

Schiff 碱改性法制备 SBA-15 型介孔分子筛 负载的纳米氧化镍

喻龙宝* 徐 虎 施亚玉 张文鹏 殷恒波 张雄飞

(江苏大学化学化工学院 镇江 213012)

摘 要 基于 Schiff 碱功能单体的改性作用,采用共缩聚方法,制备了 SBA-15 型介孔分子筛负载的氧化镍纳米粒子。采用小角 X 射线散射 (small angle XRD)、广角 X 射线衍射 (wide angle XRD)、紫外-可见光谱 (UV-Vis)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和 N_2 吸附-脱附测定对制得的样品进行了表征。结果表明,制得的样品具有 SBA-15 型介孔分子筛典型的二维六方有序结构, NiO 纳米粒子主要分布于 SBA-15 型介孔分子筛的孔道内。当功能单体的含量不超过 10% 时, SBA-15 型介孔分子筛的孔径在 6 ~ 8 nm 范围内;而当功能单体的含量达到 15% 时, SBA-15 型介孔分子筛的孔道被严重堵塞,孔径降为 3.8 nm。NiO 纳米粒子的尺寸随着功能单体含量的增加而增大。

关键词 介孔分子筛, Schiff 碱, 氧化镍, 纳米粒子

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)10-1163-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20595

规整的介孔材料是纳米金属和纳米金属氧化物的理想载体,这是因为它们不但具有高比表面积和均一的孔道结构,而且孔道尺寸可以根据需要在 2 ~ 50 nm 范围内调节,孔道表面可以嫁接各种有机基团进行改性^[1-4]。与 MCM-41 相比, SBA-15 型介孔分子筛具有更厚的孔壁和更大的孔径,因而具有更好的稳定性^[5]。近年来,有关 SBA-15 型介孔分子筛负载纳米金属或纳米金属氧化物的研究已有大量文献报道^[6-9]。

纳米氧化镍具有价廉的特点,在加氢脱硫和加氢脱氯等催化工艺中具有广泛的用途;在超级电容器中是替代昂贵的氧化钨的理想电极材料^[10-11]。然而,有关 SBA-15 型介孔分子筛负载纳米氧化镍的研究,文献中仅有少量报道。Park 等^[10]基于聚氧化乙烯 (PEO) 与 Ni^{2+} 的配合作用制备了 NiO/SBA-15 催化剂,并发现当聚氧化乙烯与模版剂的比率达到 4.5 时,规整的介孔结构则不能形成。Lu 等^[12]发现,采用热处理法制备的纳米氧化镍主要分布于 SBA-15 分子筛的外表面,而采用溶剂浸渍法制备的纳米氧化镍主要占据分子筛的孔道内。邵芸等^[13]将硅烷偶联剂 3-氨丙基三甲氧基硅烷嫁接到 SBA-15 分子筛表面,制备了氯苯加氢脱氯催化剂 Ni/SBA-15。与上述研究者在制备过程中引入的氨基或醚氧原子相比,由于水杨醛衍生的 Schiff 碱与后过渡金属离子可形成 π 反馈键,因而具有更强的配位作用。在先前的研究中,我们利用 Schiff 碱功能单体制备了 SiO_2 负载的 Ag 纳米粒子催化剂^[14]。本文将基于 Schiff 碱功能单体的改性作用制备了 SBA-15 型介孔分子筛负载的纳米 NiO。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

NOVA2000 型表面积和孔径分析仪 (美国 Quntachrome 公司), D/MAX 2500PC 型 X 射线粉末衍射

2012-12-21 收稿, 2013-01-31 修回

江苏大学高级人才基金项目 (1283000057)

通讯联系人: 喻龙宝, 副教授; Tel: 0511-88787591; Fax: 0511-88781800; E-mail: longbaoyu@ujs.edu.cn; 研究方向: 纳米催化和有机功能材料合成

仪(日本 Rigaku 公司),UV-2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司),TENCNAI-12 型高分辨透射电子显微镜(荷兰 Phillips 公司)。

