

文章编号: 1000-2278(2004)02-0098-04

常温远红外辐射釉的研究进展及其功能

周健儿 张小珍 王双华

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 333001)

摘 要

综述了目前国内外远红外辐射釉的研究进展,并在材料、功能机理制备以及应用等方面进行了较详细的讨论,可为远红外辐射釉研究技术人员提供参考与思路。

关键词: 远红外辐射, 釉, 抑菌功能, 保健功能

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

R & D AND ITS FUNCTIONS OF FAR—INFRARED RADIATION GLAZE

(Jingdezhen Ceramic Institute, 333001)

Abstract

The research and development of far—infrared radiation glaze was presented and reviewed. And the materials, function, produce and usage of far—infrared radiation have been discussed in detail.

Keywords far—infrared radiation, glaze, bacterisostatic function, hygienical function

1 前 言

随着科学技术的发展和解决多种领域实际问题的需要,人们对红外技术的研究显示出新的兴趣。红外线即红外辐射实际是波长比可见光长的电磁波,它的波长范围为 $0.72\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 。由于它在可见光谱红色端以外,红外线即由此得名。一般将波长在 $3 \sim 1000\mu\text{m}$ 的称为远红外,远红外线具有红外线的一切性质,只是由于其波长较长,穿透力强,在红外线应用中具有近、中红外线所不能及的作用^{〔1〕}。远红外辐射材料是一类重要的功能材料,具有光热转换功能。自 80 年代以来,人们已研制出多种体系的中高温远红外辐射陶瓷材料,促进了远红外加热和节能技术的发展。

在各种体系的材料中,由 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 等多种过渡金属及其氧化物组成的材料尤其受到重视,其突出优点在于具有类似黑体的红外辐射特性,在整个高载能的 $2 \sim 25\mu\text{m}$ 波段内都具有较高的发射率,因而具有广泛的应用途径。该体系材料已在高温加热炉、工业炉的高温节能涂料、加热器的高温绝缘釉质膜等方面得到成功应用,并取得良好的红外辐射加热及节能效果^{〔2-4〕}。

近几年来,远红外辐射材料在常温下的应用也得到迅速发展,越来越多地被用于国民经济生产和人类日常生活。如透明树脂组成的远红外陶瓷置于食物容器内壁具有食物保鲜作用;利用远红外陶瓷的高辐射激活水分子,可以净化水源;远红外辐射材料可激活植物体内的水分子,干燥果肉、肉类及取暖;还可用于食

品发酵、细菌培养或抑杀等^[5]。

目前,将新型功能材料应用在日用陶瓷和建筑卫生陶瓷材料中,使传统陶瓷功能化并具有特殊用途,是传统陶瓷发展的一个重要方向。所谓传统陶瓷功能化是指采用传统陶瓷的工艺,在陶瓷坯料或釉料配料时加入具有特殊性能的材料,从而制得具有特殊性能的陶瓷^[6]。远红外辐射釉便是在普通的陶瓷釉料配方中加入适量的常温远红外辐射陶瓷粉制得的,将这种釉浆按常规施釉方法施加在陶瓷坯体上,便可制得具有特殊的保健和抑菌功能的远红外陶瓷产品。

本文综述了目前国内外远红外辐射釉的研制现状和进展及其主要功能。

2 远红外辐射釉的制备方法

2.1 远红外辐射陶瓷材料的制备

截止目前,由实验室扩大到生产实际应用中的远红外辐射材料,有半导体氧化钛($\text{TiO}_{1.9}$)或属于元素周期表第二、第三周期元素的至少一种以上的氧化物和属于第四、第五周期至少一种以上的氧化物的混合物;也有以 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (锆石)为主体并有 Fe、Co、Ni、Cr、Mn 等氧化物加以有粘度物质组成的混合物^[1]。

