材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.01.014

LED 人工天窗瑞利散射材料的稳定性及光学性能研究

李泽南[1]，赵天琦[1*]，金尚忠[1,2]

（1. 中国计量大学 光学与电子科技学院，杭州 255000；
2. 科技部微纳制备与光电子检测国际科技合作基地，杭州 310018）

摘　要： 以纳米二氧化钛（nano-TiO_2）为原料，选取六偏磷酸钠（SHMP）、曲拉通 X-100（Tritor-X-100）、聚乙二醇（PEG）400、十二烷基硫酸钠（SDS）、十二烷基苯磺酸钠（SDBS）和十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）做分散剂，采用超声手段在去离子水中制备得到 nano-TiO_2 分散液。通过 UV-Vis 分光光度计测量样品的吸光度，分析了超声时间、分散剂种类与浓度对样品稳定性的影响，并对样品的光学性能进行检测。研究结果表明：加入 SHMP，超声处理 35 min 可获得吸光度维持在 0.1 左右的稳定 nano-TiO_2 分散液，且在 LED 光源（CCT＝10 000 K）照射下，可以实现模拟天空光照射环境的瑞利散射效果。

关键词： 人工天窗；瑞利散射；人体节律；纳米二氧化钛；表面活性剂

中图分类号： TN312.8　**文章编号：** 1001－5868(2021)01－0076－06

Stability and Optical Properties of Rayleigh Scattering Materials for LED Artificial Skylights

LI Zenan[1], ZHAO Tianqi[1], JIN Shangzhong[1,2]

(1. School of Opt. and Electron. Technol., China Jiliang University, Hangzhou 255000, CHN; 2. Intern. Science and Technol. Cooperation Base for Micro-nano Fabrication and Optoelec. Detection, Ministry of Science and Technol., Hangzhou 310018, CHN)

Abstract: Nano-TiO_2 dispersion liquid was prepared in deionized water with ultrasonic methods by using nano-TiO_2 as the raw material, and selecting sodium hexametaphosphate (SHMP), Tritor-X-100, polyethylene glycol (PEG) 400, sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as the dispersants. The absorbance of the sample was measured by UV-Vis spectrophotometer, and the influence of the ultrasonic time, the type and concentration of the dispersant on the stability of the sample was analyzed, and the optical performance of the sample was tested. The results of the study show that, stable nano-TiO_2 dispersion liquid can be obtained by adding SHMP and ultrasonic treatment for 35 minutes with an absorbance of about 0.1, and under the illumination of the light source (CCT＝10 000 K), the Rayleigh scattering effect of the simulated sky light can be achieved.

Key words: artificial skylight; Rayleigh scattering; human body rhythm; nano-TiO_2; surfactant

0　引言

研究表明：人工天窗可以营造生动活泼的气氛，有利于改善身心健康、减轻压力[1-2]。意大利欧莱克斯（CoeLux）公司[3]利用 LED 光源发出的白光透过聚合物基体/纳米颗粒复合材料（PMNC）制成的散射板，由于其中分散的纳米粒径在 10～200 nm，可以复现大气中的瑞利散射，使整个散射板呈现天空蓝。芬兰 Light Cognitive 公司的照明产品 LC Horizon[4]，利用控制器来控制多个光源模组，并通

收稿日期：2020－09－29.
基金项目：国家自然科学基金项目（61904169）；之江实验室重大科研项目（2019DE0KF01）.
* **通信作者：**赵天琦 **E-mail：** 18a0402151@cjlu.edu.cn

过调节平滑层和光源的间距，使光线平滑过渡，实现了从黎明到黄昏的自然天空景观照明。松下公司采用亚克力(PMMA)导光板搭配液晶面板的方案，研制了一款具有真实天空深度感与多种动画效果的人工天窗，并且主机与投影仪、喇叭等设备连接，可使人们较真实地感受到室外情景。深圳市一窗科技公司[5]采用雾度为 10%～70%的蓝天图案层，搭配透光率大于等于 60%的导光板与镜面反射层的结构，并结合精密微光学技术、LED 光谱调节技术，实现了蓝天的自然效果。

