

# Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的制备与表征

## Preparation and Characterization of Cu/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Aerogels

陈一民, 许 静, 谢 凯, 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院材料工程与应用化学系, 长沙 410073)

CHEN Yi-min, XU Jing, XIE Kai, XIAO Jia-yu

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry,

College of Aerospace and Material Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**摘要:** 采用含铜硅酸乙酯 (CuTEOS) 进行溶胶-凝胶反应来制备高 Cu 含量的 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶, 复合气凝胶中的 Cu 含量可在小于 66% (质量分数) 的范围内调节。研究了水量、催化剂浓度、溶剂量及含铜硅酸乙酯的组成对溶胶-凝胶过程的影响。本研究中 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶中粒子粒径大部分小于 25nm, 其孔径小于 50nm, 比表面积在 400~650m<sup>2</sup>/g 范围内。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 纳米复合气凝胶; 超临界干燥; 含铜硅酸乙酯

**中图分类号:** TM285    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381 (2005) 08-0043-04

**Abstract:** Cu-rich Cu/SiO<sub>2</sub> nanocomposite aerogels, in which mass fraction of Cu could reach as high as 66%, were firstly prepared by sol-gel process of Cu-containing tetraethyl orthosilicate (Cu-TEOS). The influence of H<sub>2</sub>O, catalyst, solvent and composition of Cu-containing tetraethyl orthosilicate on the sol-gel process was discussed. The particle diameter, pore diameter and specific surface areas of Cu/SiO<sub>2</sub> composite aerogels were smaller than 25nm, 50nm and in the range of 400~650m<sup>2</sup>/g respectively.

**Key words:** sol-gel process; nanocomposite aerogel; supercritical drying; Cu-containing TEOS

气凝胶(aerogels)是一种结构可控的新型轻质纳米多孔性非晶固态材料,其孔洞率高达90%~99.8%,孔径的典型尺寸为1~100nm,比表面积高达200~1000m<sup>2</sup>/g,密度的变化范围可达3~500kg/m<sup>3</sup>,是一种具有许多独特性质和广阔应用前景的新型材料<sup>[1]</sup>。金属/氧化物复合气凝胶由于其很高的比表面积,可作为高效催化剂<sup>[2]</sup>。通常金属/氧化物复合气凝胶的制备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>。但由于在凝胶的溶剂交换和超临界干燥过程中,金属离子会逸出凝胶,通常只能制得低金属含量的金属/SiO<sub>2</sub>复合气凝胶,虽然所制备的金属/SiO<sub>2</sub>复合气凝胶具有高的比表面积,但由于起催化作用的金属含量太低而起不到所需的催化效果。

本工作采用含铜硅酸乙酯的溶胶-凝胶过程制备了高Cu含量的Cu/SiO<sub>2</sub>纳米复合气凝胶。含铜硅酸乙酯作为溶胶-凝胶过程的原料时,由于凝胶中的铜原子通过化学键连在凝胶网络上,从而在凝胶的溶剂交换和超临界干燥过程中,损失的仅是没有与凝胶网

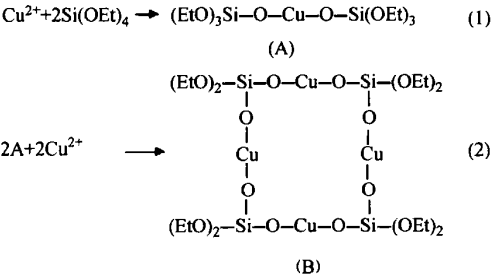
络连接的Cu,Cu的保留率高达约90%,且Cu/SiO<sub>2</sub>纳米复合气凝胶中的Cu含量(质量分数)可在小于66%的范围内调节。这种制备Cu/SiO<sub>2</sub>纳米复合气凝胶的方法也可应用于其它金属或金属氧化物/SiO<sub>2</sub>纳米复合气凝胶的制备,对制备各种金属/氧化物高效催化剂具有十分重要的意义。本工作主要讨论水量、催化剂浓度、溶剂量及含铜硅酸乙酯的组成对溶胶-凝胶过程的影响,同时采用各种分析方法表征了用含铜硅酸乙酯制备的Cu/SiO<sub>2</sub>纳米复合气凝胶的结构。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

