



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113439136 B

(45) 授权公告日 2023.09.08

(21) 申请号 202080014499.5

(72) 发明人 梁焕方

(22) 申请日 2020.01.21

(74) 专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司 31204

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113439136 A

专利代理人 郁旦蓉

(43) 申请公布日 2021.09.24

(51) Int.CI.

D04H 3/05 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

16/288,860 2019.02.28 US

(56) 对比文件

CN 1901994 A, 2007.01.24

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 108026691 A, 2018.05.11

2021.08.13

CN 1805790 A, 2006.07.19

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 104099725 A, 2014.10.15

PCT/CN2020/073363 2020.01.21

CN 104553174 A, 2015.04.29

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1838993 A, 2006.09.27

W02020/173263 EN 2020.09.03

US 2009061246 A1, 2009.03.05

(73) 专利权人 香港理工大学

审查员 曹建飞

地址 中国香港九龙红磡

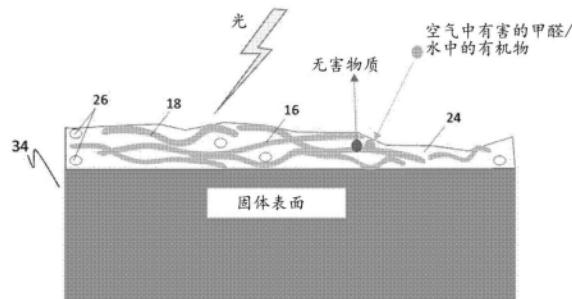
权利要求书2页 说明书19页 附图14页

(54) 发明名称

纳米纤维表面

(57) 摘要

一种表面(12)，其包含经由粘合剂层(14)固定在其上的光催化剂；以及用于经由该粘合剂层(14)将该光催化剂固定到该表面(12)上的方法。以及一种净化器(100)，其包含该固定了光催化剂的表面(14)；净化器系统(200)，其包含此种净化器(100)；以及消毒表面，其包含经由包含油基疏水漆的粘合剂层(14)固定到其的该光催化剂。



1. 一种表面,其包含经由粘合剂层固定于其上的光催化剂,
其中,所述光催化剂包括Ti02-Zn0、Ti02-Bi203、Ti02-Cu0、Ti02-Cu0-Gr、Ti02-Zn0-Bi203或Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛,和所述粘合剂层包含油基漆。
2. 如权利要求1所述的表面,其中,所述光催化剂是Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛。
3. 如权利要求1所述的表面,其中,所述油基漆包含白色颜料。
4. 如权利要求3所述的表面,其中,所述白色颜料是碳酸钙、高岭土或二氧化钛。
5. 如权利要求1所述的表面,其中,所述油基漆包含非白色颜料。
6. 如权利要求1所述的表面,其中,所述粘合剂层可透光和气体。
7. 如权利要求1所述的表面,其中,所述光催化剂经由粘合剂层的热处理被固定,所述粘合剂层在其上具有所述光催化剂。
8. 如权利要求1所述的表面,其中,所述粘合剂层是选自包括以下的组的涂料:溶解在包括挥发性有机化合物的溶剂中的聚合物、溶解在一种或多种溶剂中的丙烯酸化合物、包含聚合物的多孔有机基质、以及包含多孔合金的无机基质。
9. 一种将光催化剂固定到表面上的方法,所述方法包括将在粘合剂层中的所述光催化剂的悬浮液施加到所述表面上,
其中,所述光催化剂包括Ti02-Zn0、Ti02-Bi203、Ti02-Cu0、Ti02-Cu0-Gr、Ti02-Zn0-Bi203或Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛,所述粘合剂层包含油基漆。
10. 如权利要求9所述的方法,其中,所述粘合剂层包含含有白色颜料的油基漆。
11. 如权利要求10所述的方法,其中,所述白色颜料是碳酸钙、高岭土或二氧化钛。
12. 如权利要求9所述的方法,其中,所述粘合剂层包含非白色颜料。
13. 如权利要求9所述的方法,其中,所述粘合剂层是选自包括以下的组的涂料:溶解在包括挥发性有机化合物的溶剂中的聚合物、溶解在一种或多种溶剂中的丙烯酸化合物、包含聚合物的多孔有机基质、以及包含多孔合金的无机基质。
14. 一种净化器,其包含经由粘合剂层固定在表面上的光催化剂,其中所述粘合剂层包含Ti02和油基漆,
其中,所述光催化剂包括Ti02-Zn0、Ti02-Bi203、Ti02-Cu0、Ti02-Cu0-Gr、Ti02-Zn0-Bi203或Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛。
15. 如权利要求14所述的净化器,其中,所述粘合剂层具有与所述光催化剂相同的组成。
16. 如权利要求14所述的净化器,其中,所述粘合剂层具有所述光催化剂至少50%的组成。
17. 如权利要求14所述的净化器,其中,所述粘合剂层可透气体和水蒸气。
18. 一种净化器系统,其包含
与出口呈流体联通的进口,
布置在从所述进口至所述出口的流体路径上的如权利要求14所述的净化器。
19. 如权利要求18所述的净化器系统,其中,所述光催化剂固定成靠近所述流体路径的输入表面或输出表面或沿着所述流体路径的任何表面。
20. 一种消毒表面,其包含经由粘合剂层固定于其上的光催化剂,

其中,所述光催化剂包括Ti02-Zn0、Ti02-Bi203、Ti02-Cu0、Ti02-Cu0-Gr、Ti02-Zn0-Bi203或Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛,和所述粘合剂层包含油基漆。

21. 如权利要求20所述的消毒表面,其中,所述粘合剂层包含含有白色颜料的油基漆。
22. 如权利要求21所述的消毒表面,其中,所述白色颜料是碳酸钙、高岭土或二氧化钛。
23. 如权利要求20所述的消毒表面,其中,所述油基漆包含非白色颜料。
24. 如权利要求20所述的消毒表面,其中,所述粘合剂层是选自包括以下的组的涂料:溶解在包括挥发性有机化合物的溶剂中的聚合物、溶解在一种或多种溶剂中的丙烯酸化合物、包含聚合物的多孔有机基质、以及包含多孔合金的无机基质。

纳米纤维表面

技术领域

[0001] 本披露涉及纳米纤维固定于其的表面。

背景技术

[0002] 光催化剂是能使用来自光辐照的能量改变化学反应速度的物质。光催化剂,如二氧化钛(TiO_2),已经广泛用于各种环境和能量应用,包括自清洁表面、空气和水净化系统、灭菌、析氢、和光电化学转化。

[0003] 当光催化剂采取纳米结构的形式时,其性能能很大地受益,该纳米结构增加表面以吸附气体分子、收获光、以及促进超级阴离子(也称为超氧化物或超氧化物阴离子, O_2^-)和羟基(OH^-)与吸附在光催化剂表面上的气体分子的化学反应。超级阴离子和羟基分别由光生电子和留下的空穴与空气中的氧气和水分生成。类似的反应也能同样地在水中发现。例如,光催化剂 TiO_2 以平均初始粒径为 $21 \pm 5\text{nm}$ 的 TiO_2 P25纳米颗粒是市场上可买到的,尽管更大的 TiO_2 颗粒,如 200nm ,也被普遍使用。

[0004] 出于水净化的目的,这些非均相纳米颗粒通常与待净化的水混合。在水中的有机污染物被光化学反应分解后,将非均相催化剂从水溶液中分离并且可再循环。然而,催化剂在分离和再循环过程中的损失是不可避免的。进一步的损失也可发生在洗涤催化剂中,需要洗涤催化剂以除去吸附在催化剂表面上的可能损害其功能的任何不需要的有机物质。如果水要过滤和净化以再利用的话,水中纳米颗粒的损失可造成问题。即使废水要被处理掉,也不希望处理带有纳米颗粒的废水,因为纳米材料对环境有影响。

[0005] 对于空气净化, TiO_2 纳米颗粒可以呈液体悬浮液的形式,该液体悬浮液然后被喷雾到室或空间的壁上。在液体蒸发后,壁上的 TiO_2 纳米颗粒收获室内的光并且与空气中的氧气或水分结合以分别形成超级阴离子或羟基。这些超级阴离子和羟基能氧化吸附到 TiO_2 颗粒表面上的有害气体分子。然而,存在以下担心: TiO_2 纳米颗粒可能脱离并且被室内的居住者吸入,这与吸入具有有害气体的空气一样是不希望的。

[0006] TiO_2 纳米颗粒的另一个限制是它们可能典型地仅收获紫外(UV)光,本领域的技术人员将理解这仅是光谱的5%。

[0007] 如此,需要提供至少缓解或改善以上问题中的一个或多个的光催化剂。

发明内容

[0008] 本披露的特征和优点将在下面的描述中被阐述,并且部分将从所述描述中显而易见,或者可以通过实施本文中披露的原理而习得。本披露的特征和优点可以通过所附权利要求中规定的仪器和组合来实现和获得。

[0009] 根据本披露的第一个方面,提供一种表面,其包含经由粘合剂层固定在其上的光催化剂。

[0010] 优选地,该光催化剂包括 TiO_2 、 TiO_2-ZnO 、 $TiO_2-Bi_2O_3$ 、 TiO_2-CuO 、 $TiO_2-CuO-Gr$ 、 $TiO_2-ZnO-Bi_2O_3$ 或 $TiO_2-ZnO-Bi_2O_3-Gr$ 。

[0011] 有利地,该光催化剂是Ti02-Zn0、Ti02-Bi203、Ti02-Cu0、Ti02-Cu0-Gr、Ti02-Zn0-Bi203或Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛(nanohair)。

[0012] 更有利地,该光催化剂是Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或截断纳米纤维(纳米毛)。

[0013] 油基漆/非水性涂料可包含白色颜料,并且该白色颜料可以是碳酸钙、高岭土或二氧化钛。

[0014] 优选地,粘合剂层可透光和气体。更优选地,粘合剂层可透水蒸气。

[0015] 光催化剂也可经由其上具有光催化剂的粘合剂层的热处理来固定。

[0016] 任选地,粘合剂层是选自包括以下的组的涂料:溶解在包括挥发性有机化合物的溶剂中的聚合物、溶解在一种或多种溶剂中的丙烯酸化合物、包含聚合物的多孔有机基质、以及包含多孔合金的无机基质。

[0017] 根据本披露的另一个方面,提供了一种将光催化剂固定到表面上的方法,该方法包括将在粘合剂层中的光催化剂的悬浮液施加到该表面。

[0018] 任选地,粘合剂层包含含有白色颜料的油基漆,该白色颜料可以是碳酸钙、高岭土或二氧化钛。可替代地,粘合剂层可包含非白色颜料。还进一步,粘合剂层可以是选自包括以下的组的涂料:溶解在包括挥发性有机化合物的溶剂中的聚合物、溶解在一种或多种溶剂中的丙烯酸化合物、包含聚合物的多孔有机基质、以及包含多孔合金的无机基质。

[0019] 在本披露的又另一方面,提供了一种净化器,其包含经由粘合剂层固定在表面上的光催化剂,其中该粘合剂层包含Ti0₂。

[0020] 优选地,粘合剂层具有与光催化剂基本上相同的组成。

[0021] 有利地,粘合剂层具有与光催化剂至少99%、98%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%或10%类似的组成。

[0022] 更有利地,粘合剂层可透光、气体和水蒸气。

[0023] 更有利地,粘合剂层本身可具有抗菌特性,如抗菌漆或涂料。

[0024] 在本披露的另一个方面中,提供了一种空气净化器系统,其包括与出口呈流体连通的进口、和布置在从进口到出口的流体路径上的净化器,其中该净化器包括经由粘合剂层固定在表面上的光催化剂并且其中该粘合剂层包含Ti02。该光催化剂可以固定成靠近流体路径的输入表面或输出表面或在沿着流体路径的任何表面上。

[0025] 在另一个方面中,提供一种消毒表面,其包含经由粘合剂层固定在其上的光催化剂。任选地,粘合剂层是选自包括以下的组的涂料:溶解在包括挥发性有机化合物的溶剂中的聚合物、溶解在一种或多种溶剂中的丙烯酸化合物、包含聚合物的多孔有机基质、以及包含多孔合金的无机基质。

[0026] 可替代地,粘合剂层可包含油基漆。光催化剂可以是Ti02-Zn0、Ti02-Bi203、Ti02-Cu0、Ti02-Cu0-Gr、Ti02-Zn0-Bi203或Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛。该油基漆可包含白色颜料(其可选自包括碳酸钙、高岭土或二氧化钛的组)。还进一步地,油基漆可以含有非白色颜料。

附图说明

[0027] 为了描述可以获得本披露的上述和其他优点和特征的方法,将通过参考在附图中示出的本披露的具体实施例来呈现对以上简要描述的原理的更具体描述。应理解这些附图

仅描绘了本披露的示例性实施例,因此,不应被认为是限制本披露范围,将通过使用附图来以附加特定性和细节来描述和说明本文中的原理。

[0028] 下文将通过实例并参考附图来进一步详细说明本发明的优选实施例,在附图中:-

[0029] 图1显示本披露的第一个方面的示意图,其中纳米纤维或纳米毛的涂料使用溶胶-凝胶法经由粘合剂层附着到多孔介质的晶粒上。

[0030] 图2显示图1的将 TiO_2 - ZnO - Bi_2O_3 (TZB) 纳米毛涂布在多孔介质的晶粒(大小通常是几毫米至几厘米)上的步骤的流程图。

[0031] 图3a显示根据图1和2的方法位于多孔介质的上表面处的晶粒上的纳米纤维的示例性涂料。

[0032] 图3b显示根据图1和2的方法的纳米毛的示例性涂料,其中该涂料渗透遍及晶粒跨越多孔介质的整个深度。

[0033] 图4显示包含图3b的纳米毛涂布的晶粒的示例性过滤柱。

[0034] 图5a显示包括堆叠的膜净化器的示例性过滤系统,该堆叠的膜净化器在膜堆叠体的底部具有图3a或3b的纳米纤维涂布的晶粒。

[0035] 图5b显示包括堆叠的膜净化器的另一个示例性过滤系统,该堆叠的膜净化器在膜堆叠体的顶部具有图3a或3b的纳米纤维涂布的晶粒,以用于减少有机污垢在膜表面处的累积。

