

减少Low-E玻璃氧化的方法探讨

杨永华 孙叠文 屈生永

格兰特工程玻璃（中山）有限公司 广东中山 528437

摘要 实验得知离线Low-E玻璃出现氧化与储存环境关系十分密切，通过公司在日常生产过程中为减少Low-E玻璃氧化积累的一些经验，系统阐述了Low-E玻璃氧化与储存环境中温湿度的关系，以及Low-E玻璃生产过程中的玻璃转运、密封包装、中空合片、分子筛充放与外露、封胶等方面采取的切实有效控制方法及实际效果。

关键词 减少 Low-E 玻璃 氧化 方法

随着社会对建筑节能要求越来越高，Low-E玻璃由于其良好的节能效果广泛应用于各类建筑。当前使用的Low-E玻璃中，离线磁控溅射法生产的Low-E玻璃占据很大的份额。然而，由于离线Low-E玻璃的膜层结构等因素，使得其中关键层银膜容易被氧化，导致玻璃出现性能下降、外观出现斑点、变色等现象，导致玻璃报废。下面以格兰特工程玻璃（中山）有限公司在多年离线Low-E玻璃生产实践中，减少Low-E玻璃氧化现象发生所采用的各种控制方法为例，探讨了在生产中为减少Low-E玻璃氧化所采取的措施及方法，供同行参考。

1 Low-E玻璃氧化与外在环境的关系

1.1 Low-E玻璃的氧化现象

Low-E玻璃暴露在空气中银膜会被氧化是大家所共知的现象，主要表现在膜层出现变色，严重时出现可扩散的斑点，如图1。同时，Low-E玻璃银层氧化被居多文献^[1]所报道，图2是文献所载银膜裸露在空气中不同时间银膜被氧化的AFM图。

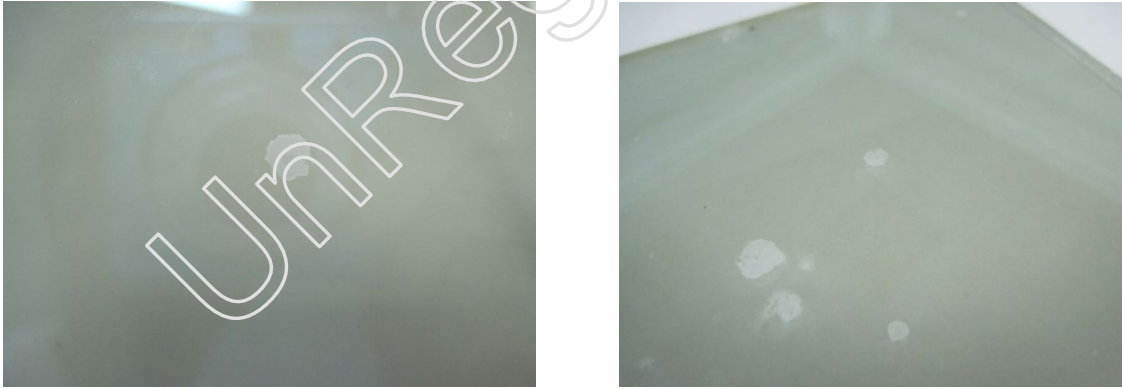


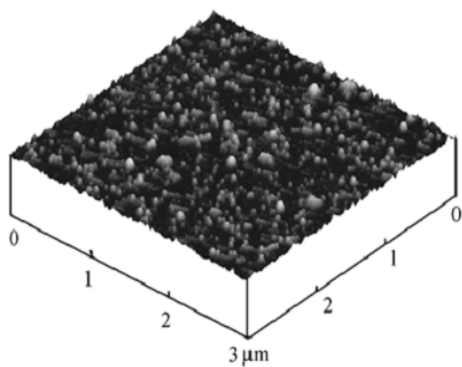
图1 Low-E玻璃氧化出现斑点图

1.2 Low-E玻璃的氧化产生原因分析

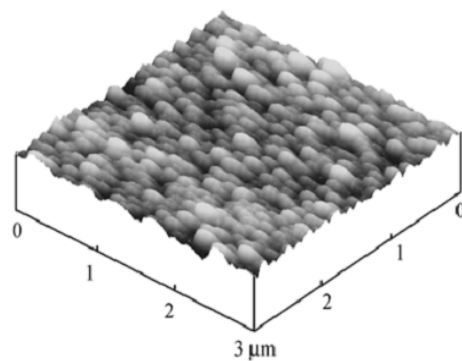
磁控溅射法生产的离线Low-E玻璃，在镀膜完成后到进行后续中空和片前的储存，行业的普遍做法是采用密封包装、添加干燥剂等，减少Low-E膜层暴露在空气中，避免膜层与湿气的过多接触。

