

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—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%。

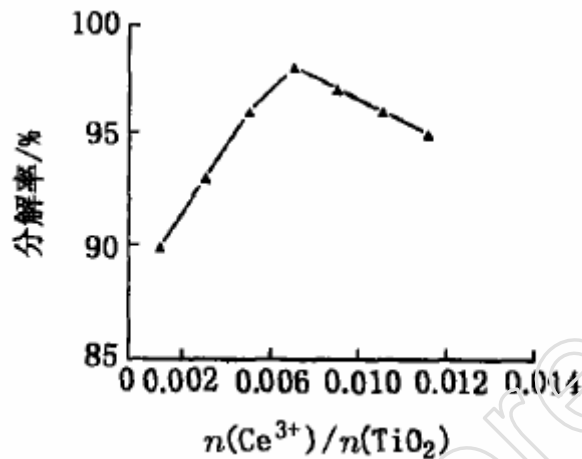


图1 Ce³⁺掺杂量对纳米TiO₂玻璃表面在相同时间内分解甲苯的影响

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。

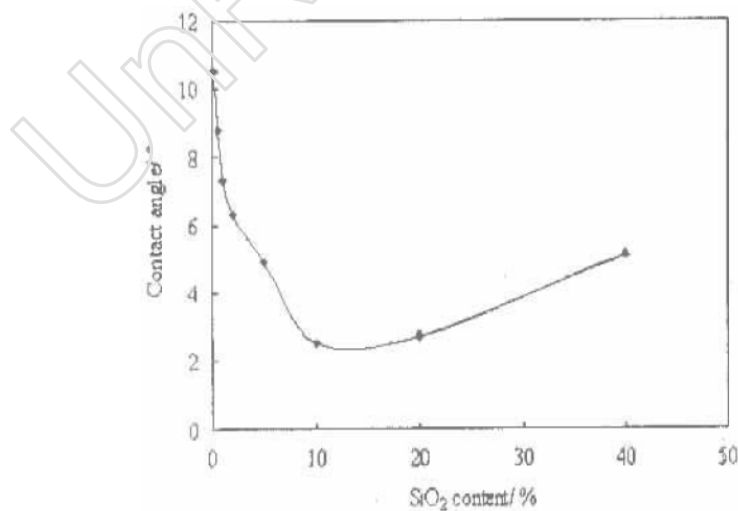


图2 接触角与SiO₂含量的关系图

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。其原因为掺杂膜是CuAl₂O₄与TiO₂两种不同禁带宽度半导体的耦合，CuAl₂O₄的导带电势比TiO₂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。

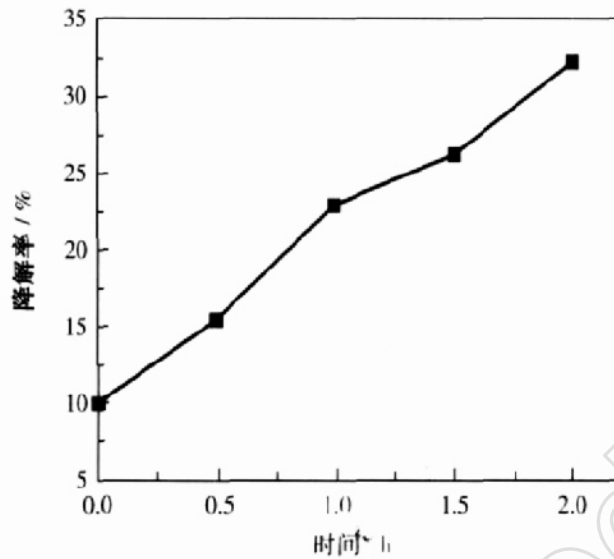


图3 掺杂不同量的 CuAl_2O_4 的 TiO_2 膜在可见光照射下对酸性红B的降解曲线

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度，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 TiO_2 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。

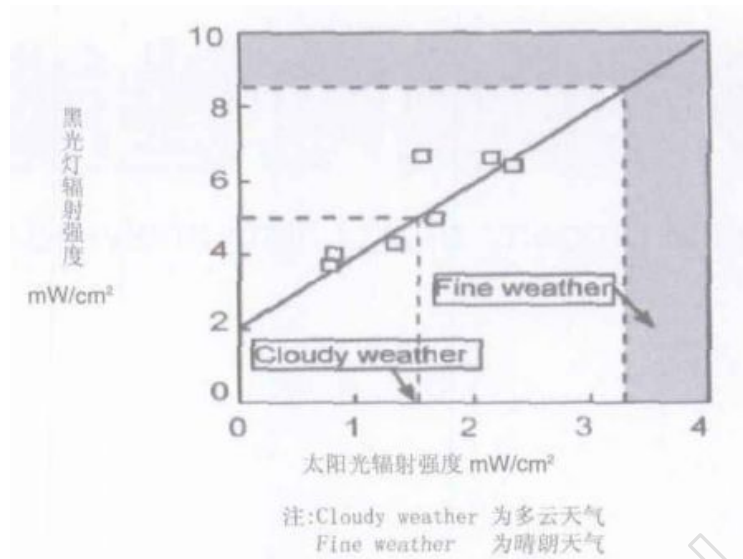


图4 达到相同亲水性所需太阳光强度和黑光灯强度的对应关系

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 TiO_2 或掺杂 TiO_2 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 TiO_2 具有光催化性能的国家, 很早就开始了 TiO_2 镀膜玻璃的研究, 日本的纳米 TiO_2 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 Watanabe等合作采用溶胶凝胶法在钠钙硅玻璃上制备纳米 TiO_2 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ATOFINA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 TiO_2 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 TiO_2 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。早期的研究学者主要有余家国、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 Fe^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Y^{3+} 等金属离子来提高 TiO_2 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 TiO_2 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。而且有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, 具有广阔的发展和应用前景, 可广泛应用在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, 137(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^+ 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。