拉刮刀涂布、正向和反向辊式涂布的辊式涂布;即面涂布;浸渍涂布;喷涂;弯月面涂布;旋转涂布;刷涂;气刀涂布;丝网印刷工艺;静电印刷工艺;热印刷工艺;喷墨印刷工艺;电泳沉积(参见美国专利No.7,339,715);以及其他类似技术。)因此,所产生的显示器可以是柔性的。另外,因为显示器介质可以(使用多种方法)被印刷,所以显示器本身可以被便宜地制造。

[0020] 如上所述,本发明涉及可变透射装置,例如可变透射窗和类似装置;这样的可变透射装置可以可替代地称为"光调制器"。美国专利No.7,327,511描述了各种因素,这些因素对于使电泳介质适应光调制器的最佳性能很重要。一个重要因素是雾度的最小化。在该申请中,"雾度"是指漫射透射光(透射时散射的光)与总透射光的百分比。当设计可以从打开的透明状态电切换到关闭的不透明状态的光调制器时,期望打开状态的雾度小于2%,而关闭状态的雾度应大于90%。理想地,关闭状态应该是白色的,即不吸收。使用电泳介质来开发光调制器的现有技术尝试(例如,参见美国专利No.7,327,511和7,999,787)依赖于"微型"散射粒子(尺寸范围在约200到约1000nm之间)从关闭状态(其中粒子大致均匀地分布在显示器的平面上)到打开状态(其中粒子被集中并且仅占据显示器平面的一小部分)的横向运动;通常,在封装的显示器中,粒子被集中在微囊体、PDEPID液滴或微单元的壁处。集中散射粒子的问题在于,关闭状态和打开状态之间的对比度通常为10:1的数量级,因为在打开状态下,散射粒子仍然存在并调制光,尽管其面积比在关闭状态下小得多。为了提高对比度,期望提供一种用于在打开状态下基本完全消除散射的方法。

[0021] 前述美国专利No.6,323,989、6,538,801和6,721,083描述了使用带电的纳米粒子的电泳显示器,该粒子在打开("分散")状态(其中粒子均匀地分散在整个流体中)和关闭("聚集")状态(其中纳米粒子电泳地移动并聚集成明显大于单个纳米粒子的聚集体)之间移动。由于粒子的尺寸远小于可见光的波长,因此在分散状态下,粒子基本上是无色且无雾的,而在聚集状态下,粒子较大,并显示出增加的颜色和雾度。然而,从经验上已经发现,依赖于纳米粒子的电泳移动存在问题,因为这种纳米粒子通常仅非常微弱地带电。例如,从经验上发现,在Isopar G/油酸中氧化铝钝化的二氧化钛的分散体具有非常弱的正ζ电势(~5mV),这仅与极小部分带有电荷的粒子相符。这些分散体的电导率随浓度以一斜率线性变化,如果只有约1%的粒子带电,则可以解释该斜率。

[0022] 因此,如果要基于纳米粒子构造可变透射装置,则需要比上述美国专利No.6,323,989、6,538,801和6,721,083中所述的电泳方法更有效的聚集和解聚纳米粒子的方法,并且本发明试图提供这种方法。

发明内容

[0023] 因此,在一个方面,本发明提供了一种可变透射介质,其包括流体和分散在流体中的多个纳米粒子,其中向流体中添加酸导致纳米粒子絮凝并形成散射光的粒子的聚集体。

可以例如通过水的电解以提供质子梯度或通过施加到电极上的电活性层以电化学方式引入酸。可替代地,可以产生酸以氧化或还原氧化还原对,氧化还原对可以包括可逆地氧化和还原的有机化合物,例如美国专利申请公开No.2015/0015932中所述的醌和氢醌的混合物。

[0024] 在另一方面,本发明提供了其上吸附有稳定材料的纳米粒子,该稳定材料包括附接至至少10个碳原子的链的羧酸或羧酸盐基团。

[0025] 在另一方面,本发明提供了一种可变透射介质,其包括流体和分散在该流体中的多个纳米粒子,该纳米粒子已经在其上吸附了稳定材料,该稳定材料能够在流体条件变化时从纳米粒子上解吸,从而导致纳米粒子絮凝并形成散射光的粒子的聚集体。

[0026] 本发明扩展到设置有酸生成部件的本发明的可变透射介质,所述酸生成部件可以包括一个或多个电极。本发明还扩展到一种可变透射组件,该可变透射组件包括两个透光的(并且期望是基本上透明的)基板、设置在基板之间的本发明的可变透射介质、以及用于改变可变透射介质的透射率的部件(其可以是酸生成部件)。这样的组件可用作可变透射窗和类似装置。