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;盐酸:AR级,长沙化学试剂公司;硝酸铜:AR级,长沙化学试剂公司。含铜硅酸乙酯(CuTEOS)是在适当的催化剂作用下由硝酸铜与硅酸乙酯反应制备而成,其中最简单的含铜硅酸乙酯为(EtO)<sub>3</sub>Si-O-Cu-O-Si(OEt)<sub>3</sub>,分子中的Si原子只与一个铜氧桥(-O-Cu-O-)相连。通过控

制原料中硝酸铜与硅酸乙酯的比例,可制备结构不同的含铜硅酸乙酯,当原料中的 Cu Si 0.5 (摩尔比,下同)时,生成的含铜硅酸乙酯主要为 Cu [OSi (OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>;当原料中的 0.5< Cu Si<2 时,硅酸乙酯完全转化为含铜硅酸乙酯,且含铜硅酸乙酯中的 Si 原子可与多个铜氧桥相连。由于空间位阻的影响,铜离子先与硅酸乙酯按方程 (1) 生成 Si 原子与一个铜氧桥连接的含铜硅酸乙酯 (A),待硅酸乙酯完全转化为 A 后,再按方程式 (2) 进行反应,生成 Si 原子与两个铜氧桥连接的含铜硅酸乙酯 (B),且 (B) 能继续与 Cu<sup>2+</sup> 反应,如果原料中 Cu Si 2,则最终 Si 原子能与四个铜氧桥连接。



1.2 制备及表征

以正丙醇为溶剂,盐酸为催化剂,含铜硅酸乙酯 (CuTEOS)、硅酸乙酯 (TEOS) 和 H<sub>2</sub>O 在恒温 70 条件下进行溶胶-凝胶过程,形成凝胶后在 30 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 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶。用化学分析方法测定气凝胶中 Cu 的含量;用美国 ATM-2400 比表面分析仪测定复合气凝胶的比表面积、孔径及孔径分布;用 3014-Kretky 小角 X 射线散射仪测定凝胶粒子尺寸及尺寸分布。

2 结果与讨论

实验表明,在溶胶-凝胶过程中催化剂浓度、水量和溶剂量等因素对含铜硅酸乙酯体系形成凝胶时间的影响明显不同于硅酸乙酯的溶胶-凝胶过程,含铜硅酸乙酯上的铜氧桥及其数量对其中的—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 的水解及其水解后的—OH 之间缩聚有明显的影响。

2.1 凝胶形成的研究

2.1.1 水量的影响

表 1 为两种不同含铜硅酸乙酯 (Cu Si= 0.15 和 Cu Si= 0.61) 溶胶-凝胶体系凝胶过程与时间的关系。由表 1 可知,两种溶胶-凝胶体系的胶凝时间均随水量的增加而缩短。但是,当水量增加到一定程度后,胶凝时间基本保持不变。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,当水量较少时,水解速度随水量的增加而增加;当水量达到一定程度后,随水量的增加,水解速度变化不大,而水解产物则由于水量的增加而浓度变小,从而水解产物的缩聚速度减慢。

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/ (CuTEOS+ TEOS)		15	25	35	45	55
(molar ratio)						
System gelation time/h	Cu/Si= 0.15	5.1	3.6	3.2	3.5	3.4
	Cu/Si= 0.61	4.3	3.0	1.6	1.5	1.3

\* (CuTEOS+ TEOS) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH = 1 1.5 (molar ratio), [HCl] = 0.05M

2.1.2 催化剂浓度对胶凝时间的影响

含铜硅酸乙酯和硅酸乙酯中—SiOEt 的水解需要酸 (HCl) 或碱 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) 的催化,由于体系中含有一定量的铜离子,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。表 2 为盐酸浓度与胶凝时间的关系。从表 2 可知,不同含铜硅酸乙酯 (Cu Si= 0.15 和 Cu Si= 0.61) 的两种溶胶-凝胶体系的胶凝时间均随催化剂浓度的增加而缩短,但含铜硅酸乙酯中的 Cu Si 比不同,相应体系的胶凝时间及其变化也不同。实验表明,当体系的催化剂浓度小于 0.05M 时,不能形成透明的凝胶。

