

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 41/87 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814998.2

[45] 授权公告日 2007年2月14日

[11] 授权公告号 CN 1300063C

[22] 申请日 2003.5.28 [21] 申请号 03814998.2

[30] 优先权

[32] 2002.5.29 [33] DE [31] 10224110.4

[86] 国际申请 PCT/DE2003/001741 2003.5.28

[87] 国际公布 WO2003/101912 德 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.27

[73] 专利权人 欧勒斯股份公司

地址 德国诺伊法恩

[72] 发明人 A·蒂尔拉夫 F·鲍尔

E·加斯特

[56] 参考文献

WO9944954A 1999.9.10

FR2788707A 2000.7.28

WO0179141A 2001.10.25

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

带有光催化涂层的陶瓷模塑体及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种陶瓷模塑体，更具体为带有喷水或洒水后可自净表面的氧化物陶瓷基材料的屋顶瓦片、瓷砖、缸砖或正面墙，所述模塑体具有多孔氧化物陶瓷涂层，该涂层具有光催化活性，比表面积约为  $25 - 200\text{m}^2/\text{g}$ ，较好约  $40 - 150\text{m}^2/\text{g}$ 。本发明还涉及这种粗陶瓷模塑体的制造方法。

1. 一种具有毛细结构并带有喷水或洒水后可自净表面的氧化物陶瓷基材料的陶瓷模塑体，其特征在于所述模塑体具有多孔氧化物陶瓷涂层，该涂层具有光催化活性，并且所述光催化活性的氧化物陶瓷材料包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ，所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是 C 氧化铝，比表面积为  $25\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$ ，孔或毛细管的平均直径为 0.1 微米至 5 微米。

2. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于所述孔开口类型是晶粒间的和/或晶粒内的。

3. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于，按未涂覆的陶瓷模塑体的可自由通气剖面计，施涂多孔氧化物陶瓷涂料将陶瓷模塑体的可自由通气剖面减少小于 10%。

4. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于，按未涂覆的陶瓷模塑体的可自由通气剖面计，施涂多孔氧化物陶瓷涂料将陶瓷模塑体的可自由通气剖面减少小于 5%。

5. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于在所述氧化物陶瓷基材料和所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层之间有至少一层带突起部分的层，所述氧化物陶瓷基材料具有突起部分和/或所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层是一层带有突起部分的层。

6. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于所述光催化活性的氧化物陶瓷材料的平均粒径为 5-100nm。

7. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于所述光催化活性的氧化物陶瓷材料的平均粒径为 10-50nm。

8. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层和/或氧化物陶瓷基材料中所含的  $\text{TiO}_2$  至少部分具有锐钛矿结构。

9. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层和/或氧化物陶瓷基材料中所含的  $\text{TiO}_2$ ，按  $\text{TiO}_2$  总量计，至少 40 重量%具有锐钛矿结构。

10. 如权利要求 1 所述的陶瓷模塑体，其特征在于所述涂层具有一个高疏水性表面，所述高疏水性表面的水接触角或边缘角至少为  $140^\circ$ ，所述高疏水性表面是通过施涂碱金属硅酸盐在水中的溶液形成的，所述碱金属选自锂、钠、钾及其混合物。

11. 如权利要求 10 所述的陶瓷模塑体, 其特征在于所述涂层的高疏水性表面具有突起部分。

12. 一种制造氧化物陶瓷基材料的粗陶瓷模塑体的方法, 该粗陶瓷模塑体具有毛细结构并带有喷水或洒水后可自净表面, 所述模塑体具有比表面积为  $25-200\text{m}^2/\text{g}$  的光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层, 所述多孔氧化物陶瓷涂层包括光催化活性的氧化物陶瓷材料  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是 C 氧化铝, 所述孔或毛细管的平均直径为  $0.1-5$  微米, 所述多孔氧化物陶瓷涂层位于所述表面上和所述粗陶瓷模塑体内部的毛细结构的孔开口和自由面中, 以模塑体表面沿其内部方向的垂直深度计深入毛细结构的  $2\text{mm}$  深处;

所述方法包括下列步骤:

(a) 将光催化活性的氧化物陶瓷粉末、一种无机稳定剂和一种液体相混合成悬浮液, 所述陶瓷粉末包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是 C 氧化铝;

(b) 将步骤(a)制得的悬浮液施涂在氧化物陶瓷基材料上, 形成涂层;

(c) 硬化步骤(b)形成的涂层, 形成光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于在一个预备步骤中将至少一层带突起部分的层施涂在所述氧化物陶瓷基材料上, 并且步骤(a)制得的悬浮液被施涂在具有所述带突起部分的层的氧化物陶瓷基材料上, 随后在步骤(c)中进行硬化。

14. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于步骤(a)使用的所述光催化活性的氧化物陶瓷粉末包括  $5-100\text{nm}$  的颗粒。

15. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于所述光催化活性的氧化物陶瓷粉末和/或氧化物陶瓷基材料中所含的  $\text{TiO}_2$ , 按  $\text{TiO}_2$  总量计, 至少  $40$  重量%具有锐钛矿结构。

16. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于对步骤(c)硬化的涂层进行疏水化或高疏水化处理, 形成疏水性表面。

## 带有光催化涂层的陶瓷模塑体及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及一种氧化物陶瓷基材料的陶瓷模塑体，它具有一个用水喷雾或喷洒后可自净的表面，还涉及该陶瓷模塑体的制造方法。

### 背景技术

EP 0 590 477B1 公开了一种建筑材料（例如可用作外墙材料或屋顶材料的建筑材料），在该建筑材料的表面上施涂有光催化活性的金属氧化物薄膜。该金属氧化物膜较好用溶胶-凝胶法施涂。较好使用二氧化钛溶胶制造二氧化钛薄膜建筑材料。EP 0 590 477B1 公开的金属氧化物薄膜具有除臭防霉性能。

由于其膜状结构，EP 0 590 477B1 公开的金属氧化物膜具有低表面积，从而具有低的催化活性。

DE 199 11 738A1 公开了一种二氧化钛光催化剂，它掺杂有  $\text{Fe}^{3+}$  离子并含有与  $\text{Fe}^{3+}$  等摩尔量或大致等摩尔量的五价离子。DE 199 11 738A1 公开的并掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  离子的二氧化钛光催化剂是用溶胶-凝胶法制得的。

EP 0 909 747A1 公开了一种喷水或洒水后具有自净性能的表面（尤其是房顶瓦片表面）的形成方法。该表面具有分散的高为 5-200 微米的疏水性突起部分。为了制造这种突起部分，用惰性粉末材料颗粒在硅氧烷溶液中的分散液湿润该表面，随后使硅氧烷硬化。EP 0 909 747A1 公开的方法可制得具有较难粘附灰尘颗粒的表面的粗陶瓷体。EP 0 909 747A1 公开的陶瓷体无论如何也不会具有催化活性。

WO 01/79141A1 公开了一种形成具有自净性能的表面的方法和用该方法制得的制品。根据该方法，用溶胶-凝胶法将氧化钛的有机金属化合物施涂在表面上，干燥，随后在升温下热处理。接着可对氧化钛层的表面进行疏水化处理。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种粗陶瓷模塑体，尤其是屋顶材料、外墙板和外面砖，它具有改进的自净能力和改进的稳定性（例如改进的耐磨性）。

本发明的另一个目的是提供这种改进的粗陶瓷模塑体的制造方法。

本发明的目的是由一种陶瓷模塑体，更具体地说，是由具有喷水或洒水后可自净的表面的氧化物陶瓷基材料的屋顶瓦片、瓷砖、缸砖、面砖、外墙板或正面墙达到的，所述陶瓷模塑体带有一层多孔的氧化物陶瓷涂层，该涂层具有光催化活性，比表面积约为  $25\text{m}^2/\text{g}$ - $200\text{m}^2/\text{g}$ ，较好约为  $40$ - $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本发明的一个较好实例中，所述孔开口类型是晶粒间的和/或晶粒内的。

在本发明的一个较好实例中，按未涂覆的陶瓷模塑体的可自由通气剖面计，施涂多孔氧化物陶瓷涂料将陶瓷模塑体的可自由通气剖面减少小于 10%。

在本发明的一个较好实例中，按未涂覆的陶瓷模塑体的可自由通气剖面计，施涂多孔氧化物陶瓷涂料将陶瓷模塑体的可自由通气剖面减少小于 5%。

在本发明的一个较好实例中，在所述氧化物陶瓷基材料和所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层之间有至少一层带突起部分的层，所述氧化物陶瓷基材料具有突起部分和/或所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层是一层带有突起部分的层。

在本发明的一个较好实例中，所述光催化活性的氧化物陶瓷材料的平均粒径为  $5$ - $100\text{nm}$ 。

在本发明的一个较好实例中，所述光催化活性的氧化物陶瓷材料的平均粒径为  $10$ - $50\text{nm}$ 。

在本发明的一个较好实例中，所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层和/或氧化物陶瓷基材料中所含的  $\text{TiO}_2$  至少部分具有锐钛矿结构。

在本发明的一个较好实例中，所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层和/或氧化物陶瓷基材料中所含的  $\text{TiO}_2$ ，按  $\text{TiO}_2$  总量计，至少 40 重量%具有锐钛矿结构。

在本发明的一个较好实例中，所述涂层具有一个高疏水性表面，所述高疏水性表面的水接触角或边缘角至少为  $140^\circ$ ，所述高疏水性表面是通过施涂碱金属硅酸盐在水中的溶液形成的，所述碱金属选自锂、钠、钾及其混合物。

