

复合气凝胶的常压干燥制备及制备条件对其结构的影响

李贵安, 朱庭良, 邓仲勋, 张亚娟, 焦飞, 郑海荣

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062

E-mail: liguian@snnu.edu.cn

2009-09-05 收稿, 2009-12-10 接受

国家自然科学基金(批准号: 60678005)和陕西省自然科学基金基础研究计划(编号: 2006F39)资助项目

摘要 在正硅酸乙酯(TEOS)和硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)复合溶胶体系中引入干燥控制化学添加剂(DCCA)*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 采用溶胶-凝胶法(Sol-Gel Method)和常压干燥工艺, 制备了具有高比表面积的 Cu-SiO₂ 复合气凝胶. 研究了铜负载质量、催化剂浓度及热处理等不同条件对 Cu 掺杂 SiO₂ 复合气凝胶结构的影响. 结果表明, 气凝胶颗粒呈均匀分布, 其孔径主要分布在 2~15 nm 之间; Cu 含量的增加有利于 CuO 晶粒的生成以及比表面和孔体积的减小; 催化剂的浓度较高时, 硅氧网络的聚合程度随催化剂浓度的增大而减弱. 高温热处理后复合气凝胶表现出良好的热稳定性.

关键词

常压干燥
制备条件
复合气凝胶
Cu-SiO₂

二氧化硅气凝胶是一种具有许多独特性质和广阔应用前景的新型材料^[1,2], 金属掺杂二氧化硅复合气凝胶可作为高效催化剂, 已成功应用于许多催化氧化和加氢脱氢反应^[3,4]. 传统制备金属掺杂二氧化硅复合凝胶材料通常是通过化学浸渍和高温煅烧制备而成^[5], 这种工艺制得的复合凝胶材料, 活性组分易大量团聚于网络中, 应用效率较低. 利用溶胶-凝胶法能够制备活性物种高分散且稳定的复合材料^[6], 结合超临界干燥工艺, 常应用于制备金属掺杂二氧化硅复合气凝胶材料^[7], 但由于超临界干燥成本高, 不易在工业中广泛推广. 因此, 如何利用常压干燥工艺来制备 SiO₂ 气凝胶就成为人们研究的热点^[8-11]. 例如, Shi 等人^[10]常压下利用快速干燥方法制备的 SiO₂ 气凝胶密度低且比表面较高, Zhu 等人^[11]通过酸碱催化常压下制备了高比表面积的 SiO₂ 气凝胶及 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶.

近年来, 常压制备金属掺杂二氧化硅复合凝胶材料的研究已引起人们的研究兴趣. Sales 等人^[12]将极性溶剂甲酰胺掺杂到溶胶体系中, 在常压下制得复合凝胶, 讨论了甲酰胺对凝胶光学性能的影响. *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)是一种常用的干燥控制化

学添加剂(DCCA)^[13], Garcia-Sanchez 等人^[14]曾以金属酞菁盐为原料, 将 DMF 添加到 SiO₂ 复合溶胶中, 在常压下制得了具有良好光学性能的复合材料. 赵惠忠等人^[15]在超临界干燥条件下, 讨论了铜负载量对 Cu-SiO₂ 纳米气凝胶组成的影响, 但复合气凝胶的比表面较低. 常压干燥条件下, 在添加有 DMF 的复合凝胶中, 不同制备因素对复合凝胶结构影响的研究未见详细报道.

本文采用溶胶-凝胶法和常压干燥工艺, 在正硅酸乙酯(TEOS)和硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)复合溶胶体系中引入干燥控制化学添加剂(DCCA)*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)制备了比表面较高的 Cu-SiO₂ 复合气凝胶, 考察了铜含量、催化剂浓度及热处理等制备条件对复合气凝胶结构的影响. 研究结果将为催化材料在催化合成碳酸二苯酯及其他催化领域的应用提供重要的基础信息.

