



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104870688 B

(45)授权公告日 2017.11.03

(21)申请号 201380050023.7

(22)申请日 2013.09.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104870688 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据

61/705,935 2012.09.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/059941 2013.09.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/052074 EN 2014.04.03

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 孙福侠 景乃勇 陈雪花

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51)Int.Cl.

C23C 18/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 102239222 A,2011.11.09,

W0 2010/124403 A1,2010.11.04,

CN 104718168 A,2015.06.17,

CN 1529768 A,2004.09.15,

CN 102378792 A,2012.03.14,

审查员 钱国庆

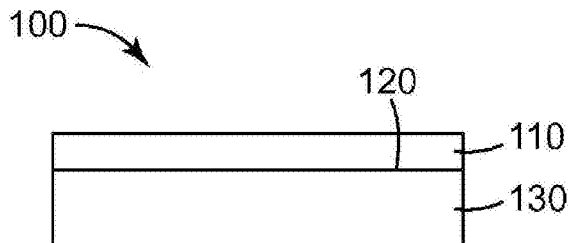
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

可涂覆型组合物、光催化制品及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种制备可涂覆型组合物的方法,该方法包括:提供包含分散在水性液体载体中的二氧化硅纳米粒子的第一组合物,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米的平均粒度,其中第一组合物具有大于6的pH;使用无机酸,将第一组合物酸化至小于或等于4的pH以提供第二组合物;以及将至少一种金属化合物溶解于第二组合物中以形成可涂覆型组合物,其中所述至少一种金属化合物包括钛化合物。本发明还公开可通过该方法制备的可涂覆型组合物和光催化组合物。本发明还公开包括光催化组合物的光催化制品。



1. 一种制备可涂覆型组合物的方法,所述方法包括:

提供包含分散在水性液体载体中的二氧化硅纳米粒子的第一组合物,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米的平均粒度,其中所述第一组合物具有大于8的pH;

使用无机酸,将所述第一组合物酸化至小于或等于4的pH以提供第二组合物;以及

将至少一种金属化合物溶解于所述第二组合物中以形成所述可涂覆型组合物,其中所述至少一种金属化合物包括钛化合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种金属化合物还包括锌化合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种金属化合物还包括锡化合物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可涂覆型组合物包含少于1重量%的在1个大气压下具有高于150℃的沸点的有机化合物。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一组合物还包含分散在所述水性液体载体中的聚合物粒子。

7. 一种根据权利要求1所述的方法制备的可涂覆型组合物。

8. 一种制备光催化制品的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供包含分散在水性液体载体中的二氧化硅纳米粒子的第一组合物,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米的平均粒度,其中所述第一组合物具有大于8的pH;

b) 使用无机酸,将所述组合物酸化至小于或等于4的pH以提供第二组合物;以及

c) 将至少一种金属化合物溶解于所述第二组合物中以提供可涂覆型组合物,其中所述至少一种金属化合物包括钛化合物;以及

d) 在基底的表面上涂覆所述可涂覆型组合物的层;以及

e) 至少部分地干燥所述可涂覆型组合物以提供光催化层。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述至少一种金属化合物还包括锌化合物。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述至少一种金属化合物还包括锡化合物。

12. 根据权利要求8所述的方法,其中所述第一组合物还包含分散在所述水性液体载体中的聚合物粒子。

13. 根据权利要求8所述的方法,其中所述基底包括玻璃或有机聚合物。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述有机聚合物包括聚对苯二甲酸乙二酯或聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

15. 根据权利要求8所述的方法,其中所述光催化层为光学透明的。

16. 根据权利要求8所述的方法,其中所述光催化层具有0.02至100微米范围内的厚度。

17. 根据权利要求8所述的方法,其中所述无机酸具有小于或等于零的pK_a。

18. 根据权利要求8所述的方法,其中步骤b) 包括将所述第一组合物酸化至小于或等于2的pH。

19. 根据权利要求8所述的方法,其中所述可涂覆型组合物包含少于1重量%的在1个大气压下具有高于150℃的沸点的有机化合物。

20. 一种根据权利要求8所述的方法制备的光催化制品。
21. 根据权利要求20所述的光催化制品,其中所述光催化制品包括逆向反射片材。
22. 一种光催化组合物,所述光催化组合物包含含有钛阳离子的无定形二氧化硅基体,其中所述无定形二氧化硅基体包含具有平均粒度小于或等于100纳米的粒度分布的互连的二氧化硅纳米粒子,其中所述钛阳离子中的大多数单个设置在所述无定形二氧化硅基体中,并且其中所述钛金属阳离子占硅和钛阳离子的总组合摩尔数的0.2至40摩尔%。
23. 根据权利要求22所述的光催化组合物,其中所述无定形二氧化硅基体还包含选自下列的金属阳离子:铜化合物、铂化合物、锌化合物、铁化合物、锡化合物、以及它们的组合。
24. 根据权利要求22所述的光催化组合物,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。
25. 根据权利要求22所述的光催化组合物,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于25纳米的平均粒度。
26. 根据权利要求22所述的光催化组合物,其中所述光催化组合物包含少于1重量%的在1个大气压下具有高于150℃的沸点的有机化合物。
27. 一种光催化制品,所述光催化制品包括设置在基底的表面上的无定形光催化组合物层,其中所述无定形光催化组合物包含含有钛阳离子的二氧化硅基体,其中所述二氧化硅基体包含具有平均粒度小于或等于100纳米的粒度分布的互连的二氧化硅纳米粒子,其中所述钛阳离子中的大多数单个设置在所述二氧化硅基体中,并且其中所述钛阳离子占硅和钛阳离子的总组合摩尔数的0.2至40摩尔%。
28. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中所述无定形二氧化硅基体还包含选自下列的金属阳离子:铜化合物、铂化合物、锌化合物、铁化合物、锡化合物、以及它们的组合。
29. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。
30. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中所述二氧化硅纳米粒子具有小于或等于25纳米的平均粒度。
31. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中所述基底包括玻璃或有机聚合物。
32. 根据权利要求31所述的光催化制品,其中所述有机聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯或聚对苯二甲酸乙二酯中的至少一种。
33. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中所述无定形光催化组合物层为光学透明的。
34. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中所述无定形光催化组合物层具有0.02至100微米范围内的厚度。
35. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中用于制备所述光催化制品的可涂覆型组合物包含少于1重量%的在1个大气压下具有高于150℃的沸点的有机化合物。
36. 根据权利要求27所述的光催化制品,其中所述基底包括逆向反射片材。

可涂覆型组合物、光催化制品及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开广义地涉及具有光催化特性的制品、形成光催化涂层的组合物以及制备它们的方法。

背景技术

[0002] 可通过使结晶的二氧化钛涂料暴露于紫外光来进行有机材料诸如指纹、有机环境污染物和微生物的光催化氧化 (PCO)。此过程产生羟基自由基和超氧离子,这些是能够氧化有机材料(例如,氧化为二氧化碳和水)的高度反应性物质。

[0003] 二氧化钛(二氧化钛, TiO_2) 存在于三种结晶变型中:金红石、锐钛矿和板钛矿。 TiO_2 的光活性是众所周知的。与金红石和板钛矿相比,锐钛矿表现出最高的光催化活性。

发明内容

[0004] 在一个方面,本公开提供一种制备可涂覆型组合物的方法,该方法包括:

[0005] 提供包含分散在水性液体载体中的二氧化硅纳米粒子的第一组合物,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米的平均粒度,其中第一组合物具有大于6的pH;

[0006] 使用无机酸,将第一组合物酸化至小于或等于4的pH以提供第二组合物;以及

[0007] 将至少一种金属化合物溶解于第二组合物中以形成可涂覆型组合物,其中所述至少一种金属化合物包括钛化合物。

[0008] 根据本公开的可涂覆型组合物可用于例如,用于制备光催化制品。

[0009] 因此,在另一方面,本公开提供一种制备光催化制品的方法,该方法包括以下步骤:

