

## 知识介绍

## 介孔玻璃材料在化工中的应用

高文元<sup>1,2</sup> 孙俊才<sup>1</sup>

(1.大连海事大学材料工艺研究所,大连 116026; 2.大连轻工业学院材料科学与工程系,大连 116034)

**摘要:**论述了介孔玻璃材料的成分和制备原理,分析了影响介孔玻璃材料孔径的各种因素,介绍了介孔玻璃材料在化工生产中的各种用途。

**关键词:**介孔玻璃材料;应用;制造

中图分类号:TQ171.421

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)05-0060-03

## Application of mesoporous glass materials in chemical industry

GAO Wen-yuan<sup>1,2</sup>, SUN Jun-cai<sup>1</sup>

(1. Institute of Materials and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

**Abstract:** The composition and principles of producing mesoporous glass materials are introduced, and various factors influencing the pore size of mesoporous glass materials in preparation are analyzed. The applications of mesoporous glass materials in the chemical engineering are also reviewed.

**Key words:** mesoporous glass materials; application; production

玻璃材料在不同的化学成分和不同的处理方式下,可以制备出孔径从几十埃( $\text{\AA}$ )到数千埃不等的多孔材料( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )。由于其具有较大的比表面积、良好的均匀透过性和耐高温、耐气候性、抗腐蚀等性能,使多孔玻璃材料具有其他材料难以取代的优异性质,因此广泛应用于海水脱盐、催化剂的载体、石油精炼、固定酶、病毒分离等方面。特别是随着纳米材料科学的发展,人们将具有纳米尺度的金属或非金属超微粒(或分子)用物理或化学的方法放入孔径在  $2 \sim 50 \text{ nm}$  的介孔材料中的孔内复合而成固体,形成纳米颗粒和介孔固体二者的组装体系或联合体。其中孔内的颗粒彼此互不接触,呈高度分散,从而使介孔复合体具有纳米颗粒、介孔固体所不具备的一系列特殊性能<sup>[1]</sup>。而介孔玻璃材料由于其独特的材料性能和潜在的应用前景,已成为全球材料学界高度重视和广泛关注的前沿研究领域。

## 1 介孔玻璃材料的制备

介孔玻璃材料的制作工艺有粉末烧结法、溶

胶-凝胶法和酸浸析法等。烧结法是制造较大孔径多孔材料的主要方法,它是将不同化学成分的基础玻璃或微晶玻璃粉末进行烧结,烧结同时伴随有微晶化,然后进一步处理制得多孔材料<sup>[2]</sup>。溶胶-凝胶法制备介孔玻璃材料是采用正硅酸乙酯、乙酸钠、硼酸等前驱体,然后根据化学组成配料、以乙醇和水作为溶剂,用盐酸作为催化剂,经过溶液、溶胶、凝胶等过程而固化,再经热处理后制备成所需的材料。

酸浸析法比较普遍,它又称为化学沥滤法,它首先对熔化好的玻璃进行分相,分相是在一定温度下对玻璃进行热处理,玻璃内部质点的迁移,造成某些组分的进一步偏聚,从而形成化学组成不同的两个相。然后采用除氢氟酸以外的酸溶液来溶解分相后玻璃中的碱金属氧化物等酸可溶物,从而在玻璃中留下连通的多孔结构<sup>[3]</sup>。

酸浸析法制备介孔玻璃材料工艺流程如下:

原料称量 → 混料 → 形成玻璃 → 分相热处理 → 酸处理 → 水处理 → 介孔玻璃材料

介孔玻璃材料的制造是个复杂的过程,玻璃组

收稿日期:2003-02-26

作者简介:高文元(1964-),男,博士生,副教授,主要从事无机功能材料及传热的研究,0411-6322798,dlgw@shou.com;孙俊才(1962-),男,博士,教授,博导,主要从事氢能材料、材料表面改性、燃料电池等方面的研究。