附图说明

[0027] 附图的图1是一种反应方案,其示意性地示出了在稳定材料吸附到颜料粒子上以及随后在将酸添加到介质时稳定材料的解吸期间、本发明的一种可变透射介质中发生的化学变化。

[0028] 图2是示出施加到本发明的可变透射介质的波形以及如下面的示例1中所述该介质的反射率的最终变化的图。

[0029] 图3是示出酸和碱滴定对用于本发明的纳米粒子分散体的光学透明度的影响的图。

[0030] 图4是示出当与用非导电聚合物涂布的电极相比用未受阻电极电寻址时,本发明的纳米粒子分散体的光学透明度的变化的图。

[0031] 图5是示出带电的纳米粒子分散体的电导率随纳米粒子浓度的变化的图。

[0032] 图6A和6B是示出在以下示例4中描述的某些实验中雾度随时间的变化的图,图6A示出从透明状态到不透明状态的驱动,而图6B示出在没有驱动的情况下到透明状态的恢复。

具体实施方式

[0033] 如上所述,本发明提供了一种可变透射介质,其包括流体和分散在该流体中的多个纳米粒子。稳定材料吸附在纳米粒子上,并且该稳定材料保持纳米粒子彼此分离,从而可变透射介质基本上是非反射性的。然而,在流体条件发生变化时,纳米粒子可能会被诱导絮凝,从而形成散射光的粒子聚集体,使介质变成反射性的,从而使光的透射率降低。流体条件的这种变化可能涉及酸的局部引入,这可能导致稳定材料从纳米粒子上解吸。可以通过使电流流过装置(即通过在流体中提供电化学诱导的化学变化)来实现这种酸的局部引入。[0034] 本发明中使用的用于形成纳米粒子的材料可以是当纳米粒子均匀地分散在整个介质中时基本上是非反射性的,但是当纳米粒子絮凝时使得介质变成反射性的任何材料。通常,金属氧化物纳米粒子是优选的,因为它们具有高的折射率并因此具有高的光散射性

能。此外,粒子直径在10-100nm范围内的细分散的纳米粒子金属氧化物容易从市场上买到,已经被用于提供吸收紫外线的透明涂层,其用于诸如热敏印刷和化妆品(防晒霜)等应用。这种金属氧化物的示例包括二氧化钛、氧化锌、二氧化锆等。当纳米粒子在相对低折射率的介质中紧密聚集成直径为100-500nm(或更大)的簇时,它们会展现出有效的光散射。

[0035] 用于在本发明的可变透射介质中形成纳米粒子的优选材料包括二氧化钛和二氧化锆。二氧化钛(人造金红石)具有特别高的折射率(金红石形式约为4.23),因此当在较低折射率的介质中聚集成簇时展现出非常有效的光散射。然而,这种材料的带隙为3.2-3.4eV,因此可以吸收可见波长的光;这种吸收不能通过光学过滤来防止,而不会导致将不期望的色调引入本发明的可变透射组件中。一旦光被吸收(导致形成二氧化钛的电子激发态),就可能发生不期望的化学反应,例如水的氧化,从而引起纳米粒子或构成本发明组件的其他元素的降解。在本领域中已知,可以通过"钝化"二氧化钛粒子的表面,例如通过用另一种金属氧化物层涂布二氧化钛粒子的表面,来减轻这种光反应。然而,这种钝化在消除不期望的光化学副反应方面可能不是完全有效的。例如,本发明中使用的纳米粒子的直径可以是10-25nm的数量级。在这种纳米粒子上施加厚度约为5nm的连续钝化涂层在合成上是困难的,并且可以显著降低所得粒子的平均折射率。此外,这样的涂层可能在随后的研磨步骤期间破裂,从而暴露出反应性二氧化钛的表面。

[0036] 由于这个原因,本发明的用于形成纳米粒子的特别优选的材料是二氧化锆(氧化锆)。尽管二氧化锆的折射率(约2.13)比二氧化钛的折射率低,但二氧化锆的带隙实质上更大(5-7eV,取决于纳米粒子的精确尺寸和构造)。因此,二氧化锆不吸收可见光谱中的任何明显的光,并且比二氧化钛更不容易遭受不期望的光化学反应。

[0037] 用于本发明的替代材料包括氧化铝(然而,其折射率仅约为1.7)、氧化锌(其带隙仅约为3.3eV)和碳化硅(然而,其是有色的)。

[0038] 在本发明的可变透射介质中,将纳米粒子的细分散体转换为簇状(絮凝)构型提供了介质从透明状态到散射(不透明)状态的切换。从不透明状态到透明状态的反向转变可以通过热重新平衡来实现,并且这种转变可以通过高频AC寻址来加速。

