I592210

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I592210 B**

(45)公告日： 中華民國 106 (2017) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：102101381 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 01 月 14 日

(51)Int. Cl.： ***B01J21/04 (2006.01)*** ***B01J21/06 (2006.01)***
B01J23/02 (2006.01) ***B01J23/08 (2006.01)***
B01J23/10 (2006.01) ***B01J23/14 (2006.01)***
B01J23/20 (2006.01) ***B01J23/745 (2006.01)***
B01J23/755 (2006.01) ***B01J37/08 (2006.01)***
A61L2/232 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/12 美國 61/585,732

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：福村卓哉 FUKUMURA, TAKUYA (JP) ；山邦丹 俄卡巴塑 SAMBANDAN, EKAMBARAM (IN) ；木赫吉 拉傑西 MUKHERJEE, RAJESH (IN)

(74)代理人：李國光；張仲謙

(56)參考文獻：

US 20020077251A1 US 20090239742A1

崔玉民等"WO3/CeO2 對溴酚藍的光催化降解性能 ",河南科技大學學報:自然科學版,第 28 卷第 3 期,94-97 頁,2007 年 6 月

Pritam Borker"Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce(1-x)SnxO2 series",Materials Science and Engineering:B, Vol. 133, Issues1-3,25 August 2006,pp. 55-60

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：9 共 48 頁

(54)名稱

光催化組合物及其應用

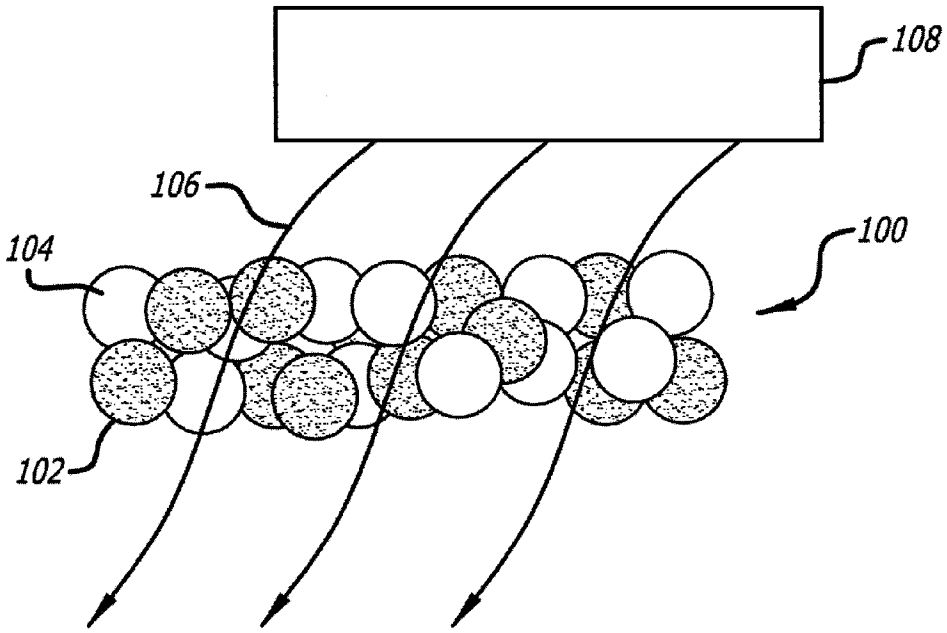
PHOTOCATALYTIC COMPOSITION AND APPLICATION THEREOF

(57)摘要

光催化組合物及展現預期光觸媒活性程度及透明度之元件。

Photocatalyst compositions and elements exhibiting desired photocatalytic activity levels and transparency.

指定代表圖：



第 1 圖

符號簡單說明：

100・・・光催化組合物

102・・・光催化材料

104・・・共觸媒

106・・・光波

108・・・來源

I592210
專利案號：102101381
105年12月22日 修正替換頁
申請日：102，1-14
IPC分類：B01J 21/04，21/06，23/02，23/08，23/10，23/14，23/30，23/745，23/755，37/08，A61L 2/32

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】 光催化組合物及其應用

【英文發明名稱】 PHOTOCATALYTIC COMPOSITION AND APPLICATION THEREOF

【中文】

光催化組合物及展現預期光觸媒活性程度及透明度之元件。

【英文】

Photocatalyst compositions and elements exhibiting desired photocatalytic activity levels and transparency.

【指定代表圖】 第（1）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100 光催化組合物

102 光催化材料

104 共觸媒

106 光波

108 來源

【特徵化學式】

無

105年 12月 22日 修正替換頁

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光催化組合物及其應用

【英文發明名稱】 PHOTOCATALYTIC COMPOSITION AND APPLICATION THEREOF

【技術領域】

【0001】 相關申請案之交互參照

【0002】 本申請案主張於2012年1月12日美國臨時申請案號61/585,732之優先權效益，其全部內容將併入於此作為參照。

【先前技術】

【0003】 具可見光催化活性之光觸媒可應用於自我清潔、空氣與水質淨化、及各種其他令人關注的應用上而不需要任何應用非可再生能源的花費。此係因為光觸媒可使用可用的環境光，例如太陽輻射(solar radiation)或戶內及戶外光線(例如發光二極體及有機發光二極體)，而分解汙染物(例如染料、揮發性有機物質及氧化氮(NO_x))，重要的是尋找於例如家用、公共、及商用空間，特別是於例如飛機、公共建築等密閉空間之室內空氣的清潔方面發展可見光催化活性之光觸媒之方法。再者，抗菌表面與自我清潔材料之額外的應用可在餐飲服務、交通運輸、醫療保健及酒店業上具有廣泛的適用性。

【0004】 一般來說，光觸媒塗層(photocatalytic coatings)展現低光觸媒活性，主要是因為基礎光催化材料的低固有活性(inherent activity)、以及其與常用

結合劑之不相容性(incompatibility)。因此，展現預期的光觸媒活性程度及透明度之光觸媒塗層及/或層係有需要的。

【發明內容】

【0005】 包含光觸媒(photocatalyst)及共觸媒(co-catalyst)之光催化組合物可用於各種光觸媒應用。此外，共觸媒可改善光觸媒之光催化活性(photocatalytic activity)，因此光觸媒與共觸媒之組合可較單獨使用光觸媒更有效。再者，將光催化材料共觸媒併入光觸媒塗層中可幫助改善塗佈材料的透明度及光催化活性。

【0006】 在一些實施例中，光觸媒可為鈦基(Ti-based)。在一些實施例中，光觸媒可具有可見光反應(visible light responsive)。在一些實施例中，光觸媒可為二氧化鈦(titanium dioxide)、摻雜的氧化鈦、或混合的氧化鈦材料粉末。

【0007】 在一些實施例中，光觸媒可為鎢基(W-based)。在一些實施例中，光觸媒可具有可見光反應。在一些實施例中，光觸媒可為氧化鎢、摻雜的氧化鎢粉末、或氧化鎢混和材料粉末。

【0008】 在一些實施例中，光觸媒可為鎢基及鈦基。在一些實施例中，光觸媒可具有可見光反應。在一些實施例中，光觸媒可為氧化鎢、摻雜的氧化鎢粉末、或氧化鎢混和材料粉末之至少其中之一以及二氧化鈦、摻雜的氧化鈦或混和氧化鈦材料粉末之至少其中之一的組合。

【0009】 部分實施例包含含有上述光催化組合物之光觸媒層。部分實施例可更包含基板，且該光催化材料之至少一部分接觸基板。

【0010】 部分實施例包含含有至少一光催化材料及至少一共觸媒之透明光催化組合物，光催化材料及共觸媒材料具有約0.75之相對折射率。

【0011】 部分實施例包含製造光觸媒層之方法，其包含形成上述光催化組合物、及將光催化組合物塗佈於基板上。

【0012】 部分實施例包含用於製造光觸媒層之方法，其包含產生包含光觸媒、二氧化鈰、以及分散介質，其中光觸媒及二氧化鈰之個別的折射率係彼此於0.75內，光觸媒與二氧化鈰之莫耳比介於1~99莫耳百分比之光觸媒及99~1莫耳百分比之二氧化鈰之間；其中分散體具有約2~50重量百分比之固體材料；塗佈分散體至基板；以及於足夠的溫度及時間長度下加熱分解體及基板已使實質上所有分散介質從分散體蒸發。

【0013】 部分實施例包含淨化空氣或水之方法，包含將空氣或水在如此處所述之光催化組合物存在下暴露於光線中。

【0014】 部分實施例包含清除汙染源之方法，包含將含有汙染源之材料在如此處所述之光催化組合物存在下暴露於光線中。

【0015】 此些及其他實施例將於此更詳細的描述。

【圖式簡單說明】

【0016】 第1圖係光觸媒塗層之一實施例的示意圖。

第2圖係光觸媒塗佈之表面之一實施例的示意圖。

第3圖係繪示T-結合劑之效能數據示意圖。

第4圖係範例5~範例7之光催化組合物催化乙醛之曲線圖。

第5圖係包含各種比例之三氧化鎢及T-結合劑之光催化組合物於1小時內催化乙醛之曲線圖。

第6圖係範例9~範例15之光催化組合物催化乙醛之曲線圖。

第7圖係三氧化鎢及三氧化鎢/T-結合劑於455 nm之各種光強度下催化乙醛之曲線圖。

第8圖係範例16~範例30之含有1：1之莫耳比例之三氧化鎢的共觸媒在催化乙醛5小時後之示意圖。

第9圖係範例31~範例35之光催化組合物催化乙醛之曲線圖。

【實施方式】

【0017】 光觸媒(photocatalyst)包含可藉由暴露於例如紫外線或可見光下而活化或改變化活反應之任何材料。在一些實施例中，光催化材料可為無機固體，例如固體無機半導體，以吸收紫外線或可見光。就某些材料來說，光催化反應(photocatalysis)可由於藉由從因電磁波輻射(electromagnetic radiation)之吸收所產生於光觸媒主體(bulk)的電子-電洞對(electron-hole pairs)而形成於光觸媒的表面之活性物質(reactive species) (可執行還原及氧化反應)所引發。在一些實施例中，光觸媒相較於一般的氫電極具有約1 eV至約0 eV、約0 eV至約-1 eV、或約-1 eV至約-2 eV之能量的導通。某些光觸媒相較於一般的氫電極可具有約3 eV至約3.5 eV、2.5 eV至約3 eV、或約2 eV至約3.5 eV、或3.5 eV至約5.0 eV之能量的價帶(valence band)。

【0018】 傳統上，光觸媒可僅被UV體系，即小於380 nm之波長的光而活化。此係因為大部分的半導體之寬的能隙(bandgap) (> 3 eV)。然而，近年來藉由適當地選擇材料或修飾現存的光觸媒，可見光光觸媒已被合成(Asahi et al., Science, 293: 269-271, 2001 and Abe et al., Journal of the American Chemical Society, 130(25): 7780-7781, 2008)。可見光光觸媒包含可被可見光活化的光觸媒，例如可藉由人類肉眼一般性的視覺性檢測，例如至少約380 nm波長之光。可見光光觸

媒亦可藉由除了可見光之外，小於380 nm波長之UV光所活化。某些可見光光觸媒可具有相對於可見範圍之光的能隙，例如大於約1.5 eV、小於約3.5 eV、約1.5 eV至約3.5 eV、約1.7eV至約3.3 eV、或約1.77 eV至約3.27 eV之能帶間隙。

【0019】某些光觸媒可具有約1.2eV至約6.2 eV、約1.2eV至約1.5 eV、或約3.5eV至約6.2 電子eV之能隙。

【0020】某些光觸媒包含氧化物半導體，例如二氧化鈦、氧化鋅、三氧化鎢、二氧化鋅等、及其變化(modification)。考慮的變化包含摻雜及/或混和。其他材料例如錯合氧化物($SrTiO_3$, $BiVO_4$)及一些硫化物(CdS, ZnS)、氮化物(GaN)及一些氮氧化物(例如ZnO:GaN)亦可顯現光催化特性。光觸媒可藉由各種所屬領域具有通常知識者所習知之方法而合成，包含固態反應(solid state reaction)、燃燒(combustion)、溶劑熱合成法(solvothermal synthesis)、火焰噴霧裂解(flame pyrolysis)、電漿合成(plasma synthesis)、化學氣相沉積、物理氣相沉積、球磨法(ball milling)、高能研磨(grinding)。

【0021】在一些實施例中，光觸媒可為氧化物半導體。在一些實施例中，光觸媒可為鈦(Ti)化合物，例如氧化鈦、包含鈦化合物之碳氧化物(oxycarbide)、氮氧化物(oxynitride)、鹵氧化物(oxyhalide)、鹵化物、或具有+1、+2、+3、+4、+5、+6氧化狀態或形式電荷(formal charge)、或約+1至約+6、約+2至約+4、約+1至約+2、或約+4至約+6之平均氧化狀態或形式電荷之氧化物。

