



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048228 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 01

(21) 申请号 200580037173. X

(22) 申请日 2005. 11. 03

(30) 优先权数据

60/624, 724 2004. 11. 03 US

11/263, 638 2005. 10. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/039733 2005. 11. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02006/060103 EN 2006. 06. 08

(73) 专利权人 毫微 - 专卖股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 Z · 雅尼弗 R · L · 芬克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 陈炜

(51) Int. Cl.

B01J 19/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1291783 A, 2001. 04. 18, 说明书第 2 页倒
数第 1 行至第 3 页第 2 行.

CN 1310633 A, 2001. 08. 29, 说明书第 5 页第
5-6 段、第 6 页第 4 段、图 3.

审查员 王智勇

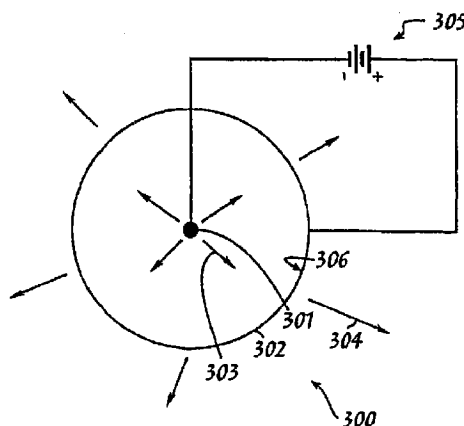
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

光催化过程

(57) 摘要

一种用于空气或水的光催化清洁器包括涂有光催化材料的基板。与基板相隔预定距离放置的阳极包括响应于电子的轰击发出紫外光的磷光体, 而电子则是由场致发射阴极响应于电场而发射的。场致发射阴极可以是包括并入的碳纳米管的碳基场致发射极材料。



1. 一种用于空气或水的光催化清洁器,包括:
涂有光催化材料的基板;
与所述基板相隔预定距离放置的阳极,它包括响应于电子的轰击发出紫外光的磷光体;以及
与所述阳极相隔预定距离放置的场致发射阴极,用于响应于电场发射电子。
2. 如权利要求1所述的光催化清洁器,其特征在于,所述场致发射阴极还包括碳基场致发射极材料以发射所述电子。
3. 如权利要求2所述的光催化清洁器,其特征在于,所述碳基场致发射极材料包括碳纳米管。
4. 如权利要求3所述的光催化清洁器,其特征在于,所述场致发射阴极和阳极在二极管灯配置中彼此相对放置。
5. 如权利要求3所述的光催化清洁器,其特征在于,所述场致发射阴极和阳极在三极管灯配置中彼此相对放置。
6. 如权利要求4所述的光催化清洁器,其特征在于,所述二极管灯配置导致矩形灯。
7. 如权利要求4所述的光催化清洁器,其特征在于,所述二极管灯配置导致柱形灯。
8. 一种光催化装置,包括:
光催化材料;
与所述光催化材料相隔预定距离放置的阳极,它包括磷光体;以及
与所述阳极相隔预定距离放置的场致发射阴极,用于响应于朝向所述磷光体的电场发射电子。
9. 如权利要求8所述的光催化装置,其特征在于,所述场致发射阴极还包括碳基场致发射极材料以发射所述电子。
10. 如权利要求9所述的光催化装置,其特征在于,所述碳基场致发射极材料包括碳纳米管。
11. 如权利要求8所述的光催化装置,其特征在于,所述场致发射阴极和阳极在二极管灯配置中彼此相对放置。
12. 如权利要求8所述的光催化装置,其特征在于,所述场致发射阴极和阳极在三极管灯配置中彼此相对放置。
13. 如权利要求12所述的光催化装置,其特征在于,所述三极管灯配置导致矩形灯。
14. 如权利要求12所述的光催化装置,其特征在于,所述三极管灯配置导致柱形灯。
15. 一种用于清洁流体的方法,包括以下步骤:
用电场活化场致发射极以使得所述场致发射极朝向磷光体发射电子;
所述磷光体响应于由所述场致发射极发射的电子的轰击而发出紫外光;
光催化材料通过由所述磷光体发出的紫外光的轰击而被活化;以及
让所述流体与所述光催化材料接触地通过。
16. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述场致发射极包括碳基场致发射极。
17. 如权利要求16所述的方法,其特征在于,所述碳基场致发射极包括碳纳米管。

