

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 3 月 16 日 (16.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/035451 A1

(51) 国际专利分类号:

A01N 59/16 (2006.01) *B01J 31/06* (2006.01)

A01N 25/00 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/137298

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 12 日 (12.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202111070967.3 2021年9月13日 (13.09.2021) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

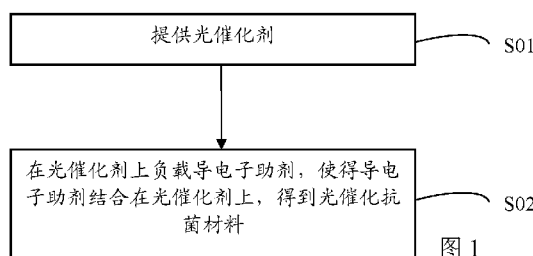
(72) 发明人: 薛冬峰 (XUE, Dongfeng); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。王鑫 (WANG, Xin); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。王晓明 (WANG, Xiaoming); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市西城区榆树馆胡同东口 1 层 106, Beijing 100195 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: PHOTOCATALYTIC ANTIBACTERIAL MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND PHOTOCATALYTIC ANTIBACTERIAL AGENT

(54) 发明名称: 光催化抗菌材料及其制备方法和光催化抗菌剂



S01 Provide a photocatalyst
S02 Load a conductive auxiliary agent on the photocatalyst, so that the conductive auxiliary agent is bonded to the photocatalyst to obtain a photocatalytic antibacterial material

(57) Abstract: A photocatalytic antibacterial material, a preparation method therefor, and a photocatalytic antibacterial agent. The photocatalytic antibacterial material comprises a visible light catalyst matrix and a conductive auxiliary agent; the conductive auxiliary agent is used for separating electrons and holes after the visible light catalyst matrix corresponds to visible light, and the conductive auxiliary agent is loaded on the visible light catalyst matrix. By means of the synergistic effect achieved between the conductive auxiliary agent and the visible light catalyst matrix, the photocatalytic antibacterial material is endowed with efficient, stable and long-acting antibacterial disinfection effects. The photocatalytic antibacterial material prepared by using the photocatalytic antibacterial material preparation method has stable properties such as antibacterial and antiviral effects, and high efficiency and economic cost reduction are achieved. The photocatalytic antibacterial agent comprises the photocatalytic antibacterial material.



LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种光催化抗菌材料及其制备方法和光催化抗菌剂。所述光催化抗菌材料包括可见光催化剂基体和导电子助剂, 导电子助剂用于所述可见光催化剂基体对可见光相应后进行电子和空穴的分离, 且导电子助剂负载在所述可见光催化剂基体上。所述光催化抗菌材料通过导电子助剂和可见光催化剂基体之间起到协同增效作用, 从而赋予光催化抗菌材料高效、稳定和长效的抗菌消毒作用。采用所述光催化抗菌材料制备方法制备的光催化抗菌材料的抗菌和抗病毒作用等性能稳定, 而且效率高, 降低了经济成本。所述光催化抗菌剂含有所述光催化抗菌材料。

光催化抗菌材料及其制备方法和光催化抗菌剂

技术领域

本申请属于光催化抗菌剂技术领域，具体涉及一种光催化抗菌材料及其制备方法和光催化抗菌剂。

背景技术

随着疫情的肆虐，给人类生命健康带来巨大威胁，全球公共卫生和医疗服务体系也不断面临挑战，人们对环境卫生的重视日益提高，老百姓的杀菌消毒意识也明显增强。此外，人类对抗生素的泛滥使用导致细菌的耐药性增强，抗菌材料的研发速度已经难以应对细菌耐药性和抗药性的不断增强，人类社会可能面临大规模细菌感染而无法医治的危险，新型抗菌材料设计研发迫在眉睫。

抗菌材料是一类具有抑菌或杀菌性能的新型功能材料。抗菌材料的抗菌性可以通过在高分子材料中添加适量的抗菌剂，或以其他方式将抗菌基团引入到载体材料中。所制备的抗菌材料本身具有抑制、消灭有害微生物的功能，可以有效地防止有害微生物的滋生。抗菌剂是一些微生物高度敏感的化学成分，是抗菌材料的核心成分，目前已经研发并应用的抗菌剂类型有：导电子助剂、有机抗菌剂和复合型抗菌剂三大类。其中，纳米银作为一种重要的杀菌剂受到广泛关注，可以用作纺织材料、涂料、食品添加剂等来消除微生物。目前对于银的杀菌机理说法不一，其中大多数的研究结果将银的广谱抗菌性归因于从纳米银解离出来的银离子，即银离子通过膜损伤、DNA损伤以及解离过程产生的活性氧物种（ROS）影响细胞代谢等机理杀死细菌。然而，单纯以银离子或者银络合物作为杀菌剂极易对正常的细胞产生副作用。而且金属元素离子抗菌存在着贵金属离子扩散造成二次污染的隐患，还存在产品制备成本高和稳定性差等缺点。

相比而言，光催化抗菌材料因具有良好的抗菌性、光催化性能、造价成本较低和稳定性等特点，在抗菌和光催化领域受到广泛关注。光催化型抗菌剂可以吸收外界的光电子能量，价带的电子跃迁到导带上，激发抗菌剂表面及周围环境中的氧和水，形成的超氧负离子（ O_2^- ）和羟基自由基（ $\bullet OH$ ）具有强氧化还原能力，能让微生物的蛋白质和脂质分解，促使微生物机体生化反应紊乱，破坏病原微生物细胞的分裂繁殖能力，进而抑制或杀灭有害微生物。由于微生物的膜蛋白收到损伤之后无法恢复，因此光催化型抗菌剂也具有持久的抗菌效果。