【0022】在某些實施例中，光觸媒可為鎢(W)化合物，例如氧化鎢、包含鎢化合物之碳氧化物、氮氧化物、鹵氧化物、鹵化物或具有+1、+2、+3、+4、+5、+6、+7、或+8氧化狀態或形式電荷、或約+1至約+8、約+4至約+8、約+6至約+8、或約+1至約+4之平均氧化狀態或形式電荷之氧化物。

【0023】在一些實施例中，個別的鈦或鎢化合物可為個別的氧化物、碳氧化物、氮氧化物、鹵氧化物、鹵化物、鹽類、摻雜或混和化合物。在一些實施例中，個別的鈦或鎢化合物可為二氧化鈦、三氧化鎢、或$Ti(O,C,N)_2$:Sn，例如$Ti(O,C,N)_2$:Sn，其中鈦：錫之莫耳比例為約90：10至約80：20，約85：15至約90：10、或約87：13。在一些實施例中，個別的鈦或鎢化合物可為包含期之奈米粉末、奈米粒子、及/或層。在一些實施例中，光觸媒可包含氧化鋅(ZnO)、二氧化鋅(ZrO_2)、二氧化錫(SnO_2)、二氧化鈰(CeO_2)、鈦酸鍶($SrTiO_3$)、鈦酸鋇($BaTiO_3$)、三氧化二銦(In_2O_3)、氧化銅(Cu_xO)、三氧化二鐵、硫化鋅、三氧化二鉍(Bi_2O_3)、或釩酸鉍($BiVO_4$)。在一些實施例中，光觸媒包含二氧化鈦。在一些實施例中，光觸媒包含銳鈦礦二氧化鈦(anatase TiO_2)。在一些實施例中，光觸媒不包含氧化鈦(TiO_x)。在一些實施例中，光觸媒不包含二氧化鈦(TiO_2)。

【0024】可使用光觸媒之任何有用劑量。在一些實施例中，光催化材料為至少約0.01莫耳百分比且小於組合物之100莫耳百分比。在一些實施例中，光催化材料係組合物之約20莫耳百分比至約80莫耳百分比、約30莫耳百分比至約70莫耳百分比、約40莫耳百分比至約60莫耳百分比或約50莫耳百分比。

【0025】二氧化鈦及三氧化鎢化合物，例如奈米粉末，可藉由不同方法而製備，包含熱電漿(thermal plasma) (直流電且包含射頻電感式耦合電漿(radio frequency inductively-coupled plasma, RF-ICP))、溶液加熱法(solvothermal)、固態反應(solid state reaction)、裂解(pyrolysis) (噴霧熱裂解及火焰噴霧裂解)及燃燒(combustion)。可使用如全部內容包含於此作為參照之美國專利第8003563號所述之射頻電感式耦合電漿(例如熱電漿)法，由於奇低汙染(無電極)、及高產率，且氣體、液體、或固體之前驅物質可簡易的應用。於此，射頻電感式耦合電漿法

為優選。舉例而言，當製備三氧化鎢之奈米粉末時，溶於水中之偏鎢酸銨(以5~20重量百分比溶於水中)的分散液可使用兩個液體霧化器(fluid atomizer)噴灑進入電漿容積中。較佳地，前驅物質可以約20重量百分比之固體溶於水中。電漿可以約25kW之具有氬氣、氮氣及/或氧氣的盤動力(plate power)而操作。從電漿之冷凝的蒸氣中形成之粒子可接著以過濾器而收集。在一些實施例中，以BET所量測之粒子表面積範圍為約1m^2/g至約500m^2/g、約15m^2/g至約30m^2/g或約20m^2/g。在一些實施例中，所獲得之三氧化鎢可以約200℃至約700℃或約300℃至約500℃之溫度加熱。

【0026】在一些實施例中，光觸媒可摻雜至少一天然存在的元素，例如非惰性氣體元素。摻雜元素可被提供為通常添加於合成期間之前驅物質。摻雜元素可為併入鈦或鎢化合物之晶格(crystal lattice)中之元素，舉例而言，以晶格內所定義之位置取代或填隙式包含於晶體內。在一些實施例中，摻雜物可選自一或多個元素，包含例如鋰、鈉、鉀、銫之鹼金屬；例如鎂、鈣、鍶、鋇之鹼土金屬；例如鐵、銅、鋅、釩、鈦(例如鎢基化合物)、鎢(例如鈦基化合物)、鉬、鋯、鈮、鉻、鈷及鎳之過度金屬；鑭系和錒系金屬；鹵素元素、包含硼、鋁、鎵、銦及鉈之第III族元素(源自根據增加的原子數而排列元素之Dmitri Mendeleev/Lothar Meyer style現代元素週期表)；包含鈣、矽、鍺、錫之第IV族元素、例如氮、磷、鉍之第V族元素；以及例如硫、硒之第VI族元素。在一實施例中，光觸媒可以摻雜至少一選自碳、氮、硫、氟、錫、鋅、錳、鋁、硒、鈮、鎳、鋯、鈰及鐵之元素。在一實施例中，光觸媒可自我摻雜，例如以$鈦^{3+}$取代二氧化鈦基質中的$鈦^{4+}$。合適的摻雜光催化材料之細節於美國臨時專利申請案第61/587,889號中所呈現，其全部內容並入於此作為參照。

【0027】 在一些實施例中，光催化材料可包含一或多種n型UV光催化材料、n型可見光光催化材料、p型UV光催化材料及/或P型可見光催化材料。在一些實施例中，n型可見能隙帶半導體可選擇性地為三氧化鎢、$Ti(O,C,N)_2$:Sn或二氧化鈰。在一些實施例中，n型UV光催化材料可選擇性地為二氧化鈰、二氧化鈦、二氧化錫、鈦酸鍶($SrTiO_3$)、$ATaO_3$、$ANbO_3$等；A為鹼金屬離子，其中A可為鈣、鋇及或鍶。在一些實施例中，p型可見能隙帶半導體可選擇性地為碳化矽(SiC)、$CuMO_2$，M=鋁、鉻。在一些實施例中，p型UV光催化材料可選擇性地為$ZnIrO_2$、$ZnRhO_2$、氧化銅、氧化鎳、三氧化二錳、四氧化三鈷及/或三氧化二鐵。

【0028】 在一些實施例中，光觸媒可混有至少一金屬。所混和的金屬可藉由後合成方法(post synthesis methodologies)，例如浸漬(Impregnation) (Liu, M., Qiu, X., Miyauchi, M., and Hashimoto, K., Cu(II) Oxide Amorphous Nanoclusters Grafted Ti^{3+} Self-Doped TiO_2: An Efficient Visible Light Photocatalyst. Chemistry of Materials, published online 2011)、光還原反應(photoreduction) (Abe et al., Journal of the American Chemical Society, 130(25): 7780-7781, 2008)、以及濺鍍法而提供。如優選的實施例，將金屬混和於光觸媒中可如美國專利申請案號US2008/0241542所述而進行，其全部內容將併入於此作為參照。在一些實施例中，混和的元素係選自貴重元素(noble element)。在一些實施例中，混合的金屬可選自至少一貴重元素、氧化物及/或氫氧化物。在一些實施例中，貴重金屬係選自金、銀、鉑、鈀、銥、釕、銠或其氧化物及/或氫氧化物。在一些實施例中，混合的金屬係選自過度金屬、其氧化物及/或氫氧化物。在一些實施例中，混合的元素係選自鐵、銅及鎳或其氧化物及氫氧化物。在一些實施例中，混合的元

素可選自包含至少一過度金屬及至少一貴重金屬或其個別的氧化物及氫氧化物之元素的不同群組。

【0029】共觸媒包含強化光觸媒之光催化特性之材料。在整份說明書中，共觸媒亦可為通常稱為T黏合劑(T-Binder)。在一些實施例中，共觸媒可改善催化性能。舉例而言，共觸媒可增加至少約1.2倍、至少約1.5倍、至少約1.8倍、至少約2倍、至少約3倍或至少約5倍之催化速率。催化之量化率(quantifying rate)方法可包含測定有機化合物，例如乙醛，之分解速率。舉例而言，若乙醛之濃度在一小時後經光催化而下降至原始量之80%，或下降20%，則約2倍的催化效率增加將導致乙醛量在一小時後下降至原始量之60%，或下降40%。催化效率可以化合物化合物，例如乙醛，於給定的時間點，例如光催化反應起始約0.5小時、1小時、1.5小時、2小時、2.5小時、3小時或5小時後之下降而量測。

【0030】某些共觸媒可為能夠藉由從光觸媒之導帶(conduction band)降低電子傳輸之化合物或半導體。舉例而言，共觸媒的導帶可具有較光觸媒之導帶低的能量，或共觸媒之導帶可具有較光觸媒之導帶低能量之最低分子佔有軌域(lowest unoccupied molecular orbital)。當術語例如“較低能量(lower energy)”及“較高能量(higher energy)”用於比較半導體之能隙帶或分子軌域與其他能隙帶與分子軌域時，其表示電子於其傳輸至較低能量之能隙帶或分子軌域時失去能量，且電子於其傳輸至較低高量之能隙帶或分子軌域時得到能量。

【0031】據信，某些作為共觸媒之金屬氧化物能夠還原氧氣。舉例而言，據信，二氧化鈰可藉由電子傳輸而還原氧氣。如此，據信鈰$^{3+}$傳輸氧氣的電子且結果轉換為鈰$^{4+}$。在光催化組合物中，光觸媒可轉移二氧化鈰之電子，因而將鈰$^{4+}$轉換為鈰$^{3+}$，且鈰$^{3+}$可接著還原氧氣。鈰$^{3+}$亦可表示為二氧化鈰及氧氣、以及超

氧自由基離子(superoxide radical ion) (O_2^-)平衡反應之結果。氧氣及超氧自由基離子在此平衡反應中可被吸收至固體二氧化鈰之表面或呈現於大氣中。鈰$^{3+}$亦可表示為不同氧化狀態的鈰種類，其可有意地添加或作為雜質。

【0032】 某些共觸媒能夠將大氣中的氧氣轉換為超氧自由基離子。例如，二氧化鈰能夠將大氣中的氧氣轉換為超氧自由基離子。據信，某些上述之平衡及/或電子傳輸反應可有助於二氧化鈰之此特性。此轉變可於各種條件發生，例如環境條件，包含如正常大氣氧氣濃度下，例如約10%至約30%、約15%至約25%、或約20%之莫耳濃度的氧氣；環境溫度，例如約0℃至約1000℃、約0℃至約100℃、約10℃至約50℃、或約20℃至約30℃；以及壓力，例如約0.5至約2 atm、約0.8至約1.2 atm、或約1 atm。此轉變亦可於升高或降低的溫度、壓力、或氧氣濃度下進行。可還原氧氣或將大氣氧氣轉換為超氧自由基離子之其他材料包含例如$Ce_xZr_yO_2$ (其中x：y = 0.99~0.01)、$BaYMn_2O_{5+\delta}$、稀土摻雜(lanthanide-doped)之二氧化鈰，包含$Ce_xZr_yLa_zO_2$、$Ce_xZr_yPr_zO_2$、及$Ce_xSm_yO_2$。

【0033】 某些共觸媒之價帶(valence band)或最高佔有分子軌域可高於光觸媒之價帶。此可使光觸媒之價帶中的電洞傳輸至共觸媒之最高佔有分子軌域或價帶。共觸媒之價帶或最高佔有分子軌域中之電洞可接著將H_2O或OH^-氧化為OH。舉例而言，當三氧化鎢被選擇作為光觸媒時，此類共觸媒之例子可包含銳鈦礦二氧化鈦、鈦酸鍶、鉭酸鉀($KTaO_3$)、碳化矽、或鈮酸鉀($KNbO_3$)。

【0034】 在一些實施例中，共觸媒可為無機物。在一些實施例中，無機共觸媒可為黏合劑。在一些實施例中，共觸媒可為氧化物，例如金屬氧化物，包含二氧化鈰、二氧化鈦、或其類似物。

【0035】在一些實施例中，共觸媒可包含氧化銅、三氧化鉬(MoO_3)、三氧化二錳(Mn_2O_3)、三氧化二釔(Y_2O_3)、三氧化二釓(Gd_2O_3)、二氧化鈦、鈦酸鍶、鉭酸鉀、碳化矽、鈮酸鉀、二氧化矽、二氧化錫、三氧化二鋁、二氧化鋯、三氧化二鐵、四氧化三鐵、氧化鎳、五氧化二鈮、五氧化二銦、五氧化二鉭或二氧化鈰。在一些實施例中，共觸媒包含五氧化二銦、五氧化二、鉭銳鈦礦二氧化鈦、金紅石二氧化鈦(rutile TiO_2)、鉭銳鈦礦及金紅石二氧化鈦之組合物、或二氧化鈰。在一些實施例中，共觸媒包含二氧化鈦。在一些實施例中，共觸媒包含鉭銳鈦礦二氧化鈦。在一些實施例中，共觸媒不包含三氧化二鉻、二氧化鈰、三氧化二鋁、或二氧化矽。在一些實施例中，共觸媒不包含三氧化二鉻。在一些實施例中，共觸媒不包含二氧化鈰。在一些實施例中，共觸媒不包含三氧化二鋁。在一些實施例中，共觸媒不包含二氧化矽。