[0010] a) 提供包含分散在水性液体载体中的二氧化硅纳米粒子的第一组合物,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米的平均粒度,其中第一组合物具有大于6的pH;

[0011] b) 使用无机酸,将组合物酸化至小于或等于4的pH以提供第二组合物;以及

[0012] c) 将至少一种金属化合物溶解于第二组合物中以提供可涂覆型组合物,其中所述至少一种金属化合物包括钛化合物;以及

[0013] d) 在基底的表面上涂覆可涂覆型组合物的层;以及

[0014] e) 至少部分地干燥可涂覆型组合物以提供光催化层。

[0015] 在另一方面,本公开提供一种根据本公开的上述方法制备的光催化制品。

[0016] 在另一方面,本公开提供一种光催化组合物,该光催化组合物包含含有钛阳离子的无定形二氧化硅基体,其中无定形二氧化硅基体包含具有平均粒度小于或等于100纳米的粒度分布的互连的二氧化硅纳米粒子,其中钛阳离子中的大多数单个设置在无定形二氧化硅基体中,并且其中钛金属阳离子占硅和钛阳离子的总组合摩尔数的0.2至40摩尔%。

[0017] 在另一方面,本公开提供一种光催化制品,该光催化制品包括设置在基底的表面上的无定形光催化组合物层,其中无定形光催化组合物包含含有钛阳离子的二氧化硅基体,其中二氧化硅基体包含具有平均粒度小于或等于100纳米的粒度分布的互连的二氧化

硅纳米粒子,其中钛阳离子中的大多数单个设置在二氧化硅基体中,并且其中钛阳离子占硅和钛阳离子的总组合摩尔数的0.2至40摩尔%。

[0018] 有利地,根据本公开的光催化组合物和包括它们的制品在暴露于光照时,具有自清洁特性。

[0019] 本文所提及的二氧化硅基体可为无定形的或部分地无定形的。

[0020] 如本文所用:

[0021] 术语“二氧化硅纳米粒子的分散体”是指其中单个二氧化硅纳米粒子分散的分散体,而不是指具有团聚成链的烧结的初级二氧化硅粒子的热解法二氧化硅的分散体;

[0022] 术语“基本上不含”是指包含少于1重量%,典型少于0.1重量%,并且更典型少于0.01重量%;

[0023] 术语“基本上不含非挥发性有机化合物”是指包含少于1重量%的在1个大气压(100kPa)下具有高于150℃的沸点的有机化合物;

[0024] 关于金属阳离子的术语“单个设置在无定形二氧化硅基体中”是指金属阳离子通过氧结合至硅,并且不以离散金属相形式存在;

[0025] 术语“纳米粒子”是指具有1至200纳米的粒度的粒子;

[0026] 术语“有机化合物”是指包含至少一个碳-碳键和/或碳-氢键的任何化合物;

[0027] 术语“光催化”是指能够在紫外光存在下,催化氧化有机材料;

[0028] 术语“金属阳离子”是指具有至少2+电荷的金属离子;并且

[0029] 关于二氧化硅纳米粒子和二氧化硅溶胶所使用的术语“二氧化硅”是指由式 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示的化合物,其中n为大于或等于零的数。

[0030] 在考虑具体实施方式以及所附权利要求书之后,将进一步理解本公开的特征和优点。

附图说明

[0031] 图1为根据本公开的示例性光催化制品100的示意性侧视图。

[0032] 应当理解,本领域的技术人员可以设计出大量其他修改形式和实施例,这些修改形式和实施例也在本公开的原理的范围和实质内。各图可能未按比例绘制。

具体实施方式

[0033] 初始组合物包含分散在水性液体介质中的二氧化硅纳米粒子,其中二氧化硅纳米粒子具有平均粒度小于或等于100纳米的粒度分布,并且其中初始组合物具有大于6的pH。

[0034] 二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米(nm)的平均粒度。在一些实施例中,二氧化硅纳米粒子具有小于或等于75nm、小于或等于45nm、小于或等于40nm、小于或等于35nm、小于或等于30nm、小于或等于25nm、小于或等于20nm、小于或等于15nm、或小于或等于10nm的平均粒度。通常,二氧化硅纳米粒子具有至少4nm的平均粒度,但这并不是必须的。平均初级粒度可例如使用透射电子显微镜来测定。如本文所用,术语“粒度”是指粒子的最长尺寸,对于球形粒子而言为直径。

[0035] 当然,也可包括具有大于200nm的粒度(例如,粒度最高至2微米)的二氧化硅粒子,但是通常是微量的。

[0036] 二氧化硅纳米粒子期望地具有窄的粒度分布;例如,2.0或更小,或甚至1.5或更小的多分散性。在一些实施例中,二氧化硅纳米粒子具有大于150平方米/克(m^2/g)、大于200 m^2/g 、或甚至大于400 m^2/g 的表面积。

[0037] 在一些实施例中,基于初始组合物和/或可涂覆型组合物的总重量计,具有40nm或更小的平均粒度(例如,直径)的二氧化硅纳米粒子的量为至少0.1重量%,并且优选地至少0.2重量%。在一些实施例中,基于初始组合物的总重量计,具有40nm或更小的粒度(例如,直径)的二氧化硅纳米粒子的浓度不大于20重量%,或甚至不大于15重量%。

[0038] 二氧化硅纳米粒子可具有多峰粒度分布。例如,多峰粒度分布可具有粒度范围在5至2000纳米,优选20至150纳米内的第一峰态和具有范围在1至45纳米,优选2至25纳米内的第二粒度的第二峰态。

[0039] 包括在初始组合物中的纳米粒子(例如,二氧化硅纳米粒子)可为球形或具有任何所期望的纵横比的非球形。纵横比是指纳米粒子的平均最长尺寸与其平均最短尺寸的比率。非球形纳米粒子的纵横比通常为至少2:1、至少3:1、至少5:1或至少10:1。非球形纳米粒子可例如具有棒、椭圆和/或针的形状。纳米粒子的形状可以是规则或不规则的。涂料的孔隙率通常可通过改变可涂覆型组合物中规则和不规则形状的纳米粒子的量和/或通过改变可涂覆型组合物中球形和非球形纳米粒子的量来变化。

[0040] 在一些实施例中,初始组合物中二氧化硅纳米粒子的总重量为至少0.1重量%,典型至少1重量%,并且更典型至少2重量%。在一些实施例中,组合物中二氧化硅纳米粒子的总重量为不大于40重量%,优选不大于10重量%,并且更典型不大于7重量%。

[0041] 二氧化硅溶胶,其为二氧化硅纳米粒子在水性液体介质中的稳定分散体,在本领域中是已知的并且可商购的。也可使用非水性二氧化硅溶胶(也称为二氧化硅有机溶胶),其为二氧化硅溶胶分散体,其中液相为有机溶剂,或包含有机溶剂的水性混合物。在本公开的实践中,选择二氧化硅溶胶使得其液相与分散体相容,并且通常为水性溶剂,任选地包括有机溶剂。通常,初始组合物不包含,或基本上不含热解法二氧化硅,但这并不是必须的。

[0042] 在水或水-醇溶液中的二氧化硅纳米粒子分散体(例如,二氧化硅溶胶)例如可以以下商品名商购获得:诸如LUDOX(由特拉华州威明顿市杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware)销售)、NYACOL(由马萨诸塞州阿什兰市Nyalcol公司(Nyalcol Co., Ashland, Massachusetts)销售)和NALCO(由伊利诺伊州橡树溪昂帝欧纳尔科化工公司(Ondea Nalco Chemical Co., Oak Brook, Illinois)制造)。一种可用的二氧化硅溶胶为NALCO 2326,其可作为平均粒度为5纳米、 $\text{pH}=10.5$,并且固体含量为15重量%固体的二氧化硅溶胶获得。其它可商购获得的二氧化硅纳米粒子包括以下商品名从纳尔科化工公司获得的那些粒子:NALCO 1115(球形,平均粒度为4nm,15重量%固体的分散体, $\text{pH}=10.4$)、NALCO 1130(球形分散体,平均粒度为8nm,30重量%固体的分散体, $\text{pH}=10.2$)、NALCO 1050(球形,平均粒度为20nm,50重量%固体的分散体, $\text{pH}=9.0$)、NALCO 2327(球形,平均粒度为20nm,40重量%固体的分散体, $\text{pH}=9.3$)、NALCO 1030(球形,平均粒度为13nm,30重量%固体的分散体, $\text{pH}=10.2$)以及DVSZN004(球形,45nm,42重量%的分散体)。