[0036] 图6显示本披露的第二方面的示意图,其中将分散在漆悬浮液中的纳米纤维或纳米毛施加到固体表面上。

[0037] 图7显示根据图6的方法制备的示例性催化表面的示意图。

[0038] 图8显示通过图6和7的催化表面分解污染物的建议的机制。

[0039] 图9显示使用图6的方法用 TiO_2 - ZnO - Bi_2O_3 -石墨烯 (TZBG) 涂布的示例性的7cm×7cm玻璃。

[0040] 图10a和10b分别显示使用(a)固定到表面的光催化剂和(b)悬浮在溶液中的光催化剂的光催化氧化的实验设置。

[0041] 图11显示通过(a)图9的TZBG涂布的玻璃(用图10a的实验设置)和(b)悬浮在溶液中的TZBG(用图10b的实验设置)的水中亚甲蓝的光氧化。

[0042] 图12a显示通过使用图1和2的溶胶-凝胶法固定到玻璃表面上的二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的水中亚甲蓝的光氧化。

[0043] 图12b显示通过使用图6的漆法漆涂到玻璃表面上的二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的水中亚甲蓝的光氧化。

[0044] 图13显示用于空气中的污染物的光氧化的实验设置,其显示含有已知浓度的有害测试气体的给定流速的空气被送至反应器。在反应器下游通过分析仪监测测试气体的浓度以确定转化效率。

[0045] 图14a显示通过90毫克游离光催化剂(即没有附着到任何表面上)-即二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的空气中甲醛的光氧化。

[0046] 图14b显示通过漆涂到玻璃表面上的10毫克的二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的空气中甲醛的光氧化。

[0047] 图15a显示与没有任何纳米光催化剂的对照漆涂的玻璃表面相比,通过漆涂到玻

璃表面上的二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的空气中一氧化氮的光氧化。

[0048] 图15b显示通过漆涂到玻璃表面上的二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的空气中一氧化氮的光氧化,比较了包含白色颜料和非白色颜料(在该情况下为蓝色颜料)的漆的性能。

[0049] 图16显示图9的TZBG涂布的玻璃的4个等同部分(或区间(quadrant))的光催化活性,每个部分具有2.5毫克TZBG纳米纤维。

[0050] 图17a显示原型空气净化器,其显示如图9中描绘的用光催化剂涂布的8片瓷砖,衬在光催化区域的底部。

[0051] 图17b显示图17a的示例性的原型空气净化器,其包括位于其上的100w的LED灯。空气净化器的侧面衬有反射性的铝箔。

[0052] 图18a显示处理150升密闭体积空气的图17a的空气净化器的标准化至初始浓度的甲醛浓度与几百ppb的甲醛气体的初始浓度的比率。

[0053] 图18b显示对于各种初始浓度,通过图17a的空气净化器甲醛的转化效率。

[0054] 图19显示与没有任何纳米光催化剂的对照漆涂的玻璃板表面相比,用于确定漆涂到玻璃板表面上的二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的效力的示例性实验设置。

[0055] 图20显示两种细菌物种,大肠杆菌(E.coli)530和金黄色酿脓葡萄球菌(S.Aureus)5540的示意图,每一种都有Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛附着到细菌的表面或与细菌表面接合。

[0056] 图21显示各种作用机制的示意图,假定通过经由包含油基漆的粘合剂层固定到消毒表面的TZBG纳米纤维消毒细菌。

具体实施方式

[0057] 下面详细论述本披露的各种实施例。虽然论述了具体实施方式,但应该理解这仅仅是为了说明的目的。相关领域的技术人员将认识到,在不脱离本披露的精神和范围的情况下,可以使用其他部件和配置。

[0058] 参考图1,显示了本披露的第一个方面,其中使用溶胶-凝胶法经由粘合剂层14将纳米纤维16或截断纳米纤维18涂布在多孔介质12的表面上。粘合剂层14选自具有的组成类似于纳米纤维或纳米毛光催化剂的组成的半导体材料(例如Ti02颗粒)。经由例如工具如刮刀以超薄的层将粘合剂层14施加到多孔介质12的表面。然后,将纳米纤维16和/或纳米毛18施加到粘合剂层14上。所得结构最佳地在450°C煅烧。煅烧后,纳米纤维16和纳米毛18熔合到附着到多孔介质12的表面上的粘合剂层14中。多孔介质12可以由类似尺寸或不同尺寸的晶粒(填充具有透明壁的容器)形成,透明壁允许光传输通过,活化涂布在晶粒上的所含光催化纳米纤维/纳米毛。多孔介质也可以是在透明壳体中表面上涂布光催化剂的陶瓷过滤器;或可替代地两种几何结构的组合。

[0059] 任选地,粘合剂层14可以是如以下更详细地论述的油基漆;或可以是另一种薄的多孔粘合剂层,其有利地将纳米纤维或纳米毛以足够的附着力固定到多孔表面,一旦粘合剂层固化后还允许气态分子和光透过到包埋的光催化剂纳米纤维,以便抵抗来自擦洗和清

洁(室内)或雨(室外)的剪切力。优选地,粘合剂层可以是疏水漆或涂料,对空气中的气体分子和水中的有机分子在分子水平是多孔的。

[0060] 应该理解,漆可以是任何颜色的,包括有效反射光的白色颜料,如碳酸钙和二氧化钛;并且有利地可以是白色的。应该理解,对于颜料的粒径,物质具有的颜料尺寸越小(例如优选地小至几百纳米),反射特性提高得越多。

[0061] 可替代地,涂料可以是包含溶解在溶剂(包括挥发性有机化合物)中的聚合物如硝酸纤维素的涂漆。涂料也可以是溶解在几种溶剂(例如二甲苯、甲苯、乙酸丁酯等)中的丙烯酸化合物。

[0062] 还进一步地,涂料可以是包含聚合物的多孔有机基质,如环氧化物、聚氨酯、壳聚糖、聚偏二氟乙烯等。有利地,无机纳米纤维光催化剂分散在该多孔基质中。有机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的有机/无机纳米复合物。

[0063] 任选地,对于来自清洁和擦洗的磨损的抗蚀性,涂料可以是由金属或合金多孔基质制成的无机基质,纳米纤维分散于其中。可以通过各种方法经由将纳米纤维铺放到表面上穿过金属基质并沉积来进行制备,这些方法包括化学或物理气相沉积、溶胶-凝胶法、热等离子喷雾、粉末冶金和电沉积。无机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的无机/无机纳米复合物。

[0064] 如本文中使用的,术语纳米毛是指截断纳米纤维。截断可以通过以不同的强度和持续时间使用超声处理来进行以便产生包括在初始长度(其典型地是几微米)至几分之一微米之间的不同长度的纳米毛。

[0065] 参考图2中描绘的流程图,0.15M的异丙醇钛(TIP)乙醇溶液首先以3000rpm的速度持续30s旋涂在多孔介质的表面上。然后在450°C煅烧TIP溶液2小时以便形成TiO₂粘合剂层。

[0066] TZB纳米纤维由TIP与ZnAc和Bi(NO₃)₃·5H₂O的电纺并且随后在650°C煅烧产生。

[0067] TZB纳米毛在TZB纳米纤维的超声处理后获得。

[0068] 悬浮在乙醇中的纳米纤维或纳米毛可滴涂(drip coat)到含有TiO₂粘合剂层的多孔材料的表面。乙醇蒸发后,这些在450°C再一次煅烧,纳米纤维或纳米毛附着到TiO₂粘合剂层上。

[0069] 通常,纳米纤维更长并且这些纤维不会渗透深入到多孔材料12的整个表面层的孔内,多孔材料可包含几个至甚至几十个包含晶粒20(如图3a中所示)的层。纳米纤维16可倾向于桥接/订接(staple)跨越相邻的晶粒,抗拒进入孔内。结果,可能仅接近多孔材料12的表面的1至2层晶粒20涂布有纳米纤维光催化剂16,如图3a中所示。

[0070] 相反,如图3b中所描绘的,纳米毛18比多孔材料12的表面层的孔开口更小。纳米毛18能渗透进入表面层的孔。在粘合剂层已经涂布在表面层上后,乙醇可以用作悬浮介质以携带/运输纳米毛进入表面层的孔。在乙醇蒸发后,纳米毛留在孔内。进一步,在450°C煅烧后,纳米毛将经由粘合剂层附着到晶粒20上,相比图3a光催化剂渗透得更深。

[0071] 尽管图3b中显示的设置允许同时过滤和光催化氧化,但是,应该理解,附着到晶粒表面上的纳米毛18可能是脆弱的并且将优选地进行纳米毛上游过滤,纳米毛更好地保留用于光催化氧化。具有此种设置的过滤柱100描绘在图4中,其中包含未涂布纳米毛18的晶粒20的多孔材料110层置于包含具有纳米毛18的晶粒20的多孔材料120的顶部,使得在顶部的

多孔材料110可过滤去小颗粒,否则这些小颗粒可能损坏纳米毛18。任选地,包含涂布有纳米毛18的更小尺寸的晶粒的多孔材料130的另一个层可置于多孔材料120的下方。光照部分(即多孔材料120和任选地130所在的位置)的柱壁需要由透明材料(例如玻璃)制成。

[0072] 图5a显示利用图4的过滤柱100的过滤系统200。描绘的过滤系统能过滤进料中的悬浮颗粒(通过位于过滤柱的进口附近的多孔材料110)并且还氧化有机污染物(通过附着到位于过滤柱的出口附近的多孔材料120上的纳米毛18的光催化氧化(PCO)效应)。

[0073] 图5b显示另一个过滤系统300,其中过滤柱具有在过滤柱的进口附近附着纳米毛18的晶粒。将具有光催化纳米毛18的多孔材料120置于过滤柱的顶部能够防止膜被膜表面上的化学络合物(性质为有机物和无机物)的沉积污染,这种污染最终导致不可逆的低跨膜流出物。

[0074] 图6显示本披露的另一方面,其中纳米纤维16或纳米毛18经由漆22附着到固体表面。该漆优选地是油基的使得其不溶于水。纳米纤维和截断纳米毛混合在漆中形成均匀的悬浮液。所得悬浮液使用漆刷30或类似物以薄层施加到表面上。将含有纳米纤维或纳米毛的漆悬浮液喷雾到表面上同样很好地起作用,因为其提供更均匀的悬浮液涂料到大得多的表面上。干燥后,漆层形成粘合剂层24(图7),该粘合剂层将纳米纤维16和纳米毛18固定到所显示区域34中的表面32上。

[0075] 优选地,漆是白色的。更优选地,漆含有白色颜料26,如小尺寸(超过90%颗粒为1-2微米)的碳酸钙、高岭土或粘土颜料以便为漆提供光反射特性(即光泽漆),和/或TiO₂(其帮助反射光并且用作光散射剂),因此捕获漆涂的光催化剂薄层中的光并帮助氧化有机污染物。即使漆是蓝色的,捕获光、随后光氧化也非常地起作用。由于光氧化,蓝色将在两周内在室内光的存在下变成淡蓝色。

[0076] 固定的光催化剂示意性地描绘在图7中。薄的粘合剂漆层24可以含有包埋在其中的附着到该固体表面上的长的纳米纤维和/或截断纳米毛。

[0077] 如图8中所示,当光入射到具有固定的纳米纤维或纳米毛的表面上时,产生电子并且它们与空气中的氧气组合以形成超级阴离子,而空穴与空气中的水分组合以形成羟基。超级阴离子和羟基都能氧化附着的气体分子、细菌或病毒(通过漆层扩散到光催化剂表面上)。一旦光氧化反应(由以下等式描绘)完成后,无害物质,如在甲醛氧化的情况下CO₂和H₂O产生并且它们通过漆扩散回到空气相。

[0078] 任选地,粘合剂层可以是疏水漆或涂料,对空气中的气体分子和水中的有机分子在分子水平是多孔的。

[0079] 任选地,粘合剂层包含油基漆。应该理解,漆可以是任何颜色的,包括有效反射光的白色颜料,如碳酸钙和二氧化钛;并且有利地可以是白色的。应该理解,对于颜料的粒径,物质具有的颜料尺寸越小(例如优选地小至几百纳米),反射特性提高得越多。

[0080] 可替代地,涂料可以是包含溶解在溶剂(包括挥发性有机化合物)中的聚合物如硝酸纤维素的涂漆。涂料也可以是溶解在几种溶剂(例如二甲苯、甲苯、乙酸丁酯等)中的丙烯酸化合物。

[0081] 还进一步地,涂料可以是包含聚合物的多孔有机基质,如环氧树脂、聚氨酯、壳聚糖、聚偏二氟乙烯等。有利地,无机纳米纤维光催化剂分散在该多孔基质中。有机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的有机/无机纳米复合物。

[0082] 任选地,对于来自清洁和擦洗的磨损的抗蚀性,涂料可以是由金属或合金多孔基质制成的无机基质,纳米纤维分散于其中。可以通过各种方法经由将纳米纤维铺放到表面上穿过金属基质并沉积来进行制备,这些方法包括化学或物理气相沉积、溶胶-凝胶法、热等离子喷雾、粉末冶金和电沉积。无机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的无机/无机纳米复合物。