目前常用的光催化抗菌材料为 TiO_2 ，由于其具有抑菌效果好、热稳定性高、价格低廉且无污染等诸多优点被广泛应用于光催化抑菌领域。如KayanoSunada等人用异丙醇钛溶液在 $500^\circ C$ 下退火制备了 TiO_2 膜在紫外线照射用 TiO_2 光催化剂杀死大肠杆菌时，细胞中的内毒素也被有效降解。FeyzaDundarArisoy等人将低至10wt%的 TiO_2 掺入化学基质中，在1小时的紫外线照射下，超过95%的大肠杆菌和高达80%的金黄色葡萄球菌被灭活。因此， TiO_2 作为光催化抗菌材料时，其需要在紫外光下进行相应催化效果，但是在太阳能光谱中，紫外光能量仅占5%左右。因此， TiO_2 作为光催化抗菌材料由于使用条件受到限制。

发明内容

本申请的目的在于克服现有技术的上述不足，提供一种光催化抗菌材料及其制备方法和光催化抗菌剂，以解决现有光催化抗菌材料使用条件受限的技术问题。

为了实现上述申请目的，本申请的第一方面，提供了一种光催化抗菌材料。本申请光催化抗菌材料包括可见光催化剂基体，还包括导电子助剂，导电子助剂用于可见光催化剂基体对可见光相应后进行电子和空穴的分离，且导电子助剂负载在可见光催化剂基体上。

进一步地，导电子助剂在光催化抗菌材料中的负载重量为0.1%-10%。

进一步地，导电子助剂包括 Cu 和贵金属中的至少一种。

更进一步地，贵金属包括 Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir 中的至少一种。

进一步地，导电子助剂是以纳米颗粒形貌负载在可见光催化剂基体的表面。

更进一步地，纳米颗粒形貌的粒径为亚纳米范围。

进一步地，可见光催化剂基体的材料包括氮氧化物。

更进一步地，可见光催化剂基体的材料的带隙为 0-2 eV；和/或

具体地，氮氧化物包括 C_3N_4 、 Ta_3N_5 、 $TaON$ 、 $CaNbO_2N$ 、 $BaTaO_2N$ 、 $BaNbO_2N$ 、 $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 中的至少一种，其中， $x=0-1$ 。

更进一步地，氮氧化物的颗粒粒径为纳米范围。

进一步地，光催化抗菌材料还包括表面活性剂，表面活性剂修饰结合在可见光催化剂基体的表面。

具体地，表面活性剂包括聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、吐温中的至少一种；和/或

更进一步地，表面活性剂在光催化抗菌材料的重量百分含量为 0.1wt%~10wt%。

本申请的第二方面，提供了一种光催化抗菌材料的制备方法。本申请光催化抗菌材料的制备方法包括如下步骤：

提供可见光催化剂；

在光催化剂上负载导电子助剂，使得导电子助剂结合在光催化剂上，得到光催化抗菌材料；

其中，导电子助剂用于可见光催化剂基体对可见光相应后进行电子和空穴的分离。

进一步地，可见光催化剂为氮氧化物，且氮氧化物按照包括如下步骤的方法制备：

制备氮氧化物的氧化物前驱体；

将氧化物前驱体于氮气气氛中进行加热处理以进行氮化处理，得到含氮氧

化物的光催化剂。

更进一步地，氮化处理的温度为 500-950℃。

进一步地，导电子助剂包括 Cu 和贵金属中的至少一种金属单质，且在光催化剂表面负载导电子助剂的方法包括如下步骤：

将可见光与表面活性剂配制成混合溶液，并对可见光催化剂进行表面改性处理，形成溶胶；

向溶胶中加入金属单质的金属盐前驱体和还原剂，进行混合处理和还原反应，在可见光催化剂上原位沉积金属单质。

更进一步地，金属盐前驱体为金属离子配合物。

更进一步地，还原剂包括 NaBH_4 、硼氢化钠、水合肼、醛类、氢气等中的至少一种。

本申请的第三方面，提供了一种光催化抗菌剂。本申请光催化抗菌剂包括本申请光催化抗菌材料或由本申请光催化抗菌材料制备方法制备的光催化抗菌材料。

进一步地，光催化抗菌剂为喷雾剂、粉剂、成膜剂或涂料。

与现有技术相比，本申请具有如下技术效果：

本申请第一方面提供的光催化抗菌材料是以可见光催化剂材料作为基体，其 $\text{N}2\text{p}$ 轨道能级比 $\text{O}2\text{p}$ 轨道能级低，带隙窄，而且比表面积大，活性位含量丰富，在太阳光可见区呈现较强的吸收，增加光生电子和空穴的能力。光催化抗菌材料所含的导电子助剂能够有效将可见光催化剂材料在可见光激发下产生的电子进行转移，也即是有效促进界面电荷转移，增加光生电子和空穴的分离能力，避免可见光催化剂基体在可见光催化下产生的电子和空穴复合消失。由于导电子助剂对可见光催化剂基体产生电子的传导转移作用，被传导有电子导电子助剂激发表面及周围环境中的氧和水，生成具有强氧化还原能力的超氧负离子 (O^{2-}) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。而具有空穴的可见光催化剂基体也会激发表面及周围环境中的氧和水，生成具有强氧化还原能力的超氧负离子 (O^{2-}) 和羟基

自由基($\cdot\text{OH}$)。因此,导电子助剂和可见光催化剂基体之间起到协同增效作用,通过两者的增效作用激发表面及周围环境中的氧和水生成大量的具有强氧化还原能力的超氧负离子(O^{2-})和羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而赋予光催化抗菌材料高效的杀菌和抗病毒特性,而且杀菌和抗病毒性稳定。