表 2 盐酸浓度对体系胶凝时间的影响

Table 2 Influence of HCl concentration on gelation time

Concentration of HCl/M		0.050	0.075	0.105	0.130	0.155
System gelation time/h	Cu/Si= 0.15	2.2	1.71	1.54	1.33	0.97
	Cu/Si= 0.61	1.64	1.42	0.72	0.53	0.42

\* (CuTEOS+ TEOS) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH H<sub>2</sub>O = 1 1.5 10 (molar ratio)

2.1.3 溶剂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,并且可以调节气凝胶的密度。表 3 为溶剂与胶凝时间的关系。从表 3 可知,随正丙醇量的增加,不同含铜硅酸乙酯 (Cu Si= 0.15 和 Cu Si= 0.61) 的两个溶胶-凝胶体系的胶凝时间均延长,这是由于溶剂的增加不仅降低了水解和缩聚速度,而且形成凝胶的交联程度也提高。从上述水量、催化剂浓度和溶剂量对不同溶胶-凝胶体系的胶凝时间的影响可知,在相同的溶胶-凝胶条件下,Cu Si 摩尔比大的含铜硅酸乙酯组成的溶胶-凝胶体系的胶凝时间短,这是由于 Cu Si 摩尔比大时,含铜硅酸乙酯中的铜氧桥 (—Si—O—Cu—O—Si—) 的数量多,而一个铜氧桥相当于 Si

(OEt)<sub>4</sub> 中的两个乙氧基 (—OEt) 发生了水解, 生成了两个羟基 (—OH), 且两个羟基之间已发生缩聚反应生成了硅氧桥 (—Si—O—Si—)。

表 3 溶剂对体系胶凝时间的影响\*

Table 3 Influence of solvent on gelation time						
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH/mL		2	4	6	8	10
System gelation time/h	Cu/Si = 0.15	2.5	6.2	10.4	25.2	38.3
	Cu/Si = 0.61	2.7	5.1	9.1	15.4	24.8

\* (CuTEOS+ TEOS) H<sub>2</sub>O= 1 10 (molar ratio), [HCl] = 0.05M

2.1.4 含铜硅酸乙酯中的 Cu Si 摩尔比对溶胶-凝胶体系凝胶形成时间的影响

图 1 为 (Cu-TEOS+ TEOS) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH H<sub>2</sub>O= 1 1.5 10, [HCl] = 0.05M 溶胶-凝胶体系的 Cu Si 摩尔比与胶凝时间的关系。随溶胶-凝胶体系中的 Cu Si 比的增加, 体系的胶凝时间缩短; 然后, 体系的胶凝时间又随 Cu Si 比的增加而延长。这是因为非金属或金属醇盐 M (OR)<sub>n</sub> 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—OR 所受空间位阻的大小<sup>[4]</sup>。含铜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 Cu Si 比小于 0.5 时, 体系中的主要成分为 Cu [OSi (OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 和 Si (OEt)<sub>4</sub>, 由于 Cu [OSi (OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 中的—OEt 所受的空间位阻比 Si (OEt)<sub>4</sub> 中的大, 其反应活性低于 Si (OEt)<sub>4</sub>, 但 Cu [OSi (OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 相当于 Si (OEt)<sub>4</sub> 进行了二次水解和一次缩聚反应, 因此随 Cu Si 比的增加, 体系中的 Cu [OSi (OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 的含量增多, 形成凝胶所需的缩聚时间也随之缩短。当体系中的 0.5< Cu Si< 2 时, 体系中不存在 Si (OEt)<sub>4</sub>, 均为含铜硅酸乙酯, 体系中的 Cu

Si 比大, 则含铜硅酸乙酯中 Si 原子上连接的铜氧桥 (—O—Cu—O—) 的数目多, 相应 Si 原子上—OEt 的空间位阻大, 水解速度小, 其水解产物—OH 的缩聚速度也小; 同时通过—O—Cu—O—连接的两个 Si 原子间的距离比通过—O—连接的两个 Si 原子的距离要长, 从而含铜氧桥数目多的含铜硅酸乙酯形成凝胶需要更高的缩聚程度。虽然由铜氧桥连接的两个 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 Cu Si 比的增加, 体系的胶凝时间延长。

