

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 18/12 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814290. X

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100557080C

[22] 申请日 2002.5.15 [21] 申请号 02814290. X
[30] 优先权

[32] 2001. 5. 16 [33] FR [31] 01/06432

[86] 国际申请 PCT/FR2002/001629 2002. 5. 15

[87] 国际公布 WO2002/092879 法 2002. 11. 21

[85] 进入国家阶段日期 2004. 1. 16

[73] 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 L·盖诺 M·龙德特 R·加雷克

J·-P·佩蒂 A·德鲁瓦耶勒

Y·沃特尔斯

[56] 参考文献

US 6037289A 2000. 3. 14

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 段晓玲

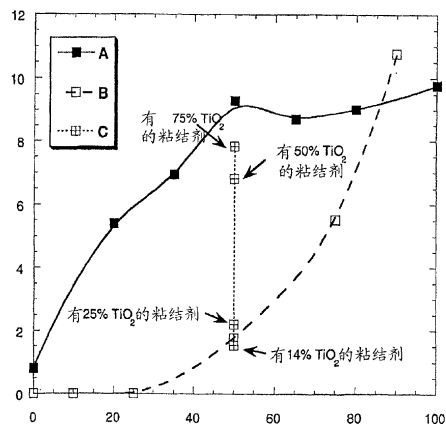
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 3 页

[54] 发明名称

带光催化涂层的底材

[57] 摘要

本发明的目的是一种在其至少一个面的至少一部分上有一具有光催化性质涂层的底材, 该涂层在含有至少一种半导体金属氧化物的主要无机粘结剂中, 含有光催化氧化钛, 特别地以锐钛矿型结晶的光催化氧化钛。 本发明还有一个目的是制备所述底材的方法, 特别地采用热分解前体或采用真空沉积技术制备所述底材的方法。



1、底材，在其至少一个面的至少一部分上具有有光催化性质的涂层，该涂层在含有至少一种半导体金属氧化物的基本是无机的粘结剂中含有光催化的氧化钛，所述半导体金属氧化物选自 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Co_3O_4 、 NiO 、 NiCo_2O_4 、 ZnO ； Al 、 ZnO ； F 、 SnO_2 ； Sb 、 SnO_2 ； F 、 ZrO_2 ； F 和 Sb_2O_3 ； F 。

2、根据权利要求1所述的底材，其特征在于所述的光催化的氧化钛是以锐钛矿型结晶的光催化氧化钛。

3、根据权利要求1所述的底材，其特征在于至少一部分光催化氧化钛以预先形成的微粒形式加到涂层中。

4、根据权利要求3所述的底材，其特征在于所述预先形成的微粒形式是以纳米尺寸的微粒形式。

5、根据权利要求1-4中任一权利要求所述的底材，其特征在于至少一部分光催化氧化钛在形成涂层时生成。

6、根据权利要求1-4任一权利要求所述的底材，其特征在于至少一部分光催化氧化钛在形成涂层时由前体热分解生成。

7、根据权利要求1-4中任一权利要求所述的底材，其特征在于该粘结剂还含有电绝缘化合物。

8、根据权利要求7所述的底材，其特征在于所述的电绝缘化合物是硅衍生物。

9、根据权利要求8所述的底材，其特征在于所述的硅衍生物是硅的氧化物、硅的氧氮化物、硅的氧碳化物或氮化物。

10、根据权利要求1-4中任一权利要求所述的底材，其特征在于粘结剂中一种或多种半导体金属氧化物的量是至少25重量%，直到100重量%。

11、根据权利要求10所述的底材，其特征在于粘结剂中一种或多种半导体金属氧化物的量是至少50重量%，直到100重量%。

12、根据权利要求1-4中任一权利要求所述的底材，其特征在于光催化氧化钛与粘结剂的重量比 $R_{\text{TiO}_2/\text{粘结剂}}$ 是10/90至60/40。

13、根据权利要求12所述的底材，其特征在于光催化氧化钛与粘结剂的重量比 $R_{\text{TiO}_2/\text{粘结剂}}$ 是10/90至50/50。

14、根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的底材，其特征在于涂层中氧化钛的量是 $5-100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

15、根据权利要求 14 中所述的底材，其特征在于涂层中氧化钛的量是 $10-50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

16、根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的底材，其特征在于涂层的光催化活性是，相对于所述涂层的氧化钛总量为至少 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

17、根据权利要求 16 所述的底材，其特征在于涂层的光催化活性是，相对于所述涂层的氧化钛总量为至少 5 或 10 或 $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

18、根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的底材，其特征在于至少一层具有热和光学功能的薄层，对物质从底材扩散出去的迁移构成障碍，该薄层位于所述底材与具有光催化性能的涂层之间。

19、根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的底材，其特征在于它是建筑材料，或是用于装备运动设备的材料，或是用于家用电器的材料。

20、根据权利要求 19 所述的底材，其特征在于所述建筑材料是玻璃窗、盖瓦材料、路面材料、地面材料、假平顶材料。

21、根据权利要求 19 所述的底材，其特征在于所述用于装备运动设备的材料是汽车、火车、飞机、船用玻璃窗。

22、根据权利要求 19 所述的底材，其特征在于所述用于家用电器的材料是炉壁、电冰箱/冷藏箱的玻璃状壁的材料。

23、根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的底材，其特征在于它是以玻璃或聚合物类透明材料为基的，或以陶瓷为基的或以瓦或砖为基的，或以木材、金属、水泥、石料、砂浆为基的，或以绝缘玻璃棉类纤维材料或玻璃增强纱组件为基的。