在本发明的一个较好实例中，所述涂层的高疏水性表面具有突起部分。

本发明的目的可由氧化物陶瓷基材料的粗陶瓷模塑体的制造方法达到，所述陶瓷体具有毛细管结构并具有喷水或洒水后能自净的表面，所述模塑体带有光催化活性、多孔的氧化物陶瓷涂层，该涂层的比表面积约为  $25$ - $200\text{m}^2/\text{g}$ ，较好约为  $40$ - $150\text{m}^2/\text{g}$ ，所述多孔氧化物陶瓷涂层位于所述表面上并位于所述粗陶瓷模塑体内部靠近所述表面的毛细结构的孔开口中以及自由面上，

所述方法包括下列步骤：

(a) 将光催化活性的氧化物陶瓷粉末、无机稳定剂和一种液体相混合成悬浮液；

(b) 将步骤(a)制得的悬浮液施涂在氧化物陶瓷基材料上，形成涂层；

(c) 硬化步骤(b)形成的涂层，形成光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层。

在本发明的一个实例中，在一个预备步骤中将至少一层带突起部分的层施涂在所述氧化物陶瓷基材料上，并且步骤(a)制得的悬浮液被施涂在具有所述带突起部分的层的氧化物陶瓷基材料上，随后在步骤(c)中进行硬化。

在本发明的一个实例中，步骤(a)使用的所述光催化活性的氧化物陶瓷粉末包括 5-100nm 的颗粒。

在本发明的一个实例中，所述光催化活性的氧化物陶瓷粉末和/或氧化物陶瓷基材料中所含的  $\text{TiO}_2$ ，按  $\text{TiO}_2$  总量计，至少 40 重量% 具有锐钛矿结构。

在本发明的一个实例中，对步骤(c)硬化的涂层进行疏水化或高疏水化处理，形成疏水性表面。

### 具体实施方式

用本发明方法制得的粗陶瓷模塑体具有适合的高孔隙度和稳定性。

与本领域现有技术优选使用的制造涂层的溶胶-凝胶法不同，本发明将光催化活性的氧化物陶瓷粉末和其它辅助组分的悬浮液施涂至氧化物陶瓷基材料上。所述光催化活性的氧化物陶瓷颗粒或光催化活性的氧化物陶瓷粉末具有高孔隙度（即高比表面积）。因此，本发明方法不形成薄膜，而是形成具有高比表面积的多孔结构。

使用溶胶凝胶法在各种各样基材上形成的氧化钛涂层是稠密密实的透光薄膜。粗陶瓷体(例如屋顶瓦片)的比表面积小于  $1\text{m}^2/\text{g}$ 。结果，用溶胶凝胶法施涂在屋顶瓦片上的二氧化钛涂层的比表面积也小于  $1\text{m}^2/\text{g}$ 。

用本发明方法制得的并带有光催化活性涂层的粗陶瓷具有在约 25-200  $\text{m}^2/\text{g}$  范围内的极高的比表面积。

本发明超乎寻常的高比表面积是如此得到的，即用一种方法将颗粒(例如二氧化钛颗粒)施涂至要涂覆的基材上。当涂覆二氧化钛颗粒时，与使用溶胶凝胶法涂覆二氧化钛不同，形成的不是密实的薄膜，而是具有大表面积的带纹理的涂层或结构。另外，作为一个例子，二氧化钛颗粒的孔隙度对本发明陶瓷或粗陶瓷的多孔氧化物陶瓷涂层的高比表面积起了巨大的作用。

在本发明涂覆二氧化钛颗粒的粗陶瓷（例如屋顶瓦片）的情况下，在粗陶瓷表面上的二氧化钛颗粒产生光散射作用，从而使粗陶瓷通过具有蓝色/紫色虹彩而在可见区醒目。这种光学效应可能归因于 Tyndall 效应。换句话说，对观察者来说烧结的粗陶瓷（例如粘土屋顶瓦片）的红色色调沿暗红或棕红方向更多地被取代。

制得的结构是高孔隙度结构，也就是说催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层的比表面积约在 25-200 m<sup>2</sup>/g 范围内，较好约在 40-150 m<sup>2</sup>/g 范围内。更好的是，比表面积在 40-100 m<sup>2</sup>/g 范围内。

所述催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层被同时施涂至陶瓷或粗陶瓷表面以及毛细管结构中。换句话说，毛细管的孔开口处和自由面带有催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层。此时该涂层较好施涂至毛细管结构接近粗陶瓷模塑体的表面约 1mm 深处，所述涂层较好具有均匀的粒径和颗粒种类分布。较好将涂料施涂至约 1mm 深处，可能的话较好施涂至 2mm 深处。此时的深度规定为相对模塑体表面沿其内部方向的垂直深度。

在一个较好实例中，按未涂覆的陶瓷或粗陶瓷模塑体的可自由通气 (breathing) 剖面计，通过施涂多孔氧化物陶瓷涂料将陶瓷或粗陶瓷模塑体的可自由通气剖面减少小于 10%，较好小于 5%。

