

# 含镍硅酸乙酯的 Sol-Gel 过程制备金属 /SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶\*

陈一民 谢 凯 盘 毅 许 静 赵 恂 肖正泉

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

## 摘 要

首次采用含镍硅酸乙酯 (NiTEOS) 进行溶胶 - 凝胶反应来制备高镍含量的 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 且 Ni 含量可在 <60wt% 的范围内任意调节. 并系统研究了水浓度、催化剂浓度、溶剂用量及含镍硅酸乙酯的组成对溶胶 - 凝胶过程的影响. 所制备的 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的比表面积高达 420~650m<sup>2</sup>/g.

**关 键 词** 溶胶 - 凝胶法, 复合气凝胶, 超临界干燥, 硅酸乙酯, 含镍硅酸乙酯

**分 类 号** TM 285

## 1 引言

气凝胶 (aerogel) 是一种新型的轻质纳米多孔性非晶固态材料, 其空洞率高达 80%~99.8%, 空洞的典型尺寸为 1~100nm, 比表面积高达 200~1000m<sup>2</sup>/g, 而密度的变化范围可达 3~500kg/m<sup>3</sup>, 是一种具有许多特殊性质和广阔应用前景的新型材料<sup>[1]</sup>. 金属 / 氧化物复合气凝胶是一类重要的气凝胶, 可用作高效催化剂<sup>[2]</sup>, 其制备方法是将金属盐或金属盐及其络合物与硅酸乙酯一起进行溶胶 - 凝胶过程<sup>[3]</sup>. 但由于在凝胶超临界干燥过程中, 金属离子会逸出凝胶, 只能制得低金属含量的金属 /SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶. 本文首次采用含镍硅酸乙酯的溶胶 - 凝胶过程制备了 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 由于镍原子通过化学键连在凝胶网络上, 在凝胶的超临界干燥过程中, 镍量的损失很小, 其保留率高达约 90%, Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶中的镍含量可在 <60wt% 范围内随意调节, 且这种制备 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的方法也可应用于其它金属 /SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的制备, 对于制备各种金属 / 氧化物高效催化剂具有十分重要的意义.

本文主要讨论水的用量、催化剂浓度、温度及含镍硅酸乙酯的组成对溶胶 - 凝胶过程的影响, 并比较了不同制备方法的镍保留率, 同时测定了用含镍硅酸乙酯制备的 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的比表面积.

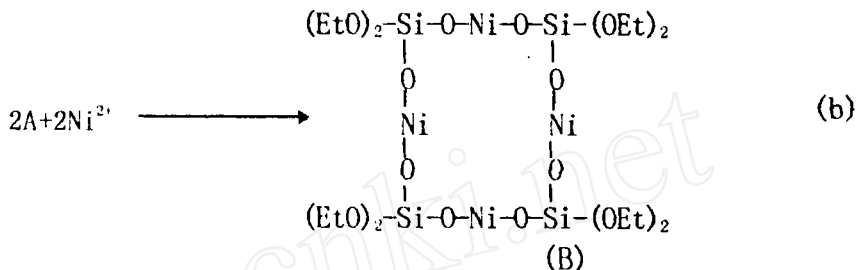
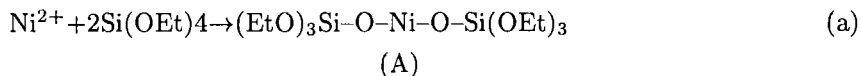
## 2 实验

### 2.1 原料

含镍硅酸乙酯 (NiTEOS): 含镍硅酸乙酯是在适当的催化剂作用下, 由硝酸镍与硅酸乙酯反应制备而成, 是一种混合物, 其中最简单的含镍硅酸乙酯为 (EtO)<sub>3</sub>Si-O-Ni-Si(OEt)<sub>3</sub>, 分子中的 Si 原子只与一个镍氧桥 (-O-Ni-O-) 相联. 混合物的成分通过控制原料中硝酸镍与硅酸乙酯的比例来调节, 当原料中的 Ni:Si≤0.5(摩尔比) 时, 混合物中的成分主要为 Si(OEt)<sub>4</sub> 和