24、根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述底材的制备方法，其特征在于采用至少一种有机-金属或金属卤化物前体的热分解的技术、溶胶-凝胶型热分解、粉末热解、液体热解、气相热解的技术，沉积具有光催化性质的涂层。

25、根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于为了便于往涂层加入卤素，在从至少一种金属卤化物类的前体出发得到该涂层时，在氧不足化学计量的气氛下对所述涂层进行热处理。

26、根据权利要求 1-23 中任一权利要求所述底材的制备方法，其

特征在于采用真空沉积技术沉积具有光催化性质的涂层。

27、根据权利要求 26 所述底材的制备方法，其特征在于所述真空沉积技术是阴极溅射技术。

带光催化涂层的底材

本发明涉及带光催化涂层的底材,得到这样一种涂层的方法及其不同的应用。

更具体地,本发明涉及含有金属氧化物基,特别地氧化钛基的半导体材料的涂层,它们在适当波长射线作用下能引发自由基反应,导致有机产品的氧化。

这些涂层因此能够赋予它们所覆盖材料以新功能,特别是防污、杀真菌、杀细菌性能,可以与亲水、防雾汽、光学性能结合起来。

能够设想各种各样的底材,特别地在车辆或建筑物中使用的底材,例如玻璃窗、幕材、壁板、屋顶、地板材料,像瓦、石板瓦、石板、方砖,更一般地在建筑中使用的任何材料。这些材料例如可以是玻璃、金属、玻璃陶瓷、陶瓷、水泥、砖、木、石料或用这些天然材料再造的材料、塑料、矿棉类纤维材料,尤其过滤方法用的材料等。

还可以将这些材料分在特别用作玻璃窗透明材料类中,例如玻璃底材,软或硬的塑料底材,像聚酯或聚丙烯酸酯底材,如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)上。这些底材也可以按无孔或少孔材料类(玻璃)或按(相对)多孔材料类,例如瓦和陶瓷进行分类。

可以将这些单一材质的底材看作是如玻璃底材,或包括一层叠加材料的底材,如有打底类幕墙涂层的幕墙。

由国际专利申请 WO 97/10186 和 WO 97/10185 已经知道含有具有光催化性质的锐钛矿型结晶 TiO_2 的涂层,即由适当有机金属前体通过热分解得到的和/或由无机或有机粘结剂包封的“预-结晶的” TiO_2 微粒得到的涂层。

由专利 WO 99/44954 还知道对这些类涂料作了改进,其改进之处是使用以粘结剂包封的预结晶 TiO_2 微粒,这种粘结剂也含有部分结晶的 TiO_2 : 该粘结剂因此参与这些微粒的光催化作用,同时增强了该涂料在光催化性和耐久性方面的性能。

由专利申请 EP-1 036 826 和 EP-1 081 108 还知道,在含有氧化锆的粘结剂中使用了 TiO_2 微粒的涂层。

因此,本发明的目的是改进已知的光催化涂层,特别是提高光催化

性能水平，其性能随时间推移的持久性和/或机械/化学耐久性的水平。

首先，本发明主题是一种底材，在底材至少一个面的至少一部分上有光催化涂层，该涂层含有光催化氧化钛(优选地，基本或主要地为锐钛矿型)，该氧化钛处在含有至少一种半导体金属氧化物的基本无机粘结剂中。

优选地，选择一种在太阳光照射下基本无光催化活性(或在这种情况下，其光催化活性明显小于 TiO_2)和显著的电子导电性的半导体氧化物。有利地，选择它的电阻率小于或等于 10^8ohm.cm ，特别地小于或等于 10^7 或 10^6ohm.cm 。甚至可以选择低得多的电阻率，例如小于 10ohm.cm 。(广义地，如果粘结剂含有几种半导体氧化物和任选地其它非导电化合物，则这种电阻率可以是粘结剂整体电阻率)。

事实上，如下面将要详细解释的那样，证实了与电绝缘的粘结剂，例如 SiO_2 基粘结剂相比，半导体氧化物(因此具有一定水平的电子导电性)以一种与光催化 TiO_2 结合的粘结剂形式能提高光催化过程的效率。惊奇地，使用本发明的这样一种“导电”粘结剂能提高其涂层整体的光催化水平，还能提高这种功能的耐久性。

因此，本申请不同于专利 WO 99/44954 的教导。在本发明中不涉及通过使用部分结晶的本身是光催化的粘结剂，使该涂层具有更好的光催化性。这里，不涉及将结晶 TiO_2 微粒的高光催化活性与来自粘结剂的较低光催化活性加合起来。在本发明中，在完全开发之前只是研究粘结剂的电子导电性，另外，该粘结剂可以是完全无定形的，本身完全没有光催化活性。

于是，本发明发现在光催化材料与密切结合的材料，即其粘结剂之间存在一种合作作用或协同作用。

根据本发明的第一个具体实施方案，至少一部分光催化氧化钛(特别地全部或大部分)以预先形成的微粒形式加到涂层中。优选地，选择纳米尺寸的微粒。这些微粒一般是以微晶聚集体形式存在，该聚集体的平均尺寸为约 5-80nm(例如 30-60nm)，该微晶的平均尺寸为约 5-20nm(特别地 5-10nm)。一般把它们配制成在液体相中的分散液形式，特别是在水性介质中的胶体悬浮液形式或在一种或多种有机溶剂中的分散液形式。通过将它们的形状近似为球形的近似处理(即使不一定是这种情况，这些微粒也可以有透镜状形状或棒状形状)，这些平均尺寸