光催化过程

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及光催化清洁器,尤其涉及用于实现光催化空气或水清洁器的场致发射器件。

[0002] 背景信息

[0003] 氧化钛在许多不同的应用中用作光催化剂。研究最多的应用之一是有关太阳能电池的应用。存在现已在许多产品中使用的许多其他应用。二氧化钛 (TiO_2) 在防晒霜中被用来吸收紫外 (UV) 线。 TiO_2 还可用于净化系统中水和空气的清洁。 TiO_2 通过在活性 TiO_2 附近形成将与生物与病毒污染物以及有害化学制品发生反应的自由基和带电粒子,从而将这些污染物分解为无害化合物来起作用。

[0004] 在这些净化系统中,需要 UV 光源来活化 TiO_2 材料。如果使用的 UV 光波长短于 380nm 则光催化性能最佳。典型地用荧光灯(有时候被称为逆变器灯)作为 UV 光源。这些 UV 光源具有诸多问题。它们一般都含有水银,并且因为通常被置于垃圾填埋地中所以对环境对人类有毒。水银灯从接通到全功率还需要一些时间,即具有预热期。如果这些在家用空气系统或水源供应中的灯损坏,那它们将用有毒的水银污染这些系统。此外,这些系统的使用寿命会受到限制并且 UV 光强度较弱,这样就会限制使用 TiO_2 光催化剂的排污或清洁系统的有效性。

[0005] 另一种 UV 光源是使用宽带隙的 LED(发光二极管)。虽然 LED 具有更长的使用寿命并能即刻接通,但是它们效率不高并且无法均匀照明。

[0006] 需要的是一种能够即刻接通、不含水银、高亮、高效并且长寿命的大面积 UV 光源。

[0007] 此外,目前 TiO_2 被普遍地沉积在 UV 灯表面或玻璃纤维布上。需要玻璃纤维布是因为 TiO_2 沉积需要高温来实现 TiO_2 的最佳光催化特性。此种材料不导电并且可能不太结实。需要的是一种在其上沉积 TiO_2 、导电并且耐高温的布或纤维材料。

附图说明

[0008] 为了更全面地理解本发明及其优点,现将对以下联合附图的描述做出参考,在附图中:

[0009] 图 1 示出了使用 TiO_2 和紫外光源的空气净化系统的示意图;

[0010] 图 2 示出了根据本发明的一个实施例的使用冷阴极和 UV 发光磷光体的 UV 灯的二极管配置;

[0011] 图 3 示出了根据本发明的一个实施例的管形灯泡配置中的场致发射灯;

[0012] 图 4 示出了本发明的一个实施例;

[0013] 图 5 示出了磷光体强度的曲线图;以及

[0014] 图 6 示出了 UV 范围内玻璃透明度的曲线图。

[0015] 详细描述

[0016] 在随后的描述中,将阐明诸如具体网络配置等各种具体细节以提供对本发明的透彻理解。然而对本领域普通技术人员显而易见的是无需这些具体细节也能实践本发明。在

其他实例中,用框图的形式示出了公知的电路以免用不必要的细节淡化本发明的主题。在很大程度上,已省略了有关时间控制等考虑事项的细节,因为这些细节对全面理解本发明而言不是必需的,并且落入相关领域普通技术人员的技能范围之内。

[0017] 现要参考附图,其中所描绘的元素无需按比例示出,并且相同或相似的元素在各附图中都由相同的标号指定。

[0018] 图 1 示出了使用 TiO_2 和 UV 光源的空气净化系统的配置。放置 UV 荧光灯 101 (或逆变器灯) 以从每个灯 101 中发出 UV 光 103。在面对 UV 灯 101 的其内表面上带有 TiO_2 涂层的滤光器 102 可以如下所述由碳布或纸制成。不洁空气流 105 穿过清洁器,从而导致清洁空气流 106 从该清洁器中发散出。在另一配置中,不洁空气从涂有 TiO_2 的板 102 之间横向 104 通过。在此情况下,板 102 无需是透气的。

[0019] 水净化系统可以非常类似地进行配置。在此示意图中未示出用于移动空气或水的风扇或泵,以及用于将流体移动或传送至指定区域的管壁、管道或导管。此外,也未示出灯工作时所需的电源和连接器。本领域普通技术人员应该能实现这些未示出的项目。

