



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101801868 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200880106450. 1

C03C 17/245 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 09

C03C 17/34 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/02 (2006. 01)

0757467 2007. 09. 10 FR

C09K 11/77 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 03. 10

WO 02/092879 A1, 2002. 11. 21, 说明书全文.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1459331 A, 2003. 12. 03, 说明书全文.

PCT/FR2008/051602 2008. 09. 09

CN 1997606 A, 2007. 07. 11, 说明书全文.

(87) PCT申请的公布数据

CN 1280034 A, 2001. 01. 17, 说明书全文.

W02009/044066 FR 2009. 04. 09

EP 0756021 A2, 1997. 01. 29, 说明书全文.

(73) 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

审查员 姜旭峰

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 S · 贝森 F · -J · 弗默希

A · 休格纳德

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘维升 林森

(51) Int. Cl.

C03C 3/00 (2006. 01)

C03C 4/12 (2006. 01)

C03C 10/16 (2006. 01)

C03C 17/23 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

具有光催化性质的材料

(57) 摘要

本发明的主题是一种包含基底的材料, 在该基底的至少一面的至少一部分上涂有包含光催化性氧化钛的涂层, 其特征在于, 所述基底和 / 或位于所述基底和所述包含光催化性氧化钛的涂层之间的涂层包含至少一种能将其波长在可见光或红外线范围内的辐射转化成其波长在紫外线范围内的辐射的化合物。

1. 一种包含基底的材料,在该基底的至少一面的至少一部分上涂有包含光催化性氧化钛的涂层,其特征在于,所述基底和 / 或位于所述基底和所述包含光催化性氧化钛的涂层之间的涂层包含至少一种能将其波长在可见光或红外线范围内的辐射转化成其波长在紫外线范围内的辐射的化合物,即波长转化化合物,所述至少一种波长转化化合物包含插入在无机基质中的至少一种稀土离子或过渡金属离子,所述至少一种稀土离子或过渡金属离子选自 Yb^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Os^{4+} 、 Re^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 离子。

2. 如权利要求 1 所述的材料,其中该基底由玻璃、陶瓷、玻璃-陶瓷或聚合物材料制成。

3. 如前述权利要求任一项所述的材料,其中该氧化钛至少部分以锐钛矿形式结晶。

4. 如权利要求 1 至 2 任一项所述的材料,其中所述包含氧化钛的涂层由氧化钛构成。

5. 如权利要求 1 至 2 任一项所述的材料,其中所述包含氧化钛的涂层包含分散在有机和 / 或无机粘合剂中的氧化钛粒子。

6. 如权利要求 5 所述的材料,其中所述有机和 / 或无机粘合剂是经由溶胶-凝胶法获得的无机粘合剂。

7. 如权利要求 1 至 2 任一项所述的材料,其中该无机基质是结晶的。

8. 如权利要求 1 至 2 任一项所述的材料,其中该无机基质是卤化物或氧化物。

9. 如权利要求 8 所述的材料,其中所述卤化物是氟化物。

10. 如权利要求 9 所述的材料,其中该无机基质选自 NaYF_4 、 Y_2O_3 、 Y_2SiO_5 、 LaPO_4 、 TeO_2 或 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

11. 如权利要求 1 至 2 任一项所述的材料,其中该波长转化化合物选自 $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 掺杂的 TeO_2 、 Pr^{3+} 掺杂的 Y_2SiO_5 、 Er^{3+} 掺杂的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 CaF_2 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 Y_2O_3 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 NaYF_4 。

12. 如权利要求 1 至 2 任一项所述的材料,其中该波长转化化合物包含在基底中。

13. 如权利要求 12 所述的材料,其中该基底是包含晶体和非晶粘合剂的玻璃-陶瓷,所述晶体的至少一部分构成波长转化化合物。

14. 如权利要求 1 至 2 任一项所述的材料,其中该波长转化化合物包含在涂层,即波长转化涂层中。

15. 如权利要求 14 所述的材料,其中该波长转化化合物以分散在无机或有机粘合剂中的粒子形式包含在涂层中。

16. 如权利要求 14 所述的材料,其中该波长转化涂层由波长转化化合物构成。

17. 如权利要求 14 所述的材料,其中在波长转化涂层和基底之间设置反射至少一部分紫外线辐射的下层或下层叠层。

18. 包含如前述权利要求任一项所述的材料的单层、多层和 / 或层压窗玻璃、弯曲和 / 或淬火窗玻璃、透明或有色窗玻璃、显示屏、水族箱、温室、室内家具、瓷砖、镜子、或眼镜制品。