相应于直径。在第一种近似中，可以认为在最后涂层中见到同样的聚集体，这些聚集体仅仅发生了轻微的结构或尺寸变化。事实上，观察到当生产涂层的方法涉及热处理时，一般还伴随有微晶尺寸的明显增加，例如增加因子为 1.5-2.5，如在前述专利 WO 99/44954 中所详细解释的。

根据本发明的第二个具体实施方案，在形成涂层期间，特别地通过热分解有机金属或金属卤化物或金属盐类前体而生成涂层期间，生成了至少一部分光催化氧化钛。如在前述专利 WO 97/10186 中所解释的，溶胶-凝胶或专为此用的前体热解类的涂层沉积技术(下面详细描述)能够就地形成光催化 TiO_2 “微粒”(或者从热沉积产生的微粒，或者通过沉积后的热处理的结晶)。在这种情况下，还存在着分布在该粘结剂内的 TiO_2 结晶晶畴(锐钛矿)，可以把它们看作与在第一个具体实施方案中描述的预先生成的微粒相似，已知还可能存在 TiO_2 无定形晶畴。

这两个具体实施方案是可两者择一的或可以合并的。

为了扩大本发明“导电”粘结剂的影响(在说明书的余下部分，这个术语包括在该粘结剂内存在一种或多种半导体金属氧化物)，用一种金属或一种卤素掺杂该粘结剂中的一种或多种半导体氧化物，可以增加其电子导电性。具体地采用一种卤素使用沉积技术通过热分解含卤素前体(这些前体同样是涂层中其中一种氧化物的前体，或是一种只带有卤素官能团的前体)，即前面提到的技术，可以实现这种掺杂。为了便于往涂层中加入卤素，特别当从金属卤化物类前体开始时，可以在其沉积前或后，在不足化学计量氧的气氛下对涂层进行热处理。

事实上，应该在很宽的意义上理解术语“掺杂”，其意义为掺杂剂被整合到涂层中，并不必仅仅定位于粘结剂中或构成该粘结剂的其中一种化合物上。

对于同样量的光催化 TiO_2 ，使用导电粘结剂可达到更高的光催化水平，由于这个原因而使本发明人感兴趣。事实上，在以紫外光为中心的足量辐射作用下，在光催化 TiO_2 微粒中产生电子-空穴对：这些空穴引发自由基反应，引起有机物质的氧化，这些电子促进了电化学还原反应的进行。导电粘结剂的存在提供了两种选择：

一方面，它可能接受在光催化 TiO_2 中产生的光电子，并且有可

能让这些光电子在其中进行电化学反应，主要是还原氧。因此在光催化微粒与它们的粘结剂之间存在一种合作用，光催化微粒处在由光-孔穴产生的氧化反应的围攻之下，而粘结剂处在由转移到其中的光电子产生的还原反应的围攻之下。因此在光催化现象中涉及的氧化还原循环应得到优化，于是有可能使电子得到有效利用，

➤另一方面，这种电子的“流失”不利于由这些微粒产生的电子-空穴对的自发重组，这里的颗粒再次会沿着微粒更高效率的方向移动。

可能出现两种情况，但不限于这些情况：

在第一种情况下，该粘结剂中一种或至少一种半导体金属氧化物具有其最低的导带能级，其能级是：

(1)- 低于或等于光催化氧化钛的最低导带能级；

(2)- 在 O_2/H_2O_2 或 O_2/H_2O 氧化还原电对中，接近于氧的电子能级(最可能的)， E_{ox}^0 。

①- 该粘结剂和光催化氧化物的导带的相对位置是重要的：即使导电粘结剂具有足以将这些电子带到粘结剂表面的电子传导水平，但粘结剂的导带在能量上也必须接近光催化的 TiO_2 ，优选地低于光催化的 TiO_2 ，使得这些电子可以从一种材料跳跃到另一种材料，

②- 关于 O_2/H_2O_2 或 O_2/H_2O 氧化还原电对的能级 E_{ox}^0 ，如果这个能级与导电粘结剂导带的能级相似，将有利于还原反应(在粘结剂上)和氧化反应(在 TiO_2 上)这两个反应，并且这些电子将能进行所希望的电化学反应。

许多氧化物满足这两个条件①和②。

特别地涉及氧化钛 TiO_2 、氧化锡 SnO_2 、氧化锑(特别是 Sb_2O_3 和/或 Sb_2O_5)、氧化锌 ZnO 、氧化钨 WO_3 、氧化钴 Co_3O_4 、氧化镍 NiO ，以及钴镍混合氧化物 $NiCo_2O_4$ 。这些氧化物中的每种氧化物也可以被掺杂(例如 $ZnO: Al$ 、 $SnO_2: Sb$ 、 $SnO_2: F$ 、 $ZrO_2: F$ 、 $Sb_2O_3: F$ 和 $ZnO: F$)。还可能涉及含有锰(亚锰酸盐类)的混合氧化物和含有钴(辉钴矿类)的混合氧化物。