本申请第二方面提供的光催化抗菌材料制备方法将可见光催化剂作为基体,并将导电子助剂负载在可见光催化剂基体上,构成复合结构光催化抗菌材料,从而使得可见光催化剂基体与导电子助剂起到协同增效作用,赋予制备的光催化抗菌材料在可见光作用下具有高效而且长效的抗菌和抗病毒作用,而且抗菌和抗病毒作用稳定。另外,本申请光催化抗菌材料制备方法工艺步骤和条件可控,制备的光催化抗菌材料抗菌和抗病毒作用等性能稳定,而且效率高,降低了经济成本。

本申请第三方面提供的光催化抗菌剂由于含有本申请光催化抗菌材料,因此,光催化抗菌剂可以在可见光环境具有高效、长效和稳定的抗菌和抗病毒作用,而且可以根据应用的需要将本申请光催化抗菌剂制成相应的使用剂型,实现长效、高效和稳定的抗菌消毒的效果。

附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本申请的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

图1为本申请实施例复合介质陶瓷的制备方法流程示意图。

具体实施方式

为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体

实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

本申请中，术语“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 的情况。其中 A，B 可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项（个）或复数项（个）的任意组合。例如，“a,b,或 c 中的至少一项（个）”，或，“a,b,和 c 中的至少一项（个）”，均可以表示：a, b, c, a-b（即 a 和 b），a-c, b-c, 或 a-b-c，其中 a,b,c 分别可以是单个，也可以是多个。

应理解，在本申请的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其他含义。

本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量，也可以表示各组分间重量的比例关系，因此，只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地，本申请实施例说明书中所述的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

第一方面，本申请实施例提供了一种光催化抗菌材料。本申请实施例光催化抗菌材料包括可见光催化剂基体和负载在可见光催化剂基体上的导电子助剂。

其中，本申请实施例光催化抗菌材料所含的可见光催化剂基体其赋予本申请实施例光催化抗菌材料具有可见光催化抗菌消毒作用，同时又起到载体作用，

负载导电子助剂并发挥导电子助剂的电子传导和产生具有氧化能力和杀菌消毒的离子和功能基团。

实施例中，该可见光催化剂基体包括氮氧化物可见光催化剂材料。该些可见光催化剂材的 N2p 轨道能级比 O2p 轨道能级低，带隙窄，而且比表面积大，活性位含量丰富，在太阳光可见区呈现较强的吸收，增加光生电子和空穴的能力。其中，产生的电子会通过负载的导电子助剂传导至导电子助剂，因此，可见光催化剂基体留下的空穴会激发光其表面及周围环境中的氧和水，生成具有强氧化还原能力的超氧负离子 (O_2^-) 和羟基自由基 ($\bullet OH$)，从而发挥杀菌和抗病毒特性，而且杀菌和抗病毒性能稳定。

实施例中，该可见光催化剂基体的材料的带隙为 0-2 eV。该范围带隙窄，能够提高光催化剂基体在太阳光可见区呈现较强的吸收以增强生成电子和空穴的能力，从而产生丰富的具有强氧化还原能力的超氧负离子 (O_2^-) 和羟基自由基 ($\bullet OH$) 能力，从而提高本申请实施例光催化抗菌材料的杀菌和抗病毒效果。

在具体实施例中，上述氮氧化物包括 C_3N_4 、 Ta_3N_5 、 $TaON$ 、 $CaNbO_2N$ 、 $BaTaO_2N$ 、 $BaNbO_2N$ 、 $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 中的至少一种，其中， $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 中的 $x=0-1$ ，因此， $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 至少可以是 $LaTaON_2$ 、 $LaNbON_2$ 等。该些氮氧化物的 N2p 轨道能级比 O2p 轨道能级低，具有窄的带隙，大的比表面积，丰富的活性位含量，其能够在太阳光可见区激发下更易生成生成电子和空穴的能力，从而提高生成具有强氧化还原能力的超氧负离子 (O_2^-) 和羟基自由基 ($\bullet OH$) 能力，以提高本申请实施例光催化抗菌材料的杀菌和抗病毒效果。

实施例中，氮氧化物的颗粒粒径为纳米范围，进一步实施例中，氮氧化物的颗粒粒径为 0.5 nm -100 nm，具体可以是 0.5 nm、0.1 nm、1 nm、5 nm、10 nm、15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、35nm、40 nm、45 nm、50 nm、55 nm、60 nm、65nm、70 nm、75 nm、80 nm、85 nm、90 nm、95 nm、100 nm 等典型但非限制性的粒径。该些粒径能够有效将本申请实施例光催化抗菌材料制备成各种应用剂型，如将本申请实施例光催化抗菌材料制备成喷雾应用剂型。当然，还可

以根据本申请实施例光催化抗菌材料的应用环境，对氮氧化物的颗粒粒径进行调整。

在进一步实施例中，本申请实施例光催化抗菌材料还包括表面活性剂，表面活性剂修饰结合在可见光催化剂基体的表面。通过在可见光催化剂基体表面修饰表面活性剂，提高本申请实施例光催化抗菌材料的分散性，从而提高光催化抗菌材料在应用中的分散性，充分发挥光催化抗菌材料的抗菌消毒的效果。而且还方便根据应用的需要灵活将光催化抗菌材料配制成不同应用剂型，如配制成喷剂。

实施例中，表面活性剂在光催化抗菌材料的重量百分含量为0.1wt%~10wt%，具体可以是0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%等典型但非限制性的含量。通过控制表面活性剂的含量，提高表面活性剂对可见光催化剂基体表面的改性作用，从而提高光催化抗菌材料的分散性。

具体实施例中，表面活性剂包括聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、吐温中的至少一种。该些表面活性剂能够有效提高光催化抗菌材料在溶剂中的分散性，从而提高光催化抗菌材料的抗菌消毒的效果。