具有光催化性质的材料

[0001] 本发明涉及光催化材料,特别是在其受到低能辐射时具有光催化活性的材料领域。

[0002] 氧化钛,特别在其以锐钛矿形式结晶时,具有光催化性质:被波长小于或等于 380 纳米(因此位于紫外线范围内)的辐射激发,其具有催化自由基氧化反应的特性。在辐射的作用下,产生电子-空穴对,其有助于降解氧化钛表面上可能存在的有机化合物。包含基于光催化性氧化钛的涂层的材料因此具有下列特别显著的性质:其是自洁的、抗菌的,或净化受污染的液态或气态流出物。这类材料例如从申请 EP-A-0 850 204 中获知。

[0003] 氧化钛的一个缺点在于,其光催化活性主要由高能辐射(在这种情况下为紫外线辐射)引发。当该材料暴露在太阳辐射下时,这种缺点无害,因为太阳辐射包含在紫外线中的成分,但当该材料位于较少受到紫外线辐射的地点(住宅室内、车辆车厢、隧道等)时,这就变得不利。大部分太阳紫外线辐射实际上被窗玻璃组件吸收,而人造光源仅微弱发射紫外线。因此,需要开发可以用位于可见光或甚至红外线范围的波长提高其活性的光催化层。

[0004] 已经提出对此问题的解决方案,特别包括用各种原子(例如氮)掺杂氧化钛的晶格以改变氧化钛的价带和导带之间的间隙。这种解决方案例如描述在申请 WO 2005/102953 中。

[0005] 但是,这些解决方案并非没有缺点,因为如此掺杂的材料在可见光范围内具有吸收,因此具有一定着色。该掺杂还造成氧化钛结构中的缺陷,导致量子产额降低。

[0006] 本发明的目的是提供基于氧化钛的光催化材料,其光催化活性即使在不存在紫外线辐射的情况下也可以被提高,同时没有上述缺点。

[0007] 为此,本发明的一个主题是一种包含基底的材料,在该基底的至少一面的至少一部分上涂有包含光催化性氧化钛的涂层。该材料的特征在于,所述基底和/或位于所述基底和所述包含光催化性氧化钛的涂层之间的涂层包含至少一种能将其波长在可见光或红外线范围内的辐射转化成其波长在紫外线范围内的辐射的化合物。

[0008] 所述能将其波长在可见光或红外线范围内的辐射转化成其波长在紫外线范围内的辐射的化合物将在下文中以及在权利要求书中被称作“波长转化化合物(compose convertisseur de longueur d'onde)”。要理解的是,该术语不能以不同方式解释。其特别不能被解释为不能发出紫外线辐射的遮盖化合物(couvrant composés)或能将包括在紫外线范围内的辐射转化成可见光或红外线范围内的辐射的遮盖化合物。

[0009] 在本发明的含义内,紫外线范围包括 100 至 400 纳米的波长。可见光范围包括 400 至 800 纳米的波长。红外线范围包括 800 纳米至 12 微米的波长。

[0010] 荧光化合物具有在其受到给定波长的辐射时重发射与入射辐射相比波长较高因此能量较低的第二辐射的特性。

[0011] 但是,最近已经发现能发射能量比入射辐射高的辐射的化合物。这种现象极少见,其被解释为多个光子被一个相同离子相继吸收或被不同离子吸收接着在所述离子之间进行能量转移。实际上,这仅见于少数离子,特别是稀土离子或过渡金属离子。此外,相关的发光效率通常极低,因为这种现象出现的可能性本身极低。在这些化合物中,一些将红外线

辐射转化成可见光辐射,并可用于成像、光生伏打电学等领域。在本发明中被称作“波长转化化合物”的其它更少见的化合物能将可见光或红外线辐射转化成紫外线辐射。

[0012] 在本发明的材料中,这种化合物存在于基于氧化钛的光催化涂层下方,其在下层内或在基底本身内。本发明的工作原理可以以下列方式示意性描述:由于氧化钛对于大部分可见光或红外线辐射是透明的,这种辐射穿过光催化涂层,随后被波长转化化合物部分吸收。这种化合物随后各向同性地重发射紫外线辐射,其一部分被氧化钛吸收。受这种紫外线辐射激发的氧化钛随后充分发挥其光催化剂作用。重要的是,使该波长转化化合物位于光催化涂层下方而非其上方,因为有机污渍必定接触氧化钛。

