

原位法制备 Ni 纳米线/SiO₂ 复合气凝胶催化剂

卢斌, 黄欢, 陈琴, 周强

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以正硅酸乙酯和硝酸镍为原料、乙二醇为还原剂, 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥工艺制备负载金属 Ni 纳米线的 SiO₂ 复合气凝胶。通过 BET、XRD、TEM、TPR 和 H₂-TPD 等技术, 对其物相组成和活性比表面进行表征。结果表明: 负载 Ni 主要以金属 Ni 单质纳米线的形态均匀分布在 SiO₂ 气凝胶三维网络骨架结构上, 该纳米线直径为 1~5 nm、长度为 10~80 nm, 载体骨架结构上存在尚未还原完全的 Ni; 随 Ni 负载量的增加, Ni 与载体 SiO₂ 之间的相互作用逐渐减弱, 催化剂的 Ni 活性中心点增多; 负载 Ni 纳米线显示出较强的热稳定性。

关键词: 复合气凝胶; 微观结构; 金属纳米线; 原位法; 热稳定性

中图分类号: TM285

文献标志码: A

Preparation of Ni nanowires/SiO₂ aerogel catalysts by in-situ method

LU Bin, HUANG Huan, CHEN Qin, ZHOU Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The silica composite aerogels doped with Ni nanowire were prepared by sol-gel and supercritical drying technique using orthosilicate ethyl ester and nickel nitrate as raw materials and ethylene glycol as reductant. The phase component and activity of specific surface of Ni-based catalysts were characterized with BET, XRD, TEM, TPR and H₂-TPD techniques. The results show that, Ni nanowire and unreduced pure nickel distribute homogenously in the tri-dimensional SiO₂ aerogel skeleton, the size of nanowire is 1–5 nm in diameter and 10–80 nm in length. With the increase of Ni content, the interaction between nickel species and SiO₂ becomes weaker, and the active specific surface area of the catalyst increases. Ni nanowire/SiO₂ aerogel catalysts have good thermal stability.

Key words: composite aerogel; microstructure; Ni nanowires; in-situ method; thermal stability

过渡金属 Ni 催化剂具有价廉及活性高等优点, 被广泛用于催化氧化^[1]、加氢和脱氢反应^[2-3]、CH₄/CO₂ 重整^[4-5]、碳纳米管制备^[6]及裂解油重整反应^[7]。将 Ni 纳米化且掺杂到各种催化剂载体中, 可显著提高催化剂的催化活性。SiO₂ 气凝胶是一种具有比表面大、孔隙率高及密度低等特性的新型纳米多孔材料^[8], 该气凝胶负载纳米金属在催化剂及催化剂载体、储氢及环境保护等领域显示出明显的优越性和广阔的应用前景^[9]。

传统制备金属复合气凝胶的方法主要有化学浸渍

法和化学气相沉积法^[10-11], 但这两种方法易导致颗粒组分团聚、比表面积小及催化活性低。溶胶-凝胶法具有纳米溶液化学性质、超均匀性、反应物纯度可控性、比表面积大、孔隙率高及催化剂的热稳定性好等优点^[12]。已有采用溶胶-凝胶法制备金属氧化物/SiO₂ 气凝胶的研究报道^[13-14], 但均需经过 H₂ 还原才能制得金属纳米粒子/SiO₂ 复合气凝胶催化剂。若能直接获得负载金属纳米线/SiO₂ 复合气凝胶, 不仅能增大活性组元的表面积, 提高催化活性, 而且能提高气凝胶基体强度, 对于解决 SiO₂ 气凝胶强度低、脆性大这

一制约其工程应用的瓶颈问题具有重要意义。目前尚未见有关这方面的文献报道。

为此,本文作者以正硅酸乙酯和硝酸镍为原料,以乙二醇为还原剂,采用溶胶-凝胶法和超临界干燥工艺,经过原位反应制备金属活性组分可调的金属Ni纳米线/SiO₂复合气凝胶,并研究Ni含量对复合气凝胶的微观形貌和活性的影响及其热稳定性,初步探讨纳米线的形成机理。

