

新型纳米 Ni 催化剂催化氧化乙硫醇

贾苏慧^{1,2}, 梅 华², 邓海燕²

(1. 南京信息职业技术学院计算机软件学院, 江苏 南京 210023)

(2. 南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)存在下,通过小的纳米粒子自组装,我们合成了具有纳米尺度直径和微尺度长度的纳米链.通过等离子体将该 Ni 纳米链处理,去除覆盖在其表面的 PVP.得到的样品通过 TEM、EDX、XRD 等表征.本文并对 Ni 纳米链氧化乙硫醇的催化性能进行评价,结果表明,经过等离子体处理过的 Ni 纳米链的催化氧化乙硫醇性能优于其他的 NiO 催化剂.此外,我们也研究了催化剂的重复性效果.纳米粒子表面的性质在制备及应用过程中的重要性在此得到了验证,这些结果进一步表明纳米技术在催化领域具有潜在应用价值.

[关键词] Ni 纳米链,等离子体,乙硫醇氧化,催化效率

[中图分类号] O643.36 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2014)03-0067-06

Novel Ni Nanochains Catalyst for Catalytic Oxidation of Ethanethiol

Jia Suhui^{1,2}, Mei Hua², Deng Haiyan²

(1. Institute of Computer & Software, Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210023, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Ni nanochains with diameters of nanoscale and lengths of microscale were synthesized by the assembly of small nanoparticles in the presence of a multidentate ligand poly(vinyl pyrrolidone) (PVP). Then the Ni nanochains were treated by plasma to remove PVP that coated onto the surface of Ni nanochains. The samples were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The catalytic performance of Ni nanochains for the oxidation of ethanethiol was evaluated and the results showed that the catalyst activity of Ni nanochains is better than those of other NiO catalysts. The repeated catalytic activity of catalysts for the oxidation of ethanethiol was also investigated. The importance of the surface properties of nanoparticles in operating functionalities was recognized. These results suggest that nanotechnology developed here has the potential application in the field of catalysis.

Key words: Ni nanochains, plasma, ethanethiol oxidation, catalyst efficiency

由于金属纳米粒子在催化、光电、电子工业及其他领域存在潜在的应用价值,近年来人们越来越多地关注金属纳米粒子的制备和表征^[1-6].众所周知,金属纳米粒子的尺寸和形状决定其物理性质,这样我们可控制纳米材料的尺寸和形状,制备结构复杂的纳米粒子,进一步提高其性能,使其在更广泛领域被应用^[7,8].NiO 是一种研究较广的材料,被广泛应用在很多领域,如:催化^[9-11]、电池电极^[12,13]、电化学电容器等^[14,15].这些材料传统的制备方法有:将 NiO 或 Ni(OH)₂ 浸渍、固态反应、蒸发和电沉积^[16]等.然而,这些方法制备出来的 NiO 或 Ni(OH)₂ 通常表面积较低,因此会降低活性部位的数目,而这些活性部位有利于催化和电化学反应,这势必会降低催化和电化学反应的效率.

Liu C M 等最近研究发现在多齿状配合基 PVP 的存在下可以得到可控尺寸和形状的 Ni 纳米链^[17].虽然其中会夹杂一些聚合物,但还是可以得到整齐有序的 Ni 纳米粒子,例如具有纳米尺寸直径和微米尺寸长度的项链状纳米链.此外,得到的纳米链与团聚的金属相比,磁矫顽力性质明显提高.他们发现制备得到的 Ni 纳米链即使在常温环境中老化 6 个月,表面也没有被氧化的迹象,由此说明由于 PVP 的保护 Ni 纳米

收稿日期:2013-09-16.

基金项目:江苏省科技厅产学研前瞻性项目(BY2012033).

通讯联系人:梅华,副教授,研究方向:化学工程. E-mail: njmei608@sohu.com

链非常稳定.然而这种稳定性却不利于催化反应,因为具有催化作用的活性部位被覆盖在 Ni 纳米链表面的 PVP 覆盖.因此,为了得到高活性的催化剂,在本文中我们用到表面改性技术.表面改性技术是通过改变粒子表面性质得到有效纳米粒子的一种方法^[18].表面改性技术能够有效地改变粒子表面层与面之间的距离,但要保证纳米粒子簇不会受到影响.因此本文选用等离子体作为能源除去覆盖在纳米粒子表面的 PVP.本文研究的主要内容是制备具有可控形貌的 Ni 纳米粒子,并以此作为催化剂,研究其氧化乙硫醇的性能.

1 实验部分

1.1 实验试剂

本文实验中用到的所有化学试剂均为标准化学试剂.

