

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B01J 20/10

B01J 23/755



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96117101.4

[43]公开日 1997年7月16日

[11] 公开号 CN 1154268A

[22]申请日 96.9.18

[71]申请人 中国科学院固体物理研究所
地址 230031安徽省合肥市1129信箱

[72]发明人 汪国忠 李广海 何国良 张立德

[74]专利代理机构 中国科学院合肥专利事务所
代理人 周国城

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多步反应法制备氧化镍 / 氧化硅和镍 / 氧化硅介孔复合体

[57]摘要

本发明方法首先用正硅酸乙酯、乙醇和水为原料，通过溶胶凝胶法制备有孔洞的 SiO_2 固体，再把 SiO_2 固体浸泡在 NiCl_2 液体中，取出后清洗，再浸在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 液中，得到 NiCO_3 的 SiO_2 介孔固体，煅烧后得到 $\text{NiO} / \text{SiO}_2$ 介孔复合体。要得到 Ni / SiO_2 的介孔复合体，只需通氢气还原。本发明方法简洁，产品产量高，纯度高 (>99%)，颗粒分布均匀，能方便地控制 Ni 和 NiO 的掺含量，及改善介孔复合体的孔隙率和比表面。

权 利 要 求 书

1. 一种制备氧化镍/氧化硅和镍/氧化硅的多步反应方法,其特征是,先采用正硅酸乙酯,乙醇和水为原料,在酸催化剂的作用下,用氨水调整PH值,通过溶胶--凝胶反应法制备出带有孔洞的 SiO_2 固体;再将带孔洞的 SiO_2 固体浸泡在 NiCl_2 溶液中,取出来清洗后,再放在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中浸泡,使 NiCl_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在 SiO_2 的孔洞中充分反应,得到 NiCO_3 的 SiO_2 介孔固体,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下煅烧即得到 NiO/SiO_2 的介孔复合体,再通氢气还原 NiO/SiO_2 的介孔复合体,即得到 Ni/SiO_2 的介孔复合体。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征是,所用正硅酸乙酯的百分含量为20~40%,乙醇的百分含量在50~99%之间,氨水的百分含量为20~50%,水是蒸馏水,其电导率小于 10^{-4}Sm^{-1} ,酸催化剂浓度为0.1~4mol/L, NiCl_2 的浓度为0.001~3mol/L, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的浓度为0.01~2mol/L。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征是,所述酸催化剂,可以是盐酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸、硝酸等。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征是,所用正硅酸乙酯、水、乙醇和酸催化剂的体积比为:(0.5~1):(1~4):(1~4):(0.0006~1); $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NiCl_2 按摩尔比(0.5~1):(0.001~0.3)。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征是,可通过改变 NiCl_2 的浓度来控制不同的掺含量;改变TEOS、水、乙醇、酸的摩尔比可制得含 NiO 和 Ni 的不同孔径的介孔复合体。

说明书

多步反应法制备氧化镍/氧化硅和镍/氧化硅介孔复合体

本发明是用多步化学反应方法制备氧化镍/氧化硅(NiO/SiO_2)和镍/氧化硅(Ni/SiO_2)介孔复合体。

人工纳米材料的研究已经持续了十多年,它的奇特性能和诱人的应用前景已引起国际材料科学界的广泛重视。纳米组装体系的研究和设计有新的突破与纳米器件相联系的纳米尺度设计或纳米组装材料的研究已成为人们倍加重视的热门领域。而介孔复合体是当前纳米组装体系重要的研究对象,其主要设计思想是利用小颗粒的量子尺寸效应和渗流效应,根据需要对材料整体性能进行剪裁,调整和控制达到常规材料不具备的奇特性能。介孔复合体的制备,一般有预制胶体的扩散法和离子交换法。预制胶体的扩散法,首先得制备胶体,再将胶体离子扩散,最后得到复合体;离子交换法,是用离子与离子交换,最后得到所需的复合体。但这些反应装置复杂,操作困难,周期长,所得粒子分布尺寸均匀性差,且掺含量不易控制。

本发明目的,是提供一种多步化学反应法制备 NiO/SiO_2 和 Ni/SiO_2 的介孔复合体的方法,该制备方法简单,所得粒子分布均匀性好。

为达到上述目的,本发明采用以下技术方法:

首先第一步采用正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇和水为原料,在酸催化剂的作用下,用氨水调整PH值,其范围2-7,通过溶胶-凝胶反应法制备出带有孔洞的 SiO_2 固体;第二步是把带有孔洞的 SiO_2 固体先浸泡在 NiCl_2 溶液中,取出来清洗后,再放在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中浸泡,使 NiCl_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在 SiO_2 的孔洞中充分反应,得到 NiCO_3 的 SiO_2 介孔固体,再在300~800℃温度下煅烧即可得到 NiO/SiO_2 的介孔复合体。