1 实验

1.1 试剂与仪器

制备样品所用试剂包括: 硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

英文版见: Li G A, Zhu T L, Deng Z X, et al. Preparation of Cu-SiO₂ composite aerogel by ambient drying and the influence of synthesizing conditions on the structure of the aerogel. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-0054-1

(分析纯,天津市博迪化工有限公司)、正硅酸乙酯 (TEOS)(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯,天津市百世化工有限公司)、硝酸(分析纯,西安三浦精细化工厂)及无水乙醇(分析纯,西安三浦精细化工厂). 实验用水为去离子水.

采用日本日立公司 H-600 型透射电子显微镜 (TEM, 加速电压为 30×10^4 V) 观察样品的形貌和颗粒大小; 红外吸收光谱的观测采用美国尼高力仪器公司的 Avatar360 E.S.P. 型红外光谱仪, 扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$; 用日本理学公司 D/Max2550 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu, 40 kV, 50 mA) 对样品结构进行表征; 美国麦克公司生产的 ASAP 2020M 型物理吸附仪用于测定气凝胶样品的比表面、孔体积及孔径.

1.2 复合气凝胶的制备

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇, 均匀搅拌制得铜源, 然后缓慢加入正硅酸乙酯 (TEOS) 和去离子水, 并置于 50°C 的恒温磁力搅拌机上搅拌数分钟, 之后滴入 DMF 和不同浓度的硝酸(作催化剂), 使反应物正硅酸乙酯、DMF、乙醇、去离子水的最终摩尔比为 $1:0.5:3:6$. 继续搅拌 6 h 之后, 将溶胶倒入培养皿中, 在室温条件下放置数天陈化以形成天蓝色醇凝胶. 将所得醇凝胶于室温下继续老化 12 h 后在 40°C 的恒温下分别用无水乙醇和正硅酸乙酯与无水乙醇的混合溶液(体积比为 $1:1$) 各浸泡 24 h 进行老化. 中间重复一次, 置换凝胶中的水分, 再用无水乙醇洗涤数次, 之后依次在 40°C 下恒温干燥 12 h, 在 70°C 下恒温干燥 48 h. 为除去凝胶中的水分和有机物质, 将样品放入电炉中进行热处理, 即可制得掺杂二氧化硅复合气凝胶. 为讨论方便, 将复合气凝胶记为 C-Cu-X. 其中 C 为滴入浓硝酸(14.75 mol/L) 的摩尔含量(本实验中 $C=0.05 \text{ mol}$ 和 0.00035 mol), X 为 Cu 负载的质量分数 $m_{\text{Cu}}/m_{\text{SiO}_2}$ (本实验中 $X=5, 10$).

2 结果与讨论

2.1 复合气凝胶的形貌结构及比表面性能分析

图 1 为复合气凝胶 0.05-Cu-5 和 0.05-Cu-10 经 500°C 热处理后的透射电子显微镜照片. 可以看出, 气凝胶颗粒近似呈球形, 颗粒分散较均匀.