【0036】在一些實施例中，共觸媒可為$Re_rE_tO_s$、Re_rE_tO或$Re_rE_tO_2$，其中Re為稀土(rare earth)元素，E為一元素或元素組合，而O為氧；且r為1至2，例如約1或約1.5或約1.5至約2；s為2至3，例如約1或約2；且t為0至3，例如約0.01至約1、約1至約0、或約2至約3。在一些實施例中，共觸媒可為Re_rO_s，其中Re可為稀土金屬且r可大於或等於1及小於或等於2，或可介於1及2之間，而s可大於或等於2及小於或等於3，或可介於2至3之間。合適的稀土元素的範例包含鈧(scandium)、釔(yttrium)及鑭系(lanthanide series)與錒系(actinide series)元素。鑭系元素包含具有原子序(atomic numbers)57至71之元素。錒系元素包含具有原子序89至103之元素。在一些實施例中，共觸媒可為$Ce_xZr_yO_2$，其中y/x比=0.001~0.999。在一些實施例中，共觸媒可包含鈰(cerium)，例如鈰氧化物，其包含具有+1、+2、+3、+4、+5或+6氧化狀態或形式電荷之鈰氧化物、或具有約

+1至約+6、約+2至約+4、約+1至約+2或約+4至約+6之平均氧化狀態及形式電荷之鈰氧化物。在一些實施例中，共觸媒可為CeO_a ($a \leq 2$)。在一些實施例中，共觸媒可為一氧化鈰。在一些實施例中，共觸媒可為二氧化鈰。

【0037】 在一些實施例中，共觸媒為摻雜錫之二氧化鈰，例如約1莫耳百分比至約50莫耳百分比、約5莫耳百分比至約15莫耳百分比或約10莫耳百分比之錫，基於共觸媒之總莫耳數。

【0038】 在一些實施例中，光觸媒可為三氧化鎢，且共觸媒可為CeO_a ($a \leq 2$)。

【0039】 在一些實施例中，共觸媒可為Keggin unit，例如磷鉬酸銨(ammonium phosphomolybdate, $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$)、磷鎢酸(12-phosphotungstic acid)、矽鎢酸(silicotungstic acid)及磷鉬酸(phosphomolybdic acid)。Keggin unit之整體穩定性使金屬中的陰離子易於被還原。根據溶劑、溶液的酸度以及 -Keggin陰離子上之電荷，其可在一或多個電子步驟(electron step)中可逆性的還原。

【0040】 在一些實施例中，光觸媒層可由於此所描述之材料所形成。

【0041】 不希望被理論所限制，發明人相信二氧化鈰可有效地配合鎢氧化物而使用，因為此些材料之相對的譜帶位置(band position)。再者，值得一提的是，二氧化鈰之折射率係實質上與氧化鎢相似，約90%至約110%。在另外的實施例中，約為95%至約105%。在一些實施例中，光催化組合務之高透明性可提供組合物/層/元件大於約50%、60%、65%及/或70%之透明度。由於匹配的折射率所導致之低散射消耗直接地有利於透明組合物的產生。

【0042】可使用任何光觸媒與共觸媒的有效比例。在一些實施例中，光催化組合物可具有約1：5至約5：1、約1：3至約3：1、約1：2至約2：1或約1：1之莫耳比(光觸媒：共觸媒)。

【0043】在一些實施例中，組合物可包含氧化鎢及稀土氧化物，氧化鎢：稀土氧化物之比例約為0.5：1至2：1或約1：1。在一些實施例中，稀土氧化物為二氧化鈰。在一些實施例中，光催化組合物可包含三氧化鎢及二氧化鈰，三氧化鎢：二氧化鈰之莫耳比為約1：5至約5：1、約1：3至約3：1、約1：2至約2：1或約1：1。

【0044】第1圖為表示所述元件之一些實施例結構之示意圖。透明光催化組合物100係由光催化材料102與共觸媒104所形成。光波106係從透明光催化組合物之外部的來源108以一方向穿透。在一些實施例中，係提供光催化元件(photocatalytic element)，該元件包含上述透明光催化組合物100。在一些實施例中，該元件可為一層。在一些實施例中，該元件可為設置於基板上之塗層。

【0045】在一些實施例中，來源108可為透明光催化組合物100，其包含光致發光(photoluminescent) (磷光或螢光)、白熱光(Incandescent)、電致、或化學(chemo-)、或超聲波(sono-)、或機械性(mechano-)、或熱致(thermo-)發光材料(luminescent materials)。磷光材料可包含硫化鋅、及矽酸鋁(aluminum silicate)，其中螢光材料可包含螢光體(phosphors)，例如YAG-Ce、Y_2O_3-Eu、各種有機染料等。白熱光材料可包含碳、鎢，而電致發光材料可包含硫化鋅、磷化銦(InP)、氮化鎵(GaN)等。其將為所屬技術領域具有通常知識者所理解的是，任何其他種類的光產生機制將得以滿足提供能量以起始光催化作用，例如陽光、螢光燈泡、

白熱光燈泡、基於照明之發光二極體(LED)、鈉汽燈(sodium vapor lamp)、鹵素燈泡、汞汽燈(mercury vapor lamp)、惰性氣體放電(noble gas discharges)及火燄。

【0046】 第2圖為表示所述元件之一些實施例之系統200之示意圖。在一些實施例中，透明光催化元件202係提供以包含基板204與透明光催化組合物100，該組合物包涵至少一光催化材料102與塗佈於基板204之至少一部分上之共觸媒104。在一些實施例中，透明光催化組合物100可施加至或設置於基板204上，至少一部分透明光催化組合物100接觸基板204之表面206或其一部分。在一些實施例中，光催化材料102與共觸媒104彼此可具有約0.75、約0.50、約0.20或約0.05之折射率。舉例而言，在一實施例中，至少一光催化材料102可為三氧化鎢且共觸媒104可為二氧化鈰，其個別的折射率為2.20及2.36。

【0047】 在一些實施例中，光催化組合物係塗佈於基板上，其中光催化組合物係可接觸光與欲分解之材料。

【0048】 藉由塗佈於基板上，光催化組合物可為分離形式層，形成於沉積於基板之前。在另一實施例中，光催化組合物100可形成於基板之表面上，例如藉由如化學氣相沉積(CVD)或物理氣相沉積(PVD)之汽相沉積法；層壓(laminating)、按壓(pressing)、滾動(rolling)、浸漬(soaking)、融化(melting)、膠合(gluing)、溶膠-凝膠(sol-gel)沉積、旋轉塗佈；浸塗(dip coating)；棒式塗佈(bar coating)；刷塗(brush coating)；濺鍍；包含火焰噴射(flame spray)、電漿噴射(DC或RF)之熱噴射；高速氧-燃料噴射(high velocity oxy-fuel spray, HVOF)；原子層沉積(ALD)；冷噴射或氣熔膠沉積(aerosol deposition)。在另一實施例中，光催化組合物可併入基板之表面中，例如至少部分地嵌入表面中。

【0049】在一些實施例中，光催化組合物實質上覆蓋基板204。在一些實施例中，光催化組合物接觸或覆蓋至少約75%、至少約85%或至少約95%之基板表面206。

【0050】較大的表面積可轉移更高的光催化活性。在一實施例中，光觸媒之Brunner Emmett Teller (BET)表面積係介於0.1至500 m^2/g。在另一實施例中，光觸媒之BET表面積係介於10至50 m^2/g。

【0051】在另一實施例中，光催化層係提供以包含上述鎢氧化物至稀土氧化物之組合物。

【0052】在另一實施例中，其係一種用以製造光催化組合物之方法，其包含製造含有光觸媒、二氧化鈰及分散介質(dispersing media)之分散體(dispersion)，其中個別的光觸媒及二氧化鈰之折射率為至少約0.75，光觸媒與二氧化鈰之莫耳比介於1至99莫耳百分比之光觸媒與99至1莫耳百分比之二氧化鈰間，其中分散體具有約2至50重量百分比之固體材料；施加分散體至基板上；以及將分散體與基板以足夠的溫度及時間長度加熱而實質上從分散體蒸發所有的分散介質。在一些實施例中，分散體係施加以覆蓋整個基板或部分基板，或基板之表面以製造塗層或表面層。

【0053】在另一實施例中，其係一種用於製造光催化組合物之方法，包含混和可見光光觸媒之含水的分散體(aqueous dispersion)及二氧化鈰，光觸媒與二氧化鈰之比例為40至60莫耳百分比之光觸媒與60至40莫耳百分比之二氧化鈰之間；施加足夠的分散介質，例如水，以使分散體達到約10至30重量百分比之固體材料；施加分散體至基板；以及以足夠的溫度及時間長度加熱基板，使實質上所有的水從分散體與基板中蒸發。在一些實施例中，二氧化鈰可為溶膠體(sol)。在一些實施例中，光催化組合物係加入二氧化鈰溶膠體中。在一些實施例

中，二氧化鈰係加入光觸媒分散體中。在一些實施例中，光觸媒分散體與二氧化鈰溶膠體或分散體係個別地製備，且接著一起混合以製造分散體。

【0054】 在另一實施例中，光觸媒與二氧化鈰的比例可為約2：3至約3：2，例如介於40至60莫耳百分比之光觸媒與60至40莫耳百分比之二氧化鈰之間。在另一實施例中，光觸媒與二氧化鈰之比例為約1：1 (50莫耳百分比與50莫耳百分米)。在一些實施例中，二氧化鈰可為溶膠體。

【0055】 在另一實施例中，分散介質，例如水，的量係以足夠使分散體具有約2至50重量百分比、約10至30重量百分比、約15至25重量百分比之固體材料而添加。在另一實施例中，分散介質，例如水，的量係以足夠使分散體具有約20重量百分比之固體材料而添加。

【0056】 在另一實施例中，覆蓋基板之混和物係以足夠的溫度及/或足夠的時間長度加熱以實質上移除分散介質。在一些實施例中，至少90%、至少95%、至少999%之分散介質係被移除。在另一實施例中，覆蓋基板之分散體係以介於室溫及500℃之間之溫度加熱。在另一實施例中，覆蓋基板之分散體係以介於約90℃及約150℃之間之溫度加熱。在另一實施例中，覆蓋基板之分散體係以約120℃之溫度加熱。不希望被理論所限制，據信保持500℃以下之溫度可降低光催化材料之熱去活性的可能，舉例而言，由於光催化材料相變(phase change)至低活性相(高活性銳鈦礦二氧化鈦至低活性金紅石)、摻雜劑擴散、摻雜劑去活性、混和材料的分解或聚集(總活性表面積的降低)。

【0057】 在另一實施例中，覆蓋基板之分散體係以介於約10秒至2小時之時間加熱。在另一實施例中，覆蓋基板之混和物係以約1小時之時間加熱。

【0058】 此處所述之分散體可施加於實質上任何的基板上。施加分散體制基板之其他方法可包含狹縫/浸漬/旋轉(slot/dip/spin) 塗佈、塗刷、滾動、浸漬、

融化、膠合、或噴塗分散體於基板上。合適的推進器(propellant)可用於噴塗分散體於基板上。

【0059】在一些實施例中，基板必須不能夠傳輸光線。舉例而言，基板可為常見工業用或家用表面，其上可直接地施加分散體。基板可包含玻璃(例如窗)、牆(例如石膏牆)、石頭(例如花崗岩檯面)、磚石(例如磚牆)、金屬(例如不鏽鋼)、木頭、塑膠、其他聚合物表面、陶瓷或其相似物。在此實施例中的分散體可配製為油漆、液體黏合劑於膠帶、桌布、窗簾、燈罩、燈蓋、桌面或櫃檯表面及其相似物。