证实了含有 Co 、 Ni 或 Mn 的上述氧化物有另外的好处：它们是催化还原氧的化合物。上面提到的氧化还原反应也是有利的。参考文献研究了 Ni 和 Co 的混合氧化物的催化性质，特别是 L.A. De Faria,

J.F.Koenig、P.Chartier 和 S.Trasatti 发表的文章“Ni 和 Co 混合氧化物的表面性质:采用 X 射线、XPS、BET 和 PZC 的研究”(《Electrochimica Acta》44(1998), 1481-1489)。许多发表的文章描述了通过溶胶-凝胶获得 Ni 和/或 Co 氧化物的方法,例如 F.Svegl 等人在《Electrochimica Acta》45(2000), 4359-4371 中发表的文章、G.Spinolo 等人在《电分析化学杂志》(Journal of Electroanalytical Chemistry)423(1997), 49-57 中发表的文章和 J.G.Kim 等人在《应用表面科学》(Applied Surface Science)165(2000),70-84 中发表的文章。

因此本发明的一种有利实施方法包括“导电”粘结剂不仅是电子导体,而且还催化氧的还原反应(如果它含有多种氧化物,则针对它所包含的多种半导体氧化物中的至少一种)。

在第二种情况下,粘结剂中一种或至少一种半导体金属氧化物具有:

- (1) -其最低的导带能级,该能级高于光催化氧化钛的导带能级,
- (2) -在禁带中的电子态,尤其与结构缺陷和/或悬挂键相关的电子态。特别涉及氧化铝 Al_2O_3 和氧化锆 ZrO_2 (任选掺杂的)。尽管它们导带的位置不利,但这类氧化物还显得很有利,因为它们具有位于它们禁带中的中间能态,这些中间能态允许它们接受电子(和接近 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 或 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对的能级 E_{ox}^0)。

根据本发明的一种具体实施方案,本发明的粘结剂还可以含有至少一种电绝缘化合物,特别是硅衍生物,像硅的氧化物、硅的氧氮化物、氧碳化物或氮化物。

关于“绝缘”,它应该理解是电阻率高于 10^{10}ohm.cm ,特别地高于 10^{12}ohm.cm 的材料。

本发明的一个极有利的结果是人们可以非常自由地调节涂层中光催化 TiO_2 的含量:甚至相对不太高的含量都能够借助导电粘结剂的放大作用达到令人满意的光催化水平。特别在使用预先形成的光催化 TiO_2 微粒的具体实施方案中,这可能是非常有意义的,因为在涂层中高的预先形成微粒含量一般易于降低该涂层在其沉积涂层的那个底材上的耐久性和/或粘附性:本发明因此能够达到性能/耐久性的较好折衷,更特别地在这个具体实施方案能够达到性能/耐久性的较好折衷。

因此,例如可以选择光催化氧化钛与粘结剂之间的重量比 $R_{\text{TiO}_2/\text{粘结}}$

剂,其重量比是 10/90 至 60/40,特别地 10/90 至 50/50 或 20/80 至 40/60。

关于粘结剂组成,优选粘结剂中的一种或多种半导体金属氧化物含量为至少 25 重量%,特别地至少 50 重量%,直到 100 重量%。如前面所看到的,添加非导电材料,像 SiO_2 可能是有意义的,从光学范畴考虑尤其如此:于是, SiO_2 的存在可以降低涂层的总折射指数,这样能够在需要时减少其光反射。

有利地,在涂层中的氧化钛量是 $5\text{-}100\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$,特别地为 $10\text{-}50\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$,或 $15\text{-}35\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。这里,涉及整个氧化钛,它同时含有光催化的结晶 TiO_2 和任选地(无定形的)光催化的 TiO_2 ,如果在粘结剂中存在这种 TiO_2 的话。

本发明的优选实施方式包括其涂层,该涂层的粘结剂是用任选与氧化硅结合的氧化锆或氧化钛构成的。

本发明的这些涂层尤其具有涂层的光催化活性,相对于氧化钛总量为至少 $2\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$,特别地至少为 5、10 或 20 $\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ 。这个活性与 TiO_2 总量相关的事实能够更好地评价粘结剂对它们的性能的影响,如这些实施例后来证明的。

本发明的涂层,尤其当它们用于覆盖用于制造玻璃窗的玻璃或透明底材时,优选地仍是干涉厚度(至多 $1\ \mu\text{m}$,一般约 $10\text{-}300\text{nm}$)。

本发明的一个具体实施方案包括将该涂层与至少另外一个具有干涉厚度的层结合起来。可能特别涉及具有热性质(低发射率)、光学功能(为了降低光反射水平或通过干涉作用改变其颜色)或对物质从底物中扩散出去的迁移构成障碍:这时将该层插在底材与涂层之间。当底材是用玻璃制造的时,这对于阻断碱金属扩散是特别有效的。下面阻挡层可以用硅的衍生物制造的,如氧化硅、硅的氧碳化物或氧氮化物或氮化物,或是以任选掺杂的金属氧化物为基的($\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SiO}_2\text{:Sb}$ 等)。该涂层因此可以构成例如反射热/低-发射率叠层中的最后层。

在本申请的序言中已经提到本发明的涂覆底材的应用。事实上可能涉及任何建筑材料,特别是玻璃窗、盖瓦材料、路面材料、地面材料或假平顶材料。还可能涉及在运动设备(汽车、火车、飞机、船)中使用的材料,特别是玻璃窗,或涉及用于家用电器的材料(炉壁、电冰箱/冷藏箱的玻璃状壁等)。

