

# 光催化介孔玻璃微珠载体材料的研究

高文元<sup>1,2</sup> 孙俊才<sup>1</sup> 季士军<sup>1</sup> 李长敏<sup>2</sup> 唐乃岭<sup>2</sup>

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

**摘要:**利用分相法酸浸制备了  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  系统的多孔玻璃微珠。当玻璃的成分(质量分数)为  $\text{Na}_2\text{O}$  7.50%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  29.20%,  $\text{SiO}_2$  61.80%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.5% 和  $\text{TiO}_2$  0.5% 时,分相温度 590℃ 和时间为 24 h,酸浓度和处理时间为 0.1 mol/L HCl 和 48 h 时,可制备出孔径分布小于 50 nm 的光催化载体材料。

**关键词:**介孔玻璃微珠;分相;孔径分布

中图分类号:TQ171.421

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0120-03

## Research on photocatalytic mesoporous glass for carrying materials

GAO Wen-yuan<sup>1,2</sup>, SUN Jun-cai<sup>1</sup>, JI Shi-jun<sup>1</sup>, LI Chang-min<sup>2</sup>, TANG Nai-ling<sup>2</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 porous glass beads of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  system were prepared by using phase separation. When the compositions (mass ratio) of glass are  $\text{Na}_2\text{O}$  7.50%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  29.20%,  $\text{SiO}_2$  61.80%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.5% and  $\text{TiO}_2$  0.5%, and phase separation takes place at 590℃ for 24 h and with acid concentration of 0.1 mol/L of hydrochloric acid for 48 h, the photocatalytic mesoporous glass with pore diameter distribution less than 50 nm for carrying materials can be prepared.

**Key words:** mesoporous glass bead; phase separation; pore diameter distribution

多孔玻璃因其巨大的内表面积、良好的化学稳定性、较高的强度以及不易变形等特点得到广泛应用<sup>[1]</sup>,随着纳米科技的发展,将纳米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为 2~50 nm 的介孔材料中的孔内,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、介孔固体单独所不具备的一系列特殊性能<sup>[2]</sup>。研究者在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系玻璃基础上,通过添加碱土金属氧化物或贵金属氧化物,制备出了耐碱性强的介孔玻璃<sup>[3]</sup>,或用作贵金属催化剂载体<sup>[4]</sup>。在已被研究的光催化剂中,纳米二氧化钛被认为是较理想的一种光催化剂,将其负载在载体中,不仅可以克服纳米二氧化钛的团聚,同时也可以降低其使用过程中的损失,有效地提高其光催化效果。而光催化剂载体更重要的是使附着着的催化剂能够尽可能多地被光照射而激活以发挥其催化作用<sup>[5]</sup>。目前国内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

造成催化剂的浪费。笔者在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系玻璃的基础上通过添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ,制备出用于二氧化钛光催化的介孔玻璃微珠载体材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

二氧化硅、无水碳酸钠、硼酸、三氧化二铝、二氧化钛、盐酸和乙醇,均为分析纯。

### 1.2 样品的制备

表 1 玻璃试样的化学组成 %

试样编号	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{B}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{TiO}_2)$
1	61.80	29.20	7.50	0.50	1.50
2	61.80	29.20	7.50	0.75	1.25
3	61.80	29.20	7.50	1.00	1.00
4	61.80	29.20	7.50	1.25	0.75
5	61.80	29.20	7.50	1.50	0.50

玻璃样品的化学组成见表 1。将称量好并在研钵内充分研磨使其混合均匀的配合料放入刚玉坩埚内,在熔制温度为 1450~1500℃ 的硅钼棒电炉中保

收稿日期:2003-10-22

基金项目:国家“863”计划项目(2001AA515080);瑞典亚洲合作计划项目(DNR6964)

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,dlgyw@sohu.com;孙俊才(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事氢能材料、材料表面改性、功能材料方面的研究。

温 30 ~ 50 min,使其充分熔融、澄清,浇注为块状的玻璃,并送入 600℃ 的马弗炉进行 1 ~ 2 h 的退火,然后将其粉碎,并通过 40 目筛,控制其筛余量为 2%。再加入一定的隔离剂送入 800℃ 马弗炉中处理 1 ~ 2 h,然后随炉冷却,筛去大部分隔离剂,最后用水漂洗除干净隔离剂,制得玻璃微珠。进行分相处理,在

95℃ 的恒温水浴中进行酸处理。处理完后的玻璃微珠用去离子水反复清洗,再在常温下的乙醇溶液里放置 24 h 以除去孔中残留的酸液,然后用去离子水清洗乙醇后,将其放入 120℃ 干燥箱中烘干。用图像分析仪对所制备的各个玻璃微珠扫描电镜照片进行分析,测量的孔径分布如表 2。