在另一个较好实例中，所述可自由通气剖面被减少小于约 2%，更好小于约 1%。

所述粗陶瓷的孔或毛细管的平均直径通常为 0.1-5 微米，较好为 0.1-0.3 微米。

因此，用本发明方法制得的陶瓷（也就是说屋顶瓦片、瓷砖、缸砖、面砖、外墙板或正面墙）或粗陶瓷非常有利地在孔结构中具有光催化活性涂层，从而可有效氧化沉积在该孔中的污物，随后在喷水或洒水时可容易地冲洗之。

当粗陶瓷的孔结构未被施涂的涂料完全阻塞时，可容易地将污物颗粒冲出孔隙。

因此即便经长期使用（尤其在天然环境和风蚀条件下），本发明粗陶瓷由于其改进的自净性能而仍具有干净和有魅力的外观。

当具有约 50 m<sup>2</sup>/g 比表面积时，涂覆的氧化物陶瓷涂层可获得令人满意的高催化活性。此时氧化物陶瓷涂层的平均层厚较好约 50nm 至 50 微米，更好约 100nm 至 1 微米。此时涂层不仅仅位于表面的孔或毛细管中，而且还位于粗陶瓷模塑体的表面上。用这种方法可制得层厚大于所述孔或毛细管的平均直径（通常为 0.1-5

微米)的氧化物陶瓷涂层。当层厚约为1微米时可获得令人满意的高催化活性。

本发明光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层能预防霉菌、真菌和植物生长,例如光化学分解并去除沉积在粗陶瓷模塑体上或其内部的青苔、藻等、细菌污染等。所述多孔氧化物陶瓷涂层的光催化活性足以在环境温度下氧化并由此分解所述的物质和污染物。经氧化的所述物质具有低的粘性,在水的喷雾或冲洒作用下可容易地从本发明模塑体表面上冲除。

可以设想一方面所述光催化活性涂层的氧化效应直接作用在有机污染物和杂质上,另一方面光催化活性涂层的氧化效应通过形成氧自由基,该氧自由基随后氧化并因此分解所述污染物或杂质而间接发生作用。

如果在光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层下方的表面结构具有突起部分或凹陷和/或如果光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层本身具有突起部分和凹陷的表面结构,则本发明陶瓷模塑体或者用本发明方法制得的粗陶瓷模塑体的自净作用可进一步增强。

业已发现具有突起部分(较好具有预定的分布密度)的粗陶瓷表面结构具有令人惊奇的自净性能。还可对突起部分进行疏水化处理,从而进一步极大地降低亲水性污物或污染物的粘性。

可通过向氧化物陶瓷基材料施涂颗粒材料而形成突起部分。此时较好使用耐温粉碎材料作为所述颗粒材料,该材料较好选自粉碎的石子、烧制粘土、粘土、矿石、陶瓷粉末(如碳化硅)、玻璃、玻璃熟料及其混合物。

在本发明中术语“耐温材料”是指在温度高达1100℃,较好高达600℃时不会软化的材料。

较好使用 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 和/或 $Ce_2O_3$ 作为所述颗粒材料。业已证实粒径最高为1500nm、较好为约5-700nm是合适的颗粒。另外,更好的粒径约在5nm至约25-50nm的范围内。

突起或凹陷的高度或深度较好各自最高为1500nm、更好约5-700nm,最好约5nm至25-50nm。此时突起部分也可由小颗粒聚集或团聚形成。

可使用粘合剂将颗粒材料固定在氧化物陶瓷基材料上。例如,使用的粘合剂可以是聚硅氧烷,它一方面可将颗粒材料固定在氧化物陶瓷基材料表面,另一面向形成的涂层提供高疏水性表面。粘合剂(例如聚硅氧烷)可在本发明制造悬浮液的步骤(a)中加入。如果要保持涂层表面的疏水性,此时步骤(c)的硬化步骤的温度不应超过300℃。如果温度超过300℃,则会导致聚硅氧烷热分解,破坏在光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层上的高疏水性表面。



但是，在本发明中不一定要使用粘合剂来固定颗粒材料（例如光催化活性的氧化物陶瓷颗粒）。也可以通过烧结物形式的连接将疏水颗粒加入氧化物陶瓷基材料中。例如，可用悬浮液的形式将颗粒施加至氧化物陶瓷基材料上，随后将两者加热至约 200-500℃，较好约 300℃ 的温度。此时所述颗粒牢固地固定在所述粗陶瓷或陶瓷中。

在锻烧粗陶瓷模塑体（常在超过 300℃ 至约 1100℃ 的温度范围内进行）时，用于形成突起部分的颗粒材料在温度的作用下其颗粒表面发生表层软化，在颗粒材料和氧化物陶瓷基材料之间形成烧结物状的连接。此时，还可以例如加入助熔剂来降低烧结温度。

由 EP 0 909 747、EP 00 115 701 和 EP 1 095 023，本领域的普通技术人员可了解各种可能的将颗粒材料固定在陶瓷表面上的方法。EP 0 909 747、EP 00 115 701 和 EP 1 095 023 的内容在此引为参考。