成、玻璃热处理和酸处理对介孔玻璃孔径、大小都有影响。

### 1.1 玻璃组成

研究较多的是  $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$  系统的介孔玻璃,该系统玻璃在经过分相热处理过程中,玻璃氧化物熔体的液相分离时,阳离子对氧离子的争夺,继而富集成一定大小的可以溶于酸的  $Na_2O-B_2O_3$  相和微溶于酸的富  $SiO_2$  相。黄熙怀等<sup>[4]</sup>详细研究了组成为 40% ~ 62% (质量分数,下同)  $SiO_2$ 、4% ~ 13%  $Na_2O$ 、29% ~ 52%  $B_2O_3$  的玻璃,并制得孔径大小为 8 ~ 150 nm 用于固定化酶的介孔玻璃。为了拓展介孔玻璃的用途,在  $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$  系统玻璃基础上,通过添加不同的氧化物,使制备的介孔玻璃具有不同的性能以满足各种需要。例如添加不同种类的  $ZrO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SnO$ 、 $MnO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ta_2O_3$  的金属氧化物,以制得满足各种催化剂需要的载体材料<sup>[5]</sup>。添加碱土金属氧化物,可生产出耐碱性强的介孔玻璃<sup>[6-7]</sup>。 $Na_2O/B_2O_3$  的比率对玻璃的孔径影响较大,分相前,玻璃中的硼主要是以硼氧三角体基团形式存在。分相过程中,硼由硼氧三角体向硼氧四面体转变。当  $Na_2O/B_2O_3$  的摩尔比小于 0.5 的范围内,表明硼氧三角体转变为硼氧四面体所需要氧的来源增多,因而分相倾向增大。

### 1.2 热处理对多孔玻璃性质的影响

分相法制造介孔玻璃过程中,分相的温度、时间是影响和控制介孔玻璃孔径的又一关键因素。对于不同的组成,一般分相的温度和时间为 550 ~ 750 °C 和 5 ~ 72 h。温度太低,没有达到玻璃分相的温度,不能产生分相;当温度太高,玻璃容易产生析晶;因此玻璃的分相是在一定的温度范围内完成。一般来讲,热处理时间越长,玻璃中孔的平均半径越大。一般细孔径与分相时间之间的关系用  $\ln(r) = A + B\ln(t) - CT$  表示,其中  $r$  为细孔半径, $t$  为分相时间, $T$  为分相温度; $A$ 、 $C$  为取决于玻璃组成的常数, $B$  为 1/2(分相初期)或 1/3。这样,通过升高或降低热处理温度,可以调整介孔玻璃的孔径及分布。反之,同样也可以调整介孔玻璃的孔径及分布。另外还可借助数学方法对介孔材料的孔径分布的规律来进行研究<sup>[8]</sup>。

### 1.3 酸处理对介孔玻璃孔径的影响

分相后母体玻璃在酸处理时的可溶相不仅是  $B_2O_3$ 、 $Na_2O$ ,还有质量分数为 20% ~ 30% 的  $SiO_2$ 。侵蚀条件的不同会造成侵蚀过程中胶状  $SiO_2$  的沉积,从而影响玻璃的孔径的结构。不论选用何种酸(氢

氟酸除外),当  $H^+$  浓度及其他条件相同时,侵蚀后所获得的玻璃的孔径几乎是相等的。但  $H^+$  浓度的大小对孔径有明显的影 响。当  $H^+$  浓度增大,由于酸对  $SiO_2$  的溶解度低,这些  $SiO_2$  将以凝胶状残留在细孔中,致使介孔玻璃的孔径和孔体积变小。另外酸处理也会造成玻璃的收缩或膨胀,致使产生裂纹甚至断裂。因此应选择适当的条件,尽量减小玻璃的收缩或膨胀<sup>[9]</sup>。对介孔玻璃进行弱碱处理,以除去孔道中的硅胶,达到扩孔的目的<sup>[10]</sup>。