本发明实施例光催化抗菌材料所含的导电子助剂负载在可见光催化剂基体上。由于导电子助剂的存在，其起到对可见光催化剂基体产生电子的传导转移作用，被传导有电子导电子助剂激发表面及周围环境中的氧和水，生成具有强氧化还原能力的超氧负离子($O_2^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot OH$)，从而使得导电子助剂也具有抗菌消毒的作用。此时，导电子助剂和可见光催化剂基体之间起到的协同增效作用，通过导电子助剂和可见光催化剂基体两者的增效作用，激发表面及周围环境中的氧和水生成大量的具有强氧化还原能力的超氧负离子($O_2^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot OH$)，从而赋予光催化抗菌材料高效的杀菌和抗病毒特性，而且杀菌和抗病毒性稳定。因此，本申请实施例光催化抗菌材料通过可见光催化剂基体和导电子助剂的协同增效作用，赋予本申请实施例光催化抗菌材料高效、

长效和稳定的抗菌和抗病毒作用，克服现有 TiO_2 只会在紫外光特定环境中起到抗菌消毒作用而导致使用受限的问题。而且也避免了 Ag 抗菌剂的大量使用，避免了二次污染，降低了成本。

实施例中，导电子助剂在光催化抗菌材料中的负载重量为 0.1%-10%，具体可以是 0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%等重量含量。通过对导电子助剂的含量控制，提高导电子助剂与可见光催化剂基体之间抗菌消毒的协同增效，提高光催化抗菌材料在可见光环境中的抗菌消毒作用。

实施例中，该导电子助剂是以颗粒形貌负载在可见光催化剂基体上，如原位生长在可见光催化剂基体的表面。而且经检测得知，导电子助剂的粒径越小，其与可见光催化剂基体之间的协同增效作用越强，光催化抗菌材料的抗菌消毒效果越优异。进一步实施例中，控制颗粒形貌导电子助剂的粒径为亚纳米范围，如形成的亚纳米颗粒簇。通过控制导电子助剂负载的形貌和粒径大小，提高导电子助剂的负载在可见光催化剂基体上的均匀性，提高导电子助剂与可见光催化剂基体之间的抗菌消毒协同增效作用，而且与可见光催化剂基体一起调节本申请实施例光催化抗菌材料的粒径大小，提高本申请实施例光催化抗菌材料的应用范围。

具体实施例中，该导电子助剂包括 Cu 和贵金属中的至少一种。在具体实施例中，贵金属包括 Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir 中的至少一种。该些导电子助剂具有良好的电子传导性，提高导电子助剂与可见光催化剂基体之间的抗菌消毒协同增效作用，提高光催化抗菌材料在可见光环境中的抗菌消毒作用。如当导电子助剂为 Ag 时，Ag 是以亚纳米银簇形貌负载在可见光催化剂基体上。当导电子助剂为 Ag 时，如当在可见光环境中时，其能够发挥电子传导作用，能够与可见光催化剂基体起到抗菌消毒的协同增效作用，提高本申请实施例光催化抗菌材料抗菌消毒的作用。当在无可见光环境中时，Ag 也能够发挥杀菌和抗病毒也即是抗菌消毒的作用。此时，Ag 与可见光催化剂基体之间协

同增效作用，赋予本申请实施例光催化抗菌材料高效、长效和稳定的抗菌和抗病毒作用，不受使用环境的影响。

第二方面，本申请实施例提供了上文光催化抗菌材料的制备方法。本申请实施例光催化抗菌材料的制备方法工艺流程如图 1 所示，包括如下步骤：

S01：提供可见光催化剂；

S01：在光催化剂上负载导电子助剂，使得导电子助剂结合在光催化剂上，得到光催化抗菌材料。

这样，本申请实施例光催化抗菌材料制备方法将可见光催化剂作为可见光催化剂基体，并将导电子助剂负载在可见光催化剂基体上，构成复合结构的光催化抗菌材料，从而使得可见光催化剂基体与导电子助剂起到协同增效作用，赋予制备的光催化抗菌材料具有高效而且持续的抗菌和抗病毒作用，而且抗菌和抗病毒作用稳定。

其中，步骤 S01 中的光催化剂为上文光催化抗菌材料所含的可见光催化剂基体。因此，该光催化剂包括上文光催化抗菌材料所含的氮氧化物。为了节约篇幅，在此不再对步骤 S01 中的光催化剂做赘述。

实施例中，当可见光催化剂为氮氧化物，步骤 S01 中的光催化剂按照包括如下步骤的方法制备：

S011：制备光催化剂的氧化物前驱体；

S012：将氧化物前驱体于氮气气氛中进行加热处理以进行氮化处理，得到含氮氧化物的光催化剂。

其中，步骤 S011 中的氧化物前驱体应该是用于制备上文氮氧化物的氧化物前驱体。如当氮氧化物包括如上文 C_3N_4 、 Ta_3N_5 、 $TaON$ 、 $CaNbO_2N$ 、 $BaTaO_2N$ 、 $BaNbO_2N$ 、 $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 中的至少一种时，那么步骤 S011 中的氧化物前驱体分别为形成 C_3N_4 、 Ta_3N_5 、 $TaON$ 、 $CaNbO_2N$ 、 $BaTaO_2N$ 、 $BaNbO_2N$ 、 $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 对应的氧化物。在具体实施例中，氮氧化物为 $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 时，那么此时氧化物可以是 $LaKNaTa_xNb_{1-x}O_5$ 。另外，各氧化物前驱体可以按照各氧化物对应

的常规方法或基于常规方法改进方法进行分别制备。如可以但不仅仅采用水热法合成氧化物前驱体。

步骤 S012 中的氮化处理过程中，在高温的作用下，实现氮原子替代氧化物前驱体中的部分元素，从而生成上文具有窄带隙和在可见光激发下具有抗菌消毒作用的氮氧化物。实施例中，氮化处理的温度为 500-950℃，具体可以是 500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃和 950℃等典型但非限制性的氮化处理的温度。在该氮化处理的温度范围，能够有效提高氮化处理的效率。另外，该温度范围的氮化处理应该是充分的，如可以是 0.5-10 小时，进一步为 0.5-4 小时。