[0039] 在本发明的可变透射介质中使用的流体通常将具有低介电常数(优选地小于10并且期望地小于3)。特别优选的溶剂包括脂族烃,例如庚烷、辛烷、和石油馏出物,例如Isopar (注册商标)或Isane;萜烯,例如柠檬烯;和芳香烃,例如甲苯。特别优选的溶剂是柠檬烯,因为它结合了低介电常数(2.3)和相对较高的折射率(1.47)。在本发明的封装介质中,优选的是,纳米粒子分散体的折射率与封装材料的折射率尽可能接近地匹配,并且(当使用常用的聚合物封装体时)当该溶剂的折射率接近该封装体的折射率时,这更容易实现。如果溶剂的折射率太低,则可能需要不可接受的高浓度的纳米粒子(其折射率始终高于溶剂的折射率)才能匹配封装体的折射率。

[0040] 如上所述,当稳定材料分散在溶剂中时,稳定材料被吸附在纳米粒子上,并且该稳定材料使纳米粒子保持彼此分离,以使得当纳米粒子处于其分散状态时,可变透射介质是基本上非反射性的。如本领域中已知的,可以通过使用表面活性剂来实现将纳米粒子(通常是如上所述的金属氧化物纳米粒子)分散在低介电常数的溶剂中。这样的表面活性剂通常包含与溶剂相容或可溶于溶剂的极性"头基"和非极性"尾基"。在本发明中,优选的是,非极性尾基为饱和或不饱和烃部分,或可溶于烃溶剂(例如聚(二烷基硅氧烷))的另一基团。极

性基团可以是任何极性有机官能团,包括离子材料,例如铵盐、磺酸盐或膦酸盐,或酸性或碱性基团。特别优选的头基是羧酸或羧酸根基团。如下所述,认为这些基团可以通过酸诱导的解吸促进纳米粒子的絮凝。

[0041] 附图的图1示意性地示出了在稳定材料吸附到颜料粒子上以及在将酸添加至介质时稳定材料随后的解吸期间,本发明的一种可变透射介质中可能发生的化学变化。图1中的式I示出了大多数金属氧化物纳米粒子颜料中存在的羟基的去质子化形式。在图1中,金属被示为铝,因为氧化铝(矾土)通常用作具有较高折射率的金属氧化物(诸如二氧化钛)上的钝化涂层;参见,例如,美国专利No.6,822,782,特别是示例31。用长链脂肪酸(图示为油酸)处理金属氧化物纳米粒子,以产生如图1的式II所示的羟基和与金属氧化物纳米粒子缔合的脂肪酸阴离子。(尽管图1示出了氧化铝上的羟基和脂肪酸阴离子,但实际上阴离子很可能氢键合到羟基上。)在可变透射介质中常用的烃类溶剂(或低介电常数的其他溶剂)中,与金属氧化物纳米粒子缔合的长链脂肪酸阴离子的存在改变了纳米粒子的表面特性并在空间上稳定了纳米粒子;因此,这种纳米粒子分散体的薄层(通常为10-50µm)不会明显散射光。另一方面,将比油酸更强的酸引入分散体将导致油酸的质子化,并因此从纳米粒子表面释放油酸,如图1中的式III所示。油酸的解吸消除了纳米粒子的空间稳定作用,从而形成了散射光的聚集体。

[0042] 优选的稳定材料包括长链脂肪酸,例如油酸,或这种材料的低聚物,例如聚(羟基硬脂酸)。这些材料的许多变体对本领域技术人员而言是显而易见的,但是通常非极性尾基可溶于低介电常数的溶剂(例如,至少10个原子的脂肪族碳链或聚(二烷基硅氧烷))中,并目极件头基将是酸或水性pKa在2至6范围内的酸的盐,例如羧酸。

[0043] 纳米粒子/酸复合物的形成容易通过例如在稳定基团的存在下在低介电常数的溶剂中研磨纳米粒子金属氧化物颜料以形成非常小的粒子的分散体来实现。

[0044] 可以通过电化学方式引入使脂肪酸阴离子质子化所需的强酸;众所周知,水的电解会在电化学电解池中产生质子梯度。可替代地,生成酸所需的氧化还原对可以包括可逆地氧化和还原的有机化合物,其示例包括如美国专利申请公开No.2015/0015932中所详细描述的醌和氢醌的混合物。使用有机电极材料,例如聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT),也可能导致可用于本发明的电化学反应。