[0020] 图 2 示出了使用电子束激励磷光体来产生 UV 光的灯 200。使用诸如碳基冷阴极等冷阴极 211;更具体地使用碳纳米管电子源 204 来形成电子束 208。此种灯 200 具有如下优点:

- [0021] 1. 不含水银,
- [0022] 2. 即刻接通,
- [0023] 3. 高效产生高亮度 UV 光,并且
- [0024] 4. 寿命长 (20,000 小时以上)。

[0025] 制造灯 200 有若干种配置。一个实施例在如图 2 所示的二极管配置中制造该灯 200。在此配置中,电子源 204 面对涂有磷光体 203 的阳极 212,该磷光体 203 在遭受高能电子 208 撞击时产生 UV 光 209。

[0026] 阴极 211 包含玻璃基板 206,在该玻璃 206 的表面上沉积有一层导电材料 205。导电材料 205 可以是诸如铬、铜、钛或其他金属等金属膜、这些金属的合金或混合物、或者是在合适固化时导电的丝网印刷浆,诸如 Dupont#7713Ag 浆。导电层 205 也可以是氧化铟锡 (ITO) 或者其他的透明导电材料。

[0027] 导电层 205 的顶上沉积了一层冷阴极材料 204,该冷阴极材料 204 当在其表面施加到足以将电子 208 从材料 204 中拉出的电偏压 210 时发射电子 208。可选用的材料很多,包括金属微端 (micro tip) 或者硅或碳微端,但是在一个实施例中使用的是碳基冷阴极,诸如含有碳纳米管 (CNT) 的膜。可以使用过渡金属作为促进 CNT 生长的催化剂,使用本领域内已知的许多 CVD 技术 (例如,热 CVD、等离子体 CVD、热丝 CVD 等) 中的一种来在导体 205 的表面上生长 CNT 膜 204。CNT 膜 204 还能够使用喷雾、印刷、丝网印刷、散布、着色、浸渍、喷墨印刷、旋涂或者能将含 CNT 的墨水或浆涂在表面上的其他手段来散布或沉积在表面 205 上。CNT 还可以使用干喷工艺或通过喷砂工艺来沉积。可以在阴极导体 205 和 CNT 层 204 之间放置一电阻层 (未示出)。也可能是阴极导电层 205 与 CNT 层 204 是相同材料并且仅为一层。CNT 层 204 和导电层 205 可以是连续的或图案化的。CNT 层 204 可以是像素化 (pixilated) 的。

[0028] 在阳极 212 上,玻璃基板 201 上涂有导电材料层 203 和透明材料层 202,诸如 ITO。

该 ITO 表面 202 的顶上是在受到高能电子 208 撞击时发出 UV 光的磷光体材料 203。ITO 层 202 可以通过本领域内公知的诸如蒸镀、溅射等技术来沉积。磷光体材料 203 的示例是 YTaO_4 、 $\text{YTaO}_4 : \text{Gd}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5 : \text{PB}^{2+}$ 和 ZrP_2O_4 。其他材料也可以起作用。对磷光体材料的选择由以下各项确定：磷光体的效率（在每一单位的电子能撞击下该磷光体能发出多少光）、发射波长分布（发射波长与 TiO_2 或者任何其他感兴趣的光催化剂或工艺的吸收带存在良好的重叠）、磷光体的寿命（老化得是否缓慢）、饱和极限与衰减时间（此种灯能否被驱动至高光强）以及成本与真空相容性。此种灯已使用 $\text{BaSi}_2\text{O}_5 : \text{PB}^{2+}$ 磷光体和 YTaO_4 磷光体制得。对于 TiO_2 光催化剂应用而言， YTaO_4 磷光体是更好的选择，因为其 UV 发射带与 TiO_2 吸收带有着更强的重叠（参加图 5）。可以为其他光催化应用或为其他 UV 灯应用选择其他的磷光体，诸如固化光刻胶材料或者硬化或凝固聚合物。

