图书在版编目(CIP)数据

自清洁玻璃/李玲著．—北京：化学工业出版社，
2006.5
ISBN 7-5025-8802-7

Ⅰ．自… Ⅱ．李… Ⅲ．玻璃-无污染技术
Ⅳ．TQ171-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2006）**第** 055041 **号**

自清洁玻璃
李玲 著
责任编辑：梁 虹 成荣霞
责任校对：于志岩
封面设计：九九设计工作室
*
化 学 工 业 出 版 社
化学与应用化学出版中心 **出版发行**
（**北京市朝阳区惠新里** 3 **号** **邮政编码** 100029）
购书咨询：(010)64982530
(010)64918013
购书传真：(010)64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷有限责任公司印装
开本 850mm×1168mm 1/32 **印张** 8 **字数** 203 **千字**
2006 **年** 7 **月第** 1 **版** 2006 **年** 7 **月北京第** 1 **次印刷**
ISBN 7-5025-8802-7
定 价：23.00 **元**

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

需要全本请访问 www.ertongbook.com

前　言

随着对环境恶化给人类生活带来危害的认识以及对环境保护要求的提高，人们对使用具有环保作用且利用自然条件达到自动清洁作用，又能美化环境的绿色建筑材料的要求越来越迫切，而自清洁玻璃的出现，恰恰满足了人们这一美好愿望。

自清洁玻璃能够利用阳光、空气、雨水，自动保持玻璃表面的清洁，并且玻璃表面所镀的 TiO_2 膜或其他半导体膜还能分解空气中的有机物，以净化空气，且催化空气中的氧气使之变为负氧离子，从而使空气变得清新，同时能杀灭玻璃表面的细菌和空气中的细菌。自清洁玻璃不仅能净化本身，还能净化周围的环境，有着人们希望的理想功能。

本书是作者在进行自清洁玻璃的制备方法和生产工艺研究、配方改进以及测试手段完善的过程中完成的，在这本书的完成过程中也记录了作者的研究过程和将自清洁玻璃推向产业化和市场的过程。

第一章主要介绍了自清洁玻璃的基本概念和自清洁玻璃的起源，并阐述了自清洁玻璃的研究进展，同时对自清洁玻璃未来的发展方向进行了预测。第二章对自清洁玻璃进行了分类，随着对自清洁玻璃的研究进展，人们开始从仿生的角度研究自清洁玻璃，因此，本书把自清洁玻璃根

据性能分为超亲水玻璃和超疏水玻璃，并介绍自清洁玻璃最新的研究结果。第三章和第四章是基本知识篇，其中，第三章对自清洁玻璃的自清洁原理中的基本概念、基本原理等进行了详细论述，第四章主要介绍了有关玻璃的组成、表面结构、表面化学性质以及玻璃表面的镀膜方法和玻璃的钢化等基本加工方法。第五章是有关自清洁玻璃的制备工艺部分，主要介绍了有应用意义和研究最多的几种自清洁玻璃制备方法中的原理、工艺条件和工艺中对自清洁玻璃质量的主要影响因素，并以研究实例的方式，研究、讨论了具体的制备自清洁玻璃的工艺方法和影响因素。第六章简单介绍了自清洁玻璃的结构和表面分析方法，以实例的方式讨论了自清洁玻璃表面形貌测试方法，并结合具体形貌分析了自清洁玻璃表面形貌对其功能的影响。第七章是作者在实践中对自清洁玻璃性能技术指标研究和测试的总结，其中包括了自清洁玻璃的自清洁技术指标、光学性能技术指标、耐老化技术指标、外观要求等，同时还对相关的实例加以论证。第八章是对自清洁玻璃功能的深化研究，主要针对自清洁玻璃光催化性能及其影响因素进行了相应的研究，尤其以实例的方式，采用不同方法研究了不同有机物在自清洁表面的光催化降解情况。

在本书的完成过程中，作者得到了许多玻璃行业的专家们的指导和帮助，他们是格兰特（中山）工程玻璃有限公司的魏根传、周永文高级工程师，杨永华、苏少雄工程师；南玻集团朱梅和龙霖星高级工程师、杨永琴工程师。