步骤 S02 中的沉积的导电子助剂为上文光催化抗菌材料所含的且负载在可见光催化剂基体表面的导电子助剂。如导电子助剂包括 Cu 和贵金属中的至少一种金属单质时，步骤 S02 中形成的导电子助剂形貌如上文光催化抗菌材料所含的导电子助剂的形貌。

实施例中，当导电子助剂包括 Cu 和贵金属中的至少一种金属单质时，步骤 S02 中在光催化剂表面负载导电子助剂的方法包括如下步骤：

S021：将光催化剂与表面活性剂配制成混合溶液，并对光催化剂进行表面改性处理，形成溶胶；

S022：向溶胶中加入金属单质的金属盐前驱体和还原剂，进行混合处理和还原反应，在光催化剂表面原位沉积金属单质。

其中，步骤 S021 中的表面改性处理可以根据表面活性剂的种类进行控制条件实现对光催化剂进行表面改性处理，如可以采用水浴超声。实施例中，在 S021 的混合溶液中，光催化剂与表面活性剂按照质量比为 100: (10~0.05) 的比例进行混合处理，具体可以是 100: 0.05、100: 0.1、100: 0.15、100:1、100:2、100:3、100:4、100:5、100:6、100:7、100:8、100:9、100:10 等典型但非限制性的质量比。通过控制光催化剂与表面活性剂的混合比例，实现对光催化剂表面进行充分改性处理，提高制备的光催化抗菌材料的分散性。当然，可以对光催化剂颗

粒的控制，经表面改性处理后，还可以生成非溶胶的分散溶液。

实施例中，该表面活性剂如上文所述的聚乙二醇（PEG）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、吐温等试剂中的至少一种。

步骤 S022 中的金属盐前驱体应该是形成 Cu 和贵金属中的至少一种金属单质对应的金属盐，如 Ag 盐和 Cu 盐等。实施例中，该金属盐前驱体是以金属离子配合物的形式添加，如该配合物应该是能够与金属盐形成金属离子配合物的任何配合物，如可以但不仅仅为谷胱甘肽（GSH）配合物。将金属盐前驱体以金属离子配合物的形式添加，能够有效控制沉淀形成的导电子助剂的形貌和尺寸，如控制沉积形成的 Ag 为亚纳米银簇形貌。

实施例中，步骤 S022 中的还原剂包括 NaBH₄、硼氢化钠、水合肼、醛类、氢气等中的至少一种。该还原剂的添加量应该保证金属离子全部被还原生成金属单质以沉淀，也即是还原剂应该是相对金属离子是过量的，如实施例中，金属盐前驱体与还原剂的按照质量比 100:（1~20）的比例进行添加混合，具体可以是 100: 1、100: 3、100: 5、100: 7、100: 10、100: 12、100: 14、100: 15、100: 17、100: 18、100: 20 等典型但非限制性的质量比。

因此，上述各实施例中光催化抗菌材料制备方法能够有效制备上文复合结构光催化抗菌材料，而且能够通过对制备条件的控制，实现对制备的光催化抗菌材料粒径、负载导电子助剂的形貌和含量等进行控制和条件，提高可见光催化剂基体与导电子助剂起到协同增效作用，以提高光催化抗菌材料抗菌和抗病毒作用。另外，本申请实施例光催化抗菌材料制备方法工艺步骤和条件可控，制备的光催化抗菌材料抗菌和抗病毒作用等性能稳定，而且效率高，降低了经济成本。

第三方面，本申请实施例提供上文光催化抗菌剂的应用。具体提供了一种光催化抗菌剂。本申请实施例光催化抗菌剂上文光催化抗菌材料。这样，本申请实施例光催化抗菌剂可以在可见光环境和无可见光环境均具有高效、持续和稳定的抗菌和抗病毒作用，而且可以根据应用的需要将本申请实施例光催化抗

菌剂制成相应的使用剂型，实现长效、高效和稳定的抗菌消毒的效果。

如实施例1中，本申请实施例光催化抗菌剂的剂型为喷雾剂、粉剂或用于成膜的涂料。也即是，上文光催化抗菌材料可以根据应用的需要配制成喷雾剂、粉剂或涂料。

在具体实施例中，当本申请实施例光催化抗菌剂的剂型为喷雾剂时，控制上文光催化抗菌材料的颗粒大小，配制成溶胶分散液的喷雾剂，在喷涂过程中伴随溶剂快速挥发可形成超薄稳定的涂层或薄膜，起到长久抗菌消毒的效果，而且稳定好，便于产业化应用。这样，有效克服传统的抗菌剂制备成本高、醇类气雾消杀剂易挥发而造成抗菌效果差等问题。

以下通过多个具体实施例来举例说明本申请实施例光催化抗菌剂及其制备方法等。

实施例 1-实施例 5

本实施例 1 至实施例 5 分别提供一种光催化抗菌剂及其制备方法。光催化抗菌剂为 $\text{Ag-LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ ($x=0-1$)，是以 $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 为光催化抗菌基体，在 $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 光催化抗菌基体表面结合有 PEG 表面改性剂和亚纳米银簇。

光催化抗菌剂的制备方法包括如下步骤：

S1. $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 光催化抗菌基体的制备：

S11. 采用水热法合成层状 $\text{LaKNaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_5$ 氧化物前驱体 ($x=0-1$)：