[0029] 磷光体材料 203 可以使用电泳、丝网印刷、沉淀、干燥或其他方法来沉积。可以在磷光体层 203 的顶上沉积一铝层（未示出）以使得电子在撞击磷光体层 203 之前穿透该铝层。铝层应薄到足以允许来自阴极 211 的电子 208 穿透它，但应厚到足以允许磷光体 203 产生的 UV 光 209 被反射回。该铝层起到提高磷光体的效率和光强（亮度）的作用。磷光体材料发出全向光。如果在磷光体层之后放置一反射层，则从磷光体向阴极方向行进的光被反射回前向方向，这就在实质上加倍了灯的光输出。

[0030] 阳极玻璃基板材料应该尽可能地对 UV 光透明。虽然碱石灰玻璃材料对 UV 光具有一定的透射性，但硼硅酸盐玻璃对 UV 光的透射性更高。UV 透射玻璃的一个示例是 Shott Glass 生产的 Borofloat33。它具有比碱石灰玻璃延伸进入 UV 更深的短波长截止点（参见图 6）。还存在具有更高 UV 透射性的其他材料；示例包括更硬的硼硅酸盐玻璃和石英。对玻璃的选择仍由装配密封器件的能力所确定。本发明的一种方法可能需要使用玻璃对玻璃熔接密封。例如，已经有用 Shott BorofloatGlass 的玻璃熔接材料。使用其他的装配技术，诸如使用玻璃管以及使用火封软熔工艺就可允许诸如石英等其他玻璃选择。对阳极用玻璃的选择可以确定对系统其他部分（阴极、侧壁等）用玻璃的选择，因为它们需要具有匹配的热系数。这样就可以在所需温度高达 550°C 的密封与装配过程期间维持玻璃不见内的应力最小。

[0031] 阳极 212 和阴极 211 板可用侧壁 207 装配在一起并使用玻璃熔接密封，从而形成密封的玻璃灯泡。阳极 212 和阴极 211 的活化侧在该装配件内彼此面对。灯泡内的空气通过小孔或小管（未示出）排空并在排空后密封该小孔或小管。可以使用吸气剂（未示出）来抽吸灯泡内残留的空气。如果灯泡足够大而玻璃板太薄导致因为施加在表面上的外部气压而无法保持阳极 212 和阴极 211 之间的间隙，则可以使用灯泡内隔片（未示出）来支承该玻璃板。

[0032] 灯 200 通过向阴极导体 205 施加负偏压 210 并向阳极导体 202 施加正偏压 210 而工作。偏压 210 可以是连续的 (DC) 或脉冲的 (AC)。偏压 210 应该强到足以在阳极 202 和阳极 205 的导体之间产生 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 至 $20\text{V}/\mu\text{m}$ 的电场，以便从 CNT 层 204 中提取电子 208 并加速至阳极磷光体层 203。阳极 212 和阴极 211 之间的间隙以及使用的加速电压取决于所使用的 CNT 材料 204 的质量以及有效活化磷光体 203 所需的电子能量。有效活化磷光体所需的电子能量典型地为 5000V 或以上， $10,000\text{V}$ 则更好。磷光体效率在 $10,000\text{V}$ 至 $12,000\text{V}$ 以上会更高，但是同时也会产生有害的 x 射线，而这也是需要避免的。可以选择阻碍 x 射线

光但允许 UV 光通过的玻璃材料。在所有这些情况下,阳极 212 的玻璃 201 都允许 UV 光 209 穿过。

[0033] 在一个实施例中,光如图所示穿过阳极玻璃 201,但是其他配置(未示出)可以允许光穿过阴极表面 206,并使得阳极表面呈反射性以便让光尽可能多地穿过阴极表面 206。在又一种配置中,UV 光可穿过阳极和阴极基板双方。换言之,可允许在阳极表面产生的 UV 光穿过阳极和阴极表面双方。图 4 示出了在清洁器中实现二极管配置灯 200 的这一实施例,该实施例除了放置背对背的灯 200 来代替 UV 灯 101 之外与图 1 所示的类似。换言之,背对背的灯包括其各自的阴极背对背放置的双 UV 灯 200,使得 UV 光 209 朝向清洁器表面 102 发散。图 4 所示装置在其他方面与图 1 所示的类似地工作。