[0045] 在酸的电化学生成期间,纳米粒子将在阳极附近絮凝。然后,絮凝的材料可能会从其邻近的阳极移动,或者由可能在空间上组织的电化学电流运载,如在Y.Han和D.Grier, "Colloidal convection in thin horizontal cell III:Interfacial and transient patterns on electrodes", J.Chem.Phys.2012Jul 7;137(1):014504.doi:10.1063/1.4730752中所述,或者通过内部的电泳运动运载。可以用热的方法或通过以不发生电化学反应的足够高的频率的交流电场驱动单元来实现光散射的反转;实验上已经发现,该频率为60Hz或更高。在这样的频率下,可能发生诸如感应电荷电渗的现象,从而导致纳米粒子分散体的增强的混合以及由此重新平衡。图2示出了通过电寻址本发明的可变透射介质可以实现的反射率的改变。下面的示例1更详细地描述了如何获得该结果。

[0046] 如图3所示并且在下面的示例2中详细描述,适用于本发明的纳米粒子的分散体在静止状态下基本上不散射,但是可以通过引入酸被诱导絮凝,从而形成散射光的状态。这种酸可以是例如强羧酸,例如三氟乙酸。类似地,但是通过添加包含少于10个碳原子的较弱的

羧酸可以诱导较弱的絮凝。在许多情况下,已经发现可以通过添加合适的碱来逆转这种絮凝,但是本发明并不要求这种逆转是显而易见的。

[0047] 如图4所示并且在下面的示例3中详细描述,在本发明的组件中,必须使电流流经可变透射介质,以便发生纳米粒子的电诱导絮凝。当将本发明的纳米粒子的分散体放置在两个间隔开的电极之间时,纳米粒子的絮凝当电流通过时发生,但是可以通过用薄的聚合物涂层涂布电极来抑制,该薄的聚合物涂层阻止电化学反应但不大大减少电极之间的电场。

[0048] 电化学诱导的纳米粒子絮凝可能比仅通过电泳尝试纳米粒子絮凝更有效。已经发现,在Isopar G/油酸混合物中的氧化铝钝化的纳米粒子二氧化钛的分散体具有非常弱的正ζ电位(约5mV)。这仅与极小部分带有电荷的粒子相符。如图5所示,这种分散体的电导率随浓度线性变化,其斜率仅与约1%的带电纳米粒子一致。相比之下,本发明不依赖于存在于各个纳米粒子上的任何电荷或这种纳米粒子的迁移率,至少关于将纳米粒子从其分散的透明状态驱动至其絮凝的光散射状态。通过上述观察可以证实这一点,即当人们尝试使用"受阻"电极(即,配备有不允许电荷注入流体的涂层的电极)将纳米粒子从其分散的透明状态驱动至絮凝的光散射状态时,纳米粒子分散体的光学状态不会发生变化。

[0049] 如上所述,认为(尽管这不旨在以任何方式限制本发明的范围)例如水的电解的电化学反应可在纳米粒子的分散体中产生质子梯度,其可能导致阳极附近(质子浓度最高的地方)的粒子絮凝。如本领域技术人员将理解的,纳米粒子的絮凝和反絮凝的速率不必相同。因此,可能优选的是使用其中以时序方式施加交替电极性的脉冲的波形来驱动本发明的组件。例如,寻址波形可以包括方波或正弦"AC"形式,其可以包括休止(施加零电势的时间)。如果絮凝速率(在阳极附近)高于反絮凝速率(在阴极附近),则该装置仍将展现出增加的光学不透明度,即使这种波形在脉冲中可以是DC平衡的。如本领域中已知的,脉冲中的DC平衡可用于通过包括电极本身在内的关键部件的电化学降解来限制对装置的损坏。

[0050] 正如纳米粒子的电诱导絮凝和反絮凝的速率可能不相同一样,通过(扩散)平衡的电诱导絮凝和热诱导反絮凝的速率也可能不相同。此外,电诱导絮凝和热诱导反絮凝的速率可能对分散有纳米粒子的流体的流变学的变化有不同的响应。例如,可以通过引入大量具有相对低分子量的材料或少量具有相对高分子量的材料来使流体粘性更强。如以下参考示例4以及图6A和6B所述,通过实验发现,通过掺入低分子量组分(即,通过添加具有小于约1000的分子量的组分来改变石油馏出物的平均分子量)使流体粘性更强导致较慢的电诱导絮凝和较慢的热诱导反絮凝。然而,通过引入相对少量的高分子量可溶性聚合物(在示例4的情况下,分子量大于约1000000的聚合物)使流体粘性更强,并没有明显改变絮凝速率,但是大大降低了热诱导反絮凝的速率。

