(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104487166 B
(45)授权公告日 2018.07.13

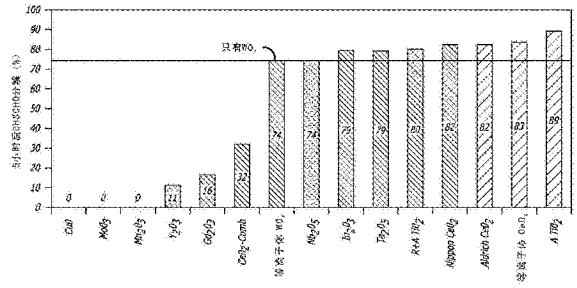
(21)申请号 201380005340.7
(22)申请日 2013.01.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104487166 A
(43)申请公布日 2015.04.01
(30)优先权数据
61/585,732 2012.01.12 US
13/738,243 2013.01.10 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/021318 2013.01.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/106776 EN 2013.07.18
(73)专利权人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 福村卓哉 伊坎巴拉姆·山姆班登 拉杰什·慕克吉
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 杨宏军 牛蔚然
(51)Int.Cl.
B01J 27/24(2006.01)
B01J 23/30(2006.01)
B01J 23/14(2006.01)
B01J 27/22(2006.01)
(56)对比文件
杜俊平等.铈掺杂WO3的表征及其光解水催化性能的研究.《无机化学学报》.2007,第23卷(第6期),
审查员 汤密
权利要求书3页 说明书18页 附图8页

(54)发明名称

透明光催化涂层

(57)摘要

本发明涉及展现出期望的光催化活性水平和透明度的光催化组合物和元件。



CN 104487166 B

1.包含光催化剂和助催化剂的空气净化用光催化层，

所述光催化剂含有W氧化物，

所述助催化剂含有Ce氧化物，

所述W氧化物和所述Ce氧化物的摩尔比在1:5～7:3的范围内。

2.如权利要求1所述的光催化层，其中所述助催化剂使所述光催化剂的催化性能改善了至少2，催化性能的改善由乙醛的光催化分解速率来测得。

3.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂和所述助催化剂具有在彼此的0.75内的折射率。

4.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂具有1.5eV至3.5eV的能带间隙。

5.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂包含WO_3。

6.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述助催化剂是能够通过从所述光催化剂的导带的电子转移而被还原的金属氧化物。

7.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述助催化剂是能够通过电子转移来还原O_2的金属氧化物。

8.如权利要求7所述的光催化层，其中所述助催化剂能够将大气中的O_2转化成超氧自由基离子。

9.如权利要求8所述的光催化层，其中所述助催化剂能够在环境条件下将大气中的O_2转化成超氧自由基离子。

10.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述助催化剂包括CeO_x，其中$x \leq 2$。

11.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述助催化剂是金属二氧化物。

12.如权利要求11所述的光催化层，其中所述助催化剂是CeO_2。

13.如权利要求11所述的光催化层，其中所述CeO_2掺杂了Sn。

14.如权利要求13所述的光催化层，其中所述Sn为所述助催化剂的1摩尔％至20摩尔％。

15.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述助催化剂是$Ce_xZr_yO_2$，其中所述y/x比例＝0.001至0.999。

16.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述助催化剂具有比所述光催化剂的价带更高的价带或最高已占分子轨道。

17.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂能够向所述光催化剂转移空穴。

18.如权利要求1或2所述的光催化层，其包含至少0.01摩尔％且小于100摩尔％光催化剂。

19.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂是氧化物半导体。

20.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂被至少一种天然存在的元素掺杂。

21.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂负载有过渡金属、过渡金属氧化物或过渡金属氢氧化物。

22.如权利要求21所述的光催化层，其中所述过渡金属是Cu、Fe或Ni。

23.如权利要求21所述的光催化层，其中所述过渡金属氧化物包含Cu、Fe或Ni的氧化物。

24.如权利要求21所述的光催化层，其中所述过渡金属氢氧化物包含Cu、Fe或Ni的氢氧化物。

25.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂负载有贵重金属、贵重金属氧化物或贵重金属氢氧化物。

26.如权利要求25所述的光催化层，其中所述贵重金属是Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru或Rh。

27.如权利要求25所述的光催化层，其中所述贵重金属氧化物包含Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru或Rh的氧化物。

28.如权利要求25所述的光催化层，其中所述贵重金属氢氧化物包含Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru或Rh的氢氧化物。

29.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述助催化剂是无机的。

30.如权利要求29所述的光催化层，其中无机助催化剂包含粘合剂。

31.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化剂包含WO_3，并且所述助催化剂包含CeO_x，$x \leq 2.0$。

32.如权利要求1或2所述的光催化层，其中所述光催化层能够光催化分解乙醛。

33.如权利要求1或2所述的光催化层，其还包含基材，其中至少一部分的所述光催化层与所述基材表面接触。

34.制备权利要求1～33中任一项所述的光催化层的方法，其包括形成包含所述光催化剂和所述助催化剂的组合物；以及将所述组合物应用于基材。

35.制备光催化层的方法，其包括：

生成包含含有钨氧化物的光催化剂、CeO_2和分散介质的分散体，其中光催化剂和CeO_2折射率分别在彼此的0.75内，所述钨氧化物与CeO_2的摩尔比在1:5～7:3的范围内；

其中所述分散体具有2-50重量％的固体材料；

将所述分散体应用于基材；并且

在足够温度和时间长度下加热所述分散体和所述基材，以从所述分散体基本上蒸发所有所述分散介质。

36.如权利要求35所述的方法，其中所述钨氧化物与CeO_2的摩尔比为1:1。

37.如权利要求35所述的方法，其中所添加的所述分散介质的量足以获得20重量％固体材料的分散体。

38.如权利要求35所述的方法，其中在室温和500℃之间的温度下加热所述基材。

39.如权利要求35所述的方法，其中所述基材被加热10秒和2小时之间的时间。

40.纯化空气或水的方法，其包括在如权利要求1-33中任意一项所述的光催化层的存在下将所述空气暴露于光。

41.如权利要求40所述的方法，其中所述光催化层在所述空气中去除超过50％的污染物。

42.去除污染物的方法，其包括在如权利要求1-33中任意一项所述的光催化层的存在下将包含所述污染物的材料暴露于光。

43.消毒的方法，其包括在如权利要求1-33中任意一项所述的光催化层的存在下将空

气暴露于光。

44.从空气或水中消除气味的方法，其包括在如权利要求1-33中任意一项所述的光催化层的存在下将所述空气暴露于光。

45.自清洁材料，其包含如权利要求1-33中任意一项所述的光催化层。

46.如权利要求40-44中任意一项所述的方法，其中所述光催化层被应用于玻璃、石材、砖石、金属、木材、塑料、混凝土、纤维、纺织品或陶瓷。

47.如权利要求46所述的方法，其中所述光催化组合物通过如下方法应用：气相沉积、层压、挤压、轧制、浸泡、熔融、粘合、溶胶-凝胶沉积、旋涂、浸涂、棒式涂布、刷涂、溅射、热喷涂、火焰喷涂、等离子体喷涂、高速氧燃料喷涂、原子层沉积、冷喷涂或气溶胶沉积。

48.如权利要求47所述的方法，其中所述气相沉积是化学气相沉积或物理气相沉积。

透明光催化涂层

背景技术

[0001] 可见光活化的光催化剂可以被布置用于自清洁、空气和水的纯化以及许多其他有趣的应用，通常在布置后不需要任何不可再生能量成本。这是因为通过利用可获得的环境光线如太阳辐射或室内光和室外光，光催化剂能够分解污染物(如染料、挥发性有机化合物和NO_x)。随着预期无UV的室内照明(如LEDs和OLEDs)的快速普及，当务之急是找到将可见光活化的光催化剂布置到在家庭、公共和商业场所尤其是密闭场所(如飞机、公共建筑物等)中的室内应用(例如清洁室内空气)中的方法。此外，用于抗菌表面和自清洁材料的其他应用可以在餐饮服务、交通运输、医疗保健和酒店行业中具有广泛的适用性。

[0002] 通常，光催化涂层展现出低的光催化活性，主要是由于基础光催化剂材料具有低的固有活性及其与常用的粘合剂不相容性。因此，需要能够展现出期望的光催化水平和透明度的光催化涂料和/或层。

[0003] 发明概述

[0004] 包含光催化剂和助催化剂的光催化组合物可用于各种光催化应用。此外，助催化剂可以改善光催化剂的光催化活性，以使光催化剂与助催化剂的组合比单独光催化剂更有活性。此外，将光催化材料助催化剂掺入光催化涂料中可有助于改善涂层材料的透明度和光催化活性。

[0005] 在一些实施方式中，光催化剂可以是Ti基的。在一些实施方式中，光催化剂可以是能够响应可见光的。在一些实施方式中，光催化剂可以是二氧化钛、掺杂的钛氧化物或复合钛氧化物材料粉末。

[0006] 在一些实施方式中，光催化剂可以是W基的。在一些实施方式中，光催化剂可以是能够响应可见光的。在一些实施方式中，光催化剂可以是钨氧化物、掺杂的钨氧化物粉末或钨氧化物复合材料粉末。

[0007] 在一些实施方式中，光催化剂既可以是基于W和Ti两者的。在一些实施方式中，光催化剂可以是能够响应可见光的。在一些实施方式中，光催化剂可以是钨氧化物、掺杂的钨氧化物粉末或钨氧化物复合材料粉末中的至少一种与二氧化钛、掺杂的钛氧化物或复合钛氧化物材料粉末中的至少一种的组合。

[0008] 一些实施方式包含含有前述光催化组合物的光催化层。一些实施方式还可以包含基材，其中至少一部分的光催化材料与基材接触。

[0009] 一些实施方式包含含有至少一种光催化剂材料和至少一种助催化剂的透明光催化组合物，其中光催化剂材料和助催化剂具有在彼此的约0.75内的折射率。

[0010] 一些实施方式包含制备光催化层的方法，包括形成前述组合物；以及将组合物涂覆(applied)于基材。

[0011] 一些实施方式包含制备光催化层的方法，包括生成包含光催化剂、CeO_2和分散介质的分散体，其中光催化剂和CeO_2折射率分别在彼此的0.75内，光催化剂与CeO_2的摩尔比在1-99摩尔％光催化剂和99-1摩尔％CeO_2之间；其中分散体具有约2-50重量％的固体材料；将分散体涂覆于基材；并且在足够温度和时间长度下加热分散体和基材，以从分散体基本

上蒸发所有分散介质。

[0012] 一些实施方式包含纯化空气或水的方法，其包括在本文中描述的光催化组合物存在下将空气或水暴露于光。

[0013] 一些实施方式包含去除污染物的方法，其包括在本文中描述的光催化组合物存在下将包含污染物的材料暴露于光。

[0014] 本文中更详细地描述这些实施方式或其他实施方式。

[0015] 附图简要说明

[0016] 图1是光催化涂层的一个实施方式的示意图。

[0017] 图2是光催化涂布表面的一个实施方式的示意图。

[0018] 图3是说明T-粘合剂性能数据的图。

[0019] 图4是实施例5-7的光催化剂组合物的乙醛分解的点线图。

[0020] 图5是以不同比例包含WO_3和T-粘合剂的光催化剂的乙醛分解一小时的点线图。

[0021] 图6是实施例9-15的光催化剂组合物的乙醛分解的点线图。

[0022] 图7是在不同光强度下在455nm处WO_3和WO_3/T-粘合剂的乙醛分解的点线图。

[0023] 图8是以1:1摩尔比的WO3与实施例16-30的助催化剂分解乙醛5小时后的图。

[0024] 图9是实施例31-35的光催化剂组合物的乙醛分解的点线图。

[0025] 发明详述

[0026] 光催化剂包括暴露于光(诸如紫外光或可见光)后能够活化或改变化学反应速率的任意材料。在一些实施方式中，光催化剂材料可以是吸收紫外或可见光的无机固体诸如无机半导体。对于一些材料来说，光催化可能是由于在光催化剂表面上由电子-空穴对形成的反应性物质(能够进行还原和氧化)，其中电子-空穴对是在光催化剂本体中通过吸收电磁辐射而产生的。在一些实施方式中，与标准氢电极相比，光催化剂具有约1eV至约0eV、约0eV至约-1eV、或约-1eV至约-2eV的能量传导。与标准氢电极相比，一些光催化剂可以具有约3eV至约3.5eV、约2.5eV至约3eV、或者约2eV至约3.5eV、或者约3.5eV至约5.0eV的能量价带。