综上所述，蓝天效果的实现主要有散射板、液晶屏和画布三种方案。散射板可以真实地复现蓝天，但是由于研制成本高、难度大等原因，未被广泛应用。液晶屏和画布这两种方案，具有结构简单、成本低等优势且可以制作成超薄的结构，成为各大企业研发机构的主要研究方向，然而并不能获得逼真的蓝天效果。

纳米二氧化钛(nano-TiO_2)具有性能稳定、成本低和折射率较高等优点，其分散液可实现高效光散射。因此，相比前面三种方案，基于 nano-TiO_2 分散液瑞利散射原理的 LED 人工天窗方案具有结构简单、研发成本低、自然光环境还原度高等优点。具体实现方式为：LED 白光光谱中的蓝光比其他光在 nano-TiO_2 分散液中的散射能力强，致使大部分蓝光滞留在分散液中，呈现天蓝色，而其他波段的光则透射出去。由 DLVO 理论[6]可知，保持分散液稳定性的两个基本力是范德华力和静电力，总势能为两者之和。在相同类型的粒子之间，范德华力表现为吸引力，而静电力表现为斥力，当静电力大于范德华力，可以降低纳米颗粒之间团聚的概率，增强分散液的稳定性。纳米颗粒分散液理想的稳定状态是[7]：纳米颗粒中不发生聚集，或者聚集的团聚体直径较小，并均匀稳定地悬浮在体系之中。然而，高浓度 nano-TiO_2 颗粒较难达到这种理想的状态，因为 nano-TiO_2 分散液的稳定性通常会受超声处理的温度和时间、溶液 pH 值，以及加入的表面活性剂的种类和用量、溶剂种类等因素的影响。nano-TiO_2 颗粒在分散液中的分布特性最终决定了 LED 人工天窗产品的性能[8]。

鉴于此，本文选取六种分散剂，采用超声等机械分散方法，分析了超声时间、分散剂种类与浓度对 TiO_2 分散液稳定性的影响，并对分散液的消光能力、不同波长激光的散射能力以及不同浓度分散液的光散射强度的角度分布等光学性能进行了研究。提出了一种稳定 TiO_2 分散液的制备方案。

1　样品制备与测量

实验采用德国 Evonik Degussa 公司通过气相法工艺生产的混晶型 Aeroxide® nano-TiO_2 P25[9]，纯度超过 99.5%，纳米颗粒的规格如表 1 所示。实验所用试剂均采购于国药集团试剂有限公司(未经提纯直接使用)，包括：六偏磷酸钠(SHMP)、曲拉通 X-100(Tritor-X-100)、聚乙二醇(PEG)400、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)，去离子水为实验室自制。

表 1　纳米颗粒规格

颗粒	直径/nm	压实密度/($g \cdot l^{-1}$)	BET 表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	颜色	UV-vis 峰值/nm
Nano-TiO_2	21	130	50±15	白色	326

一步法、两步法是制备 nano-TiO_2 分散液的两种主要方法。一步法[10-14]是在合成纳米颗粒的同时，将其均匀地分散于溶液中；两步法[15]是将纳米颗粒的合成和分散两个过程分开进行。本文参考文献[16]，采用两步法配制分散液，纳米颗粒外购获得。室温下，配制质量分数为 0.005%的 nano-TiO_2 分散液 500 ml，磁力搅拌 20 min，然后称取一定量的分散剂添加到均质后的分散液后进行超声处理。最后将上述制备好的分散液置于整洁的工作台观察沉降。

采用型号为 85-2A(常州，金坛大地)的磁力搅拌器、型号为 KQ3200DE(苏州，昆山舒美)的超声波清洗器对分散液进行物理分散。使用型号为 TU-1901(北京，普析) 的双光束紫外-可见分光光度计对样品的紫外-可见吸收光谱进行测量。采用硅光二极管(SGPN125MQ)对散射光强进行检测。利用型号为 PP725(东莞，三量)的照度计对白光 LED 穿过分散液的透射光的照度进行测量。采用自制的基于 CMOS(德国 Cinogy，CinCam CMOS-1201)阵列检测器的单角度光散射系统分析不同浓度的分散液散射蓝光的能力。测试光路采用功率为 200 mV、波长分别为 450，532 和 650 nm 的激光器。