华南理工大学图书馆的王丽萍博士为本书的文献收集给予了很大帮助。在这里特别要提及的是格兰特（中山）工程玻璃有限公司魏根传总经理领导的团队，为作者的研究和实践工作给予了大力支持，否则，作者所研究的自清洁玻璃制备技术和生产工艺不能这么快实现规模化生产和推向市场。

本书自清洁玻璃耐紫外老化试验部分由杨永华工程师协助完成，部分示意图由作者的研究生李世平完成，李世平同时参加了自清洁玻璃光催化研究中的部分工作。书中的相关研究还得到了广州市黄埔科技局科技计划项目“稀土掺杂纳米 TiO_2 自清洁玻璃涂料的制备技术”以及广东省中山市科技计划项目“稀土掺杂纳米 TiO_2 自清洁玻璃生产工艺研究”的支持。

在此，作者对所有在本书相关的研究和应用推广过程中提供过帮助的人，表示深深的感谢和由衷的敬意！

由于作者知识和研究水平有限，以及对自清洁玻璃的认识和研究不足，因此，书中不当之处在所难免，希望广大读者、玻璃行业和其他行业的专家批评指正，对此，作者将不胜感激。

作者

2006 年 2 月

目　　录

第一章　自清洁玻璃的起源和研究进展 …… 1
第一节　自清洁玻璃的起源 …… 8
第二节　自清洁玻璃的研究进展和工业化状况 …… 10
一、日本的自清洁玻璃研究进展和工业状况 …… 12
二、英国的自清洁玻璃研究进展和工业状况 …… 14
三、美国的自清洁玻璃研究进展和工业状况 …… 16
四、欧洲的自清洁玻璃研究进展和工业状况
（德国、法国等） …… 16
五、其他国家的研究进展 …… 18
六、中国的自清洁玻璃研究进展和工业状况 …… 18
第三节　自清洁玻璃的发展方向 …… 23
参考文献 …… 26

第二章　自清洁玻璃分类 …… 31
第一节　超亲水自清洁玻璃 …… 33
一、纳米 TiO_2 自清洁玻璃 …… 34
二、纳米 TiO_2/SiO_2 自清洁玻璃 …… 35
三、过渡金属离子掺杂的纳米 TiO_2 自清洁玻璃 …… 36
四、稀土金属离子掺杂的纳米 TiO_2 自清洁玻璃 …… 38
五、贵金属掺杂的纳米 TiO_2 自清洁玻璃 …… 39
六、其他元素掺杂的纳米 TiO_2 自清洁玻璃 …… 39

需要全本请访问 www.ertongbook.com

七、无机-有机杂化自清洁玻璃 …… 42
第二节 超疏水自清洁玻璃 …… 42
一、有机高分子疏水自清洁玻璃 …… 43
二、无机金属氧化物疏水自清洁玻璃 …… 43
参考文献 …… 44

第三章 玻璃的自清洁原理 …… 47
第一节 玻璃表面的超亲水性和超疏水性 …… 49
一、固体表面的润湿性和玻璃表面的水接触角（θ） …… 49
二、水接触角对表面自清洁性能的影响 …… 51
三、表面结构与超亲水性关系 …… 53
四、表面结构与超疏水性关系 …… 54
第二节 光催化与自清洁 …… 55
一、光催化原理 …… 56
二、掺杂型 TiO_2 的光催化机理 …… 64
三、TiO_2 光催化反应动力学 …… 66
四、影响纳米 TiO_2 光催化反应效率的因素 …… 68
第三节 纳米 TiO_2 光催化剂的量子效应 …… 69
一、粒子半径的影响 …… 70
二、比表面积的影响 …… 70
三、能级变化影响 …… 71
第四节 玻璃表面自清洁 …… 73
一、玻璃表面纳米 TiO_2 薄膜超亲水性的产生 …… 73
二、玻璃表面 TiO_2 薄膜光催化性能 …… 74
参考文献 …… 76