可使用的底材因此是非常多种多样的:玻璃或聚合物类透明材料、

陶瓷、玻璃陶瓷、木材、金属、水泥、石料、衬面涂层、由天然材料再加工得到的材料等。

还可以将涂层沉积在具有隔热和/或隔声的矿棉类纤维材料上，或任何增强纱的组件上，以便在例如过滤领域中应用。

本发明的涂层还是亲水的，按照这些应用，可以根据需要开发它们的防-污和/或杀菌/杀真菌和/或防雾的功能。

本发明还有一个目的是上述涂覆底材的制造方法。在第一个具体实施方案中，可以采用一种涉及至少一种有机-金属前体或呈金属卤化物或金属盐形式前体的热分解技术。清楚地说，沉积段可后接或不接沉积后热处理步骤，例如在 350-550℃ 下处理约 30 分钟至几小时(溶胶凝胶类的冷沉积或热解类的热沉积)。

在第二个具体实施方案中，可以采用真空沉积技术，特别是阴极溅射技术，优选地采用磁场帮助的阴极溅射技术。它可以是活性溅射(从一种金属/多种金属，合金靶出发，在至少氧化性物质存在下沉积)，或是非活性溅射(从具有适当组成的陶瓷靶出发)。

下面通过非限制性的实施例和下述附图更详细地描述本发明。

图 1-3: 在涂层的光催化活性水平中有关介入本发明导电粘结剂的可能机制细节。

图 4: 表示本发明涂层的光催化活性的图。

图 1 能够说明在前面提到的第一种情况，即导电粘结剂含有半导体氧化物时，该氧化物的导带最低水平是在光催化 TiO_2 导带的最低水平以下。轴 x 代表增加的电子能级(eV)，实线 C_1 相应于光催化 TiO_2 导带的最低水平，虚线 C_2 相应于例如 SnO_2 、 Sb_2O_3 或 ZnO (粘结剂)导带的最低水平，线 C_3 相应于光催化 TiO_2 价带的最低能级。轴 x 是涂层厚度(在左边)与其面向外的表面(在右边)之间的边界。水平线 C_4 代表费米能级。

通过光-激发，用符号 e^- 表示的电子因此穿过 TiO_2 导带，到达例如能量更低的 SnO_2 导带。该电子然后易于到达涂层表面。

图 3 纵坐标标度表示不同氧化物导带的低能量(在 $\text{pH} = 7$ ，以 eV 表示)，以及在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 或 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 氧化还原电对中氧的能级 E_{ox}^0 (E_{ox}^0 是概率最高的能级，在宽度约 0.8eV 的高斯分布的中心)。可以证实适当地放入例如处在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 和/或 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 氧化还原电对的两个能级之间

的 SnO_2 ，以便使用从光催化微粒回收的电子将氧电化学还原成 H_2O_2 或 H_2O 。氧化物 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 NiO 也是合适的； WO_3 和 Co_3O_4 是有点低，但还合适，因为它们与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对的氧化还原电位的差小于 0.5eV ，特别地小于 0.4eV ， Co_3O_4 是催化还原氧的已知氧化物。

图 2 说明了上面提到的第二种情况：在这种情况下，采用了与图 1 同样的惯例，例如在 ZrO_2 或 Al_2O_3 中导电粘结剂的导带高于光催化 TiO_2 的导带。它们在图 3 中的位置在理论上似乎是不利的。事实上，这两种氧化物同样能够接受来自光催化材料的电子，因为它们在其禁带中具有中间能态(在图 2 中沿轴 x 用画出的阴影线区域表示)。

实施例 1-5

这五个实施例涉及 3 毫米二氧化硅-碳酸钠-石灰透明玻璃底材，其上有采用 CVD(化学蒸汽沉积)法(气相热解)按照已知方式沉积的第一 SiOC 层，然后由 $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ 混合粘结剂构成的光催化涂层，再用预先形成的 TiO_2 微粒包封。

采用溶胶-凝胶法，采用浸涂法，如在前面引用的专利 WO 99/44954 中所描述的方法，从含有该粘结剂前体的溶液(1)出发并且使用下述化合物进行沉积：

⇒作为溶剂：乙醇和乙二醇，其质量比为 75/25

⇒作为稳定剂：乙酰基丙酮酸酯，

⇒作为 TiO_2 的前体：四丁氧钛(TBT)

⇒作为 SiO_2 前体：正硅酸四乙酯(TEOS)，和

下列分散液(2)：

⇒含有光催化结晶微粒的乙二醇液相，其结晶微粒特征如下：

➡微粒的比表面： $\geq 350\text{ m}^2/\text{g}$

➡微粒尺寸： $\approx 40\text{nm}$

➡构成微粒的微晶尺寸：7nm

➡结晶相：80%以上锐钛矿。

然后按照专为此而提出的浓度/比例合并溶液(1)和分散液(2)，以便涂层中的粘结剂具有所要求的 TiO_2 和 SiO_2 以及纳-微粒含量。

使用棕榈酸以下述方式测量涂层的光催化活性：采用喷射方法，使用氯仿溶液在待试验板上沉积棕榈酸层。然后通过称重测定沉积量。然后将该板置于 UV 辐照下(约 $30\text{W}/\text{m}^2$)，随着时间的推移，测定由于