[0027] 传统上来说，光催化剂仅可以被UV范围(即波长小于380nm)的光活化。这是因为大多数半导体具有宽的能带间隙(>3eV)。然而，最近几年通过适当选择材料或修饰现有的光催化剂，已经合成了可见光光催化剂(Asahi等，Science，293:269-271，2001和Abe等，Journal of the American Chemical Society，130(25):7780-7781，2008)。可见光光催化剂包括被可见光(例如人的肉眼能够正常目视检测到的光，如波长至少约380nm)活化的光催化剂。除了可见波长外，可见光光催化剂还可以被波长低于380nm的UV光活化。一些可见光光催化剂可以具有对应于可见范围内的光的能带间隙，例如大于约1.5eV、小于约3.5eV、约1.5eV至约3.5eV、约1.7eV至约3.3eV、或者1.77eV至3.27eV的能带间隙。

[0028] 一些光催化剂可以具有约1.2eV至约6.2eV、约1.2eV至约1.5eV、或者约3.5eV至约6.2电子eV的能带间隙。

[0029] 一些光催化剂包括氧化物半导体，例如TiO_2、ZnO、WO_3、SnO_2等，以及其变体。考虑的变体方式包括掺杂和/或负载。其他材料诸如复合氧化物($SrTiO_3$、$BiVO_4$)和一些硫化物(CdS、ZnS)、氮化物(GaN)和一些氮氧化物(例如ZnO:GaN)，也可以显示出光催化性质。光催化剂可以由本领域技术人员通过各种方法来合成，上述方法包括固相反应、燃烧、溶剂热合

成、火焰裂解、等离子体合成、化学气相沉积、物理气相沉积、球磨和高能研磨。

[0030] 在一些实施方式中，光催化剂可以是氧化物半导体。在一些实施方式中，光催化剂可以是钛(Ti)化合物诸如钛的氧化物、碳氧化物、氮氧化物、卤氧化物(oxyhalide)或卤化物，包括具有+1、+2、+3、+4、+5或+6氧化态或形式电荷的钛化合物或氧化物或者具有约+1至约+6、约+2至约+4、约+1至约+2、或者约+4至约+6平均氧化态或形式电荷的钛化合物或氧化物。

[0031] 在一些实施方式中，光催化剂可以是钨(W)化合物诸如钨的氧化物、碳氧化物、氮氧化物、卤氧化物或卤化物，包括具有+1、+2、+3、+4、+5、+6、+7或+8氧化态或形式电荷的钨化合物或氧化物或者具有约+1至约+8、约+4至约+8、约+6至约+8、或者约+1至约+4平均氧化态或形式电荷的钨化合物或氧化物。

[0032] 在一些实施方式中，Ti或W化合物可以是各自的氧化物、碳氧化物、氮氧化物、卤氧化物、卤化物、盐、掺杂的或负载的化合物。在一些实施方式中，Ti或W化合物可以是TiO_2、WO_3或$Ti(O,C,N)_2$:Sn，例如$Ti(O,C,N)_2$:Sn，其中Ti:Sn的摩尔比为约90:10至约80:20、约85:15至约90:10、或者约87:13。在一些实施方式中，Ti或W化合物可以各自是纳米粉末、纳米颗粒和/或具有上述物质的层。在一些实施方式中，光催化剂可以包含ZnO、ZrO_2、SnO_2、CeO_2、$SrTiO_3$、$BaTiO_3$、In_2O_3、Cu_xO、Fe_2O_3、ZnS、Bi_2O_3或$BiVO_4$。在一些实施方式中，光催化剂包含TiO_2。在一些实施方式中，光催化剂包含锐钛矿型TiO_2。在一些实施方式中，光催化剂不包含TiO_x。在一些实施方式中，光催化剂不包含TiO_2。

[0033] 可以使用任意有用量的光催化剂。在一些实施方式中，光催化剂材料为组合物的至少约0.01摩尔％且小于100摩尔％。在一些实施方式中，光催化剂材料是组合物的约20摩尔％至约80摩尔％、约30摩尔％至约70摩尔％、约40摩尔％至约60摩尔％、或者约50摩尔％。

[0034] TiO_2和WO_3化合物诸如纳米粉末可通过许多不同的方法来制备，包括热等离子体(直流并且包括射频感应耦合的等离子体(RF-ICP))、溶剂热、固相反应、热解(喷雾和火焰)以及燃烧。如美国专利8003563中所描述，可以使用射频感应耦合的等离子体(例如热)方法，该方法污染低(无电极)和生产率高且前体易于应用(以气体、液体或固体形式应用)，该专利通过引用全部并入本文。因此，射频感应耦合的等离子体工艺是优选的。例如，当制备WO_3纳米粉末时，可以使用双流体雾化器将偏钨酸铵在水中(在水中5-20重量％固体)的液体分散体喷成等离子体。优选地，前体可以在水中以约20重量％固体存在(be present to)。可以在约25kW板功率(plate power)下采用氩气、氮气和/或氧气操作等离子体。然后可以在过滤器上收集由来自等离子体的冷凝蒸气形成的颗粒。在一些实施方式中，使用BET测得的颗粒表面积范围从约$1m^2/g$至约$500m^2/g$、约$15m^2/g$至$30m^2/g$、或者约$20m^2/g$。在一些实施方式中，可以从约200℃至约700℃或者约300℃至约500℃加热所获得的WO_3。

[0035] 在一些实施方式中，可以用至少一种天然存在的元素诸如非惰性气体元素来掺杂光催化剂。可以作为合成中通常添加的前体来提供掺杂的元素。掺杂的元素可以是被掺入Ti或W化合物的晶格中的元素，例如在晶格内限定位置内取代或者以间隙方式(interstitially)包含于晶体内。在一些实施方式中，掺杂物可以选自包括以下元素的一种或多种元素：碱金属如Li、Na、K、Cs；碱土金属如Mg、Ca、Sr、Ba；过渡金属如Fe、Cu、Zn、V、Ti(对于W基化合物)、W(对于Ti基化合物)、Mo、Zr、Nb、Cr、Co和Ni；镧系金属和锕系金属；卤素；

包括B、Al、Ga、In和Tl的第III族元素(来自Dmitri Mendeleev/Lothar Meyer型现代元素周期表,根据原子数增加来排列元素),包括C、Si、Ge、Sn的第IV族元素;第V族元素如N、P、Bi;以及第VI族元素如S和Se。在一些实施方式中,光催化剂可以用选自C、N、S、F、Sn、Zn、Mn、Al、Se、Nb、Ni、Zr、Ce和Fe的至少一种元素掺杂。在一些实施方式中,光催化剂可以是自掺杂的,例如在TiO_2矩阵中Ti^{3+}在Ti^{4+}的位置上。适当掺杂的光催化材料的详细说明存在于美国临时专利申请No.61/587889中,其通过引用全部并入本文。

[0036] 在一些实施方式中,光催化材料可以包含n-型UV光催化材料、n-型可见光光催化材料、p-型UV光催化材料和/或p-型可见光催化材料中的一种或多种。在一些实施方式中,n-型可见能带间隙半导体可以任选地为WO_3、$Ti(O,C,N)_2$:Sn或CeO_2。在一些实施方式中,n-型UV光催化材料可以任选地为CeO_2、TiO_2、SnO_2、$SrTiO_3$、$ATaO_3$、$ANbO_3$等;A=碱金属离子,其中A可以是Ca、Ba和/或Sr。在一些实施方式中,p-型可见能带间隙半导体可以任选地为SiC、$CuMO_2$,M=Al、Cr。在一些实施方式中,p-型UV光催化材料可以任选地为$ZnIrO_2$、$ZnRhO_2$、CuO、NiO、Mn_2O_3、Co_3O_4和/或Fe_2O_3。

[0037] 在一些实施方式中,可以用至少一种金属负载光催化剂。负载的元素可以通过合成后(post synthesis)方法来提供,诸如浸渍(Liu,M.,Qiu,X.,Miyauchi,M.和Hashimoto,K.,Cu(II)Oxide Amorphous Nanoclusters Grafted Ti^{3+}Self-Doped TiO_2:An Efficient Visible Light Photocatalyst.Chemistry of Materials,2011在线出版)、光还原(Abe等,Journal of the American Chemical Society,130(25):7780-7781,2008)和溅射。作为一个优选的实施方式,可以如美国专利公开US2008/0241542中所描述来将金属负载到光催化剂上,其通过引用全部并入本文。在一些实施方式中,负载的元素选自贵重元素(noble element)。在一些实施方式中,负载的元素可以选自至少一种贵重元素、氧化物和/或氢氧化物。在一些实施方式中,贵重元素可以选自Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru、Rh或它们的氧化物和/或氢氧化物。在一些实施方式中,负载的元素选自过渡金属、它们的氧化物和/或氢氧化物。在一些实施方式中,负载的元素选自Fe和Cu和Ni或它们的氧化物和氢氧化物。在一些实施方式中,负载的元素可以选自不同族的元素,包括至少一种过渡金属和至少一种贵重金属或它们相应的氧化物和氢氧化物。

[0038] 助催化剂包含增强光催化剂的光催化性质的材料。在整个本申请文件中,助催化剂还可以统称为T-粘合剂。在一些实施方式中,助催化剂可以改善催化性能。例如,助催化剂可以将催化速率提高至少约1.2、至少约1.5、至少约1.8、至少约2、至少约3或者至少约5倍。将催化速率量化的一个方法可以包括测定有机化合物诸如乙醛的分解速率。例如,如果乙醛的浓度在1小时后被光催化降低至其原始值的80%或者降低了20%,约2的催化速率提高会导致乙醛的量在1小时后降低至其原始值的60%或降低了40%。催化速率可以测定为在给定的时间点时由于分解所引起的化合物诸如乙醛的减少,例如在开始光催化后约0.5小时、1小时、1.5小时、2小时、2.5小时、3小时或5小时后。

[0039] 一些助催化剂可以是能够通过从光催化剂的导带的电子传递来被还原的化合物或半导体。例如,助催化剂可以具有比光催化剂的导带能量更低的导带,或者助催化剂可以具有比光催化剂的导带能量更低的最低未占分子轨道。当术语诸如“能量更低”和“能量更高”用于将分子轨道或者半导体的能带与另一分子轨道或能带比较时,其指的是当电子转移到能量更低的分子轨道或能带时电子失去能量,并且当电子转移到能量更高的分子轨道

或能带时电子获得能量。

[0040] 可以相信，作为助催化剂的一些金属氧化物能够还原O_2。例如可以相信CeO_2能够通过电子转移来还原O_2。在这样做时，可以相信Ce^{3+}转移电子给O_2，并因此被转化成Ce^{4+}。在光催化剂组合物中，光催化剂可以转移电子给CeO_2，从而将Ce^{4+}转化成Ce^{3+}，然后Ce^{3+}可以还原O_2。Ce^{3+}也可以作为涉及CeO_2和O_2和超氧自由基离子($O_2^{\bullet-}$)平衡过程的一个结果而存在。在这种平衡过程中的O_2和超氧自由基离子可以被吸附到固体CeO_2的表面或者存在于大气中。Ce^{3+}还可以作为与不同氧化态的铈物质的氧化和还原反应的结果而存在，铈物质可以是有意地添加的或者作为杂质存在。

[0041] 一些助催化剂可以能够将大气中的O_2转化成超氧自由基离子。例如，CeO_2能够将大气中的氧气转化成超氧自由基离子。可以相信，上面描述的一些平衡过程和/或电子转移过程可有助于CeO_2的这种性质。这种转化可以在各种条件下进行，例如环境条件，包括诸如正常大气氧浓度，例如摩尔浓度约10％至约30％、约15％至约25％、或者约20％氧气；环境温度，例如约0℃至约1000℃、约0℃至约100℃、约10℃至约50℃、或者约20℃至约30℃；以及压强，例如约0.5至约2atm、约0.8atm至约1.2atm、或者约1atm。这种转化也可以在高温或低温、高压或低压、或者高氧浓度或低氧浓度下进行。能够还原O_2或将大气O_2转化成超氧自由基离子的其他材料可以包括各种其他材料，例如$Ce_xZr_yO_2$(其中x∶y＝0.99-0.01)、$BaYMn_2O_{5+\delta}$和掺杂镧系的CeO_2，包括$Ce_xZr_yLa_zO_2$、$Ce_xZr_yPr_zO_2$和$Ce_xSm_yO_2$。