[0043] 在实现如上所述的平均二氧化硅纳米粒度限制的前提条件下,也可使用针状二氧化硅纳米粒子。

[0044] 可用的针状二氧化硅纳米粒子可以从日本东京的日产化学工业株式会社(Nissan

Chemical Industries)以商标名SNOWTEX-UP作为一种水性悬浮液获得。该混合物由20%–21% (w/w)的针状二氧化硅、小于0.35% (w/w)的 Na_2O 和水组成。粒子的直径为约9至15纳米,并且具有40至200纳米的长度。在25℃下,悬浮液具有<100mPa的粘度,约9至10.5的pH,且在20℃下,具有约1.13的比重。

[0045] 其它可用的针状二氧化硅纳米粒子可从日产化学工业株式会社以商品名SNOWTEX-PS-S和SNOWTEX-PS-M作为一种水性悬浮液获得,其具有珍珠串的形态。该混合物由20%–21% (w/w)的二氧化硅、小于0.2% (w/w)的 Na_2O 和水组成。SNOWTEX-PS-M粒子直径为约18至25纳米,并且具有80至150纳米的长度。通过动态光散射方法测量的粒度为80至150nm。在25℃下,悬浮液具有<100mPas的粘度,约9至10.5的pH,并且在20℃下,具有约1.13的比重。SNOWTEX-PS-S具有10–15nm的粒径和80–120nm的长度。

[0046] 也可以使用低水性或非水性二氧化硅溶胶(也称为二氧化硅有机溶胶),其为二氧化硅溶胶分散体,其中液相为有机溶剂或水性有机溶剂。在本公开的实践中,选择二氧化硅纳米粒子溶胶以使其液相与预期涂料组合物相容,并且二氧化硅纳米粒子溶胶通常为水性或低水性有机溶剂。

[0047] 也可根据描述于美国专利5,964,693(Brekau等人)中的方法来制备具有至少8的pH的二氧化硅溶胶。

[0048] 优选地,初始组合物可还包括其它纳米粒子,包括例如,包括氧化铝、氧化钛、氧化锡、氧化锑、掺杂锑的氧化锡、氧化铟、掺杂锡的氧化铟或氧化锌的纳米粒子。

[0049] 初始组合物具有大于6、更典型大于7、更典型大于8并且甚至更典型大于9的pH。

[0050] 在一些实施例中,初始组合物基本上不含非挥发性有机化合物。在一些实施例中,初始组合物基本上不含有机表面活性剂。

[0051] 初始组合物的水性液体介质可包含(除水之外)至少一种挥发性有机溶剂。合适的挥发性有机溶剂的例子包括与水可混溶的那些挥发性有机溶剂,诸如例如甲醇、乙醇、异丙醇、以及它们的组合。然而,对于许多应用,减少或消除挥发性有机化合物将是期望的,并且有利地,可使用基本上不含挥发性有机溶剂的初始组合物和/或可涂覆型组合物来实践本公开。

[0052] 通过添加无机酸来酸化初始组合物直到它具有小于或等于4,典型小于3或甚至小于2的pH,从而提供可涂覆型组合物。可用的无机酸(即,矿物酸)包括例如,盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸、氯酸以及它们的组合。通常,选择无机酸使得其具有小于或等于二、小于一或甚至小于零的 pK_a ,但这并不是必须的。不受理论的束缚,本发明人认为随着pH下降,二氧化硅纳米粒子发生一些团聚,从而产生包含团聚纳米粒子的分散体。

[0053] 在这一阶段,通常在混合下,将至少一种钛化合物和任选地至少一种其它金属化合物与酸化的组合物合并(例如,溶解于酸化的组合物),从而提供可涂覆型组合物。可使用任何合适的混合技术来将各种成分合并以上组合物中。例子包括在添加组合物的所有组分期间或之后,搅动、摇动以及以另外方式搅拌组合物。

[0054] 可用的钛化合物包括,例如 $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 TiOCl_2 和 TiCl_4 。

[0055] 任选的金属化合物(和包含在其中的任何金属阳离子)可包含元素周期表中第2族至第15族(例如,第2族、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、第14族、第15族、以及它们的组合)任一个中的钛之外的金属(或金属阳离子)。

子)。

[0056] 包含在金属化合物中的任选的其它金属阳离子可具有 $n+$ 的电荷,其中 n 表示例如 ≥ 2 (例如,2、3、4、5或6)的整数。金属化合物应具有足够的水中溶解度以实现金属结合至所得的防污组合物中的期望的程度。例如,金属化合物可包括金属盐。可用金属化合物的例子包括铜化合物(例如, CuCl_2 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、铂化合物(例如, H_2PtCl_6)、铝化合物(例如, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、锆化合物(例如, ZrCl_4 或 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、锌化合物(例如 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、铁化合物(例如, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 FeCl_2)、锡化合物(例如, SnCl_2 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、以及它们的组合。

[0057] 根据本公开的可涂覆型组合物可还包含一种或多种任选的添加剂,诸如例如,着色剂、表面活性剂、增稠剂、触变胶或流平助剂。

[0058] 在一些实施例中,可涂覆型组合物可包含添加的表面活性剂,然而,发明人意外发现在未添加表面活性剂的情况下,根据本公开的可涂覆型组合物湿透至少一些疏水表面。

[0059] 可涂覆型组合物中的固体可包含30重量%至99重量%的二氧化硅,期望地60重量%至97.5重量%的二氧化硅,更期望地80重量%至95重量%的二氧化硅,但也可使用其它量。

[0060] 相似地,可涂覆型组合物可包含,基于硅和金属离子(包括钛化合物和任选的非钛金属阳离子)的总组合摩尔数计,0.2至40摩尔%的包含在金属化合物中的金属离子,优选0.5至25摩尔%的金属离子,更优选1.0至20.0重量%的金属离子,但也可使用其它量。

[0061] 一旦制备,涂料组合物通常在长时间段内在某温度范围内是稳定的,但这并不是必须的。可将涂料组合物涂覆到基底上,并且至少部分地干燥,通常基本上完全干燥。

[0062] 不受理论的束缚,本发明人认为在干燥过程期间,缩合过程使得在二氧化硅纳米粒子和/或团聚物之间在接触点处发生化学键合,从而形成二氧化硅基体。金属阳离子可单个结合到二氧化硅基体中,产生无定形组合物。

[0063] 可涂覆型组合物可与基底的表面接触并且至少部分地干燥以形成光催化涂覆制品。出乎意料地,本发明人发现根据本公开的可涂覆型组合物可与基底的表面接触并且至少部分地干燥,得到具有意料不到的光催化特性的无缺陷层,虽然锐钛矿二氧化钛看似并不存在。干燥可涂覆型组合物的合适的方法包括,例如在约室温下在空气中蒸发、烘箱、热风式吹风机、红外加热器以及热罐。通常进行干燥直到可涂覆型组合物基本上完全干燥,但这并不是必须的。一旦与基底接触并且至少部分地干燥,光催化层可老化一段时间,诸如例如,至少1小时(h)、至少4小时、至少8小时、至少24小时、至少72小时、至少1周或甚至至少2周,在此期间光催化层的防污性可得到改善。

[0064] 现在参见图1,光催化制品100包括设置在基底130的表面120上的光催化层110。使可涂覆型组合物与基底的表面接触的合适的方法的例子包括辊涂、喷涂、凹版涂覆、浸涂以及帘式涂覆。通常,光催化层具有0.02至100微米,优选地0.05至10.0微米范围内的厚度,但这并不是必须的。