本文采用 UV-Vis 分光光度计来监测不同分散条件对 nano-TiO_2 分散液稳定性的影响。吸光度可由比尔朗伯定律计算如下：

$$A = \log(I_i / I) = \zeta bc \tag{1}$$

式中，A 表示吸光度，I 表示初始光强，I_t 表示透射光强，ζ 表示摩尔吸光系数，b 表示吸收层厚度，c 表示吸光物质的浓度。由式(1)可知，当摩尔吸光系数和吸收层厚度一定时，吸光度与纳米颗粒的浓度成正比。本文采用的 LED 光源为 CREE XPE-Q5，其蓝光峰值波长为 468.5 nm。对采集分散液在 468.5 nm 处的吸光度值进行稳定性分析。图 1 为 nano-TiO_2 分散液在 200～800 nm 波长范围内的吸光度(A)分布情况。

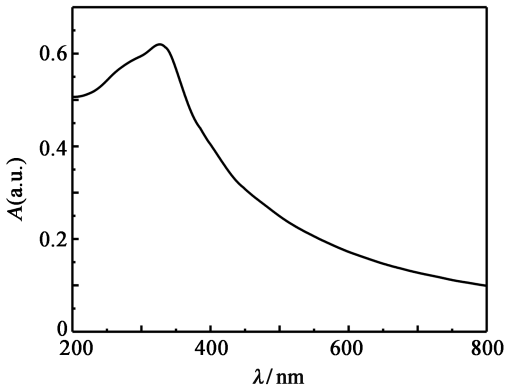


图 1 nano-TiO_2 分散液吸光度分布

2 实验结果与分析

2.1 nano-TiO_2 分散液稳定性分析

2.1.1 超声时间对 nano-TiO_2 分散液稳定性的影响

当超声波作用于分散液时，其中的微小气泡发生空化作用，气泡会迅速破裂。纳米颗粒周围液体所起的强烈作用力促进了纳米颗粒在液体中的扩散。为了探究超声时间对分散液稳定性的影响，本实验设置 40 W，60 kHz 的超声环境，通过分散液第 $n(n\geqslant 1)$ 次的吸光度 A_n 与第一次吸光度 A_1 比值(A_n/A_1)的改变量来分析分散液的沉降情况。采用吸光度比值进行数据分析，可以达到各组样品初始状态一致、便于对比的目的。

由图 2 可知，当静置 30 h 时，超声时间小于等于 35 min 的样品，随着超声时间的增加，吸光度比值改变量越来越小；但是，当超声时间大于 35 min 时，吸光度改变量增加。这是由于在实验中，超声清洗器共运行 1.5 h，观察温度从 26 ℃上升到 31 ℃，温度的上升加剧了溶液中纳米颗粒的布朗运动，使小颗粒团聚成较大的团聚体，导致超声时间大于 35 min 的分散液沉降速率加快，吸光度比值减小。因此，制作分散液的过程中应避免在温度相对较高的超声环境中进行。

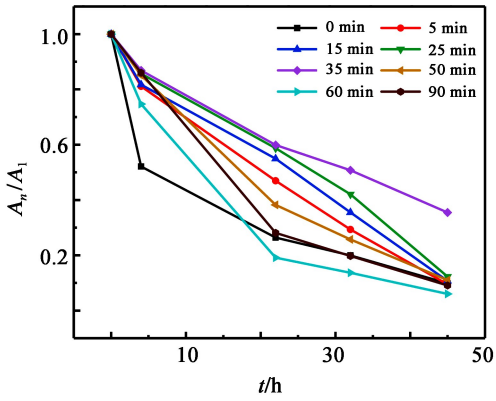


图 2 不同超声时间 nano-TiO_2 分散液的吸光度比值变化

2.1.2 表面活化剂种类对 nano-TiO_2 分散液稳定性的影响

分别称取与 nano-TiO_2 等量的表面活化剂 SHMP，SDBS，CTAB，SDS，Tritor-X-100 和 PEG，加入到六组分散液中进行超声处理，得到所需的分散体系。图 3 为六种表面活化剂下的 nano-TiO_2 分散液吸光度比值变化图。