[0042] 一些助催化剂可以具有比光催化剂的价带能量更高的价带或最高已占分子轨道。这使得光催化剂价带中的空穴可以转移到助催化剂的最高已占分子轨道或价带。然后，助催化剂的价带或最高已占分子轨道中的空穴可以氧化H_2O或OH^-成OH。例如，如果将WO_3选作光催化剂，则这种助催化剂的实例可以包括锐钛矿型TiO_2、$SrTiO_3$、$KTaO_3$、SiC或$KNbO_3$。

[0043] 在一些实施方式中，助催化剂可以是无机的。在一些实施方式中，无机助催化剂可以是粘合剂。在一些实施方式中，助催化剂可以是氧化物，例如金属二氧化物，包括CeO_2、TiO_2或类似物。

[0044] 在一些实施方式中，助催化剂可以包含CuO、MoO_3、Mn_2O_3、Y_2O_3、Gd_2O_3、TiO_2、$SrTiO_3$、$KTaO_3$、SiC、$KNbO_3$、SiO_2、SnO_2、Al_2O_3、ZrO_2、Fe_2O_3、Fe_3O_4、NiO、Nb_2O_5、In_2O_5、Ta_2O_5或CeO_2。在一些实施方式中，助催化剂包含In_2O_5、Ta_2O_5、锐钛矿型TiO_2、金红石型TiO_2、锐钛矿型TiO_2和金红石型TiO_2的组合、或者CeO_2。在一些实施方式中，助催化剂包含TiO_2。在一些实施方式中，助催化剂包含锐钛矿型TiO_2。在一些实施方式中，助催化剂不包含Cr_2O_3、CeO_2、Al_2O_3或SiO_2。在一些实施方式中，助催化剂不包含Cr_2O_3。在一些实施方式中，助催化剂不包含CeO_2。在一些实施方式中，助催化剂不包含Al_2O_3。在一些实施方式中，助催化剂不包含SiO_2。

[0045] 在一些实施方式中，助催化剂可以是$Re_rE_tO_s$、Re_rE_tO或$Re_rE_tO_2$，其中Re是稀土元素，E是一种元素或者多种元素的组合，并且O是氧；并且r是1至2，例如约1至约1.5或者约1.5至约2；s是2至3，例如约1或约2；并且t是0至3，例如约0.01至约1、约1至约2、或者约2至约3。在一些实施方式中，助催化剂可以是Re_rO_s，其中Re可以是稀土金属，并且r可以大于或等于1并且小于或等于2，或者可以在1和2之间，并且s可以大于或等于2并且小于或等于3，或者可以在2和3之间。合适的稀土元素的实例包括钪、钇和镧系元素和锕系元素。镧系元素包括原子数从57到71的那些元素。锕系元素包括原子数从89到103的那些元素。在一些实施方式中，助催化剂可以是$Ce_xZr_yO_2$，其中y/x比＝0.001至0.999。在一些实施方式中，助催化剂可以包

含铈，例如铈氧化物，包括具有+1、+2、+3、+4、+5或+6氧化态或形式电荷的铈氧化物、或约+1至约+6、约+2至约+4、约+1至约+2、或者约+4至约+6平均氧化态或形式电荷的铈氧化物。在一些实施方式中，助催化剂可以是CeO_a(a≤2)。在一些实施方式中，助催化剂可以是CeO。在一些实施方式中，助催化剂可以是铈氧化物(CeO_2)。

[0046] 在一些实施方式中，助催化剂是掺杂Sn的CeO_2，例如具有基于助催化剂总摩尔数的约1摩尔％至约50摩尔％、约5摩尔％至约15摩尔％、或者约10摩尔％Sn。

[0047] 在一些实施方式中，光催化剂可以是WO_3，并且助催化剂可以是CeO_a(a≤2)。

[0048] 在一些实施方式中，助催化剂可以是Keggin单元，例如磷钼酸铵($(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$)、12-磷钨酸、硅钨酸和磷钼酸。Keggin单元的整体稳定性使得阴离子中的金属可以被容易还原。根据溶剂、溶液酸度以及α-Keggin阴离子上的电荷，在一个电子步骤或多电子步骤中其可以是可逆还原的。

[0049] 在一些实施方式中，光催化层可以由本文中所描述的材料制成。

[0050] 尽管不希望受理论限制，发明人相信CeO_2可用于与钨氧化物结合，由于这些材料的相对带位置。此外，值得注意的是CeO_2的折射率与钨氧化物基本相同、为约90％至约110％。在另一个实施方式中，为约95％至约105％。在一些实施方式中，光催化组合物的高透明度可以提供透明度大于约50％、60％、65％和/或70％的组合物/层/元件。由于匹配的折射率，低的散射损耗直接有助于透明组合物。

[0051] 可以使用光催化剂与助催化剂的任意有用的比例。在一些实施方式中，光催化组合物可以具有约1:5至约5:1、约1:3至约3:1、约1:2至约2:1、或者约1:1的摩尔比(光催化剂:助催化剂)。

[0052] 在一些实施方式中，组合物可以以约0.5:1至2:1或者约1:1的摩尔比(钨氧化物:稀土氧化物)包含钨氧化物和稀土氧化物。在一些实施方式中，稀土氧化物是二氧化铈(CeO_2)。在一些实施方式中，光催化组合物可以包含WO_3和CeO_2，其具有约1:5至约5:1、约1:3至约3:1、约1:2至约2:1、或者约1:1的摩尔比(WO_3:CeO_2)。

[0053] 图1是本文中所描述的元件的一些实施方式的结构的示意图。透明光催化组合物100由光催化材料102和助催化剂104制成。光波106以穿过透明光催化组合物100的方向从源108外部发射到透明光催化组合物100。在一些实施方式中，提供光催化元件，其中元件包含前述的透明光催化组合物100。在一些实施方式中，元件可以是层。在一些实施方式中，元件可以是布置于整个基材上的涂层。

[0054] 在一些实施方式中，源108可以是包含光致发光(磷光或荧光)材料、白炽材料、电致发光或化学发光或声致发光或机械发光或热发光材料中至少一种的透明光催化组合物100。磷光材料可以包含ZnS和硅酸铝，而荧光材料可以包含磷光体，如YAG-Ce、Y_2O_3-Eu、各种有机染料等。白炽材料可以包含碳、钨，而电致发光材料可以包含ZnS、InP、GaN等。任何其他种类的发光机理会满足提供能量以引发光催化的要求，诸如太阳光、荧光灯、白炽灯、基于发光二极管(LED)的照明、钠蒸气灯、卤素灯、汞蒸气灯、惰性气体放电和火焰，对于本领域技术人员来说是显而易见的。

[0055] 图2是本文所描述的元件的一些实施方式的体系200的示意性表示。在一些实施方式中，提供包含基材204和透明光催化组合物100的透明光催化元件202，其中组合物100包含(至少部分)与基材204接触的至少一种光催化剂材料102和助催化剂104。在一些实施方

式中，透明光催化组合物100可以涂覆于或布置于基材204上，其中至少一部分透明光催化组合物100与基材204的表面206或其一部分接触。在一些实施方式中，光催化剂材料102和助催化剂104可以具有在彼此的约0.75、约0.50、约0.20、或者约0.05内的折射率。例如，在一个实施方式中，其中至少一种光催化剂材料102可以是WO_3并且助催化剂104可以是CeO_2，各自的折射率分别为2.20和2.36。

[0056] 在一些实施方式中，光催化组合物被涂布于基材，涂布的方法使得光催化剂组合物可以与光和待分解的材料接触。

[0057] 通过布置于基材上，光催化组合物可以是单独形成的层，在沉积到基材上之前形成。在另一个实施方式中，可以在基材表面上形成光催化组合物100，例如通过气相沉积诸如化学气相沉积(CVD)或物理气相沉积(PVD)；层压，挤压、轧制、浸泡、熔融、粘合、溶胶-凝胶沉积、旋涂；浸涂；棒式涂布；狭缝(slot)涂布；刷涂；溅射；热喷涂包括火焰喷涂、等离子体喷涂(DC或RF)；高速氧燃料喷涂(HVOF)；原子层沉积(ALD)；冷喷涂或气溶胶沉积。在另一个实施方式中，光催化组合物可以被掺入到基材的表面中，例如至少部分地嵌入到表面内。

[0058] 在一些实施方式中，光催化剂组合物基本上覆盖基材204。在一些实施方式中，光催化剂组合物接触或覆盖至少约75％、至少约85％或者至少约95％的基材表面206。

[0059] 较大的表面积会转化成较高的光催化活性。在一个实施方式中，光催化剂的Brunner Emmett Teller BET比表面积为在0.1-500m^2/g之间。在另一个实施方式中，光催化剂的BET比表面积在10-50m^2/g之间。

[0060] 在另一个实施方式中，提供的光催化层包含钨氧化物与稀土氧化物的前述组合物。

[0061] 在另一个实施方式中，存在制备光催化组合物的方法，其包括产生包含光催化剂、CeO_2和分散介质的分散体，其中光催化剂和CeO_2各自的折射率对彼此为至少0.75之内，催化剂与CeO_2的摩尔比在1-99摩尔％光催化剂和99-1摩尔％CeO_2之间；其中分散体具有约2-50重量％的固体材料；将分散体涂覆于基材；并且在足够温度和时间长度下加热分散体和基材，以从分散体基本上蒸发所有分散介质。在一些实施方式中，涂覆分散体来覆盖基材，整体覆盖或部分覆盖，或者涂覆于基材的表面来产生涂层或表面层。

[0062] 在另一个实施方式中，存在制备光催化组合物的方法，其包括混合可见光光催化剂与CeO_2的水性分散体，光催化剂与CeO_2的比例在40-60摩尔％光催化剂和60-40摩尔％CeO_2之间；添加足够的分散介质诸如水，来获得约10-30重量％固体材料的分散体；将分散体涂覆于基材；并且在足够温度和时间长度下加热分散体和基材，以从分散体和基材基本上蒸发所有水。在一些实施方式中，CeO_2可以是溶胶。在一些实施方式中，光催化剂材料被添加到CeO_2溶胶中。在一些实施方式中，CeO_2被添加到光催化剂分散体中。在一些实施方式中，光催化剂分散体与CeO_2溶胶或分散体二者均是分别制备的，然后混合在一起产生分散体。

[0063] 在另一个实施方式中，光催化剂与CeO_2的比例可以为约2:3至约3:2，例如在40-60摩尔％光催化剂和60-40摩尔％CeO_2之间。在另一个实施方式中，光催化剂与CeO_2的比例为约1:1[50摩尔％对50摩尔％]。在一些实施方式中，CeO_2是溶胶。

[0064] 在另一个实施方式中，所添加的分散介质(诸如水)的量足以获得约2-50重量％、约10-30重量％、约15-25重量％固体材料的分散体。在另一个实施方式中，所添加的分散介

质(诸如水)的量足以获得约20重量%固体材料的分散体。

[0065] 在另一个实施方式中,在足够的温度和/或足够的时间长度下加热混合物覆盖的基材,以基本上去除分散介质。在一些实施方式中,至少90%、至少95%、至少99%的分散介质被去除。在另一个实施方式中,在约室温和500℃之间的温度下加热分散体覆盖的基材。在另一个实施方式中,在约90℃和约150℃之间的温度下加热分散体覆盖的基材。在另一个实施方式中,将分散体覆盖的基材加热到约120℃的温度。尽管不希望受理论限制,相信保持温度在500℃以下可以减少光催化材料热失活的可能性,热失活例如由于光催化材料相变成较低活性的相(高活性的锐钛矿型TiO_2到低活性的金红石型)、掺杂物扩散、掺杂物失活、负载的材料分解或凝结(降低总活性表面积)导致。

[0066] 在另一个实施方式中,分散体覆盖的基材被加热约10秒和约2小时之间的时间。在另一个实施方式中,混合物覆盖的基材被加热约1小时的时间。

[0067] 本文中所描述的分散体可以被涂覆于几乎任何基材。将分散体涂覆于基材的其他方法可以包括将分散体狭缝涂/浸涂/旋涂、刷、轧制、浸泡、熔融、粘合或喷涂于基材上。可以使用适当的推进剂(propellant)来将分散体喷涂于基材上。