\* 1997-11-03 收到初稿, 1997-12-15 收到修改稿

Ni[OSi(OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>; 当原料中的  $0.5 \leq \text{Ni}:\text{Si} < 2$  (摩尔比) 时, 混合物中的成分均为含镍硅酸乙酯, 而不存在硅酸乙酯. 含镍硅酸乙酯中的 Si 原子可与多个镍氧桥相连. 分析表明, 由于空间位阻的影响, 镍离子与硅酸乙酯按反应 (a) 先生成 Si 原子与一个镍氧桥连接的含镍硅酸乙酯 (A), 待硅酸乙酯完全转化为 A 后, 再进行反应 (b), 生成 Si 原子与两个镍氧桥连接的含镍硅酸乙酯 (B), 且 B 能继续与 Ni<sup>2+</sup> 反应, 如果原料中  $\text{Ni}:\text{Si} \geq 2$ , 则最终 Si 原子能与四个镍氧桥连接. 因此, 可通过调节原料比和控制反应时间来调节反应产物.



硅酸乙酯: AR 级, 上海五联化工厂. 正丙醇: AR 级, 北京化学试剂公司.

## 2.2 制备及表征

以正丙醇为溶剂, 盐酸为催化剂, 含镍硅酸乙酯 (NiTOS)、硅酸乙酯 (TEOS) 和 H<sub>2</sub>O 在 70°C 恒温条件下进行溶胶 - 凝胶过程, 形成凝胶后在 30°C 老化一定时间制得凝胶, 将凝胶置于 GD-0.5 高压釜中, 通过用乙醇超临界干燥制备成气凝胶. 将气凝胶放入管式炉中, 在氢气气氛下进行高温还原得到 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶. 用日本理学 TG-DTA 热分析仪测定含镍硅酸乙酯气凝胶中的镍氧键 (Ni-O) 在氢气气氛中的断裂温度为 350°C; 用美国 ATM-2400 比表面分析仪测定复合气凝胶的比表面积.

## 3 结果与讨论

实验表明, 在溶胶 - 凝胶过程中, 催化剂浓度、水浓度、温度等因素对含镍硅酸乙酯的胶凝时间的影响明显不同于硅酸乙酯的溶胶 - 凝胶过程, 说明含镍硅酸乙酯上的镍氧桥对其中的 -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 的水解及其水解后的 -OH 之间缩聚有一定的影响.

### 3.1 凝胶形成的研究

#### 3.1.1 水浓度的影响

表 1 水的用量对体系胶凝时间的影响 \*

Table 1 Influence of water concentration on gelation time

| H <sub>2</sub> O/(NiTEOS+TEOS) (molal ratio)* | 15  | 25  | 35  | 45  | 55  |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ni/Si=0.14 system gelation time/h             | 5.2 | 3.5 | 3.2 | 3.3 | 3.4 |
| Ni/Si=0.57 system gelation time/h             | 4.1 | 2.7 | 1.5 | 1.3 | 1.3 |

\* (NiTEOS+TEOS)/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH=1.4 (molar ratio), [HCl]=0.05M

表 1 研究了两个不同的溶胶 - 凝胶体系 (Ni:Si=0.14 摩尔比和 Ni/Si=0.57 摩尔比), 从表 1 可知, 两个体系胶凝时间均随水用量的增加而缩短. 但当水用量增加一定程度后, 胶凝时

间基本不变, 然后, 随水用量的增加, 体系的胶凝时间延长. 这是因为体系凝胶的形成速度受到水解和缩聚两个步骤的控制, 当水用量较少时, 水解速度随水用量的增加而增加; 当水用量达一定程度后, 随水用量的增加, 水解速度变化不大, 而水解产物则由于水用量的增加而浓度变小, 从而水解产物的缩聚速度减慢.