【0060】一種光催化組合物可具有光催化分解有機化合物之能力，例如醛類(aldehyde)，包含乙醛(acetaldehyde)、甲醛(formaldehyde)、丙醛(propionaldehyde)等；烴類(hydrocarbon)，例如烷類，包含甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等；芳香族烴類(aromatic hydrocarbon)，例如苯(benzene)、萘(naphthalene)、蒽(anthracene)等；原油或其分餾物；染料，例如花青素(anthocyanins)、亞甲基藍(methylene blue)，鹼性藍(basic blue) 41；揮發性有機化合物，例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、苯、甲苯、丙酮、乙醚、甲醇、乙醇、異丙基醇、甲醛、乙酸乙酯、二甲苯等；氮氧化物，例如一氧化氮、二氧化氮、一氧化二氮、HONO；氧化硫，例如二氧化硫、三氧化硫等；一氧化碳、臭氧等；小有機分子，例如咖啡因、雙氯芬酸鉀(diclofenac)、異丁苯丙酸(ibuprofen)、土味素(geosmin)、氟甲喹(flumequine)等；細菌，例如大腸桿菌(Escherichia coli)、金黃色葡萄球菌(Staphylococcus aureus)、不動桿菌(Acinetobactor)、假單孢菌(Pseudomonas aeruginosa)等；病毒，例如MS2、流感病毒、諾羅病毒(norovirus)等；細菌孢子，例如難養芽胞梭菌(Clostridium difficil)；原生動物，例如鞭毛蟲等；以及真菌，例如念珠菌(Candida)等。光催化分解作用可發生於固體、液體或氣體狀態。

【0061】 為了測試光催化組合物之光催化活性，將使用乙醛之氣態分解。光觸媒樣品係溶於包含甲醇或乙醇之水中或其他溶劑中。結合劑可添加至此分散體中以產生具有10至50重量百分比之固體成份的最終分散體。分散體樣品可使用超聲波探頭而均質。分散體可接著施加至基板上。已施加分散體之基板可接著以約120℃加熱，接著實質上蒸發所有的分散劑。其後可施予高密度UV光照約1小時以製造原始光觸媒表面。

【0062】 光觸媒組合物/基板可置於Tedlar包(5L)中，Tedlar包可由壓縮的空氣源填充約3L的空氣。其後，來自校準等級來源(calibration-grade source)的乙醛可添加以達到最終乙醛濃度違約80 ppm，其係使用配備有高靈敏度火焰離子化偵測器(high sensitivity flame ionization detector, GC-FID)之校準氣相色譜儀(calibrated gas chromatograph)所量測。

【0063】 氣體包樣品可於約1小時於黑暗中平衡，且氣體色譜儀及火焰離子化偵測器可用以確認乙醛濃度的穩定度。在一曝光平面上且具有200 mW/cm^2之發光密度之單色藍光發光二極體陣列(455 nm)可接著使用以照射該氣體包。氣體樣品可使用自動化系統而被控制於包中，並使用火焰離子化偵測器分析。乙醛濃度隨著時間的變化可由色譜儀之相對應的波峰下的面積而偵測。其他合適的氣體偵測方法，例如Gastec氣體偵測管亦可用於偵測包中的乙醛濃度。

【0064】 氣體分解率(%)可設定為基於公式[(X-Y)/X・100]所計算之值，其中X表示光照射前之氣體濃度，而Y表示當氣體濃度被量測時的氣體濃度。

【0065】 在一實施例中，藉由預期的光催化活性所提供之乙醛分解率係於1小時上述照射下至少約10%。在一較佳地實施例中，分解率係於1小時內約30%。在一更佳實施例中，分解率係於1小時內約50%。在另一實施例中，分解率係於1小時內約80%。

【0066】在一實施例中，光催化材料包含根據實施例之光觸媒粉末，其成分範圍為不小於0.1莫耳百分比及不大於99莫耳百分比。在另一實施例中，光觸媒塗佈材料包含根據實施荔枝光觸媒材料，其成分範圍為不小於1莫耳百分比及不大於90莫耳百分比。

【0067】如此處所描述之光觸媒材料、組合物及分散體可用以作為消毒劑(disinfectant)、除臭劑(odor eliminator)、汙染物消除劑(pollutant eliminator)、自我清潔劑(pollutant eliminator)、抗菌劑(antimicrobial agent)或其類似物。此些材料、組合物、及分散體可用以與空氣、液體、微生物及/或固體物質反應。在一實施例中，其可用以清潔空氣，例如像是於飛機機艙之密閉空間內或於像是汽車車庫之重污染的環境中。在其他實施例中，其可用於抗菌，例如塗佈於需消毒的表面，像是餐飲服務、生產設備、醫院或診所。

【0068】在一些實施例中，該方法係被應用，其中污染的空氣暴露於光線中且於此所述之光觸媒材料、組合物或分散體因此自空氣中移除污染物。

【0069】在一些實施例中，光線及光觸媒材料、組合物或分散體可移除空氣中約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%或更多的汙染物。

【0070】在另一實施例中，該方法係被應用，其中污染的水系暴露於於光線中且於此所述之光觸媒材料、組合物或分散體因此自水中降低污染物的量。

【0071】在一些實施例中，光線及光觸媒材料、組合物或分散體可移除水中約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%或更多的汙染物。

【0072】在其他實施例中，該方法係被應用，其中生物性污染物係暴露於於光線中且於此所述之光觸媒材料、組合物或分散體因此消毒生物性材料。在一些實施例中，生物性材料包含食物製品。

【0073】在一些實施例中，光線及光觸媒材料、組合物或分散體可自空氣中的生物材料移除約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%或更多的汙染物。

【0074】下列為具體地於此考慮之實施例之清單。

實施例1. 光催化組合物包含光觸媒與共觸媒。

實施例2. 實施例1之光催化組合物，其中共觸媒改善至少約2倍的光觸媒活性，其係藉由乙醛的光催化分解速率所測量。

實施例3. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒與共觸媒具有約0.75之相對折射率。

實施例4. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒具有約1.5 eV至約3.5 eV之能帶間隙。

實施例5. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒包含三氧化鎢、二氧化鈦或$Ti(O,C,N)_2$:Sn。

實施例6. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒為能夠藉由來自光觸媒之傳導帶之電子傳輸而還原之金屬化合物。

實施例7. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒為能藉由電子傳輸而還原氧氣之金屬化合物。

實施例8. 實施例7之光催化組合物，其中共觸媒能夠將大氣中的氧氣轉換為超氧自由基離子。

實施例9. 實施例8之光催化組合物，其中共觸媒能夠於環境條件下將大氣中的氧氣轉換為超氧自由基離子。

實施例10. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒包含銳鈦礦二氧化鈦、鈦酸鍶、鉭酸鉀、或鈮酸鉀。

實施例11. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒包含五氧化二鋦、五氧化二鉭、銳鈦礦二氧化鈦、金紅石二氧化鈦、銳鈦礦與金紅石二氧化鈦之組合物或二氧化鈰。

實施例12. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒為金屬氧化物。

實施例13. 實施例12之光催化組合物，其中共觸媒為二氧化鈰。

實施例14. 實施例12之光催化組合物，其中二氧化鈰係摻雜錫。

實施例15. 實施例14之光催化組合物，其中錫占共觸媒之1莫耳百分比至約20莫耳百分比。

實施例16. 實施例12之光催化組合物，其中共觸媒為二氧化鈦。

實施例17. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒之價帶或最高佔有分子軌域係高於光觸媒之價帶或最高佔有分子軌域。

實施例18. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒能夠傳輸電洞至光觸媒。

實施例19. 任何前述實施例之光催化組合物，包含至少約0.01莫耳百分比之光觸媒及少於100莫耳百分比之光觸媒。

實施例20. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒為氧化物半導體。

實施例21. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒包含鈦(Ti)。

實施例22. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒包含鎢(W)。

實施例23. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒係摻雜至少一天然存在的元素。

實施例24. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒混有過渡金屬、過渡金屬氧化物、或過渡金屬氫氧化物。

實施例25. 實施例24之光催化組合物，其中過渡金屬為銅、鐵、或鎳。

實施例26. 實施例24之光催化組合物，其中過渡金屬氧化物包含銅、鐵、或鎳。

實施例27. 實施例24之光催化組合物，其中過渡金屬氫氧化物包含銅、鐵、或鎳。

實施例28. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒混有貴金屬、貴金屬氧化物、或貴金屬氫氧化物。

實施例29. 實施例28之光催化組合物，其中貴金屬為金、銀、鉑、鈀、銠、釕、或銖。

實施例30. 實施例28之光催化組合物，其中貴金屬氧化物包含金、銀、鉑、鈀、銠、釕、或銖。

實施例31. 實施例28之光催化組合物，其中貴金屬氫氧化物包含金、銀、鉑、鈀、銠、釕、或銖。

實施例32. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒為無機物。

實施例33. 實施例32之光催化組合物，其中無機的共觸媒包含結合劑。

實施例34. 任何前述實施例之光催化組合物，其中其中共觸媒為二氧化矽、二氧化錫、三氧化二鋁、二氧化鋯、三氧化二鐵、四氧化三鐵、氧化鎳、或五氧化二鈮。

實施例35. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒包含$Re_rE_tO_s$，其中Re為稀土金屬且$1 \leqq r \leqq 2$、$2 \leqq s \leqq 3$、E為一元素、且$0 \leqq t \leqq 3$。

實施例36. 實施例35之光催化組合物，其中共觸媒更包含$Ce_xZr_yO_2$，其中y/x之比例為0.001至0.999。

實施例37. 實施例35之光催化組合物，其中共觸媒包含Re_rO_s，其中Re為稀土金屬且$1 \leqq r \leqq 2$、$1 \leqq s \leqq 2$。

實施例38. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒包含鈰。

實施例39. 任何前述實施例之光催化組合物，其中共觸媒包含鈰氧化物。

實施例40. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光觸媒包含三氧化鎢，且共觸媒包含CeO_x ($x \leqq 2.0$)。

實施例41. 任何前述實施例之光催化組合物，其中光催化組合物能夠光催化分解乙醛。

實施例42. 一種光催化層，其包含如任一實施例1至41之光催化組合物。

實施例43. 一種實施例42之光催化層，更包含基板，其中光催化組合物之至少一部分接觸基板之表面。

實施例44. 一種製造光催化層之方法，包含形成任一實施例1至41之光催化組合物；以及塗佈光催化組合物於基板上。

實施例45. 一種用於製造光催化層之方法，包含：產生分散體，其包含光觸媒、二氧化鈰、以及分散介質，其中光觸媒及二氧化鈰之個別的折射率具有至少0.75之相對折射率，且光觸媒及二氧化鈰之莫耳比介於1~99莫耳百分比之光觸媒及99~1莫耳百分比之二氧化鈰之間；

其中分散體具有約2~40重量百分比之固體材料；

塗佈分散體至基板；以及

於足夠的溫度及時間長度下加熱分散體及基板以使實質上所有的分散介質從分散體蒸發。

實施例46. 一種實施例45之方法，其中光觸媒與二氧化鈰之莫耳比為約1：1[50%比50%]。

實施例47. 一種實施例45之方法，其中光觸媒與二氧化鈰之莫耳比為約4：1[80%比20%]。

實施例48. 一種實施例45之方法，其中所添加之分散介質的量係足夠使分散體具有約20重量百分比之固體材料。

實施例49. 一種實施例45之方法，其中基板係在介於室溫及500℃之溫度下加熱。

實施例50. 一種實施例45之方法，其中基板係在介於10秒至2小時之時間下加熱。

實施例51. 一種用於淨化空氣或水的方法，任一實施例1至41之光催化組合物存在下暴露於光線中。

實施例52. 一種實施例51之方法，其中光催化組合物移除空氣或水中大於約50%之汙染物。

實施例53. 一種移除汙染源之方法，包含將含有汙染源之材料在任一實施例1至41之光催化組合物存在下暴露於光線中。

實施例54. 一種消毒方法，其包含將空氣或水在任一實施例1至41之光催化組合物存在下暴露於光線中。

實施例55. 一種從空氣或水中消除氣味之方法，其包含將空氣或水在任一實施例1至41之光催化組合物存在下暴露於光線中。

實施例56. 一種自我清潔材料，其包含任一實施例1至41之光催化組合物。

實施例57. 實施例51至55之方法，其中光催化組合物係塗佈於玻璃、牆板、石材、磚石、金屬、木頭、塑膠、其他聚合物表面、混凝土、纖維、紡織品、紗線、或陶瓷。

實施例58. 實施例57之方法，其中光催化組合物係藉由氣相沉積法、化學氣相沉積、物理氣相沉積法、層壓、加壓、滾動、浸漬、熔融、膠合、溶膠-凝膠、沉積、旋轉塗佈、浸塗、棒式塗佈、塗刷塗佈、濺鍍、熱噴塗、火焰熔射、高速氧燃料噴射、原子層沉積、冷噴、或氣溶膠沉積而塗佈。

樣品製備

除非另有其他說明，否則所有材料係不需另外純化而使用。除非另有說明，所有材料係購自Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA)。

範例1

【0075】將三氧化鎢光觸媒(200 mg)，係根據如本揭露於稍早所描述之方法所製備，加入水中。所獲得之分散體係接著加入740 mg之二氧化鈰膠體(Nissan Chemical NanoUse CE-20B)。二氧化鈰與三氧化鎢之莫耳比選擇為1：1 (50莫耳百分比：50莫耳百分比)。接著將足夠量的RO(逆滲透處理)水(800 mg)加入所獲得之分散體中以製造塗佈溶液，其係具有20重量百分比之固體材料於水中。所產生的分散體使用超聲波均質基而均質。玻璃基板(50 mm x 75 mm)係使用旋轉塗佈機(1200 rpm/40秒)而塗佈所製備的產物。已塗佈之基板係於約120℃之溫度下加熱約2分鐘。所獲得之塗佈的基板為透明的(於555 nm下約86%)。光催化活性係藉由以藍光發光二極體(LED) (455 nm, 200mW/cm^2)之照射1小時後的乙醛分解率測定約為81%。