第四章　玻璃表面结构、性质与镀膜方法…… 77
第一节　玻璃表面的化学组成和表面结构 …… 79
一、玻璃表面的化学组成 …… 79
二、玻璃的表面结构 …… 87
第二节　玻璃表面的性质 …… 93
一、玻璃表面的化学性质 …… 93
二、玻璃表面物理性质 …… 96
三、玻璃表面的物理化学性质 …… 97
第三节　玻璃表面镀膜方法与玻璃钢化工艺 …… 106
一、玻璃表面清洁 …… 107
二、玻璃表面镀膜方法 …… 110
三、玻璃的钢化 …… 111
四、玻璃钢化处理对镀膜玻璃性能的影响 …… 119
参考文献 …… 121

第五章　自清洁玻璃制备方法和工艺 …… 123
第一节　气相化学沉积法 …… 126
一、CVD 法原理…… 128
二、CVD 法分类…… 129
三、制备工艺控制参数 …… 130
四、CVD 法生产设备…… 131
第二节　溶胶-凝胶法（Sol-Gel 法） …… 133
一、溶胶-凝胶法原理…… 133
二、自清洁玻璃制备工艺 …… 136
三、溶胶-凝胶法制备工艺控制要素及对

自清洁玻璃性能的影响 …… 138
四、溶胶-凝胶法自清洁玻璃加工设备和工艺路线 …… 145
第三节 磁控溅射法制备自清洁玻璃 …… 145
一、磁控溅射法原理 …… 148
二、磁控溅射法主要质量控制因素 …… 149
三、磁控溅射法工艺路线 …… 152
四、磁控溅射设备 …… 153
五、工艺控制参数对镀膜质量的影响 …… 155
第四节 其他溅射镀膜法 …… 158
参考文献 …… 162

第六章 自清洁玻璃表面结构和形貌分析 …… 165
第一节 表面成分、结构分析和测试方法 …… 167
一、化学成分分析 …… 167
二、结构分析 …… 168
第二节 表面形貌分析和测试方法 …… 169
第三节 SEM 测试自清洁玻璃表面形貌和性能分析 …… 169
第四节 AFM 测试自清洁玻璃表面形貌和性能分析 …… 171
一、仪器 …… 171
二、样品制备和测试方法 …… 172
三、测试结果与分析 …… 172
四、结论 …… 176

参考文献 …… 177

第七章　自清洁玻璃性能技术指标和检验方法 …… 179
第一节　自清洁玻璃超亲水性及其检测方法 …… 182
一、角度测量法 …… 183
二、长度测量法 …… 184
三、垂片法 …… 186
四、应用举例 …… 188
五、影响测试玻璃表面亲水角（接触角 θ）
准确性的因素 …… 190
第二节　自清洁玻璃的光催化性能及其检测方法 …… 191
一、自清洁玻璃光催化能力检验方法 …… 191
二、应用举例 …… 196
第三节　自清洁玻璃光学性能及其检验方法 …… 200
一、镀膜玻璃光学性能测试 …… 200
二、测试仪器 …… 201
三、自清洁玻璃光学性能参考的国家标准 …… 201
第四节　自清洁玻璃耐老化能力及其检测方法 …… 203
一、耐老化测试方法 …… 203
二、耐紫外光测试方法 …… 204
三、应用实例 …… 204
第五节　自清洁玻璃化学物理性能及其检测 …… 206
一、耐酸性 …… 206
二、耐碱性 …… 207
三、抗划伤测试方法 …… 207
四、表面附着力测试方法 …… 209
第六节　自清洁玻璃的外观特性及其检测 …… 210

需要全本请访问 www.ertongbook.com

一、外观 …… 210
二、颜色均匀性 …… 211
参考文献 …… 213

第八章　自清洁玻璃对有机物的光降解 …… 215
第一节　空气中的有机物及其分类 …… 217
第二节　有机物结构与光降解效率的关系 …… 218
第三节　有机物在玻璃表面的吸附与反应活性 …… 220
第四节　环境对有机物光降解效率的影响因素 …… 224
一、空气中的水分含量 …… 224
二、有机物在空气中的浓度 …… 225
三、光强度 …… 227
四、空气中含杂原子有机物的成分与含量 …… 227
第五节　自清洁玻璃光催化研究实例 …… 228
一、染料的光降解研究 …… 228
二、油脂类的光降解研究 …… 231
三、苯环类化合物的光降解研究 …… 235
参考文献 …… 241