### 3.1.2 催化剂浓度对胶凝时间的影响

含镍硅酸乙酯和硅酸乙酯中的  $\equiv\text{SiOEt}$  的水解速度很小, 通常需要酸 (HCl) 或碱 ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 的催化, 由于体系中含有少量的镍离子, 加入碱催化剂, 体系会变浑浊或产生沉淀, 因此选用盐酸作为催化剂. 从表 2 可知, 两个体系胶凝时间均随催化剂浓度的增加而缩短, 但体系的 Ni/Si 比不同, 其胶凝时间及其变化也不同. 实验表明, 当体系的催化剂浓度  $<0.045\text{M}$  时, 不能形成透明的凝胶.

表 2 盐酸浓度对胶凝时间的影响 \*

Table 2 Influence of HCl concentration on gelation time

| Concentration of HCl/mol·L <sup>-1</sup> | 0.051 | 0.076 | 0.102 | 0.128 | 0.152 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ni/Si=0.14 system gelation time/h        | 2.0   | 1.83  | 0.83  | 1.42  | 1.0   |
| Ni/Si=0.57 system gelation time/h        | 1.61  | 1.32  | 0.63  | 0.52  | 0.46  |

\*(NiTEOS+TEOS)/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1:1, 4:10(molar ratio)

### 3.1.3 溶剂用量对胶凝时间的影响

正丙醇用作溶剂可使体系成为均相透明溶液, 并可以调节气凝胶的密度. 从表 3 可知, 随正丙醇用量的增加, 两个体系 (Ni/Si=0.14 摩尔比和 Ni/Si=0.57 摩尔比) 的胶凝时间均延长, 这是由于溶剂的增加不仅降低了水解和缩聚速度, 而且形成凝胶所需的交联程度也提高, 但两个体系的胶凝时间及其变化情况不同.

表 3 溶剂用量对胶凝时间的影响 \*

Table 3 Influence of solvent on gelation time

| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH/mL | 2   | 4   | 6    | 8    | 10   |
|-------------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| Ni/Si=0.14 system gelation time/h   | 2.3 | 6.0 | 10.0 | 22.5 | 37.5 |
| Ni/Si=0.57 system gelation time/h   | 2.8 | 4.9 | 8.5  | 15.6 | 23.7 |

\*(NiTEOS+TEOS)/H<sub>2</sub>O=1:6(molar ratio), [HCl]=0.05M

### 3.1.4 溶胶 - 凝胶体系的 Ni/Si 摩尔比对胶凝时间的影响

胶凝时间随溶胶 - 凝胶体系中 Ni/Si 摩尔比的不同而变化, 如图 1 所示, 随体系中的 Ni:Si 摩尔比的增加, 体系的胶凝时间缩短, Ni:Si 达到 0.43(摩尔比) 时, 胶凝时间达到最小值; 然后, 体系的胶凝时间又随 Ni:Si 摩尔比的增加而延长. 由于, 非金属或金属醇盐  $M(\text{OR})_n$  的水解和缩聚反应活性主要取决于中心原子  $M$  的电负性以及  $-\text{OR}$  所受空间位阻的大小<sup>[4]</sup>. 含镍硅酸乙酯与硅酸乙酯的中心原子均为 Si, 因而它们的水解和缩聚活性主要由空间位阻的大小来决定. 当体系中的 Ni:Si $<0.5$ (摩尔比) 时, 体系中的主要成分为  $\text{Ni}[\text{OSi}(\text{OEt})_3]_2$  和  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , 由于  $\text{Ni}[\text{OSi}(\text{OEt})_3]_2$  的一个  $-\text{OEt}$  被  $-\text{ONiOSi}(\text{OEt})_3$  所取代, 其中的  $-\text{OEt}$  所受的空间位阻比  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  中的大, 其反应活性低于  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , 但  $\text{Ni}[\text{OSi}(\text{OEt})_3]_2$  相当于  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  的二聚体, 即相当于  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  进行了二次水解和一次缩聚反应, 因此随 Ni:Si 比值增加, 体系中  $\text{Ni}[\text{OSi}(\text{OEt})_3]_2$  的含量增多, 形成凝胶所需的缩聚时间也随之缩短. 可以预计, 当体系