範例2

【0076】 塗佈基板2係以範例1中相似的方法而製得，除了加入二氧化硫膠體(Nissan Chemical SNOWTEX O, 258 mg)，而非二氧化鈰膠體。所獲得之塗佈基板為透明的(於555 nm下約90%)。光催化活性係在相似於範例1之條件下，藉由照射後的乙醛分解率而測定為50%。

範例3

【0077】 塗佈基板3係以範例1中相似的方法而製得，除了加入二氧化硫膠體(Nissan-Chemical SNOWTEX 20L, 258 mg)，而非二氧化鈰膠體。所獲得之塗佈基板為透明的(於555 nm下約91%)。光催化活性係在相似於範例1之條件下，藉由照射後的乙醛分解率而測定為67%。

比較範例1

【0078】 比較範例1係以範例1中相似的方法而製得，除了加入矽樹脂(Shin-Etsu Chemical, SCR-1012)，而非二氧化鈰膠體。矽樹脂中三氧化鎢的比例約為20重量百分比。玻璃基板(50 mm x 75 mm)係以刮刀塗佈所製備之溶液。在以120℃加熱以固化後，所獲得之基板為半透明(translucent)。所獲得之基板於555 nm下具有約75%之透明度。光催化活性係在相似於範例1之條件下，藉由照射後的乙醛分解率而測定為1%。

比較範例2

【0079】 比較範例2係以範例1中相似的方法而製得，除了聚甲基丙烯酸甲酯(poly (methyl methacrylate, PMMA)係分散於丙酮中。聚甲基丙烯酸甲酯中的三氧化鎢的比例約為20重量百分比且不加入水。玻璃基板(50 mm x 75 mm)係以刮刀塗佈所製備之溶液。在以120℃加熱以固化後，所獲得之基板為半透明。所獲

得之基板於555 nm下具有約78%之透明度。在相似於範例1之條件下，乙醛分解率係測定為0.5%。

比較範例3

【0080】 三氧化鎢(0.8 g)係加入三氧化二鋁膠體(Nissan Chemical Alumina-sol200, 5g)中。三氧化二鋁與三氧化鎢之莫耳重量比係選擇為1：1。接著RO水(5.8 g)係加入以使塗佈溶液具有14之重量百分比之固體材料於水中。玻璃基板(50 mm x 75 mm)係使用旋轉塗佈機(1200 rpm/40秒)而塗佈所製備的產物。在以120℃加熱以蒸發液體後，所獲得之基板為半透明。所獲得之基板於555 nm下具有約91%之透明度。在相似於範例1之條件下，乙醛分解率係測定為0%。

範例4

【0081】 30 mL之5 mM的鎢酸($WO3 \cdot H_2O$)及30 mL之HF2%溶液(例如三氧化鎢前驅物)係添加入40 ml之硼酸(H_3BO_3)。兩個75 mm x 25 mm的矽晶圓係浸漬於所述溶液中，且於約30℃下攪拌約6小時。層狀基板係自溶液中移除，且於約400℃下退火1小時以獲得經塗佈之玻璃片(範例4)。塗佈溶液係以足夠的二氧化鈰膠體(Nissan Chemical NanoUse CE-20B)而製備以獲得二氧化鈰與三氧化鎢之莫耳比為1：1 (50莫耳百分比：50莫耳百分比)。範例4a係接著將範例4之基板進行旋轉塗佈而製得，如上所述，其中二氧化鈰塗佈溶液係與範例1中所描述之方法相同。

【0082】 根據上述範例4及4a所製備之經旋轉塗佈之玻璃片係於熱板上以120℃加熱以及藉由Xe燈泡(燈泡電力輸出約300W)全光譜照射約1小時。各玻璃片係接著於真空下封裝於5L的Tedlar包中，接著注入約3L的環境空氣以及約80 mL的3500 ppm乙醛。各包係以手輕按約2分鐘，接著置於黑暗中約15分鐘。乙醛

濃度係藉由氣相色譜儀火焰離子化偵測器(GC-FID)偵測為80 ± 2 ppm。含有樣品之各Tedlar包係置於黑暗中約1小時。玻璃片/Tedlar包係暴露於發光密度50mW/cm^{2}之455 nm之陣列藍光發光二極體。樣品每隔30分鐘藉由氣相色譜儀火焰離子化偵測器之注入口所收集，且剩餘的乙醛含量係於隨後30分鐘之間隔測量。第3圖為T-結合劑效能數據示意圖。圖式顯示通常當T-結合劑與三氧化鎢結合時，其效能相較於僅有三氧化鎢時具有改善。

範例5至範例7

【0083】 5 g的三氧化鎢(Global Tungsten & Powder, Towanda, PA, USA [GTP])係加入含有約50 g之氧化鋯球之高純度氧化鋁球磨機罐(alumina ball mill jars)於25 mL之甲醇中4小時以獲得具有小顆粒尺寸之ground WO_3 (GTP)，氧化鋯球具有約3 mm之直徑且藉由磨機罐(SFM-1 model Desktop Planetary Ball Miller (MTI Corp. location)而接地。Plasma-WO_3係以美國專利申請案8,003,563中所描述之相同方法所製得，其係全部併入於此作為參照。

【0084】 額外的玻璃片係以相似於範例4中所描述之相同方法而製造且置於Tedlar包中，除了200 mg之包含及不包含二氧化鈰之各個三氧化鎢(GTP) (範例5包含，範例5a不包含)、Ground WO_3 (GTP) (範例6包含，範例6a不包含)、plasma-WO_3 (範例7包含，範例7a不包含)係旋轉塗佈於玻璃基板而不包含LPD-WO_3。當使用二氧化鈰，則各種型態之三氧化鎢與二氧化鈰之比例1：1。

【0085】 各經包含及不包含二氧化鈰之旋轉塗佈三氧化鎢、Ground WO_3及plasma-WO_3之玻璃片被置備，且將以如範例4所述之乙醛分解而測試。其結果如第4圖所示。

範例8A至範例8J

【0086】在另一範例(範例8)中，額外的玻璃片係以相同於範例1之方法而製得，除了二氧化鈰膠體的添加量不同以獲得不同莫耳比之三氧化鎢：二氧化鈰(例如0%、0.1%、5%、10%、30%、50%、75%、90%、100%) ((100-x) WO_3 + (x) T-結合劑)。第5圖顯示暴露於270 mW/cm^{2}之藍光發光二極體陣列光1小時後測量之乙醛分解。

範例9至範例15

【0087】在另一範例(範例9)中，額外的玻璃片係於下列方法中製得：將plasma WO_3粉末(130 mg)及二氧化鈰粉末(96.5 mg) (約1：1莫耳比)分散於RO水中(20重量百分比之固體)，水浴超聲波(VWR B3500A-MT)約10分鐘，且接著以探頭超聲波(Sonic dismembrator Model 100，連續模式)約5分鐘。接著，混和物/複合物/調和物係旋轉塗佈於75 mm x 50 mm之玻璃片上，並以範例4中所述進行退火。

【0088】額外的玻璃片係以相同的方法而製得，除了使用各種其他材料而不使用二氧化鈰，如表一所設：

表一

範例	Plasma WO_3	T-結合劑材料
9	130 mg	Aldrich CeO_2 = 96.5 mg
10	130 mg	Anatase TiO_2 = 44.78 mg
11	130 mg	$KTaO_3$ = 150.3 mg
12	130 mg	$KNbO_3$ = 100.93 mg
13	130 mg	$SrTiO_3$ = 102.89 mg
14	130 mg	SiC = 22.5 mg
15	130 mg	TiO_2 =44.78 mg CeO_2 = 96.5 mg

【0089】各玻璃片係以範例4中所述之相同方法進行乙醛分解之測試，除了施加之光密度為270 mW/cm^2。其結果如第6圖所示。

【0090】 在另一範例中，上述所製得知各玻璃片係以上述之相同方法所測試，除了各玻璃片係暴露於可見光密度(約50 mW/cm^2至350 mW/cm^2)。其結果如第7圖所示。

範例16至範例30

【0091】 此外，在另一範例中，約130 mg之各種化合物的粉末樣品(見表2)係各分別地溶解於最少量的RO水中，且均質約5分鐘。化合物接著根據描述於範例1之程序，以1：1之莫耳比與三氧化鎢結合。

表二

範例	16	17	18	19	20	21	22	23
化合物	CuO	MoO_3	MnO_3	Y_2O_3	Gd_2O_3	CeO_2-combustion	Plasma WO_3	Nb_2O_5
範例	24	25	26	27	28	29	30	
化合物	In_2O_3	Ta_2O_5	Rutile + Anatase TiO_2	CeO_2 (Nippon)	CeO_2 (Aldrich)	Plasma CeO_2	Anatase TiO_2 anatase	

【0092】 將乾淨的培養皿以酒精擦拭，將培養品之內表面以電暈裝置(corona device)離子化1至2分鐘。各化合物之均質的樣品係倒入經處理之培養皿中且接著於旋轉以使樣品均勻分布時，以約120℃加熱使其乾燥。在樣品乾燥後，將培養皿至於UV燈泡(300 W)下約1小時。接著將培養皿插入Tedlar包中，並以相同於範例4所述之方法測試。其結果如第8圖所示。

範例31至範例35

【0093】 在另一範例中，將3.75 g之錫（II）2-乙基己酸(Tin (II) 2-ethylhexanoate) (亦稱為錫（II）辛酸及/或辛酸亞錫) (Spectrum Chemicals, Gardena, CA, USA)、5 g之$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_20$ (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)及3 g之硝酸銨(ammonium nitrate) (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)溶解於約25 mL

之RO水中。接著在混和物以約150℃加熱並攪拌約20分鐘之前將1.129 g之順丁烯二醯肼(maleic hydrazide)加入。

【0094】所產生之前驅混和物接著於環境大氣及壓力條件下，以預熱的馬弗爐(muffle furnace)於450℃加熱約40分鐘。所產生的粉末以約500℃下退火約20分鐘。將所產生的粉末以如範例1所述之相同方法與三氧化鎢以1：1之莫耳比混和，以製備經塗佈的玻璃片，且接著以如範例4中所述之程序測試降解乙醛之能力。

【0095】其他粉末係以相同方法製備，除用於表三之材料及/或其他參數的量不同。

表三：摻雜錫與未摻雜錫之二氧化鈰的燃燒生合成

成分標示	前驅物量	燃燒溫度	退火溫度
範例 31 [7.5 mol% Sn in CeO_2]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g Sn octoate = 0.378g NH_4NO_3=3g Maleic Hydrazide=1.129g	450°C	500°C/20 min
範例 32 [5 mol% Sn in CeO_2]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g Sn octoate = 0.245g NH_4NO_3=3g Maleic Hydrazide=1.127g	450°C	500°C/20min
範例 33 [2.5 mol% Sn in CeO_2]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g Sn octoate = 0.1196g NH_4NO_3=3g Maleic Hydrazide=1.129g	450°C	500°C/20min
範例 34 [0 mol% Sn in CeO_2]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g Maleic Hydrazide=1.129g	450°C	500°C/20min
範例 35 [0 mol% Sn inCeO_2]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g Maleic Hydrazide=1.129g	300°C	-

【0096】燃燒合成粉末係併入如範例3所描述之用於玻璃片之相同方法中，且以範例4所述測試。此結果顯示於第9圖。如第9圖所示，結合摻雜錫之二

氧化鈰的三氧化鎢相較於結合未摻雜錫之二氧化鈰的三氧化鎢具有改善的乙醛分解作用。

範例36：對於乙醛分解之$Ti(O,C,N)_2$:Sn與Plasma CeO_2燃燒組合

【0097】 在另外的範例中，$Ti(O,C,N)_2$:Sn係與Plasma CeO_2粉末(1：1莫耳比)以如範例1中所述之方法結合，除了係使用$Ti(O,C,N)_2$:Sn粉末而非三氧化鎢粉末，且係如範例1中所述旋轉塗佈於玻璃微片上。$Ti(O,C,N)_2$:Sn係如於2012年3月8日申請之未決的美國專利臨時申請案號61/608,754所述合成，其全部內容將併於此處作為參照，其係藉由除了鈦（IV）雙乳酸銨二氫氧化物(titanium (IV) bis ammonium lactate dihydroxide) (7 mL之50重量百分比之水溶液)、辛酸錫(tin octoate) (0.883 g)及硝酸銨(ammonium nitrate) (3.5 g)以外，亦使用甘胺酸(1.4 g)作為完全可分解的燃料於300℃下進行含水燃燒，接著箱式爐終以400℃進行退火30分鐘。以相同於前述範例之方法所製得之玻璃片係以之前描述於範例4之乙醛分解作用而測試(於270 mW/cm^2光密度下)。Tedlar包中之以$Ti(O,C,N)_2$:Sn光觸媒塗佈之玻璃片在經暴露5小時後獲得7%之乙醛分解率。Tedlar包中同時塗佈$Ti(O,C,N)_2$:Sn與二氧化鈰(1：1莫耳比)之玻璃片亦以相同方法測試，暴露5小時之乙醛分解率為22%。