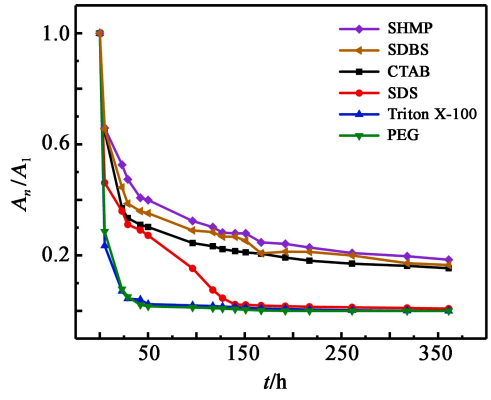


图 3 六种表面活化剂下的 nano-TiO_2 分散液吸光度比值变化

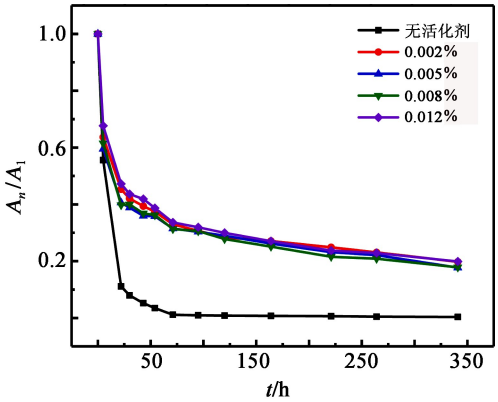
由图 3 观察 300 h 后分散液吸光度的比值，可以得出 SDS，Tritor-X-100 和 PEG 三组样品趋于 0，说明完全沉降，而加入 CTAB，SHMP 和 SDBS 的三组样品里依然含有一定量的纳米颗粒。说明表面活化剂 SHMP，SDBS 和 CTAB 对 nano-TiO_2 分散液具有明显的分散作用，对于这三种表面活化剂来说，分散效果从强到弱的顺序为：SHMP，SDBS，CTAB。

2.1.3 表面活化剂含量对 nano-TiO_2 分散液稳定性的影响

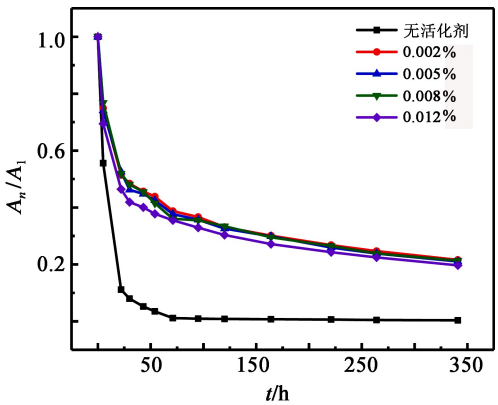
在 2.1.2 节的基础上，选择分散性能较好的两种分散剂 SHMP 和 SDBS 来配制表面活化剂质量

百分比分别为 0.000%，0.002%，0.005%，0.008% 和 0.012%的九组 nano-TiO_2 分散液，经超声处理，得到实验所需的样品，以探究不同含量表面活化剂对 nano-TiO_2 分散液分散性的影响。

比较 341 h 时两组分散液的吸光度比值，可以看出，SDBS 组的吸光度在 0.08 左右，而 SHMP 组分布在 0.1 左右，表明 SHMP 的分散能力强于 SDBS。其次，由图 4(a)，(b)两图可得，与未加活化剂的体系相比，添加活化剂后分散液的吸光度比值下降缓慢，说明活化剂对 nano-TiO_2 分散液具有比较明显的分散作用。但不同含量的表面活化剂对吸光度比值的影响并不明显。



(a)　SDBS 组



(b)　SHMP 组

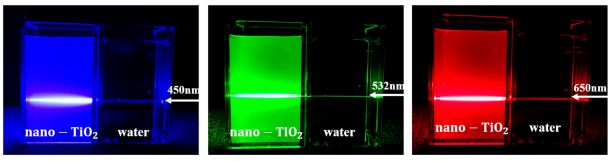
图 4　不同表面活化剂含量对 nano-TiO_2 分散液吸光度比值的影响

2.2　光学性能分析

2.2.1　nano-TiO_2 分散液对不同波长激光的散射能力分析

首先观察了去离子水和 nano-TiO_2 分散液中的光散射现象。不同波长的激光分别垂直穿过两个样品池，其散射现象的侧视图像如图 5 所示。为了便于对比，图片均在相同的曝光时间下拍摄。