在相关文献报道中：Ando 等^[2-4]认为：湿气通过渗透作用到达Ag层的界面处，增强了Ag层的迁徙，导致Ag层的晶化；Ag层的晶化产生了内应力，降低了上层氧化物层与Ag层的结合力，导致上层氧化物层的脱落，从而破坏了膜层结构。

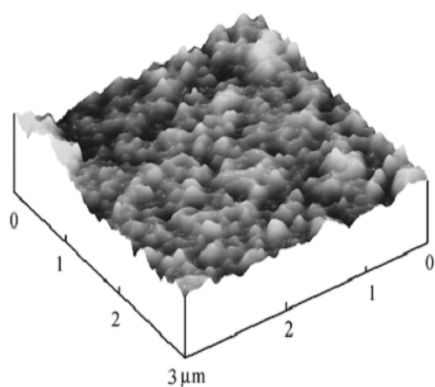
从日常生产经验与文献资料显示，湿气是造成Low-E玻璃氧化现象发生的主要原因之一。为进一步论证其准确性，我们进行了下列实验。



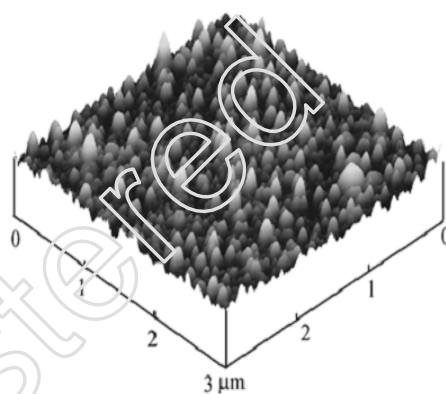
A 未氧化的银膜



B 氧化18日后的银膜



C 氧化36日后的银膜



D 氧化60日后的银膜

图2 银膜不同氧化时间的AFM图

1.3 Low-E玻璃的氧化与空气湿度关联实验

实验样品：格兰特公司Low-E产品中 GEAB180，玻璃基片：6mm白玻璃；

样品规格：300mm×300mm 仪器型号：GDJS-0140；

温度范围及偏差：-10℃ ~ +200℃，±2℃；

湿度范围及偏差：RH 20% ~ 98%，+2% -3%；

实验方法：一次放入10片样品，样品膜层朝上，恒温恒湿至一定数值。一段时间后，肉眼距样品500mm垂直目视样品膜层变化，纪录氧化点出现点数（ $\Phi \geq 0.2\text{mm}$ ）。

实验所得数据如下表。

表1 24小时内不同温、湿度条件下Low-E玻璃氧化数

温度 (°C)	10°C			25°C			40°C		
湿度 (RH %)	30	65	95	30	65	95	30	65	95
样品数量(片)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
出现可视氧化点样品数(片)	0	0	1	0	1	1	0	1	2
单一样品最多氧化点(个)	0	0	1	0	1	3	0	2	2
所有样品氧化点总数(个)	0	0	1	0	1	3	0	2	3

表2 48小时内不同温、湿度条件下Low-E玻璃氧化数

温度 (°C)	10°C			25°C			40°C		
湿度 (RH %)	30	65	95	30	65	95	30	65	95
样品数量(片)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
出现可视氧化点样品数 (片)	0	1	2	0	1	2	0	1	3
单一样品最多氧化点 (个)	0	1	2	0	2	3	0	3	3
所有样品氧化点总数 (个)	0	1	3	0	2	5	0	3	7

表3 96小时内不同温、湿度条件下Low-E玻璃氧化数

温度 (°C)	10°C			25°C			40°C		
湿度 (RH %)	30	65	95	30	65	95	30	65	95
样品数量(片)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
出现可视氧化点样品数 (片)	0	3	5	0	3	6	1	3	6
单一样品最多氧化点 (个)	0	3	3	0	2	3	2	3	4
所有样品氧化点总数 (个)	0	5	9	0	4	10	2	7	15