[0083] 甲醛的光氧化反应: $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

[0084] 图8还示出本披露的重要方面。漆不得不以几毫米的薄层来施加。一旦漆涂的表面(具有光催化剂纳米纤维)固化后,漆涂的层是多孔的并且可透过光和气体分子,使得气体分子(氧气、水蒸气、有害VOC和NO_x分子等)能从环境空气扩散通过漆层的多孔结构到下面的纳米纤维(参见通过指入漆层的箭头示出的扩散入漆层的空气中的有害气体分子、水蒸气、氧气分子)。有害的气体分子(NO_x和VOC等)能吸附到纳米纤维的表面区域。光也能穿透通过漆层的孔以活化光催化剂纳米纤维使得形成光生电子以在空气(氧气)和水蒸气的存在下产生超级阴离子和羟基。在由超级阴离子和羟基氧化后,无害气体(二氧化碳和水蒸气)扩散回本体空气,参见从漆层指离的箭头。虽然水蒸气能透过漆的孔,但是大量水不能渗透入油基漆层,因为漆层的表面是疏水的。涂布到油基漆上的水层将分成离散的水滴,每一个水滴都具有远大于90度的润湿角。水滴将滚下漆涂的表面(类似于水滴滚下涂蜡的汽车表面)。因此,大量的水将不进入漆层的孔而不能破坏子结构。因此,漆层对大量水相仍然是不可渗透的,尽管水蒸气能渗透到漆层的孔中。水蒸气与纳米纤维光催化剂的空穴(其已经与电子分离)反应以形成羟基用于氧化吸附到光催化剂表面上的污染物气体分子。

[0085] 图9显示示例性的玻璃板(7cm×7cm),具有通过油基漆(Camel Professional Synthetic Enamel Paint,白色)漆涂于其上的TZBG纳米纤维和纳米毛。

[0086] 图10a和10b分别描绘了用固定的光催化剂30(在7cm×7cm玻璃上)和悬浮在溶液中的光催化剂32(对照实验)的光反应器实验。14VIS(冷白荧光管)灯(LUZCHEM LZC-4Xb光反应器)的光源34对称地置于LZC-4X光化学反应器LUZCHEM(加拿大公司)中。该光源可以用不同波长的灯来变换,而辐照的强度能通过重新布置测试中涉及的灯的数量来改变。UV-VIS分光光度计(Agilent Technologies Cary 8454)用于确定烧杯中亚甲蓝(MB)溶液的浓度。

[0087] MB的光催化氧化的实验用10毫克(mg)自由悬浮的或固定的TZBG光催化剂来进行。结果示于图11中。y轴上的C代表MB的浓度并且已经用最大浓度C₀(在暗吸附后MB染料的初始浓度)标准化以便于比较。如可看到的,溶液首先经受暗条件20min以允许染料吸附到光催化剂上。随后,打开光并且在光下开始光氧化过程,其中光催化剂分解MB染料至低水平。在120min后,游离的10mg TZBG将MB染料减少至初始水平的62.5%,达到平衡水平,而固定TZBG减少MB染料至65%。两者之间在前60min期间的初始速度几乎是相等的。

[0088] 这证实固定的纳米纤维在分解溶解在水中的具有大分子量的染料或有害有机物时的有效性与游离的纳米纤维可比较。

[0089] 亚甲蓝(MB)染料C₁₆H₁₈C₁N₃S是常用的测试化合物用于模拟大的有害有机物。

[0090] 对于用游离TZBG的情况,将溶液置于离心机中以将TZBG与液体悬浮液分离。随后,用蒸馏水冲洗TZBG以除去任何剩余的MB染料。该过程重复数次以便回收和清洁/净化TZBG。在此类过程中,将损失一些光催化剂。另一方面,固定的TZBG光催化剂几乎留在玻璃上并且

可以通过用水冲洗玻璃板来简单地清洁以再利用而不损失光催化剂。

[0091] 研究通过溶胶-凝胶固定在7cm×7cm上的TiO₂ P25、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的光催化效果,并且结果显示在图12a中。使用10mg的光催化剂。分解MB的结果显示催化活性按TZBG>TZB>TiO₂ (P25)的顺序排序。

[0092] 研究漆涂在7cm×7cm上的TiO₂ P25、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维的光催化效果,并且结果显示在图12b中。使用10mg的光催化剂。分解MB的结果显示催化活性按TZBG>TZB>TiO₂ (P25)的顺序排序。可看到,对于目前的实例,在固定光催化剂方面漆涂的方法好于溶胶-凝胶法。可能的解释是,当使用漆涂法时,光催化剂纳米纤维更均匀地分布到表面上。

[0093] 图13显示用于光催化氧化 (PCO) 除去空气中的一氧化氮 (NO) 的实验设置。使用由不锈钢制成并且在环境温度下覆盖Saint玻璃的连续流反应器400。长方体反应器的体积是4.5L (10×30×15cm³ H×L×W)。含有催化剂纳米纤维(呈纯的形式或涂布在玻璃上)的样品碟410 (150×25mm) 放置在反应器的中心。300-W的商业钨卤素灯420 (通用电气公司 (General Electric)) 用作模拟的太阳光源,其竖直地定位在样品碟上方在反应器外。在310-400nm范围内的整合紫外(UV)强度是720±10μW×cm⁻²。四个迷你风扇安装在灯的周围以稳定PCO反应期间测试流系统的温度。NO气体从压缩气瓶430以50.1ppm NO (BOC) 浓度以氮平衡引入流式反应器。

[0094] 初始NO浓度通过由零空气产生器440 (Thermo Environmental Inc., 111型) 供应的空气流稀释至约250ppb。NO流的相对湿度水平通过使零空气流通过加湿腔室(未显示)来控制。通过气体混合器将气流完全预混合,并且流速通过质量流量控制器450控制在3Lmin⁻¹。通过改变流速相应调节停留时间。在水蒸气、气体、和光催化剂之间达到吸附-脱附平衡后,打开灯。通过化学发光NO分析仪460 (Thermo Environmental Instruments Inc. 42c型) 连续测量NO的浓度,该分析仪能以0.7L min⁻¹的采样速度监测NO、NO₂和NO_x。分别从进料和出口流中NO的浓度计算NO的除去速度(%)并且结果记录在电脑470中。在不存在光催化剂的情况下,在有或没有光的情况下,对照实验中NO与空气的反应可忽略。

[0095] 图14a和14b分别显示通过90毫克的游离催化剂(即没有固定到任何表面) (图14a) 和10毫克漆涂到7cm×7cm玻璃板上的光催化剂(图14b) 的甲醛转化率。结果显示对于呈其游离状态的催化剂和当少得多的量的光催化剂通过粘合剂漆固定到表面上时,催化转化率可比较。然而,漆涂的光催化剂具有以下优点:其是不可脱离的,因此允许通过用水流简单地冲洗表面来清洁。其还可在户外使用。没有纳米材料脱离并且被吸入造成健康风险的担心,本领域技术人员理解在操作或处理纳米材料中健康风险受到高度关注。

[0096] 图14a中标记TZBG 3min、TZBG 5min和TZBG 10min是指由分别离心3min、5min和10min的石墨烯悬浮液制备的TZBG纳米纤维。

[0097] 类似地,图15a显示由漆涂的TiO₂ P25、TZB和TZBG以及作为对照的没有光催化剂的漆涂的表面进行的NO光催化氧化。该实验也显示当漆涂在表面上时这些纳米颗粒/纳米纤维的催化活性。一个重要的方面是原始漆(如在添加光催化剂之前购买的原样)中的TiO₂、碳酸钙和高岭土(即白色颜料)对NO的光催化氧化仅提供小于3%的不重要的影响,与用漆涂的10毫克TZBG纳米纤维达到的41.6%相比。因此,漆中的白色颜料的主要作用是反射和散射光(即光捕获)而不是收获光(用作光催化剂)。

[0098] 令人惊奇地,本披露的发明人还已经确定,含有白色或非白色颜料的油基漆的转

化率有效性类似地有效。

[0099] 参考图15b,使用与上述相同的方案通过漆涂到玻璃表面上的二氧化钛P25纳米颗粒、TZB纳米纤维和TZBG纳米纤维进行的空气中一氧化氮的光氧化,包含白色颜料的漆的转化率与包含非白色颜料(在此情况下为蓝色)的油基漆的转化率相比没有变化。图15b中对于白色和蓝色,转化率的瞬变部分与稳态部分几乎是相同的,揭示商业漆的颜料(很有可能是微米尺寸而不是纳米尺寸的颜料)的颜色对于颜色反射不重要。如此,通过各种非白色商业漆的漆涂表面也证明是同样有效的。另一方面,在漆中引入的特定纳米尺寸的白色颜料将更好地反射光并且应该具有更高的转化效率。

[0100] 任选地,粘合剂层可以是疏水漆或涂料,对空气中的气体分子和水中的有机分子在分子水平是多孔的。

[0101] 任选地,粘合剂层包含油基漆。应该理解,漆可以是任何颜色的,包括有效反射光的白色颜料,如碳酸钙和二氧化钛;并且有利地可以是白色的。应该理解,对于颜料的粒径,物质具有的颜料尺寸越小(例如优选地小至几百纳米),反射特性提高得越多。

[0102] 可替代地,涂料可以是包含溶解在溶剂(包括挥发性有机化合物)中的聚合物如硝酸纤维素的漆。涂料也可以是溶解在几种溶剂(例如二甲苯、甲苯、乙酸丁酯等)中的丙烯酸化合物。

[0103] 还进一步地,涂料可以是包含聚合物的多孔有机基质,如环氧化物、聚氨酯、壳聚糖、聚偏二氟乙烯等。有利地,无机纳米纤维光催化剂分散在该多孔基质中。有机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的有机/无机纳米复合物。

[0104] 任选地,对于来自清洁和擦洗的磨损的抗蚀性,涂料可以是由金属或合金多孔基质制成的无机基质,纳米纤维分散于其中。可以通过各种方法经由将纳米纤维铺放到表面上穿过金属基质并沉积来进行制备,这些方法包括化学或物理气相沉积、溶胶-凝胶法、热等离子喷雾、粉末冶金和电沉积。无机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的无机/无机纳米复合物。

[0105] 图16描绘用TZBG纳米纤维漆涂的7cm×7cm玻璃的四个四分之一(右上、左上、右下和左下)的光催化效果。在每个实验中,玻璃的三个四分之一被不透明材料遮盖并且通过使甲醛通过反应器来测试剩下的四分之一的光催化活性。结果指示,四个四分之一具有几乎相等或非常类似的催化活性,暗示光催化剂在玻璃表面上均匀地分布。这证实漆涂纳米纤维的施加跨越7cm×7cm表面产生均匀的产物。能类似地和均匀地制造更大漆涂的纳米纤维光催化剂表面,这对于实际应用是重要的。如提到的,喷雾漆和纳米纤维的混合物是另一种用于涂布大表面或区域的可替代的施加技术。

[0106] 表1比较漆涂的TZB和TZBG光催化剂与相应的游离状态的TZB和TZBG对应物,所有的光催化剂为10mg并且以稳态转化率(独立于时间的最大转化率)。来自漆的光催化转化率是2.74%,假设漆涂的光催化剂的光催化功能等同于来自总体贡献的光催化功能,总体贡献即来自游离的光催化剂纳米纤维和漆,每一种相互独立地作用。因此,表1的第三列给出总和,即漆涂的TZB是29.56% (=26.82%+2.74%),并且TZBG是39.66% (=36.92%+2.74%)。然而,对于TZB,漆涂的光催化剂的实际光催化转化率是29.57% (非常接近总和),但是对于TZBG,漆涂的光催化剂是41.64%,其高于39.66%。这证实,尽管光催化剂被漆遮蔽,但是漆层实际上是多孔的并且这种遮蔽效果不是那么强,并且漆中的颜料颗粒(TiO₂、

高岭土、碳酸钙)帮助散射光,有利于TZBG进一步在光在反射光中逃脱之前收获光。因此,漆涂的催化剂的性能代替由于漆层的遮蔽而受阻,实际上由于漆层中光的散射而变得更高,漆层有助于捕获入射光,减少入射光的反射或损失。因此,在一定程度上,漆中更大量的更细的颜料帮助散射和捕获光,因此改善光催化剂的性能。

[0107]	PC	游离	游离 PC + 漆 (2.74%)	漆涂的 PC
	TZBG	36.92%	39.66%	41.64%
[0108]	TZB	26.82%	29.56%	29.57%
	漆	2.74%		
PC = 光催化剂				

[0109] 表1-TZBG和TZB在游离状态和漆涂时的稳态光催化转化率。

[0110] 对以上进一步地,表2比较分别使用溶胶-凝胶和漆固定的纳米纤维(所有情况下都是10mg)对水中MB染料的稳态光催化氧化。

[0111]	PC	游离	方法 1 (溶胶-凝胶)	方法 2 (漆)
	P25		13%	5%
[0111]	TZB		27%	29%
	TZBG	38%	35%	49%
PC = 光催化剂				

[0112] 表2-通过溶胶-凝胶法和漆法固定的Ti0₂ P25、TZB和TZBG的稳态光催化氧化性能

[0113] 通过溶胶-凝胶法固定的Ti0₂ P25达到13%转化率而漆涂的Ti0₂ P25仅达到5%转化率。当通过溶胶-凝胶法固定时,TZB达到27%并且如果通过漆固定达到29%(更高)。用溶胶-凝胶,TZBG达到35%,而用漆,达到为49%的高得多的增加。一个有趣的比较是,10mg游离TZBG仅达到38%,这略高于溶胶-凝胶固定法,但是比49%的漆固定法要低得多。这无疑涉及TZBG和漆中的白色颜料的更高的性能,白色颜料帮助散射光,与在空气应用中类似。

[0114] 优选地,约50-100nm直径的纳米纤维用作光催化剂。尽管纳米纤维的直径大于Ti0₂纳米颗粒的25nm的直径,但是纳米纤维的表面覆盖有10nm尺寸的小的纳米-微晶,这显著增加纳米纤维的表面积至与Ti0₂纳米颗粒(具有大约40-42m²/克的表面积)的表面积可比较的程度。

[0115] 少量的氧化锌和氧化铋任选地添加到纳米纤维中使得所得的Ti0₂-Zn0-Bi₂0₃光催化剂也能收获可见光。UV和可见光占光谱的50%,因此光收获与仅在UV范围内吸收的Ti0₂相比可以增加达10倍。