图 2 为复合气凝胶 0.05-Cu-5 和 0.05-Cu-10 经 500°C

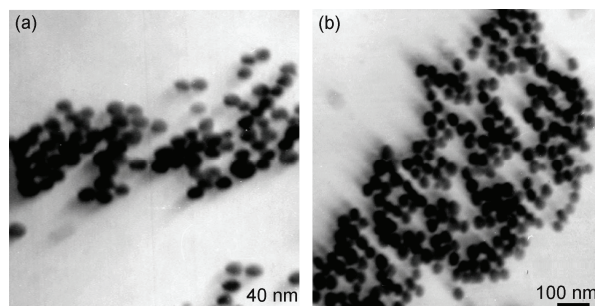


图 1 复合气凝胶的透射电子显微镜照片
(a) 复合气凝胶 0.05-Cu-5; (b) 复合气凝胶 0.05-Cu-10

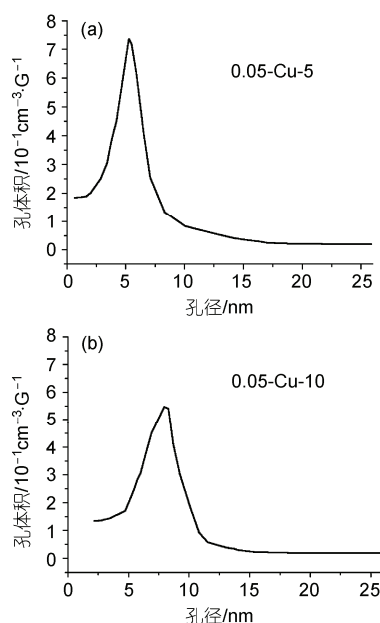


图 2 复合气凝胶的孔径分布
(a) 气凝胶样品 0.05-Cu-5; (b) 样品气凝胶 0.05-Cu-10

热处理后的孔径分布曲线. 由图 2 可知, 复合气凝胶的孔径主要分布在 $2 \sim 15 \text{ nm}$ 之间. 随铜负载量的增加, 复合气凝胶平均孔径增大, 孔容减小.

复合气凝胶 0.05-Cu-5 和 0.05-Cu-10 经 500°C 热处理后的结构变化见表 1. 由表可知, 复合气凝胶的比表面比较大. 并且随着铜组分的增加, 复合气凝胶的比表面和孔体积均有所减小, 粒径增加. 这与文献[16]在超临界条件下得出的结论一致, 这说明在常

表 1 铜含量对复合气凝胶结构的影响

样品	比表面/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	粒径/nm
0.05-Cu-5	560.7	0.27	19.1
0.05-Cu-10	456.8	0.12	28.2

压干燥下,高比表面积的各种显微结构复合气凝胶受铜组分因素的影响.

2.2 铜含量对复合气凝胶组分和孔吸附的影响

图 3(a)和(b)分别是催化剂浓度 $C=0.05 \text{ mol}$ 时不同铜含量的复合气凝胶经 500°C 热处理后的 XRD 图和 FT-IR 光谱图. 图 3(a)中 2θ 角为 23° 左右时的宽化峰为 SiO_2 的弥漫峰,表明 SiO_2 主要以无定形非晶态存在. 当铜含量为 5%时,未观察到 CuO 的衍射峰,说明采用溶胶-凝胶法可制备出活性组分高度分散于载体中的气凝胶材料. 当铜含量增加到 10%时,在 35.5°C 和 38.5°C 附近出现了微弱的 CuO 特征晶相峰,表明气凝胶中存在 CuO 晶粒,即活性组分以部分 CuO 微晶形式或簇形式高度分散于载体中. 上述结果说明,铜的含量大小对 Cu-SiO_2 复合气凝胶的物相组成有影响,当铜的含量较低时活性成分在载体中呈高度分散态,与载体有较强的相互作用.

与图 3(b)中的谱 a 相比,谱 b 在 944 cm^{-1} 处出现了较明显的 Si-OH 振动吸收峰^[17],而且 3459 cm^{-1} 附近的 Si-OH 振动吸收峰加强. 导致这一现象的原因

是由于 Cu 含量的增加,使载体中的硅羟基团增加. 另外 796 cm^{-1} 附近的 Si-O-Si 对称伸缩振动吸收峰也明显增强,且向低波数发生了移动. 这说明 Cu 含量的增加,会影响 Si-O-Si 网络的形成以及 Cu 与 SiO_2 间的相互作用. Cu-O 键的振动一般出现在 $575, 500, 470 \text{ cm}^{-1}$ 处,但由于载体 SiO_2 相应的宽带吸收在 470 cm^{-1} 附近,因此很难被观察到.