[0013] 基底优选由玻璃(尤其是由钠钙玻璃或硼硅玻璃)制成、由陶瓷制成、由玻璃-陶瓷制成或由聚合物材料制成。其有利地是平面或曲面的。该基底优选至少部分透明。该基底也可以是纤维质的,例如矿棉(玻璃棉或石棉)垫、玻璃或二氧化硅纤维毡或织物。当基底由聚合物材料制成时,其优选由聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯或聚丙烯制成。

[0014] 该氧化钛优选至少部分以锐钛矿形式结晶,因为这是最活性的结晶形式。单独或与锐钛矿形式混合的金红石形式也有利。

[0015] 所述包含氧化钛的涂层可以由氧化钛构成:其可以是,例如通过使用液体、固体或气体形式的氧化钛有机金属前体的方法,如溶胶-凝胶类型或CVD(化学气相沉积,任选等离子体增强,优选在大气压下)类型的方法获得的涂层。其也可以是通过物理气相沉积(PVD)技术,如阴极溅射(尤其通过磁场增强)(磁控管溅射法)或蒸发获得的涂层。经由磁控管溅射法沉积氧化钛的技术例如描述在申请WO 02/24971中。在经由磁控管溅射法沉积的情况下,可以如申请WO 2005/040058中所描述地预先沉积促进锐钛矿 TiO_2 ,特别是 BaTiO_3 或 SrTiO_3 的外延生长的下层。

[0016] 所述包含氧化钛的涂层还可以包含分散在有机和/或无机粘合剂,尤其是经由溶胶-凝胶法获得的无机粘合剂中的氧化钛粒子。这些粒子优选具有纳米级尺寸(纳米粒子),尤其具有0.5至100纳米,特别是1至80纳米的平均直径。它们通常由直径0.5至10纳米的基本微晶或晶粒的簇(amas)构成。这些粒子优选至少部分以锐钛矿形式结晶。该粘合剂优选是无机粘合剂以使其不会被氧化钛的光催化活性降解。其优选基于二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)或基于它们的任何混合物。有利地通过溶胶-凝胶法,例如通过包含粘合剂前体(通常有机金属化合物)和氧化钛粒子的溶液的层流涂布、旋涂或cell-coating获得所述包含氧化钛的涂层。该粘合剂优选是二氧化硅(SiO_2)粘合剂,其可以容易地由醇化硅(例如TEOS,四乙氧基硅烷)通过溶胶-凝胶法获得。这种粘合剂,特别是二氧化硅粘合剂可以有利地为中孔的,即其含有尺寸2至50纳米的通常有序的孔隙。这种粘合剂例如从申请WO 03/087002中获知并能够获得特别高的光催化活性。

[0017] 当该涂层由氧化钛构成时,该光催化涂层的厚度优选大于或等于5纳米,特别是10纳米和/或小于或等于1微米,特别是50纳米。这是因为,大的厚度在其中光学外观重要的某些应用(特别是窗玻璃)中造成可见光辐射的高的和因此不合意的反射。可以在光催化涂层下方插入至少一个其功能为降低该材料的光反射和/或使反射中的着色更中性的层。这特别可以是申请WO 02/24971中描述的层或叠层。该光催化涂层也可以本身包含在如申请WO 2005/110937中所述的减反射叠层中。

[0018] 所述包含氧化钛的涂层优选与空气接触,因此是沉积在基底上的唯一层或该叠层的最后一层。但是,所述包含氧化钛的层本身可以被极薄的,优选非遮盖性的含硅的氧化物层(特别和优选基于二氧化硅(SiO_2))涂布。这种层能够赋予即使在暗处的光诱发亲水性质和/或改进该叠层的耐磨性。其厚度优选小于或等于5纳米。申请W0 2005/040056描述了这种覆盖层。

[0019] 所述包含氧化钛的涂层也可以被极薄的金属层(优选为非遮蔽层(例如微网形式),特别基于选自银、铂或钯的金属)涂布。这种导电层可以防止在氧化钛活化过程中生成的电子-空穴对的复合(recombinaisons)。