1.2 样品的制备

1.2.1 PVP 软模板方法制备 Ni 纳米链(PVP-Ni 纳米链)

根据文献[17]制备得到纯净的 Ni 纳米链.将 5 mL 乙二醇(EG)加热到沸点(约 195 °C),回流 5 min,然后将 1 mL 水合肼(50%,体积分析纯)逐滴加入到沸腾的溶液中,2 min 后在剧烈搅拌下向沸腾的溶液中迅速加入 2.5 mL $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(0.2 mol/L,溶解在 EG 中)和 5 mL PVP(0.3 mol/L,溶解在 EG 中)溶液.回流 60 min 后,通过离心得到松散的黑色粉末.粉末用无水乙醇反复洗涤 6 次以上,真空干燥箱中 80 °C 蒸发去除残余的溶剂.该 Ni 纳米粒子表面覆盖有 PVP,由于受到 PVP 的保护非常稳定.

1.2.2 等离子体处理(PT-Ni 纳米链)

众所周知,等离子体表面改性技术能够改变材料表面的性质但不影响粒子的物理性质.将 1.2.1 得到的 Ni 纳米链通过等离子体(CTP-2000K,南京苏曼电子有限公司,中国)处理去除 Ni 纳米链表面覆盖的 PVP($t=1.5$ h, $I=0.7$ A,空气中).

1.2.3 沉淀氧化协同微波法制备 NiO 纳米粒子(MW-NiO NPs)

根据文献,将 100 mL 3.2 mol/L 的 NaOH 加热到 70 °C 后向体系中逐滴滴加 50 mL 0.6 mol/L 的 Ni(NO_3)₂·6H₂O 溶液,此时得到的产物为 Ni(OH)₂.然后,边搅拌边向体系中逐滴加入 100 mL NaClO(质量 12%)作为氧化剂氧化 Ni(OH)₂(记为 PO).然后将制备好的 PO 置入微波容器中微波 10 min,冷却后过滤,用去离子水洗涤几次,在 110 °C 的干燥箱中干燥 20 h.最后,将沉淀物 400 °C 煅烧 3 h 得到纯净的 NiO 纳米粒子.

1.2.4 溶胶-凝胶法制备 NiO 粉末(TT-NiO NPs)

根据文献[16],在一个充满 N₂ 的三颈烧瓶中,加入 NiCl₂ 和 NaOC₂H₅(摩尔比 NiCl₂:NaOC₂H₅=1:2),边搅拌边加入无水乙醇.混合物加热回流 3h,然后冷却至室温.边搅拌边向溶液中滴加 0.2 mol/L 的 NH₄OH 溶液,形成溶胶,继续搅拌过夜.凝胶用乙醇溶液(50%,体积)洗涤去除 NaCl,过滤 3 次,最后用无水乙醇洗涤.洗涤后的凝胶以 0.5 °C/min 的速度升到 65 °C,然后加热到 110 °C,并保持 1h.最后,以 5 °C/min 的速度加热到煅烧温度(400 °C),并保持 3 h.

1.3 样品的表征

纳米簇透射电镜(TEM)的图像用 HITACHI H-7650(Hitachi High-Technologies Corp., Japan)拍摄,电压为 80 kV,室温下.将制备好的溶液逐滴滴加到由碳膜支撑的 200 目的铜网上室温下干燥制备样品. NORAN-VANTAGE EDX(NORAN Co. Ltd, USA)分析纳米链元素.本文中, D8 ADVANCE X-射线仪(40 kV, 30 mA)测 XRD 形状,表征晶体结构, 2θ 扫描角扫描速度为 0.05°/0.5 s,变化角度为 20°~80°.

1.4 催化剂活性的测量

将 1 mL 乙硫醇加入到石油醚(沸点为 333~363 K)中得到浓度为 $1\,000 \times 10^{-6}$ 的乙硫醇溶液.向盛有 10 mL 上述乙硫醇溶液的三颈烧瓶中分别加入 0.1 mL NaClO(质量 5%)和 0.05 g 不同的催化剂(MW-NiO NPs, TT-NiO NPs, PVP-Ni 纳米链和 PT-Ni 纳米链).在另一烧瓶中同样加入 10 mL 乙硫醇溶液,并加 0.1 mL NaClO(无任何催化剂)作为参照样,通过气相色谱分析剩余的乙硫醇量.

2 结果和讨论

如图 1(a)所示,所有的 Ni 纳米链尺寸在 150~250 nm 范围内,它们之间互相排列紧密,形成微米级

长度的支状和项链状. 灰色絮状物是起软模板作用的 PVP 分子. 实验开始形成很小的纳米粒子, 随着回流时间的增加, 由于磁偶极子之间的相互作用和 PVP 模板的影响, 小的 Ni 纳米粒子分散开又聚集形成更大的纳米粒子. 更大的 Ni 纳米粒子由于更强的各向异性的磁力通过自组装形成具有分支的项链状纳米链^[17]. 经过乙醇洗涤过后, 在纳米链周围看不到絮状物 (如图 1(b)). 然而, 正如 Liu C M 等人报道, 这种 Ni 纳米链非常稳定^[17], 这表明有一层非常薄的 PVP 覆盖在 Ni 纳米链上. 图 1(c-1) 和 (c-2) 显示的是通过等离子体处理后的 Ni 纳米链的形貌和结构.