第一章

自清洁玻璃的起源和研究进展

自清洁玻璃，顾名思义，是指本身具有自动清洁功能的一种玻璃。所谓自清洁，是指玻璃本身自动保持新鲜和持久的光透过率等使玻璃清洁如新的一种状态。因此可知，所谓自清洁玻璃必须具有以下两种功能：a. 玻璃表面在自然条件下，即阳光、雨水和空气中具有超亲水性，使之在雨水或自来水的冲刷下，可带走玻璃表面的灰尘；b. 玻璃表面在自然光照射下，具有自动清除油污功能，即玻璃本身具有光催化能力，可以分解吸附在玻璃表面的有机化合物，使之降解为 CO_2 和水，以便于被雨水或自来水冲走。目前，几乎所有的自清洁玻璃生产厂商和研究者都是从这两点出发去研究和检验玻璃是否具有自清洁功能的。

自清洁涂层的优越性使玻璃更为经济实用，依靠自然雨水就可以清洗玻璃，达到了安全、无环境污染等目的。自清洁玻璃最明显的效果如图 1-1 所示，在照片中，左图的玻璃是涂过自清洁涂层的自清洁玻璃，可以看到，在雨水冲刷后，玻璃表面洁净如新且透过率高，玻璃后面的风景清晰美丽，而右图的玻璃是没经过处理的普通玻璃，雨水冲刷后，玻璃表面有很多水珠，透过率和可视性受到影响，玻璃后面的风景不那么清晰，效果差了很多。从这一效果我们也可以预言，自清洁玻璃如果用于观光车和类似的场合，将会给人们带来更舒适美妙的感觉。

随着自清洁玻璃研究的进展和市场开拓，有人开始



图 1-1　自清洁玻璃效果图

（左图为自清洁玻璃，右图为普通玻璃）

研究具有超疏水和超疏油的自清洁玻璃，即超双疏功能玻璃。这种自清洁玻璃是在玻璃表面涂一层超疏水的具有一定粗糙度的有机或无机膜，使水在玻璃表面无法吸附。其自清洁机理是：依靠在水滴落到玻璃时成为水珠滚动的同时带走玻璃表面灰尘。同时，这种玻璃表面对有机油污的处理方法也是利用表面疏油的方式使有机物成为球状物从玻璃表面滚动而带走，从而达到自清洁效果。其原理模仿了自然界中的植物或动物表面结构的特点进行制备的，这些植物和动物包括荷叶和玉米叶、水中的小虫等。但是，这种自清洁玻璃只具有疏水性和疏油性，没有分解有机物的能力，即不具备光催化性能，尽管这种自清洁玻璃的研究刚刚开始，但在本书中也把

这部分作为自清洁玻璃的一种介绍给读者。

在自清洁玻璃的技术指标中，自清洁玻璃的超亲水性和对有机物的降解功能是其最重要的技术指标。自清洁玻璃的超亲水性指玻璃表面能够强烈吸附水分子，使水滴在玻璃表面形成膜状，水滴与玻璃表面的接触角很小，一般小于 10°，此时，这种固体被认为具有亲水性。标准的自清洁玻璃的超亲水性指水接触角小于 5°。

一般的，普通玻璃（非新鲜玻璃），由于表面污染的原因，当水滴落在玻璃表面时会自动收缩，水会在玻璃表面形成具有一定接触角的水滴，紧密分布在玻璃表面，如图 1-2 所示，由于水珠对光的折射，常常使人们在下雨的情况下，无法通过玻璃看清前面的物体，所以，汽车的挡风玻璃在下雨时需要雨刮器。而具有超亲水性的自清洁玻璃在水滴接触玻璃表面时马上分散开，当水滴多时则形成水膜连成一片，如图 1-3 所示，不会影响司机的视线，减小了雨天行驶的危险。另外，由于玻璃形成的水膜很薄，使水极易于挥发，因此自清洁玻璃能够快速干燥，干燥后也不会在玻璃表面上留下水存在过的痕迹，即水渍，所以超亲水性是自清洁玻璃功能的一种重要体现。而普通玻璃（非新鲜玻璃）在与水接触时，水滴收缩，形成水珠，不易干燥，并且水滴干燥后易于在玻璃表面留下痕迹，同时雨水中的灰尘也沉积留下，使玻璃看起来很脏，我们在生活中经常能看到这种现象。此外，玻璃表面的超亲水性还可以使玻璃表面无法牢固