[0020] 所述或各波长转化化合物优选包含插入无机基质中的至少一种稀土离子或过渡金属离子。这是因为无机基质的耐久性高于有机基质。稀土(镧系)离子是优选的,因为它们具有最高转化效率。

[0021] 稀土离子或过渡金属离子优选选自 Yb^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Os^{4+} 、 Re^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 离子。优选使用两种不同离子,一种吸收可见光或红外线辐射,另一种在能量转移后重发射紫外线辐射。由 Yb^{3+} 离子(其吸收接近980纳米的波长)与 Tb^{3+} 或 Tm^{3+} 或 Er^{3+} 形成的对能够例如获得高发光效率。 $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 离子对也是有利的。在使用单一性质离子的情况下, Pr^{3+} 或 Er^{3+} 离子是优选的。

[0022] 在窗玻璃类型的应用中,选择吸收红外线辐射而不吸收可见光辐射的波长转化化合物可以是有利的,这是例如上文描述的含 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 或 Tm^{3+} 或 Er^{3+} 对的化合物的情况。

[0023] 该无机基质可以是非晶(其可以例如是玻璃)或结晶的。选择非晶基质的优点在于其可能含有大量离子。但是,结晶基质是优选的,因为完美地控制离子环境(和因此它们的发射/吸收谱)。此外,非晶基质通常含有更多结构缺陷,这能导致产生中间能量级并因此通过非辐射转移(例如通过声子发射)或通过辐射(但是低能的)转移促进去激发(désexcitations)。

[0024] 在该基质是结晶的情况下,活性离子必须能够插入晶格中以取代该基质的离子。因此,含钇(Y)、镧(La)、钆(Gd)或镨(Lu)原子的基质是优选的,因为已经观察到,稀土离子可以容易地取代晶格内的这些离子。

[0025] 该结晶基质的声子频率优选比发射频率低至少四倍以防止被非辐射转移去激发。因此,优选的结晶基质选自卤化物(尤其是氟化物,以及溴化物或氯化物)或氧化物。

[0026] 该无机基质例如(非限制性地)选自 NaYF_4 、 Y_2O_3 、 Y_2SiO_5 、 LaPO_4 、 TeO_2 或 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)。掺杂剂离子的量通常为它们要取代的离子的0.01至50摩尔%,当涉及 Yb^{3+} 时,更特别为5至50%,对前述其它掺杂剂离子而言,为0.01至10%。

[0027] 下列波长转化化合物经证实特别有效: $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 掺杂的 TeO_2 、 Pr^{3+} 掺杂的 Y_2SiO_5 、 Er^{3+} 掺杂的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 CaF_2 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 Y_2O_3 和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 NaYF_4 。术语“掺杂的”被理解为是指该基质包含所列离子,但不一定预断所存在的离子量,其如上所述,可能是相对较高的。

[0028] 该波长转化化合物可以包含在基质中。后者因此可以是包含晶体和非晶粘合剂的玻璃-陶瓷,所述晶体的至少一部分构成波长转化化合物。基于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ 的玻璃-陶瓷(其中形成 CaF_2 晶体,该晶体在它们的结晶结构中插入 Yb^{3+} 和 Tb^{3+} 离子)因此能够吸收波长980纳米的辐射以重发射以380纳米波长为中心的辐射。

[0029] 或者或另外地,该波长转化化合物可以包含在位于基底和包含光催化性氧化钛的涂层之间的涂层中。这种涂层在下文中被称作“波长转化涂层”。

[0030] 该波长转化化合物可以以分散在无机或有机粘合剂中的粒子形式包含在涂层中。这些粒子优选具有小于 500 纳米,特别是 300 纳米,甚至 200 纳米或 100 纳米的尺寸以便不会产生会影响该材料透明度的寄生散射。也可以通过选择折光指数等于粒子折光指数的粘合剂来避免散射。该能量转化化合物的粒子在该粘合剂中的量至少等于 1% (按重量计),优选高于 5%。涂层厚度优选至少等于 100 纳米,优选大于或等于 500 纳米,甚至大于或等于 1 微米,和 / 或小于或等于 10 微米,或甚至 5 微米。