P123(氧化乙烯-氧化丙烯-氧化乙烯三嵌段共聚物,97%)购自美国 Aldrich 公司,正硅酸乙酯(分析纯)、水杨醛(分析纯)、六水硝酸镍(分析纯)和 *N*- β -(氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷(化学纯)均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 NiO/SBA-15 样品的制备 将 4.0 g P123 和 24.4 mL 浓盐酸加入装有 120.5 mL 蒸馏水的反应瓶中,使溶液 pH \leq 1。然后,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 下,加入设定量的正硅酸乙酯(TEOS)和 *N*- β -(氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷(DL-602),并使各反应物的物质量之比为 TEOS:DL-602:P123:HCl:H₂O = (1 - x): x :0.017:6.1:162。恒温反应 22 h 后,装入带聚四氟乙烯衬里的水热反应釜中,373 K 晶化 48 h,过滤、洗涤、干燥,制得的样品记作 SBA-15-(I)。

将 1 g SBA-15-(I)分散于 45 mL 乙醇溶液中,并慢慢滴入 0.8 mL 水杨醛,45 $^{\circ}\text{C}$ 下,搅拌反应 8 h,过滤、洗涤、干燥,制得的样品记作 SBA-15-(II)。

将 1.0 g SBA-15-(II)分散于 50 mL 乙醇溶液中,然后加入 0.6 g 六水硝酸镍,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 下,搅拌反应 8 h,过滤、洗涤、干燥,制得的样品记作 SBA-15-(III)。最后,将 SBA-15-(III)放入马福炉中,500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 5 h,制得的样品记作 SBA-15-(IV)。

这种方法的特点在于:一方面,采用共缩聚工艺可以使水杨醛衍生的 Schiff 碱功能单体均匀嫁接于 SBA-15 分子筛基体上,从而保证功能单体主要分布于分子筛孔道内(因为分子筛内表面积远大于外表面积);另一方面,利用 Schiff 碱的强配位作用,使 Ni²⁺ 发生选择性配位反应,从而将其导入分子筛孔道内。

1.2.2 样品表征 在 77 K 下测定 N₂ 吸附-脱附等温线。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算,孔径分布和孔体积采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算。样品 XRD 测试采用 Cu 靶(λ = 0.15418 nm),管电压为 40 kV,管电流为 50 mA。扫描速度 1 $^{\circ}$ /min,小角扫描范围为 1 $^{\circ}$ ~10 $^{\circ}$,广角扫描范围为 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 。紫外-可见分光光度计测定样品:扫描范围 200~600 nm,扫描狭缝 5.00 nm,以 BaSO₄ 为参考白板,扫描速度 240 nm/min。

电子显微镜测试制样是将样品加入无水乙醇中超声分散,然后将分散好的样品滴在微型铜栅网上晾干。测试加速电压为 100~120 kV。

2 结果与讨论

2.1 样品小角 XRD 表征

图 1 为不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV)的小角 XRD 图。由图 1 可见,样品 *a*、*b*、*c* 和 *d* 在小角区均呈现出 3 个特征衍射峰,分别归属于(100)、(110)和(200)晶面,这表明制得的样品具有 SBA-15 型介孔分子筛典型的二维六方有序结构^[10];虽然样品 *e* 的(110)和(200)晶面衍射峰近乎消失,但仍可观察到(100)晶面衍射峰。随着功单体含量的增加,(100)、(110)和(200)晶面衍射峰的强度均呈下降趋势,这可能因为 NiO 纳米粒子主要分布于分子筛的孔道内,随着功单体含量增加,沉积在孔道表面上的 NiO 数量就会增加,从而就会降低非晶孔壁的散射强度,这与 Park 等^[10]的研究结果具有相似性。