地吸附灰尘，在用水清洗时，不能牢固吸附在玻璃表面的灰尘易于被水清洗除去，从而保持了玻璃的清洁。

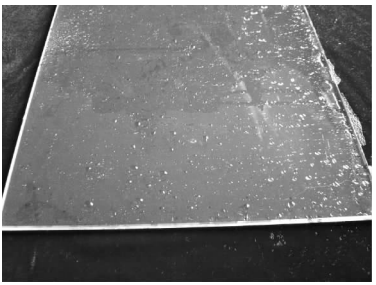


图 1-2　普通玻璃与水接触时的状态



图 1-3　自清洁玻璃与水接触时的状态

自清洁玻璃的光催化能力指在紫外线或可见光的光照条件下，玻璃表面产生光生电子-空穴，使吸附在玻璃表面的水由于空穴的诱导生成自由基，这些自由基分解吸附在玻璃表面的有机化合物，使沉积在玻璃表面的有机污物分解，然后挥发或被水冲走，以保持玻璃表面的清洁。自清洁玻璃最突出的优点就是可以自动清洁而无需再用重垢洗涤剂和外力去清洗，这正是自清洁玻璃

之所以吸引人们关注的重要原因之一。

总而言之，纳米自清洁玻璃的自清洁原理主要有以下几个步骤，图 1-4 形象地描述了这一原理。

自清洁玻璃的清洁条件和过程如下：

① 阳光投射在玻璃窗户上或幕墙上；

② 太阳光使自清洁玻璃表面产生电子-空穴；

③ 电子-空穴与空气中的 H_2O、O_2 进行光化学反应；

④ 化学作用将有机污物分解；

⑤ 雨水覆盖整个表面；

⑥ 雨水将污物洗刷（无机物灰尘和有机物降解后的小分子残片）；

⑦ 窗户或幕墙获得自洁净。

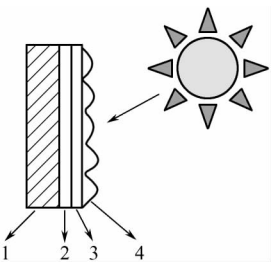


图 1-4　自清洁玻璃的自清洁功能示意图

1—玻璃；2—纳米 TiO_2；3—H_2O；4—有机污渍

综上所述，光照、水、空气是自清洁玻璃具有自清洁功能的必备条件，正如某广告词所说“阳光雨露清新视界”，自清洁玻璃正是在天然的条件下，给人类带来

了清新、美好的世界。

自清洁玻璃的最大优点是清洁容易，不需要像普通玻璃那样由于灰尘和油污牢固吸附在玻璃表面而难于除去，导致必须使用强力洗涤剂和外力，从而使玻璃的清洁工作难度加大。特别是在雨季，自清洁玻璃的优越性尤为突出，只需依靠自然雨水就可以冲刷掉落在玻璃表面的灰尘、有机物残片等，使玻璃光洁明亮，新鲜如初，达到了人类梦寐以求的省时、省水、节约人力物力、安全的美好愿望。

此外，研究也表明，纳米 TiO_2 膜可以产生负氧离子，并能够分解细菌的细胞膜，除了自清洁功能之外，还具有清新空气、杀菌除臭作用。

因此，使用自清洁玻璃不仅美化了环境，同时也净化了环境，为我们带来了一个崭新的世界，使我们的生活变得更加健康、美好。

第一节　自清洁玻璃的起源

目前，已经使用和正在研究的自清洁玻璃表面主要是以纳米二氧化钛为主的功能膜，包括掺杂稀土离子，例如 La、Y、Ce 等稀土金属离子；掺杂过渡金属离子，例如 Fe、Co、Cr、Sn、Cu 等金属离子；非金属元素，例如 N、S、C 等元素和其他氧化物或复合的纳米二氧

需要全本请访问 www.ertongbook.c