[0068] 在一些实施方式中,基材不需要能够透光。例如基材可以是能够将分散体直接涂覆于其上的常见工业或家用表面。基材可以包括玻璃(例如窗户)、墙(例如干式墙)、石材(例如花岗岩台面)、砖石(例如砖墙)、金属(例如不锈钢)、木材、塑料、其他聚合物表面、陶瓷等。在这些实施方式中的分散体可以被配制作为漆、液体粘合剂、配制到带材上、壁纸上、帷帘上、灯罩上、灯盖上、桌或台面覆盖物上,等等。

[0069] 光催化剂组合物可以是能够光催化分解有机化合物的,有机化合物例如醛,包括乙醛、甲醛、丙醛等;烃,例如烷烃,包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等;芳香烃,例如苯、萘、蒽等;原油或其级分;染料例如花青素、亚甲基蓝、碱性蓝41;挥发性有机化合物,例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、苯、甲苯、丙酮、二乙醚、甲醇、乙醇、异丙醇、甲醛、乙酸乙酯、二甲苯等;NO_x,例如NO、NO_2、N_2O、HONO;SO_x,例如SO_2、SO_3等;CO、O_3;等,有机小分子,例如咖啡因、双氯芬酸、布洛芬、土臭素、氟甲喹等;细菌,例如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、不动杆菌(Acinetobactor)、绿脓杆菌等;病毒如MS2、流行性感冒、诺如病毒等;细菌孢子如难辨梭菌(Clostridium difficile);原生动物,如贾第鞭毛虫等;以及真菌如念珠菌等。光催化分解可以在固相、液相或气相中进行。

[0070] 为了测试光催化剂组合物的光催化能力,采用乙醛的气相分解。将光催化剂样品分散于水或其他溶剂(包括甲醇或乙醇)中。可以向该分散体中添加粘合剂,添加的方式使得产生具有10-50%固体含量的最终分散体。可以使用超声探头将经分散的样品均匀化。然后可以将分散体涂覆到基材上。然后可以将基材-涂覆的分散体组合加热到约120℃,从而基本上蒸发掉所有的分散剂。此后,可以将其进行高密度UV照射约一个小时,来产生原始光催化剂表面。

[0071] 可以将这种光催化剂组合物/基材放置于Tedlar袋(5L)中,然后可以用来自压缩空气源的约3L空气填充此袋。此后,可以添加来自校准级(calibration-grade)源的乙醛,以获得约80ppm的最终乙醛浓度,其中使用配备高灵敏度火焰离子化检测器(GC-FID)的经校准的气相色谱仪来测量乙醛浓度。

[0072] 可以将这种气袋样品在黑暗中平衡约1小时,并且可以使用气相色谱和火焰离子

化检测器(GC-FID)来确认乙醛的稳定浓度。然后可以使用在曝光平面上光照强度200mW/cm^2的单色蓝光发光二极管阵列(455nm)，来照射此袋。可以使用自动系统从袋收集气体样品，并使用GC-FID分析样品。可以从色谱的相应峰下的面积来确定乙醛浓度随时间的变化。也可以使用其他合适的气体检测方案如Gastec气体检测管，来测定袋中的乙醛浓度。

[0073] 气体分解速率(%)可以被设置为根据式[(X-Y)/X·100]计算得的值，其中X代表光照射前的气体浓度，并且Y代表当测量气体浓度时的气体浓度。

[0074] 在一个实施方式中，在用上述光照约1小时后，通过期望水平的光催化活性提供的乙醛分解速率为至少约10%。在一个优选的实施方式中，在约1小时后，分解速率为至少约30%。在一个更优选的实施方式中，在约1小时后，分解速率为50%。在另一个实施方式中，在约1小时后，分解速率为至少约80%。

[0075] 在一个实施方式中，光催化剂材料包含光催化剂粉末，该光催化剂粉末根据其含量落入不小于0.1摩尔%且不大于99摩尔%范围内的实施方式。在另一个实施方式中，光催化剂涂料材料包含光催化剂材料，该光催化剂材料根据其含量落入不小于1摩尔%且不大于90摩尔%范围内的实施方式。

[0076] 本文中所描述的光催化剂材料、组合物和分散体可以用作消毒剂、气味消除器、污染物消除器、自清洁器、抗微生物剂等等。材料、组合物和分散体可以用于与空气、液体、微生物和/或固体物质相互作用。在一个实施方式中，它们可以用于清洁空气，例如在封闭的环境中(诸如飞机机身中)或者在更多污染物的环境中(诸如在自动车库中)。在其他实施方式中，它们可以用于抗微生物性质，例如用于涂布需要消毒的表面，诸如食品服务、生产设施或者医院或诊所。

[0077] 在一些实施方式中，采用具有如下特征的方法，其中将受污染的空气暴露于光和本文中所描述的光催化剂材料、组合物或分散体，从而从空气中去除污染物。

[0078] 在一些实施方式中，光和光催化剂材料、组合物或分散体能够去除空气中约50%、约60%、约70%、约80%、约90%、约95%或更多的污染物。

[0079] 在另一个实施方式中，采用具有如下特征的方法，其中将受污染的水暴露于光和本文中所描述的光催化剂材料、组合物或分散体，从而减少水中污染物的量。

[0080] 在一些实施方式中，光和光催化剂材料、组合物或分散体能够从水中去除约50%、约60%、约70%、约80%、约90%、约95%或更多的污染物。

[0081] 在其他实施方式中，采用具有如下特征的方法，其中将生物污染物暴露于光和本文中所描述的光催化剂材料、组合物或分散体，从而将生物材料消毒。在一些实施方式中，生物材料可以包含食品。

[0082] 在一些实施方式中，光和光催化剂材料、组合物或分散体能够在空气中从生物材料去除约50%、约60%、约70%、约80%、约90%、约95%或更多的污染物。

[0083] 下面列出本文中特别考虑的实施方式。

[0084] 实施方式1.包含光催化剂和助催化剂的光催化组合物。

[0085] 实施方式2.如实施方式1所述的光催化组合物，其中所述助催化剂使所述光催化剂的催化性能改善了至少约2，催化性能的改善由乙醛的光催化分解速率来测得。

[0086] 实施方式3.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂和所述助催化剂具有在彼此的约0.75内的折射率。

[0087] 实施方式4.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂具有约1.5eV至约3.5eV的能带间隙。

[0088] 实施方式5.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂包含WO_3、TiO_2或$Ti(O,C,N)_2$:Sn。

[0089] 实施方式6.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂是能够通过从所述光催化剂的导带的电子转移而被还原的金属氧化物。

[0090] 实施方式7.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂是能够通过电子转移来还原O_2的金属氧化物。

[0091] 实施方式8.如实施方式7所述的光催化组合物，其中所述助催化剂能够将大气中的O_2转化成超氧自由基离子。

[0092] 实施方式9.如实施方式8所述的光催化组合物，其中所述助催化剂能够在环境条件下将大气中的O_2转化成超氧自由基离子。

[0093] 实施方式10.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂包括锐钛矿型TiO_2、$SrTiO_3$、$KTaO_3$或$KNbO_3$。

[0094] 实施方式11.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂包括In_2O_5、Ta_2O_5、锐钛矿型TiO_2、金红石型TiO_2、锐钛矿型与金红石型TiO_2的组合、或者CeO_2。

[0095] 实施方式12.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂是金属二氧化物。

[0096] 实施方式13.如实施方式12所述的光催化组合物，其中所述助催化剂是CeO_2。

[0097] 实施方式14.如实施方式12所述的光催化组合物，其中所述CeO_2掺杂了Sn。

[0098] 实施方式15.如实施方式14所述的光催化组合物，其中所述Sn为所述助催化剂的约1摩尔％至约20摩尔％。

[0099] 实施方式16.如实施方式12所述的光催化组合物，其中所述助催化剂是TiO_2。

[0100] 实施方式17.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂具有比所述光催化剂的价带更高的价带或最高已占分子轨道。

[0101] 实施方式18.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂能够向所述光催化剂转移空穴。

[0102] 实施方式19.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其包含至少约0.01摩尔％且小于100摩尔％光催化剂。

[0103] 实施方式20.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂是氧化物半导体。

[0104] 实施方式21.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂包含钛(Ti)。

[0105] 实施方式22.如前面任意实施方式所述的光催化剂组合物，其中所述光催化剂包含钨(W)。

[0106] 实施方式23.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂被至少一种天然存在的元素掺杂。

[0107] 实施方式24.如前面任意实施方式所述的光催化剂组合物，其中所述光催化剂负载有过渡金属、过渡金属氧化物或过渡金属氢氧化物。

[0108] 实施方式25.如实施方式24所述的光催化剂组合物，其中所述过渡金属是Cu、Fe或Ni。

[0109] 实施方式26.如实施方式24所述的光催化剂组合物，其中所述过渡金属氧化物包含Cu、Fe或Ni。

[0110] 实施方式27.如实施方式24所述的光催化剂组合物，其中所述过渡金属氢氧化物包含Cu、Fe或Ni。

[0111] 实施方式28.如前面任意实施方式所述的光催化剂组合物，其中所述光催化剂负载有贵重金属、贵重金属氧化物或贵重金属氢氧化物。

[0112] 实施方式29.如实施方式28所述的光催化剂组合物，其中所述贵重金属是Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru或Rh。

[0113] 实施方式30.如实施方式28所述的光催化剂组合物，其中所述贵重金属氧化物包含Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru或Rh。

[0114] 实施方式31.如实施方式28所述的光催化剂组合物，其中所述贵重金属氢氧化物包含Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru或Rh。

[0115] 实施方式32.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂是无机的。

[0116] 实施方式33.如实施方式32所述的光催化组合物，其中无机助催化剂包含粘合剂。

[0117] 实施方式34.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂是SiO_2、SnO_2、Al_2O_3、ZrO_2、Fe_2O_3、Fe_3O_4、NiO或Nb_2O_5。

[0118] 实施方式35.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂包含$Re_rE_tO_s$，其中Re是稀土金属，并且$1\leqslant r\leqslant 2$，$2\leqslant s\leqslant 3$，E是元素，并且$0\leqslant t\leqslant 3$。

[0119] 实施方式36.如实施方式35所述的光催化组合物，其中所述助催化剂还包含$Ce_xZr_yO_2$，其中所述y/x比例＝0.001至0.999。

[0120] 实施方式37.如实施方式35所述的光催化组合物，其中所述助催化剂包含Re_rO_s，其中Re是稀土金属，并且$1\leqslant r\leqslant 2$，$1\leqslant s\leqslant 2$。

[0121] 实施方式38.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂包含铈。

[0122] 实施方式39.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述助催化剂包含二氧化铈。

[0123] 实施方式40.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述光催化剂包含WO_3，并且所述助催化剂包含CeO_x($x\leqslant 2.0$)。

[0124] 实施方式41.如前面任意实施方式所述的光催化组合物，其中所述组合物能够光催化分解乙醛。

[0125] 实施方式42.光催化层，其包含如实施方式1-41中任意一项所述的光催化组合物。

[0126] 实施方式43.如实施方式42所述的光催化层，其还包含基材，其中至少一部分的所述光催化剂组合物与所述基材表面接触。

[0127] 实施方式44.制备光催化层的方法，其包括形成如实施方式1-41中任意一项所述的组合物；以及将所述组合物涂覆于基材。

[0128] 实施方式45.制备光催化层的方法，其包括：

[0129] 生成包含光催化剂、CeO_2和分散介质的分散体，其中光催化剂和CeO_2折射率分别在彼此的至少0.75内，所述光催化剂与CeO_2的摩尔比在1-99摩尔％光催化剂和99-1摩尔％CeO_2之间；

