

# 卫生陶瓷自洁净釉配方研究

陈瑞军

(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

**摘要:**在基础乳浊釉配方中,加入适量的作为杀菌剂的二氧化钛、硝酸银以及作为催化剂的氧化镧、氧化钕进行自洁净釉配方实验。实验结果表明,硝酸银、二氧化钛、氧化镧、氧化钕的加入量分别为 5%, 5%, 0.013%, 0.013% 时,陶瓷制品釉面的洁净效果和杀菌效果较好。

**关键词:**卫生陶瓷;自洁净釉配方;无机抗菌剂

**中图分类号:**TQ174.4<sup>+</sup>3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2019)06-0063-04

**DOI:**10.16160/j.cnki.tsxyxb.2019.06.015

## Study on the Self-Cleaning Glaze Formula of Sanitary Ceramics

CHEN Rui-jun

(Department of Environmental & Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** The self-cleaning glaze formula experiment is conducted with the basic formula of the opaque glaze, an appropriate amount of titanium dioxide and silver nitrate input as bactericide, and lanthanum oxide and neodymium oxide as catalysts. The experiment results show that the cleaning and bactericidal effect is at its best when the addition of silver nitrate, titanium dioxide, lanthanum oxide and neodymium oxide is 5%, 5%, 0.013% and 0.013%.

**Key Words:** sanitary ceramics; self-cleaning glaze formula; inorganic antimicrobial

自洁净釉是覆盖在陶瓷制品表面使其具有消毒、杀菌功效的一种玻璃态薄层。目前,自洁净釉的实现方法大致有两种:一种是在基础乳浊釉配方中加入多种抗菌剂,如加入  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  等重金属离子;另一种是在釉烧陶瓷釉面上涂覆二氧化钛薄层后再继续烧制,利用光催化达到杀菌自洁净目的<sup>[1]</sup>。因加入无机抗菌剂的陶瓷釉比单独涂覆二氧化钛光催化薄膜的陶瓷釉具有光泽度好、耐久性高的优点,所以无机抗菌剂的研制和选择是国内自洁净釉研究的主要方向。本实验拟以二氧化钛、硝酸银作为杀菌剂,氧化镧、氧化钕作为催化剂,组成无机抗菌剂,加入到基础釉料配方中,探索陶瓷制品釉

面的洁净效果和杀菌效果最佳时这四种化学试剂合适的加入量。

## 1 实验用原料与主要仪器设备

### 1.1 实验用原料

实验所用天然原料有:釉石英、钾长石、石灰石、白云石和锆英砂;实验所用化工原料有(纯度 98%):氢氧化铝、氧化锌、二氧化钛、硝酸银、氧化镧、氧化钕。

### 1.2 主要仪器设备

FA2004B 型电子天平;KM 型快速研磨机;SX2 型和 SX2-4-10 型箱式电阻炉;DY04-13-44-00 型压力蒸汽灭菌器筒;DHP060 型恒温培养箱。

**作者简介:**陈瑞军(1964—),女,河北遵化人,教授,主要从事材料工程研究。

## 2 实验过程

### 2.1 实验流程图

自洁净釉实验流程如图 1 所示。

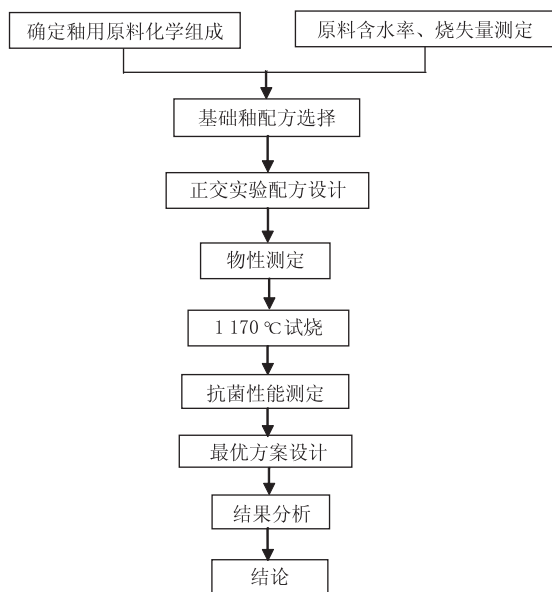


图 1 自洁净釉实验流程图

### 2.2 参数控制

料、球、水比为 1:2:1;球磨时间:30 min;釉层厚度:0.3 mm 左右;釉浆比重:1.65~1.75;釉浆相对粘度:1.25~1.35;釉后干燥时间:24 h;釉浆细度:300 目万孔筛筛余;施釉坯体烧成温度:1170 °C。