範例37；降低客機上的氣味

【0098】 於此所描述包含光催化組合物之分散物係提供以塗佈於薄膠膜上。此膠膜係用以塗佈於波音737之天花板上。光催化組合物可與固定於行李箱上之發光二極體之光反應，以產生可降低空氣中氣味之活性浮游物質(reactive airborne species)。

範例38：消毒食品製備平台

【0099】光催化樹脂可以分撒的方式施加以提供至食品製備工廠而塗佈於工作平台上。樹脂可以加熱或未加熱狀態而施加，以適當地黏著於工作平台上。工廠中將與食品接觸之所有表面可噴灑此樹脂。

【0100】工廠係配備有有機發光二極體燈具以產生光線。此環境燈光可與樹脂表面反應因而產生氧自由基於表面上。此些自由基可與食品汙染物反應因而確保食品安全。施加此些樹脂於工作平台之結果，可使細菌散佈至食品之例子降低50%。

【0101】除非另有說明，用於說明書及申請專利範圍中表示成分之數量、例如分子量之特性、反應條件之所有數目係為了於所有例子中方便理解而以術語“約(about)”修飾。因此，除非另有說明，說明書及後附申請專利範圍中所述之數值參數係為近似值，其可根據所欲獲得之欲其特性而改變。至少，而非企圖限制申請專利範圍之範疇與等同原則之應用，各個數值參數應至少稍微解釋為經報告顯著的數值且應應用普通的四捨五入法。

【0102】用於內文中以描述本發明之術語“一(a)”、“一(an)”、“一(the)”及類似的參照物(特別是於後附申請專利範圍之內容中)係用以涵蓋單數及複數，除非於此另有說明或於內容中清楚地指出。所有描述於此之方法可以任何合適的順序執行，除非於此另有說明或於內容中清楚地指出。提供於此之任何及所有範例的使用、或例示性用語(例如“例如(such as)”)僅係意欲更佳的描述本發明而非限制任何申請專利範圍之範疇。本說明書中之用語並無法被認為作為執行本發明之必要的任何非主張元件。

【0103】描述於此之替代的元件或實施例的群組並非被視為限制。各群組之構件可被獨立地主張或以與群組中其他構件或描述於此之元件的任何組合而主張。預計群組中之一或多個構件可因方便性及/獲專利性之原因而包含於、或

剔除於一群組。當任何此類包含與排除發生時，本說明書被視為包含此修飾的群組，因此履行使用於後附申請專利範圍中以馬庫西形式書寫之群組的說明。

【0104】 部分實施例係描述於此，包含用以表現本發明之發明人所知曉的最佳模式。當然，當閱讀上述說明時，對於所屬領域具有通常知識者而言，此些描述的實施例之變化將變得更顯而易見。發明者預期所屬領域具有通常知識者以適當的此類變化而實施，且發明者意欲使本發明得以用不同於在此之具體地描述而施行。據此，如適用法律所允許的，申請專利範圍包含記載於申請專利範圍中之申請標的之所有修飾及等效物。再者，任何上述元件在其所有可能之變化之組合係被考慮的，除非另有在此說明或內文中有清楚的牴觸。

【0105】 最後，將被理解的是揭露於此之實施例係申請專利範圍之原則的示意。可被實施之其他修改係包含於申請專利範圍之範疇中。因此，藉由範例的方式而非限制，替代的實施例可根據於此之教示而使用。據此，申請專利範圍並非精準地限制實施例為所顯示及描述的。

【符號說明】

【0106】 100 光催化組合物

102 光催化材料

104 共觸媒

106 光波

108 來源

200 系統

202 透明光催化元件

204 基板

206 表面

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種光催化層，其包含一光觸媒及一共觸媒，其中該光觸媒包含鎢氧化物，該共觸媒包含鈰氧化物，且該鎢氧化物與該鈰氧化物之莫耳比介於 1：5 至 7：3 之間。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中在以乙醛之光催化分解速率進行量測時，該共觸媒促進該光觸媒至少約 1.2 倍之催化活性。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該光觸媒具有約 1.5 eV 至約 3.5 eV 之能隙。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該光觸媒係摻雜一天然存在的元素。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該光觸媒混有過渡金屬、過渡金屬氧化物、或過渡金屬氫氧化物。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該光觸媒包含三氧化鎢。

【第7項】 如申請專利範圍之第 1 項所述之光催化層，其中該共觸媒能夠將大氣氧轉換為超氧化自由基離子。

【第8項】 如申請專利範圍之第 7 項所述之光催化層，其中該共觸媒能夠於環境條件下將大氣氧轉換為超氧化自由基離子。

【第9項】 如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該共觸媒包含二氧化鈰。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該共觸媒包含 $Ce_xZr_yO_2$，其中 y/x 之比例為 0.001 至 0.999。

【第11項】如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該光觸媒包含三氧化鎢，且該共觸媒包含 CeO_x ($x \leqq 2.0$)。

【第12項】如申請專利範圍第 9 項所述之光催化層，其中該二氧化鈰係摻雜錫。

【第13項】如申請專利範圍第 12 項所述之光催化層，其中錫係佔該共觸媒約 1 莫耳百分比至約 20 莫耳百分比。

【第14項】如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該共觸媒之價帶或最高佔有分子軌域係高於該光觸媒之價帶。

【第15項】如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該光觸媒能夠傳輸電洞至該光觸媒。

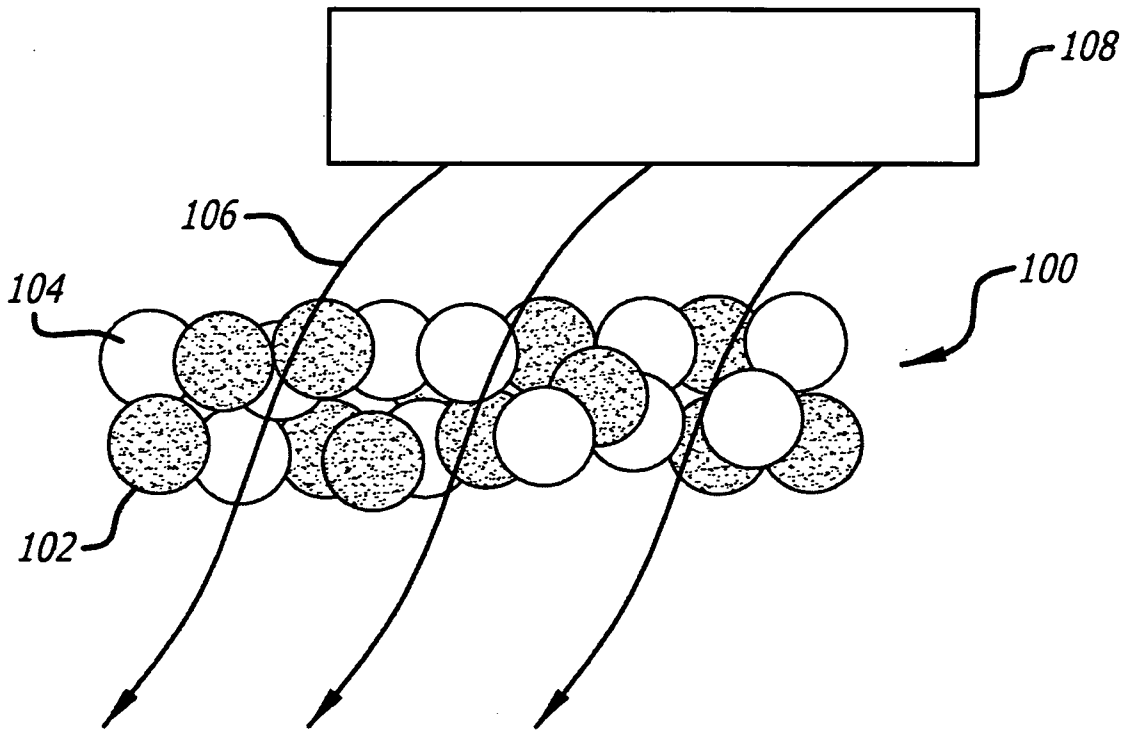
【第16項】如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層，其中該光催化層能夠光催化分解乙醛。

【第17項】一種移除汙染源之方法，包含將含有該汙染源之材料在如申請專利範圍第 1 項所述之光催化層存在下暴露於光線中。

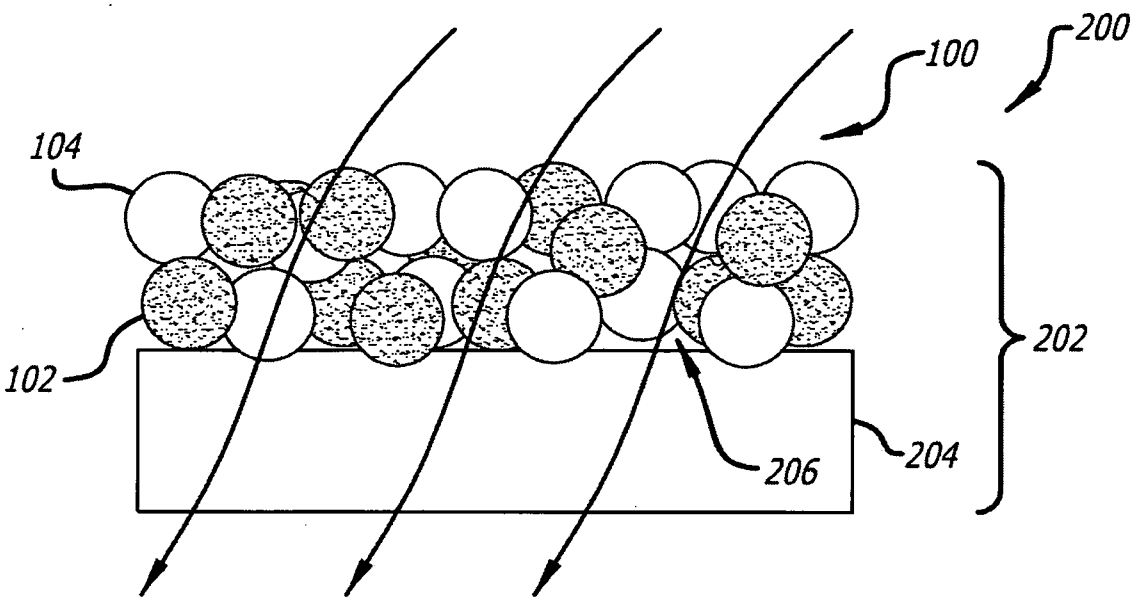
【第18項】如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其係有效於物質的消毒。