远红外辐射陶瓷粉的制备可采用多种体系的材料,制备方法有固相法和液相等。徐文等^[7]采用固相法合成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2\text{—CuO—Co}_2\text{O}_3$ 体系及其与天然硅酸盐矿物复合体系红外辐射材料,所用各种过渡金属氧化物均为化学纯;以 Fe_2O_3 和 MnO_2 为主要原料,并加入少量 CuO 和 Co_2O_3 ,配合料经称量、球磨和烘干后,压制成圆片,在 1150°C 下烧成 2 小时,冷却后破碎、磨细即得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2\text{—CuO—Co}_2\text{O}_3$ 体系的

红外辐射陶瓷材料;也可在此基础上,在该体系材料中加入适当比例的天然硅酸盐矿物原料,采用相同的陶瓷加工技术制成圆片坯样,在 1100°C 下烧成 2 小时,冷却破碎、磨细后制得复合体系的红外辐射陶瓷材料。

刘维良等^[8]采用以含 Mg、Zr、Al、Si、Ti 等元素的原料为主要原料,并加入少量的含 Y 和 Pd 等过渡金属元素的原料,分别用固相法和液相共沉淀法制备出远红外辐射陶瓷粉,其中采用液相法制备的粉体为纳米粉体。其分别采用液相共沉淀法和固相法制备的全法向辐射率最高的远红外辐射陶瓷粉的配方如表 1 所示。

2.2 基釉选择

远红外辐射釉的制备对基釉没有特别的要求,只要所用基釉适用于需施釉的坯体即可,一般采用普通的日用瓷釉料。

2.3 远红外辐射釉的制备工艺

将制备好的远红外辐射陶瓷材料按一定比例添加到预先制备好的基釉釉料中,经过充分混合制成具有适当比重和 pH 值的釉浆。采用与其他釉相同的施釉方法在陶瓷生坯或底釉上施釉,干燥后经烧成便得到远红外辐射釉。如要得到不同颜色的釉面,也可在釉料中加入不同的合适的着色剂或采用配好的颜色釉作为基釉^[7]。

3 远红外辐射性能

3.1 材料的远红外辐射性能

在远红外波段范围,材料的红外辐射性能主要是因其粒子振动引起偶极矩变化而产生的,根据对称性选择定则,粒子振动时的对称性越低,偶极矩的变化就越大,其红外辐射性就越强。而降低粒子振动对称性的主要因素就是晶格畸变,缺陷和杂质离子的存在对发射率的提高也有积极的贡献^[9]。徐庆等^[10]的研究表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2\text{—CuO—Co}_2\text{O}_3$ 体系材料中形成了 Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 、 CuFeMnO_4 、 CuMn_2O_4 等多种立方尖晶石的混合晶体,该体系材料和硅酸盐矿物复合体系材料则形成了由立方尖晶石混晶、莫来石、 α -方石英组成的复相结构。这两种体系材料在 $8\text{—}14\mu\text{m}$ 波段的发射率较高,分别达到 $87\text{—}91\%$ 和 $85\text{—}91\%$,这是和多种立方尖晶石混晶的晶格畸变和缺陷的存在密切相关的。莫来石是一种结构不紧密晶体,过渡金属氧化物可填充其中,引起晶格畸变,也可提高红外辐射率^[8]。这种常温下的高辐射,对于材料在常温下的

表 1 不同方法制备远红外陶瓷粉的配方

Table 1 The formulation of far-infrared ceramic powders by different methods

液相共沉淀法						
MgCl ₂	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	AlNH ₄ (SO ₄) ₂	SiCl ₄	TiCl ₄	YCl ₃	PdCl ₂
12	26	58	57	95	2.6	0.16
固相合成法						
MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Pd ₂ O ₃
5	10	25	20	40	3	0.2