图 4 是复合气凝胶经 500°C 热处理后氮气吸附-脱附等温线. 由图可以看出,样品具有多孔结构的吸附特征,吸附等温线近似于第 I 类型,在相对压力 p/p_0 为 $0.01\sim 0.12$ 时,材料展现了很强的吸附能力,从而出现了较平滑曲线的迅速上升,这相应于孔壁上的单分子层吸附. 当 p/p_0 大于 0.12 时,吸附等温线呈现出近乎水平的曲线,表现出多孔固体的吸附行为. 样品在脱附过程中存在滞后现象,滞后回环为高度开放状态,表明吸附的氮气不能完全脱附,这可能是因为气凝胶经 500°C 热处理后,孔内残留的某些有机物挥发将具有较强吸附性的孔暴露出来,这些孔对氮气有较强的吸附作用,导致降压时不易脱附. 图 4(a)中的吸脱附曲线相对靠近,说明铜含量对孔结构

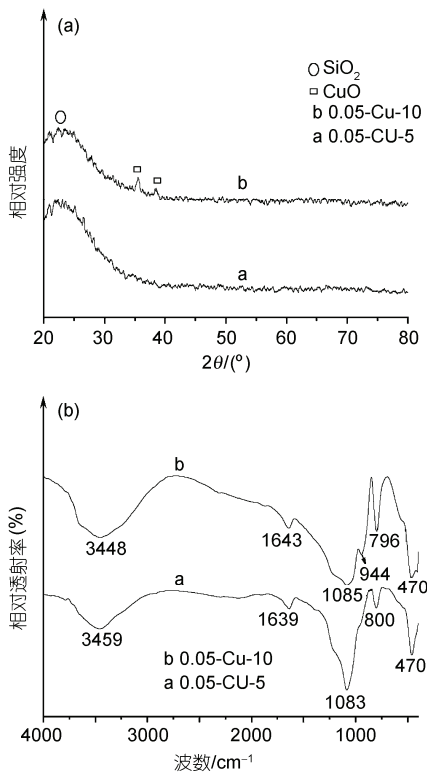


图 3 不同铜含量复合气凝胶的 XRD 图(a)和 FT-IR 光谱图(b)

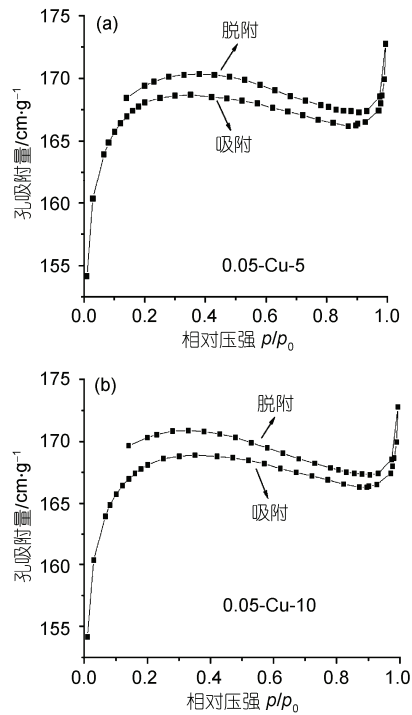


图 4 复合气凝胶的吸附-脱附等温线

(a) 气凝胶样品 0.05-CU-5; (b) 气凝胶样品 0.05-CU-10

的均匀性有一定的影响。

2.3 催化剂浓度的影响

图5分别为复合气凝胶 0.05-Cu-10 和 0.00035-Cu-10 经 500℃ 热处理后的红外光谱图。由图可知, 对于催化剂浓度较高的复合气凝胶, 在 1641 和 3446 cm^{-1} 附近的吸收峰较弱, 这是因为对于同样体积的催化剂, 浓度越高载体在缩聚时所吸附的硅羟基团较少。另外, 在 1095, 796 cm^{-1} 附近的 Si-O-Si 振动吸收峰强度也稍有减弱, 这可能是由于正硅酸乙酯在酸催化条件下的水解是一种亲电子反应, H^+ 浓度越高 TEOS 单体的水解速度越快, 由于缩聚速度相对较慢, 从而导致 Si-O-Si 网络的聚合速度减缓, 凝胶中的 Si-O-Si 网络凝聚程度下降。