1 实验

1.1 气凝胶催化剂的制备

将乙二醇(EG)、正硅酸乙酯(TEOS)、硝酸镍和催化剂(H₃PO₄)按一定的配比加入带冷凝管的三口烧瓶中,通过磁力搅拌器混合均匀,在90℃油浴箱中恒温反应10 h。将冷却后的混合溶液转移至烧杯中,加入适量的异丙醇(IPA)、干燥控制化学添加剂N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)及水,然后在40℃水浴条件下得到湿凝胶。各反应物TEOS:EG:IPA:H₂O:H₃PO₄:DMAc:Ni(NO₃)₂·6H₂O的摩尔比为1:4:4:3:0.001:0.5:D(D=0.05~0.25)。湿凝胶老化后,经过250℃、1 h超临界干燥处理得到负载金属Ni/SiO₂复合气凝胶样品,超临界流体介质为异丙醇。

1.2 催化剂的表征

采用AA-6800原子吸收光谱仪分析SiO₂复合气凝胶样品中金属Ni含量,化学分析结果显示,Ni/SiO₂复合气凝胶样品中Ni含量为0~13.7%(质量分数)。经过切块测量,样品的密度为0.15~0.32 g/cm³。采用日本理学D/max2550全自动转靶X射线衍射仪进行物相分析。采用美国NOVA-1000型比表面及孔径分析仪测定样品的比表面积和孔径大小。采用美国FEI公司生产的Tecnai G² 20AEM透射电镜观察样品的微观结构形貌。采用天津先权仪器有限公司生产的TP-5000-II化学吸附仪进行TPR测试,先用He气吹1 h,样品冷却到10℃后通入10%H₂/Ar(体积分数)混合气,调节吸附仪至平衡,进行程序升温,流量为60 mL/min,升温速率为10 K/min,H₂消耗量采用TCD进行检测。

1.3 程序升温脱附实验(H₂-TPD)

程序升温脱附实验在美国Micromeritics公司生产的Autochem 2910装置上进行,用Ar气作载气。将催化剂在10%H₂/Ar混合气流中以10℃/min的升温速

率升至700℃,还原3 h,切换成Ar气,吹扫30 min。然后切换成反应气体10%H₂/Ar混合气,吸附H₂ 30 min,再用高纯He气吹扫至TCD基线完全平稳后,以高纯Ar为载气进行程序升温脱附,载气流速为80 mL/min,升温速率为10℃/min。

2 结果及讨论

2.1 物相分析

图1所示为负载不同含量Ni/SiO₂(w(Ni)=0~7.95%)复合气凝胶的典型XRD谱。从图1可以看出,在各气凝胶样品中,均可明显地观察到SiO₂相非晶特征峰的存在,表明基体SiO₂相为无序非晶态。在含Ni/SiO₂复合气凝胶样品(见图1(b)和(c))中,还可观察到在2θ为44.5°和51.8°处存在峰强极微弱的衍射峰,它们属于FCC结构的Ni相衍射峰。且随着Ni含量的增加,Ni相衍射峰的强度也逐渐增加。结果表明,采用原位反应法制备的复合气凝胶样品物相组成主要为SiO₂、非晶相和FCC结构的金属单质Ni相。

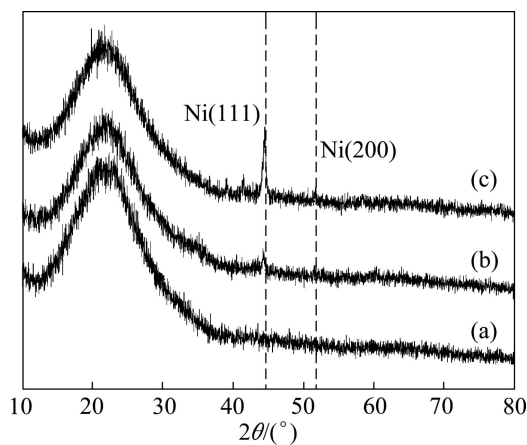


图1 Ni/SiO₂复合气凝胶的典型XRD谱

Fig.1 Typical XRD patterns of SiO₂ and Ni/SiO₂ composite aerogels: (a) w(Ni)=0; (b) w(Ni)=3.65%; (c) w(Ni)=7.95% after calcined at 600℃ in Ar atmosphere

2.2 微观形貌和孔结构特征参数

图2所示为负载不同含量Ni/SiO₂(w(Ni)=0~13.70%)复合气凝胶样品的典型TEM像。从图2(a)可以看出,SiO₂气凝胶样品微观形貌特征为球状颗粒连接成的三维网络结构,颗粒尺寸为2~5 nm,孔隙尺寸为5~20 nm,呈典型的三维网络纳米孔结构特征。从图2(b)、(c)和(d)均可看出,Ni/SiO₂复合气凝胶的微观结构特征也与SiO₂气凝胶样品的相似,具有典型的三维