【第19項】如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其係有效於消除氣味。

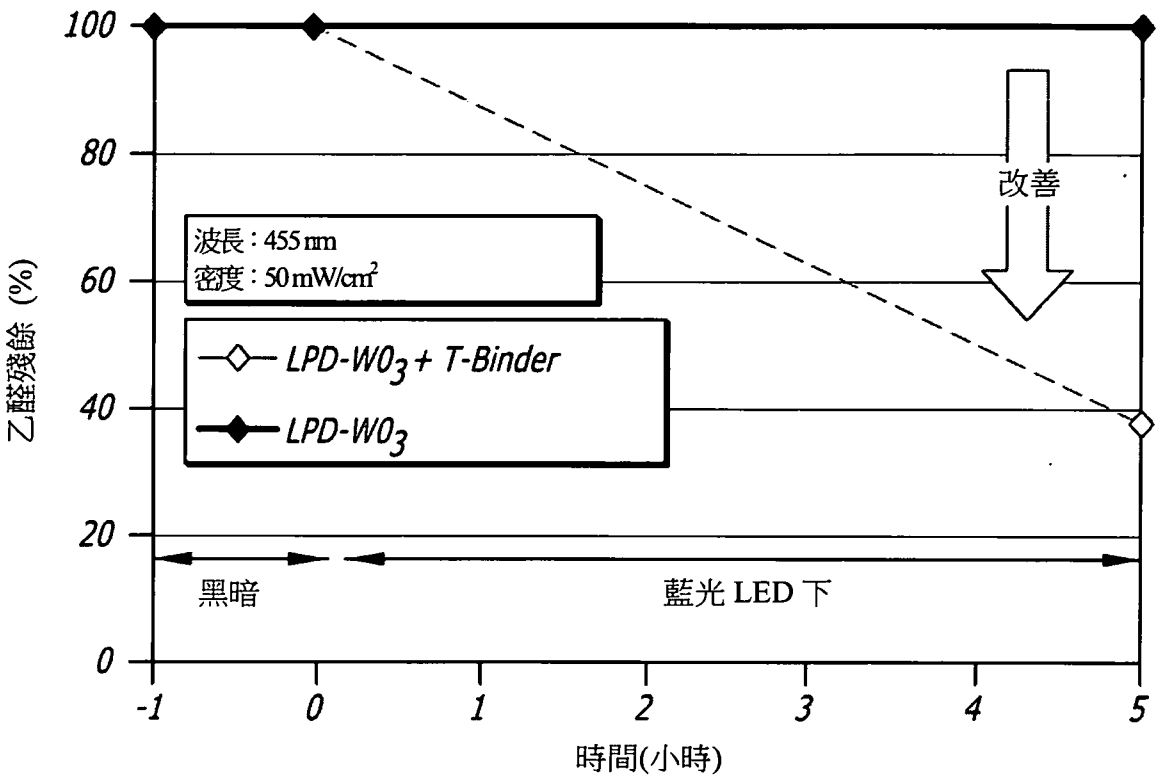
【發明圖式】



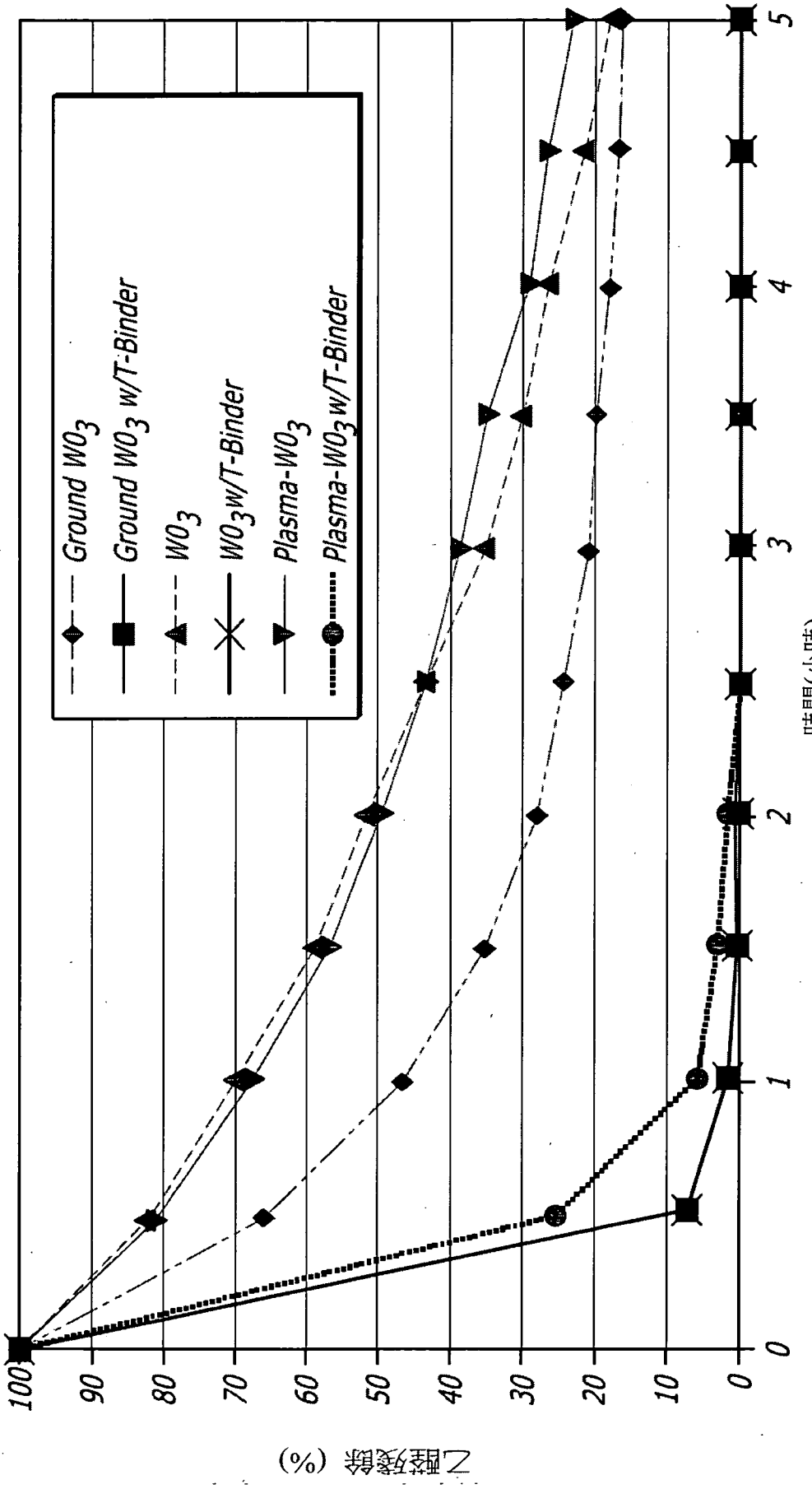
第 1 圖



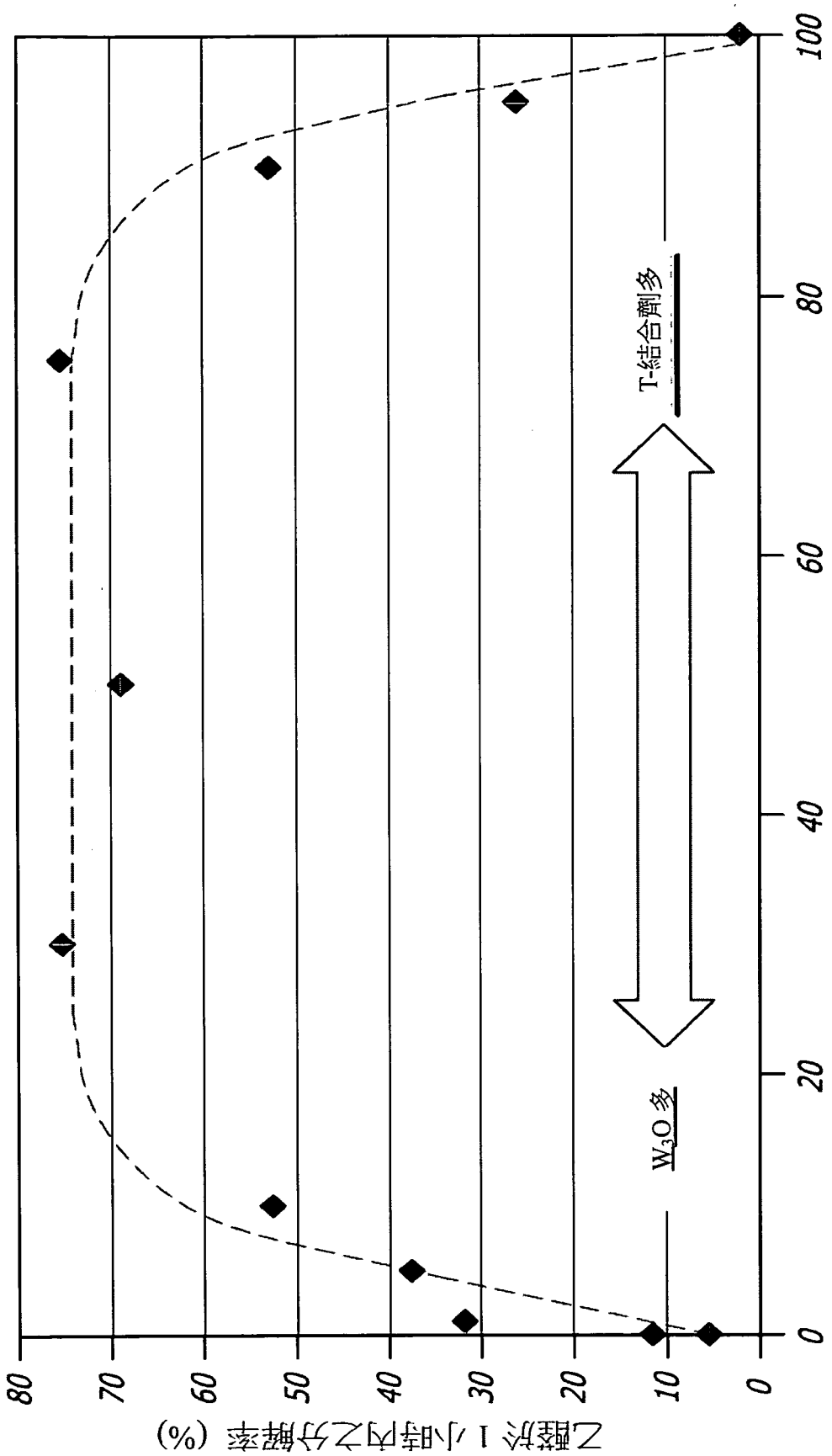
第 2 圖


100
80
60
40
20
0
乙醛殘餘 (%)
波長：455 nm
密度：50 mW/cm²
LPD-W0₃ + T-Binder
LPD-W0₃
改善
黑暗
藍光 LED 下
-1
0
1
2
3
4
5
時間(小時)

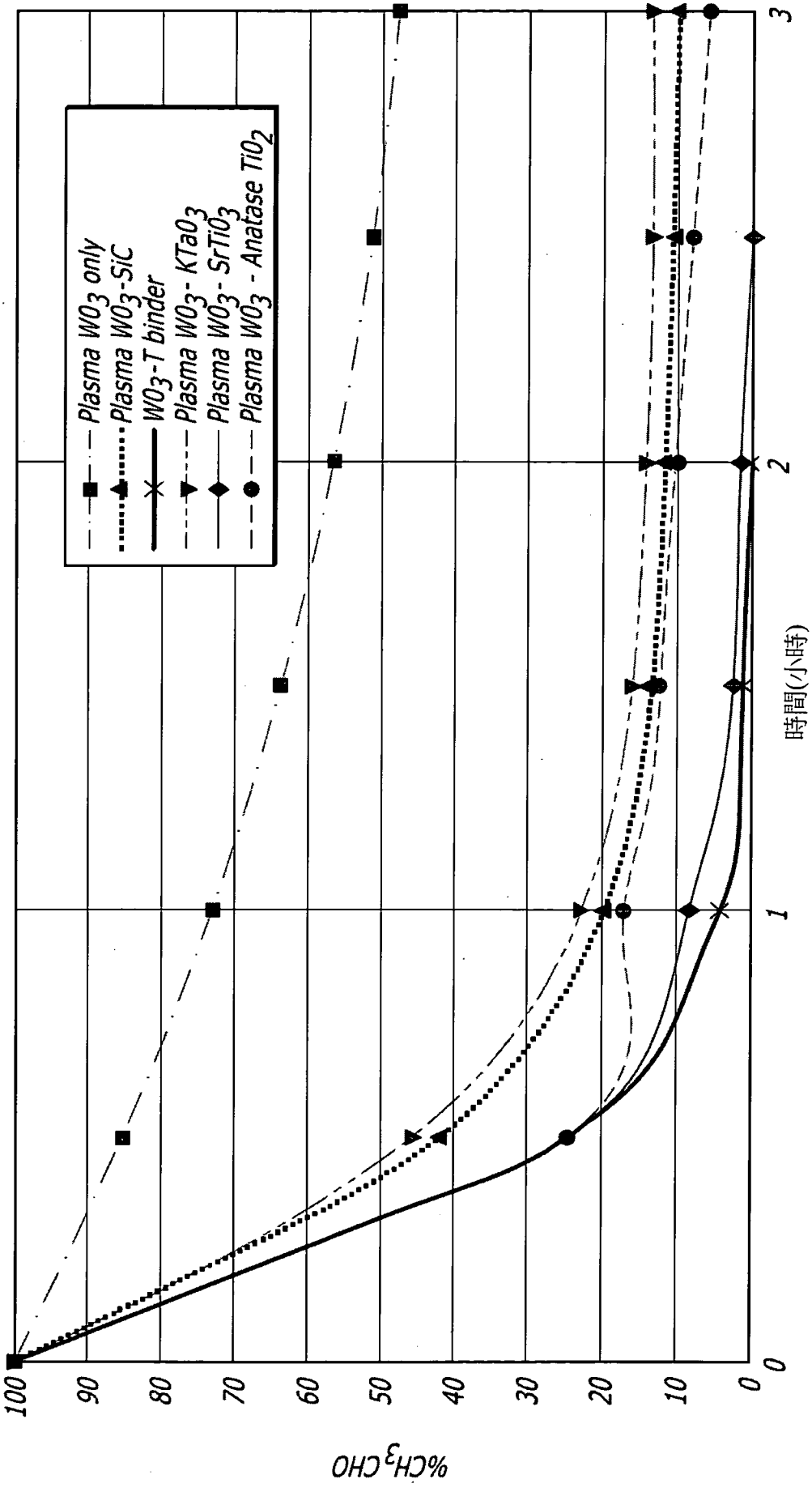
第 3 圖


Ground WO_3
Ground WO_3 w/T-Binder
WO_3
WO_3w/T-Binder
Plasma-WO_3
Plasma-WO_3w/T-Binder
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
乙醛殘餘 (%)
時間(小時)