2.4 热处理的影响

在复合气凝胶的制备过程中, 热处理是一个重要的制备条件之一。高温热处理往往会影响气凝胶晶粒的分配组合及成型。图6是复合气凝胶 0.05-Cu-10 热处理后的 XRD 衍射图, 其中(a)和(b)分别表示不同温度热处理 3 h 和恒温 700℃ 热处理不同时间的衍射图。图中衍射角在 22° 附近均出现宽带 SiO_2 衍射峰, 表明 SiO_2 经高温热处理后仍为无定形结构。当在 900℃ 条件下热处理 3 h 和 700℃ 温度下热处理 7 h 后, 此衍射峰变得窄而尖锐, 表明 SiO_2 开始晶化。对于 CuO 相应的衍射峰在 300℃ 时很弱, 呈弥散状态。500℃ 热处理 3 h 后, 在 35.5° 和 38.5° 附近有微弱的衍射峰出现, 强度略有增加, 但峰较宽, 表明 CuO 晶粒较小, 并以微晶形式高度分散于载体之中。当温度由 700℃ 增加到 900℃ 时, 其衍射峰强度明显增强, 表明活性组分颗粒随温度的升高在不断地增大。当

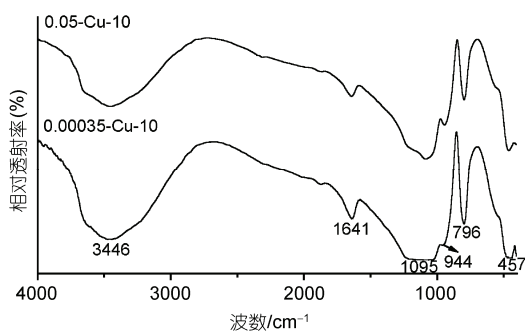


图5 复合气凝胶的 FT-IR 谱图

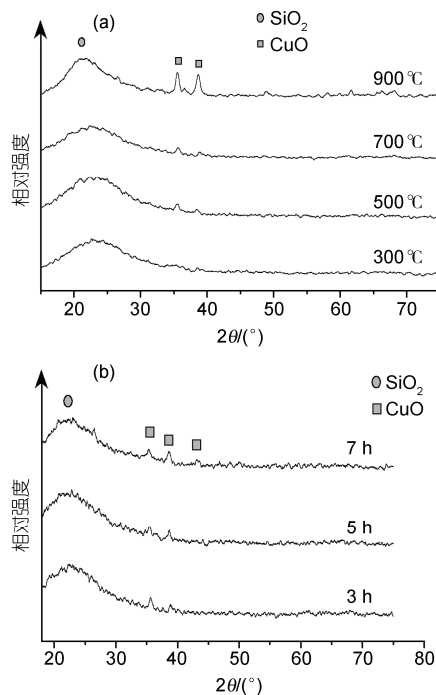


图6 不同热处理温度和时间下复合气凝胶的 XRD 图谱
(a) 不同温度下热处理 3 h; (b) 在 700℃ 下热处理不同时间

700℃ 热处理 7 h 后, 在 43.1° 附近也出现了 CuO 的衍射峰, 且相对于同样温度热处理 3 和 5 h, CuO 晶粒进一步增大。上述结果说明, 当热处理温度较高和时间较长时, 活性组分仍高度分散于载体中, 与载体之间具有较强的相互作用以及样品良好热稳定性能。

复合气凝胶 0.05-Cu-10 热处理后的红外光谱如图 7 所示, 其中(a)和(b)分别表示不同温度条件下热处理 3 h 和 700℃ 恒温热处理不同时间的红外光谱。在 476, 796 和 1087 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别对应于 Si-O-Si 的弯曲振动、对称伸缩振动以及反对称伸缩振动^[18]。这些吸收峰的出现表明复合气凝胶具有无定形 SiO_2 的红外吸收特征。