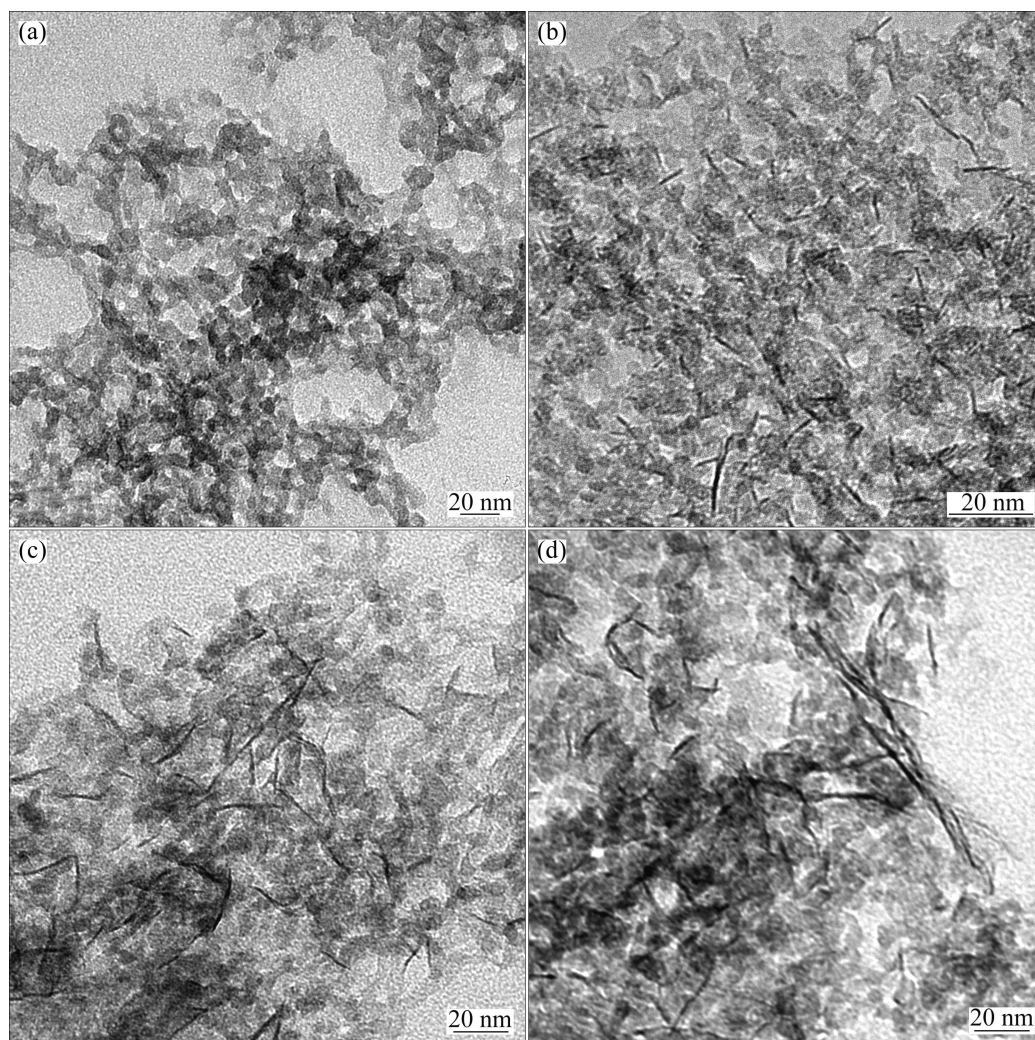


图 2 纯 SiO_2 气凝胶和 Ni/SiO_2 复合气凝胶样品典型的 TEM 像

Fig.2 Typical TEM images of pure SiO_2 aerogels and Ni/SiO_2 composite aerogels: (a) $w(\text{Ni})=0$; (b) $w(\text{Ni})=3.65\%$; (c) $w(\text{Ni})=7.95\%$; (d) $w(\text{Ni})=13.70\%$

网络纳米孔结构特征。此外,还出现均匀分布在三维网络骨架上的一维纳米线形态特征,该纳米线直径为 1~5 nm,长度为 10~80 nm,且随着负载 Ni 含量的增加,存在于三维网络骨架上的纳米线数量和长度均增加,但均未出现团聚现象,仍均匀分布在基体中。由前面 XRD 分析可知,该一维纳米线应为由原位反应形成的 FCC 结构金属单质 Ni 相。