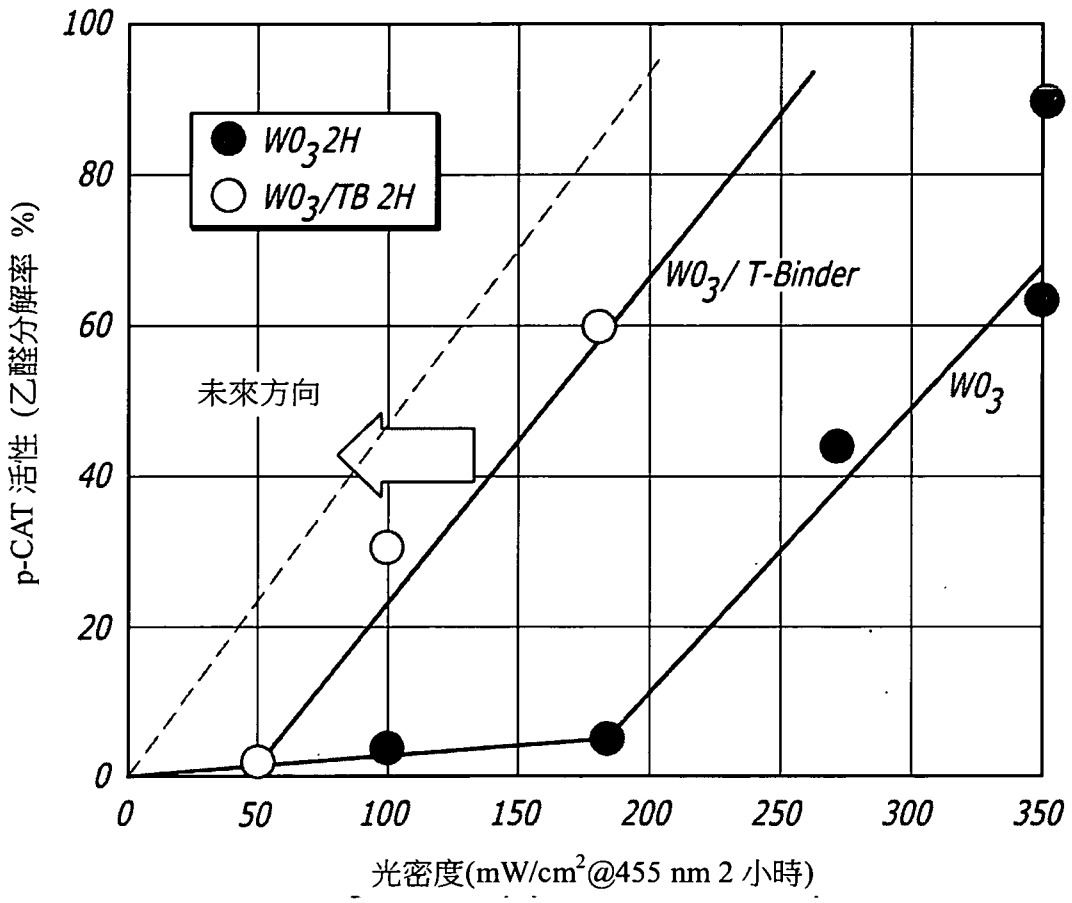
第 4 圖


乙醛於 1 小時內之分解率 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
W3O 多
T-結合劑多
0
20
40
60
80
100
T-結合劑濃度 (%)

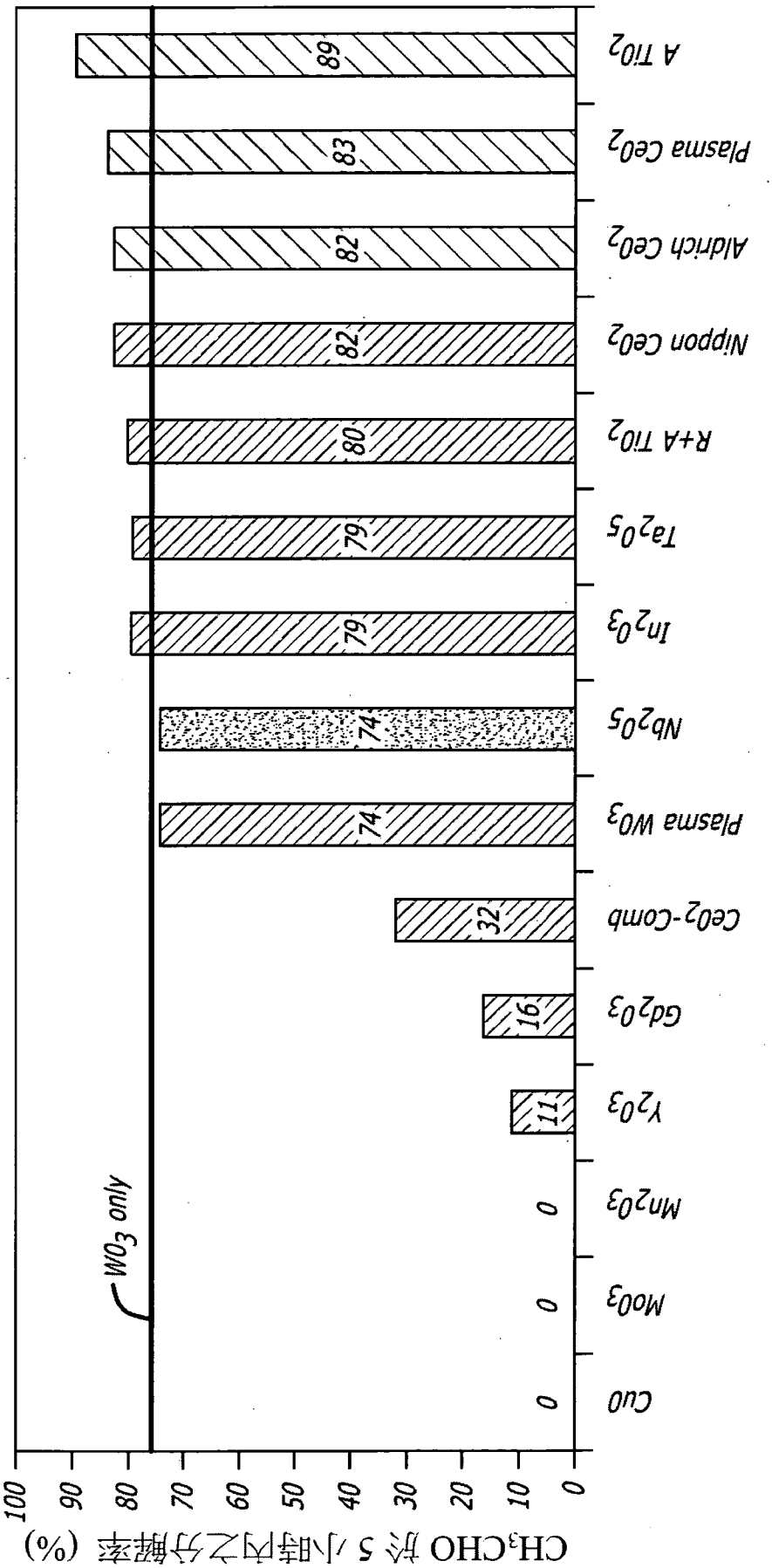
第 5 圖


Plasma WO_3 only
Plasma WO_3-SiC
WO_3-T binder
Plasma WO_3- $KTaO_3$
Plasma WO_3- $SrTiO_3$
Plasma WO_3 - Anatase TiO_2
%CH_3CHO
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
時間(小時)

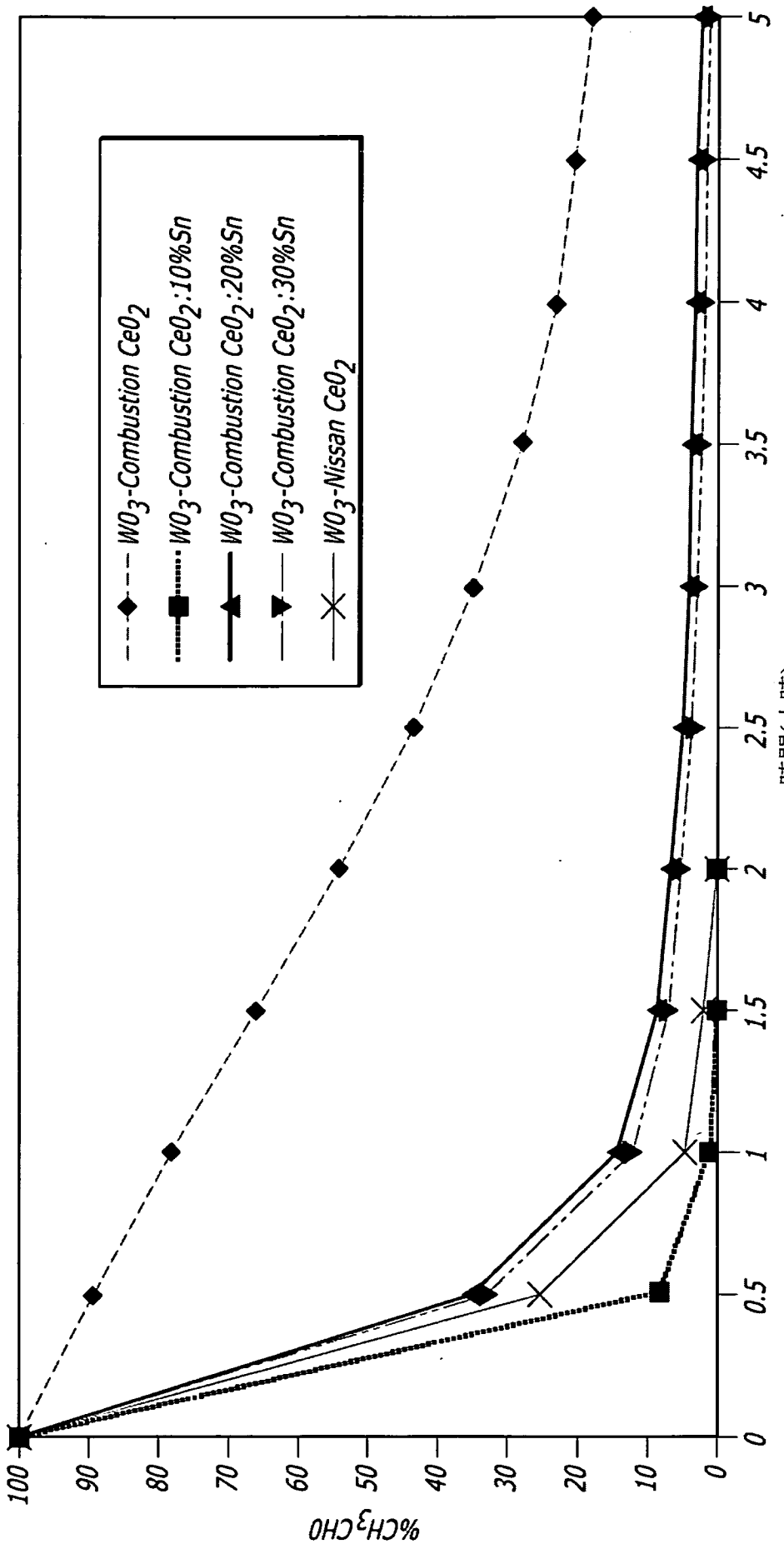
第 6 圖


100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
p-CAT 活性 (乙醛分解率 %)
光密度(mW/cm²@455 nm 2 小時)
WO3 2H
WO3/TB 2H
WO3/ T-Binder
WO3
未來方向

第 7 圖


CH3CHO 於 5 小時內之分解率 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
WO3 only
CuO 0
MoO3 0
Mn2O3 0
Y2O3 11
Gd2O3 16
CeO2-Comb 32
Plasma WO3 74
Nb2O5 74
In2O3 79
Ta2O5 79
R+A TiO2 80
Nippon CeO2 82
Aldrich CeO2 82
Plasma CeO2 83
A TiO2 89

第 8 圖


WO_3-Combustion CeO_2
WO_3-Combustion CeO_2:10%Sn
WO_3-Combustion CeO_2:20%Sn
WO_3-Combustion CeO_2:30%Sn
WO_3-Nissan CeO_2
%CH_3CHO
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
時間(小時)

第 9 圖