2.2 样品广角 XRD 表征

图 2 为不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV)的广角 X 射线衍射图。由图 2 可见,在 2 θ 分别为 37 $^{\circ}$ 、43 $^{\circ}$ 、62 $^{\circ}$ 、75 $^{\circ}$ 和 79 $^{\circ}$ 处出现了氧化镍晶体的特征衍射峰,分别归属于(111)、(200)、(220)、(311)和(322)晶面^[15-16]。随着功能单体含量的增加,衍射峰变得尖锐,峰强度增大,这表明氧化镍粒子的尺寸随着功能单体含量的增加而增大,这可能因为功能单体越多,通过配位反应结合的镍离子就越多,焙烧过程中生成的氧化镍就越多,导致氧化镍纳米粒子的尺寸增大。

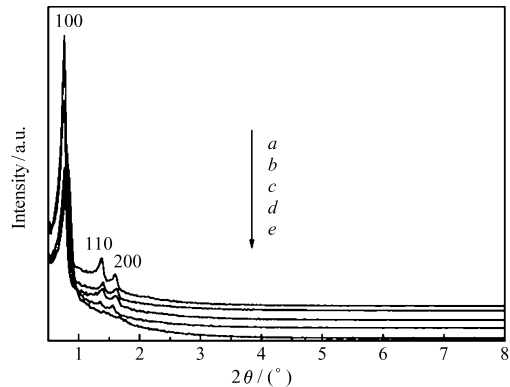


图 1 不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV) 的小角 XRD 图

Fig. 1 Small angle XRD patterns of the samples obtained by modification with different loadings of functional monomer

a. 2.5% ; b. 5% ; c. 7.5% ; d. 10% ; e. 15%

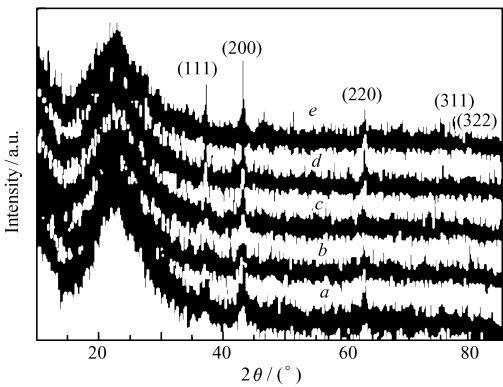


图 2 不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV) 的广角 XRD 谱图

Fig. 2 Wide angle XRD patterns of the samples obtained by modification with different loadings of functional monomer

a. 2.5% ; b. 5% ; c. 7.5% ; d. 10% ; e. 15%

2.3 样品 UV-Vis 漫反射光谱分析

图 3 为不同含量功能单体制得的 SBA-15-(IV) 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图。从图 3 可以看出,约在 230 nm 处的吸收峰归属于 SiO₂,而约在 300 nm 处的吸收峰应归属于氧化镍纳米粒子中的等离子体共振吸收^[16]。由图 3 可见,随着功能单体含量增加,氧化镍纳米粒子吸收峰的峰位向右移动,即向长波方向移动。这印证了广角 XRD 关于氧化镍纳米粒子尺寸变化的分析结果,即随着功能单体含量增加,氧化镍纳米粒子的尺寸增大。

2.4 样品 HRTEM 表征

图 4 为功能单体含量为 5% 样品 SBA-15-(IV) 的 TEM 照片。由图 4 可见,当电子束垂直于圆柱体主轴时,可观察到样品孔道呈现纳米管状平行排列(图 4A),而当电子束平行于圆柱体主轴时,可观察到样品介孔的六方规整排列(图 4B),这与小角