负载不同含量 Ni/SiO_2 ($w(\text{Ni})=0\sim13.70\%$) 复合气凝胶样品的典型孔结构参数列于表 1。由表 1 可以看出,随着 Ni 含量增加, Ni/SiO_2 复合气凝胶样品的比表面积 S_{BET} 、孔隙直径 d_{pore} 及孔体积 V_{pore} 均呈下降的趋势,比表面积由 $896.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $381.5 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积由 $2.889 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降到 $0.561 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。这主要是由于随着镍盐添加量的增高,水解缩聚反应物的浓度增大,生成更多的金属 Ni 物质负载于 SiO_2 骨架上,导致堆积密

表 1 Ni 含量对复合气凝胶结构参数的影响

Table 1 Effect of Ni content on structure parameters of composite aerogels

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
SiO_2	896.1	12.896	2.889
3.65% Ni/SiO_2	653.5	9.612	1.863
7.95% Ni/SiO_2	480.9	7.331	1.039
13.70% Ni/SiO_2	381.5	5.785	0.561

度增大。引入干燥控制化学添加剂 DML 有助于减小干燥后凝胶收缩量、降低颗粒骨架的坍塌、增大凝胶质点及增加小孔体积,从而增加平均孔体积^[15]。因此,即使金属 Ni 含量为 13.70% 的 Ni/SiO_2 复合气凝胶仍然具有较大的比表面积。

2.3 催化剂的 TPR 结果

在 Ni/SiO₂ 复合气凝胶的典型 XRD 谱中仅观察到负载 Ni 以单质金属 Ni 相形式存在的特征峰, 采用程序升温还原(H₂-TPR)方法有助于进一步了解复合气凝胶中是否存在非 NiO 态。图 3 所示为不同 Ni 含量 Ni/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱, 各催化剂均出现了两个界限不明显的耗氢峰(410~600 °C), 峰型对称且无拖尾现象。与游离 NiO 态的耗氢峰(380~400 °C)^[16]相比, Ni/SiO₂ 复合气凝胶样品的吸氢起始温度均向高温区移动, 说明存在与载体之间相互作用的 NiO 态, 且低温峰对应的是与载体作用较弱的 NiO 还原峰, 高温峰则对应的是与载体作用较强的 NiO 还原峰。随 Ni 含量的增加, 两个耗氢峰顶温度都向低温方向移动, 且第一峰和第二峰的面积之比增大, 表明 NiO 与载体的作用减弱, 易还原。镍物种与载体存在相互作用力, 且催化活性组分的分散度高, 导致还原温度略提高和活性组分在还原时不易烧结团聚^[14]。无游离态 NiO 的存在, 可提高 Ni 催化剂的防积碳能力, 防止催化剂失活^[1]。

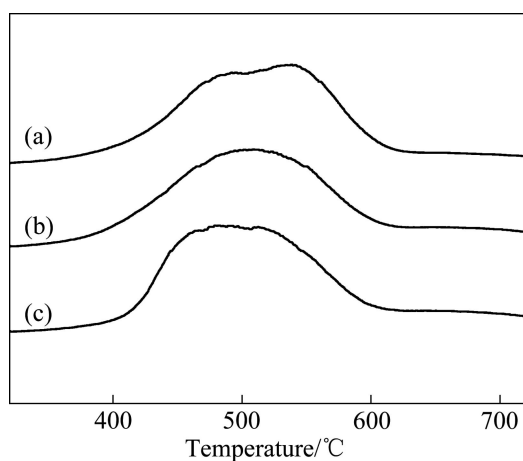


图 3 不同 Ni 含量 Ni/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱

Fig.3 TPR profiles of Ni/SiO₂ catalyst samples with different Ni contents: (a) $w(\text{Ni})=3.65\%$; (b) $w(\text{Ni})=7.95\%$; (c) $w(\text{Ni})=13.70\%$

2.4 催化剂的活性比表面测试(H₂-TPD)

H₂-TPD 方法是测定还原态催化剂上金属态 Ni 表面活性的有效方法之一, H₂ 脱附量反映催化剂活性中心的数目。如在 CH₄/CO₂ 重整反应中, 金属态 Ni 颗粒是 CH₄ 的裂解活性中心^[4]。图 4 所示为负载 Ni/SiO₂ 复合气凝胶催化剂的 H₂-TPD 谱。从图 4 可以看出, 各催化剂样品均只有一个 H₂ 脱附峰, 表明该催化剂仅存在一类活性中心, 其中, 3.65%Ni/SiO₂ 的脱附峰温