## 2 介孔玻璃在化工中的应用

### 2.1 催化剂的载体

介孔玻璃经弱碱处理后,孔道中的硅胶基本被除去,此时介孔玻璃体中的新生表面具有很大的表面能,吸附能力极强,可以负载多种不同的物质。由于介孔玻璃的吸附主要是以单层吸附形式的化学吸附为主,这样巨大的比表面积以及化学吸附的稳定性,使得介孔玻璃孔道中吸附的催化剂能够与孔道中流动的物质充分接触,这样当反应流体通过介孔材料的孔道后,将大大提高转换效率和反应速度,其性能较使用一般有机载体要优越得多。例如处理汽车尾气时,需将贵金属或稀土金属催化剂吸附在介孔玻璃材料上,使尾气中的  $CO$ 、 $C_mH_n$  氧化为  $CO_2$ ,并能使捕获的碳粒在较低的温度下起燃,使净化过滤器催化再生;将镍吸附在介孔玻璃载体中,在对乙烯、辛烯加氢反应中具有明显的作用<sup>[5]</sup>。介孔玻璃还可作为光催化剂的载体,由于光催化是靠光和催化剂的结合来发挥催化作用的,只有激活催化剂才能够具有光催化效果,所以用于光催化的载体不同于一般的催化剂载体。光催化剂载体除了需要具有一般载体所要求的稳定性、高强度、低价格和大的比表面积外,更重要的是附着的催化剂能够尽可能多被光照射而激活以发挥催化作用。目前国内外应用的载体主要有:硅胶、活性氧化铝、空心陶瓷球、海砂、层状石墨、分子筛等,因其孔内深层的催化剂得不到光的照射,不能发挥光催化作用,反而会造成催化剂的浪费。而介孔玻璃珠这样的载体,不存在催化剂浪费,并且因实际耐用而得到越来越多的关注,这些已经逐渐成为材料学的研究热点。

### 2.2 过滤和分离

将介孔玻璃材料进行进一步的处理做成各种薄膜状<sup>[11]</sup>,利用其细孔特性,可进行液相分离、气体分离。当细孔径等于或小于气体分子的平均自由程时,气体分子通过介孔膜主要是 Knudsen 扩散。细

孔径再小些时,则以表面扩散为主。将细孔径做成分子大小的介孔材料膜,供可根据分子的形状或大小进行分离的分子筛使用。如石油和四氯化碳的精炼;不同沸点的气体、液体、极性化合物(有机酸)和高低分子聚合物的分离。另外将介孔玻璃材料膜做成膜反应器,应用在可逆化学反应中。因为要想提高反应产率,则需及时将反应生成物自体系中分离出来。完成这项工作,一般多采用有机高分子膜,但由于其耐热性、化学稳定性差,应用范围受到了限制,介孔玻璃膜可以弥补上述缺陷<sup>[12]</sup>。

例如硫化氢的热分解: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{S}_2$ ,此反应以硫化钨作催化剂,在 800 ~ 850℃ 下进行。使用分相法制得的细孔半径为 2.5 nm 的介孔膜,让  $\text{H}_2$  选择性通过。再如在利用甲醇分解形成甲醛的过程中, $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$  将反应生成的氢气不断除去,促使反应向右进行,提高了反应速度。

利用有机化合物对介孔玻璃的细孔表面进行改性,导入有机基团,使其表面的亲水性或疏水性发生变化,依据亲水性液体在亲水性表面的透过速度大,而疏水性液体在疏水性表面的透过速度大的道理,扩大介孔玻璃的应用范围。

### 2.3 离子选择性电极和敏感元件

由于介孔玻璃表面覆盖着一层 Si—OH 基,若经过处理,使其与某种离子的敏感物质发生化学反应,则可将介孔玻璃做成这种离子的选择性电极。例如,在玻璃表面导入  $-(\text{CH}_2)_3\text{NR}_3^+$ ,使其形成对  $\text{Cl}^-$  或  $\text{ClO}_4^-$  敏感膜,作出  $\text{Cl}^-$  或  $\text{ClO}_4^-$  的选择性电极。利用介孔玻璃材料制成的气体成分或水分测定装置的传感器,可快速测出各种气体或地下石油中的水分变化。还可以作成各种传感器来测定不同恶劣环境下的水分变化情况。同时可以通过改变介孔玻璃材料的气孔率及孔径,以提高传感器探头的灵敏度。