第三步,要制备 Ni/SiO_2 的介孔复合体,只需通氢气还原 NiO/SiO_2 的介孔复合体即可。

本发明所用正硅酸乙酯的百分含量为20~40%;乙醇的百分含量是50~99%之间;氨的含量为20~50%;水为蒸馏水,其电导率小于 $10^{-4}\text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$;酸催化剂浓

度为0.1~4mol/L, 介孔SiO₂的孔径可以通过不同的酸的浓度来控制, 酸可以是盐酸、磷酸、氢氟酸, 高氯酸, 也可以是硝酸等; NiCl₂的浓度为0.001~3 mol/L; (NH₄)₂CO₃的浓度为0.01~2mol/L。正硅酸乙酯、水、乙醇和酸的体积比为(0.5~1):(1~4):(1~4):(0.0006~1); (NH₄)₂CO₃和NiCl₂按摩尔比(0.5~1):(0.001~0.3); 而介孔SiO₂固体中的NiO的Ni的复合量可通过NiCl₂的浓度来控制, 在>350℃的温度中处理NiCO₃的SiO₂介孔固体2~5小时, 即得到灰绿、浅绿到绿色的(依掺含量而定)的NiO/SiO₂介孔复合体, 再在氢的气氛中, 氢气压保持在1~10MPa的条件下, 在300℃~800℃温度下把NiO/SiO₂还原, 即可得到Ni/SiO₂的介孔复合体。

本发明方法的优点是, 制作方法简单, 工艺简洁, 且制得的介孔复合体产量高, 纯高度(>99%), 颗粒分布均匀, 可以通过控制不同的酸的浓度达到改善介孔复合体的孔隙率和比表面; 改变NiCl₂的浓度来控制不同的掺含量。用本发明方法制作的NiO/SiO₂和Ni/SiO₂介孔复合体, 具有优良的气敏开关效应, 可用作气敏和湿敏元件, 载体催化剂, 非线性光学以及电学方面的元件等。

下面结合实施例对本发明作进一步说明:

实施例:

1. 步骤一: 首先将正硅酸乙酯(TEOS)、水、乙醇、氢氟酸按摩尔比1:2:2:(0.1~0.05)混合, 其中TEOS含量为20~30%, 乙醇为80~95%, 氢氟酸浓度为1mol/L, 搅拌25~35分钟后加入水和乙醇, 使其充分水解, 再加入氨水, 其含量30~40%, 调整PH值为3~4, 再搅拌数分钟后, 盛入密闭容器中自然干燥, 经550℃以下温度热处理2小时后即得到多孔SiO₂固体, 其孔径分布在7~12nm, 孔隙率为48%, 比表面为720m².g⁻¹。

步骤二: 把按步骤一制得的多孔SiO₂固体浸泡在0.05mol/L的NiCl₂溶液中3~6天后, 取出清洗数次, 然后放在0.5~1mol/L的(NH₄)₂CO₃溶液中浸泡3~6天, 取出后在400℃~480℃热处理2小时, 即得到灰绿色的NiO/SiO₂介孔复合体, 其中NiO的复合含量为16.2%(重量百分含量), NiO平均粒度为10nm。

步骤三: 把按步骤一、二方法制得的NiO/SiO₂介孔复合体, 在氢气压流量保持为4~10MPa条件下, 在400℃下加热还原1.5h, 即可得Ni/SiO₂的介孔复合体, 其中Ni的复合含量为12.7%, Ni平均粒度为7nm。

2. 步骤一: 即按实施例1的步骤一制得孔径分布在7~12nm, 孔隙率为48%,

比表面为 $720\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 SiO_2 介孔固体。

步骤二：也是按实施例1的步骤二制备，所不同的是增大 NiCl_2 的浓度到 0.3mol/L ，得到线绿色的 NiO/SiO_2 介孔复合体，其中 NiO 的复合量为 9.7% 。

步骤三：同实施例1的步骤三，制备得到 Ni 的复合含量为 7.6% 的 Ni/SiO_2 的介孔复合体。

3. 步骤一：按实施例1的步骤一制备，但改变 TEOS 、水、乙醇、氢氟酸的摩尔比为 $1:2:2: (0.001\sim 0.1)$ ，可制得孔径分布 $4\sim 10\text{nm}$ ，孔隙率为 51% ，比表面为 $740\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔 SiO_2 固体。

步骤二：按实施例1的步骤二制得 NiO 的复合含量为 14.7% 的灰绿色的介孔 NiO/SiO_2 复合体。

步骤三：按实施例1的步骤三制得 Ni 的复合含量为 11.5% 的 Ni/SiO_2 的介孔复合体。

由实施例1、2、3可以清楚地证明，本发明方法可以通过改变 NiCl_2 的浓度来控制不同的掺含量，改变 TEOS 、水、乙醇、氢氟酸的摩尔比，则制得孔径不同的 NiO/SiO_2 和 Ni/SiO_2 介孔复合体。