较好的是，使用选自  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  及其混合物的光催化活性氧化物陶瓷材料来形成光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层。

在一个较好的实例中，上述光催化活性的氧化物陶瓷材料也可包含在上述氧化物陶瓷基体中。

在一个较好的实例中，在涂层中和/或在氧化物陶瓷基材料中所述光催化活性的氧化物陶瓷材料包括  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，并任选地组合有其它氧化物陶瓷材料。例如，发现适用的有二氧化钛和二氧化硅的混合物、二氧化钛和氧化铝的混合物、氧化铝和二氧化硅还有二氧化钛的混合物、氧化铝和二氧化硅的混合物。

此时较好适用具有锐钛矿结构的二氧化钛作为所述二氧化钛。所使用的氧化铝较好是 C 氧化铝，在晶体学上它属于  $\delta$ -组，并具有强的氧化催化效应。

一种合适的 C 氧化铝可购自德国 Degussa AG，业已证实例如 AEROSIL COK 84（一种 84% AEROSIL 200 和 16% C 氧化铝的混合物）非常适合于本发明。

在氧化物陶瓷涂层中使用  $\text{TiO}_2$  时，较好至少部分  $\text{TiO}_2$ ，更好按二氧化钛总量计至少 40 重量%、最好至少 70 重量%、优选至少 80 重量%的二氧化钛具有锐钛矿结构。

业已证实以包括约 70-100 重量%锐钛矿和约 30-0 重量%金红石的混合物形式的二氧化钛是非常适合的。

在本发明的一个较好实例中，约 100%的二氧化钛是具有锐钛矿结构的二氧化钛。

本发明使用的二氧化钛较好由  $\text{TiCl}_4$  火焰水解获得，它是高度分散形态的二

氧化钛，粒径宜为约 15-30nm，较好为 21nm。

作为例子，为上述目的可以使用以 P25 二氧化钛的名称购自德国 Degussa AG 的二氧化钛，它包括 70% 锐钛矿形态和 30% 金红石形态的二氧化钛。优选的是锐钛矿形态的二氧化钛的紫外吸收波长小于 385nm，金红石形态的二氧化钛的紫外吸收波长小于 415nm。

用  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光辐照 15 小时（相当于约 30% 晴朗夏日的阳光辐射强度）后，涂覆二氧化钛颗粒的本发明粗陶瓷（较好屋顶瓦片）具有高亲水性表面。

高亲水性尺度是一定体积（本文为 10 微升）的水滴的接触角。使该水滴与要测量的表面接触并在 1 秒后照相。随后对每一个记录数据计算水滴和所述表面之间的左接触角和右接触角。下面给出的数据各自为算得的接触角数据的平均值。

首选确定不含二氧化钛颗粒涂层的对比屋顶瓦片和两种本发明屋顶瓦片 A 和 B 的接触角。随后用  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光对三种屋顶瓦片辐照 15 小时。确定的它们各自的接触角列于表 1：

表 1 接触角

屋顶瓦片	未辐照时的接触角	15 小时辐照后的接触角
本发明屋顶瓦片 A	19.2°	4.0°
本发明屋顶瓦片 B	18.4°	<4.0°
对比屋顶瓦片	29.8°	27.3°

经 15 小时辐照后，将本发明屋顶瓦片 A 和 B 在暗处储存 30 天以上。经 30 天暗处储存后的接触角如下：

表 2 30 天暗处储存后的接触角

屋顶瓦片	30 天暗处储存后的接触角
本发明屋顶瓦片 A	17.1°
本发明屋顶瓦片 B	13.6°

用  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  的 UV-A 黑光再对经 30 天暗处储存的本发明屋顶瓦片 A 和 B 辐照 3 小时。辐照后测得的接触角如表 3 所示：

表 3 重新辐照 3 小时后的接触角

屋顶瓦片	重新辐照 3 小时后的接触角
本发明屋顶瓦片 A	6.7°
本发明屋顶瓦片 B	7.3°

表 1 的数据表明本发明涂覆二氧化钛颗粒的屋顶瓦片经紫外光辐照后具有高度亲水性即高亲水性表面。当该屋顶瓦片在暗处长期储存后其亲水性变差（表现为接触角增加，见表 2）。由表 3 可见，经紫外光短期辐照（相当于冬天光照约

1 小时) 后高亲水性能再次得到恢复, 高亲水性表面可容易地用水(例如雨水)冲洗。

在本发明的一个较好实例中, 经  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光辐照 15 小时后, 无疏水性后涂层的本发明粗陶瓷上 10 微升水滴的接触角较好小于  $6-7^\circ$ , 更好小于  $5^\circ$ , 最好小于  $4^\circ$ 。

在本发明的一个较好实例中, 经  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光辐照 15 小时并在暗处储存 30 天后, 无疏水性后涂层的本发明粗陶瓷上 10 微升水滴的接触角较好小于  $20^\circ$ , 更好小于  $18^\circ$ , 最好小于  $14^\circ$ 。