[0130] 其中所述分散体具有约2-50重量％的固体材料；

[0131] 将所述分散体涂覆于基材；并且

[0132] 在足够温度和时间长度下加热所述分散体和所述基材，以从所述分散体基本上蒸发所有所述分散介质。

[0133] 实施方式46.如实施方式45所述的方法，其中所述光催化剂与CeO_2的摩尔比为约1:1[50％对50％]。

[0134] 实施方式47.如实施方式45所述的方法，其中所述光催化剂与CeO_2的摩尔比为约4:1[80％对20％]。

[0135] 实施方式48.如实施方式45所述的方法，其中所添加的所述分散介质的量足以获得约20重量％固体材料的分散体。

[0136] 实施方式49.如实施方式45所述的方法，其中在室温和500℃之间的温度下加热所述基材。

[0137] 实施方式50.如实施方式45所述的方法，其中所述基材被加热10秒和2小时之间的时间。

[0138] 实施方式51.纯化空气或水的方法，其包括在如实施方式1-41中任意一项所述的光催化组合物的存在下将所述空气或水暴露于光。

[0139] 实施方式52.如实施方式51所述的方法，其中所述光催化组合物在所述空气或水中去除超过约50％的污染。

[0140] 实施方式53.去除污染物的方法，其包括在如实施方式1-41中任意一项所述的光催化组合物的存在下将包含所述污染物的材料暴露于光。

[0141] 实施方式54.消毒的方法，其包括在如实施方式1-41中任意一项所述的光催化组合物的存在下将空气或水暴露于光。

[0142] 实施方式55.从空气或水中消除气味的方法，其包括在如实施方式1-41中任意一项所述的光催化组合物的存在下将所述空气或水暴露于光。

[0143] 实施方式56.自清洁材料，其包含如实施方式1-41中任意一项所述的光催化组合物。

[0144] 实施方式57.如实施方式51-55中任意一项所述的方法，其中所述光催化组合物被涂覆于玻璃、墙、石材、砖石、金属、木材、塑料、其他聚合物表面、混凝土、纤维、纺织品、纱线或陶瓷。

[0145] 实施方式58.如实施方式57所述的方法，其中所述光催化组合物通过如下方法涂覆：气相沉积诸如化学气相沉积(CVD)或物理气相沉积(PVD)；层压，挤压、轧制、浸泡、熔融、粘合、溶胶-凝胶沉积、旋涂；浸涂；棒式涂布；狭缝涂布；刷涂；溅射；热喷涂包括火焰喷涂、等离子体喷涂(DC或RF)；高速氧燃料喷涂(HVOF)；原子层沉积；冷喷涂；或气溶胶沉积。

[0146] 样品制备

[0147] 除另有说明外，所有材料均在未进行进一步纯化的情况下使用。除另有说明外，所有材料均从Sigma Aldrich(St.Louis,MO,USA)购得。

[0148] 实施例1

[0149] 将根据本公开中前面所描述的方法制备的WO_3光催化剂(200mg)添加到水中。然后将所得到的分散体添加到740mg的CeO_2溶胶(Nissan Chemical NanoUse CE-20B)中。CeO_2与WO_3的摩尔比选择为1:1(50摩尔%对50摩尔%)。然后为了制备在水中约20重量%固体材料的涂料溶液,向所得到的分散体中添加足量的RO(经反渗透处理过的)水(800mg)。使用超声均化器,将所得到的分散体均匀化。使用旋涂器(1200rpm/40秒)用所制得的产物涂布玻璃基材(50mm×75mm)。将经涂布的基材在约120℃下加热约2分钟。所得到的经涂布的基材是透明的(在约555nm下约86%)。通过监测蓝光发光二极管(LED)(455nm,200mW/cm^2)照射1小时后乙醛降解比例至约81%,来确定光催化活性。

[0150] 实施例2:

[0151] 以与实施例1相似的方式制备经涂布的基材2,除了添加SiO_2溶胶(Nissan Chemical SNOWTEX O,258mg)来代替CeO_2溶胶外。所得到的经涂布的基材是透明的(在约555nm下90%)。在与实施例1相似的条件下,照射后由乙醛降解比例测定的光催化活性为约50%。

[0152] 实施例3:

[0153] 以与实施例1相似的方式制备经涂布的基材3,除了添加SiO_2溶胶(Nissan Chemical SNOWTEX20L,258mg)来代替CeO_2溶胶外。所得到的经涂布的基材是透明的(在约555nm下91%)。在与实施例1相似的条件下,照射后由乙醛降解比例测定的光催化活性为约67%。

[0154] 对比例1:

[0155] 以与实施例1相似的方式制备对比例1,除了使用硅酮树脂(Shin-Etsu Chemical,SCR-1012)来代替CeO_2溶胶外。在硅酮树脂中WO_3的比例为约20重量%。通过刮刀用制得的溶液涂布玻璃基材(50mm×75mm)。120℃加热固化后,所获得的基材是半透明的。得到的所获得基材在555nm处展现出约75%的透明度。在与实施例1相似的条件下,照射后由乙醛降解比例测定的光催化活性为约1%。

[0156] 对比例2:

[0157] 以与实施例1相似的方式制备对比例2,除了将聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)分散于丙酮中。在PMMA中WO_3的比例为约20重量%,并且不加水。通过刮刀用制得的溶液涂布玻璃基材(50mm×75mm)。120℃加热固化后,所获得的基材是半透明的。得到的所获得基材在555nm处展现出约78%的透明度。在与实施例1相似的条件下,照射后由乙醛降解比例测定的光催化活性为约0.5%。

[0158] 对比例3:

[0159] 将WO_3(0.8g)加到Al_2O_3溶胶(Nissan Chemical Alumina-sol200,5g)中。Al_2O_3与WO_3的摩尔比选择为1:1重量比。然后,为了制备在水中14重量%固体材料的涂料溶液,添加RO水(5.8g)。通过使用旋涂器(1200rpm/40秒)用所制得溶液涂布玻璃基材(50mm×75mm)。在约120℃下加热以蒸发液体,所得到的基材是半透明的。得到的所获得基材是透明的(在555nm处91%)。在与实施例1相似的条件下,照射后乙醛降解比例为约0%。

[0160] 实施例4:

[0161] 向40ml的硼酸(H_3BO_3)中添加30mL的5mM钨酸($WO_3 \cdot H_2O$)和30mL的HF2%溶液(即WO_3

前体)。将两个75mm×25mm硅晶片浸渍到所得到的溶液中,并在约30℃下搅拌约6小时。从溶液中去除层状基材,并将该层状基材在约400℃下退火约1小时,得到经涂布的载玻片(实施例4)。用足够的CeO_2溶胶(Nissan Chemical NanoUse CE-20B)制备涂料溶液,以获得约1:1(50摩尔%对50摩尔%)的CeO_2与WO_3的摩尔比。然后通过旋涂实施例4的基材来制备实施例4a,如上所述,以与实施例1中所描述的方式类似的方式采用CeO_2涂料溶液。

[0162] 在约120℃下在热板上,在Xe灯(灯输出功率约300W)所照射的全谱下,将按照上面的实施例4和4a制得的经旋涂的载玻片(glass slide)加热约1小时。然后将每个载玻片在真空下密封于单独5L Tedlar袋中,然后注入约3L的环境空气和约80mL的3500ppm乙醛。用手轻轻地按摩每个袋约2分钟,然后将其放置于黑暗中约15分钟。通过气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID),评估乙醛浓度为约80±2ppm。将含有样品的每个Tedlar袋放回黑暗中约1小时。将载玻片/Tedlar袋暴露于光强度50mW/cm^2的455nm的阵列蓝光LED。通过GC-FID的自动进样口每30分钟收集一次样品,在随后的30分钟间隔中评估剩余乙醛的量。图3是说明T-粘合剂性能数据的图。该图示出了通常当T-粘合剂与WO_3组合时,与单独WO_3相比,性能得到改善。

[0163] 实施例5-7:

[0164] 向含有约50g直径约3mm的ZrO_2球的高纯度氧化铝球磨罐,添加5g的WO_3(Global Tungsten&Powder,Towanda,PA,USA[GTP]),并在25mL甲醇中通过球磨机(SFM-1model Desktop Planetary Ball Miller(MTI Corp.地点))研磨约4小时,以获得具有较小颗粒尺寸的磨碎的WO_3(GTP)。以与美国专利8003563中所描述的方式类似的方式制备等离子体-WO3,该专利通过引用全部并入本文。

[0165] 以与实施例4中所描述的方式类似的方式,制备额外的载玻片并放置于Tedlar袋中,除了在玻璃基材上旋涂各200mg的WO_3(GTP)(实施例5含,实施例5a不含)、磨碎的WO_3(GTP)(实施例6含,实施例6a不含)和等离子体-WO_3(实施例7含,实施例7a不含),来代替LPD-WO_3,每个实施例包括含CeO_2的实例和不含CeO_2的实例。当使用CeO_2时,每种类型的WO_3与CeO_2的摩尔比为1:1。

[0166] 制备经旋涂的载玻片、磨碎的WO_3、find和等离子体-WO_3(每一个分别含CeO_2和不含CeO_2),并且测试乙醛降解,如实施例4中所描述。结果示于图4中。

[0167] 实施例8A-8J

[0168] 在另一个实例(实施例8)中,以与实施例1类似的方式制备额外的载玻片,除了改变所添加的CeO_2溶胶的量,以获得不同摩尔比的WO_3:CeO_2(例如,0%、0.1%、5%、10%、30%、50%、75%、90%、95%、100%)((100-x)WO_3+(x)T-粘合剂)。图5示出了暴露于270mW/cm^2蓝光LED阵列光1小时后所评估的乙醛降解。

[0169] 实施例9-15

[0170] 在另一个实例(实施例9)中,以如下方式制备载玻片,制备方式为:先将等离子体WO_3粉末(130mg)和CeO_2粉末(96.5mg)(约1:1摩尔比)分散于RO水(20重量%固体)浴中并超声(VWR B3500A-MT)约10分钟,然后用超声探头(Sonic dismembrator Model100,连续模式)处理约5分钟。然后,将混合物/得合物/共混物旋涂于75mm×50mm载玻片上,并进行如实施例4中所描述的退火。

[0171] 以类似的方式制备额外的载波片,除了使用各种其他材料来代替CeO_2外,如列于

表1中：

[0172] 表1：

[0173]

实施例	等离子体 WO3	T 粘合剂材料
9	130 mg	Aldrich CeO_2 = 96.5 mg
10	130 mg	锐钛矿 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 并且 CeO_2 = 96.5 mg

[0174] 以与实施例4中所描述的方式类似的方式测试每个载玻片乙醛降解，除了所应用的光强度为约270mW/cm^2外。结果示于图6中。

[0175] 在另一个实例中，以与上面刚描述的方式类似的方式测试上面制得的每个载玻片，除了将每个载玻片暴露于各种光强度(从约50mW/cm^2至约350mW/cm^2)外。结果示于图7中。

[0176] 实施例16-30

[0177] 此外，在另一个实例中，将来自各种化合物(参见表2)的约130mg粉末状样品分别溶解于最小量的RO水中，并均匀化约5分钟。然后根据实施例1中所描述的方法，将化合物与WO_3以1:1摩尔比组合。

[0178] 表2

[0179]

实施例	16	17	18	19	20	21	22	23
化合物	CuO	MoO_3	MnO_3	Y_2O_3	Gd_2O_3	CeO_2-燃烧	等离子体 WO_3	Nb_2O_5
实施例	24	25	26	27	28	29	30	
化合物	In_2O_3	Ta_2O_5	金红石+锐钛矿型 TiO_2	CeO_2 (Nippon)	CeO_2 (Aldrich)	等离子体 CeO_2	锐钛矿 TiO_2 锐钛矿	

[0180] 用乙醇擦洗干净的培养皿，并用电晕装置将培养皿的内表面进行去离子化约1至2分钟。将每个化合物的均匀样品倒入处理过的培养皿中，然后在约120℃下加热，同时旋转以随着样品的干燥实现样品的均匀分布。在样品干燥后，将培养皿放置于UV灯(300W)下约1小时。然后将培养皿插入Tedlar袋中，并以与实施例4中所描述的方式类似的方式对其进行测试。结果示于图8中。

[0181] 实施例31-35

[0182] 在另一个实例中，将3.78g的2-乙基己酸锡(II)[也称为辛酸锡(II)和/或辛酸亚锡](Spectrum Chemicals,Gardena,CA,USA)、5g的$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(Sigma Aldrich,St.Louis,MO,USA)和3.0g的硝酸铵(NH_4NO_3)(Sigma Aldrich,St.Louis,MO,USA)溶解于约25mL的RO处理的水中。然后在加入1.129g马来酰肼之后，立即将混合物加热至约150℃并搅拌约20分钟。