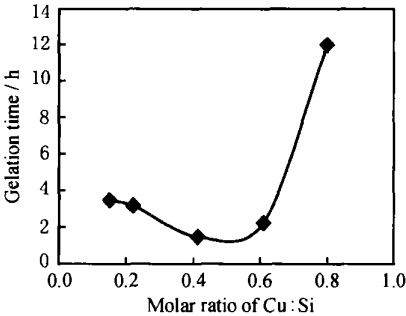


图 1 胶凝时间与 Cu Si 摩尔比的关系  
Fig.1 Relation between gelation time and molar ratio of Cu Si

2.2 Cu/ SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶制备方法的比较

研究表明, 采用含铜硅酸乙酯制备的 Cu/ SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶, 不仅溶胶-凝胶体系中 Cu Si 的摩尔比可高达 2 1, 能形成透明的凝胶, 且具有很高的 Cu 保留率, 均在 90% 左右, 见表 4。同时, 可通过调节原料的比例来控制复合气凝胶中的 Cu 含量, 采用该方法可以制备 Cu 含量小于 66% (质量分数) 范围内

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

Table 4 Cu/Si molar ratio in the feed and Cu/ SiO <sub>2</sub> aerogel and the rate of Cu retention					
Cu Si in the feed (molar ratio)	0.096	0.163	0.241	0.412	0.604
Cu Si in Cu/ SiO <sub>2</sub> aerogel (molar ratio)	0.088	0.151	0.217	0.370	0.539
Mass fraction of the rate of Cu retention/ %	91.7	92.6	90.0	89.8	89.2

\* (CuTEOS+ TEOS) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH H<sub>2</sub>O= 1 1.5 10 (molar ratio), [HCl] = 0.05M

的 Cu/ SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶。

2.3 复合气凝胶的表征

Cu/ SiO<sub>2</sub> (Cu: 14.2%, 质量分数) 纳米复合气凝胶的 SEM 照片如图 2 所示, 纳米复合气凝胶在微观结构上由纳米粒子堆积, 是纳米粒子和纳米量级孔的三维结构, 纳米粒子间的联结基本是低维的结合, 其中初级纳米粒子的粒径一般在 5~25nm, 这些微观结

构上的均匀性是由此类纳米复合气凝胶材料制备工艺的特点所决定的。

图 3 是 Cu/ SiO<sub>2</sub> (Cu: 14.2%, 质量分数) 纳米复合气凝胶 SAXS 测定结果。从图 3 可以看出, 其中小于 25nm 的粒子占整个样品质量的 90% (质量分数) 以上, 这就说明纳米复合气凝胶材料是比较理想的纳米材料体系。

由 Cu/SiO<sub>2</sub> (Cu: 14.2%, 质量分数) 纳米复合气凝胶孔径分布与孔隙的关系(见图 4)可知, Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的孔体积及所占比例随孔径大小而变化, 纳米复合气凝胶中孔径的分布在小于 50nm 的范围内, 而大部分纳米复合气凝胶(多于 90%)的粒子粒径也在小于 50nm 的范围内, 说明在气凝胶的形成过程中, 凝胶粒子间不是紧密堆积而成的, 而是以能形成最大孔体积的方式连接而成, 且大粒子(粒径大于 50nm)之间没有相互连接, 而是均匀分散在小粒子中。

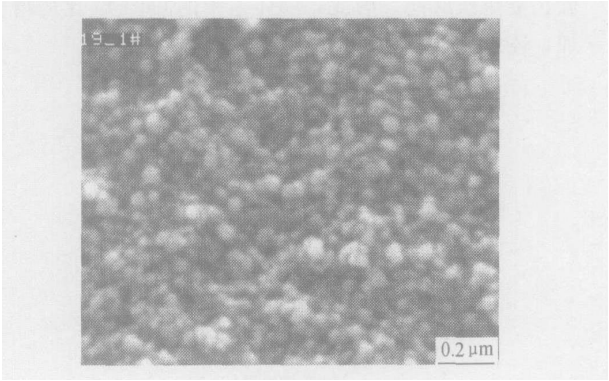


图 2 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM photograph of Cu/SiO<sub>2</sub> nanocomposite aerogels