[0051] 因此,很明显的是,絮凝速率(即,响应于施加电压的不透光性的发展速率)和反絮凝速率(即,在不存在电驱动的情况下返回至透光性的速率)的独立控制在本发明中是可能的。如上所述,也可以通过电驱动来实现反絮凝速率的加速。

[0052] 在本发明的实际实施例中,独立地控制絮凝和反絮凝速率的能力很重要。例如,可能期望提供由光伏元件供电的可变透射窗。这样的窗可以是独立的并且不需要连接到市电(尽管当然可以提供诸如电池或电容器的能量存储元件以存储光伏生成的电荷)。为了获得最大的功率效率,可能更优选的是以电气方式将窗从透明状态驱动到不透明状态,但允许

其以热的方式返回至透明状态。可以通过"补充(top-up)"电气驱动来保持窗户处于不透明状态。在该实施例中,显然将需要如上所述地通过适当地控制溶剂的流变性来控制相对于可以提供的电气打开速率的窗的热清除速率,其中,本发明的纳米粒子分散在溶剂中。例如,过慢的热重新打开的速率可能是不可接受的,但是过快的热重新打开的速率可能需要在期望窗保持关闭时所需的"补充"驱动的电源上的负载过大。

[0053] 用于本发明的纳米粒子分散体可以被封装或可以不被封装。纳米粒子是如此之小,以至于重力沉降通常很小。凭经验已经发现,当在样品高度为10cm、内管直径为5mm的油酸和Isopar G的混合物中,氧化铝钝化的纳米粒子二氧化钛的36.5%固体分散体在30G下离心65小时时,未发生明显的沉降。如果在30G下10cm的样品没有沉降,那么在1G下3米高的窗将没有沉降。本发明的未封装介质可通过提供两片玻璃(或其他透明材料)来制备,每片玻璃在一个表面上均设有透光电极,将该两片彼此隔开放置并将其电极置于其相邻表面上,将纳米粒子分散体倒入两片之间的间隙中;如果期望保持适当的间隔,可以在片之间设置隔离物或开孔结构。然而,在某些情况下,可能期望以囊体、微单元或聚合物分散的材料的形式封装纳米粒子分散体。例如,当要在高振动环境中使用可变透射介质时,微单元封装的纳米粒子分散体在置于两块玻璃之间时可以提供有用的机械支撑。

[0054] 现在给出以下示例,尽管仅是举例说明,以示出用于本发明的优选材料、条件和技术的细节。

[0055] 示例1

[0056] 该示例示出了通过电寻址在本发明的可变透射介质中光散射的发展。

[0057] 通过将87.5g的氧化铝钝化的纳米粒子二氧化钛(MS-7级,可从新泽西州南普莱恩菲尔德的Kobo Corporation获得)、13.12g油酸(每克颜料150mg油酸)以及175g的Isopar G或柠檬烯添加到500mL玻璃瓶中来制备颜料分散体。摇动所得混合物以分散颜料,然后在浴超声仪中超声处理60分钟,然后在Netzsch MiniCer碾磨机上使用3500RPM的研磨条件、泵速150RPM、使用200μm氧化锆介质(来自Saint Gobain的Zirmil(氧化锆珠))高速水平研磨60分钟。然后将200μm介质替换为类似的100μm介质,并在与之前相同的研磨条件下将分散体再研磨60分钟。

[0058] 将分散体(具有柠檬烯溶剂)置于各自具有氧化铟锡(IT0)涂层的两个玻璃板之间,并将所得单元置于黑色背景上。然后,以30V的250毫秒脉冲驱动该单元,相隔250毫秒的休止,如图2的下部所示。该图的上部显示了单元的反射率(在通常的CIE L*a*b*系统上以L*度量)。从图2中可以看出,随着施加驱动脉冲(从t=5到t=10.25秒),单元的反射率从29L*(透明状态,在黑色背景下观察)上升到47L*(散射状态,在黑色背景下观察)。从t=10.25到t=18秒,以±40V的交流电压在55Hz下驱动单元,并使其返回至原始的透明状态。

[0059] 在单独的实验中,通过在相似的单元中以相似的方式驱动相同的分散体,并使用透射光谱仪测量光学透明度、计算如在ASTM标准D1003中定义的雾度,可以实现3.5%的透明状态雾度和87%雾度的不透明状态。

[0060] 示例2

[0061] 该示例示出了利用酸和碱处理本发明的可变透射介质的效果。

[0062] 氯含量为2500ppm (通过燃烧离子色谱法测量)的来自Skyspring Nano (德克萨斯州休斯顿)的未经处理的氧化钇稳定的氧化锆纳米粒子 (ZrO₂-3Y,8522QI 25,nm)的样品按