略高(542 °C)、7.95%Ni/SiO₂ 的脱附峰温次之(533 °C)、13.70%Ni/SiO₂ 的脱附峰温最低(530 °C)。这些样品的脱附峰温均很高, 表明其对氢的吸附能力较强。随着 Ni 含量的增加, 对应的氢脱附峰向低温方向移动, 表明催化剂对氢的吸附强度略微减弱。这与金属-载体之间相互作用减弱有关, 与 TPR 结果相吻合。由脱附峰面积可以看出, 催化剂的活性比表面积及吸氢量随着 Ni 含量的增高而增大, 表明 Ni 活性中心点增多。由此可见, Ni 纳米线/SiO₂ 催化剂具有较高的 Ni 分散度和 Ni 活性面积, 可提供反应初期较多的活性中心。

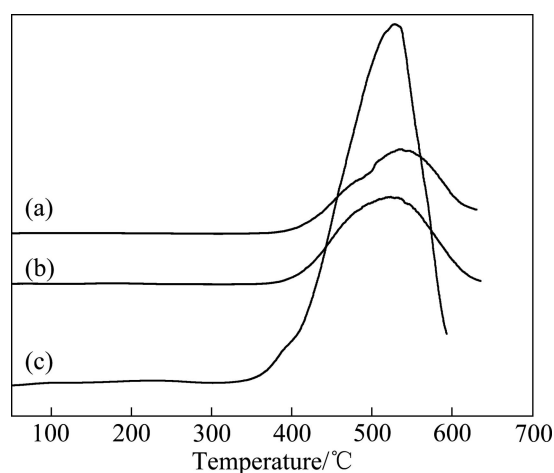


图 4 不同 Ni 含量 Ni/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPD 谱

Fig.4 H₂-TPD profiles of Ni/SiO₂ catalyst samples with different Ni contents: (a) $w(\text{Ni})=3.65\%$; (b) $w(\text{Ni})=7.95\%$; (c) $w(\text{Ni})=13.70\%$

2.5 热处理对催化剂微观结构的影响

负载型催化剂目前被广泛应用于汽车尾气净化、石油重整和 NO 转换等催化反应中, 而这些反应都要求催化剂在 550 °C 以上仍然具有较高的催化活性, 以防止烧结、积碳及纳米粒子长大导致失活等问题。由于本文作者制备的纳米级尺寸 Ni 活性组分以纳米线形态存在于复合气凝胶催化剂基体中, 因此, 有必要研究其热稳定性。

图 5 所示为 13.70%Ni/SiO₂ 复合气凝胶样品在 Ar 气氛中经 600 °C、6 h 热处理后的 TEM 像。从图 5 可以看出, SiO₂ 气凝胶基体三维网络骨架结构和尺寸未发生明显变化, 且金属 Ni 纳米线的形态和尺寸也未观察到明显长大现象。表明该金属单质 Ni 纳米线和气凝胶基体三维网络结构均具有较强的热稳定性。

表 2 所列为纯 SiO₂ 气凝胶和负载 Ni/SiO₂ 复合气凝胶在 Ar 气氛中经 600 °C、6 h 热处理后的比表面积

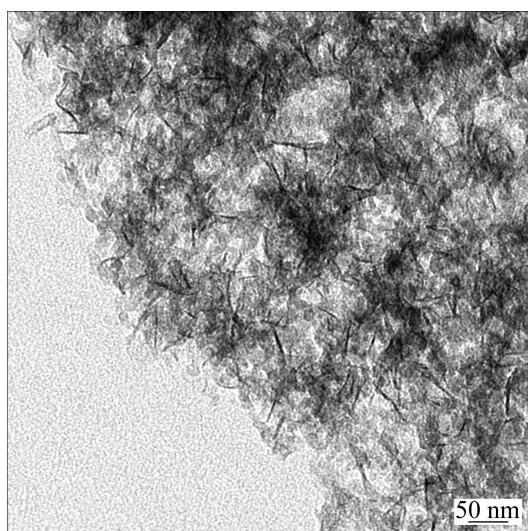


图 5 在 Ar 气氛中经 600 °C、6 h 热处理后复合气凝胶样品 ($w(\text{Ni})=13.70\%$) 的 TEM 像

Fig.5 TEM image of Ni/SiO₂ composite aerogels ($w(\text{Ni})=13.70\%$) calcined in Ar atmosphere at 600 °C for 6 h