[0065] 通常,根据本公开的光催化层为至少基本上透明的;然而,这并不是必须的。

[0066] 事实上,合适的基底的例子包括任何尺寸稳定的材料。例子包括玻璃基底(例如,镜子、窗、风挡、桌、透镜以及棱镜)、金属基底、陶瓷基底、有机聚合物基底(例如,模塑聚合物制品、汽车油漆和透明涂料、聚合物膜、逆向反射片材、户内标志牌和户外标志牌)以及织

物(例如,家具装饰材料织物)。在一些实施例中,基底包括玻璃或有机聚合物中的至少一种。在一些实施例中,有机聚合物包括下列中的至少一种:聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚碳酸酯、碳酸烯丙基二甘醇酯、丙烯酸类树脂(例如,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、环氧均聚物、具有聚二胺或聚二硫醇的环氧加成聚合物、聚酰胺(例如,尼龙6和尼龙6,6)、聚酰亚胺、聚烯烃(例如,聚乙烯和聚丙烯)、烯属共聚物(例如,聚乙烯共聚物)和纤维素酯(例如,醋酸纤维素和丁酸纤维素)、以及它们的组合。

[0067] 本发明的精选实施例

[0068] 在第一个实施例中,本公开提供一种制备可涂覆型组合物的方法,该方法包括:

[0069] 提供包含分散在水性液体载体中的二氧化硅纳米粒子的第一组合物,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米的平均粒度,其中第一组合物具有大于6的pH;

[0070] 使用无机酸,将第一组合物酸化至小于或等于4的pH以提供第二组合物;以及

[0071] 将至少一种金属化合物溶解于第二组合物中以形成可涂覆型组合物,其中所述至少一种金属化合物包括钛化合物。

[0072] 在第二个实施例中,本公开提供根据第一个实施例所述的方法,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。

[0073] 在第三个实施例中,本公开提供根据第一或第二个实施例所述的方法,其中至少一种金属化合物还包括锌化合物。

[0074] 在第四个实施例中,本公开提供根据第一至第三个实施例中任一个所述的方法,其中至少一种金属化合物还包括锡化合物。

[0075] 在第五个实施例中,本公开提供根据第一至第四个实施例中任一个所述的方法,其中可涂覆型组合物基本上不含有有机非挥发性化合物。

[0076] 在第六个实施例中,本公开提供根据第一至第五个实施例中任一个所述的方法,其中第一组合物还包含分散在水性液体载体中的聚合物粒子。

[0077] 在第七个实施例中,本公开提供一种根据第一至第六个实施例中任一个所述的方法制备的可涂覆型组合物。

[0078] 在第八个实施例中,本公开提供一种制备光催化制品的方法,该方法包括以下步骤:

[0079] a) 提供包含分散在水性液体载体中的二氧化硅纳米粒子的第一组合物,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于100纳米的平均粒度,其中第一组合物具有大于6的pH;

[0080] b) 使用无机酸,将组合物酸化至小于或等于4的pH以提供第二组合物;以及

[0081] c) 将至少一种金属化合物溶解于第二组合物中以提供可涂覆型组合物,其中所述至少一种金属化合物包括钛化合物;以及

[0082] d) 在基底的表面上涂覆可涂覆型组合物的层;以及

[0083] e) 至少部分地干燥可涂覆型组合物以提供光催化层。

[0084] 在第九个实施例中,本公开提供根据第八个实施例所述的方法,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。

[0085] 在第十个实施例中,本公开提供根据第八或第九个实施例所述的方法,其中至少一种金属化合物还包括锌化合物。

[0086] 在第十一个实施例中,本公开提供根据第八至第十个实施例中任一所述的方法,其中至少一种金属化合物还包括锡化合物。

[0087] 在第十二个实施例中,本公开提供根据第八至第十一个实施例中任一所述的方法,其中第一组合物还包含分散在水性液体载体中的聚合物粒子。

[0088] 在第十三个实施例中,本公开提供根据第八至第十二个实施例中任一所述的方法,其中基底包括玻璃或有机聚合物。

[0089] 在第十四个实施例中,本公开提供根据第八至第十三个实施例中任一所述的方法,其中有机聚合物包括聚对苯二甲酸乙二酯或聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

[0090] 在第十五个实施例中,本公开提供根据第八至第十四个实施例中任一所述的方法,其中光催化层为光学透明的。

[0091] 在第十六个实施例中,本公开提供根据第八至第十五个实施例中任一所述的方法,其中光催化层具有0.02至100微米范围内的厚度。

[0092] 在第十七个实施例中,本公开提供根据第八至第十六个实施例中任一所述的方法,其中无机酸具有小于或等于零的pKa。

[0093] 在第十八个实施例中,本公开提供根据第八至第十七个实施例中任一所述的方法,其中步骤b)包括将第一组合物酸化至小于或等于2的pH。

[0094] 在第十九个实施例中,本公开提供根据第八至第十八个实施例中任一所述的方法,其中可涂覆型组合物基本上不含有机非挥发性化合物。

[0095] 在第二十个实施例中,本公开提供一种根据第八至第十九个实施例中任一所述的方法制备的光催化制品。

[0096] 在第二十一个实施例中,本公开提供根据第二十个实施例所述的光催化制品,其中光催化制品包括逆向反射片材。

[0097] 在第二十二个实施例中,本公开提供一种光催化组合物,该光催化组合物包含含有钛阳离子的无定形二氧化硅基体,其中无定形二氧化硅基体包含具有平均粒度小于或等于100纳米的粒度分布的互连的二氧化硅纳米粒子,其中钛阳离子中的大多数单个设置在无定形二氧化硅基体中,并且其中钛金属阳离子占硅和钛阳离子的总组合摩尔数的0.2至40摩尔%。

[0098] 在第二十三实施例中,本公开提供根据第二十二个实施例所述的光催化组合物,其中无定形二氧化硅基体还包含选自下列的金属阳离子:铜化合物、铂化合物、锌化合物、铁化合物、锡化合物、以及它们的组合。

[0099] 在第二十四实施例中,本公开提供根据第二十二或第二十三实施例中任一所述的光催化组合物,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。

[0100] 在第二十五个实施例中,本公开提供根据第二十二至第二十四实施例中任一所述的光催化组合物,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于25纳米的平均粒度。

[0101] 在第二十六个实施例中,本公开提供根据第二十二至第二十五个实施例中任一所述的光催化组合物,其中光催化组合物基本上不含有机非挥发性化合物。

[0102] 在第二十七个实施例中,本公开提供一种光催化制品,该光催化制品包括设置在基底的表面上的无定形光催化组合物层,其中无定形光催化组合物包含含有钛阳离子的二氧化硅基体,其中二氧化硅基体包含具有平均粒度小于或等于100纳米的粒度分布的互连

的二氧化硅纳米粒子,其中钛阳离子中的大多数单个设置在二氧化硅基体中,并且其中钛阳离子占硅和钛阳离子的总组合摩尔数的0.2至40摩尔%。

[0103] 在第二十八个实施例中,本公开提供根据第二十七个实施例所述的光催化制品,其中无定形二氧化硅基体还包含选自下列的金属阳离子:铜化合物、铂化合物、锌化合物、铁化合物、锡化合物、以及它们的组合。

[0104] 在第二十九个实施例中,本公开提供根据第二十七或第二十八个实施例所述的光催化制品,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于50纳米的平均粒度。

[0105] 在第三十个实施例中,本公开提供根据第二十七至第二十九个实施例中任一个所述的光催化制品,其中二氧化硅纳米粒子具有小于或等于25纳米的平均粒度。

[0106] 在第三十一个实施例中,本公开提供根据第二十七至第三十个实施例中任一个所述的光催化制品,其中基底包括玻璃或有机聚合物。

[0107] 在第三十二个实施例中,本公开提供根据第二十七至第三十一个实施例中任一个所述的光催化制品,其中有机聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯或聚对苯二甲酸乙二酯中的至少一种。