在本发明的一个较好实例中, 经  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光辐照 15 小时、在暗处储存 30 天再用  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光更新辐照 3 小时后, 无疏水性后涂层的本发明粗陶瓷上 10 微升水滴的接触角较好小于  $8^\circ$ , 更好小于  $7^\circ$ 。

光催化活性可用一系列方法测定。

#### 1. 甲醇分解成甲醛

在本方法中, 测定光催化活性的步骤基于 GIT Labor-Fachzeitschrift 12/99 第 1318-1320 页所述的方法, 其中见甲醇氧化成甲醛。

在本方法中将取自屋顶瓦片的材料试样与甲醇接触。用波长为 300-400nm 的紫外光(高压汞灯, Heraeus)将材料试样辐照 7 分钟, 以便将甲醇催化转化成甲醛。

辐照后, 从浮在表面的物质中取样, 将取得的试样与盐酸 3-甲基苯并噻唑啉-2-酮脲水合物(反应溶液)混合, 在室温下振摇 100 分钟。在用颜料与甲醛反应后, 用 UV-VIS 光谱仪(吸收带在 635nm)测定产物的浓度, 即消光值(attenuation)。消光值是试样光催化活性的量值。

用未涂覆的屋顶瓦片试样进行空白测定以排除次级效应, 例如由于混入污物和杂质导致的降解反应。

所有的材料试样均具有相同的活性表面积。通过用具有相同活性表面积和相同甲醇浓度的各种材料试样的对比测量进行刻度。

形成获得的测量值的差值, 即用带颗粒二氧化钛涂层的材料试样测得的消光值减去不带颗粒二氧化钛涂层的对比试样测得的消光值, 得到具有颗粒二氧化钛涂层的材料试样的光催化活性直接的量度。

为了进行比较, 使用 Toto 法将 Aktiv Clean 涂料施涂在一个玻璃格上, 反应溶液的消光值为 0.085-0.109。

在本发明的一个较好实例中, 本发明模塑体在反应溶液中的消光值为

0.020-0.500, 较好为 0.100-0.250, 更好为 0.110-0.150。

## 2. 分解亚甲基蓝

测定光催化活性的本方法包括测定亚甲基蓝在溶液中的分解率。

先使屋顶瓦片材料试样与 0.02mM 亚甲基蓝(在水中)的吸附溶液接触, 将经如此处理的材料试样在暗处储存 12 小时。在 663nm 处测量 12 小时暗处储存前和储存后的吸收光谱。

接着, 用 0.01mM 亚甲基蓝水溶液作为吸附溶液, 用  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光辐照 3 小时。受辐照的表面积为  $10.75\text{cm}^2$ , 亚甲基蓝溶液的辐照体积为 30ml。在 3 小时辐照过程中, 每隔 20 分钟取样一次并在 663nm 测量其吸收值。依试样刻度曲线(溶液吸收值对已知浓度的亚甲基蓝)确定亚甲基蓝的分解率(测得的亚甲基蓝浓度对辐照时间曲线的斜率)。

凭借所述屋顶瓦片大的内表面积, 所述材料试样在吸附过程中和辐照过程中恒定地保持水分以避免亚甲基蓝溶液被吸除。

出于比较的目的, 在未涂覆的材料试样上进行试验。

由  $1.13 \times 10^{-4}$  摩尔光子能量/小时的光子通量( $\lambda=350\text{nm}$ ;  $10.75\text{cm}^2$  辐照面积;  $1\text{mW}/\text{cm}^2$ )可算得光子效率 $\xi$ :

$$\xi(\%) = \text{分解率}(\text{mol}/\text{h}) / \text{光子通量}(\text{摩尔光子能量}/\text{小时})$$

由获得的数值减去一个校正因子以排除吸附效应。该校正因子是如下测得的: 在用 0.02mM 亚甲基蓝溶液吸收 12 小时后, 在暗处使材料试样与 0.01mM 亚甲基蓝溶液接触 3 小时。在该 3 小时培育期结束后, 在 663nm 测量吸收值, 该值是亚甲基蓝经次级反应分解的量度, 它是转变成虚拟的光子效率的校正因子, 从上述算得的光子效率中减除。

在本发明的一个较好实例中, 本发明粗陶瓷的光子效率(由光催化引发的亚甲基蓝分解算得)至少为 0.015%、较好至少 0.02%、更好至少 0.03%、最好至少 0.04%。

## 3. 分解硬脂酸甲酯

从本发明屋顶瓦片和对比瓦片上取样, 向其施涂规定量的 10mM 硬脂酸甲酯/正己烷溶液, 用  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  UV-A 黑光将其辐照 17 小时。