[0034] UV 发射磷光体 203 可以在阳极表面上连续或者可被像素化成多个分开的补片或像素化成一图案。该图案可与在阴极内形成的任何图案相匹配或不匹配。

[0035] 在前描述的是二极管灯。在另一实施例中也可以使用三极管灯。三极管灯与二极管灯类似,但是具有一个或多个用于与阳极加速电压分开控制电子发射电流的电极。一种三极管配置可以具有在阴极和阳极之间接近阴极放置的金属网孔以及穿孔金属屏。该金属网孔相对阴极正向偏置足够的电压,从而在阴极处建立强大足以将电子从碳纳米管发射极中拉出的电场。该偏压取决于阴极和金属网孔之间的间隙,但是 1V/微米至 20V/微米的额定场度通常是足够的场强。提取自阴极的电子的一部分随后通过金属网孔内的孔并由阳极电位(通常在二极管灯内是 5000V 至 20,000V,虽然也可以使用其他电压)加速至阳极。

[0036] 其他的三极管配置可以具有在阴极之上或在阴极一侧的栅电极。在此配置中,栅电极可以是金属膜或印刷金属层。该栅电极的工作与金属网孔三极管配置中的工作几乎相同。该配置在栅极上需要更高的电位,但是它可截取更少量的阴极发射电流从而就更为高效。在场致发射器件中使用栅电极是公知的。

[0037] 又一种三极管配置是其中阴极线路相互交叉的二极管和三极管的混合配置。在此情况下,两根阴极线路由正弦波电压驱动;在二分之一周期内一组线路用作阴极而另一组线路用作栅格;在另二分之一周期内,两组线路之间的角色互换。由阳极电位提供强电场是理想的;阳极电场应该接近沉积在两组线路上的碳纳米管发射极的阈值电场。

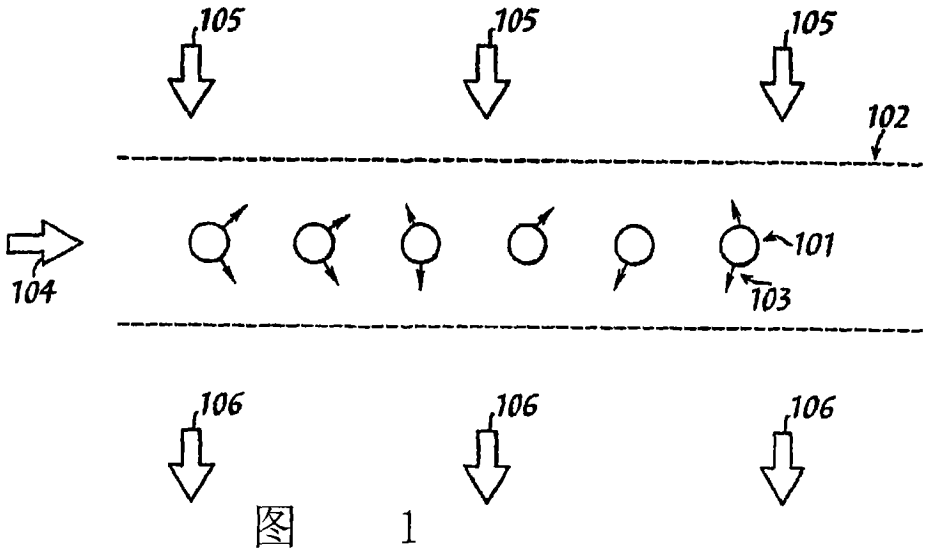
[0038] 在某些实施例中,灯需要冷却。灯可用由风扇(未示出)强迫通过它的气流来冷却。在其它实施例中,灯可通过与导热体相接触以传出热量来冷却。导热体可以具有翼片或其他大表面积结构以便通过对流或强迫通风来移走热量。在空气清洁器或水清洁器的情况下,由光催化剂清洁的空气或水也能为灯提供冷却。