中的 Ni:Si=0.5 时, 体系的胶凝时间将达到最小值. 当体系中的  $0.5 < \text{Ni:Si} < 2$  时, 体系中不存在  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , 均为含镍硅酸乙酯, 体系中的 Ni:Si 摩尔比大, 则含镍硅酸乙酯中 Si 原子上连接的镍氧桥 ( $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ ) 的数目多, 相应 Si 原子上  $-\text{OEt}$  的空间位阻大, 水解速度小, 其水解产物  $-\text{OH}$  的缩聚速度也小, 同时通过  $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$  连接的两个 Si 原子间的距离比通过  $-\text{O}-$  连接的两个 Si 原子的距离要长, 从而含镍氧数目多的含镍硅酸乙酯形成凝胶需要更高的缩聚程度. 虽然由镍氧桥连接的两个 Si 原子相当于进行了二次水解和一次缩聚, 但体系形成凝胶仍需更长时间. 因此随体系中的 Ni:Si 比值的增加, 体系的胶凝时间延长.

### 3.2 不同方法制备的 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶

实验表明, 在溶胶 - 凝胶过程中加入  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和络合剂制备含镍凝胶时, 如溶胶 - 凝胶体系中加入  $\text{Ni}^{2+}$  的量, 即  $\text{Ni/Si} > 1:10$ , 则体系会变混浊或产生沉淀, 难以形成透明凝胶 (增加酸的浓度使体系澄清或沉淀溶解, 则很快形成干裂的、体积收缩很大的凝胶); 而能形成透明凝胶的体系 ( $\text{Ni/Si} < 1:10$ ), 则在随后的凝胶超临界干燥过程中,  $\text{Ni}^{2+}$  会逸出凝胶, 不管开始加入的  $\text{Ni}^{2+}$  的量多少 ( $\text{Ni/Si} < 1:10$ ), 只能制得低 Ni 含量 (即镍含量  $< 0.02\text{wt}\%$ ,  $\text{Ni/Si} < 1:4490$ ) 的 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 绝大部分 Ni 在超临界干燥过程中逸出凝胶而损失了, 由于镍含量太低, 作为催化剂的效果很差. 而采用含镍硅酸乙酯制备的 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 不仅溶胶 - 凝胶体系中 Ni/Si 的比例可高达 2:1, 还能形成透明的凝胶, 且具有很高的镍保留率, 均在 90% 左右. 因此, 可通过调节原料的比例来任意控制复合气凝胶中的镍含量, 采用该方法可以制备镍含量  $< 60\text{wt}\%$  范围内的任意 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶. 催化实验表明, 只有当复合气凝胶中的镍含量超过 5wt% 以后, 才有明显的催化效果 (这部分研究结果以后发表).

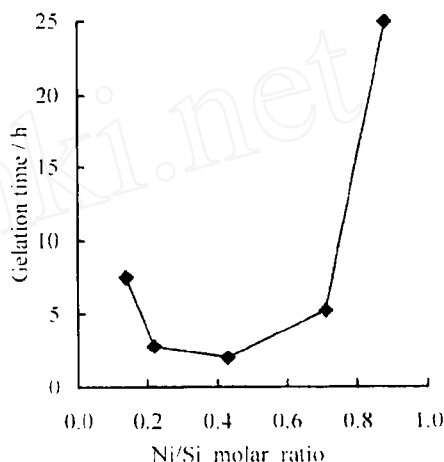


图 1 胶凝时间与 Ni/Si 摩尔比的关系

Fig. 1 Relation between gelation time and N/Si of system

\*  $(\text{NiTEOS} + \text{TEOS})/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1:1.4:10$  (molar ratio),  $[\text{HCl}] = 0.05\text{M}$

表 4 原料和 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶中的 Ni/Si 摩尔比及 Ni 的保留率 \*

Table 4 Ni/Si molar ratio in the feed and Ni/SiO<sub>2</sub> aerogel and the rate of Ni retention

|                                      |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ni/Si in the feed                    | 0.097 | 0.151 | 0.250 | 0.368 | 0.575 |
| Ni/Si in Ni/SiO <sub>2</sub> aerogel | 0.088 | 0.140 | 0.219 | 0.316 | 0.490 |
| The rate of Ni retention/wt%         | 91.5  | 93.6  | 89.8  | 89.3  | 90.1  |

\*  $(\text{NiTEOS} + \text{TEOS})/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1:1.4:10$  (molar ratio),  $[\text{HCl}] = 0.05\text{M}$

### 3.3 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的比表面

从表 5 可知, 通过含镍硅酸乙酯制备的 Ni/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶均有高的比表面积, 与相同

条件下制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶的比表面积相近.  $\text{Ni/SiO}_2$  复合气凝胶的比表面积与  $\text{Ni}$  含量和还原温度的关系及  $\text{Ni}$  的形态有待进一步研究.