### 2.4 放射性废弃物的处理

核燃料再处理工厂排出的高放射性废弃物严重污染环境,可将高放射性废弃物含浸在介孔玻璃中,然后用水将介孔玻璃表面层的放射性废弃物洗去,最后高温烧结,表面变成高硅酸玻璃。这样将高放射性物质完全封闭在高硅酸玻璃中,即可达到净化环境的目的。

### 2.5 光学和电信通讯

将介孔玻璃先用  $\text{AgNO}_3$  或  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  浸渍,再用氯化物浸渍,经高温固化,制得光色玻璃,该光色玻璃的光敏相浓度超过传统的从熔体制备的光色玻璃,并且高硅氧含量保证了在紫外区有良好的透明

性和光敏性;介孔玻璃浸渍  $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  等金属盐溶液,再固化可制得性能和石英玻璃相当的蓝、红、黄、绿等各色高硅氧玻璃,可广泛用于窥火孔、耐热滤火器等行业;让介孔玻璃浸渍在顺磁物质溶液中,再固化,得到高硅磁光玻璃,其热学和化学性质十分稳定;过渡金属或稀土金属离子掺入到介孔玻璃中可烧结成透明的高温滤光或荧光玻璃。介孔玻璃在低温浸  $\text{PbO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  等高折射率组分,再干燥、固化、可以得到折射率从中心轴向外周成梯度变化(或抛物线变化)的波导纤维。另外介孔玻璃中掺入 Cs 或 Ti 可以作出特殊用途的光学棱镜<sup>[13]</sup>。

## 3 结语

介孔玻璃材料的研究与发展已经得到越来越多人们的重视。特别是近几年来,新的制备技术不断的出现,也推动了该材料的发展;同时纳米材料的研究和发展,又赋予了介孔玻璃材料许多新的用途。尽管许多应用在技术上已经逐渐成为可能,但介孔玻璃材料的各种制备技术对介孔结构的精确控制还应进一步的提高,介孔玻璃材料的理化性能表征方法也有待进一步的发展完善。

## 参考文献

- [1] 张立德. 纳米材料[M]. 北京:化学工业出版社,2001.95-102.
- [2] Hosono H, Abe Y. [J]. J Electro Chem Soc, 1990, 137(10): 3149-3151.
- [3] Hood H P, Nordberg M E. Treated borosilicate glass[P]. US 2106744, 1938-02-01.
- [4] 黄熙怀. [J]. 硅酸盐学报, 1989, 17(1): 38-44.
- [5] Takahashi T, Yanagimoto Y, Matsuoka T, et al. [J]. Microporous Materials, 1996, (6): 189-194.
- [6] Nakashima K, Noda K, Mori K. [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(5): 101-110.
- [7] Yazawa T, Tanaka H, Eguchi K, et al. [J]. J Mater Sci, 1994, 29(3): 3433-3440.
- [8] Gille W, Enke D, Janowski F. [J]. J Porous Materials, 2001(8): 111-117.
- [9] Scherer G W, Drexhage M G. [J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(8): 419-426.
- [10] Tanaka H, Yazawa T, Eguchi K. [J]. J Non Cryst Solids, 1984, 65: 301-309.
- [11] Yazawa T, Tanaka H, Eguchi K. [J]. J Mater Sci Lett, 1994, 13(7): 494-495.
- [12] Kuraoka K, Amakawa R, Mabumto K. [J]. J Membrane Science, 2000, 175(10): 215-227.
- [13] Murase N, Yazawa T. [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10): 2269-2273. ■