首先将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 TaCl_5 和 NbCl_5 分别按照如下摩尔量加入到过量的 KOH (10 g) 和 NaOH (5 g) 饱和溶液中，随后转移到水热釜中，然后在马弗炉中，以 10 K/min 的升温速率加热至 200℃，并在该温度下保持 20 小时，随后降温至室温；将反应产物室温下用超纯水洗涤 3-5 次，并离心除去残余的 NaOH 和 KOH ，将滤饼真空干燥过夜获得 $\text{LaKNaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_5$ 粉末；

其中，实施例 1 中， $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 TaCl_5 、 NbCl_5 依次按照 5 mmol、1 mmol、5 mmol 的摩尔量添加；实施例 2 中， $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 TaCl_5 、 NbCl_5 依次按照 5 mmol、2 mmol、4 mmol 的摩尔量添加；实施例 3 中， $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 TaCl_5 、 NbCl_5 依次按照 5 mmol、

3mmol、3 mmol的摩尔量添加；实施例4中， $\text{La}(\text{NO})_3$ 、 TaCl_5 、 NbCl_5 依次按照5 mmol、4mmol、2mmol的摩尔量添加；实施例5中， $\text{La}(\text{NO})_3$ 、 TaCl_5 、 NbCl_5 依次按照5 mmol、5mmol、1mmol的摩尔量添加；

S12. 将 $\text{LaKNaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_5$ 进行氮化处理：

将获得的2g $\text{LaKNaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_5$ 分别在如下条件下进行氮化处理，分别制备 $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ ；

实施例1中的氮化处理温度为700℃、时间为4小时；实施例2中的氮化处理温度为750℃、时间为3小时；实施例3中的氮化处理温度为800℃、时间为2小时；实施例4中的氮化处理温度为850℃、时间为1小时；实施例5中的氮化处理温度为950℃、时间为0.5小时；

S2. 在 $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 光催化抗菌基体沉积亚纳米银簇：

S21. 取2g $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 放入烧瓶中，加入2M的PEG水溶液50mL，然后充分搅拌均匀后，水浴超声2-5小时，将其表面修饰PEG，使 $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 高度分散到水溶液中得到氮氧化物溶胶；

S22. 首先20 mg AgNO_3 与100 mg GSH充分混合形成 GSH-Ag^+ 络合物，随后将其加入到1 g $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 溶胶体系中充分搅拌均匀，然后加入0.1M的 NaBH_4 ，进行原位还原，将银簇可控沉积到氮氧化物表面形成 $\text{Ag-LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 胶体溶液；然后利用旋转蒸发仪将体系中的溶剂蒸发，得到的产物 $\text{Ag-LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 光催化抗菌材料。

经检测， $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 光催化抗菌基体的粒径为100 纳米~10 微米，银簇的粒径为0.5~20nm 银簇在 $\text{Ag-LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 中的含量为0.5~5wt%。

实施例 6

本实施例提供一种光催化抗菌剂及其制备方法。光催化抗菌剂为 Ta_3N_5 ，是以 Ta_3N_5 为光催化抗菌基体，在 Ta_3N_5 光催化抗菌基体表面结合有PEG 表面改性剂和亚纳米Rh 簇。

光催化抗菌剂的制备方法包括如下步骤：

S1. Ta_3N_5 光催化抗菌基体的制备:

S11. 采用固相反应法制备 KTaO_3 氮化前驱体:

将 Ta_2O_5 (5mmol) 和 K_2CO_3 (5.25mmol) 以 1:1.05 的 Ta:K 摩尔比混合, 添加过量的钾以补偿高温下挥发造成的损失, 在少量乙醇作为分散剂的存在下, 将玛瑙混合物在玛瑙砂浆中彻底研磨 90 分钟; 干燥后, 将所得混合物转移到氧化铝坩埚中, 并在 1173 K 下煅烧 1 h, 然后在 1423 K 下在静态空气中煅烧 10 h; 以这种方式获得的 KTaO_3 在 343 K 下用超纯水洗涤 2 h, 并离心两次以去除任何残余 K_2CO_3 ; 然后在 343K 温度下加热一夜, 使粉末完全干燥;

S12. 将 KTaO_3 进行氮化处理:

将 KTaO_3 (0.5 g) 转移到氧化铝管中, 并在 1173 K 下在 100 ml min 的气体 NH_3 下进行氮化, 时间跨度为 0.05 至 4 h;

S2. 在 Ta_3N_5 光催化抗菌基体上沉积贵金属 Rh:

取 2g Ta_3N_5 放入球磨罐中与 5ml 乙醇充分混合并球磨处理 5 小时, 获得分散均匀, 小尺寸的 Ta_3N_5 样品, 将球磨后的产物离心洗涤, 并再次分散到 1ml 去离子水的蒸发皿中。随后向其加入 200 μl 1M RhCl_3 溶液, 用玻璃棒充分搅拌均匀使其完全浸渍到 Ta_3N_5 样品, 然后将蒸发皿放置于 60°C 加热板中一边搅拌一边加入, 使水完全蒸发, 随后将样品转移到管式炉中, 氢气 200°C 还原半个小时, 得到 Rh- Ta_3N_5 光催化抗菌涂层材料或成膜剂。

对比例 1

本对比例提供 $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 光催化剂。与实施例 1 相比不同在于不含 $\text{LaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{ON}_2$ 光催化剂上不负载银簇。

对比例 2

本对比例提供银抗菌剂, 其中, 该银抗菌剂的粒径与实施例 1 中所含银簇粒径接近或平均粒径相同。

抗菌消毒效果实验

将上述各实施例 1 至实施例 6 提供的光催化抗菌剂和对比例 1 提供的抗菌

剂分别按照如下方法进行抗菌消毒实验：

我们通过培养大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌等细菌来研究光催化抗菌剂的抗菌活性。首先培养于下述表一中不同类型的细菌培养基，并将其均匀分成 7 份。随后分别用相同浓度但不同种类的光催化抗菌剂（实施例 1 至 6 光催化抗菌剂、对比例 1 至对比例 2）来处理细菌培养基。然后分别在黑暗和太阳光下将细菌在 37℃ 下培养一定的时间，每隔五分钟记录不同种类光催化抗菌剂的细菌存活率。