1.4 实验结论

经过反复多次的类似实验，所得数据符合以下规律：Low-E玻璃暴露在湿度越大、温度越高的环境中，随着时间的推移，膜层出现氧化的几率越大。

2 减少Low-E玻璃氧化的方法

以上实验得出，防止Low-E玻璃膜层不被水滴、汗渍侵蚀以及避免暴露在湿度过大的环境中，能有效减少膜层氧化的发生。因此，镀膜完成至下工序中空合片前的储存采用密闭包装并加入干燥剂，保证中空玻璃分子筛的有效性 & 封胶质量等均是减少氧化出现的有效方法。在生产中，我们的具体做法有以下几个方面。

2.1 防护用品制度化使用，异常天气特别处理

为减少人员操作过程中因手汗、飞沫等对污染Low-E膜层造成的氧化，我们制订了严格的防护用品佩戴制度。在镀膜下片区、中空上片区、铝框放置区的操作人员必须同时佩戴手套与口罩作业。并规定，当车间温度高于28°C时，操作人员所戴手套需一小时更换一次，并由现场质检人员监督检查。

生产过程中发现下雨天（特别是大雨）时，同种包装存放的Low-E玻璃较非雨天氧化出现的比例要多一倍至数倍。经多次查找原因及现场勘察，发现平日完好的车间顶棚飘不时落着细微且不易察觉的雨露，雨露最后飘落到玻璃表面，导致氧化发生。针对这种状况，车间在镀膜出口至下片包装处上方安装了伸缩式遮雨棚，规定下雨遮盖并责任到人。该方法实施以来，雨天氧化增加的现象得以基本解决。

2.2 独立密闭包装，充气并添加干燥剂

离线Low-E玻璃镀膜完成后，以时段所生产玻璃为单位放入独立密封薄膜袋内，单独密封包装形成玻璃包。在封口前按一定比例放入硅胶干燥剂，并在对角位分别置一条气管，上角气管接工业氮气瓶、下角气管接真空泵，对抽约一分钟后取出抽空管，让密封袋内气压略大于大气压时关闭氮气充放阀门，将密封包封口。以此方式密封保存的Low-E玻璃，一般情况可保证十日内玻璃不出现氧化现象。如在干燥的秋冬季节，则可存放的时间更长。

2.3 不同温湿度条件下玻璃包装区别对待

在气候条件变化较大的珠三角地区，一年中温湿度差异较大。就我们使用的敞开式车间车间而

言, 年内月平均相对湿度在65%~93%区间, 温度则在20℃~35℃之间。针对这类变化, 我们的做法是, 当车间相对湿度大于75%, 或温度超过30℃时, Low-E玻璃需在20分钟内完成密封包装或合片作业; 当车间湿度小于75%时, Low-E玻璃最长暴露空气时间不得超过35分钟。

同时, 不同温湿度条件下每一密闭玻璃包内干燥剂的数量也不同。湿度在75%以下时, 5克装硅胶干燥剂一般按每平米5包添加, 否则添加量不得少于7包/平米。

2.4 分子筛充放数量保证, 严控暴露于空气中时间

中空玻璃生产中, 分子筛的充放量与暴露时间是保证质量的重要一环。对Low-E玻璃而言, 其重要性更是不言而喻的。在生产中, 我们采用“称重法”——生产充放后单位长度分子筛重量与装满单位长度分子筛重量比值不小于80%为指标, 现场巡检人员以首件检验与定时抽检的方式相结合, 为中空铝框的每条边均能充放足够的分子筛提供保证。

分子筛充放选用全自动(钻孔、充放、封胶均自动完成)分子筛充放机, 保证分子筛在未充放至铝框前处于全密闭状态, 减少分子筛的水汽吸收。分子筛充放完毕后涂布丁基胶、直至合片完成之间的暴露时间也有严格规定: 车间相对湿度 $\geq 75\%$ 时, 15分钟内要完成合片; 车间相对湿度 $\leq 75\%$ 时, 25分钟内要完成合片。

2.5 其他控制措施

中空玻璃密封胶的封胶质量、充气孔封胶质量等也直接影响到中空玻璃的质量, 也会直接导致Low-E膜层氧化。其做法是采用进口优质丁基胶并确保涂布均匀, 不出现断胶; 四角连接处用手工捏合丁基胶条; 充气口亦采用先封丁基胶后补结构(聚硫等)胶, 尽可能地减少湿气入侵内框。

2.6 采用以上控制方法取得的效果

格兰特公司自2003年开始生产离线Low-E玻璃以来, Low-E玻璃综合成品率由第一年的85.5%提升到当前的98.9%。从不合格原因分析, Low-E氧化占总缺陷不良品比例从第一年的73.6%逐年下降, 2009年的统计数据, Low-E氧化只占总缺陷的8.3%, 已经是缺陷造成的次要因素。