[0108] 在第三十三个实施例中,本公开提供根据第二十七至第三十二个实施例中任一个所述的光催化制品,其中光催化层为光学透明的。

[0109] 在第三十四个实施例中,本公开提供根据第二十七至第三十三个实施例中任一个所述的光催化制品,其中光催化层具有0.02至100微米范围内的厚度。

[0110] 第三十五个实施例中,本公开提供根据第二十七至第三十四个实施例中任一个所述的光催化制品,其中可涂覆型组合物基本上不含有机非挥发性化合物。

[0111] 在第三十六个实施例中,本公开提供根据第二十七至第三十五个实施例中任一个所述的光催化制品,其中基底包括逆向反射片材。

[0112] 通过以下非限制性实例进一步说明本公开的目的和优点,但这些实例中的具体材料及其用量,以及其它条件和细节不应视为对本公开进行不当限定。

[0113] 实例

[0114] 除非另有说明,否则在实例中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。在实例中,“%T”是指透射百分比,“%H”是指浊度百分比,“分钟”缩写为“min”,并且“小时”缩写为“h”。

[0115] 材料:

[0116] NALCO 1115 (4nm)、NALCO 1050 (20nm) 和NALCO DVSZN004 (45nm) 胶态二氧化硅可以相应的商品名NALCO 1115、NALCO 1050和NALCO DVSZN004胶态二氧化硅购自伊利诺伊州内珀维尔市纳尔科化工公司(Nalco Chemical Company, Naperville, Illinois)。

[0117] 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜(50微米厚)可以商品名MELINEX618购自特拉华州威明顿市杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware)。

[0118] 钠钙玻璃载片可购自宾夕法尼亚州西切斯特市VWR国际(VWR international, West Chester, Pennsylvania),并且SOLITE玻璃可购自纽约州埃尔迈拉高地斯威夫特玻璃公司(Swift Glass Inc., Elmira Heights, New York)。将这些玻璃载片通过用得自VWR国际的ALCONOX清洁剂轻微洗擦来进行预处理,并且然后在使用前用去离子水充分洗涤。

[0119] $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可购自德克萨斯州圣安东尼奥市诺亚科技有限公司(NOAH

Technologies Corporation, San Antonio, Texas)。

[0120] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可购自新泽西州菲利普斯堡市马林克罗特贝克公司公司 (Mallinckrodt Baker, Inc., Phillipsburg, New Jersey)。

[0121] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可购自马萨诸塞州丹佛斯市莫顿聚硫橡胶公司 (Morton Thiokol Inc., Danvers, Massachusetts)。

[0122] $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 可购自密苏里州圣路易斯市西格玛奥德里奇有限公司 (Sigma-Aldrich Co., Saint Louis, Missouri)。

[0123] 亚甲蓝可购自肯塔基州巴黎马林克罗特公司 (Mallinckrodt Inc., Paris, Kentucky)。

[0124] 用于玻璃和塑料基底的涂覆程序

[0125] 通过使用浸渍涂覆机以 242.6mm/min 的拉伸速度或使用得自纽约州韦伯斯特市 RD 精化公司 (R D Specialties, Webster, New York) 的 #6 绕线涂覆棒涂覆分散体溶液来产生涂覆样品, 标称润湿涂层厚度 = 14 微米。干燥的涂层厚度为约 100nm 至 300nm。对于玻璃基底, 将涂覆样品在 120℃ 加热 10 分钟, 并且然后在 300℃ 至 700℃ 的温度加热 2 分钟, 如所指出的那样。对于 PET 基底, 将涂覆样品在 120℃ 加热 10 分钟。

[0126] 用于在玻璃基底上涂覆亚甲蓝的程序

[0127] 将亚甲蓝溶解于去离子水中并且稀释至 1mg/ml。使用浸渍涂覆机以 242.6mm/min 的拉伸速度, 将亚甲蓝溶液涂覆在玻璃基底上的涂覆二氧化硅和钛改性二氧化硅的表面上。

[0128] 用于在 PET 膜基底上涂覆亚甲蓝的程序

[0129] 将亚甲蓝溶解于去离子水中并且稀释至 1 毫克/毫升 (mg/mL) 的浓度。使用 #6 绕线涂覆棒, 将亚甲蓝溶液涂覆在 PET 基底上的涂覆二氧化硅和钛改性二氧化硅的表面上。

[0130] 用于光催化测试的 UV 灯室

[0131] UV 腔室 A: 具有 365nm 最大光谱输出的 UV 灯室为配备有十六个低压汞灯泡的 Rayonet 腔室反应器, 型号为 RPR-100, 可购自康涅狄格州纽黑文市的南部新英格兰紫外线公司 (The Southern New England Ultraviolet, Inc. of New Haven, Connecticut)。将待辐照的样品居中放置于光反应器中。

[0132] UV 腔室 B: 具有 254nm 最大光谱输出的 UV 灯室为由中心间隔 3-英寸 (7.6-cm) 的 6 个杀菌灯 (飞利浦 (Philips) TUV G15T8 杀菌灯泡, 低压汞, 15W, 254nm, 由荷兰阿姆斯特丹皇家飞利浦电子公司 (Royal Philips Electronics, Amsterdam, The Netherlands) 销售) 组成的平面堆。将样品放置于距杀菌灯 3 英寸 (7.6cm) 的位置。

[0133] 亚甲蓝的光催化降解测试

[0134] 将涂覆玻璃载片或 PET 膜置于所指示的 UV 灯室中以用于光催化性能测试 (上文)。辐照时间为 15 分钟至 5 小时, 如所指出的那样。

[0135] 透射、浊度和吸光度测量

[0136] 使用购自美国马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳美国 (BYK-Gardner USA (Columbia, MD, USA)) 的 HAZE-GUARD PLUS 来进行透射和浊度测量。使用得自美国马萨诸塞州沃尔瑟姆市的珀金埃尔默公司 (PerkinElmer Inc. (Waltham, Massachusetts, USA)) 的 UV-Vis 光谱仪来进行 300nm 至 900nm 的波长处的透射和吸光度。

[0137] 涂料溶液的制备:

[0138] 酸化的二氧化硅纳米粒子分散体:用去离子水将胶态二氧化硅NALCO 1115、NALCO 1050和NALCO DVSZN004稀释至10至3重量%,并且用水性浓HNO₃将它们各自酸化至pH=2.0至3.0。

[0139] 酸化混合的二氧化硅纳米粒子分散体:用去离子水稀释胶态二氧化硅NALCO 1115、NALCO 1050和NALCO DVSZN004,并且以期望的比率混合。随后,将溶液混合物酸化至pH=2-3。将期望的量的金属化合物添加至二氧化硅溶液。

[0140] 钛改性的二氧化硅涂料溶液的制备

[0141] 通过将TiOSO₄·2H₂O的水性溶液添加至酸化的二氧化硅纳米粒子溶液悬浮液来制备钛改性的二氧化硅涂料溶液。

[0142] 比较例A

[0143] 用去离子水将NALCO 1115 (4nm) 和NALCO 1050 (20nm) 各自稀释至10重量%。将它们以3:7的相应的重量比混合,并且然后使用HNO₃将所得的分散体酸化至pH=2-3。使用#6绕线涂覆棒将酸化的分散体涂覆在经过闪光灯处理的PET膜上。将涂覆样品在120℃加热10分钟。

[0144] 实例1

[0145] 将比较例A (2.0g) 与0.8571g的10重量%TiOSO₄·2H₂O溶液在去离子水中混合。使用#6绕线涂覆棒将所得的酸化分散体,其包含29.7重量%的TiOSO₄·2H₂O,涂覆在经过闪光灯处理的PET膜上。将涂覆样品在120℃加热10分钟。

[0146] 实例2

[0147] 将比较例A (2.0g) 与4.6667g的10重量%TiOSO₄·2H₂O溶液在去离子水中混合。使用#6绕线涂覆棒将所得的酸化分散体,其包含69.3重量%的TiOSO₄·2H₂O,涂覆在经过闪光灯处理的PET膜上。将涂覆样品在120℃加热10分钟。