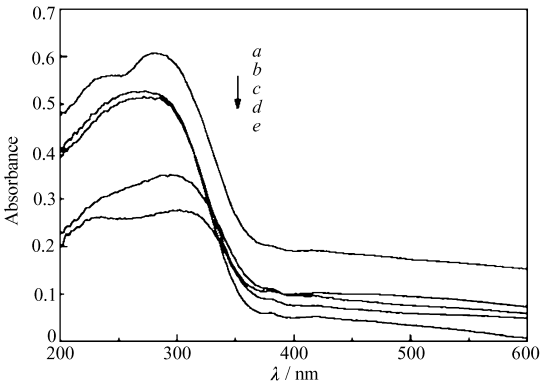


图 3 不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV) 的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig. 3 Diffusive-reflectance UV-Vis spectra of the samples obtained by modification with different loadings of functional monomer

a. 2.5% ; b. 5% ; c. 7.5% ; d. 10% ; e. 15%

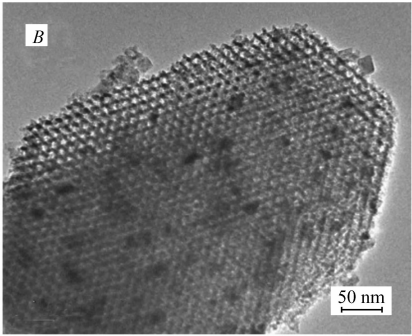
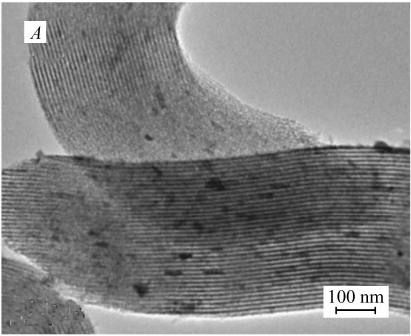


图 4 功能单体含量为 5% 制得的样品 SBA-15-(IV) 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images with electron beam perpendicular(A) and parallel(B) to the main axis of the cylindrical pores of the sample obtained by modification with a loading of 5% functional monomer

XRD 的分析结果是一致的。NiO 纳米粒子绝大多数分布在分子筛的孔道内,虽然分布较为均匀,但其尺寸并不均一,有些尺寸大的 NiO 纳米粒子沿着孔道生长的长度甚至超过 30 nm,导致分子筛的一些孔道可能已经被完全堵塞。其它不同功能单体含量的 4 个样品也具有类似的结果。

2.5 样品比表面积与孔径分析

图 5 为不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV) 的 N₂ 吸附-脱附等温线。由图 5 可以看出,样品均呈现了 SBA-15 型介孔分子筛典型 Langmuir IV 型的吸附特征^[17]。随着功能单体含量的增加,吸附-脱附等温线滞后环面积呈现减小的趋势,其中样品 e 减小最大。

图 6 为样品的孔径分布曲线。由图 6 可以看出,样品 a、b、c 和 d 的孔径均在 6~8 nm 范围内,而样品 e 的孔径明显减小,其孔径在 3~4 nm 范围内。

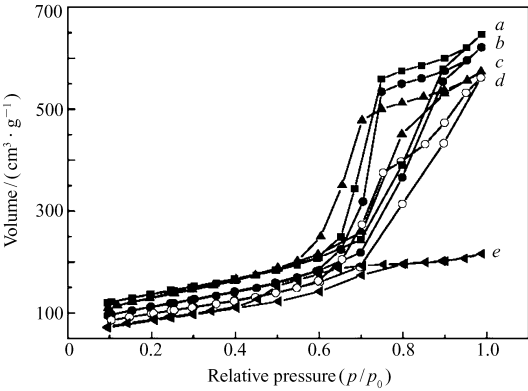


图 5 不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV) 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 5 Isothermal curves of nitrogen adsorption-desorption for the samples obtained by modification with different functional monomer loadings

a. 2.5%; b. 5%; c. 7.5%; d. 10%; e. 15%

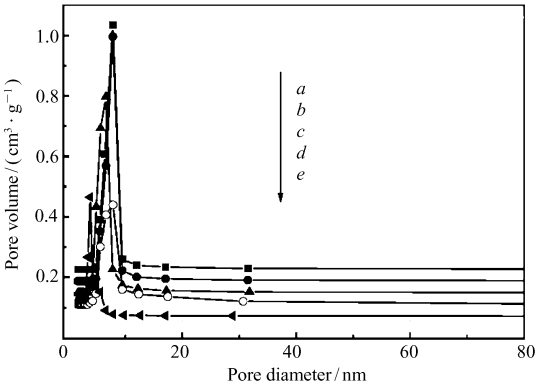


图 6 不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV) 的孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution of the samples obtained by modification with different loadings of functional monomer