图 5(a)，(b)，(c)分别为入射激光波长为 450，532，650 nm 下的光散射现象。从图中可以看到：激光在 nano-TiO_2 分散液中散射的强度远强于在去离子水中散射的强度，这是由于光线被分散液中存在的纳米粒子阻挡，发生散射的缘故；而去离子水相当于均匀介质，几乎不发生散射现象。



(a)　450 nm　　(b)　532 nm　　(c)　650 nm

图 5　不同入射波长下样品中的光散射现象

其次，本文采用图 6 所示的装置，通过探测器检测不同波长散射光的光生电流值，分析本实验结果中瑞利散射的贡献程度。已知硅光电二极管(SGPN125MQ)对 450，532 和 650 nm 入射光的响应度分别为 0.22，0.40 和 0.67 A/W，两片中性衰减片的衰减总倍数为 1 000。测得的入射、散射光的光电流值如表 2 所示。

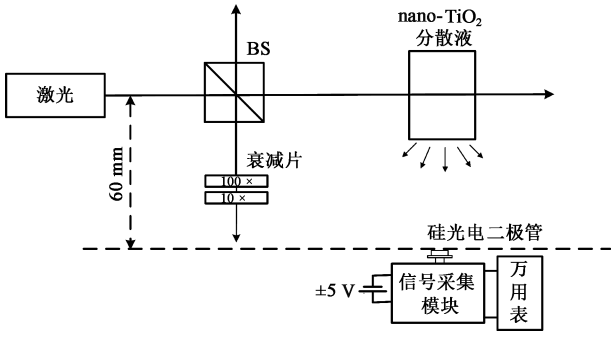


图 6　散射光强检测装置

表 2　不同波长散射光和衰减后的入射光的光电流值

激光波长/nm	450	532	650
入射光光电流/mA	2.0	5.8	12.5
散射光光电流/mA	9.3	11.5	12.5

根据光谱响应度，将衰减后的入射光光功率统一设定为 1 mW，可求得 450，532 和 650 nm 波段的散射光功率分别为 4.65，1.98 和 1.0 mW。

令入射光强和散射体积不变，由瑞利散射公式[17]可知，散射光的强度与波长的四次方成反比：

$$I_m(\theta)=\frac{4\pi}{\lambda^4R^2}(n-1)^2\frac{V}{N}I_0\sin^2\theta \tag{2}$$

令 $K=\frac{4\pi}{R^2}(n-1)^2\frac{V}{N}I_0\sin^2\theta$，代入式(2)，可得：

$$I_m(\lambda)=K\frac{1}{\lambda^4} \tag{3}$$

本文以 450 nm 波长的实验结果作定标，求得 $K\approx1.907\times10^{8}$，得到散射强度随波长的拟合变化曲线如图 7 所示。

由图 7 可看出，实验测量值与理论拟合值符合较好。因此可以得出：在 nano-TiO_2 分散液中，激光波长越大，散射能力越弱，并且散射机制主要为瑞利散射。

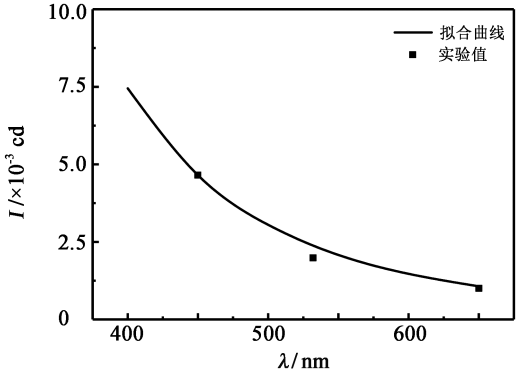


图 7 散射光强实验值和瑞利散射拟合曲线的对比图

2.2.2 nano-TiO_2 分散液消光能力分析

配置五种不同浓度配比的 nano-TiO_2 分散液，每一种样品分别置于厚度 h 为 10，15，20 和 25 mm 的亚克力样品池中。光源和照度计置于 nano-TiO_2 分散液的两侧，分别距离分散液 120 和 500 mm。LED 光源发出白光，穿过未加分散液的亚克力样品池，检测到的照度 E 为 370 lx。图 8 为光线穿过不同样品池中的不同浓度分散液的照度值。