3 结语

Low-E玻璃出现氧化的原因是多种多样的, 不但涉及到本身膜系结构和溅射工艺, 其后续储存环境更有直接的影响。关于如何减少甚至消除离线Low-E镀膜玻璃的氧化缺陷, 是我们玻璃深加工企业值得系统研究的课题。以上仅以格兰特工程玻璃(中山)有限公司多年的生产实践中采用的方法为例, 粗浅地归纳了减少Low-E玻璃氧化的几点方法, 希望能够起到抛砖引玉之效, 引起同行专家就此问题进行深入的研究和探讨, 以达到降低企业成本、促进行业技术进步的目的。

参考文献

- [1] 杨晓东, 赵青南, 韩宾, 赵修建等, 银纳米薄膜在室温大气条件下的氧化机理, 硅酸盐学报, 2008, 7, Vol. 36, No. 7. 954~959.
- [2] ANDO E, MIYAZAKI M. Moisture degradation mechanism of silver-based low-emissivity coatings [J]. Thin Solid Films, 1999, 351:308~312.
- [3] ANDO E, MIYAZAKI M. Moisture resistance of the low-emissivity coatings with a layer structure of Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO [J]. Thin Solid Films, 2001, 392: 289~293.
- [4] ANDO E, SUZUKI S, AOMINE N, et al. Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability [J]. Vacuum, 2000, 59: 792~799.

作者简介

杨永华, 男, 湖南籍, 工作单位: 格兰特工程玻璃(中山)有限公司, 通讯地址: 广东省中山市火炬开发区火炬大道, 邮编: 528437.

E-mail: grandyyh@163.com

自清洁玻璃研究进展

The Research of Self-Cleaning Glass

王一飞¹ 徐峰² 张艳娟²

1 杭州汇杰胶粘剂有限公司 浙江杭州 311200;

2 浙江工业大学 浙江杭州 310014

摘要 本文从自清洁玻璃的光催化性和光致超亲水性两大性能出发, 简单介绍了TiO₂膜自清洁玻璃的清洁原理, 并对目前国内外的研究现状和技术热点进行了总结。指出同时具有两种性能是开发自清洁玻璃实用产品的关键, 并对其今后的研究方向进行了展望。

Abstract Based on photocatalysis and super-hydrophilicity, which are two main properties of self-cleaning glass, this paper summarized the principle of TiO₂ film self-cleaning glass simply, and analyzed the present research situation and technical problems in this field. Also, it is concluded that the key to develop practical self-cleaning glass products is to prepare glass with both photocatalysis and super-hydrophilicity. The further development of the self-cleaning glass was also discussed in detail.

关键词 自清洁玻璃 光催化性 光致超亲水性 TiO₂膜

Key Words self-cleaning glass photocatalysis super-hydrophilicity TiO₂ film

1 引言

玻璃因其功能性和装饰性等优点而备受建筑师的青睐, 但玻璃的清洁却是一个令人头疼的问题。使用清洁剂来清洁玻璃不仅污染环境, 浪费大量的水资源, 而且对于高层建筑, 清洁玻璃还带有很高的危险性。自清洁玻璃顾名思义就是可以自动清洁表面污染物, 可以一直保持干净, 良好透光率的玻璃。这种玻璃借助自身结构特点或者外界因素如雨水, 阳光等自动清洁表面, 达到自净作用^[1]。因此, 研究制备自清洁玻璃成为当今绿色生态建筑的研究热点^[2]。

市场上出现的自清洁玻璃, 主要还是以有效成分为TiO₂无机膜材料的超亲水性自清洁玻璃为主。自清洁玻璃必须具备两种性能: 光催化性和光致超亲水性。自清洁玻璃的光催化性可以去除空气中可挥发物质在玻璃表面形成的有机污染物, 而超亲水性则可使玻璃利用天然雨水冲刷达到去除玻璃表面灰尘的目的, 因此在玻璃的自清洁功能中二者缺一不可。

2 光催化性

具有超亲水性的自清洁玻璃在材质方面一般都是由无机材料组成的膜, 如: TiO₂、SnO₂等。但目前已经投入使用和正在研究开发的自清洁玻璃的表面功能膜材料主要是TiO₂以及TiO₂与其他金属、金属氧化物或其他元素掺杂的复合物。TiO₂在紫外光或可见光照射下, 当照射光子的能量大于或者等于其能带宽度的时候, 价带中的电子被激发, 越过价带进入导带, 在导带和价带上形成电子-空穴对, 电子、空穴具有不同的活性, 分别与吸附在TiO₂表面的有机物质发生氧化还原反应, 生成水和CO₂, 从而达到降解有机物的目的。