[0116] 纳米纤维可以以无纺形式提供,其中每一根纤维在多个点附着到其他纤维。因此,松散的纤维难以脱离纳米纤维垫;不像从室内的墙壁、地板或天花板的表面上变干留下的颗粒组或簇脱离的Ti0₂纳米颗粒的情况。本披露提供固定在表面上的纳米纤维和纳米毛,使得该表面能被清洁或承受来自室内的洗涤或雨(如果该表面安装在室外的话)而变湿,而不损失纳米纤维/纳米毛。这减少对定期的补充纳米纤维光催化剂以维持空气/水净化或消毒功能的需要。此外,使纳米纤维遗失到环境中或使用者吸入纳米材料的风险最小化。

[0117] 本披露中的粘合剂层适合将纳米纤维和纳米毛固定到各种表面上,无论刚性的或

挠性的、多孔的或不可透过的。本披露的固定方法适合将纳米纤维和纳米毛附着到平坦布、墙壁和任何表面上。没有理由不能在可穿着表面(即服装例如衬衫和裤子)上漆涂漆,尤其是白色漆,或类似物。漆涂的衬衫和裤子仍能允许空气和水蒸气透过漆涂的表面的孔和纺织的背衬材料。

[0118] 白色漆可用于在表面上漆涂纳米纤维或纳米毛。具有少量TiO₂和小尺寸(几微米)碳酸钙和高岭土/粘土颗粒的白色漆中的颜料帮助散射漆层中的入射光,允许在光从表面反射或穿过之前光催化剂更有效地捕获光。

[0119] 任选地,粘合剂层可以是疏水漆或涂料,对空气中的气体分子和水中的有机分子在分子水平是多孔的。

[0120] 任选地,粘合剂层包含油基漆。应该理解,漆可以是任何颜色的,包括有效反射光的白色颜料,如碳酸钙和二氧化钛;并且有利地可以是白色的。应该理解,对于颜料的粒径,物质具有的颜料尺寸越小(例如优选地小至几百纳米),反射特性提高得越多。

[0121] 可替代地,涂料可以是包含溶解在溶剂(包括挥发性有机化合物)中的聚合物如硝酸纤维素的漆。涂料也可以是溶解在几种溶剂(例如二甲苯、甲苯、乙酸丁酯等)中的丙烯酸化合物。

[0122] 还进一步地,涂料可以是包含聚合物的多孔有机基质,如环氧化物、聚氨酯、壳聚糖、聚偏二氟乙烯等。有利地,无机纳米纤维光催化剂分散在该多孔基质中。有机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的有机/无机纳米复合物。

[0123] 任选地,对于来自清洁和擦洗的磨损的抗蚀性,涂料可以是由金属或合金多孔基质制成的无机基质,纳米纤维分散于其中。可以通过各种方法经由将纳米纤维铺放到表面上穿过金属基质并沉积来进行制备,这些方法包括化学或物理气相沉积、溶胶-凝胶法、热等离子喷雾、粉末冶金和电沉积。无机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的无机/无机纳米复合物。

[0124] 根据以上披露已经建立了原型空气净化器。在该原型中,净化器的光催化部分具有长30cm、宽16cm和高10cm的尺寸。除了顶部,壁上排列着反射性薄标准金属片以用于反射盒子内的光,顶部由30cm长×16cm宽的透明天花板Plexiglas窗形成。

[0125] 100-瓦特Phillips LED灯置于光催化部分的透明顶部以为盒子中的光催化剂提供光源。类似于图9中描绘的八(8)片漆涂了TZBG光催化剂的7cm×7cm玻璃瓷砖置于光催化部分的底部。应该理解,净化器的尺寸是根据待包括的瓷砖的数量来制定的。

[0126] 具有甲醛和其他有机化合物的空气首先使用在净化器的入口的微纤维过滤器过滤以除去颗粒,并且随后具有有害测试气体的空气流过光催化部分,在那里有害气体转化为无害物质。

[0127] 通过可变速的抽风机引导空气通过净化器以提供均匀的空气流通过净化器的光催化部分。没有灯的原型空气净化器的照片显示在图17a中;暴露出光催化部分,并且图17b显示有灯在光催化部分的顶部。

[0128] 净化器置于尺寸为截面45cm×45cm和长度74cm(总体积约150升)、两头封闭的“测试盒”中。

[0129] 该测试盒用气溶胶涂漆黑色漆喷涂使得初始的测试盒中分别以370ppb(十亿分率)、160ppb、290ppb、和360ppb的初始浓度充满甲醛,如通过置于盒子内的手持式甲醛测定

仪测量的。

[0130] 随后,每5分钟测量甲醛的浓度直到该水平降至低水平。

[0131] 4轮测试的浓度与初始浓度的比率显示在图18a中。如图18a中所示,在5分钟后,无论初始浓度如何,甲醛都骤降至其初始水平的10%,并且在15分钟内,其降至其初始水平的百分之几。在一轮测试中注意到,甲醛达到不可检测的水平。

[0132] 转化效率方面的结果显示在图18b中,并且在前5分钟内,将甲醛分解为无害物质的转化效率在90%范围内是非常高的。这在表现上与如本文中所述的图14a、14b和16中的甲醛测试是类似的。该原型已经证实其能以每分钟15升的速度将初始高浓度为300-400ppb的甲醛净化至10-20ppb浓度的残留水平。这些结果证实本发明在空气净化中的有效性。

[0133] 在本申请的又另一个实施例中,描述了使用油基漆已经施加到表面上的纳米纤维/纳米毛的显著杀菌特性。

[0134] 参考图19,其描绘了示例性的实验设置,其中可证实杀菌效果,特别是抗细菌大肠杆菌(E.coli)和金黄色酿脓葡萄球菌(S.Aureus)的活性;这些菌都是公共厕所中发现的常见细菌。

[0135] 这些细菌在公共厕所表面上的浓度典型地在300CFU/mL(每毫升的菌落形成单位)的范围内;并且在此类设施中的照明典型地约为300勒。

[0136] 在进行的测试中,证实了含有光催化剂的油基漆涂布的表面的消毒能力,初始在300勒的昏暗环境中,并且还在500勒下(典型地室内光)。作为参考,正常窗户光是约1,000勒。为了实验验证消毒有效性的目的,如以下描述地使用修改的标准ISO22196;使用E.Coli AATCC 25922和S.Aureus AATCC 6538。

[0137] 图19中描绘的并且用于测试目的的实验设置是透明的塑料有盖510的有盖培养皿500,其中放置样品表面。有利地,该样品表面是对照表面(玻璃载片)522。实际的样品表面是涂布了施加光催化剂的油基漆的玻璃板526。出于获得实验数据的目的,光催化剂是Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛;并且油基漆包括白色颜料碳酸钙、高岭土或二氧化钛。

[0138] 光源530(在此情况下是手电筒)用于照明有盖培养皿500并因此照明对照表面或样品表面,当有盖培养皿置于温度条件为35°C并且相对湿度为90%的培养箱内持续预定的时间段时。合适大小的灭菌的滑动盖(524,528)用于盖住对照表面522和样品表面526以在培养箱中保持其湿润。

[0139] 在该实例中,使用的对照表面是尺寸为5cm×5cm的载玻片;尽管应该理解可以使用任何尺寸;然而,样品玻璃板526具有的尺寸是7cm×7cm。

[0140] 在固定的时间间隔后,从培养箱中移出对照/样品并且对板上的细菌菌落浓度进行计数。然后使用修改的标准ISO 22196确定对照表面和样品表面上抗菌活性的测量。对于每个不同的时间间隔和每种不同的细菌菌株,重复整个实验。类似地,当改变光条件时,重复实验。

[0141] 在给定的时间间隔下,在两个样品(对照和涂布有油基漆和光催化剂的样品)之间进行比较。应该理解,如果存在细菌的自然出生/死亡(不是由于油基漆和光催化剂的杀死/消毒作用),则假设这对于两种样品是相同的,并且该作用因此能被忽略。

[0142] 应该理解,以上实验是保守模拟实际的消毒活性,因为测量300勒和500勒的光而

没有塑料盖在有盖培养皿500上。应该理解,有盖培养皿的塑料盖和塑料侧壁将反射和吸收光,使得到达具有纳米毛/纳米纤维的油基漆的强度大大减小,低于规定的水平。而且,应该理解,提供照明的光源可几乎没有波长在UV光谱以及其他光谱内的光。

[0143] 在一个实验中,对于每种细菌(*E.coli*和*S.Aureus*),已经分别对于三个不同的时间间隔,30分钟、90分钟和180分钟确定剩下的细菌浓度,其中初始浓度为9900CFU/mL,其是公共厕所中发现的正常水平的33倍。为这些条件提供的照明是使用手电筒的约300勒(大约为平均公共厕所的照明)。

[0144] 如所描绘的,图20显示两种细菌物种,大肠杆菌530和金黄色酿脓葡萄球菌5540的示意图,每一种都有Ti02-ZnO-Bi2O3-Gr纳米纤维或纳米毛(分别是532,542)附着到细菌的表面或与细菌表面接合。如描绘的,纳米纤维具有比细菌本身小得多的直径,而TZBG纳米纤维532,542的长度可如细菌细胞一样长,无论是*S.Aureus* 540或*E.coli*(530)都是如此。

[0145] 现在参考图21,描绘了对于通过TZBG纳米纤维的消毒假定的各种机制的示例性示意图;如被本文进一步披露的实验结果所支持。

[0146] 杀死细菌的实际机制是细菌与具有如下论述的物理和化学活性的光催化剂TZBG纳米纤维的接触。

[0147] 在文章Antibacterial activity of large-area monolayer graphene film manipulated by charge transfer[通过电荷转移操纵的大面积单层石墨烯膜的抗菌活性]J Li,G Wang,H Zhu,M Zhang,X Zheng,Z Di,X Liu,X Wang,Scientific reports[科学报告]4,4359中指出,纳米纤维的活性显著受到纤维的物理-化学特性、实验设置和使用的微生物菌株的影响。

[0148] Li等人指出在导体铜和半导体锗基底上的石墨烯膜令人惊讶地抑制细菌地生长,然而,对于在Si02上的石墨烯膜没有检测到抗菌特性。

[0149] 尽管已经存在通过石墨烯片和加到其他材料上的石墨烯的消毒机制来产生光氧化的综述,但是没有披露包埋在涂料中的TZBG纳米纤维(在纳米纤维内的卷起的石墨烯)的材料和相关的消毒活性。(参见例如Graphene-based antimicrobial nanomaterials: rational design and applications for water disinfection and microbial control[石墨烯基抗微生物纳米材料:合理设计和用于水消毒和微生物控制的应用],K.Zeng, G.Wang,Y.Liu,X.W.Zhang Environ.Sci.Nano[环境科学纳米],4(2017),pp.2248-2266)

[0150] 假定存在TZBG纳米纤维抗菌活性的四种主要机制,其中两种是物理机制并且另外两种是化学机制;其中每一种都示意性地描绘在图21中。

[0151] 如显示的,四种不同TZBG纳米纤维(在纳米纤维内的卷起的石墨烯)550,552,554,556描绘在靠近示例性细菌细胞的细胞膜560的不同位置。如本领域的技术人员应该理解的,细胞570的内表面含有DNA,蛋白质和脂质,通过细胞膜与外部环境580分离。如描绘的,显示纳米纤维556具有石墨烯的锋利边切割膜壁560。根据该机制,TZB的微晶之间的孔($\sim 10\text{nm}$)允许暴露卷起的石墨烯的“刀刃”。该暴露的刀刃能在几个位置切入细菌膜,在所述位置处,纳米纤维被固定住并且与细菌接触。随着细胞内容物(DNA和蛋白质等)漏出,细菌死亡。这可以发生在暗条件下;考虑到这是机械效应。

[0152] 如可看到的,纳米纤维552产生电子,其与空气中的氧气组合以产生超氧化物 O_2^- 。超氧化物氧化细菌壁560,刺出空穴。而且,TZBG中的空穴与空气中的水蒸气组合以形成羟

基,OH⁻。这也提供损坏细菌壁的氧化。在大量失去蛋白质和DNA后,细菌死亡。因此,这是杀菌活性的化学机制。

[0153] 如纳米纤维550所代表的,在光下,光生电子551还能在细菌壁上造成应力,产生杀死细菌的伸长/收缩。因此,这是杀菌活性的另一种化学机制。如本领域中已知的,石墨烯对细菌细胞的脂质具有亲和力并且纳米纤维554与细菌内的脂质相互作用/将其抽出以造成细胞内脂质的损失。

[0154] 如以上看到的,物理和化学机制的各种组合能同时发生,这对总的消毒有贡献。

[0155] 这些各种消毒机制的效果能通过实验被证实,该实验在暗的和各种点灯的条件下进行,包括300勒照明用于模拟半黑暗的厕所、500勒模拟点灯条件下的室。通过比较,1000勒(该条件没有测试)是接近窗户的具有明亮光照条件的室的设置。

[0156] (A) 暗条件

[0157] 大肠杆菌测试

[0158] 已进行了4小时的测试,两套设置平行运行,一套中,大肠杆菌以高浓度置于对照碟(没有已知的用于消毒的试剂),并且另一套置于白色涂料(Whitewash)(在7×7cm²的瓷砖上漆涂了具有10mgTZBG纳米纤维的涂料)上,两者都在暗条件下。

[0159] 所有三个测试初始使用的样品在10,000与13,000CFU/mL之间;其记录为厕所中的33至43当量(假设标准的厕所具有300CFU/mL)-加起来或合在一起。

[0160] 注意到并且如以下详细所陈述的,在各时间间隔处,尽管开始细菌计数高,但是对于Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛光催化剂,在小于60min内细菌菌落实际上被杀死,该光催化剂在包括白色颜料碳酸钙、高岭土或二氧化钛的油基漆中被施加到表面。