### 2.3 实验方案

以基础乳浊釉为设计理论配方,保证除杀菌剂及催化剂外的其他原料配料量不变,且杀菌剂的总量占釉成分的 10%~15%,文献显示杀菌剂为此占比时可以达到较满意的杀菌效果。首先,设定硝酸银和二氧化钛的加入量;其次,参考对稀土氧化物的选取规律<sup>[2]</sup>  $n(\text{RE}/\text{TiO}_2) = x$ , ( $x = 0.001, 0.003, 0.005, 0.007, 0.009$ ),并结合现有的原料和化学组成,设定氧化镧、氧化钕的加入量。设计四因素三水平的  $L_9(3^4)$  正交实验(因素水平见表 1)。将正交实验得到的 9 组釉配方分别进行 1170 °C 煅烧,并保温 1 h 后观察釉面,对釉面洁净效果进行打分,最终考察  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的加入量对釉面效果和杀菌效果的影响。

表 1 正交实验  $L_9(3^4)$  因素水平表 %

| 水平 | 因素              |                |                         |                         |
|----|-----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|
|    | $\text{AgNO}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{Nd}_2\text{O}_3$ |
| 1  | 1               | 1              | 0.013                   | 0.013                   |
| 2  | 5               | 3              | 0.039                   | 0.038                   |
| 3  | 9               | 5              | 0.065                   | 0.063                   |

### 2.4 杀菌性能测定

#### 2.4.1 实验步骤

培养基的制备:将 7.5 g 营养琼脂置于 500 mL 烧杯中,加入 220 mL 水,加热溶解,用氢氧化钠溶液将 pH 值调整至 7.2~7.4,然后装于一个 250 mL 锥形瓶中,用锡纸包住瓶口后放入高压蒸汽灭菌锅内,在 0.1 MPa 左右蒸汽压力下灭菌 15~20 min。

玻璃仪器灭菌:将实验过程中需要用到的玻璃仪器(培养皿、试管、移液管、锥形瓶及量筒等)均匀码放在高压蒸汽灭菌锅内(0.1 MPa 左右),灭菌 15~20 min,取出后放入无菌工作台备用。

稀释大肠杆菌菌液:取 9 个无菌试管,按照 1,2,3,4,5,6,7,8,9 顺序依次编号,并码放在试管架上,往 9 个无菌试管中加入无菌水(1 号试管加入 10 mL,其余试管加入 9 mL)备用。在无菌工作台中,将接种环在酒精灯上灼烧几分钟,待冷却至室温,用其取两环大肠杆菌(将此接种环菌液浓度设定为 1)置于盛有 10 mL 无菌水的 1 号试管中,随即摇动 10 min,使试管内的大肠杆菌分散均匀,将此试管中大肠杆菌液浓度标记为  $10^{-1}$ (此后的菌液稀释浓度以此类推);再用 1 mL 无菌移液管从 1 号试管中移取 1 mL  $10^{-1}$  浓度单位的菌液于 2 号试管中,摇匀,即为  $10^{-2}$  菌液。同法,依次稀释并得到  $10^{-3}$  菌液。至此,试管架上依次摆放的菌液其浓度单位分别为  $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}$  和  $10^{-9}$ ,将  $10^{-9}$  菌液保存并备用。

测定大肠杆菌率值:用移液管吸取浓度单位为  $10^{-9}$  的大肠杆菌菌液 0.5 mL 分别滴于 9 个陶瓷试样表面,用 L 形玻璃棒将 9 个试样表面的大肠杆菌菌液推平,使其均匀覆盖,然后置于日光灯下照射 4 h 后用生理盐水清洗陶瓷试