图 7(a)中, 在 960, 3454 和 1641 cm^{-1} 附近的 Si-OH 振动吸收峰的强度随温度升高逐渐降低。在退火温度达 900℃ 时, 位于 3454 和 1641 cm^{-1} 附近的吸收峰变得十分微弱, 而 960 cm^{-1} 处的吸收峰则已完全消失, 表明 Si-OH 键数量已大幅度减少。当热处理温度由 300℃ 到 500℃ 变化时位于 796 cm^{-1} 处的吸收峰有所增强, 这主要是因为热处理过程中, 孔结构中的水分和某些有机杂质等不断地挥发, 其过程的热分析见图 8。缩聚反应导致硅氧网络不断扩大和加强。温度继续升高, 此处吸收峰则开始减弱, 这是因

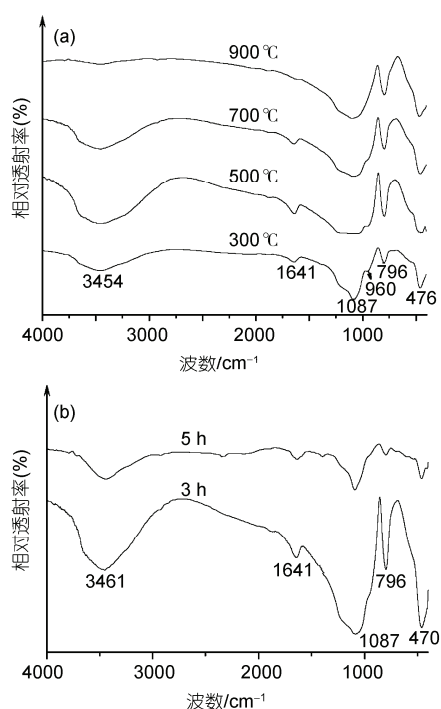


图7 不同热处理时间和温度的 FT-IR 光谱图
(a) 不同温度下热处理 3 h; (b) 在 700 °C 下热处理不同时间

为更高温度热处理时,有部分硅氧网络逐渐坍塌所致.图7(b)中,700 °C 恒温热处理时间由 3 h 增加到 5 h 后,复合气凝胶的各官能团相应的吸收峰也均有所减弱.红外光谱观测结果表明,复合气凝胶经高温和较长时间的热处理后,材料质量趋于稳定,主要以 Si-O-Si 键所形成的网络组成.

图8为0.05-Cu-10凝胶样品的热分析曲线.从图中可以看出,DTA 曲线在 98 °C, 220 °C 附近分别有吸热峰,对应的 TG 曲线上伴随有较大的失重,这主要

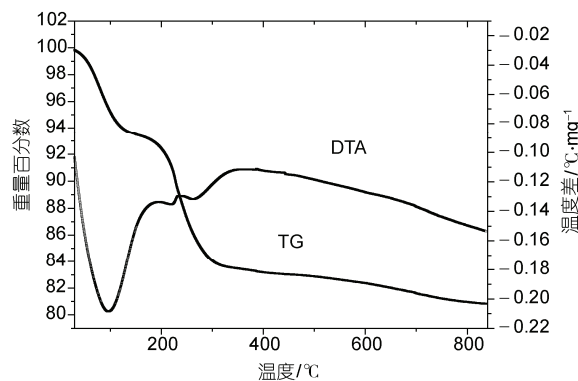


图8 复合凝胶样品 0.05-Cu-10 的热分析曲线

来自于样品脱去水分和乙醇等有机物^[19];在 236 °C 和 320 °C 附近分别有一个放热峰,可能由剩余的 TEOS 和少量的 NO₃⁻ 燃烧所造成,此时 TG 曲线上有连续失重;随着热处理温度升高,失重速率逐渐减少.

3 结论

在铜盐与正硅酸乙酯的复合溶胶体系引入 DMF 进行共溶胶-凝胶,采用常压干燥工艺制备了高比表面 Cu-SiO₂ 复合气凝胶,讨论了铜负载质量、催化剂浓度及热处理等制备条件对复合气凝结构的影响.复合气凝孔径主要分布在 2~15 nm 之间.