照与示例1相同的程序被分散。通过添加柠檬烯将该分散体稀释至2重量%的颜料,并将19.5g样品添加至直径为2cm的小瓶中。然后用在柠檬烯中的新鲜制备的2重量%的三氟乙酸(TFA,购自Sigma Aldrich)滴定该分散体。使用Hach 2100AN浊度计测量浊度,并以比浊法浊度单位(NTU)报告。在添加酸之后,将在柠檬烯中的10重量%的三辛胺(购自Sigma Aldrich)的溶液滴定到分散体中。

[0063] 通过用三个1L去离子水洗涤剂洗涤上述ZrO₂-3Y来制备含有1400ppm氯化物的氧化钇稳定的氧化锆纳米粒子的样品。然后将颜料在85℃在真空下干燥过夜。然后在与包含2500ppm氯化物的样品相同的条件下研磨、稀释和滴定该颜料。

[0064] 从图3(空心圆)可以看出,在将约0.2mmo1的三氟乙酸(TFA)添加到未洗涤的氧化锆分散体中之后,进一步添加酸导致浊度的迅速发展。添加大约化学计量的碱,三辛胺(TOA),逆转此效果(实心圆)。用洗涤过的氧化锆(空心正方形和实心正方形)看到相同的效果,但是在这种情况下,需要更大量的酸来引发浊度。该结果与已经通过洗涤过程移除的氯化氢(纳米粒子和强酸产生的可能的副产物)一致。因此,对于本发明的某些可变透射介质,可能期望在使用前用酸滴定介质,并用酸或碱进行调节以调节灵敏度;添加酸会导致更高的灵敏度;添加碱以降低灵敏度。

[0065] 示例3

[0066] 该示例示出,通过用非导电材料涂布电极,在本发明的组件中阻断电流的效果是抑制不透明度的发展,从而证明光透射的变化不是仅由纳米粒子的电泳引起的。

[0067] 通过以下制备分散体:将1L塑料瓶中的在柠檬烯中的174.5g的氧化钇稳定的氧化 锆纳米粒子 ($Zr0_2$ -3Y)、100.6g的高纯度柠檬烯 (来自Florida Chemical Company)和84.5g的24.8重量%DSP-0L300 (聚羟基硬脂酸,PHSA,来自英国埃尔斯米尔港的Innospec Performance Chemicals)的溶液与1687g的0.6mm Zirmil和250g的5.0mm YTZ氧化钇稳定的氧化锆介质组合,并且在辊轧机上以大约200RPM在室温下研磨1周。通过过滤除去介质,并通过添加柠檬烯使折射率与1.54的期望目标匹配。

[0068] 通过将这种分散体夹在两片带有1mi1塑料垫片的氧化铟锡(ITO)玻璃之间来构建液体测试单元。在传输台上执行电光测试,施加由750毫秒30V、250毫秒0V、750毫秒-30V、250毫秒0V的10个周期组成的波形。通过在ITO玻璃载片上以3000RPM将在甲苯中的5重量%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA,分子量约为350千克/摩尔,购自威斯康星州密尔沃基市的Sigma Aldrich)的溶液旋涂30秒来制备涂布的电极。使用Zygo干涉仪测量沉积层的厚度为约100nm。

[0069] 从图4中可以看出,当将聚合物涂层施加到电极上时,在对样品进行寻址时没有看到雾度的变化。在相同条件下,使用未涂布的电极,雾度从约10%上升至约62%。这些结果表明,电流对于发生絮凝是必要的(导致光散射和随之而来的雾度)。

[0070] 示例4

[0071] 该示例示出通过将可溶性聚合物添加到本发明的介质的流体中,可以实现对电诱导絮凝和反絮凝(不透明化和松弛)的速率的独立控制。

[0072] 在分散剂(油酸)的存在下,通过研磨(在Netzsch碾磨机上)分散纳米粒子二氧化钛(MS-7级,可从新泽西州南普莱恩菲尔德的Kobo Corporation获得)。原料分散体为分散在Isopar E中的20重量%的纳米二氧化钛和6重量%的油酸。

[0073] 该分散体用以下稀释:a) Isopar E;b) Isopar V(粘性更强的烃级);或c)在Isopar E中的聚异丁烯(PIB)聚合物(Oppanol B200,可从BASF Corporation获得)的溶液。