棕榈酸存在所引起的混浊。这样能够确定棕榈酸的消失速度，以 nm/h 表示。这个速度还可能与所研究玻璃窗(用层的厚度表示)上的 TiO_2 总量(以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表示)相关，并且这时以 $(\text{nm}/\text{h})/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ 表示。

这五个实施例的涂层都含有 50 重量%预先形成的 TiO_2 纳微粒和 50 重量%分布在 SiO_2 与 TiO_2 之间的粘结剂。它们在沉积后在约 500 $^{\circ}\text{C}$ 下退火。

下表 1 汇集了每个实施例的下述数据(实施例 1 的粘结剂为 100% SiO_2 ，因此是对比实施例):

➤在粘结剂中，相对于 SiO_2 的 TiO_2 含量，以摩尔%表示：“粘结剂的 % TiO_2 ”，

➤相对于涂层中的 TiO_2 总量，根据上面描述的试验，涂层的光催化活性水平“AP”，以 $\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ 表示。

表 1

实施例	粘结剂的 % TiO_2	AP
1(对比)	0(100% SiO_2)	1.1
2	14	1.5
3	25	2.2
4	50	6.8
5	75	7.8

实施例 6

这个实施例涉及采用所述的“浸-涂”技术，在同样底材上沉积的涂层，该涂层含有 50 重量%预先形成的 TiO_2 纳微粒(在上述实施例中使用的纳微粒)和 50 重量%以 100%氧化锆为基材的粘结剂。

操作方式如下：往异丙醇中添加异丙氧锆。往其中添加乙酰基丙酮，再用乙醇进行稀释。然后让这个溶液与纳微粒在硝酸酸化水中呈胶体悬浮状的分散液进行混合。在沉积后，涂层在约 500 $^{\circ}\text{C}$ 下退火，根据上述实施例使用的方法，如此得到涂层的光催化活性 AP 是 2.5 $\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ 。

实施例 7 和 8

这些实施例涉及只是含有 10% 预先形成的纳微粒的涂层。

实施例 7 是对比实施例，该涂层含有 100%SiO₂ 粘结剂，采用浸涂进行沉积。

实施例 8 使用 100%SnO₂ 粘结剂，其中掺杂锑。

对于实施例 7，使用如实施例 6 中的 TiO₂ 纳微粒胶体悬浮液和 TEOS 基的溶液。

对于实施例 8，操作方式如下：将氯化锡(II)(SnCl₂)溶于二甲基甲酰胺中。然后把氯化锑溶于二甲基甲酰胺中，再把第二种溶液加到第一种溶液中。然后添加如前面所述的 TiO₂ 纳微粒胶体悬浮液，并且调节其浓度。采用浸涂法沉积涂层。该涂层在约 500℃ 下退火。

对于实施例 7，测定的光催化活性 AP 是 0.1 nm/h/(μg/cm²)。

对于实施例 8，测定的光催化活性 AP 是 3 nm/h/(μg/cm²)。

由这组实施例 1-8 可以看出，在等量 TiO₂ 下，该粘结剂直接影响涂层的光催化活性，而不是(或几乎)不是光催化本身。

对于实施例 8，这是特别明显的，它含有非常少的光催化 TiO₂ 纳微粒。

因此，证明了粘结剂的半导体性质和电子导电性质。

为记忆起见，将本发明范围内可以使用的导电氧化物的电阻率与玻璃和 SiO₂ 的电阻率进行比较：

ZnO:Al	10 ⁻³
SnO ₂ :Sb	10 ⁻²
SnO ₂ :	5
ZrO ₂ :	10 ⁷
TiO ₂ :	10 ⁵
玻璃:	10 ¹²
SiO ₂ :	10 ¹⁷

然后，以与实施例 1-5 组类似的方式(同样的沉积方式，同样的前体)，使用 TiO₂ + SiO₂ 混合粘结剂和 TiO₂ 纳微粒粘结剂进行了三组实施例 A、B、C。

下表 2 汇集了每组的每个实施例(这些百分数是以重量表示的)的

➤纳微粒 TiO₂ 的%

➤粘结剂的%TiO₂

· 粘结剂的 %SiO₂

在其整个涂层中涂层光催化活性值 AP', 以 nm/h 表示, 与该涂层中总 TiO₂ 量相比的涂层光催化活性值 AP, 以 nm/h/(μg/cm²)表示, 和该涂层中 TiO₂ 的量 Q(在纳微粒和粘结剂中含有的), 以 μg/cm²表示。

表 2

% 纳微粒的 TiO ₂	粘结剂中 % TiO ₂	粘结剂中 % SiO ₂	AP' / nm.h ⁻¹	Q=TiO ₂ 的量(纳微粒和粘结剂) / μg.cm ⁻²	AP nm.h ⁻¹ .μg ⁻¹ .cm ²
组 A					
0	100	0	18	22.3	0.81
20	100	0	128	23.7	5.40
35	100	0	159	22.9	6.94
50	100	0	231	24.8	9.30
65	100	0	210	24.1	8.71
80	100	0	167	18.5	9.03
100	100	0	222	22.7	9.78
组 B					
0	14	86	0	1	0
10	14	86	0	8.3	0
25	14	86	0	17.6	0
50	14	86	58	32.7	1.77
75	14	86	233	42.1	5.53
90	14	86	535	49.7	10.77
组 C					
50	14	86	15	9.7	1.55
50	25	75	25	11.3	2.21
50	50	50	88	12.9	6.82
50	75	25	137	17.5	7.83