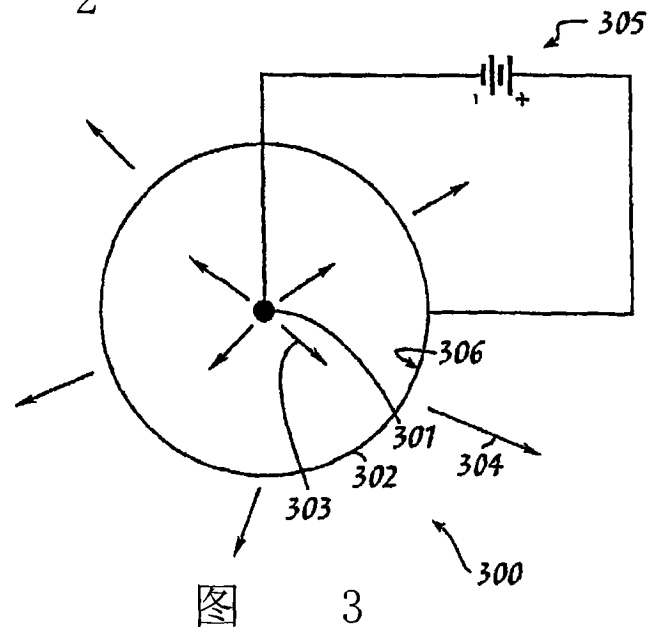
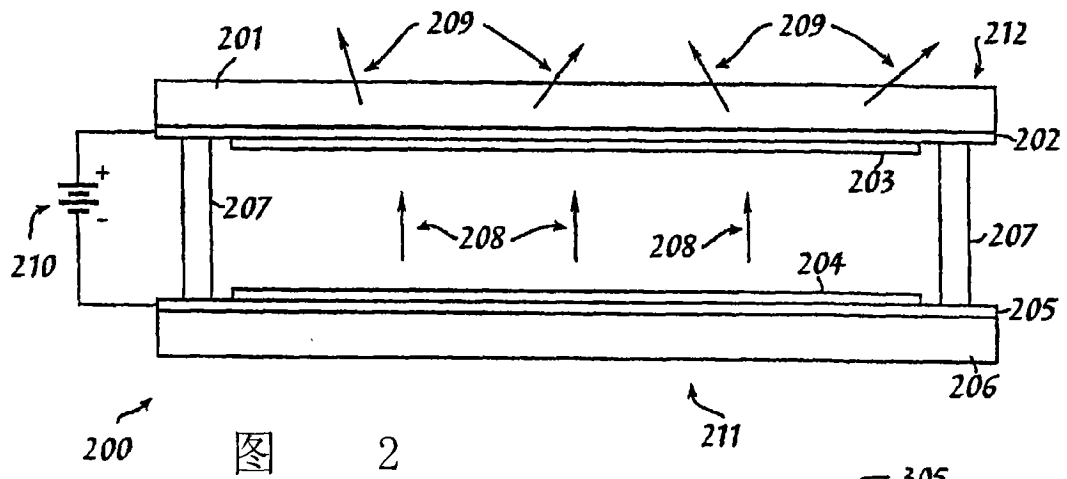
[0039] 图 3 示出了管形灯泡配置中的场致发射灯 300。外部玻璃灯泡 302 可以是导电的或者可以在其内表面上涂有导电膜 306 以便将电荷送至电源 305。电源 305 可以是 AC 或 DC。未示出灯泡末端,它形成了空气排空水平达到 10^{-5} Torr 数量级或更小的密封灯泡。磷光体涂层 306 可以如前所述由铝覆盖(未在此图中示出)。带有涂覆了 CNT 或另一种场致发射材料的外表面的中央插针导电阴极 301 向玻璃灯泡 302 的内表面 306 发射电子 303。内表面 306 包含 UV 发射磷光体,它会由于电子 303 撞击磷光体 306 而产生 UV 光 304。电源 305 提供了中央插针阴极 301 和外部灯泡阳极 302 之间的偏压。

[0040] 本发明的另一实施例使用碳纤维或碳布来沉积或生长 TiO_2 光催化剂材料。碳纤维材料可以是基于节距或基于 PAN 的碳纤维或者是单壁或多壁碳纳米管材料。碳纤维还能被

编织成布或席,或者可以使用碳纤维材料纸。 TiO_2 可以在纤维被制成布或纸的前后沉积在其上。布或纸可以是多孔的以便于空气或水通过。可从各供应商(诸如,Cyttec)处购得各种不同的碳纤维布。布可以是由切碎的碳纤维或碳纳米管制成的纸。它甚至可以不完全是碳,而是一部分是包括石墨、碳纤维、碳纳米管、碳颗粒和石墨等的碳材料,其他部分是诸如玻璃纤维等其他材料。图1示出了此种布是如何用作材料102的。要求碳表面钝化以防止 TiO_2 在由UV光103活化时将碳腐蚀掉。该钝化层可以是导电的、半导电的或绝缘的。一个可行的示例是在碳表面使用Ti金属。