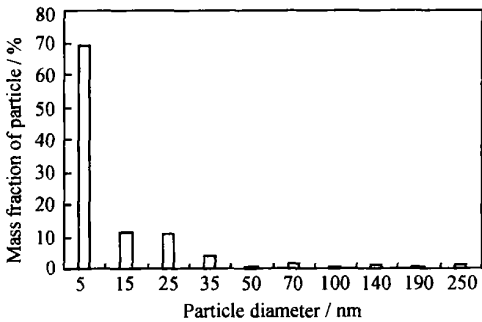


图 3 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的粒径分布曲线  
Fig. 3 The curve of particle diameter distribution of Cu/SiO<sub>2</sub> nanocomposite aerogels

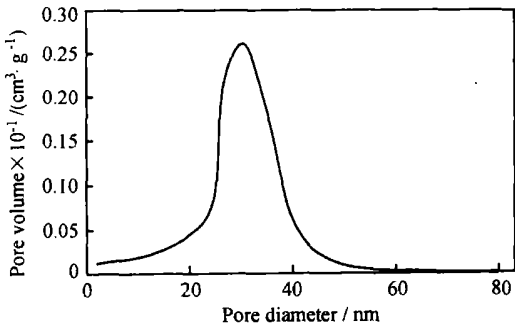


图 4 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的孔隙随孔径分布曲线  
Fig. 4 The curve of pore diameter distribution of Cu/SiO<sub>2</sub> nanocomposite aerogels

表 5 为 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的比表面积。从表 5 可知, Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶具有大的比表面积。通过含铜硅酸乙酯制备的 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶, 不仅气凝胶中金属 Cu 的含量高, 而且气凝胶的比表面积大, 但随 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶中 Cu 含量的提高, 气凝胶的比表面积减少。这是由于 Cu 含量高, 原料含铜硅酸乙酯中的铜氧桥的数量多, 在气凝胶的高温还原过程中, 铜氧桥断裂而造成气凝胶结构的破坏和孔的塌陷较严重, 从而 Cu 含量增加, Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的比表面积减小。

表 5 Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶的比表面积  
Table 5 Surface areas of Cu/SiO<sub>2</sub> nanocomposite aerogels

Mass fraction of Cu in Cu/SiO <sub>2</sub> aerogel/ %	9.4	17.3	36.3
Surface areas of Cu/SiO <sub>2</sub> aerogel/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	641.1	453.7	405.6

3 结论

- (1) 含铜硅酸乙酯作为进行溶胶-凝胶的原料, 通过溶胶-凝胶过程可制备 Cu Si 的摩尔比达 2 1 的透明 Cu/SiO<sub>2</sub> 复合凝胶。
- (2) 经过溶剂交换、超临界干燥和高温氢气还原后制得高 Cu 含量的 Cu/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 且 Cu 的保留率高, 均在 90% 左右, 复合凝胶中 Cu 含量可在小于 66% (质量分数) 范围内任意调节。
- (3) Cu/SiO<sub>2</sub> 纳米复合气凝胶具有纳米粒子和纳米量级孔的三维结构, 小于 25nm 的粒子占整个样品质量的 90% 以上, 纳米复合气凝胶中孔径小于 50nm, 比表面积在 400~650m<sup>2</sup>/g 范围内。

参考文献

[ 1 ] FRICKE J. Aerogels [ M ] . Berlin: Springer-verlag, 1986. 201 - 209.

[ 2 ] PAJONK G M. Aerogel catalyst [ J ] . Applied Catalysis, 1991, 72: 217- 266.

[ 3 ] BUCKLY A M, GREENBLATT M. The preparation and characterization of silica aerogels and xerogels doped with transition metal species [ J ] . Non-cryst Solids, 1992, 146: 97- 110.

[ 4 ] TILLOTSON T M. Transparent ultra-low density silica aerogels prepared by a two-step sol-gel process [ J ] . Non-cryst Solids, 1992, 145: 11- 16.

收稿日期: 2004-11-01; 修订日期: 2005-04-27  
作者简介: 陈一民 (1963- ), 男, 副教授, 硕士, 现从事纳米材料和功能材料的研究, 通讯地址: 湖南省长沙市国防科技大学航天与材料工程学院材料工程与应用化学系 (410073)。