[0161] 金黄色酿脓葡萄球菌测试

[0162] 对于金黄色酿脓葡萄球菌,已经进行了在暗条件下的类似的实验。这些实验的细菌计数对于对照在4小时、150min和60min还在9,000-12,000,所有在白色涂料上的细菌都被消灭(浓度水平小于1CFU/mL)。

[0163] 大肠杆菌和金黄色酿脓葡萄球菌的结果详细记录在表1a-c,其分别对应于4小时、150min和60min测试。

[0164] 如以下表1a所示,对照样品的大肠杆菌测试的细菌计数是11,000CFU/mL(每毫升菌落形成单位),而在白色涂料上的细菌数减少到小于1CFU/mL,因此在四小时后细菌减少的百分率是超过99.99%(=1-1/11,000)。

分析说明	实验室标识	--					
	采样日期	--					
	样品标识	对照		样品-无光			
[0165]	抗微生物有效性测试	接触时间：4 小时	Ut (对数值)	接触时间：4 小时	At (对数值)	抗菌活性 (对数值)	减少百分率
	测试有机体物种	单位	CFU/mL	无	CFU/mL	无	无
		LOR	1	0.01	1	0.01	0.01
	大肠杆菌 (AATCC 25922)	11000	4.04	< 1	< 0.01	3.94	> 99.99%
	金黄色酿脓葡萄球菌 (AATCC 6538)	12000	4.08	< 1	< 0.01	3.98	> 99.99%

[0166] 表1a-4小时后并且无光中的CFU。

[0167] 对于150min (2-1/2h) 重复测试,并且对照上的大肠杆菌样品是10,000CFU/mL,而在白色涂料上的大肠杆菌小于1CFU/mL,如表1b中所示的,因此减少百分率再次超过99.99%。

分析说明	实验室标识	--					
	采样日期	--					
	样品标识	对照		样品-无光			
[0168]	抗微生物有效性测试	接触时间：150 min	Ut (对数值)	接触时间：150 min	At (对数值)	抗菌活性 (对数值)	减少百分率
	测试有机体物种	单位	CFU/mL	无	CFU/mL	无	无
		LOR	1	0.01	1	0.01	0.01
[0169]	大肠杆菌 (AATCC 25922)	10000	4.00	< 1	< 0.01	4.00	> 99.99%
	金黄色酿脓葡萄球菌 (AATCC 6538)	9000	3.95	< 1	< 0.01	3.95	> 99.99%

[0170] 表1b-150min并且无光

[0171] 对于更短的时间间隔60min进一步重复该测试,并且大肠杆菌样品是13,000CFU/mL,而在白色涂料上的大肠杆菌小于3CFU/mL,如以下表1c中所示的,因此减少百分率是99.97%。

[0172]	分析说明	实验室标识	--				
		采样日期	--				
		样品标识	对照		样品-无光		
抗微生物有效性测试		接触时间 : 60 min	Ut (对数值)	接触时间 : 60 min	At (对数值)	抗菌活性 (对数值)	减少百分率
测试有机体物种	单位	CFU/mL	无	CFU/mL	无	无	无
	LOR	1	0.01	1	0.01	0.01	0.01
大肠杆菌 (AATCC 25922)		13000	4.11	3	0.48	3.64	99.97%
金黄色酿脓葡萄球菌 (AATCC 6538)		11000	4.04	< 1	< 0.01	4.04	> 99.99%

[0173] 表1c, 60min并且无光

[0174] 可能在暗条件下, 来自暴露的石墨烯的锋利边切割和脂质提取两种机制是主要的消毒机制。

[0175] B) 光条件

[0176] 500-勒:

[0177] 500勒是对应于典型的办公室和居家环境的室内光的水平。

[0178] 表2a-2c分别显示, 在光条件下, 样品能在4小时/150min/60min内杀死超过12,000-15,000CFU/mL的细菌水平, 在该样品中, Ti02-Zn0-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛光催化剂在包括白色颜料碳酸钙、高岭土或二氧化钛的油基漆内被施加到表面。

[0179] 在所有情况下, 光氧化确保超过99.99%的细菌(大肠杆菌和金黄色酿脓葡萄球菌)被杀死。杀死机制是组合的物理(来自暴露的石墨烯的锋利边切割和脂质提取)和化学机制(产生在膜中造成应力的电子和反应性的氧化物种如超氧化物O₂⁻、羟基OH⁻等)。

[0180] 通过比较60min时暗条件和光条件, 在光条件下消毒超过99.99%, 而在暗条件下为99.97%, 有改进。可能对于比所测的时间更短的时间, 两者之间的对比甚至更加明显。

[0181]	分析说明	实验室标识	--				
		采样日期	--				
		样品标识	对照		样品-500 勒		
抗微生物有效性测试		接触时间 : 4 小时	Ut (对数值)	接触时间 : 4 小时	At (对数值)	抗菌活性 (对数值)	减少百分率
测试有机体物种	单位	CFU/mL	无	CFU/mL	无	无	无
	LOR	1	0.01	1	0.01	0.01	0.01

[0182]	大肠杆菌 (AATCC 25922)	13000	4.11	< 1	< 0.01	3.94	> 99.99%
	金黄色酿脓葡萄球菌 (AATCC 6538)	9800	3.99	< 1	< 0.01	3.98	> 99.99%

[0183] 表2a-4小时,500勒测试

分析说明	实验室标识		--				
	采样日期		--				
	样品标识	对照	样品-500 勒				
	抗微生物有效性测试	接触时间 : 150 min	Ut (对数值)	接触时间 : 150 min	At (对数值)	抗菌活性 (对数值)	减少百分率
[0184]	测试有机体物种	单位	CFU/m L	无	CFU/m L	无	无
		LOR	1	0.01	1	0.01	0.01
	大肠杆菌 (AATCC 25922)	12000	4.08	< 1	< 0.01	4.08	> 99.99%
	金黄色酿脓葡萄球菌 (AATCC 6538)	9500	3.98	< 1	< 0.01	3.98	> 99.99%

[0185] 表2b-150-min,500勒测试

分析说明	实验室标识		--				
	采样日期		--				
	样品标识	对照	样品-500 勒				
	抗微生物有效性测试	接触时间 : 60 min	Ut (对数值)	接触时间 : 60 min	At (对数值)	抗菌活性 (对数值)	减少百分率
[0186]	测试有机体物种	单位	CFU/m L	无	CFU/m L	无	无
		LOR	1	0.01	1	0.01	0.01
	大肠杆菌 (AATCC 25922)	15000	4.18	< 1	< 0.01	4.18	> 99.99%
[0187]	金黄色酿脓葡萄球菌 (AATCC 6538)	13000	4.11	< 1	< 0.01	4.11	> 99.99%

[0188] 表2c-60-min,500勒测试

[0189] 300-勒条件

[0190] 300勒光条件类似于具有昏暗光线条件的室内的光强度。

[0191] 使用图19的仪器的类似测试的结果使用具有TiO₂-ZnO-Bi₂O₃-Gr纳米纤维或纳米

毛光催化剂的样品,该光催化剂在包括白色颜料碳酸钙、高岭土或二氧化钛的油基漆中被施加到表面。

[0192] 如下表中所示,在测试结束时,所有细菌都死了。大肠杆菌和金黄色酿脓葡萄球菌的初始计数分别是9600和8800CFU/mL。

[0193] 表3-4小时,300勒测试

分析说明	实验室标识	--					
	采样日期	--					
	样品标识	对照		样品-300 勒			
[0194]	抗微生物有效性测试	接触时间 : 4 小时	Ut (对数值)	接触时间 : 4 小时	At (对数值)	抗菌活性 (对数值)	减少百分率
测试有机体物种	单位	CFU/mL	无	CFU/mL	无	无	无
	LOR	1	0.01	1	0.01	0.01	0.01
大肠杆菌 (AATCC 25922)		9600	3.98	< 1	< 0.01	3.94	> 99.99%
金黄色酿脓葡萄球菌 (AATCC 6538)		8800	3.94	< 1	< 0.01	3.98	> 99.99%

[0195] 基于以上测试,再次确认,Ti02-ZnO-Bi203-Gr纳米纤维或纳米毛光催化剂能在暗条件和室内光条件下都提供强的消毒作用,该光催化剂在包括白色颜料碳酸钙、高岭土或二氧化钛的油基漆中被施加到表面。

[0196] 超过平均脏厕所中细菌浓度(300CFU/mL)30-50倍的细菌在一小时内被杀死,进一步展示披露的纳米纤维/纳米毛光催化剂的强的消毒能力。

[0197] 暗条件提供99.97%的有效的消毒并且具有相对标准光条件的室杀死超过99.99%的细菌。已经测试的细菌是脏厕所内发现的常见细菌-大肠杆菌和金黄色酿脓葡萄球菌。

[0198] 可以看出,这些测试证实,(a)在非常高的大肠杆菌和金黄色酿脓葡萄球菌的细菌浓度下,油基漆和纳米纤维/纳米毛光催化剂能提供有效的消毒,(b)更高的光强度能具有更高的消毒效果。

[0199] 任选地,应该理解,粘合剂层可以是疏水漆或涂料,对空气中的气体分子和水中的有机分子在分子水平是多孔的。

[0200] 任选地,粘合剂层包含油基漆。应该理解,漆可以是任何颜色的,包括有效反射光的白色颜料,如碳酸钙和二氧化钛;并且有利地可以是白色的。应该理解,对于颜料的粒径,物质具有的颜料尺寸越小(例如优选地小至几百纳米),反射特性提高得越多。

[0201] 可替代地,涂料可以是包含溶解在溶剂(包括挥发性有机化合物)中的聚合物如硝酸纤维素的涂漆。涂料也可以是溶解在几种溶剂(例如二甲苯、甲苯、乙酸丁酯等)中的丙烯酸化合物。

[0202] 还进一步地,涂料可以是包含聚合物的多孔有机基质,如环氧树脂、聚氨酯、壳聚

糖、聚偏二氟乙烯等。有利地,无机纳米纤维光催化剂分散在该多孔基质中。有机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的有机/无机纳米复合物。

[0203] 任选地,对于来自清洁和擦洗的磨损的抗蚀性,涂料可以是由金属或合金多孔基质制成的无机基质,纳米纤维分散于其中。可以通过各种方法经由将纳米纤维铺放到表面上穿过金属基质并沉积来进行制备,这些方法包括化学或物理气相沉积、溶胶-凝胶法、热等离子喷雾、粉末冶金和电沉积。无机基质加纳米纤维光催化剂形成所谓的无机/无机纳米复合物。

[0204] 以上实施例仅是通过示例来描述的。在不脱离如所附权利要求中限定的本发明的范围的情况下,许多变化是可能的。

[0205] 尽管使用多种示例和其他信息来解释所附权利要求的范围内的方面,但是不应基于这些示例中的特定特征或布置来暗示对权利要求的限制,因为本领域的普通技术人员将能够使用这些示例得出各种各样的实施方式。进一步地,并且尽管可能已经以特定于结构特征和/或方法步骤的示例的语言描述了某个主题,但是将理解,所附权利要求中限定的主题不一定限于这些所描述的特征或动作。例如,这种功能可以不同地分布或在除本文所标识的部件之外的部件中执行。而是,所描述的特征和步骤被披露为在所附权利要求的范围内的系统和方法的组成部分的示例。