表 2 玻璃微珠的孔径分布

nm

分相条件	590℃, 24 h			610℃, 24 h			590℃, 48 h		
	0.1 mol/L, 48 h	0.5 mol/L, 48 h	1.0 mol/L, 24 h	0.1 mol/L, 48 h	0.5 mol/L, 48 h	1.0 mol/L, 24 h	0.1 mol/L, 48 h	0.5 mol/L, 48 h	1.0 mol/L, 24 h
试样 1	130 ~ 150	142 ~ 158	139 ~ 154	135 ~ 160	148 ~ 165	143 ~ 161	138 ~ 165	154 ~ 169	148 ~ 163
试样 2	115 ~ 134	126 ~ 142	124 ~ 139	121 ~ 145	131 ~ 149	127 ~ 145	126 ~ 150	136 ~ 153	130 ~ 151
试样 3	90 ~ 115	103 ~ 128	111 ~ 125	98 ~ 120	109 ~ 124	104 ~ 120	105 ~ 122	112 ~ 130	102 ~ 125
试样 4	78 ~ 88	86 ~ 101	85 ~ 99	86 ~ 98	91 ~ 107	85 ~ 102	89 ~ 117	96 ~ 116	92 ~ 103
试样 5	36 ~ 42	42 ~ 57	41 ~ 55	43 ~ 56	48 ~ 65	45 ~ 60	45 ~ 65	53 ~ 70	47 ~ 67

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃微珠配方

玻璃的基础组成应选择处于  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元相图的不混溶区<sup>[6]</sup>,在此区内,若玻璃中  $\text{SiO}_2$  的含量过低,制备出的介孔玻璃中所形成的网络会比较脆,玻璃容易破裂,且稳定性差;若  $\text{SiO}_2$  的含量过高,在熔制时较困难,因此  $\text{SiO}_2$  的质量分数应控制在 55% ~ 70% 之间。 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  在玻璃中主要形成不混溶区。没有分相时,玻璃中 B 主要是以  $[\text{BO}_3]$  基团形式存在。当分相后, B 则主要是以  $[\text{BO}_4]$  基团形式存在,即分相过程中, B 由于得到  $\text{Na}_2\text{O}$  提供的氧原子而促使  $[\text{BO}_3]$  向  $[\text{BO}_4]$  转变,同时与 Na 结合形成富碱硼相; $\text{Na}_2\text{O}$  不仅有利于玻璃的熔化,同时它也在分相过程中影响着 2 个不混溶区即富硅相和富碱硼相的形成,因此其含量应限制在一定的范围内,其质量分数一般为 6.0% ~ 8.0%。故确定玻璃的基础成分为:  $\text{Na}_2\text{O}$  7.50%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  29.20% 和  $\text{SiO}_2$  61.80%。

### 2.2 玻璃微珠的表面形貌

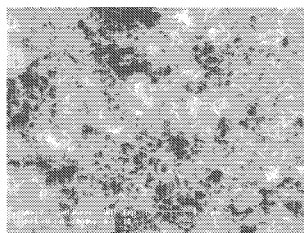


图 1 玻璃微珠的扫描电镜照片(放大 1 万倍)

由图 1(试样 1, 590℃ 分相 48 h, 0.5 mol/L 盐酸

处理 48 h)可以看出,经过分相和酸处理后的玻璃微珠表面为以颗粒形状存在的,并互相连结、堆积形成的多孔结构的骨架,且孔是均匀分布的。液体渗漏和染色的方法证明孔是相互连通的。另外,玻璃微珠的表面存在着凹凸不平的形状,增加了玻璃微珠的表面积,有利于光催化剂的吸附。

### 2.3 分相温度和时间

为了研究分相温度对玻璃微珠的影响,分别考察玻璃的分相温度和时间在 590℃ 和 24 h、610℃ 和 24 h、590℃ 和 48 h 3 个条件下所制备的玻璃微珠孔径分布。由表 2 可以看出,随着分相温度的提高和分相时间的延长,玻璃微珠的孔径在增加。这主要是在玻璃分相过程中,分相温度的提高,玻璃中质点发生了进一步的迁移和重排,其中 B 由  $[\text{BO}_3]$  向  $[\text{BO}_4]$  转变得更加完善,相应地破坏了玻璃内部结构排列的连续性。但温度过低,分相难以实现;温度太高,易造成玻璃的析晶。随着分相时间的延长,主要是由于  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{B}_2\text{O}_3) = 0.25 \sim 0.50$ , 这样  $\text{Na}_2\text{O}$  不是与  $[\text{SiO}_4]$  结合破坏了  $[\text{SiO}_4]$  的网络,而是优先与  $[\text{BO}_3]$  结合形成  $[\text{BO}_4]$ , 进入富硼相,使得  $[\text{BO}_3]$  向  $[\text{BO}_4]$  转变的程度也增大,相应钠硼相液滴聚集变大,分相程度也越大,使得分相结构趋向完善,因  $[\text{BO}_4]$  很容易被酸溶解,从而使它在酸处理后,孔径的范围和气孔率都有所增大。因此随着分相温度的递增和分相时间的延长,孔径范围增大。