图 4 以图形表示这些涂层的光催化活性: 横坐标表示涂层中纳微粒的重量百分数, 纵坐标表示 AP 值: 该图充分证明了在粘结剂中 TiO₂ 越多, 光催化活性增加越多(组 C)。B 组与 C 组比较可清楚地表明, 粘结剂中电子导电材料的量与 TiO₂ 纳微粒的量都对涂层的光催化活性水平有显著的影响。

根据组 D 的实施例

最后一组实施例涉及一种具体实施方案, 其中通过专为此用的前体热分解就地产生光催化 TiO₂, 并且至少部分结晶(这样可能需要后沉积物退火操作)。

这些实施例使用由 TiO₂ 得到的各种不同类型的粘结剂。来自前体

热分解的 TiO_2 部分是锐钛矿(光催化的)结晶, 部分是无定形。在前面实施例中已经使用的玻璃底材上, 采用液体热解方法进行沉积。

下面表 3 汇集了该组的每个实施例:

➤ 粘结剂类型(式 Sb_2O_x 代表 Sb_2O_3 或者 Sb_2O_5 , 未测定氧的化学计量)

➤ 在这些涂层中 TiO_2 的量(采用 X 荧光测定: 以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表示): Q_{TiO_2}

➤ 如前面定义的 AP 值, 以 $\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ 表示

➤ 涂层总物质量, 也以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表示: Q_{TOT}

对于所有这些实施例, TiO_2 (它是结晶的或者无定形的)与涂层的其它组分(粘结剂)之比是, 按照这些实施例, 每 10 摩尔 % Si 或其它金属为 90 摩尔 % TiO_2 。

表 3

实施例	Q_{TiO_2}	Q_{TOT}	粘结剂	AP
D-10	15.4	15.4	TiO_2	19.4
D-11	12.1	14.6	SnO_2	11.5
D-12	12.4	15.0	$\text{SnO}_2:\text{F}$	12.5
D-13	11.1	12.7	Al_2O_3	4.8
D-14	11.8	13.5	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$	4.7
D-15	15.8	18.5	ZrO_2	17.8
D-16	16.0	18.7	$\text{ZrO}_2:\text{F}$	20.0
D-17	19.5	25.0	Sb_2O_x	3.0
D-18	17.0	21.8	$\text{Sb}_2\text{O}_x:\text{F}$	1.5
D-19	19.6	21.8	ZnO	1.8
D-20	20.3	22.6	$\text{ZnO}:\text{F}$	2.2

这些实施例中每个实施例的前体是文献中已知的有机-金属、卤化物或金属盐类的前体。对于完全由 TiO_2 构成的实施例 D-10, 其涉及的前体与实施例 1-5 中的相同。

下表 4 列出了在这些实施例中, 根据如此涂覆的玻璃光源 D_{65} 测定的光透射值 T_L , 以及反射光值 R_L (同样光源)。还列出同样以 % 表示的

漫透射值 T_d 和 δ 值 T_d , 它相应于在进行下述机械摩擦试验后涂层的漫透射变化情况: 对该涂层进行干摩擦试验, 该试验包括将往复运动与负载圆筒的特定旋转相结合。圆筒的负载是 390g/cm^2 , 往复运动的速度为每分钟 50 个来/回, 特定旋转速度是每分钟 6 转。 T_d 值是在 500 次往复循环后测定的。

表 4

实施例	T_L	R_L	T_d	δT_d
D-10	83.3	16.2	0.5	0.6
D-11	86.7	13.1	0.2	0.9
D-12	86.3	13.4	0.3	0.5
D-13	87.3	12.5	0.2	3.5
D-14	86.3	13.5	0.2	2.6
D-15	81.2	18.5	0.3	1.2
D-16	80.9	18.8	0.3	0.6
D-17	81.9	17.6	0.5	0.3
D-18	83.2	15.1	1.7	1.2
D-19	81.9	17.4	0.7	0.4
D-20	81.3	18.3	0.4	1.3