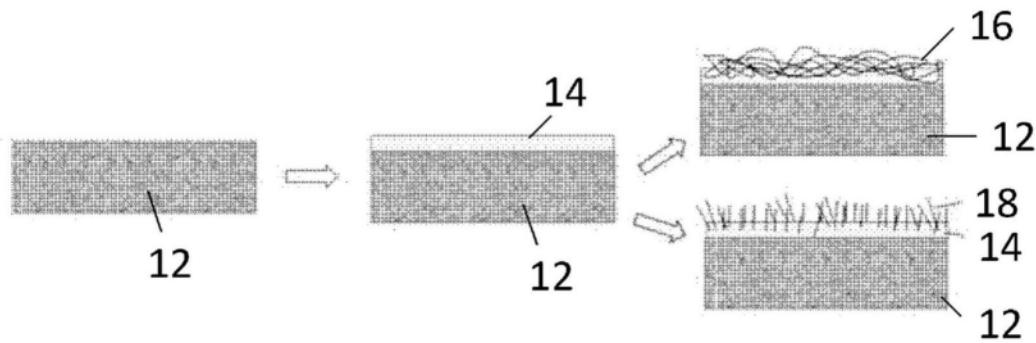


图1

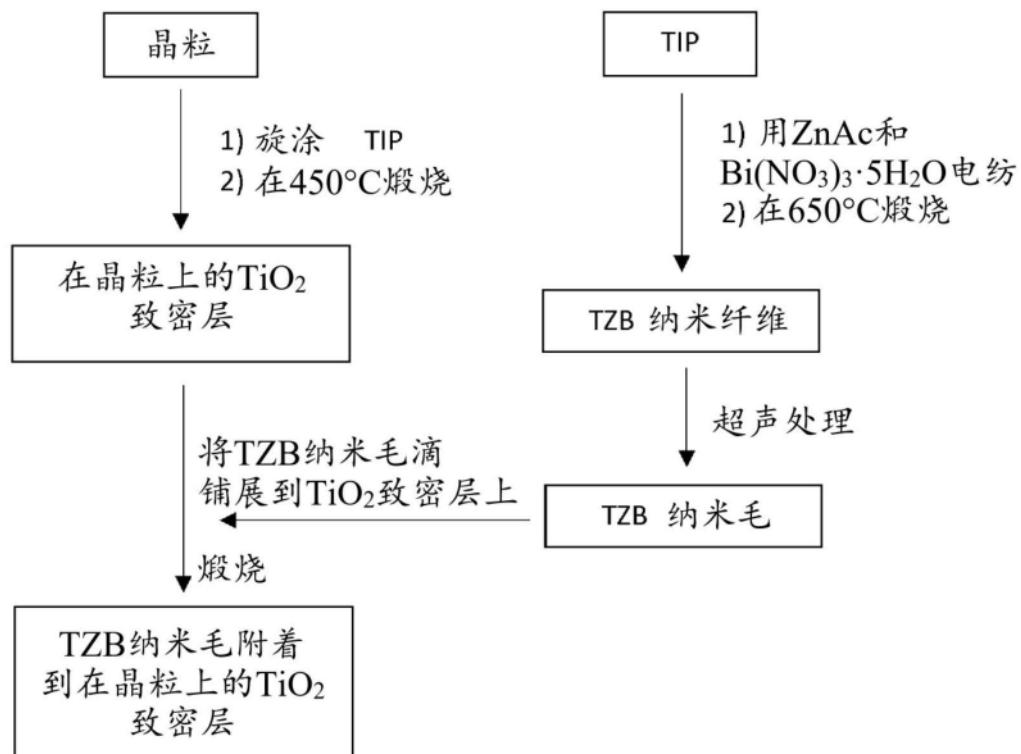


图2

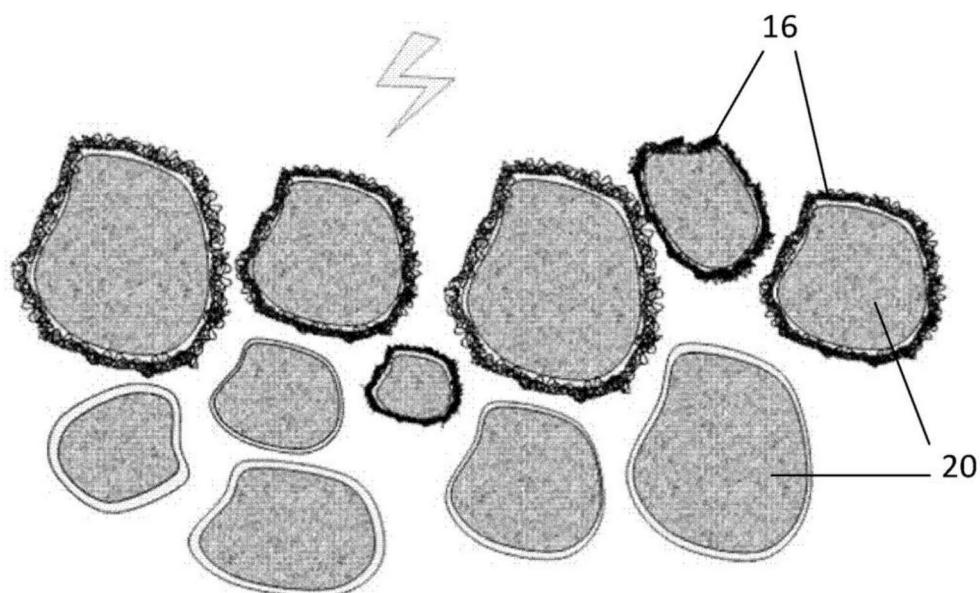


图3a

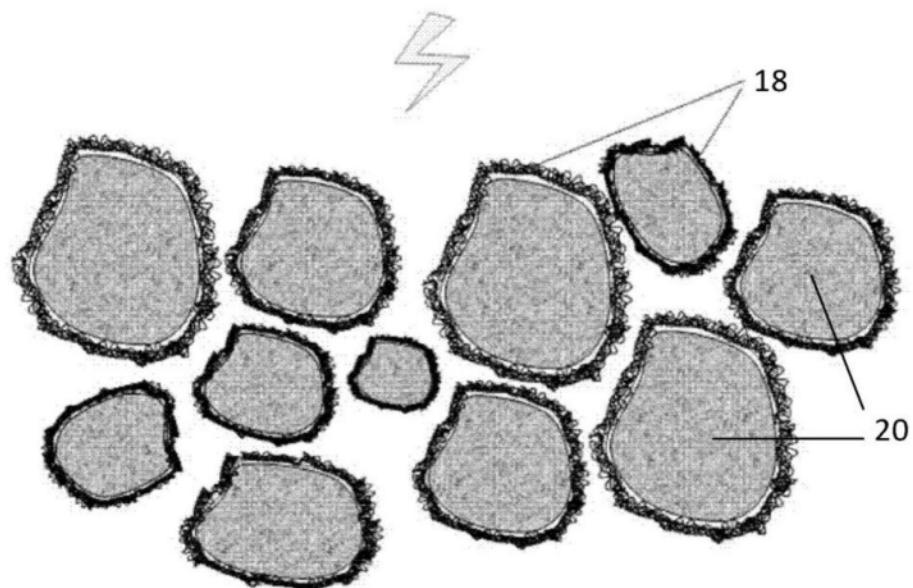


图3b

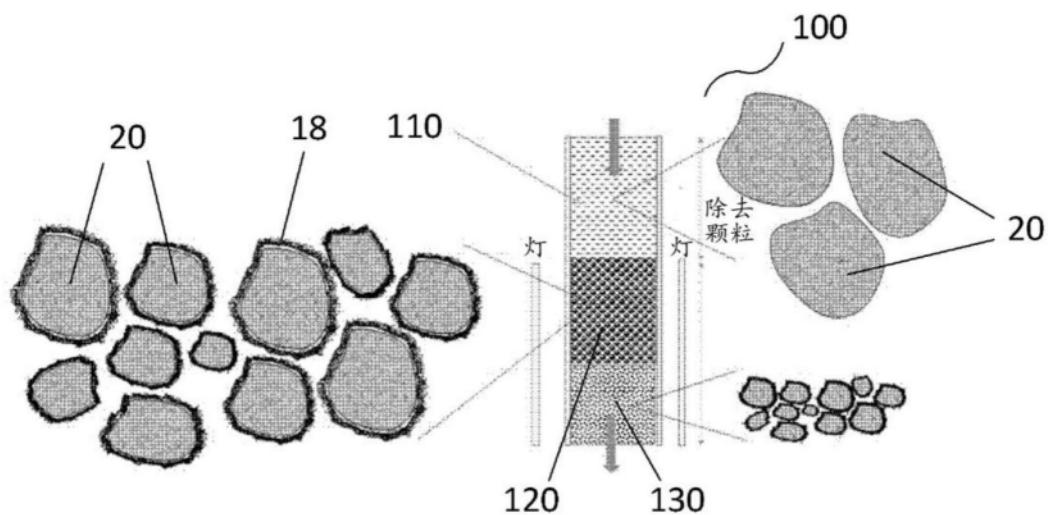


图4

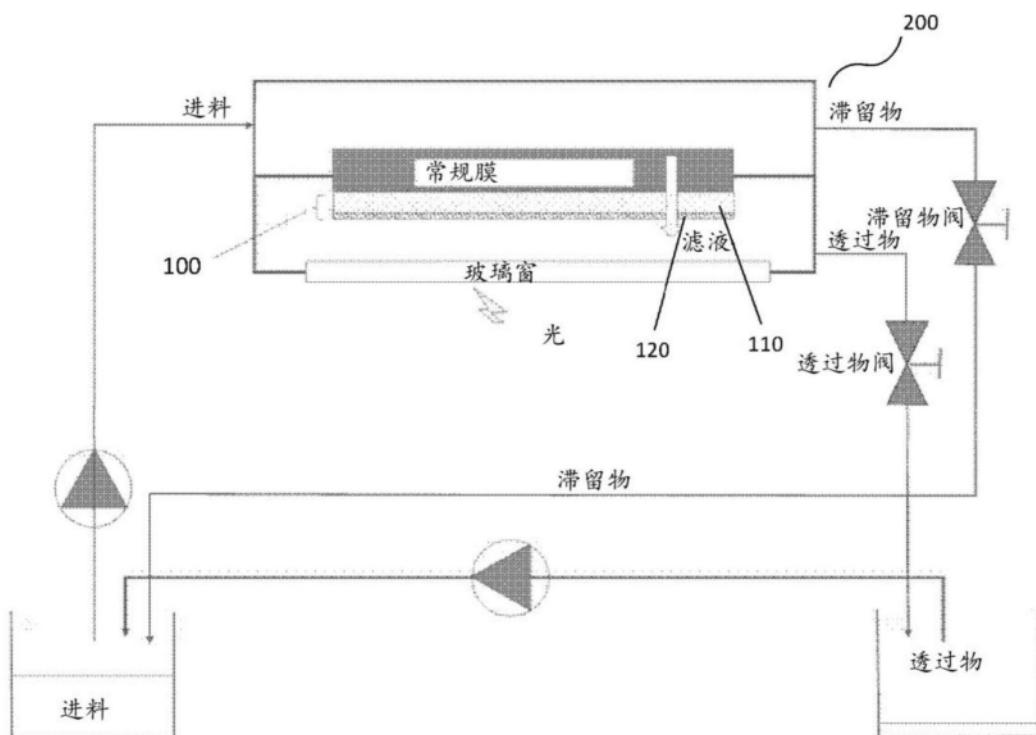


图5a

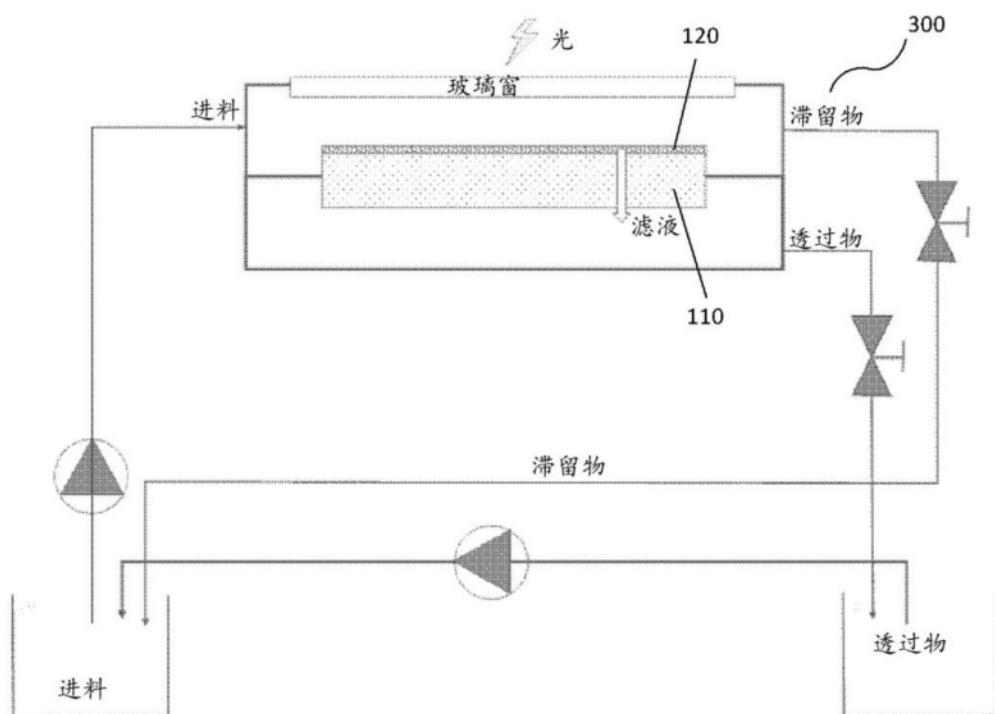


图5b

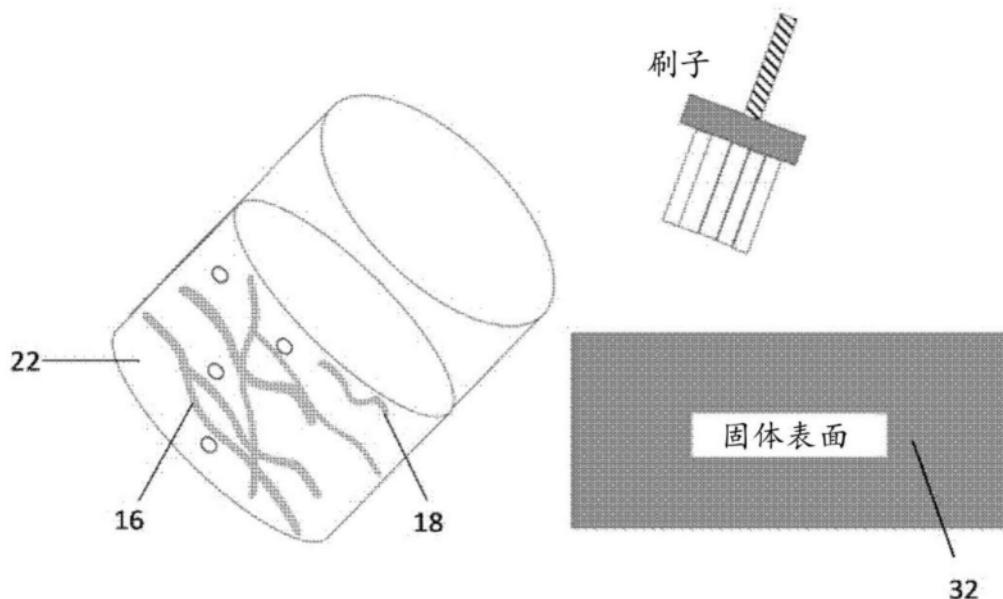


图6

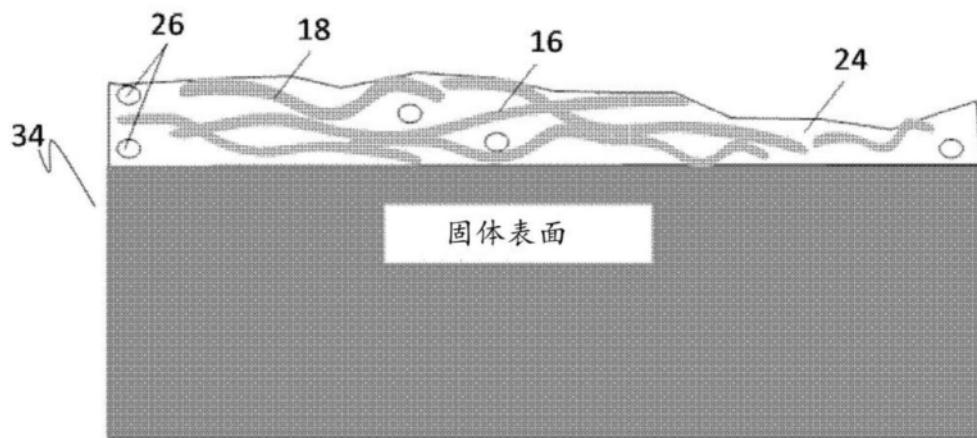


图7

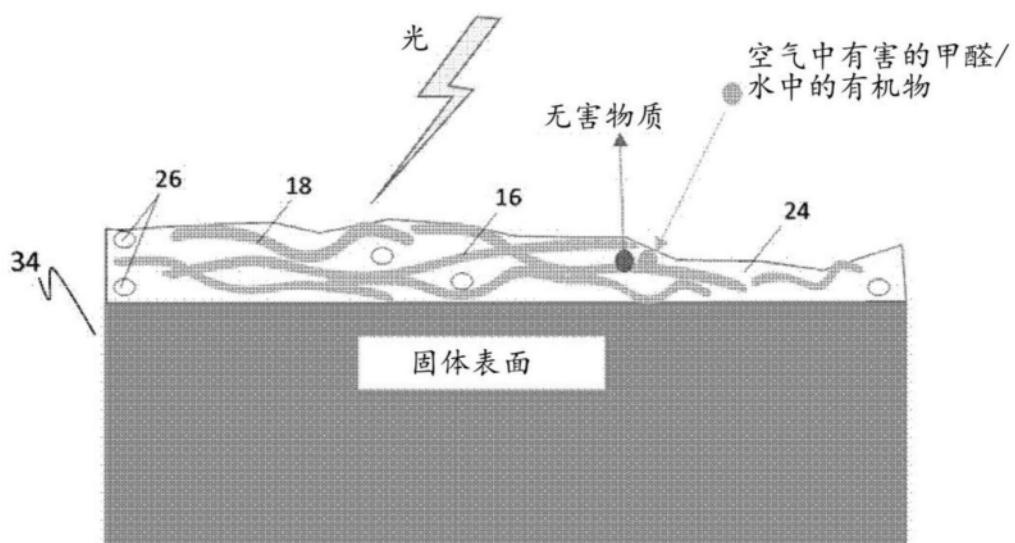