### 2.4 酸浓度与酸处理时间

在 3 个条件(酸浓度和处理时间为 0.3 mol/L HCl 和 48 h, 0.5 mol/L HCl 和 48 h, 1.0 mol/L HCl 和

24 h)下将玻璃微珠分别用盐酸处理,从表 2 可以看出,在其余相同条件下,当盐酸的浓度由 0.1 mol/L 增至 0.5 mol/L 时,玻璃微珠的孔径逐渐增大;随着浓度由 0.5 mol/L 增至 1 mol/L 时,玻璃微珠的孔径反而减小,酸浓度只在一定范围内有利于形成一定孔径的玻璃微珠。从酸浓度总的变化情况来看,用稀酸浸析玻璃后所得的孔径要比用浓度大的酸浸析的孔径大,这主要是玻璃分相后的酸处理过程,实际上也就是钠硼玻璃相与酸反应溶于水的扩散过程,当盐酸浓度增加较大时,尽管其反应速率增快,浸析过程也增加,但由于玻璃微珠孔洞中的  $\text{SiO}_2$  没有及时析出,从而使玻璃的孔洞中残留一些  $\text{SiO}_2$  胶体,反而使玻璃的孔径减小;用稀盐酸处理时,虽然反应速率和浸析速率没有浓盐酸处理时快,但孔洞中几乎未残留  $\text{SiO}_2$  胶体,孔径增大。

为了解决介孔玻璃微珠在制备的过程中出现裂纹的问题,玻璃在用酸浸析前,用质量分数为 4% 的 NaOH 溶液清洗玻璃 10 min,然后将玻璃置于 95℃ 的去离子水中浸泡 24 h。在热水中处理玻璃可以钝化裂纹的尖端,阻碍裂纹的生长。同时在盐酸浸析过程中,向酸液中加入一定的电解质,电解质的加入可以降低介孔层中的离子交换能力,缓冲了其水化所产生的溶胀变化,从而极大地降低了玻璃的内应力,使玻璃浸析过程中的崩析和裂纹得到了有效的抑制<sup>[6]</sup>。

### 2.5 掺杂物 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$

从表 1、表 2 可看出,在其他条件相同时,玻璃组分中掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后,随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量的增加,其玻璃的孔径分布减小。与之相反,随着  $\text{TiO}_2$  量的增加,玻璃孔径分布则增大,这是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中 Al—O 的配位数为 4 和 6,其相应的单键强度为 331 ~ 423 kJ/mol、222 ~ 280 kJ/mol,这样  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在玻璃中即可以作

为网络形成体,也可以作为网络外中间体。由于所制备的玻璃试样中,虽然  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量在不断的增加,但  $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值仍大于 1,这样 Al 在玻璃中是以  $[\text{AlO}_4]$  状态存在的,吸引部分网络外阳离子,把硅氧网络中的断网连接起来,使得积聚程度下降,对玻璃的分相起到了抑制作用。而  $\text{TiO}_2$  中 Ti—O 的配位数为 6,其相应的单键强度分别为 305 kJ/mol,是玻璃中间体,它可以起到连接的富钠硼相和富硅相。这样当富钠硼相被酸浸析后,在富硅相上留有許多 Ti—O 的断键,有关这些断键对于纳米  $\text{TiO}_2$  的镶装的研究正在进行中。

### 3 结语

采用分相酸浸法,在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  基础玻璃中掺杂 1.5% 质量分数的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 0.5% 质量分数的  $\text{TiO}_2$ ,可以制备出光催化介孔玻璃微珠载体材料。玻璃成分中随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量的增加,玻璃微珠的孔径在减小,而  $\text{TiO}_2$  则相反。在其余条件相同情况下,分相温度在一定范围内,随着分相温度的提高和分相时间的延长,玻璃微珠的孔径在增大;酸浓度小于 0.5 mol/L 时,酸浓度提高,玻璃微珠的孔径增大;酸浓度大于 0.5 mol/L 时,随酸浓度的进一步增加,孔径反而减小。

### 参考文献

- [1] 高文元,孙俊才.[J].现代化工,2003,23(5):60-62.
- [2] 张立德,纳米材料.[M].北京:化学工业出版社,2001.95-102.
- [3] Nakashima K, Noda K, Mori K. [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(5): 101-110.
- [4] Yazawa T, Tanaka H, Eguchi K, et al. [J]. J Mater Sci, 1994, 29(3): 3433-3440.
- [5] 王红娟,李忠.[J].现代化工,2002,22(2):56-60.
- [6] Scherer G W, Drexhage M G. [J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(8): 419-426. ■

#### 上海耐腐阀门制造有限公司

主要产品:不锈钢截止阀、闸阀;气动、电动球阀;衬氟蜗轮球阀;不锈钢止回阀;保温球阀;三片式球阀;衬氟放料阀;衬氟三通、四通等

电 话:021-57744646  
57746767

#### 上海东华高压均质机厂

主要产品:GYB 系列高压均质机;DJM 系列胶体磨;GYB 系列均质机

电 话:021-64580106  
64580351  
传 真:13901816392