[0031] 有机粘合剂可以是,例如,丙烯酸、环氧、纤维素或有机硅类型的,后一类型是优选的,因为其较不容易被光催化性氧化钛降解。如果必要,可以在该波长转化涂层和光催化涂层之间设置阻隔层以避免由后一涂层造成的前一涂层的任何降解。

[0032] 该无机粘合剂可以是,例如,由选自二氧化硅 (SiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化锆 (ZrO_2) 或其混合物的材料构成的粘合剂。这种粘合剂尤其可以通过有机金属或卤化物前体的分解法,例如溶胶-凝胶型方法或大气压等离子体增强的化学气相沉积法 (APPECVD) 获得。该粘合剂还可以是通过熔融例如丝网印刷沉积的玻璃料而获得的搪瓷或釉料。

[0033] 该波长转化涂层也可以由波长转化化合物构成。与其中活性粒子分散在粘合剂中的上述实施方案相反,波长转化化合物本身形成该涂层。

[0034] 各种技术可用于沉积该涂层:化学气相沉积 (CVD) 技术,特别是等离子体增强的和在大气压下的 CVD 技术,溶胶-凝胶型技术,或物理气相沉积技术,例如通过尤其用磁场增强的阴极溅射(磁控管溅射法)或通过蒸发。当波长转化化合物包含非晶无机基质时,该涂层也可以是通过熔融例如丝网印刷沉积的玻璃料而获得的搪瓷或釉料。

[0035] 有利地在波长转化涂层和基底之间设置反射至少一部分紫外线辐射的下层或下层叠层。该波长转化化合物发出的紫外线辐射实际上是各向同性的,以致这种辐射的一部分朝基底方向而非朝光催化涂层方向发出。由于该下层反射至少一部分紫外线辐射,发出的这部分辐射被反射向光催化涂层,由此提高后者的活性。含有至少三个交替具有高和低折光指数的层的下层叠层是优选的,因为它们在可见光范围内具有极低反射,但在紫外线范围内具有高反射。

[0036] 一种优选实施方案包括由钠钙玻璃制成的透明基底,其涂有包含微粒形式的波长转化化合物的通过溶胶-凝胶型方法获得的二氧化硅层,位于这种层本身的上方是同样通过溶胶-凝胶型方法获得并包含以锐钛矿形式结晶的氧化钛粒子的二氧化硅层。

[0037] 当基底含有碱金属离子(特别是含有大约 13 重量%氧化钠的钠钙玻璃的情况)时,该离子能够在位于基底上方的层内迁移,是在温度的作用下尤其如此。由于这种迁移会降低波长转化化合物的发光效率,优选在基底和波长转化涂层之间设置阻挡碱金属离子迁移的下层。这种下层也是已知的,其可以例如由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_xC_y 、 Si_3N_4 、 SnO_2 等制成。

[0038] 本发明的另一主题是包含本发明的材料的各种产品。当基底透明时,尤其当其由钠钙玻璃制成时,本发明的材料可以并入窗玻璃中,例如单层、多层和 / 或层压窗玻璃、弯曲和 / 或淬火窗玻璃、透明或有色窗玻璃中。本发明的材料也可以并入显示屏、水族箱、温室、室内家具、瓷砖或镜子中。在后一情况下,该基底可以是包含透明玻璃片的镜子,在该透明玻璃片的一面上沉积通过漆涂布的银层。所得镜子因此具有例如在浴室中特别有意义的

自洁和防雾性质。本发明的材料也可用在眼镜中。该材料也可用作瓷砖,尤其是玻璃制瓷砖,例如,如申请 FR-A-2868799 中所述。

[0039] 特别当基底是纤维质时,本发明的材料可以并入过滤和净化液态或气态流出物用的结构中。

[0040] 考虑到其被可见光或红外线辐射活化的性质,本发明的材料可用在住宅或车辆车厢内以降解沉积在其表面上的有机污渍。

[0041] 根据下面解释的示例性实施方案更好地理解本发明,它们例证而非限制本发明。

[0042] 实施例 1

[0043] 在此实施例中,该波长转化化合物包含在搪瓷型涂层中。

[0044] 将用 18 摩尔%的镱 Yb^{3+} 和 2 摩尔%的铽 Tb^{3+} 掺杂的氧化钇 (Y_2O_3) 微米级粒子分散在基于二氧化硅和氧化铈的具有低熔点 (600°C) 的玻璃料中。将所得糊料通过丝网印刷沉积在钠钙玻璃基底上,然后在 680°C 温度下退火 6 分钟。冷却后,使用四异丙醇化钛作为前体,通过化学气相沉积 (CVD) 以已知方式沉积 50 纳米厚的氧化钛层。