图8

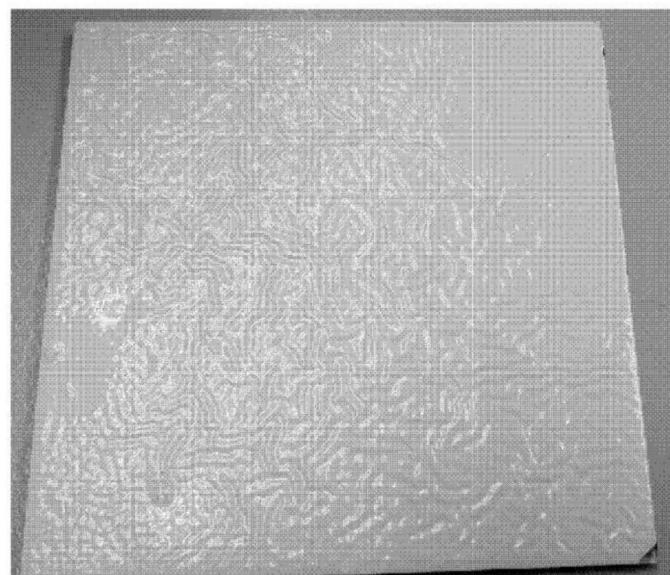


图9

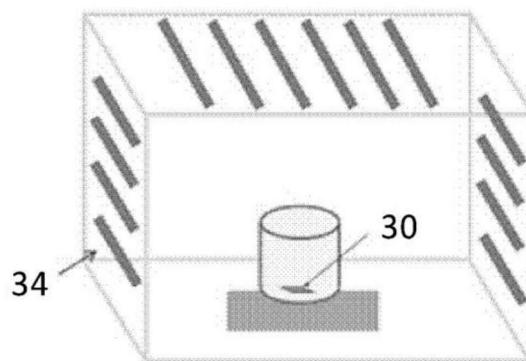


图10a

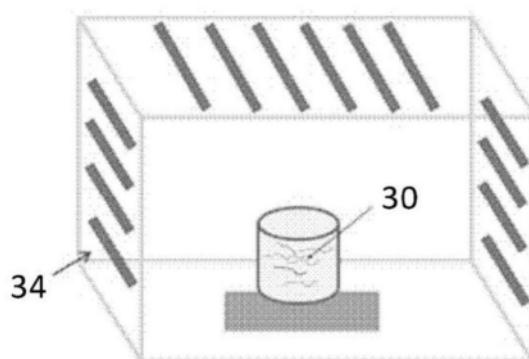


图10b

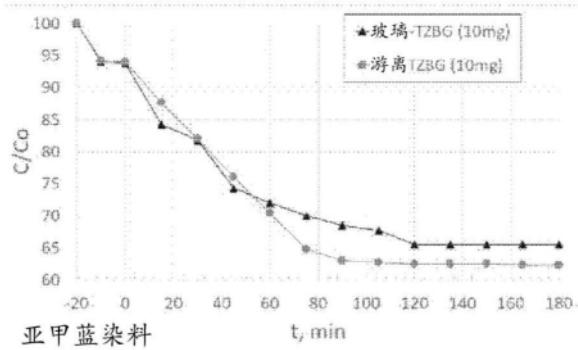


图11

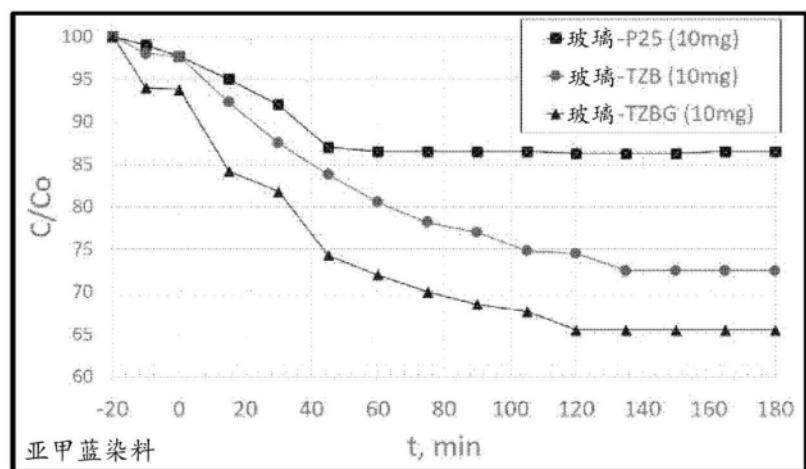


图12a

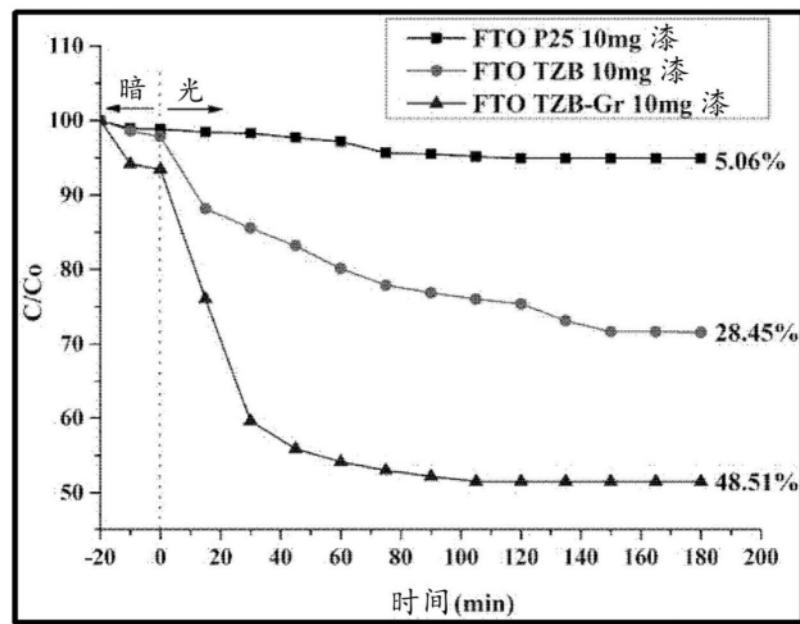


图12b

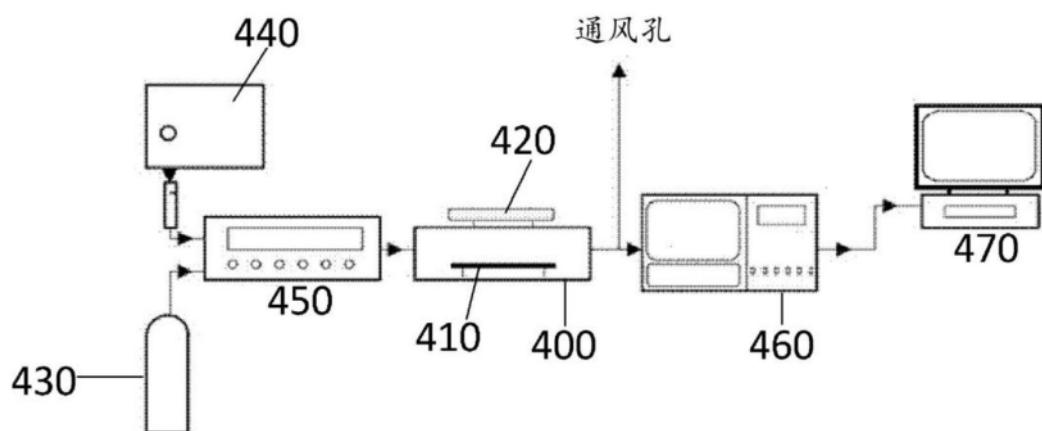


图13

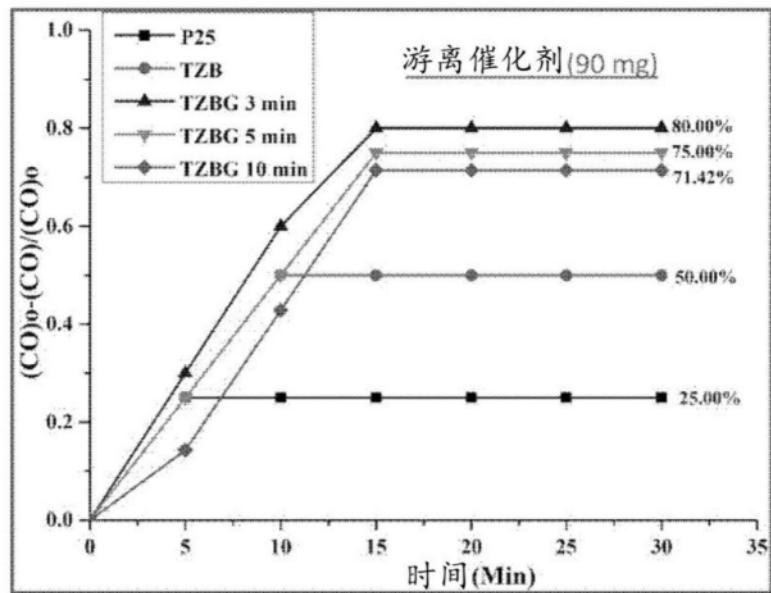


图14a

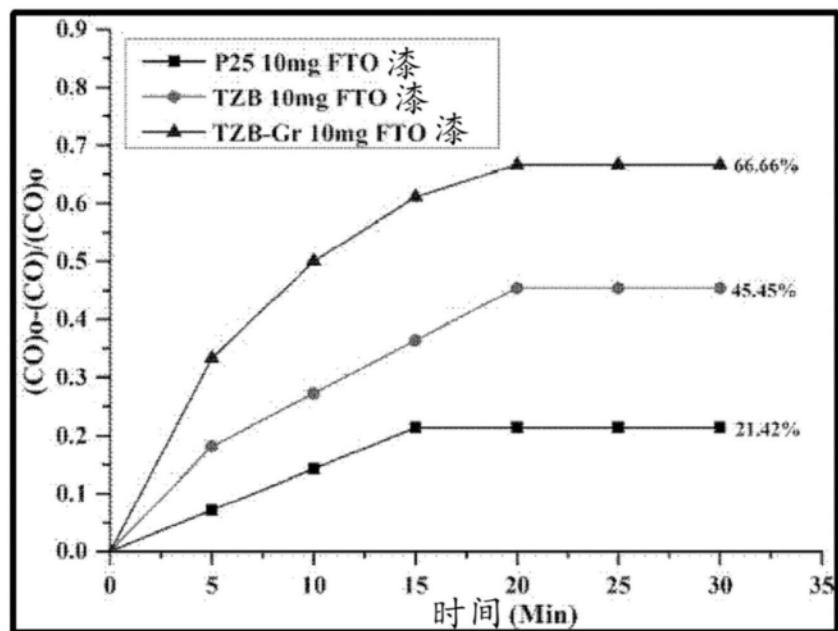


图14b