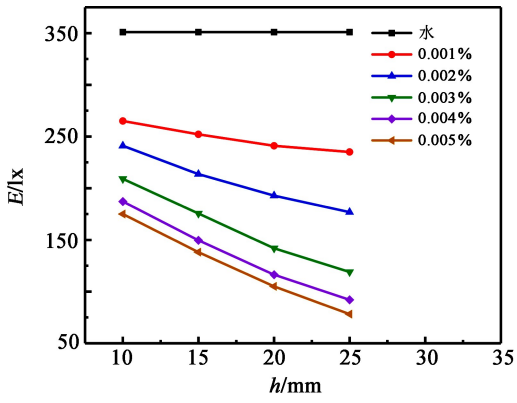


图 8 穿过 nano-TiO_2 分散液透射光的照度值

从图 8 可以看出：在发光强度一定的光源下，在距离分散液 500 mm 处平面上，照度与分散液的浓度以及样品池厚度成反比。

2.2.3 不同浓度的 nano-TiO_2 分散液光散射角度分布分析

常用的光散射强度测量装置有基于角度计的单角度光散射装置[18-19]、多角度激光散射装置[20]和基于 CCD 阵列检测器的小角度光散射装置[21]等。本文搭建了一种基于 CMOS 阵列检测器的单角度光散射装置，如图 9 所示，研究了样品质量分数分别为 0.001%，0.003%和 0.005%分散液的光散射角度分布。

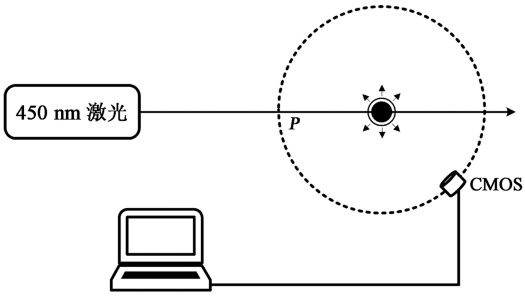


图 9 基于 CMOS 阵列检测器的单角度光散射装置

实验装置原理为：激光器输出波长为 450 nm 的入射光，穿过一个直径为 25 mm 的圆柱形样品池，以该样品池为圆心，半径为 225 mm 做一圆形运动轨迹，以点 P 为起点，每隔 15°取一测量点，最终由计算机处理 CMOS 采集到的散射光强 $I(q,t)$ 数据。

由于在激光传输方向上会在样品池表面产生反射光和透射光，以及 CMOS 阵列检测器像素面积较大等因素，在角度为 330°～30°和 150°～210°方向上的散射光数据无法直接采集，所以本实验舍去对这些点的检测，只对其他角度的散射光强值进行数据分析。

由图 10 可知，对于低浓度的分散液，散射光强与纳米颗粒的质量分数呈正比关系，并且同一浓度的 nano-TiO_2 分散液样品的散射光角度分布大致关于入射光方向呈轴对称分布。

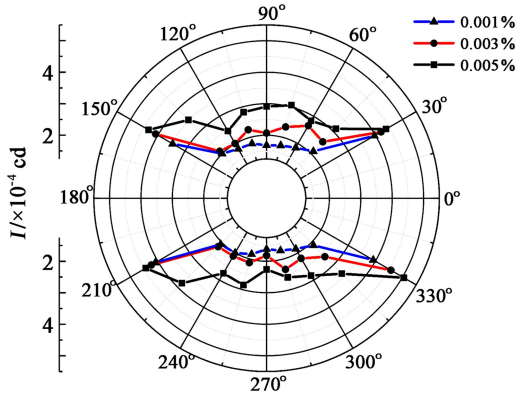


图 10 nano-TiO_2 分散液散射强度的角度分布

3　总结

本研究利用 nano-TiO_2 分散液产生的瑞利散射现象模拟自然天空景观照明，并验证了方案的可行性。结果表明，nano-TiO_2 分散液通过超声处理和添加表面活化剂，经过一段时间的静置，不仅可以保持稳定、均匀，而且被 LED 光源（CCT＝10 000 K）照射后，呈现为蓝色，其透射光变为淡黄色，实现了模拟蓝天的效果。基于分散液中纳米粒子散射原理的人工天窗方案对于地下室、写字楼、地铁站、医院等场所的照明环境优化，具有非常广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Markus C, Wilfried P, Bliem H R, et al. Artificial skylight effects in a windowless office environment[J]. Building and Environment, 2017, 124: 69-77.