应用是非常有利的。而且,加入廉价天然硅酸盐矿物后的复合体系材料的红外辐射性能无明显降低,这对于材料的实际应用具有重要意义。

刘维良等^[8]的研究表明,其分别采用固相法和液相共沉淀法制备的 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 体系材料(外加少量 Y_2O_3 和 Pb_2O_3 起激活催化作用),以金红石、堇青石、莫来石、锆石等为主要晶相,具有较高的远红外辐射发射率,分别可达到 83% 和 94%。这主要有三个方面的原因:其一是光触媒半导体 TiO_2 和过渡金属氧化物相互作用的结果,当一定能量的光照射到远红外陶瓷粉时,过渡金属元素价电子带会俘获光催化电子,所以远红外陶瓷粉中含有的大量 TiO_2 产生的电子大部分被过渡金属元素的外层价电子带所俘获,这样便会产生更多的空穴。故加入过渡金属氧化物的远红外陶瓷粉所产生的电子—空穴对浓度远远高于未引入过渡金属氧化物的材料。因陶瓷材料大部分为多晶体介质材料,而介质晶体材料的红外辐射特性在远红外波段范围主要与电子或空穴有关,所以电子—空穴浓度的增加,会使材料的红外辐射加强。其二是因煅烧时合成的堇青石和莫来石属结构不紧密晶体,加入的 Y_2O_3 和 Pb_2O_3 等过渡金属氧化物易固溶于其中而引起晶格畸变,同时 Y_2O_3 和 Pb_2O_3 与 ZrO_2 和 TiO_2 等电价及半径均不相等,当其形成固溶体时也易引起晶格畸变,这些都降低了晶格振动的对称性,提高了晶格振动的活性,从而提高了材料的远红外辐射发射率。其三是 ZrO_2 粉料上具有高的辐射率,这与 ZrO_2 晶体的弹性位移极化(包括离子的电子位移极化和离子位移极化)特性有关, Zr^{4+} 半径比 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 大,且 Zr^{4+} 的 α_i 大, ZrO_2 晶体中离子位移极化能力强,偶极矩变化大,所以远红外辐射吸收强^[11]。另外,对于该体系的红外辐射材料,采用固相合成时的法向全波段红外辐射率远低于采用液相共沉淀法时的法向全波段红外辐射率,这是由于后者采用了纳米粒子制备技术,从而制备出颗粒均匀呈球形的纳米远红外辐射材料,而用固相合成法制备红外辐射材料其平均粒径达到微米级,且颗粒多呈棱形。粉体颗粒越细,其比表面积越大,活性越大,对光的吸收也就越大,根据基尔霍夫定律(Kirchhoff's law),在相同的温度和相同的入射波长条件下,物体的吸收率等于物体的发射率。因此,粒度减小,材料的红外辐射发射率得到显著提高。

3.2 釉面的远红外辐射性能

研究表明,采用各种体系的红外辐射材料制得的

远红外辐射釉的红外辐射性能均随红外辐射材料添加量的增加而趋于提高。对于上述各种体系材料,其法向全波段发射率一般均可达到 83% 以上,但具体最佳添加量还需综合考虑釉面的其他性能要求,根据实际情况来确定。釉面光泽度和显微硬度等性能随红外辐射材料添加量的变化情况,随所采用的辐射材料体系不同而呈现不同变化。对于 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 体系材料,由于 ZrO_2 、 TiO_2 的乳浊效果提高了釉面光泽度,因此,随添加量的增加,光泽度提高,但添加量过多,又易因金红石的存在,使釉面由白色变黄色。另外由于该体系材料 Al_2O_3 含量较高,故添加适量该体系辐射材料还有利于提高釉中 Al/Si 比,从而提高釉面硬度。但对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2-\text{CuO}-\text{Co}_2\text{O}_3$ 体系及其与天然硅酸盐矿物复合体系红外辐射材料,却出现了不同的情况,当其添加量达到 5% 时,红外辐射釉的光泽度明显降低。

固体样品的表面物理状态及表面光学性质对釉面的红外辐射性能也具有重要影响,光滑釉面的表面反射使得长波区出现低辐射^[12-13],同时也使釉面的全波段发射率低于相应的红外辐射材料。研究中发现,采用陶瓷制备技术对釉面进行压制布纹、斑点等表面加工,不仅可以增强釉面的装饰效果。而且可以提高其红外辐射性能^[9]。