样表面,并将清洗液移至试管内,保持试管内的清洗液高度相同即可,用移液管移取0.5 mL清洗液于培养皿中,然后置于恒温培养箱中,在37 ℃的条件下培养24 h。

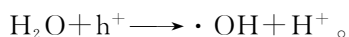
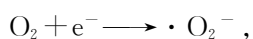
#### 2.4.2 实验记录与计算

将培养皿中稀释后大肠杆菌生长情况、空白陶瓷清洗液大肠杆菌生长情况以及各因素陶瓷试样清洗液大肠杆菌生长情况进行对比,用目估法估测各培养皿中的大肠杆菌含量,并打分记录分值。

### 3 杀菌机理

#### 3.1 含有TiO<sub>2</sub>的陶瓷釉料的杀菌机理

含有TiO<sub>2</sub>的陶瓷釉料的自洁净是在光催化的条件下使有机物发生了分解反应。半导体的能带结构是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带组成,价带和导带之间的区域称为禁带,区域的大小称为禁带宽度,半导体的光催化性质取决于它特殊的能带结构<sup>[3]</sup>。在光催化条件下,在价带上产生电子空穴对,Ti原子上的电子被激发,运行轨道发生偏转,氧化能力增强,从而和表面吸附的水、空气结合生成·OH和O<sub>2</sub><sup>-</sup>等性质活跃的物质,这些物质具有杀菌作用,可以促进有机物转变为二氧化碳和水分子,也能促进某些无机物的分解,其作用机理如下:



#### 3.2 含有AgNO<sub>3</sub>的陶瓷釉料的杀菌机理

陶瓷釉料中微量的Ag<sup>+</sup>具有良好的杀菌作用和抗菌功效。银能够促进伤口愈合、减少感染、减少水中杂质,很久以前,人们用银器储存食物,即是利用了银能抑制细菌传播和生长的原理。对于Ag<sup>+</sup>的杀菌机理有以下两种假说。

##### 3.2.1 催化氧化假说

Ag<sup>+</sup>能够激发反应物中的氧元素,产生活跃的·OH和还原能力弱的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>,活性·O<sub>2</sub><sup>-</sup>具有很强的反应能力,可以和细菌及某些氧化物发生氧化反应。例如,Ag<sup>+</sup>作用在带负电荷的微生物细胞膜上,由于两者之间的电荷差异,

库仑力使二者结合,从而使Ag<sup>+</sup>通过细胞壁进入细胞内,破坏细胞中的酶。

##### 3.2.2 接触型反应假说

Ag<sup>+</sup>接触微生物细胞膜后,由于所带电荷与细胞膜相异,二者之间有库仑力作用而牢固结合,因Ag<sup>+</sup>氧化还原电位很高,微生物的共有成分在与之接触之后遭到破坏,某些功能也丧失,而且使蛋白质凝固,细胞合成酶的活性降低,最终导致细胞死亡。当Ag<sup>+</sup>发挥作用后还会从细胞核中脱离出来,进入到下一微生物中继续作用,因而Ag<sup>+</sup>的杀菌效果具有较长的持久性。

### 4 实验结果与讨论

按照正交实验配方设计进行釉烧后,对各配方的釉面效果进行分析并打分(结果见表2),并利用因素水平分析法进行分析计算,以得出最优方案。

釉料配方对釉面洁净效果的影响很大,本实验中既有TiO<sub>2</sub>弱的光催化杀菌也有Ag<sup>+</sup>杀菌。由表2的正交实验结果可知:4种化学试剂对釉面洁净效果和杀菌效果影响由强到弱的顺序分别为AgNO<sub>3</sub>>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和AgNO<sub>3</sub>>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

综合考虑表2中的两种分值,由此得出4种化学试剂的合适加入量:基础配方中加入硝酸银、二氧化钛、氧化镧、氧化钕量分别为5%,5%,0.013%,0.013%,此时测得的釉面洁净效果分值和杀菌效果分值分别为8和9,效果最好。

### 5 结论

(1)硝酸银、二氧化钛、氧化镧、氧化钕对釉面洁净效果和杀菌效果有很大影响,能提高釉面的洁净程度,提高杀菌率,有效降解有机物。实验结果表明:4种试剂影响釉面洁净效果程度的大小顺序为硝酸银>氧化钕>二氧化钛>氧化镧;影响大肠杆菌率值程度的大小顺序为硝酸银>氧化镧>氧化钕>二氧化钛。