[0045] 通过用主要发射 900 至 1000 纳米的灯激发,激活光催化过程。在这种辐射下,该波长转化材料发射 380 纳米——触发光催化作用的波长。

[0046] 实施例 2

[0047] 此实施例例示该波长转化化合物通过分散在硅溶胶-凝胶粘合剂中而包含在涂层中的一个实施方案。

[0048] 在 NaYF_4 :20 摩尔% Yb^{3+} , 2 摩尔% Er^{3+} 的纳米粒子的 4 毫升胶体溶液中加入 1 毫升硅溶胶-凝胶溶胶 (sol de silice sol-gel)。纳米粒子的直径为 30 纳米 $\pm$ 10 纳米,胶体溶液的按重量计的纳米粒子浓度为 10%。该硅溶胶-凝胶溶胶通过四乙氧基硅烷 (TEOS)、无水乙醇和用盐酸酸化的 $\text{pH} = 2.5$ 的水溶液的混合物的水解 (持续时间 = 4 小时) 获得,该混合物的各种成分的各自摩尔比为 1 : 4 : 4。该含有 NaYF_4 :20% Yb , 2 摩尔% Er^{3+} 的纳米粒子和硅溶胶-凝胶的溶液随后通过旋涂沉积在预先用含 2 重量% RBS (表面活性剂) 的水溶液清洁过的钠钙玻璃基底上。所得涂层随后在 100°C 下干燥 1 小时,然后在 450°C 下退火 3 小时。涂层厚度为 450 纳米,其光透射在整个可见光谱中高于 80%。

[0049] 在这些步骤结束时,沉积基于分散在中孔硅溶胶-凝胶粘合剂中的 TiO_2 纳米粒子的光催化涂层。为了做到这一点,在第一步骤中在软化水中混合 22.3 毫升四乙氧基硅烷、22.1 毫升无水乙醇和 9 毫升 HCl 直至该溶液变清澈 ($\text{pH} = 1.25$),随后将所得溶液在 60°C 下放置 1 小时。在第二步骤中,向之前获得的溶胶中加入 BASF 公司以注册商标 Pluronic PE6800 (分子量 8000) 出售的呈聚氧乙烯 / 聚氧丙烯嵌段共聚物的溶液形式的有机结构化剂,其比例使得摩尔比 $\text{PE6800}/\text{Si} = 0.01$ 。这通过混合 3.78 克 PE6800、50 毫升乙醇和 25 毫升该溶胶而得。在沉积在样品上之前,向由此获得的液体组合物中加入以锐钛矿形式结晶且尺寸为大约 50 纳米的 TiO_2 纳米粒子,其量使得原子比 Ti/Si 等于 1。通过旋涂进行沉积。该样品随后在 250°C 下热处理 2 小时以固结该中孔涂层并排空溶剂和有机结构化剂。由此形成的涂层的孔隙具有 4-5 纳米的尺寸。

[0050] 通过用主要发射 900 至 1000 纳米的灯激发,激活光催化过程。在这种辐射下,该波长转化材料发射 380 纳米——触发光催化作用的波长。

[0051] 实施例 3

[0052] 在此实施例中,该波长转化化合物包含在基底本身中。

[0053] 该基底是通过摩尔组成为 SiO_2 (47 %) / Al_2O_3 (19 %) / CaF_2 (28 %) / TbF_3 (2 %) / YbF_3 (3 %) 的母料玻璃的陶瓷化获得的玻璃-陶瓷。该波长转化化合物可以被视为由用 Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 离子掺杂的 CaF_2 基质构成。

[0054] 在这种玻璃-陶瓷基底上沉积厚度等于 50 纳米的 TiO_2 涂层。使用四异丙醇化钛 (TiPt) 在 500°C 下通过化学气相沉积法 (CVD) 沉积这种涂层。

[0055] 通过用主要发射 900 至 1000 纳米的灯激发,激活光催化过程。在这种辐射下,该波长转化材料发射 380 纳米——触发光催化作用的波长。