[0148] 使用#6绕线涂覆棒,用亚甲蓝 (MB) 的去离子水溶液 (1mg/mL) 涂覆比较例A和实例1-2,并且在室温下干燥。将涂覆染料的样品放入UV腔室A中并且在365nm下辐照。每隔一小时将样品从腔室中取出以测量透射百分比和浊度百分比。结果记录于表1中。结果表明掺杂钛的二氧化硅涂料具有比二氧化硅涂料自身更高的MB降解速率。

[0149]

表 1

实例	空白		0h		1h		2h		$\Delta\%T$	
	%T	%H	%T	%H	%T	%H	%T	%H	1h	2h
比较例 A	91.87	3.34	59.00	3.02	59.63	3.06	60.10	3.08	0.63	1.10
1	91.60	5.76	59.90	9.81	65.30	9.98	67.57	9.97	5.40	7.67
2	90.50	10.57	61.80	17.60	67.57	18.83	69.33	19.37	5.77	7.53

[0150] 比较例B

[0151] 用去离子水将NALCO 1115 (4nm) 和NALCO DVSZN004 (45nm) 各自稀释至10重量%。将它们以1:2的相应的重量比混合,并且然后使用HNO₃将所得的分散体酸化至pH=2-3。使用#6绕线涂覆棒将酸化的分散体涂覆在经过闪光灯处理的PET膜上。将涂覆样品在120℃加热10分钟。

[0152] 实例3

[0153] 将比较例B (2.0g) 与0.8571g的10重量%TiOSO₄ • 2H₂O溶液在去离子水中混合。使用#6绕线涂覆棒将所得的酸化分散体,其包含29.7重量%的TiOSO₄ • 2H₂O,涂覆在经过闪光灯处理的PET膜上。将涂覆样品在120℃加热10分钟。

[0154] 使用#6绕线涂覆棒,用亚甲蓝 (MB) 的去离子水溶液 (1mg/mL) 涂覆比较例B和实例3,并且在室温下干燥。也使用未涂覆有亚甲蓝的比较例B的样品。将涂覆染料的样品放入UV腔室A中并且在365nm下辐照。每隔一小时将样品从腔室中取出以测量透射百分比和浊度百

分比。结果记录于表2中。结果表明掺杂钛的二氧化硅涂料具有比二氧化硅涂料自身更高的MB降解速率。

[0155] 使用#6绕线涂覆棒,用亚甲蓝(MB)的去离子水溶液(1mg/mL)涂覆比较例B和实例3,并且在室温下干燥。也使用未涂覆有亚甲蓝的比较例B的样品。将涂覆染料的样品放入UV腔室B中并且在254nm下辐照。每隔15分钟将样品从腔室中取出以测量透射百分比和浊度百分比。结果记录于表3中。结果表明掺杂钛的二氧化硅涂料具有比二氧化硅涂料自身更高的MB降解速率。

[0156] 表2

[0157]

实例	MB 吸收波长, nm	辐照时间, h	%T	$\Delta\%T$
----	-------------	---------	----	-------------

[0158]

比较例 B	590.69	0	92.46	
比较例 B + MB	596.61	0	54.78	
	594.92	1	60.51	5.73
	594.07	2	66.70	11.92
	591.53	3	73.95	19.17
	591.53	4	79.18	24.40
实例 3	590.69	0	92.38	
实例 3 + MB	587.61	0	46.70	
	578.92	1	54.88	8.18
	571.22	2	68.36	21.66
	572.06	3	78.39	31.69
	591.53	4	88.64	41.94

[0159] 表3

[0160]

实例	MB 吸收波长, nm	辐照时间, min	%T	$\Delta\%T$
比较例 B	599.15	0	92.46	
比较例 B + MB	599.15	0	60.56	
	592.38	15	63.82	3.26
	585.60	30	74.45	13.89
	586.46	45	78.36	17.80
	589.84	60	82.97	22.41
实例 3	590.69	0	92.38	
实例 3 + MB	599.15	0	75.11	
	579.05	15	75.11	9.03
	570.37	30	81.85	15.77

[0161]

	577.99	45	87.65	21.54
	580.53	60	90.02	23.94

[0162] 实例4

[0163] 将比较例B(180克)与45.0克的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液(10重量%)混合以获得包含19.8重量%的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的10重量%溶液分散体。通过去离子水将五十克上述混合物稀释至100克,得到5重量%固体分散体。所得酸化的分散体溶液含有为总固体的19.8重量%的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0164] 以242.6mm/min的拉伸速度,将比较例B和实例4的各三个样品浸渍涂覆在SOLITE玻璃基底上。将涂覆样品在120℃加热10分钟。将比较例B和实例4的样品另外在600℃加热2分钟。在比较例B和实例4的不同样品在120℃初始加热10分钟后,将它们在700℃加热2分钟。使用浸渍涂覆机以相同的速度用浓度为1mg/mL的亚甲蓝的去离子水溶液涂覆所得的六个样品并且在室温干燥。

[0165] 将涂覆MB的样品放入UV腔室A中。每隔一小时将样品从腔室中取出以用于透射测量。结果记录于表4中。结果表明在经低温和高温处理后,掺杂钛的二氧化硅涂料具有比二氧化硅涂料自身更大的透射变化。

[0166] 表4

[0167]

实例	400-800nm 波长下的透射变化% ($\Delta\%T$)					
	120℃加热		600℃ 加热		700℃ 加热	
	1h 辐射	2h 辐射	1h 辐射	2h 辐射	1h 辐射	2h 辐射

[0168]

比较例 B	1.6	3.1	2.6	3.9	2.2	3.6
4	2.0	5.3	5.0	6.7	3.1	5.4

[0169] 实例5

[0170] 将比较例B (100g) 与40.920g的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10重量%, 在去离子水中) 混合。所得10重量%固体酸化的分散体溶液含有为总固体的28.8重量%的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0171] 实例6

[0172] 将实例5 (45g) 与45克去离子水混合。所得5重量%固体酸化的分散体溶液含有为总固体的28.8重量%的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0173] 通过使用#6绕线涂覆棒, 将分散体溶液实例5和实例6涂覆在PET基底上来产生实例5-6的掺杂钛的二氧化硅涂覆样品。将所有涂覆样品在120℃加热10分钟。使用#6绕线涂覆棒, 用亚甲蓝的去离子水溶液 (1mg/mL) 进一步涂覆实例5和实例6的样品, 并在室温下干燥。将实例5和实例6的涂覆MB的样品放入UV腔室A或B中以用于光催化活性测试。将样品从腔室中取出以用于透射测量, 对于UV腔室B中的样品, 每隔15分钟取出, 对于UV腔室A中的样品, 每隔一小时取出。结果记录于表5和6中。

[0174] 比较例C

[0175] 将比较例B (100g) 与45.478克的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10重量%, 在去离子水中) 混合。所得10重量%固体酸化的分散体溶液含有为总固体的30.6重量%的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0176] 实例7

[0177] 将比较例C (45g) 与45克的去离子水混合。所得5重量%固体酸化的分散体溶液含有为总固体的30.6重量%的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0178] 使用#6绕线涂覆棒将比较例C和实例7涂覆在PET基底上。将所有涂覆样品在120℃加热10分钟。使用#6绕线涂覆棒, 用亚甲蓝的去离子水溶液 (1mg/mL) 进一步涂覆比较例C的两个涂覆样品和实例6的两个涂覆样品, 并且在室温下干燥。将涂覆MB的样品放入UV腔室A或UV腔室B中以用于光催化活性测试。将涂覆MB的样品从腔室中取出以用于透射测量, 对于UV腔室B中的样品, 每隔15分钟取出, 对于UV腔室A中的样品, 每隔一小时取出。结果记录于表5和6中。

[0179] 实例8

[0180] 将比较例B (100克) 与40.920克的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10重量%固体, 在去离子水中) 和22.739克的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10重量%固体, 在去离子水中) 混合。所得10重量%涂料溶液含有 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24.7重量%) 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13.6重量%)。