a. 2.5%; b. 5%; c. 7.5%; d. 10%; e. 15%

表 1 列出了样品的比表面积、平均孔径和孔容的计算结果。由表 1 推断,NiO 纳米粒子主要分布于介孔分子筛的孔道内,正因为如此,随着功能单体含量的增加,通过配位导入介孔分子筛孔道内的 Ni²⁺ 增多,焙烧过程中形成了更多且更大的 NiO 纳米粒子,导致样品 a、b、c 和 d 的比表面积和孔容呈现减小趋势。然而,样品 a、b、c 和 d 的孔径却表现了较大的波动,样品 a 和 c 的孔径较小,对应较大的比表面积;而样品 b 和 d 的孔径较大,对应较小的比表面积,这可能因为:与样品 a 和 c 相比,样品 b 和 d 中,更多较小孔径的孔道被完全堵塞,从而导致孔径变大,比表面积反而减小。当功能单体含量增大至 15% 时,样品 e 的比表面积、平均孔径和孔容显著减小,这与小角 XRD 的测试结果也是吻合的。这可能由于功能单体用量太大,一方面,分子筛的规整性受到破坏而发生了塌陷;另一方面,孔道中形成的 NiO 纳

表 1 不同含量功能单体制得的样品 SBA-15-(IV) 的比表面积、孔径和孔容
Table 1 Specific surface area, pore diameter and volume of the samples obtained by modification with different loadings of functional monomer

Sample	Functional monomer loading/%	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore diameter/nm	BJH pore volume/(mL·g ⁻¹)
a	2.5	576.6	6.83	1.02
b	5	506.1	7.84	1.01
c	7.5	549.2	6.62	0.92
d	10	483.3	7.85	0.88
e	15	406.5	3.84	0.32

米粒子数目最多,尺寸最大,并且被完全堵塞的孔道也最多。

3 结 论

通过引入 Schiff 碱功能单体,开发了一种制备 SBA-15 型介孔分子筛负载纳米氧化镍的新方法。采用该方法可以将氧化镍纳米粒子限制在分子筛孔道内生成,并且沿着孔道方向生长。通过控制功能单体的用量可以调节 SBA-15 型介孔分子筛的结构、规整性以及氧化镍纳米粒子的尺寸。