在表面膜材料中掺杂无机金属离子或氧化物有两个作用^[4-6], 一是使薄膜表面形成缺陷, 该缺陷便形成水的吸附中心, 与未掺杂无机金属离子或氧化物的薄膜相比, 该薄膜表面形成的缺陷率大大增加, 对水的吸附能力增强, 因此使得表面膜材料的亲水性得到提高。另一方面, 掺杂金属离子可

以在TiO₂禁带内引入中间能级,使TiO₂带中的电子在接受波长较长的光的激发后可以首先进入其中间能级,如再设法延长中间能级上载流子的寿命,它将有可能再一次吸收光子的能量跃迁至导带,产生氧化还原能力较强的电子-一空穴对。这样,就可以大大扩展光谱的利用范围,自然提高了膜材料的亲水性。

李玲等^[7]利用Ce³⁺掺杂纳米TiO₂溶胶制备自清洁玻璃,并研究Ce³⁺掺杂量在紫外光照射条件下对甲苯分解能力的影响,发现在UV条件下掺杂有Ce³⁺的纳米TiO₂玻璃具有良好的光催化效果,其甲苯分解率都在90%以上,分解时间小于120min。其中Ce³⁺和TiO₂摩尔比在0.06时,自清洁玻璃对甲苯的光催化性分解能力达到最佳值98.5%。

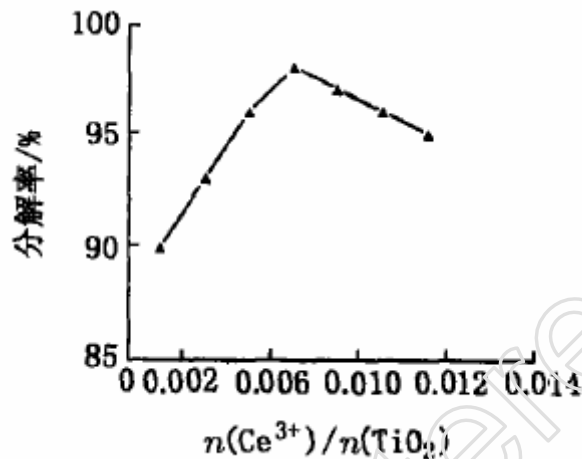


图1 Ce³⁺掺杂量对纳米TiO₂玻璃表面在相同时间内分解甲苯的影响

蒋新等^[8]通过添加Si得到了较好亲水性的TiO₂薄膜,使其表面接触角从十几度降低到几度,具体结果如图2所示。在研究中还发现,除了类似于其它金属离子的作用外,所添加的Si还有独特作用机理:一是抑制TiO₂锐钛矿晶粒的生长,使晶粒从原来的四十多纳米下降到几纳米左右;二是抑制TiO₂的晶型由锐钛矿向金红石转化。添加Si后,当TiO₂薄膜煅烧温度为500℃时也没有金红石晶型出现,煅烧温度达到700℃时只有少量金红石晶型产生。这样就有效地提高了TiO₂的活性,降低了接触角。

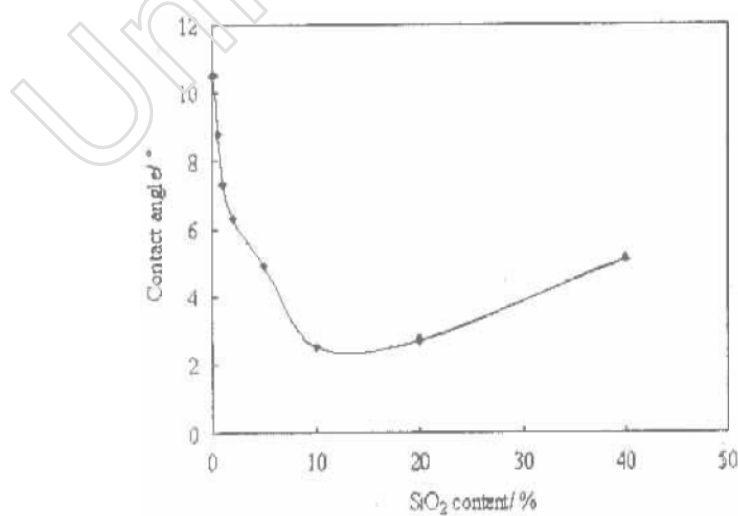


图2 接触角与SiO₂含量的关系图

王承遇等^[9]制备的CuAl₂O₄-TiO₂膜,随CuAl₂O₄掺杂量的增加,薄膜对酸性红B降解脱色率提高。

其因为掺杂膜是 CuAl_2O_4 与 TiO_2 两种不同禁带宽度半导体的耦合， CuAl_2O_4 的导带电势比 TiO_2 低，在可见光的辐照下生成的光生电子从 CuAl_2O_4 移向 TiO_2 ，增强了电荷的分离，从而抑制了电子空穴的复合。