4 远红外辐射釉的性能

4.1 抑菌功能

对远红外釉的抑菌性定性分析表明,远红外辐射釉对霉菌具有很强的抑制作用,对大肠杆菌、藤黄八叠球菌等细菌也有明显的抑制作用,其对各种细菌的抑制率分别为:大肠杆菌 91.87~98.76%;金黄色葡萄球菌 100%;枯草杆菌 100%;产黄桔青霉菌 92.25~97.25%^[14]。远红外辐射釉的抑菌功能主要来自于物理作用。微生物的新陈代谢和生长繁殖需要合适的外界环境,当外界环境受到破坏时,其代谢活动发生相应变化,甚至会导致主要代谢机能发生障碍,使微生物生长受到抑制。红外辐射属于非电离辐射,与紫外线、可见光等其它非电离辐射相比,其波长较长,其辐射能不足以引起菌体产生化学变化,所以,远红外辐射釉的抑菌功能应主要归于红外辐射的热效应改变及破坏了菌体分解代谢和合成代谢所需的适宜环境,从而使其繁殖过程受到抑制^[15]。此外,釉料中加入的红外辐射材料含有具有抗菌作用的铜离子,铜离子能够和菌体内的

含硫、氮的官能团发生反应,阻止其正常的生长繁殖^[16]。因此,釉表面的抑菌功能除物理作用外,还可能和这种化学作用有关。

4.2 保健功能

医学上常用远红外治疗仪发射远红外线辐射到人体表面来达到治疗某些疾病的目的,远红外辐射釉具有较高的远红外辐射发射率,因此也具有类似的功能。人体皮肤在受到远红外辐射刺激之后,皮肤上的神经就能把此种刺激向上传导到大脑,脑神经就会立即产生反应。在产生的各种反应中,以植物性神经和内分泌腺活动最为活跃。植物性神经是管理心脏和血管收缩的。植物性神经的活跃,必然引起内脏活动加强,血管扩张,血流加快,如此一来,身体的机能就大为振奋,身体抵抗力就大大加强,提高了免疫力,从而达到对人体的保健作用^[1]。

另外,陶瓷制品施加了远红外辐射釉后,对食物、饮料、水等具有活化作用,使食物和饮料味道鲜美;对水还可以清除杂质,提高水的保健作用;还可以加快酒的发酵和成熟,并可消除酒的异味,提高酒的档次等。

5 结束语

随着人们生活水平的提高和保健意识的加强,人

们已逐渐把目光转向常温远红外辐射陶瓷制品这类健康型“绿色陶瓷”产品,因此,我们相信今后远红外辐射釉在这方面的应用无疑有着更为广阔的市场前景。

参 考 文 献

- 1 李全禄. 压声与声光, 1995. 17(1): 47—52
- 2 Takashima H. Jpn. J. Ceram. Soc, 1981. 89(12): 655
- 3 Akazawa T, Matsubara H, Takashima, Kodaira K. Jpn. J. ceram. Soc, 1993. 101(9): 991
- 4 Sugiyama T, Takashima H. Jpn. J. Ceram. Soc, 1997. 105(11): 991
- 5 王宝明, 杨 滨, 顾 宁等. 红外技术, 1998. 20(3): 42—44
- 6 王爱斌, 袁家铮. 陶瓷, 2001(2): 5
- 7 徐 文, 陈 文, 袁利章等. 红外技术, 2001. 23(1): 44—46
- 8 刘维良, 骆素铭. 陶瓷学报, 2002. 23(1): 10—15
- 9 催万秋, 吴春芸. 功能材料, 1998. 29(6): 628
- 10 Xu Qing, Chen Wen, Yuan Runzhang. J. Wuhan Univ. Tech—Material. Sci. Edition, 2000. 15(2): 15
- 11 廖惠仪, 金宗哲, 王 静等. 针织工业, 1997(3): 39
- 12 汤大新, 杨 钧, 红外研究, 1990. 9(1): 27
- 13 杨 钧, 汤大新, 王 卉等. 硅酸盐学报, 1990. 18(4): 332
- 14 技术与市场, 2001(8): 8
- 15 余 咖. 医学微生物学. 北京: 人民卫生出版社, 1985: 48
- 16 王 宁, 李博文, 李惠文, 冯俊明. 高校地质学报, 2000. 6(2): 307