表 5  $\text{Ni/SiO}_2$  复合气凝胶的比表面积  
Table 5 Surface areas of  $\text{Ni/SiO}_2$  aerogel

| Ni(wt%) in $\text{Ni/SiO}_2$ aerogel   | 8.1   | 12.3  | 18.0  | 24.0  | 32.9  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Surface areas of $\text{Ni/SiO}_2$ aerogel/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 648.1 | 574.0 | 440.9 | 439.3 | 426.5 |

## 4 结论

1. 以硝酸镍和硅酸乙酯制备的含镍硅酸乙酯为原料, 进行溶胶 - 凝胶过程制成凝胶, 其中  $\text{Ni/Si}$  的比例最高可达 2:1, 经过超临界干燥和高温氢气还原后制得高  $\text{Ni}$  含量的  $\text{Ni/SiO}_2$  复合气凝胶, 其  $\text{Ni}$  含量可在  $<60\text{wt}\%$  范围内任意调节.

2. 与其它制备  $\text{Ni/SiO}_2$  复合气凝胶方法相比, 该方法简单、可靠、金属保留率高, 可制备所需金属含量的金属  $\text{Ni/SiO}_2$  复合气凝胶. 该方法同样适用于制备  $\text{Cu/SiO}_2$ 、 $\text{Co/SiO}_2$ 、 $\text{Ni/Cu/SiO}_2$ 、 $\text{Cu/Co/SiO}_2$ 、 $\text{Fe/Ni/SiO}_2$ 、 $\text{Fe/Co/SiO}_2$ 、 $\text{Fe/Cu/SiO}_2$ 、 $\text{Fe/Co/Ni/SiO}_2$ 、 $\text{Fe/Ni/Cu/Co/SiO}_2$  等多元金属  $\text{Ni/SiO}_2$  复合气凝胶.

3. 用该方法制备的  $\text{Ni/SiO}_2$  复合气凝胶的比表面积达到  $420 \sim 650 \text{m}^2/\text{g}$ , 对有机物的裂解过程有明显的催化作用.

## 参 考 文 献

- 1 Fricke J. *Aerogels*, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, 1986
- 2 Pajonk G M. *Applied Catalysis*, 1991, **72**: 217-221
- 3 Buckley A M, Greenblatt. *Non-Cryst. Solids*, 1992, **146**: 97-102
- 4 Livage J, Sanchez C J. *Non-Cryst. Solids*, 1992, **145**: 11-16

## Preparation of $\text{Ni/SiO}_2$ Composite Aerogel by Sol-Gel Process of Ni-containing Tetraethyl Orthosilicate

CHEN Yi-Min XIE Kai PAN Yi XU Jing ZHAO Xun XIAO Zheng-Quan

(Department of Materials Eng. & Applied Chemistry, National University  
of Defense Technology Changsha 410073 China)

### Abstract

$\text{Ni}$ -rich  $\text{Ni/SiO}_2$  composite aerogels in which weight percentage of  $\text{Ni}$  could reach 60% were firstly prepared by sol-gel process of  $\text{Ni}$ -containing tetraethyl orthosilicate ( $\text{NiTEOS}$ ). The influence of  $\text{H}_2\text{O}$ , catalyst, solvent and composition of  $\text{Ni}$ -containing tetraethyl orthosilicate on the sol-gel process was discussed. The specific surface areas of  $\text{Ni/SiO}_2$  composite aerogels are in the range of  $420 \sim 650 \text{m}^2/\text{g}$ .

**Key words** sol-gel processing, composite aerogel, supercritical drying,  $\text{Ni}$ -containing TEOS, TEOS