当铜含量较低时,铜呈弥散状态,负载量增加时,比表面和孔体积减小,且部分氧化物晶粒高度分散于载体中;催化剂浓度影响硅氧网络的形成,浓度越高, Si-O-Si 网络缩聚程度越弱;复合气凝胶 500 °C 热处理后,气凝胶颗粒呈均匀分布.更高温热处理后,材料质量趋于稳定,样品显示出有良好的热稳定性能.

致谢 作者在此感谢陕西师范大学物理学与信息技术学院刘鹏教授和高斐教授的大力支持和帮助.

参考文献

- Schultz J M, Jensen K I, Kristiansen F H. Super insulating aerogel glazing. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, 89: 275—285
- Soleimani D A, Abbasi M H. Silica aerogel: Synthesis, properties and characterization. *J Mater Process Technol*, 2008, 199: 10—26
- Gonzalo A G, Francisco G, Paulo A. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature. *Appl Catal A*, 2008, 343: 16—24
- 沈伟, 潘超, 杨新艳, 等. Cr-Cu/SiO₂ 催化剂上顺酐和 1,4-丁二醇的耦合反应. *化学学报*, 2008, 66: 1287—1292
- Owain P H V, Georgios K, Norman M, et al. Copper as a selective catalyst for the epoxidation of propene. *J Catal*, 2005, 236: 401—404
- Lee S G, Choi S M, Lee D G. The role of salt in nanoparticle generation by salt-assisted aerosol method: Microstructural changes. *Thermochim Acta*, 2007, 455: 138—147

- 7 Jung S B, Park H H, Kim H. Investigation of the bonding states of the SiO₂ aerogel film/metal interface. *Thin Solid Films*, 2004, 447—448: 575—579
- 8 Wang L J, Zhao S Y, Yang M. Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification. *Mater Chem Phys*, 2009, 113: 485—490
- 9 Anderson A M, Wattlely C W, Carroll M K. Silica aerogels prepared via rapid supercritical extraction: Effect of process variables on aerogel properties. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355: 101—108
- 10 Shi F, Wang L J, Liu J X. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process. *Mater Lett* 2006, 60: 3718—3722
- 11 Zhu J J, Xie J M, Lü X M, et al. Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure. *Colloids Surf, A Physicochem Eng Aspects*, 2009, 342: 97—101
- 12 Sales D, Costa N F, Vasconcelos V C, et al. Optical characteristics of sol-gel silica containing copper. *Mater Sci Eng A*, 2005, 408: 121—124
- 13 Vollet D R, De Sousa W A T, Donatti D A, et al. Mass fractal characteristics of sonogels prepared from sonohydrolysis of tetraethoxysilane with additions of dimethylformamide. *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353: 143—150
- 14 Garcia-Sanchez M A, Campero A, Aviles C M L. Decomposition of metal tetrasulphophthalocyanines incorporated in SiO₂ gels. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 962—969
- 15 赵惠忠, 葛山, 汪厚植. Cu/SiO₂ 纳米气凝胶的组成及催化氧化 CO 性能研究. *高等学校化学学报*, 2006, 27: 914—919
- 16 徐华龙, 黄静静, 杨新艳, 等. K-MnO/γ-Al₂O₃ 和 Cu/SiO₂ 催化剂应用于苯甲酸甲酯连续加氢合成无氯苯甲醇. *化学学报*, 2006, 64: 1615—1621
- 17 Shlyakhtina A V, Oh Y J. Transparent SiO₂ aerogels prepared by ambient pressure drying with ternary azeotropes as components of pore fluid. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354: 1633—1642
- 18 Wang L J, Zhao S Y, Yang M. Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification. *Mater Chem Phys*, 2009, 113: 485—490
- 19 黄祥卉, 陈振华. 纳米 CoFe₂O₄/SiO₂ 磁性复合体的制备与表征. *科学通报*, 2006, 51: 660—664