[0181] 实例9

[0182] 用45.0克的去离子水稀释实例8 (45.0g)。所得的5重量%固体涂料溶液含有为总固体的24.7重量%的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和为总固体的13.6重量%的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0183] 实例10

[0184] 将比较例B (100g) 与40.920克的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10重量%固体, 在去离子水中) 和45.478克的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10重量%固体, 在去离子水中) 混合。所得的10重量%固体涂料溶液含有 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (总固体的21.7重量%) 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (总固体的23.9重量%)。

[0185] 实例11

[0186] 用45.0克的去离子水稀释实例10 (45.0g)。所得的5重量%固体涂料溶液含有 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (总固体的21.7重量%) 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (总固体的23.9重量%)。

[0187] 使用#6绕线涂覆棒将实例8-11涂覆到PET膜基底上。将所有涂覆样品在120℃加热10分钟。使用#6绕线涂覆棒, 用亚甲蓝 (MB) 的去离子水溶液 (1mg/mL) 进一步涂覆实例8-11各两个涂覆样品, 并且在室温下干燥。

[0188] 将涂覆MB的样品单独地放入UV腔室A和B中以用于光催化活性测试。将涂覆样品从腔室中取出以用于透射测量, 对于UV腔室B中的样品, 每隔15分钟取出, 对于UV腔室A中的样品, 每隔一小时取出。在辐照后, 涂覆样品的透射变化记录于表5 (使用UV腔室B) 和6 (使用UV腔室A) 中。结果表明掺杂双金属锌和钛的二氧化硅涂料具有比仅掺杂钛的二氧化硅涂料更好的光催化性能。

[0189] 表5

[0190]

实例	涂料溶液的 固体百分比	金属化合物 (金属化合物+ 二氧化硅的总 重量百分比)	%T			$\Delta\%T$	
			辐照前	15min	30min	15min	30min
5	10	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28.8)	78.20	82.00	82.15	3.80	3.95
比较例 C	10	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30.6)	71.00	72.00	73.75	1.80	2.75
8	10	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24.7) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13.6)	79.70	83.50	85.05	3.80	5.35
10	10	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21.7) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (23.9)	71.55	75.25	76.95	3.70	5.40
6	5	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28.8)	77.65	80.35	80.90	2.70	3.25
7	5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30.6)	65.15	67.40	68.25	2.25	3.10

[0191]

9	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (24.7) Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (13.6)	74.2	77.9	78.1	3.70	3.90
11	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (21.7) Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (23.9)	76.6	78.75	80.35	2.15	3.75

[0192] 表6

[0193]

实例	涂料溶液的 固体百分比	金属化合物， (金属化合物+ 二氧化硅的总重 量百分比)	%T			Δ%T	
			辐照前	1h	2h	1h	2h
5	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (28.8)	79.00	80.80	81.25	1.80	2.25
比较例 C	10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, (30.6)	71.25	72.60	73.65	1.35	2.40
8	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (24.7) Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, (13.6)	75.75	78.35	79.20	2.60	3.45
10	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (21.7) Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, (23.9)	75.85	78.1	80.90	2.25	5.05
6	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O	79.95	81.10	81.75	1.15	1.80

[0194]

		(28.8)					
7	5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, (30.6)	76.65	76.95	77.80	0.30	1.15
9	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (24.7) Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (13.6)	77.50	78.30	79.90	0.80	2.40
11	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (21.7) Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (23.9)	75.30	76.05	77.55	0.75	2.25

[0195] 使用浸渍涂覆机以242.6mm/min的拉伸速度,在规则的玻璃基底上,制备在钠钙玻璃载片上的比较例B-C和实例5-11的涂覆样品。将所有涂覆样品在120℃加热10分钟。使用亚甲蓝(MB)的去离子水溶液(1mg/mL)进一步浸渍涂覆样品,并且在室温下干燥。

[0196] 将涂覆MB的样品单独地放入UV腔室A和B中以用于光催化活性测试。将涂覆样品从腔室中取出以用于透射测量,对于UV腔室B中的样品,每隔15分钟取出,对于UV腔室A中的样品,每隔一小时取出。在辐照后,涂覆样品的透射变化记录于表7(使用UV腔室B)和8(使用UV腔室A)中。结果表明掺杂双金属锌和钛的二氧化硅涂料具有比仅掺杂钛的二氧化硅涂料更好的光催化性能。结果表明在玻璃基底上的掺杂双金属锌和钛的二氧化硅涂料具有比仅掺杂钛的二氧化硅涂料更好的光催化性能。

[0197] 表7

[0198]

实例	涂料溶液的 固体百分比	金属化合物。 (金属化合物+二	%T			Δ%T	
			辐照前	15min	30min	15min	30min

[0199]

		氧化硅的总重量 百分比)					
比较例 B	10	无	70.20	71.84	73.05	1.64	2.85
5	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (28.8)	75.55	78.35	80.30	2.80	4.75
比较例 C	10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (30.6)	73.20	75.15	76.50	1.95	3.30
8	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (24.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (13.6)	69.45	73.00	74.45	3.55	5.00
10	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (21.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (23.9)	70.80	75.65	77.15	4.85	6.35
6	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (28.8)	74.25	76.60	77.30	2.35	3.05
7	5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (30.6)	77.70	79.15	79.95	1.45	2.25
9	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (24.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (13.6)	71.35	74.20	75.25	2.85	3.90
11	5	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (21.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (23.9)	76.9	80.10	80.75	3.20	3.85

[0200] 表8

[0201]

实例	涂料溶液的 固体百分比	金属化合物, (金属化合物+二 氧化硅的总重量 百分比)	%T			$\Delta\%T$	
			辐照前	1h	2h	1h	2h
比较例 B	10	无	59.2	60.4	62.1	1.2	2.9
5	10	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28.8)	74.70	76.25	78.80	1.55	4.10
比较例 C	10	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30.6)	73.40	74.70	77.00	1.30	3.60
8	10	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24.7)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13.6)	72.30	74.50	77.15	2.00	4.85
10	10	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21.7)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (23.9)	71.00	73.85	76.10	2.85	5.10
6	5	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28.8)	74.70	76.30	76.75	1.60	2.05
7	5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30.6)	76.40	77.55	78.30	1.15	1.90
9	5	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24.7)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13.6)	74.50	76.30	77.10	1.80	2.60
11	5	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76.40	77.80	78.30	1.40	1.90

[0202]

		(21.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (23.9)					
--	--	---	--	--	--	--	--

[0203] 使用浸渍涂覆机以242.6mm/min的拉伸速度,在钠钙玻璃基底上,制备在钠钙玻璃载片上的比较例C以及实例5、8和10的涂覆样品。将所有涂覆样品在120℃加热10分钟,然后在700℃加热2分钟。使用亚甲蓝(MB)的去离子水溶液(1mg/mL)进一步浸渍涂覆涂覆样品,并且在室温下干燥。

[0204] 将涂覆MB的样品单独地放入UV腔室A和B中以用于光催化活性测试。将涂覆样品从腔室中取出以用于透射测量,对于UV腔室B中的样品,每隔15分钟取出,对于UV腔室A中的样品,每隔一小时取出。在辐照后,涂覆样品的透射变化记录于表9(使用UV腔室B)和10(使用UV腔室A)中。结果表明掺杂双金属锌和钛的二氧化硅涂料具有比仅掺杂钛的二氧化硅涂料更好的光催化性能。结果表明在经700℃高温处理后,在玻璃基底上的掺杂锌/钛的二氧化硅涂料具有比仅掺杂钛的二氧化硅涂料更好的光催化性能。

[0205] 表9

[0206]

实例	涂料溶液的 固体百分比	金属化合物, (金属化合物+ 二氧化硅的总重 量百分比)	%T			Δ%T	
			辐照前	15min	30min	15min	30min
5	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (28.8)	69.05	70.15	71.10	1.10	2.05
比较例 C	10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (30.6)	84.30	84.35	84.60	0.05	0.3
8	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O	70.00	71.70	73.15	1.70	3.15