[2] Amundadottir M L, Siobhan R, Mandana S K, et al. A human-centric approach to assess daylight in buildings for non-visual health potential, visual interest and gaze behavior[J]. Building and Environment, 2017, 113: 5-21.

[3] Canazei M, Laner M, Staggl S, et al. Room- and illumination-related effects of an artificial skylight[J]. Lighting Res. Technol., 2016, 48: 539-558.

[4] Light Cognitive Oy. A lighting system and a method of producing a light projection: WO, WO2017/162916 A1[P]. 2017-07-28.

[5] 深圳市一窗科技有限责任公司. 一种场景照明灯具：世界知识产权组织，WO 2019/047103 A1[P]. 2019-03-14.
Shen Zhen E-window Technology Co. LTD. Scene Illuminating Lighting: WO, WO 2019/047103. A1[P]. 2019-03-14.

[6] Derjaguin B, Churaev N, Muller V. Surface Forces[M]. US: Springer, 1987.

[7] Korayem A H, Tourani N, Zakertabrizi M, et al. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective[J]. Construction and Building Materials, 2017, 153(5): 346-357.

[8] Tkachenko N H, Yaremko Z M, Bellmann C, et al. The influence of ionic and nonionic surfactants on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. J. of Colloid & Interface ENCE, 2006, 299(2): 686-695.

[9] Godinez I G, Darnault C J G. Aggregation and transport of nano-TiO_2 in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity[J]. Water Research, 2011, 45(2): 839-851.

[10] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO_2 particles[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(1): 6-11.

[11] Nakaso K, Okuyama K, Shimada M, et al. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO_2 primary particle diameter[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(15): 3327-3335.

[12] Hasan. Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO_2 thin films[J]. Optical Materials, 2010, 32(6): 690-695.

[13] Gonzalez-Garcia L, Gonzalez-Valls I, Lira-Cantu M, et al. Aligned TiO_2 nanocolumnar layers prepared by PVD-GLAD for transparent dye sensitized solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3426.

[14] Liu Z, Sun D D, Guo P, et al. One-step fabrication and high photocatalytic activity of porous TiO_2 hollow aggregates by using a low-temperature hydrothermal method without templates[J]. Chemistry, 2007, 13(6): 1851-1855.

[15] Pritam Kumar Das A K M, Ranjan Ganguly, Apurba Kumar Santra. Synthesis and characterization of TiO_2-water nanofluids with different surfactants[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2016, 75(7): 341-348.

[16] Zoubida Haddad C A, Hakan F, Oztop C, et al. A review on how the researchers prepare their nanofluids[J]. Inter. J. of Thermal Sciences, 2014, 76(2014): 168-189.

[17] 李景镇. 光学手册[M]. 西安：陕西科学技术出版社，2010：285-286.
Li J Zh. Optical Brochure[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 2010: 285-286.

[18] Vanhoudt J, Clauwaert J. Experimental comparison of fiber receivers and a pinhole receiver for dynamic and static light scattering[J]. Langmuir, 1999, 15(1): 44-57.

[19] Fuetterer T, Nordskog A, Hellweg T, et al. Characterization of polybutadiene-poly (ethyleneoxide) aggregates in aqueous solution: A light-scattering and small-angle neutron-scattering study[J]. Phys. Rev. E, 2004, 70(4): 041408.

[20] Burns J L, Yan Y, Jameson G J, et al. A light scattering study of the fractal aggregation behavior of a model colloidal system[J]. Langmuir, 1997, 13(24): 6413-6420.

[21] Wong A P Y, Wiltzius P. Dynamic light scattering with a CCD camera[J]. Rev. of Scientific Instruments, 1993, 64(9): 2547-2549.

作者简介：

李泽南（1994—），男，硕士生，主要从事 LED 照明、激光散射和光电技术的研究；

赵天琦（1990—），男，博士，讲师，主要从事硅基单光子探测器件、光谱检测、弱光检测、量子成像等领域的研究。