表 2 经 600 °C、6 h 热处理后纯 SiO₂ 气凝胶和 Ni/SiO₂ 气凝胶的比表面积及孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure of SiO₂ aerogel and Ni/SiO₂ after calcined in Ar at 600 °C for 6 h

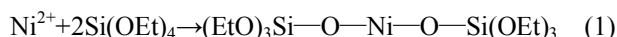
Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
SiO ₂	692.1	12.587	2.042
3.65% Ni/SiO ₂	532.8	10.446	1.354
7.95% Ni/SiO ₂	416.9	7.621	0.702
13.70% Ni/SiO ₂	355.8	5.984	0.435

及孔结构参数。与表 1 相比, 经 600 °C 热处理后, 纯 SiO₂ 气凝胶和复合气凝胶的比表面积与孔体积均下降、粒径增大, 纯 SiO₂ 气凝胶样品、3.65% Ni/SiO₂ 气凝胶和 7.95% Ni/SiO₂ 气凝胶样品的比表面积分别下降了 22.8%、18.4% 和 13.3%, 而 13.70% Ni/SiO₂ 气凝胶样品比表面积只下降了 6.7%, 这说明掺 Ni 复合气凝胶比纯 SiO₂ 气凝胶具有更强的热稳定性能。

2.6 镍纳米线形成机理分析

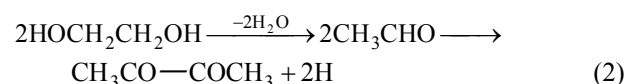
在催化剂作用下, TEOS 能与硝酸镍盐反应生成含镍硅酸乙酯^[17], 且具有不同的空间结构形式, 其中最简单的为含活性过渡金属 Ni 的硅酸乙酯以一维形式 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 存在, 该分子中仅存在 1 个 $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ 桥键与 Si 相连。通过控制原料

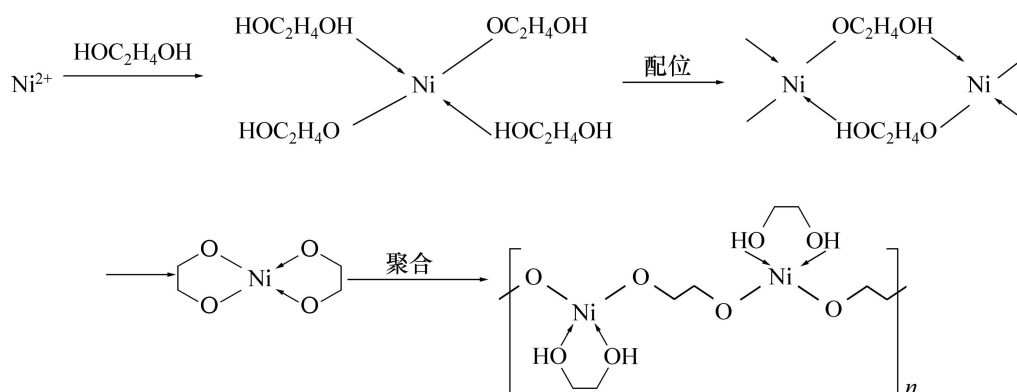
中金属硝酸盐与正硅酸乙酯的比例, 可制备二维和三维结构形式的金属硅酸乙酯。当 Ni 与 Si 的摩尔比较小时, 生成的含过渡金属硅酸乙酯主要是具有单一 $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ 桥键的 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3$, 其反应方程如下:



当 Ni 与 Si 的摩尔比较大时, 正硅酸乙酯完全转化生成含过渡金属硅酸乙酯, 而且 Si 原子可进一步与多个 $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ 桥键相连成空间结构, 其结构式与文献[13]中的相似。因此, 部分 Ni 以 $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ 桥键连接在 SiO₂ 骨架上形成复合凝胶, 这与 H₂-TPR 谱出现的与载体之间存在相互作用的非游离 NiO 态相吻合(见图 3)。此外, 当 TEOS 与金属离子的 $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ 桥键连接形成复合凝胶时, 未能形成桥键的金属离子、离子团、超细粒子或聚集体占据凝胶的空隙。