[0074] 每种稀释是重量的两倍,即如下表所述,通过混合相等重量的原料分散体和稀释剂来完成。在该表中,量以总样品质量表示。例如,对于样品IE/PIB,0.6%总质量的PIB量相当于流体相质量的0.69%(忽略纳米二氧化钛和油酸)。制备后,样品被留下以平衡至少过夜。

[0075] 表

[0076]

样品名称	纳米粒子	油酸	Isopar E	Isopar V	PIB
IE/IE	10%	3%	87%	0	0
IE/IV	10%	3%	50%	37%	0
IE/PIB	10%	3%	86.4%	0	0.6%

[0077] 为测试电光响应,将样品装入包含两个ITO涂层玻璃载片的单元中,ITO侧面彼此相对,并用环形垫片隔离物(内径1.5英寸,厚0.002英寸(内径38毫米,厚0.05毫米))间隔开。用回形针将载片保持在一起,跨过垫片隔离物夹住,以防止载片在压力下弯曲。测试单元被装载有足够的样品分散体,以完全填充垫片的内环;用纸巾擦去任何溢出物。

[0078] 在定制的透射测量平台上测试了光学响应。所使用的波形为30V、0.25Hz、方波、无偏移。每次测试均在没有驱动的情况下开始20秒,此后施加波形30秒,然后在没有驱动的情况下进行1小时。在该整个时间期间以5s⁻¹的采样率记录光学响应。

[0079] 此处报告的雾度以任意单位(AU)为单位。然而,由于所有样品都以相同的方式进行测试(相同的安装,相同的垫片,在单个且相同的检测器校准下),因此可以进行相对的样品间比较。在仅比较时标时尤其如此。

[0080] 在图6A和6B中示出了所描述的三个样品的电光响应。图6A示出了从透明状态到不透明状态的驱动,而图6B示出了在没有驱动的情况下恢复到透明状态。如在图6A中可以看到的,全Isopar E样品和溶于Isopar E的含PIB的样品以相同的速率发展不透明度。另一方面,其中用粘性更强的Isopar V稀释了Isopar E的样品以更低的速率发展不透明性。

[0081] 图6B示出了从不透明状态到透明状态的恢复速率。在这里,全Isopar E样品非常快速地恢复到透明状态,而其他两个样品以大约相同的较慢的速率恢复。

[0082] 因此,很明显,在给定的流体(此处为Isopar E)中,从不透明状态的恢复速率可以通过添加可溶于流体中的聚合物而独立于驱动至不透明状态的速率来控制。在该特定实验中,聚合物的分子量为1000000的数量级。也可以使用分子量低至约10000的聚合物或低聚物。

[0083] 从前述可见,本发明可以提供一种可变透射介质,该可变透射介质在其透明状态下具有非常低的雾度,并且具有高度不透明的散射状态,因此对于诸如可变透射窗的商业应用非常有吸引力。尽管可以根据需要使用封装,但是可变透射介质的封装不是必须的。本发明的可变透射介质的功率要求是可接受的。

[0084] 对于本领域的技术人员将显而易见的是,在不脱离本发明的范围的情况下,可以对上述本发明的特定实施例进行许多改变和修改。因此,整个前述描述将以说明性而非限制性的意义来解释。