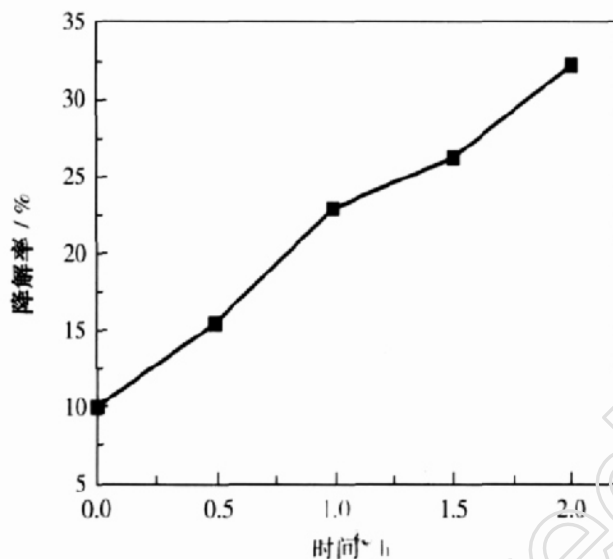


图3 掺杂不同量的 CuAl_2O_4 的 TiO_2 膜在可见光照射下对酸性红B的降解曲线

3 光致超亲水性

辐射光的波长，强度以及辐射时间等对 TiO_2 薄膜的光致超亲水性有很大的影响。在实际使用中， TiO_2 薄膜并不总是有UV光照射，比如，在阴雨天气里，或者在光线比较暗的环境中，UV光是比较少的。所以研究辐射条件与光致超亲水性之间的关系，对 TiO_2 薄膜的实际使用具有十分重要的指导作用，

亲水性的好坏是评价自清洁玻璃自洁能力的指标之一。 TiO_2 薄膜的光致超亲水性是用以下两个参数来评价的：一是从亲油性向超亲水性转变的转变速率 V_1 ，即 TiO_2 薄膜从初始接触角到接触小于 10° ；另一个是从超亲水性向亲油性的恢复速率 V_2 ，即接触角从小于 10° 到恢复到光照前的初始接触角的速率，两个参数都是通过接触角的变化速率来表征的。因此，为评价 TiO_2 薄膜的自清洁能力，有研究者进一步提出了表征光致超亲水性的参数，如下：

$$V=V_1/V_2$$

在一定辐射光强和波长条件下， V 的值越大， TiO_2 薄膜光致超亲水性越好，自清洁玻璃保持自洁的能力越强。张平等^[10]研究了UV光波长、强度以及辐射时间与 TiO_2 薄膜光致超亲水性的关系，发现随着UV光波长的减短和强度的增大， TiO_2 薄膜达到超亲水性所需的辐射时间不断缩短，在波长为254nm，强度为 $3.81\text{mW}/\text{cm}^2$ 的UV光辐射下，只需0.5h的辐射时间就能使 TiO_2 薄膜达到超亲水状态。

李玲等^[2]将 TiO_2 复合溶胶以 $1.0\text{m}/\text{min}$ 的玻璃行走速度喷涂在浮华原片上，得到具有以下特征的自清洁玻璃：亲水性好，水接触角为 0° ，透明性好，可见光透过率85.3%，在可见光条件下甲基橙分解时间48h。在 700°C 条件下钢化已喷涂烘干的玻璃，可以得到具有自清洁功能的钢化玻璃，水接触角为 0° ，可见光透过率88.7%，且在可见光照射下，分解90%甲基橙的时间为28小时。玻璃在可见光条件下就具有超亲水性，在玻璃表面可形成完整水膜，具有自清洁能力。