[0183] 然后，在环境气氛和压力条件下在预热的马弗炉中，在约450℃下加热所得到的前体混合物约40分钟。在约500℃下将所得到的粉末退火约20分钟。以与实施例1中所描述的方式类似的方式，将所得到的粉末与所使用的WO_3以1:1摩尔比混合，以制得经涂布的载玻片，然后按照实施例4中所描述的程序对其降解乙醛的能力进行测试。

[0184] 以类似的方式制备其他粉末，除了使用如表3中所列的材料用量和/或其他参数外：

[0185] 表3：掺杂CeO_2和未掺杂CeO_2的锡的燃烧合成

[0186]

标称构成	前体量	燃烧温度	退火温度
实施例 31 [CeO_2 中 7.5 mol% Sn]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g 辛酸亚锡 = 0.378g NH_4NO_3=3g 马来酰肼=1.129g	450°C	500°C/20 min
实施例 32 [CeO_2 中 5 mol% Sn]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g 辛酸亚锡= 0.245g NH_4NO_3=3g 马来酰肼=1.127g	450°C	500°C/20min
实施例 33 [CeO_2 中 2.5 mol% Sn]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g 辛酸亚锡= 0.1196g NH_4NO_3=3g 马来酰肼=1.129g	450°C	500°C/20min
实施例 34 [CeO_2 中 0 mol% Sn]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g 马来酰肼=1.129g	450°C	500°C/20min
实施例 35[CeO_2 中 0 mol% Sn]	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$=5g 马来酰肼=1.129g	300°C	-

[0187] 如实施例3中所描述，以类似的方式将燃烧合成的粉末掺到载玻片上，并如实施例4中所描述对其进行测试。结果示于图9中。从图9中可以看出，与掺杂Sn的CeO_2组合的WO_3示出了比与未掺杂Sn的CeO_2组合的WO_3增强的乙醛降解。

[0188] 实施例36：燃烧$Ti(O,C,N)_2$:Sn与等离子体CeO_2的组合对乙醛降解：

[0189] 在另一个实例中，以与实施例1中所描述的方式类似的方式(除了使用$Ti(O,C,N)_2$:Sn粉末来代替WO_3粉末外)，将$Ti(O,C,N)_2$:Sn与等离子体CeO_2粉末(1:1摩尔比)组合，并且如实施例1中所描述，将其旋涂于微载玻片(glass micro slide)上。如2012年3月8日提交的共同待审批(co-pending)的美国专利临时申请61/608754中所描述(该临时申请通过引用全部并入本文)，通过采用甘氨酸(1.4g)作为完全可分解的燃料以及二(2-羟基丙酸)二氢氧化二铵合钛(IV)(7mL的50重量％水溶液)、辛酸亚锡(0.883g)和硝酸铵(3.5g)在300℃下水溶液燃烧法，然后在400℃下在箱式炉中退火30分钟，来合成$Ti(O,C,N)_2$:Sn。以与前面实施例的方式类似的方式制备载玻片，也如前面实施例4中所描述，测试其乙醛降解(在

270mW/cm^{2}光强下)。经Ti(O,C,N)$_2$:Sn光催化剂涂布的载玻片在Tedlar袋中暴露5小时后,观察到7%乙醛降解。当以类似的方式在Tedlar袋中测试具有Ti(O,C,N)$_2$:Sn和CeO_2(1:1摩尔比)两者的载玻片时,暴露5小时后乙醛降解提高至22%。

[0190] 实施例37:减少客机上的气味

[0191] 提供含有本文所述光催化剂组合物的分散体,作为薄粘合膜上的涂层。该粘合膜用于涂布波音737的天花板。光催化剂组合物能够与来自头顶行李架上面发光二极管照明器具的环境光反应,以产生能够减少空气中气味的反应性空中物质。

[0192] 实施例38:食物制品表面消毒

[0193] 向食物制品厂提供能够以喷雾形式涂覆的光催化剂树脂,来涂布其工作表面(work surfaces)。为了与工作表面适当结合,可以以受热态或未受热态涂覆树脂。用树脂喷涂在工厂中将与食物接触的所有表面。

[0194] 工厂配备有机发光二极管照明器具用于一般照明。这种环境光能够与树脂表面反应,从而在表面上产生氧自由基。这些自由基能够与食物污染物反应,从而使食物安全。将树脂涂覆于工作表面的结果是,细菌延伸到食物供应中的情况减少50%。

[0195] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中使用的表达成分数量、性质诸如分子量、反应条件等等的所有数字应被理解为在一切情况下由术语"约"修饰的。因此,除非有相反的说明,否则说明书和所附权利要求书中所述的数值参数为近似值,其可以根据想要获得的所期望的性质而变化。最起码,并且不试图限制将等同原则应用于权利要求的范围,每个数值参数至少应根据所报道的有效位数的数值并应用普通四舍五入法来理解。

[0196] 除非本文另有指明或与上下文明显矛盾,描述本发明的上下文中(尤其在权利要求书的上下文中)使用的不定冠词("a"、"an")和术语"所述"("the")以及类似提法应当被理解为既包括单数又包括复数。除非本文另有指明或与上下文明显矛盾,本文中所描述的所有方法可以以任意合适的顺序进行。本文中所提供的任何实施例和所有实施例或示例性的语言(例如"例如")的使用仅仅用于更好地说明本发明,而不用于限制本发明的保护范围。说明书中的语言不应当解释为任何未声明的元素对本发明的实施是必须的。

[0197] 本文公开的替换性要素或实施方式的组不应被理解为限制。每个组成员可被个别地采用和被个别地要求保护,或以与该组其它成员或本文中找到的其它元素的任何组合来被采用和要求保护。可以预见到,为了方便和/或可专利性的理由,组中的一个或多个成员可被包括进一组或从中删除。当任何此类包括或删除发生时,说明书在此被看作为含有经过改动的组,因此满足对所附权利要求书中所用的任何和全部马库什组的书面描述。

[0198] 本文中描述了某些实施方式,其包括发明人已知用来实施本发明的最佳方式。当然,在阅读前述说明书之后,对这些所描述的实施方式的改变对于本领域普通技术人员来说将是明显的。本发明的发明人预见了本领域技术人员适当运用此类改变,并且发明人预期本发明可以以除了本文中具体描述的方式之外的方式来实现。因此,只要适用法律允许,权利要求包含了权利要求中所提到的主题的所有改动和等同物。此外,在其所有可能的改变中,上面提到的元素的任何组合都被包括进本发明,除非本文另有指明或与上下文明显矛盾。

[0199] 最后,应当理解,本文中公开的实施方式是为了阐述本发明的原理。可以进行的其它改动也落在本发明的范围内。因此,举例而言,而非限制,可按照本文中的教导来使用本

发明的替代性实施方式。因此，本发明不被限制为仅仅是本文中所示和所述的实施方式。

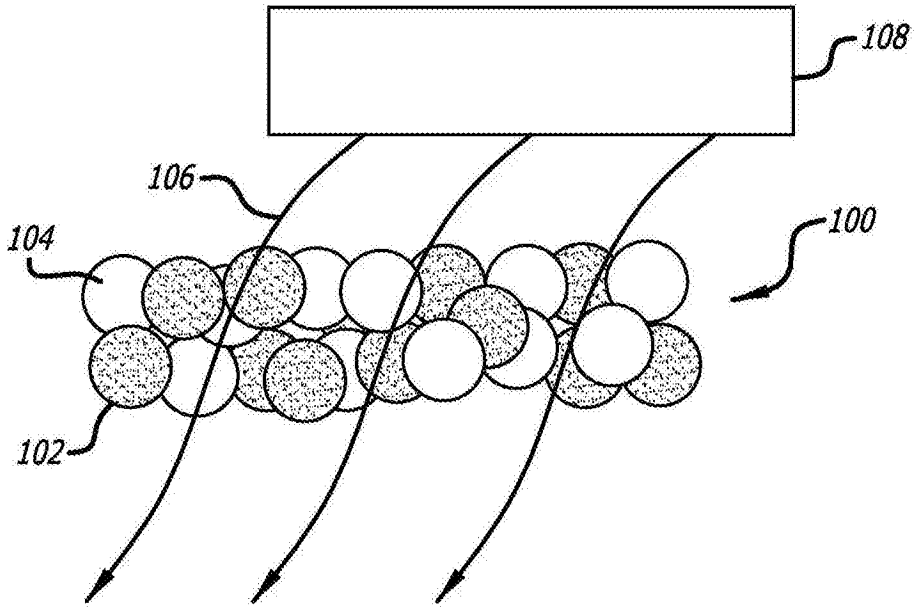


图1

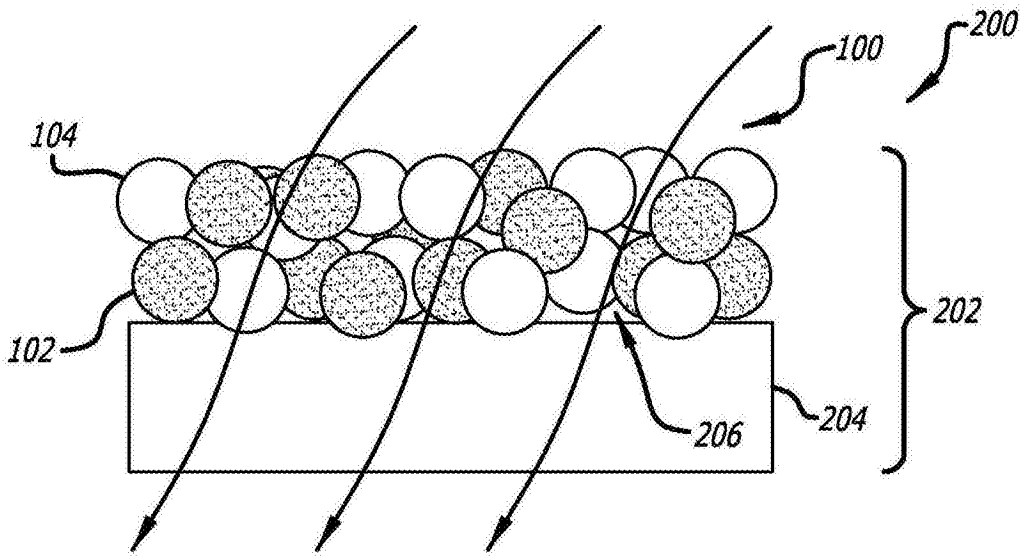


图2

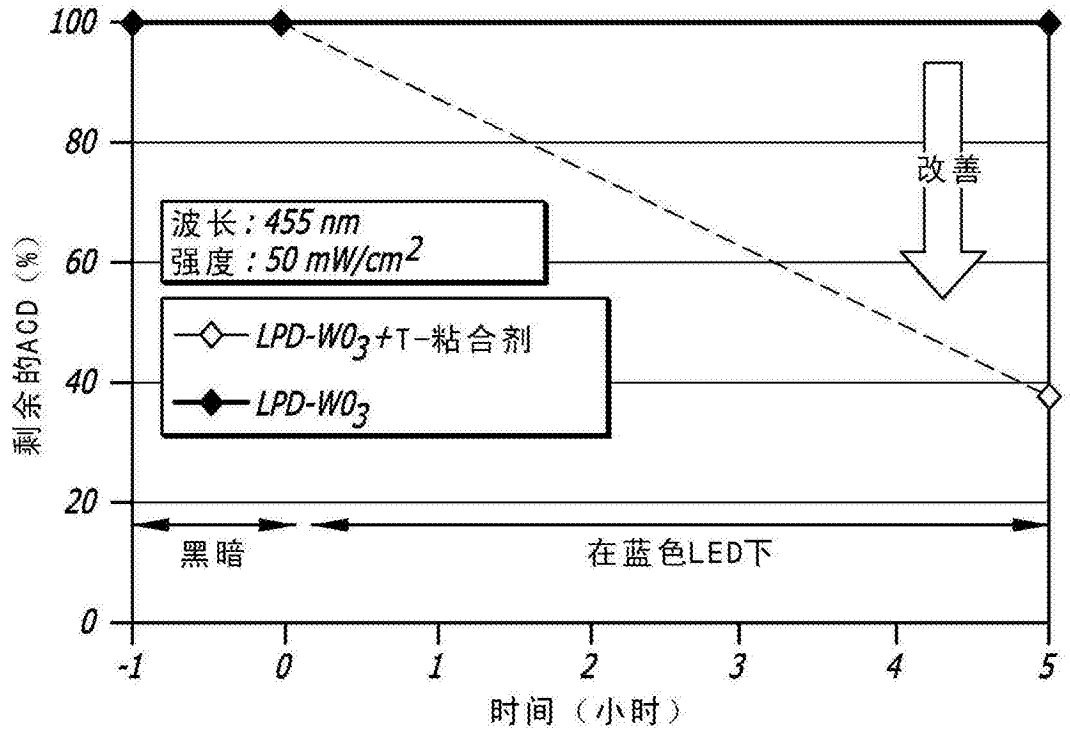

100
80
60
40
20
0
剩余的ACD（%）
改善
波长：455 nm
强度：50 mW/cm2
LPD-WO3+T-粘合剂
LPD-WO3
黑暗
在蓝色LED下
-1
0
1
2
3
4
5
时间（小时）