经抗菌消毒实验的结果如下表二和表三所示。

表一不同类型的细菌培养基

样品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
大肠杆菌	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
枯草芽孢杆菌	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
金黄色葡萄球菌	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

表二黑暗存在下的细菌存活率（5分钟）

样品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
大肠杆菌	69%	63%	71%	68%	66%	97%	58%
枯草芽孢杆菌	78%	72%	71%	76%	68%	94%	67%
金黄色葡萄球菌	71%	75%	69%	72%	68%	98%	66%

表三太阳光存在下的细菌存活率（5分钟）

样品	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 6	对比 例 1	对比 例 2
	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	68%	47%
枯草芽孢杆菌	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	57%	44%
金黄色葡萄球菌	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	66%	36%

由表二和表三可知，本申请实施例提供的光催化抗菌材料在太阳光条件下，具有优异的杀菌和抗病能力，其完全将各实验组中的细菌全部杀死。而对比例1

和2均无法达到该效果。而且对比本申请实施例提供的光催化抗菌材料分别与对比例1提供的光催化剂和对比例2银抗菌剂，本申请实施例提供的光催化抗菌材料所含的导电子助剂和可见光催化剂基体之间起到协同增效作用，赋予光催化抗菌材料高效的杀菌和抗病毒特性。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种光催化抗菌材料，包括可见光催化剂基体，其特征在于：还包括导电子助剂，所述导电子助剂用于所述可见光催化剂基体对可见光相应后进行电子和空穴的分离，且所述导电子助剂负载在所述可见光催化剂基体上。

2. 根据权利要求1所述的光催化抗菌材料，其特征在于：所述导电子助剂在所述光催化抗菌材料中的负载重量为0.1%-10%；和/或

所述导电子助剂包括Cu和贵金属中的至少一种；和/或

所述导电子助剂是以纳米颗粒形貌负载在所述可见光催化剂基体的表面；和/或

所述可见光催化剂基体的材料包括氮氧化物；和/或

所述光催化抗菌材料还包括表面活性剂，所述表面活性剂修饰结合在所述可见光催化剂基体的表面。

3. 根据权利要求2所述的光催化抗菌材料，其特征在于：所述纳米颗粒形貌的粒径为亚纳米范围；

所述贵金属包括Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir中的至少一种。

4. 根据权利要求2或3所述的光催化抗菌材料，其特征在于：所述可见光催化剂基体的材料的带隙为0-2 eV；和/或

所述氮氧化物包括 C_3N_4 、 Ta_3N_5 、TaON、 $CaNbO_2N$ 、 $BaTaO_2N$ 、 $BaNbO_2N$ 、 $LaTa_xNb_{1-x}ON_2$ 中的至少一种，其中， $x=0-1$ ；和/或

所述氮氧化物的颗粒粒径为纳米范围。

5. 根据权利要求2或3所述的光催化抗菌材料，其特征在于：所述表面活性剂包括聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、吐温中的至少一种；和/或

所述表面活性剂在所述光催化抗菌材料的重量百分含量为0.1wt%~10wt%。

6. 一种光催化抗菌材料的制备方法，包括如下步骤：

提供可见光催化剂；

在所述光催化剂上负载导电子助剂，使得所述导电子助剂结合在所述光催化剂上，得到光催化抗菌材料；

其中，所述导电子助剂用于所述可见光催化剂基体对可见光相应后进行电子和空穴的分离。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于：所述可见光催化剂为氮氧化物，且所述氮氧化物按照包括如下步骤的方法制备：

制备所述氮氧化物的氧化物前驱体；

将所述氧化物前驱体于氮气气氛中进行加热处理以进行氮化处理，得到含所述氮氧化物的所述光催化剂；

和/或

所述导电子助剂包括 Cu 和贵金属中的至少一种金属单质，且在所述光催化剂表面负载导电子助剂的方法包括如下步骤：

将所述可见光与表面活性剂配制成混合溶液，并对所述可见光催化剂进行表面改性处理，形成溶胶；

向所述溶胶中加入所述金属单质的金属盐前驱体和还原剂，进行混合处理和还原反应，在所述可见光催化剂上原位沉积所述金属单质。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于：所述氮化处理的温度为 500-950℃；