[0041] 虽然已经详细描述了本发明和它的优点,但是应该理解可以在此做出各种改变、代替和变化而不背离由所附权利要求限定的本发明的精神和范围。





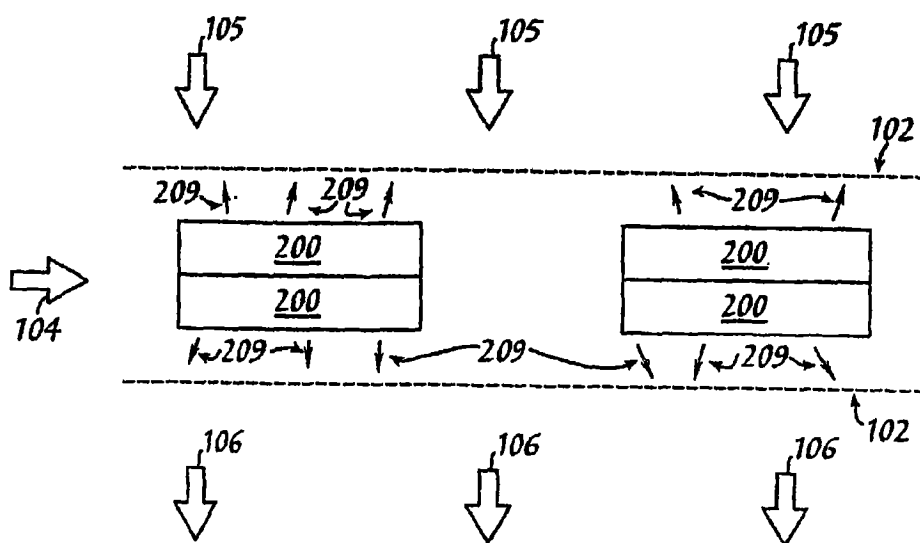


图 4

相对强度

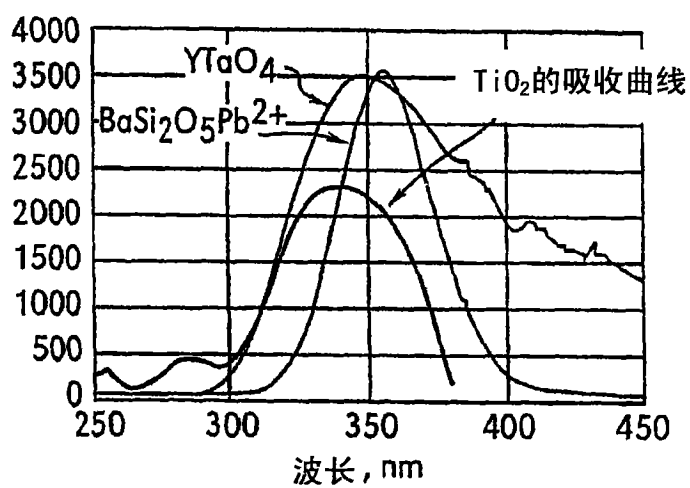


图 5

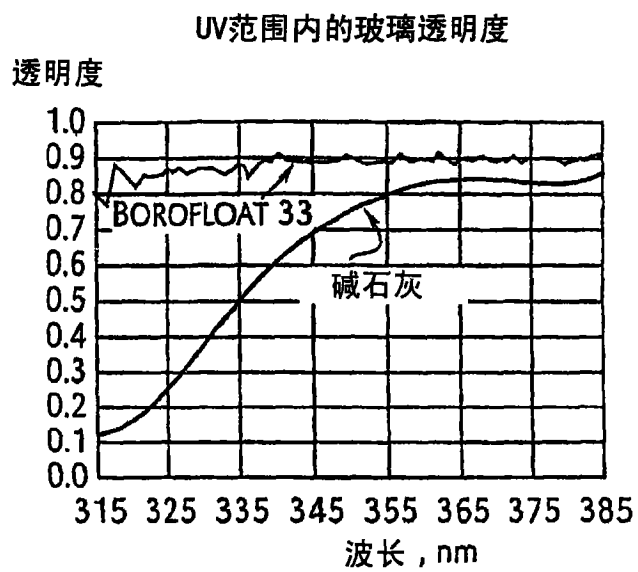


图 6