参 考 文 献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism[J]. *Nature*,1992,**359**:710-712.
- [2] Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, *et al.* The Preparation of Alkyltrimethylammonium-kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials[J]. *Bull Chem Soc Jpn*,1990,**63**(4):988-992.
- [3] Monnier A, Schueth F, Huo Q, *et al.* Cooperative Formation of Inorganic-organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures[J]. *Science*,1993,**261**(5126):1299-1303.
- [4] On D T, Desplandier-Giscard D, Danumah C, *et al.* Perspectives in Catalytic Applications of Mesostructured Materials[J]. *Appl Catal A Gen*,2003,**253**:545-602.
- [5] Bore M T, Pham H N, Switzer E E, *et al.* The Role of Pore Size and Structure on the Thermal Stability of Gold Nanoparticles within Mesoporous Silica[J]. *J Phys Chem B*,2005,**109**(7):2873-2880.
- [6] Yang C M, Kalwei M, Schuth F, *et al.* Gold Nanoparticles in SBA-15 Showing Catalytic Activity in CO Oxidation[J]. *Appl Catal A Gen*,2003,**254**:289-296.
- [7] Yan W, Chen B, Mahurin S M, *et al.* Surface Sol-gel Modification of Mesoporous Silica Materials with TiO₂ for the Assembly of Ultrasmall Gold Nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*,2004,**108**(9):2793-2796.
- [8] Liu J H, Chi Y S, Lin H P, *et al.* Design of a High-performance Catalyst for CO Oxidation: Au Nanoparticles Confined in Mesoporous Aluminosilicate[J]. *Catal Today*,2004,**93/95**:141-147.
- [9] Zhao X G, Shi J L, Hu B, *et al.* In Situ Formation of Silver Nanoparticles Inside Pore Channels of Ordered Mesoporous Silica[J]. *Mater Lett*,2004,**58**(16):2152-2156.
- [10] Park Y, Kang T, Kim P, *et al.* Encapsulation Method for the Dispersion of NiO onto Ordered Mesoporous Silica, SBA-15, Using Polyethylene Oxide[J]. *J Colloid Interface Sci*,2006,**295**:464-471.
- [11] Cao Y, Cao J, Zheng M, *et al.* Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties of Ordered Mesoporous Carbons Containing Nickel Oxide Nanoparticles Using Sucrose and Nickel Acetate in a Silica Template[J]. *J Solid State Chem*, 2007,**180**:792-798.
- [12] Lu B, Kawamoto K. Preparation of the Highly Loaded and Well-dispersed NiO/SBA-15 for Methanation of Producer Gas[J]. *Fuel*,2012,**103**:699-704.
- [13] SHAO Yun, WAN Haiqin, XU Zhaoyi, *et al.* Ni/SBA-15 Catalytic Chlorobenzene Hydrodechlorination[C]//The Sixth National Symposium on Environmental Chemistry. Shanghai: Shanghai Normal University, Fudan University, Shanghai Jiaotong University,2011:375 (in Chinese).
邵芸,万海勤,许昭怡,等. Ni/SBA-15 催化氯苯加氢脱氯[C]//第六届全国环境化学学术大会论文集. 上海:上海师范大学,复旦大学,上海交通大学,2011:375.
- [14] Yu L, Shi Y, Zhao Z, *et al.* Ultrasmall Silver Nanoparticles Supported on Silica and Their Catalytic Performances for Carbon Monoxide Oxidation[J]. *Catal Commun*,2011,**12**:616-620.
- [15] Lensveld D J, Mesu J G, Dillen A J, *et al.* Synthesis and Characterisation of MCM-41 Supported Nickel Oxide Catalysts[J]. *Micropor Mesopor Mat*,2001,**44/45**:401-407.
- [16] Gondal M A, Saleh T A, Drmash Q A. Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles Using Pulsed Laser Ablation in Liquids and Their Optical Characterization[J]. *Appl Surf Sci*,2012,**258**:6982-6986.
- [17] Zhao D, Huo Q, Feng J, *et al.* Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures[J]. *J Am Chem Soc*,1998,**120**:6024-6036.

Preparation of NiO Nanoparticles Supported on SBA-15 Mesoporous Molecular Sieve Modified by Schiff Base Monomer

YU Longbao*, XU Hu, SHI Yayu, ZHANG Wenpeng, YIN Hengbo, ZHANG Xiongfei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212012, China)

Abstract With copolymeric modification by Schiff base monomer, NiO nanoparticles supported on SBA-15 mesoporous molecular sieves were prepared and characterized by powder X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectrometer, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and N₂ adsorption-desorption isotherms. The results show that the as-prepared samples possess a bi-dimensional P6mm hexagonal symmetry of the pores and the formed NiO nanoparticles are mainly dispersed into channels of SBA-15. When the loadings of Schiff base monomer are less than 10%, the pore diameter is in the range of 6 ~ 8 nm. Increasing the loading of Schiff base monomer up to 15%, the channels of SBA-15 are severely blocked by encapsulated NiO nanoparticles and the pore diameter is reduced to 3.8 nm. In addition, NiO nanoparticle size increases with increasing Schiff base monomer loading.

Keywords mesoporous molecular sieve, Schiff base, nickel oxide, nanoparticle