所述金属盐前驱体为金属离子配合物；

所述还原剂包括 NaBH₄、硼氢化钠、水合肼、醛类、氢气中的至少一种。

9. 一种光催化抗菌剂，包括权利要求 1-6 任一项所述的光催化抗菌材料或由权利要求 7-8 任一项所述的制备方法制备的光催化抗菌材料。

10. 根据权利要求 9 所述的光催化抗菌剂，其特征在于：所述光催化抗菌剂为喷雾剂、粉剂或、成膜剂或涂料。

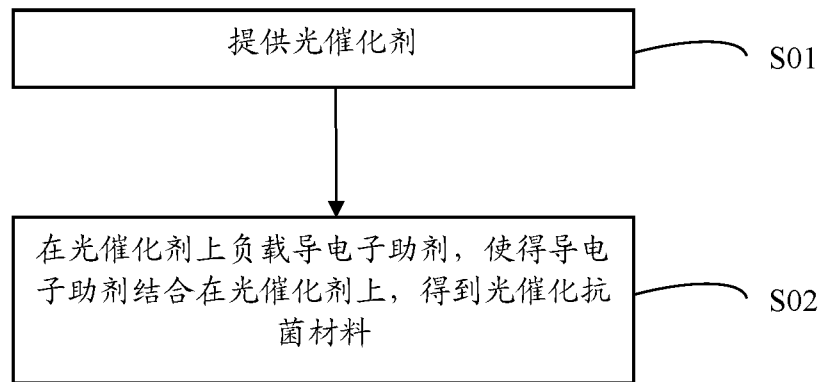


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/137298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 59/16(2006.01)i; A01N 25/00(2006.01)i; A01P 1/00(2006.01)i; B01J 31/06(2006.01)i; B01J 27/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N; A01P; B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI: 氮氧化物, 贵金属, 铜, 银, 钼, 铌, 表面活性剂, 聚乙二醇, 聚乙烯吡咯烷酮, 吐温, Cu, Ag, Ta, Nb, photocatalysis, photocatalytic, noble metal, lanthanum, tantalum, niobium, BaTaO₂N, CaNbO₂N, TaON, BaNbO₂N**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIE J. H. et al. "Photocatalytic and Antibacterial Properties of TaON-Ag Nanocomposite Thin Films" <i>Thin Solid Films</i> , Vol. 518, No. 24, 31 October 2010 (2010-10-31), pp. 7263-7266	1-10
A	CN 104888824 A (BOHAI UNIVERSITY) 09 September 2015 (2015-09-09) entire description	1-10
A	CN 109331853 A (TONGJI UNIVERSITY) 15 February 2019 (2019-02-15) entire description	1-10
A	CN 109331852 A (TONGJI UNIVERSITY) 15 February 2019 (2019-02-15) entire description	1-10
A	CN 107175115 A (HEFEI INSTITUTES OF PHYSICAL SCIENCE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 September 2017 (2017-09-19) entire description	1-10
A	US 2015090604 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.) 02 April 2015 (2015-04-02) entire description	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2022

Date of mailing of the international search report

02 June 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/137298

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104888824	A	09 September 2015	None			
CN	109331853	A	15 February 2019	None			
CN	109331852	A	15 February 2019	None			
CN	107175115	A	19 September 2017	None			
US	2015090604	A1	02 April 2015	WO	2013150116	A1	10 October 2013
				EP	2647430	A1	09 October 2013
				JP	2015520012	A	16 July 2015
				ES	2549636	T3	30 October 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/137298

A. 主题的分类 A01N 59/16(2006.01)i; A01N 25/00(2006.01)i; A01P 1/00(2006.01)i; B01J 31/06(2006.01)i; B01J 27/24(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) A01N; A01P; B01J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, WPI, EP0DOC, ISI: 氮氧化物, 贵金属, 铜, 银, 钽, 铌, 表面活性剂, 聚乙二醇, 聚乙烯吡咯烷酮, 吐温, Cu, Ag, Ta, Nb, photocatalysis, photocatalytic, noble metal, lanthanum, tantalum, niobium, BaTaO2N, CaNbO2N, TaON, BaNbO2N																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>HSIEH J.H. 等. "Photocatalytic and antibacterial properties of TaON-Ag nano-composite thin films" Thin Solid Films, 第518卷, 第24期, 2010年10月31日 (2010 - 10 - 31), 第7263-7266页</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104888824 A (渤海大学) 2015年9月9日 (2015 - 09 - 09) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109331853 A (同济大学) 2019年2月15日 (2019 - 02 - 15) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109331852 A (同济大学) 2019年2月15日 (2019 - 02 - 15) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107175115 A (中国科学院合肥物质科学研究院) 2017年9月19日 (2017 - 09 - 19) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015090604 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE等) 2015年4月2日 (2015 - 04 - 02) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	HSIEH J.H. 等. "Photocatalytic and antibacterial properties of TaON-Ag nano-composite thin films" Thin Solid Films, 第518卷, 第24期, 2010年10月31日 (2010 - 10 - 31), 第7263-7266页	1-10	A	CN 104888824 A (渤海大学) 2015年9月9日 (2015 - 09 - 09) 说明书全文	1-10	A	CN 109331853 A (同济大学) 2019年2月15日 (2019 - 02 - 15) 说明书全文	1-10	A	CN 109331852 A (同济大学) 2019年2月15日 (2019 - 02 - 15) 说明书全文	1-10	A	CN 107175115 A (中国科学院合肥物质科学研究院) 2017年9月19日 (2017 - 09 - 19) 说明书全文	1-10	A	US 2015090604 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE等) 2015年4月2日 (2015 - 04 - 02) 说明书全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	HSIEH J.H. 等. "Photocatalytic and antibacterial properties of TaON-Ag nano-composite thin films" Thin Solid Films, 第518卷, 第24期, 2010年10月31日 (2010 - 10 - 31), 第7263-7266页	1-10																					
A	CN 104888824 A (渤海大学) 2015年9月9日 (2015 - 09 - 09) 说明书全文	1-10																					
A	CN 109331853 A (同济大学) 2019年2月15日 (2019 - 02 - 15) 说明书全文	1-10																					
A	CN 109331852 A (同济大学) 2019年2月15日 (2019 - 02 - 15) 说明书全文	1-10																					
A	CN 107175115 A (中国科学院合肥物质科学研究院) 2017年9月19日 (2017 - 09 - 19) 说明书全文	1-10																					
A	US 2015090604 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE等) 2015年4月2日 (2015 - 04 - 02) 说明书全文	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																					
2022年4月23日		2022年6月2日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																					
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		李燕芳 电话号码 86-(10)-53962198																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/137298

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104888824	A	2015年9月9日	无			
CN	109331853	A	2019年2月15日	无			
CN	109331852	A	2019年2月15日	无			
CN	107175115	A	2017年9月19日	无			
US	2015090604	A1	2015年4月2日	W0	2013150116	A1	2013年10月10日
				EP	2647430	A1	2013年10月9日
				JP	2015520012	A	2015年7月16日
				ES	2549636	T3	2015年10月30日