辐照结束后, 用规定体积的 5ml 正己烷洗去残留在材料试样上硬脂酸甲酯, 用气相色谱法(FID)测定并量化之。由该数据算得分解率(mol/h)。

根据亚甲基分解率（将上面方法2），由  $3.78 \times 10^{-4}$  摩尔光子能量/小时的光子通量（ $\lambda=350\text{nm}$ ； $36\text{cm}^2$  辐照面积； $1\text{mW}/\text{cm}^2$ ）可算得光子效率 $\xi$ 以及确定的分解率。对于比较试样（无二氧化钛涂层的屋顶瓦片）因为硬脂酸甲酯未发生分解，因此无需校正获得的数据。

在本发明的一个较好实例中，本发明粗陶瓷的光子效率（由光催化引发的硬脂酸甲酯分解算得）至少为 0.05%、较好至少 0.06%、更好至少 0.07%、最好至少 0.08%，优选为 0.10%。

业已发现如果上述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层带有疏水的、较好是高疏水性表面，则表面的自净性能可得到显著提高。通过喷水或洒水可更容易地从该表面上冲除氧化的有机污物。

在本文中，术语“疏水性表面”是指总体上防水的表面。

在本发明的一个较好实例中，本发明粗陶瓷模塑体具有高疏水性表面。

在本文中，术语“高疏水性表面”是指与水的接触角或边缘角至少为  $140^\circ$  的表面。所述边缘角可用常规方法用滴至表面上的 10 微升体积的水滴测定。

所述接触角或边缘角宜至少为  $150^\circ$ 、较好为  $160^\circ$ 、更好至少为  $170^\circ$ 。

可使用一种或多种化合物使所述光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层疏水化，所述化合物具有直链和/或支链带官能团的芳香和/或脂肪烃基，所述官能团选自胺基、巯基、羧基、羟基、二硫化物、醛、磺基、酯基、醚或其混合物。较好为硅油、胺油、硅树脂（例如烷基聚硅氧烷、烷氧基硅氧烷）、碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐、硅烷-硅氧烷混合物、氨基酸或其混合物。

所述涂层较好由 Ormoceres、聚硅氧烷、烷基硅烷和/或氟硅烷形成，并较好混有二氧化硅。所述直链和/或支链烃基较好具有 1-30 个碳原子、更好具有 6-24 个碳原子，例如具有 16-18 个碳原子。

较好施涂碱金属硅酸盐和/或碱土金属硅酸盐在水中的混合物，其中碱金属选自锂、钠、钾及其混合物。碱土金属较好选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其混合物。碱金属或碱土金属硅酸盐在水中的稀释比较好为 1:100-1:600(w/w)，更好为 1:250-1:350(w/w)。

为形成高疏水性表面，可施涂颗粒（例如二氧化硅）和疏水剂（例如氟硅烷）的混合物。这种高疏水效应有利地增强了本发明模塑体的自净性能。

在另一个较好实例中，所述高疏水性表面具有突起部分。这些突起部分可在施涂疏水剂时用下列方法形成：将颗粒材料加入疏水剂中，随后用该混合物施涂光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层。

在用上述疏水剂对表面进行疏水化处理后，温度不应升至超过 300℃，因为如前面所述这会造成疏水剂热分解。

因此，根据本发明仅仅在光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层未施加疏水表面时才通过烧结进行硬化。如果使用聚硅氧烷作为粘合剂并随后通过烧结硬化模塑体，此时如果需要在光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层上提供疏水性表面，则该表面通常需要再次疏水化处理。

较好的是，所述粗陶瓷模塑体是屋顶瓦片、瓷砖、缸砖或正面墙。

在本发明制造粗陶瓷模塑体时，步骤(a)使用的光催化活性的氧化物陶瓷粉末较好具有纳米分散形态。此时已证实该氧化物陶瓷粉末的粒径约为 5-100nm、较好约 10-50nm 是合适的。

为制造本发明粗陶瓷模塑体，由氧化物陶瓷粉末、无机稳定剂和液体相通过混合形成非常均匀的悬浮液。该悬浮液可施涂在氧化物陶瓷基材料上形成所需的层厚。

可例如通过倾倒、刷涂、喷雾、投掷等将所述悬浮液施涂在氧化物陶瓷基材料上。也可将氧化物陶瓷基材料浸渍在该悬浮液中。

较好的是，施涂的悬浮液具有如此层厚，即在干燥和/或烧结后，形成的粗陶瓷模塑体的光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层厚为 50nm 至约 50 微米、较好约 100nm 至约 1 微米。

此时该涂层不仅位于表面的孔或毛细管中，而且在粗陶瓷模塑体的表面上。用这种方法可使氧化物陶瓷涂层的部分层厚超过孔或毛细管的平均直径(通常为 0.1-5 微米)。

所述氧化物陶瓷基材料可以是坯料(未烧结的陶瓷材料)或者预烧结的或烧结的陶瓷材料。所述氧化物陶瓷基材料的吸水率较好超过 1%，更好为 2-12%。

步骤(a)使用的无机稳定剂用于稳定悬浮液中的光催化活性的氧化物陶瓷粉末颗粒，从而使光催化活性的氧化物陶瓷粉末颗粒不沉淀。

较好的是，使用的无机稳定剂为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  及其混合物。

所述无机稳定剂降低了光催化活性的氧化物陶瓷粉末颗粒在悬浮液中团聚的倾向。从而可在粗陶瓷或陶瓷零件的表面上均匀施涂和分布粉末颗粒。由于减少了团聚物的形成，最终使得在施涂至氧化物陶瓷基材料上以后涂层的光催化活性得到提高。