Satoko Hata等人研究了太阳光与黑光灯对汽车自清洁玻璃光致亲水性的影响。他们认为：由于太阳光为连续光谱 i ，所有波长小于 TiO_2 薄膜激活波长的光波都能激发电子-空穴对，而黑光灯只有一个以365nm光为中心的很窄的区域能激发电子-空穴对，因此在相同的光照强度下，太阳光对 TiO_2 的激活作用要比黑灯打很多。图4为获得相同的亲水状态，所需的太阳光强度与黑光灯强度的对应关

系。从图中可以看出，使TiO₂薄膜达到相同的亲水性，所需的太阳光强度要比黑光灯的强度低得多。

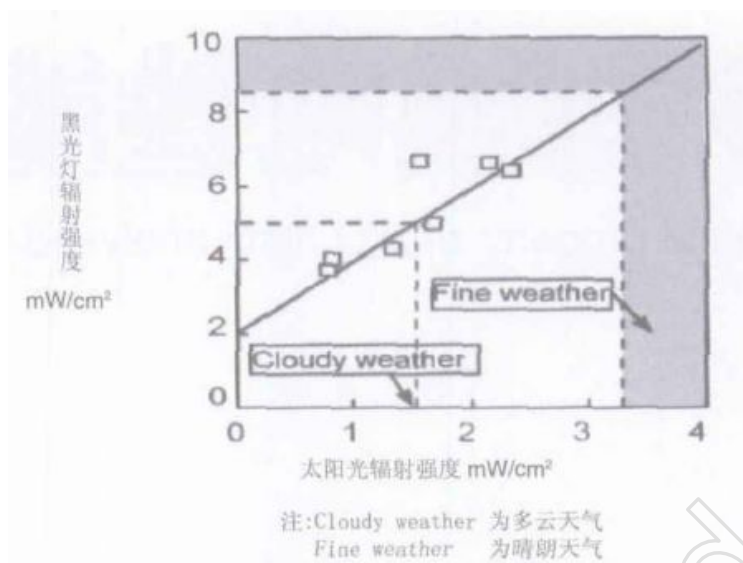


图4 达到相同亲水性所需太阳光强度和黑光灯强度的对应关系

4 国内外自清洁玻璃研究现状

目前对于自清洁玻璃的研究不仅仅局限于试验阶段，进入21世纪以来，国内外一些企业在玻璃表面涂TiO₂或掺杂TiO₂膜，并成功工业化生产出自清洁玻璃，已经开始在市场上销售。

日本作为最早发现TiO₂具有光催化性能的国家，很早就开始了TiO₂镀膜玻璃的研究，日本的纳米TiO₂光催化自清洁产品的研发和应用都走在世界的前列。2000年，日本Soda公司Shigemichi Fukayama与日本东京大学先进科学技术中心Toshiya Watanbe等合作采用溶胶凝胶法在钠钙硅玻璃上制备纳米TiO₂薄膜。日本的旭硝子公司和康宁硅酸盐工业公司等采用化学气相沉淀法（CVD）生产了自清洁玻璃产品并投入市场，但是这种方法制造的产品光催化效率比较低，而且成本较高，所以市场反应不是很理想。

英国Pilkington公司对自清洁玻璃的研发和制备也是比较成功的。在有效清洁无机有机灰尘的同时，还要求其自清洁涂层是永久性的，即与玻璃有相同的使用寿命。该公司主要采用热解CVD法，其产品具有较好的光诱导超亲水性和光催化能力，但其透过率与溶胶凝胶法相比比较低，而且由于他们的产品性价比较低，因此并未赢得市场的认可。

美国PPG公司和ATOFINNA公司也采用类似于Pilkington方法生产自清洁玻璃。2000年福特公司J. T. Remillard在TiO₂薄膜上研究了硬脂酸的光催化氧化的原位光谱散射现象，用光谱散射测试无定形硅和玻璃底层上的TiO₂的光催化活性。但是该产品成本较高，性价比一般，至今仍未投入市场。

我国是关注自清洁玻璃比较早的国家，早在1995年就有日本相关产品在国内市场上出现。早期的研究者主要有余家国、赵修建、俞新刚、王承遇等。他们对自清洁玻璃的制备表征，改性等做了大量的研究。发表了大量相关文献报道。随后又有唐怀军、丁鹏、曾人杰等人做了更加深入的研究，例如通过掺杂Fe³⁺、Sn²⁺、Y³⁺等金属离子来提高TiO₂的光催化效率，进而提高自清洁玻璃的光催化性，并利用光催化自清洁原理，提高照明设备的光通量，净化空气。近期，刘景辉又得出了TiO₂膜可以达到防雾效果的结论。从公布的专利情况看，我国制备自清洁玻璃的主力大多为溶胶凝胶方面的开发商。到目前为止，在国内真正具有自清洁玻璃生产线，能够批量生产并且具有自清洁玻璃产品投入市场的主要有格兰特（中山）工程玻璃有限公司、秦皇岛易鹏玻璃工程有限公司等。而且越来越多的现代建筑开始采用自清洁玻璃，如我们的国家大剧院，广东中山市财政局大楼均采用了自清洁玻璃，北京的水立方也是采用自清洁表层比较成功的例子^[11,12]。不难看出，自清洁玻璃在国