[0207]

		(24.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (13.6)					
10	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (21.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (23.9)	81.20	81.85	82.40	0.65	1.20

[0208] 表10

[0209]

实例	涂料溶液的 固体百分比	金属化合物, (金属化合物+ 二氧化硅的总 重量百分比)	%T			Δ%T	
			辐照前	1h	2h	1h	2h
5	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (28.8)	62.60	66.55	69.90	3.95	7.30
比较例 C	10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (30.6)	84.45	85.55	86.00	1.10	1.55
8	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (24.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (13.6)	68.4	73.20	76.65	4.80	8.25
10	10	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (21.7), Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (23.9)	81.70	83.35	83.95	1.65	2.25

[0210] 实例12

[0211] 将比较例B (100g) 与40.920克的TiOSO₄·2H₂O (10重量%固体, 在去离子水中) 和14.767克的SnCl₄·5H₂O (10重量%固体, 在去离子水中) 混合。所得的10重量%涂料溶液含有TiOSO₄·2H₂O (总固体的26.0重量%) 和SnCl₄·5H₂O (总固体的9.3重量%)。

[0212] 实例13

[0213] 将比较例B (100g) 与40.920克的 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10重量%固体, 在去离子水中) 和29.534克的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10重量%固体, 在去离子水中) 混合。所得的10重量%涂料溶液含有 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (总固体的23.8重量%) 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (总固体的17.0重量%)。

[0214] 将实例5、12和13使用#6绕线涂覆棒涂覆到PET膜上, 并且使用浸渍涂覆机以242.6mm/min的拉伸速度涂覆到钠钙玻璃载片上。将所有涂覆样品在120℃加热10分钟。使用#6绕线涂覆棒或浸渍涂覆机, 用亚甲蓝 (MB) 的去离子水溶液 (1mg/mL) 进一步涂覆涂覆样品, 并在室温下干燥。

[0215] 将涂覆MB的样品单独地放入UV腔室A和B中以用于光催化活性测试。将涂覆样品从腔室中取出以用于透射测量, 对于UV腔室B中的样品, 每隔15分钟取出, 对于UV腔室A中的样品, 每隔一小时取出。在辐照后, 涂覆样品的透射变化记录于表11 (使用UV腔室B) 和12 (使用UV腔室A) 中。结果记录于表11-12中。结果表明掺杂锡/钛的二氧化硅涂料具有比仅掺杂钛的二氧化硅涂料更好的光催化性能。

[0216] 表11

[0217]

实例	基底	金属化合物, (金属化合物+ 二氧化硅的总 重量百分比)	%T			$\Delta\%T$	
			辐照前	15min	30min	15min	30min
5	PET	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83.35	84.15	84.50	0.80	1.15

[0218]

		(28.8)					
12	PET	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (26.0), SnCl ₄ ·5H ₂ O (9.3)	81.45	84.45	84.75	3.00	3.30
13	PET	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (23.8), SnCl ₄ ·5H ₂ O (17.0),	83.00	84.80	85.45	1.80	2.45
5	钠钙玻璃	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (28.8)	78.60	81.20	83.40	2.60	4.80
12	钠钙玻璃	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (26.0), SnCl ₄ ·5H ₂ O (9.3)	74.85	79.10	81.15	4.25	6.30
13	钠钙玻璃	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (23.8), SnCl ₄ ·5H ₂ O (17.0)	75.75	80.50	82.50	4.75	6.75

[0219] 表12

[0220]

实例	基底	金属化合物, (金属化合物+二 氧化硅的总重量 百分比)	%T			Δ%T	
			辐照前	1h	2h	1h	2h
5	PET	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (28.8)	86.55	87.35	87.75	0.80	1.20

[0221]

12	PET	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (26.0), SnCl ₄ ·5H ₂ O (9.3)	80.70	82.15	82.85	1.45	2.15
13	PET	TiOSO ₄ ·2H ₂ O (23.8), SnCl ₄ ·5H ₂ O (17.0)	80.30	81.50	81.70	1.20	1.40

[0222] 用于X射线散射分析的测试方法

[0223] 使用PANalytical Empyrean衍射仪、铜K α 辐射以及用于记录散射辐射的PIXcel探测器,以全谱扫描形式收集反射几何数据。衍射仪配有可变的入射光束狭缝和衍射光束狭缝。使用0.04度的步长大小和1200秒的停留时间,以耦合连续模式从5至80度(2 θ)进行全谱扫描。利用40kV和40mA的X射线发生器设置。

[0224] 实例14-16和比较例D

[0225] 通过使用#6绕线涂覆棒,将掺杂金属的二氧化硅分散体涂覆在钠钙玻璃基底(可购自明尼苏达州明尼阿波利斯市布林西北玻璃公司(Brin Northwestern Glass Company, Minneapolis, Minnesota))来制备实例14-16(标称润湿涂层厚度=14微米)。通过用去离子水将NALCO 1115二氧化硅溶胶稀释至10重量%固体,用浓HNO₃将所稀释的二氧化硅溶胶酸化至约2-3的pH,并且然后添加期望量的水性金属化合物溶液(10重量% SnCl₄·5H₂O、TiOSO₄·2H₂O、或Zn(NO₃)₂·6H₂O)来制备掺杂金属的胶态二氧化硅分散体。对于实例14-16中的每一个,添加至涂料组合物的金属阳离子的类型和量概述于下表13中。然后将涂覆样品在室温下干燥,并且然后进一步在120℃下固化10分钟。最终涂覆样品为光学透明且通透的。通过将涂层从玻璃基底上刮擦掉来收集粉末以供分析。由此制备的样品根据上述用于X射线散射分析的测试方法来分析,并且结果记录于下表13中。

[0226] 通过使用#6绕线涂覆棒,将二氧化硅分散体涂覆在钠钙玻璃基底上来制备比较例D(标称润湿涂层厚度=14微米)。通过用去离子水将NALCO 1115二氧化硅溶胶稀释至10重量%固体,并且用浓HNO₃将所稀释的二氧化硅溶胶酸化至约2-3的pH来制备二氧化硅分散体。然后将涂覆样品在室温下干燥,并且然后进一步在120℃下固化10分钟。最终涂覆样品为光学透明且通透的。通过将涂层从玻璃基底上刮擦掉来收集粉末,并且然后与期望量的固体TiOSO₄·2H₂O粉末混合以具有与实例16中相同的二氧化硅/金属化合物比率。

[0227] 表13

[0228]

实例	所添加的金属化合物	所添加的金属化合物的量 占总固体的重量%	呈现的相
14	$\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	无定形(主要的) + 锡石 (SnO_2)痕量
15	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	无定形
16	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	无定形
比较 例 D	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	无定形(主要的) + 钠硝石 (NaNO_3 , 主要的) + 硫酸 氧钛脱水物 ($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 主要的)

[0229] 在不脱离本公开的实质和范围的情况下,本领域普通技术人员可以实践本公开的其他修改和变型,本公开的实质和范围在附随的权利要求书中有更具体地示出。应当理解,多种实施例的方面可以整体地或部分地与多种实施例的其他方面互换或结合。以上获得专利证书的专利申请中所有引用的参考文献、专利或专利申请的全文通过一致的方式以引用方式并入本文。在并入的参考文献部分与本专利申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给定的前述说明不应理解为是对本公开的范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式所限定。

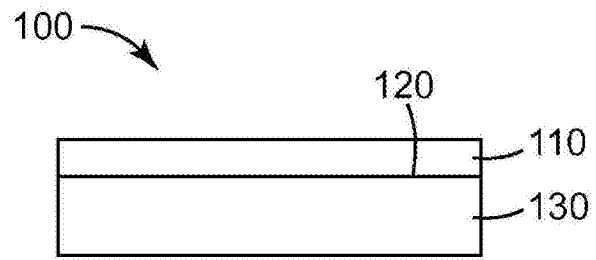


图1