步骤(b)制得的层的锻烧可如下实施：在锻烧炉或锻烧室中在超过 300℃ 至约 1100℃ 的温度下锻烧所述模塑体。另外，锻烧操作最好在约 700-1100℃ 的温

度下进行。

干燥可在明显低于锻烧温度的温度下进行。干燥通常是在 50-300°C、较好为 80-100°C 的温度下进行。在该温度范围内，施涂的高疏水性涂层不会分解或受损。

对于步骤(a)任选使用的粘合剂，最好向悬浮液中加入聚硅氧烷，它能促进氧化物陶瓷粉末在氧化物陶瓷基材料上的粘附。除了其粘合作用以外，聚硅氧烷还可使结构疏水化。另外，加入粘合剂(例如聚硅氧烷)还可提高本发明方法步骤(a)形成的悬浮液的粘度。因此当步骤(a)中向悬浮液加入粘合剂时无需再使用调节剂。使用粘合剂调节的粘度足以使步骤(b)中悬浮液可施涂在氧化物陶瓷基材料上，形成涂层。

适用的液体相较好是水溶液和/或含水溶液。在一个较好的实例中，使用水作为液体相。

在本发明方法的一个较好实例中，还可向步骤(a)制得的悬浮液中加入颗粒材料。在该方法的实例中，有利于表面自净作用的突起部分和催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层是在一步中制得的。

在该方法的另一个实例制得的粗陶瓷模塑体中，它不再包括由一层带突起部分的层和排列在其上的催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层组成的分开的层结构，而是用颗粒材料制得的突起部分以及光催化活性的氧化物陶瓷部件以大致共同并置的关系或相互紧密混合的关系存在。

此时还可任选地向该悬浮液加入疏水剂，从而在该方法的同一步骤中使氧化物陶瓷表面高疏水化。

如果表面经疏水化处理并同时包括由例如加入颗粒材料制得的突起部分和凹陷，则可获得高疏水性的效果。

在所述方法的该另一个实例中，可仅仅通过干燥进行硬化操作，从而不发生疏水表面的热分解。

还可以先将上述颗粒材料施涂至氧化物陶瓷基材料上以形成突起部分，并用粘合剂和/或通过烧结将其固定在陶瓷基材料的表面上，使用本发明方法在如此形成的具有突起部分的表面上形成光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层，随后任选地在上述光催化活性涂层上形成高疏水性表面。

适用的疏水剂较好是无机-有机杂化分子，例如硅氧烷，尤其是聚硅氧烷。另外，Ormoceres、烷基硅烷和/或氟硅烷已证实是合适的疏水剂。

但是，也可使用其它疏水剂，例如如前面例举的碱金属或碱土金属硅酸盐。

可使用合适的方法施涂疏水剂，例如喷雾、倾倒、投掷、浇洒等。例如，先使用较好的水性液体相制造疏水溶液或悬浮液，如果在该高疏水性表面上要形成突起部分，则还可向该疏水溶液或悬浮液中加入任选的颗粒材料。随后可用上述常规方法施涂该疏水溶液或悬浮液。

在本发明中术语“高疏水性表面”是指一层高疏水性层，其水滴的边缘角至少为  $140^\circ$ 、较好  $160^\circ$ 、更好  $170^\circ$ 。

另外，在将步骤(a)制得的悬浮液施涂至氧化物陶瓷基材料上以后但在锻烧操作前还可实施预干燥步骤。在该预干燥步骤中，可通过蒸发除去液体相（较好为水）。这可通过例如加热（例如在强制空气循环烘箱中或辐射烘箱中）实现。还可使用其它干燥方法，例如使用微波技术。

业已证明预干燥步骤是有利的，以免锻烧操作中悬浮液形成的层发生开裂或撕裂。

锻烧操作后可用上面所述的方法施加高疏水性表面。

在一个较好的实例中，在锻烧步骤和任选的辅助疏水化处理，可对制得的光催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层进行后处理。所述后处理可通过激光、NIR 或 UV 光辐照实现。这种后处理可改进光催化活性涂层和氧化物陶瓷基材料之间的粘性。

发现本发明粗陶瓷模塑体除了具有改进的自净性能以外，还具有改进的机械稳定性。一个巨大的优点是所述可能带有高疏水性表面的催化活性的多孔氧化物陶瓷涂层非常牢固地并且可靠地粘附在粗陶瓷基材料上。因此，当该涂层施涂至例如屋顶瓦片上时，如果有人从屋顶上走过，该瓦片不会破裂或磨损。尤其是施涂在孔或毛细管结构上的涂层能可靠地抵御机械作用。