由于乙二醇在高温超临界流体下表现出很强的还原能力和配位能力, 且本研究中 Ni 与 Si 的摩尔比较小, 因此, 凝胶空隙中残存较少的金属 Ni²⁺ 等在经历还原过程和配位反应过程后, 最终形成 Ni 纳米线。FIEVET 等^[18]研究了乙二醇的还原特性, 认为乙二醇首先在高温下脱氢生成乙醛, 乙醛作为一种还原剂可提供一个 H 原子, 其过程见式(2), 其中, H 原子具有还原能力^[19]。Ni²⁺ 被乙醛分解的 H 原子还原生成大量单质镍晶核, 其过程见式(3)。另一个是乙二醇的配位反应过程。JIANG 等^[20]利用乙二醇的配位聚合反应制备出 TiO₂、SnO₂ 和 In₂O₃ 纳米线。LIU 等^[21]通过采用 Cu(CH₃COO)₂ 与乙二醇在不锈钢反应釜中于 160 °C 反应 18 h, 在没有任何添加剂和模板剂的条件下生成了直径为 30 nm、长度为 300 nm 的 Cu₂O 纳米线。根据 LIU 等^[21]提出的 Cu₂O 纳米线形成的还原-配位机理, 本文作者认为在超临界状态条件下, 乙二醇作为一种交联剂, 可与 Ni²⁺ 交联形成链状共价化合物, 链状化合物之间又经过相互还原与聚合的交替反应过程, 最终转化为相应的 Ni 纳米线, 生长在 SiO₂ 气凝胶骨架上。Ni 纳米线的形成过程如图 6 所示。值得注意的是, 以上两个反应过程相辅相成, 也就是同一过程的两个方面, 因此, 只有当乙二醇的还原与配位同时作用时才能生成 Ni 纳米线。



图 6 乙二醇与 Ni²⁺ 形成链状聚合物示意图Fig.6 Schematic illustration of linear complex formed between ethylene glycol and Ni²⁺

3 结论

1) 在超临界状态下, 利用乙二醇的还原及配位作用, 可原位制备出比表面积大、活性成分 Ni 含量 (0~13.7%, 质量分数) 可调的 Ni/SiO₂ 复合气凝胶, 其中金属单质 Ni 以一维纳米线的形态均匀地分散于 SiO₂ 三维网络基体上, 且载体骨架结构上存在着未还原完全的镍物种。

2) 随负载 Ni 含量的增加, Ni/SiO₂ 复合气凝胶的比表面积和孔体积减小, 金属与载体相互作用减弱、金属 Ni 活性比表面积增大。

3) 在 Ar 气氛中经 600 °C、6 h 热处理后, Ni 纳米线及三维网络纳米孔结构均表现出较强的热稳定性。

REFERENCES

- [1] 金荣超, 陈燕馨, 李文钊, 季亚英, 秦永生, 江 义. 甲烷部分氧化 Ni 催化剂及助剂的研究[J]. 物理化学学报, 1998, 14(8): 737-741.
JIN Rong-chao, CHEN Yan-xin, LI Wen-zhao, JI Ya-ying, QIN Yong-shen, JING Yi. Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for the partial oxidation of methane to syngas[J]. Acta Phys-Chim Sin, 1998, 14(8): 737-741.
- [2] RAUTANEN P A, AITTAMAA J R, KRAUSE A O I. Liquid phase hydrogenation of tetralin on Ni/Al₂O₃[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(4): 1247-1254.
- [3] RESHETENKO T V, AVDEEVA L B, ISMAGILOV Z R, CHUVILIN A L, USHAKOV V A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane

decomposition[J]. Appl Catal A: General, 2003, 247: 51-63.

- [4] 李春林, 伏义路, 卞国柱. 不同方法制备的 Ni/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 催化剂对 CH₄-CO₂ 重整反应的催化性能[J]. 催化学报, 2003, 24(3): 187-192.
LI Chun-lin, FU Yi-lu, BIAN Guo-zhu. Performance of Ni/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ catalyst prepared by different methods for carbon dioxide reforming of methane[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(3): 187-192.
- [5] HAO Z G, ZHU Q S, JIANG Z, HOU B L, LI H Z. Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90: 113-121.
- [6] 冉茂飞, 储 伟, 文 婕, 李延芳. 助剂铬对 Ni/MgO 催化剂 CVD 法制备碳纳米管的促进作用[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30: 231-235.
RAN Mao-fei, CHU Wei, WEN Jie, LI Yan-fang. Promoting effects of chromium on Ni/MgO catalysts for CNTs synthesis by chemical vapor deposition method[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30: 231-235.
- [7] DAVIDIAN T, GUILHAUME N, IOJOIU E, PROVENDIER H, MIRODATOS C. Hydrogen production from crude pyrolysis oil by a sequential catalytic process[J]. Appl Catal B: Environmental, 2007, 73(2): 116-127.
- [8] RAO A P, RAO A V, PAJONK G M. Microstructural and physical properties of the ambient pressure dried hydrophobic silica aerogels with various solvent mixtures[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 10-18.
- [9] 吴俊升, 李晓刚, 杜 伟, 陈 华. 纳米多孔气凝胶材料在催化和吸附领域的应用[J]. 功能材料, 2004, 35(s): 2682-2688.
WU Jun-sheng, LI Xiao-gang, DU Wei, CHEN Hua. The applications of aerogels in catalysis and adsorption[J]. Function Materials, 2004, 35(s): 2682-2688.
- [10] LAZARO M J, ECHEGOYEN Y, SUELVE I, PALACIOS J M, MOLINER R. Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and