图3

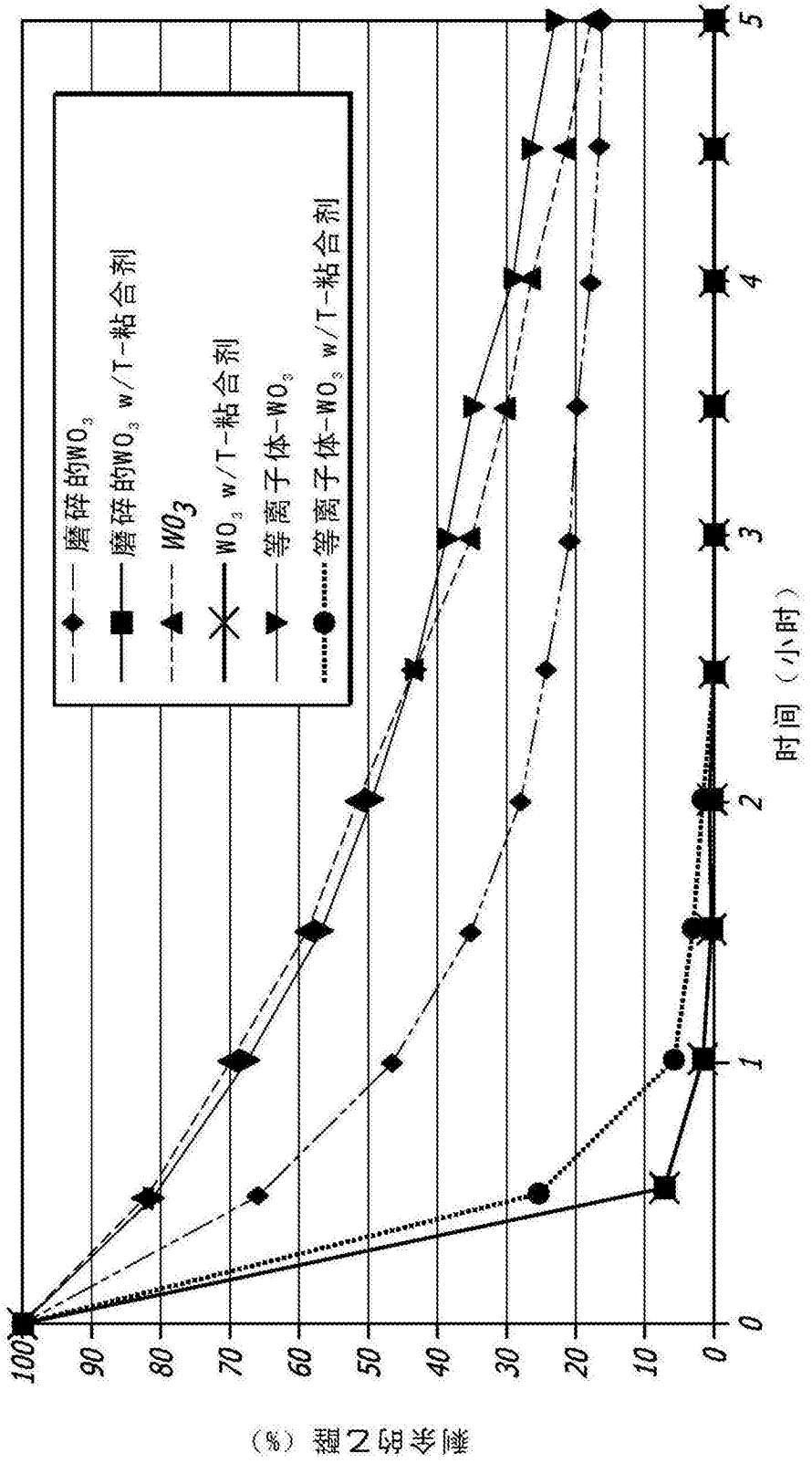

磨碎的WO_3
磨碎的WO_3 w/T-粘合剂
WO_3
WO_3 w/T-粘合剂
等离子体-WO_3
等离子体-WO_3 w/T-粘合剂
剩余的Z膜（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
时间（小时）

图4

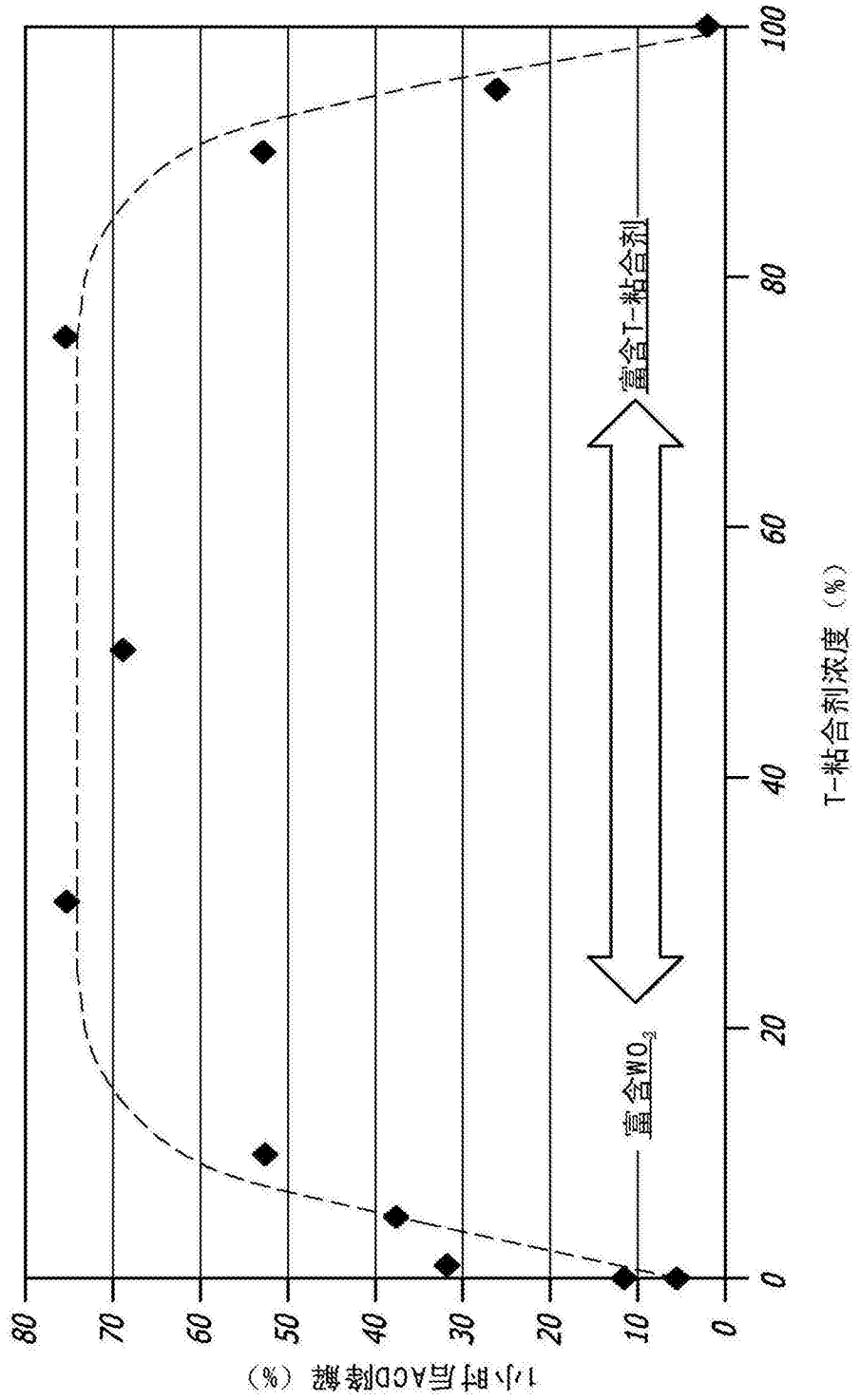

1小时后ACD降解（%）
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80
100
T-粘合剂浓度（%）
富含WO_3
富含T-粘合剂

图5

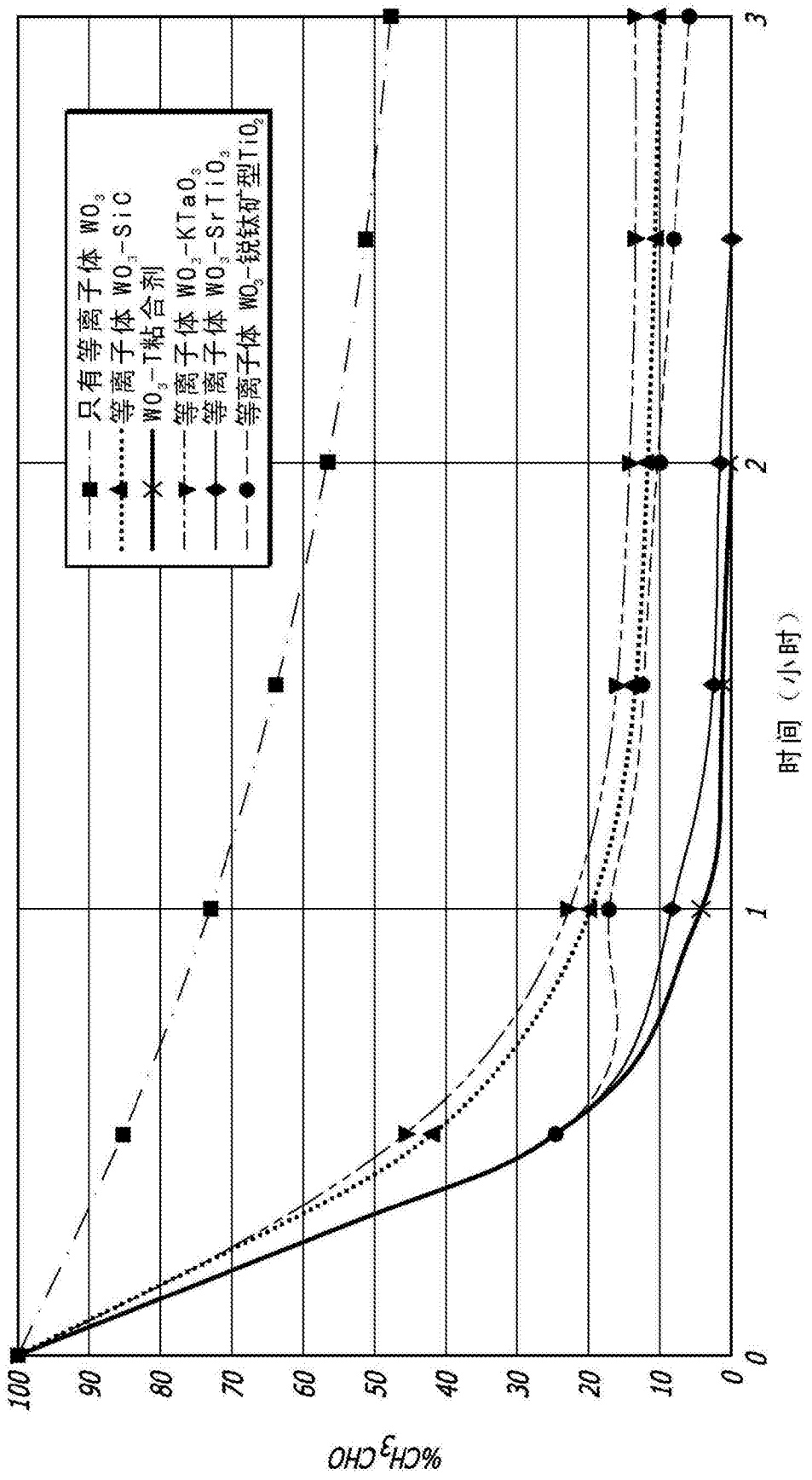

只有等离子体 WO_3
等离子体 WO_3-SiC
WO_3-T粘合剂
等离子体 WO_3-$KTaO_3$
等离子体 WO_3-$SrTiO_3$
等离子体 WO_3-锐钛矿型TiO_2
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
时间（小时）
%CH_3CHO