这些结果证实了前面的结果, 即“导电”粘结剂在很宽的比例范围内能够改善光催化涂层的性能, 还能得到耐摩擦的有良好光学质量的涂层。

总之, 全部这些结果表明, 可以最好地选择本发明的导电粘结剂, 这些粘结剂能够从光催化结晶微粒/晶畴中除去光生电子, 并且在涂层中进行有利的氧化还原反应。

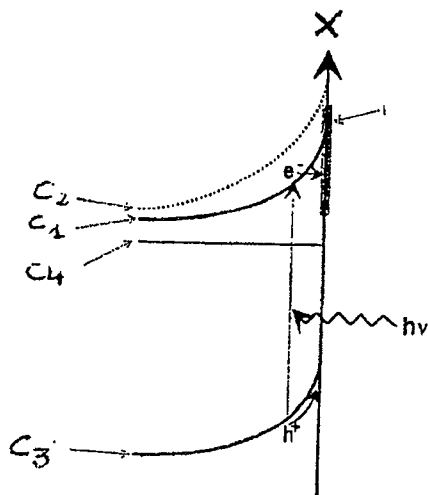


图 2

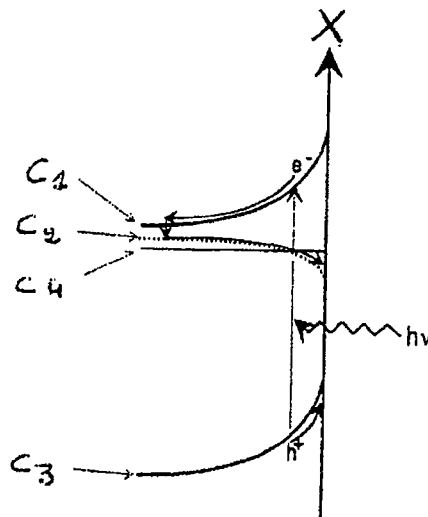


图 1

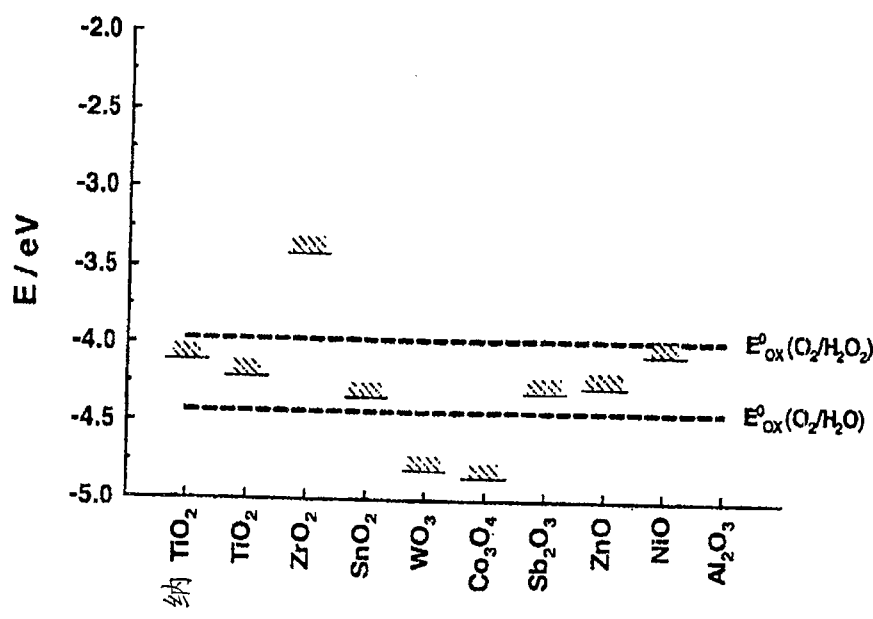


图 3

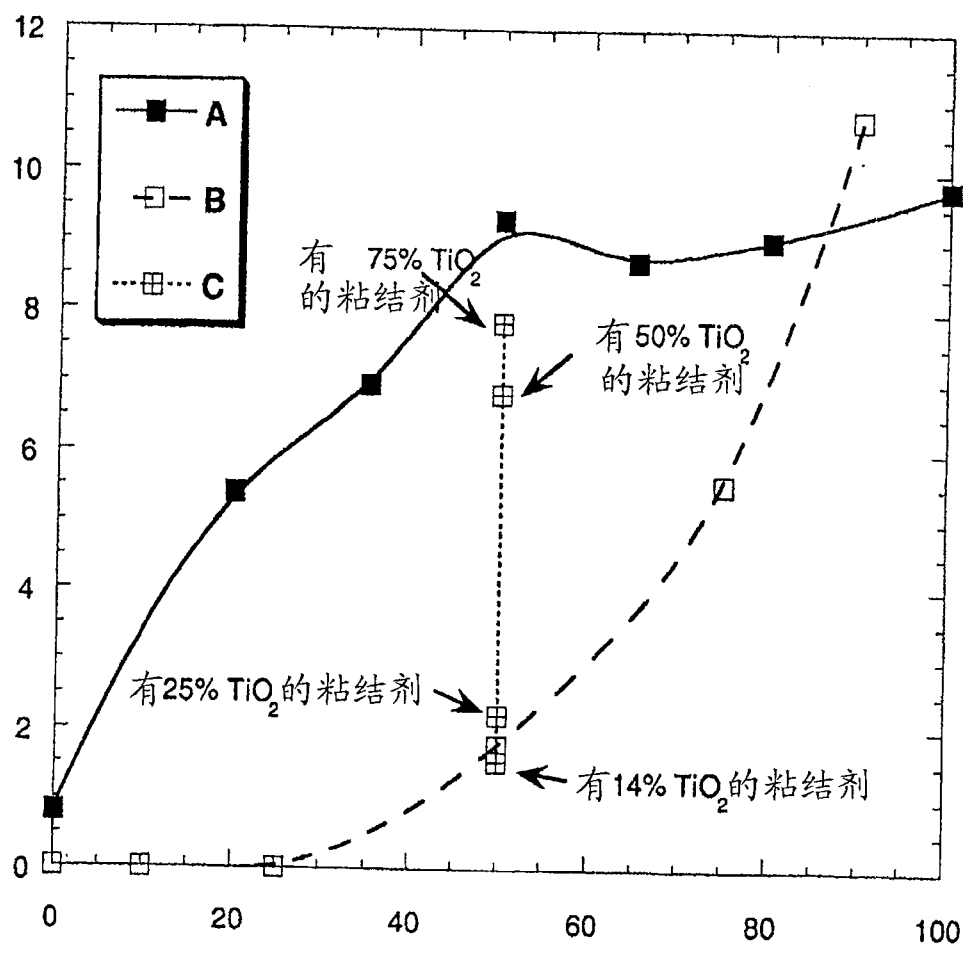


图 4