(2)在基础乳浊釉配方中加入硝酸银、二氧化钛、氧化镧、氧化钕,且加入量分别为5%,5%,0.013%,0.013%时,配制的陶瓷釉其釉面洁净效果、杀菌效果较好。

表 2  $L_9(3^4)$  正交实验结果分析

| 实验号          | 因素与水平           |                |                         |                         | 釉面洁净<br>效果分值 | 大肠杆<br>菌率分值                                                            |
|--------------|-----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------|
|              | A               | B              | C                       | D                       |              |                                                                        |
|              | $\text{AgNO}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{Nd}_2\text{O}_3$ |              |                                                                        |
| 1            | 1               | 1              | 0.013                   | 0.013                   | 6            | 7                                                                      |
| 2            | 1               | 3              | 0.039                   | 0.038                   | 9            | 8                                                                      |
| 3            | 1               | 5              | 0.065                   | 0.063                   | 5            | 12                                                                     |
| 4            | 5               | 1              | 0.039                   | 0.063                   | 4            | 10                                                                     |
| 5            | 5               | 3              | 0.065                   | 0.013                   | 5.5          | 8                                                                      |
| 6            | 5               | 5              | 0.013                   | 0.038                   | 8            | 5                                                                      |
| 7            | 9               | 1              | 0.065                   | 0.038                   | 2            | 8                                                                      |
| 8            | 9               | 3              | 0.013                   | 0.063                   | 3            | 4                                                                      |
| 9            | 9               | 5              | 0.039                   | 0.013                   | 3.5          | 2                                                                      |
| 釉面洁净<br>效果打分 | $K_1$           | 20.00          | 12.00                   | 17.00                   | 15.00        | 备注: $A_11$ 中“A”<br>为因素,“ $_1$ ”为第一<br>组实验方案,“1”为<br>添加因素的百分<br>数;其余同理。 |
|              | $K_2$           | 17.50          | 17.50                   | 16.50                   | 19.00        |                                                                        |
|              | $K_3$           | 8.50           | 16.50                   | 12.50                   | 12.00        |                                                                        |
|              | $k_1$           | 6.67           | 4.00                    | 5.67                    | 5.00         |                                                                        |
|              | $k_2$           | 5.83           | 5.83                    | 5.5                     | 6.33         |                                                                        |
|              | $k_3$           | 2.83           | 5.5                     | 4.17                    | 4.00         |                                                                        |
|              | 极差              | 3.84           | 1.83                    | 1.5                     | 2.33         |                                                                        |
|              | 优方案             | $A_11$         | $B_23$                  | $C_10.013$              | $D_20.038$   |                                                                        |
| 大肠杆<br>菌率值   | $K_1$           | 27.00          | 25.00                   | 16.00                   | 17.00        |                                                                        |
|              | $K_2$           | 23.00          | 20.00                   | 20.00                   | 21.00        |                                                                        |
|              | $K_3$           | 14.00          | 19.00                   | 28.00                   | 26.00        |                                                                        |
|              | $k_1$           | 9.00           | 8.33                    | 5.33                    | 5.33         |                                                                        |
|              | $k_2$           | 7.67           | 6.67                    | 6.67                    | 7.00         |                                                                        |
|              | $k_3$           | 4.67           | 6.33                    | 9.33                    | 8.67         |                                                                        |
|              | 极差              | 4.33           | 2.00                    | 4.00                    | 3.34         |                                                                        |
|              | 优方案             | $A_39$         | $B_55$                  | $C_10.013$              | $D_10.013$   |                                                                        |

## 参考文献:

- [1] 卢维奇,刘金云,汤灿荣. 铜掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  覆膜陶瓷的光催化自洁净和抗菌性能[J]. 分子催化,2006,20(3):255-259.
- [2] 沈毅,周明. 光催化自洁净陶瓷的研究与发

展[J]. 陶瓷学报,2003,24(3):185-188.

- [3] 谢立进,马峻峰,赵忠强,等. 半导体光催化剂的研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报,2005(6):80-82.

(责任编辑:李秀荣)