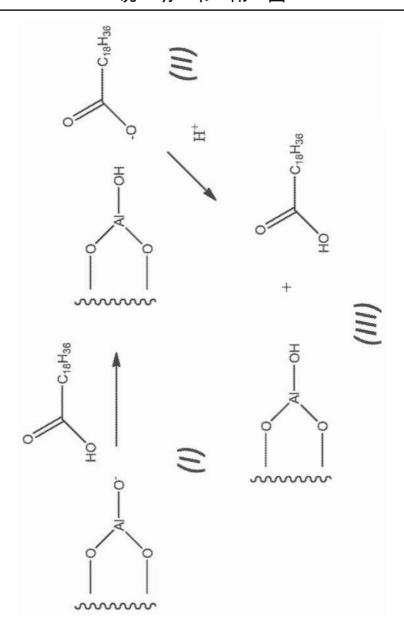


图1

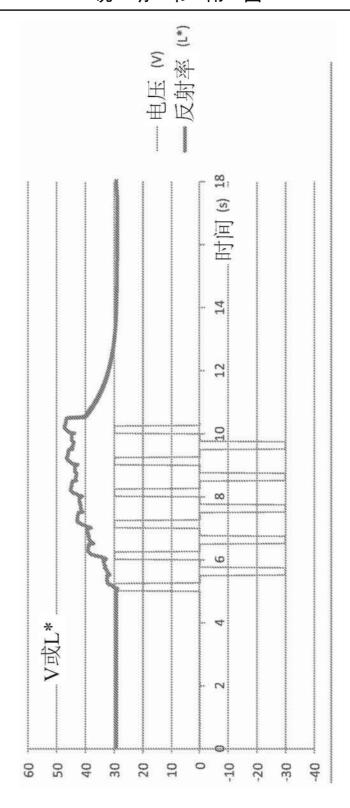


图2

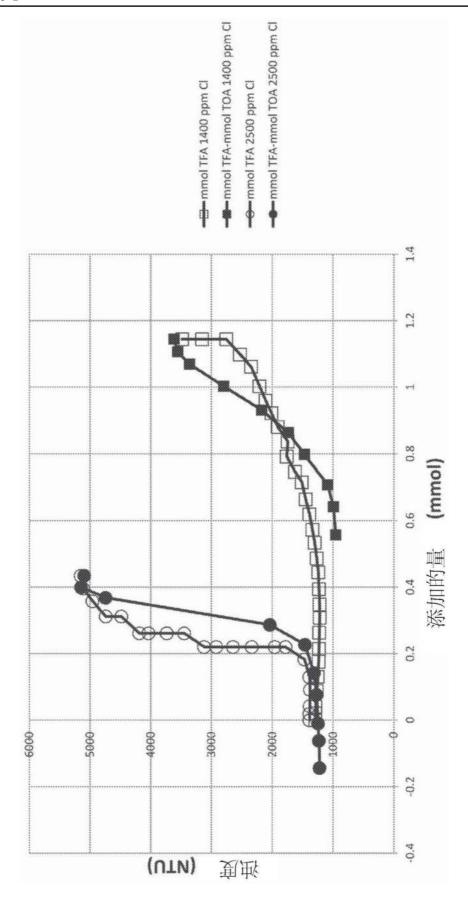


图3

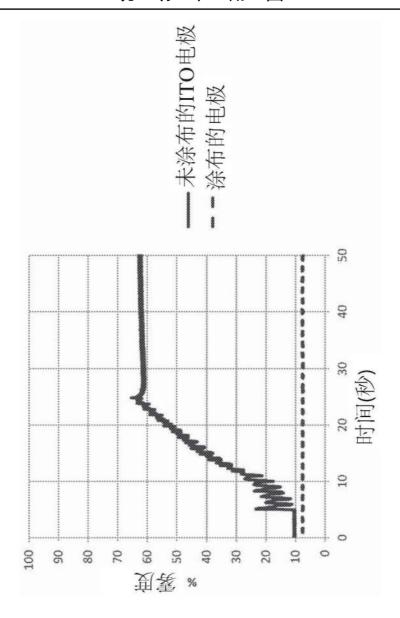


图4

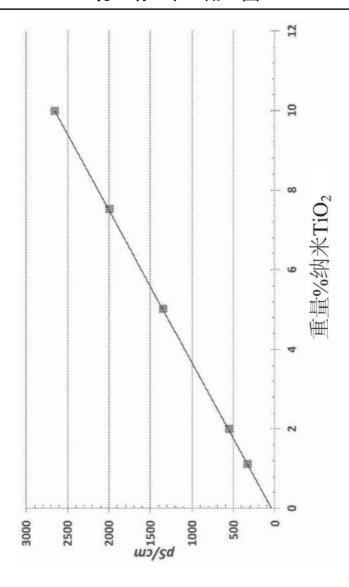


图5

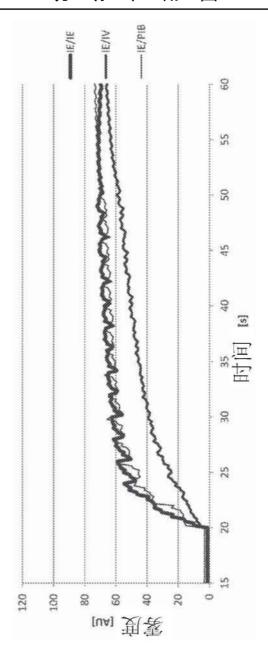


图6A

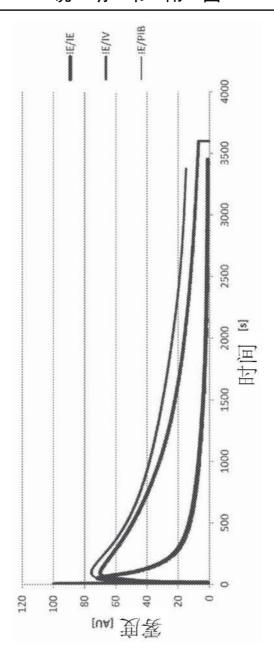


图6B