图6

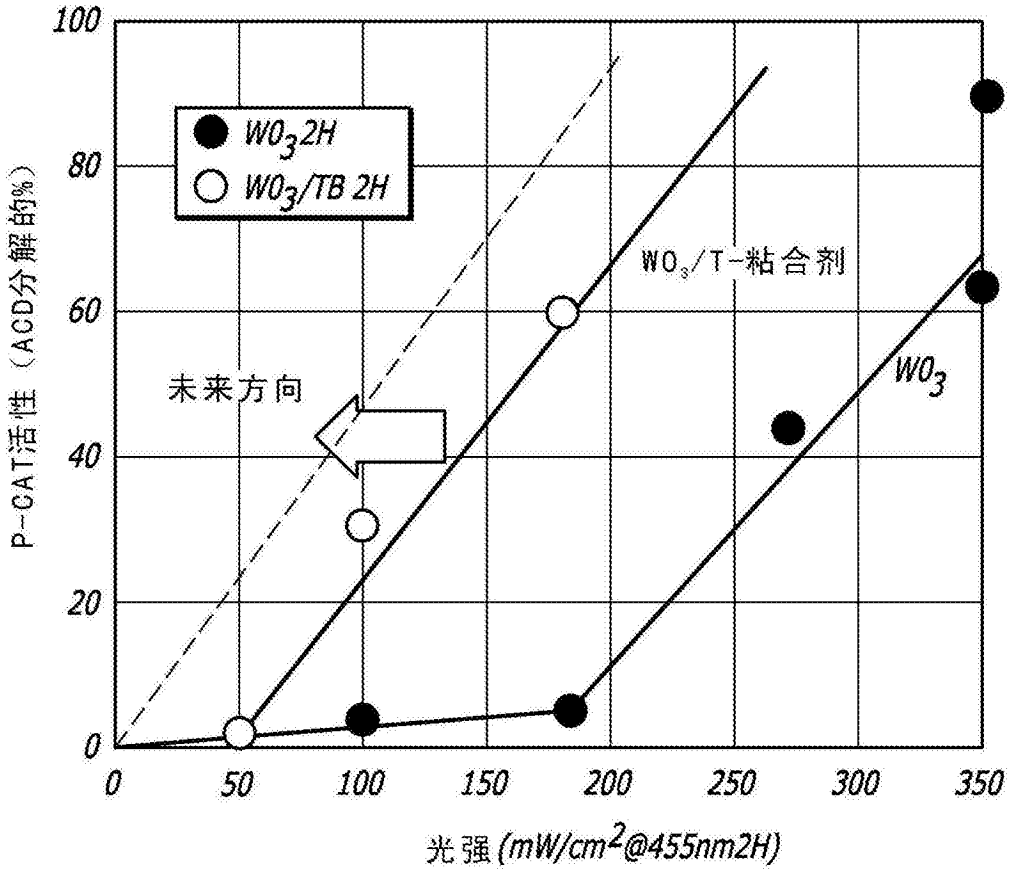

100
80
60
40
20
0
P-CAT活性（ACD分解的%）
WO3 2H
WO3/TB 2H
未来方向
WO3/T-粘合剂
WO3
0
50
100
150
200
250
300
350
光强 (mW/cm2@455nm2H)

图7

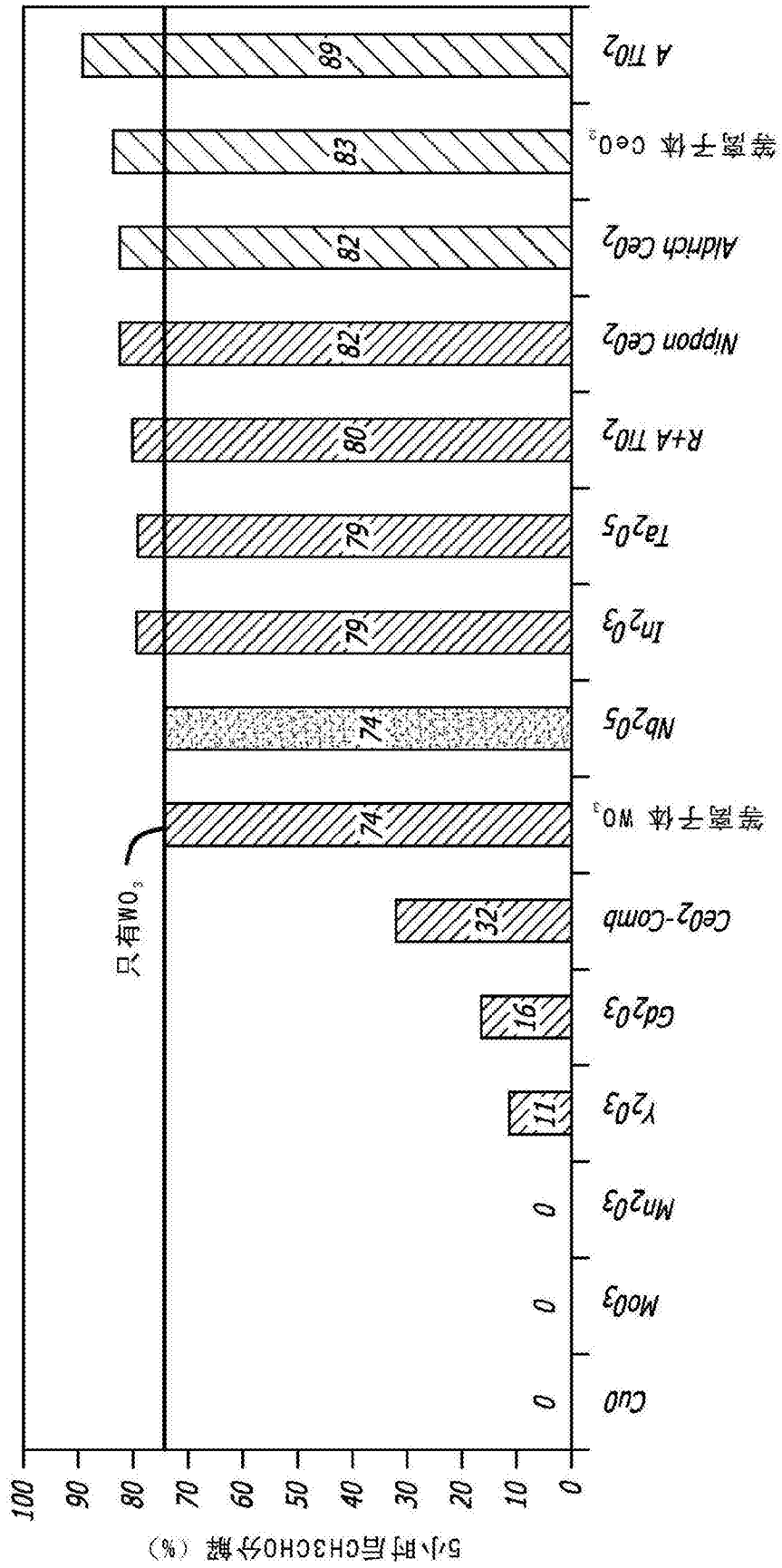

5小时后CH3CHO分解（%）
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cuo
MooO3
Mn2O3
Y2O3
Gd2O3
CeO2-Comb
等离子体 WO3
Nb2O5
In2O3
Ta2O5
R+A TiO2
Nippon CeO2
Aldrich CeO2
等离子体 CeO2
A TiO2
0
0
0
11
16
32
74
74
79
79
80
82
82
83
89
只有WO3

图8

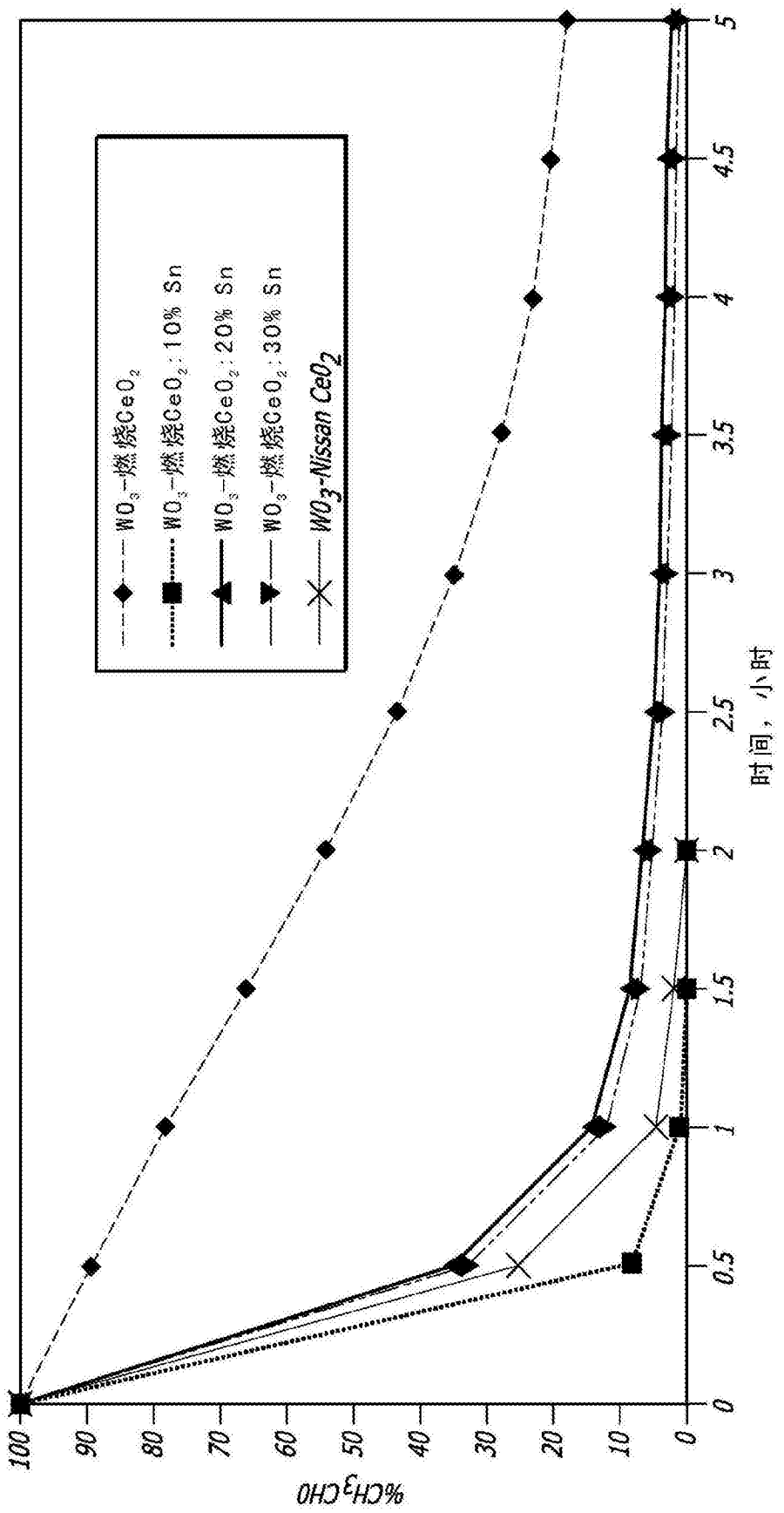

WO3-燃烧CeO2
WO3-燃烧CeO2:10% Sn
WO3-燃烧CeO2:20% Sn
WO3-燃烧CeO2:30% Sn
WO3-Nissan CeO2
%CH3CHO
时间，小时
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

图9