内具有良好的发展潜力及广阔的应用市场。

5 自清洁玻璃的应用领域及今后前景展望

自清洁玻璃的研发和制备对发展新的生态建筑材料和环境协调型材料,保护环境和实现可持续发展具有重要意义。这类新型功能材料的使用面极广,具有广阔的发展和前景,可广泛应用于与人们生活环境相关的玻璃和玻璃制品上。这种玻璃在紫外光照射下能够降解有机物,具有杀菌的效果,可以用于医院手术仪器、厨房玻璃等;其超亲水性使空气中的水蒸气不会凝结在玻璃表面,可以用于汽车挡风玻璃及后视镜、浴室镜子、眼睛镜片、仪器仪表玻璃等;特有的自清洁性能使其可广泛用于玻璃幕墙、门窗玻璃、天窗玻璃、家电玻璃、灯具灯罩玻璃等的生产。同时,自清洁玻璃的应用领域还可以不断地拓宽,如空气净化、污水处理、光催化反应器和太阳能电池组件等。

但是,目前自清洁玻璃的产业化受到了一些技术上的制约:在可见光下的光催化效率太低、 TiO_2 膜的大面积制备技术也不够成熟。此外,自清洁玻璃自清洁性能的持久性还有待进一步提高。许多研究机构也在为解决这些关键技术问题进行不断深入的研究。今后的自清洁玻璃将会朝着更高光催化效率和更稳定的自清洁性能方向发展。而且会随着相关技术的不断成熟和社会环保意识的增强,在今后的玻璃产品中逐渐取代普通玻璃,成为人们生活中必不可少的新型绿色产品。

参考文献

- [1] 王德宪, 鸿宾. 胶-凝胶纳米技术与镀膜功能玻璃材料[J]. 玻璃, 2004, 174(3):18-20.
- [2] 李玲, 永文, 苏少雄. 自清洁玻璃制备工艺研究[J]. 玻璃, 2005, 187(1):4-7.
- [3] 王宁. 自清洁玻璃研究进展[J]. 自然科学, 2009, 05(20):13-17.
- [4] Seung-Min Oh, Seung-Se Kim, Ji Eun Lee. Effect of additives on photocatalytic activity of titanium dioxide powders synthesized by thermal plasma[J]. Thin Solid Films, 2003, 435(2):252~258.
- [5] Saila Karvinen. The effects of trace elements on the crystal properties of TiO_2 [J]. Solid State Sciences, 2003, 5(5):811-819.
- [6] K Devriendt, H Poelman, L Fiermans. The $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (anatase) model catalyst structure: XPD study and single scattering cluster simulations[J]. Surface and Interface Analysis, 2000, 29(2):139-144.
- [7] 李玲. Ce^{3+} 掺杂纳米 TiO_2 自清洁玻璃光催化性能研究[J]. 云南大学学报, 2005, 27(3A):77-80.
- [8] 蒋新, 吴艳香, 陈喜明. 防雾自清洁玻璃表面纳米 TiO_2 薄膜的研究进展[J]. 浙江化工, 2009, 38(3):8-11.
- [9] 王承遇, 卢琪, 庞世宏, 陶瑛. 提高自清洁玻璃可见光催化效率的途径[J]. 玻璃, 2008, 10:13~16.
- [10] 张平, 张继军, 马振珠. TiO_2 薄膜光致超亲水性与辐照条件的关系的研究[J]. 建筑玻璃与工业玻璃, 2007, 45(21):28~31.
- [11] 武汉理工大学. 制备高活性二氧化钛薄膜自清洁玻璃材料的方法[P]. 中国专利:CN1400185A, 2003.03.05.
- [12] 长春新世纪纳米技术研究所. 纳米级自清洁玻璃与生产工艺[P]. 中国专利:CN1336342A, 2002.02.20

作者简介

王一飞, 男, 杭州汇杰胶粘剂有限公司品技部主管, 主要从事玻璃和胶粘剂专业的研究。