- Ni-Cu-SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method[J]. Appl Catal A: General, 2007, 329: 22–29.
- [11] PIAO L Y, LI Y D, CHEN J L, CHANG L, JERRY Y S L. Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst[J]. Catal Today, 2002, 74: 145–155.
- [12] YUTAKA T, KOJI T. Preparation, thermal stability, and CO oxidation activity of highly loaded Au/titania-coated silica aerogel catalysts[J]. Appl Catal A: General, 2008, 342: 113–118.
- [13] 赵越卿, 赵海雷, 梁英华, 贾千一, 郭红霞, 沈毅. CuO(CoO, MnO)/SiO₂ 纳米复合气凝胶催化剂载体的溶胶-凝胶法制备及成胶机理[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(5): 658–662.
- ZHAO Yue-qing, ZHAO Hai-lei, LIANG Ying-hua, JIA Qian-yi, GUO Hong-xia, SHEN Yi. Preparation and gelation mechanism of CuO(CoO, MnO)/SiO₂ nanocomposite aerogel as catalyst carrier by the sol-gel process[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(5): 658–662.
- [14] 刘迎新, 未作君, 陈吉祥, 张继炎, 李新学, 魏雄辉. 溶胶-凝胶法制备 Ni-SiO₂ 催化剂的表征与性能[J]. 物理化学学报, 2004, 20(7): 780–784.
- LIU Ying-xin, WEI Zuo-jun, CHEN Ji-xiang, ZHANG Ji-yan, LI Xin-xue, WEI Xiong-hui. Sol-gel preparation, characterization and hydrogenation property of silica supported Ni catalyst[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2004, 20(7): 780–784.
- [15] 朱庭良, 李贵安, 叶录元, 邓仲勋, 王鹏飞. DMF 及热处理对常压制备 Cu 掺杂 SiO₂ 纳米复合气凝胶的影响[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 126–130.
- ZHU Ting-liang, LI Gui-an, YE Lu-yuan, DENG Zhong-xun, WANG Peng-fei. Effect of DMF and heat treatment on the copper-doped silica nanocomposite aerogel prepared by ambient drying[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2009, 25(1): 126–130.
- [16] 赵永祥, 武志刚, 张临卿, 刘滇生, 徐贤伦. 溶胶-凝胶法制备 NiO/SiO₂ 催化剂研究[J]. 分子催化, 2001, 15(5): 369–373.
- ZHAO Yong-xiang, WU Zhi-gang, ZHANG Lin-qing, LIU Dian-sheng, XU Xian-lun. Study on the NiO/SiO₂ catalysts prepared by sol-gel method[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2001, 15(5): 369–373.
- [17] BUCKLEY A M, GREENBLATT M. The preparation and characterisation of silica aerogels and xerogels doped with transition metal species[J]. J Non-Cryst Solids, 1992, 146: 97–110.
- [18] FIEVET F, LAGIER J P, BLIN B. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal powders[J]. Solid State Ionics, 1989, 32/33: 198–205.
- [19] WAN S M, GUO F, SHI L, PENG Y Y, LIU X Z, ZHANG Y G, QIAN Y T. Single-step synthesis of copper sulfide hollow spheres by a template interface reaction route[J]. J Mater Chem, 2004, 14: 2489–2491.
- [20] JIANG X C, WANG Y L, HERRICKS T, XIA Y N. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires[J]. J Mater Chem, 2004, 14: 695–703.
- [21] LIU X Y, HU R Z, XIONG S L, LIU Y K, CHAI L L, BAI K Y, QIAN Y T. Well-aligned Cu₂O nanowire arrays prepared by an ethylene glycol-reduced process[J]. Mater Chem Phys, 2009, 114: 213–216.

(编辑 陈卫萍)