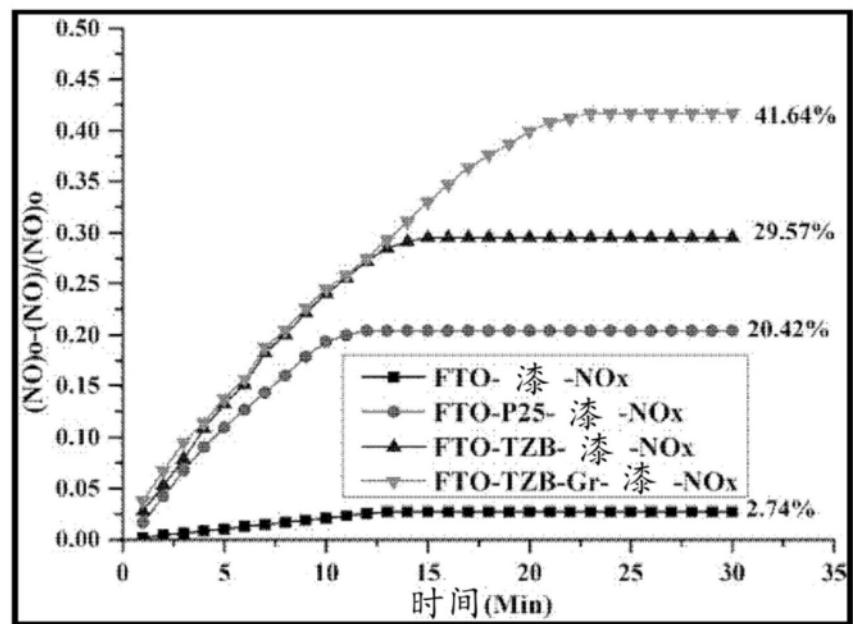


图15a

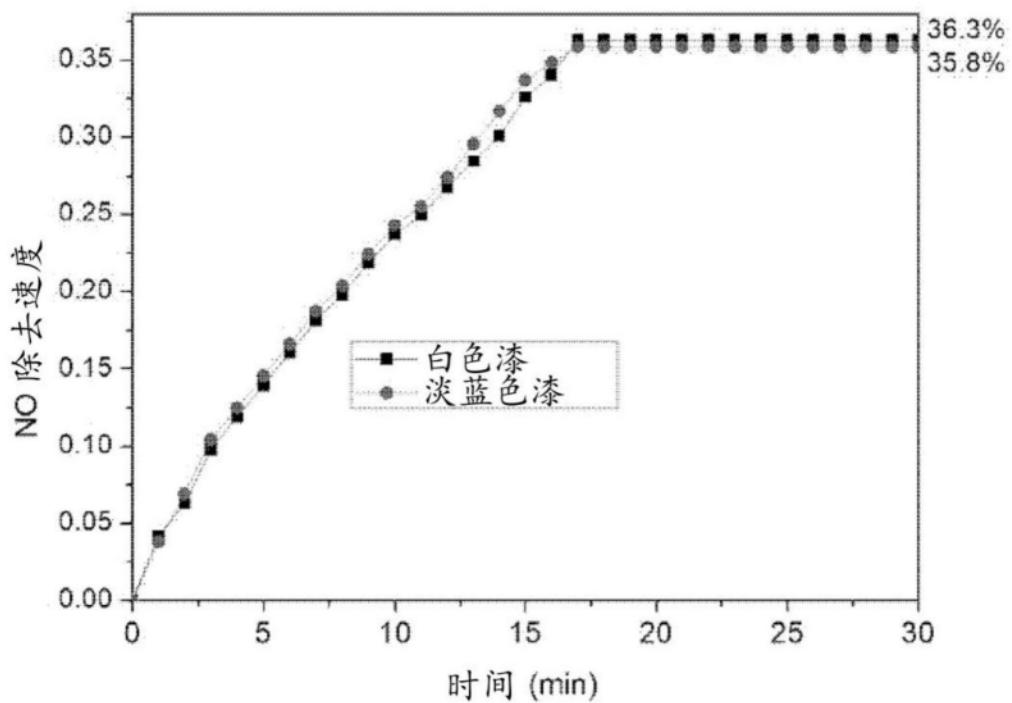


图15b

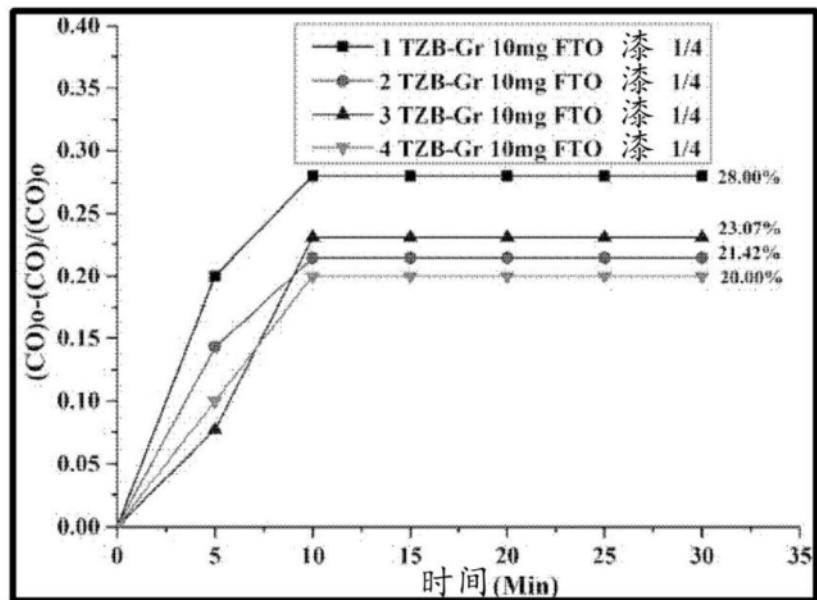


图16

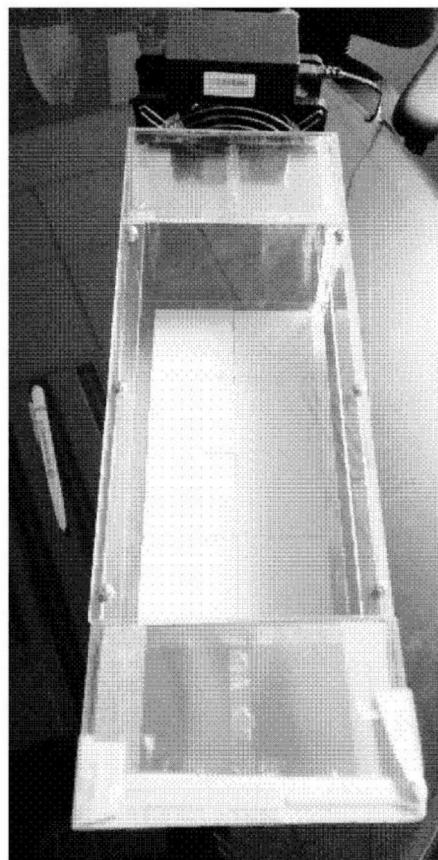


图17a

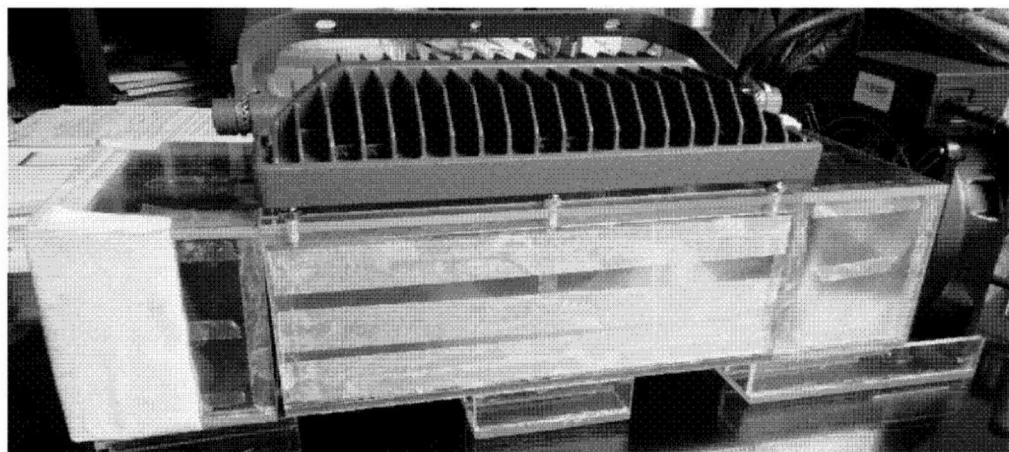


图17b

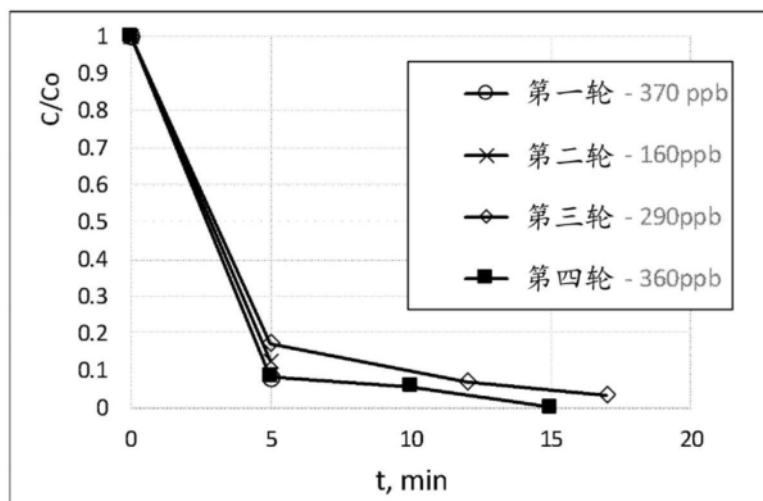


图18a

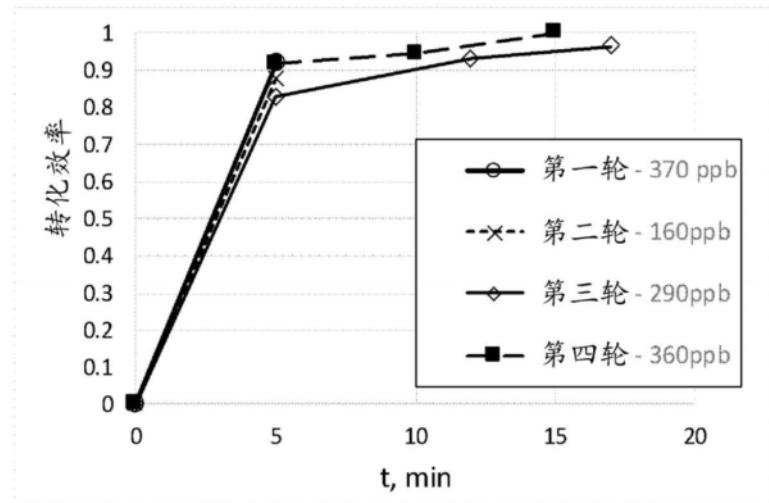


图18b

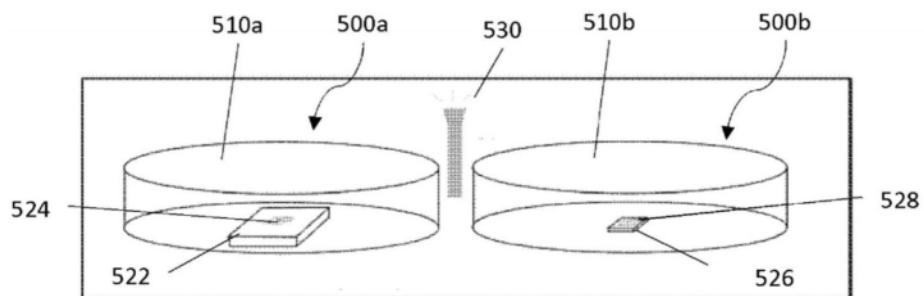


图19

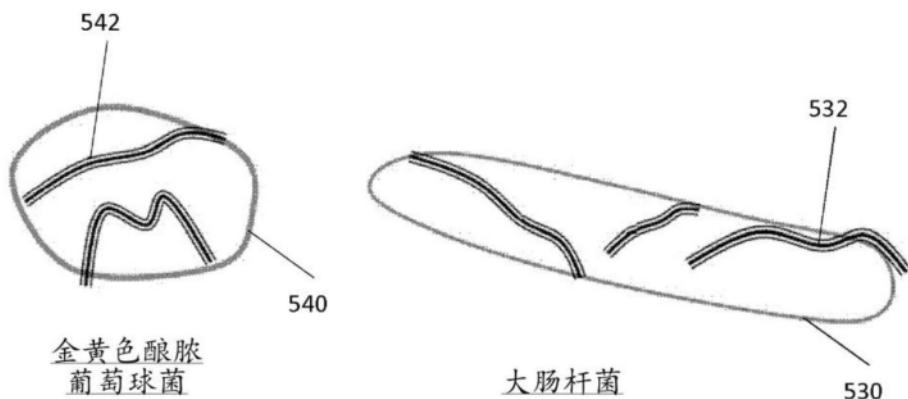


图20

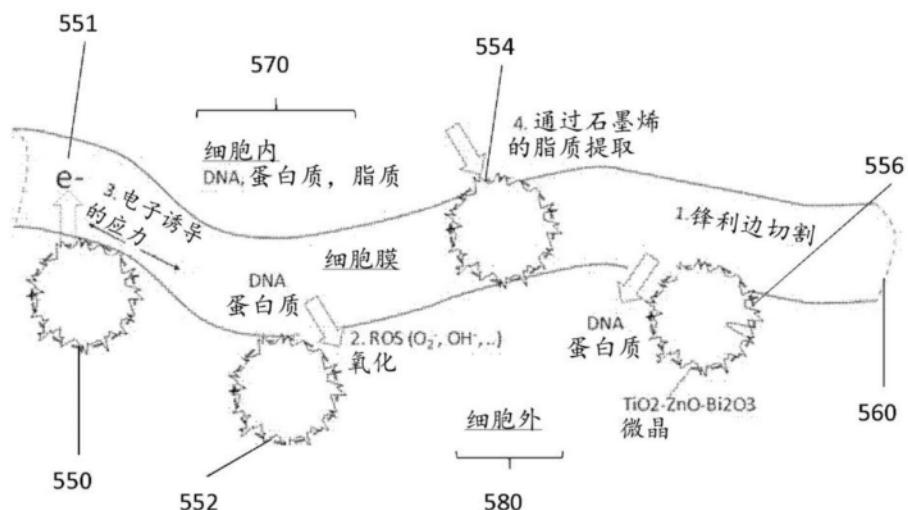


图21