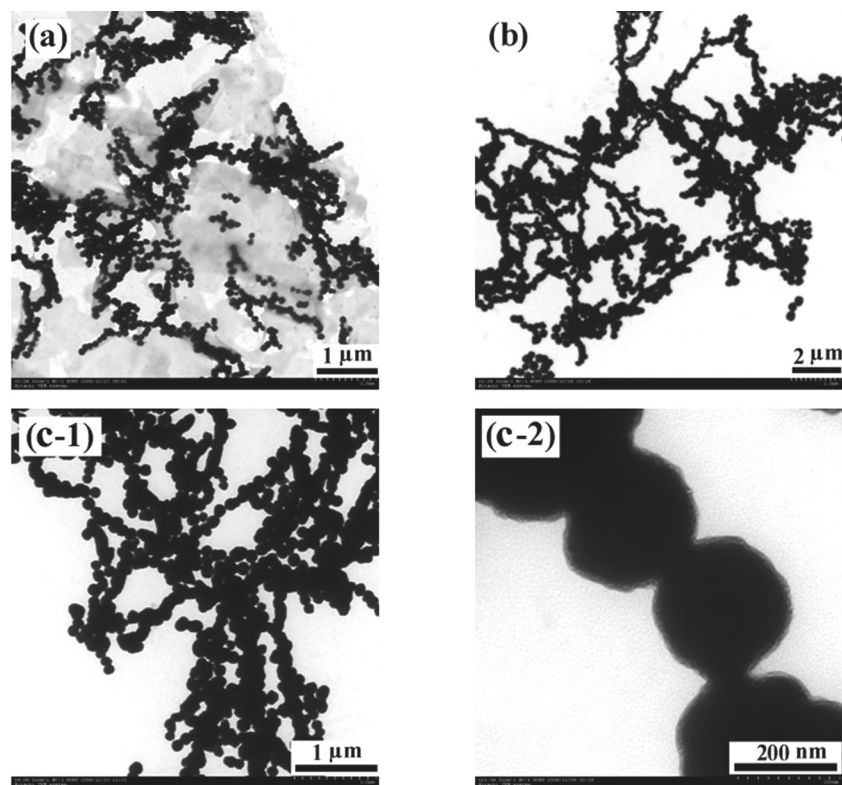


图 1 Ni 纳米链的 TEM 图

(a) 乙醇清洗前. (b) 乙醇清洗后 (等离子体处理前). c-1, 等离子体处理后. c-2, 一些 Ni 纳米粒子的放大图像.

Fig. 1 TEM view of Ni nanochains

通过 EDX 测量等离子体处理 PVP-Ni 纳米链表面去除 PVP 分子的过程, 结果如图 2(a) 所示. 由于在 Ni 纳米链表面覆盖有 PVP 分子, 因此 EDX 显示有明显的 Ni、C、O 峰, 然而, 在 PT-Ni 纳米链中只有明显的 Ni 峰. 因此我们认为, 通过等离子体处理 Ni 纳米链表面的 PVP 分子已经被去除了.

我们通过对 PVP-Ni 与 PT-Ni 氧化乙硫醇的活性比较研究等离子体处理对催化剂活性的影响 (如图 5).

从图 3(a) 我们很明显看到 MW-NiO NPs 具有不规则形貌, 由于分子界面作用明显聚集在一起. TT-

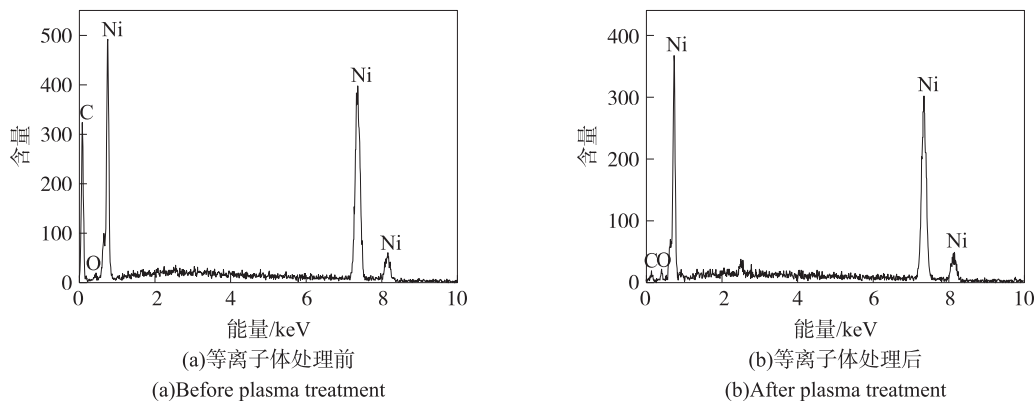


图 2 Ni 纳米链的 EDX 图

Fig. 2 EDX profile of a nickel nanochain

NiO NPs 的聚集程度稍弱,直径在 10 ~ 20 nm 左右,聚集成小的 NiO 晶体(图 3(b)).

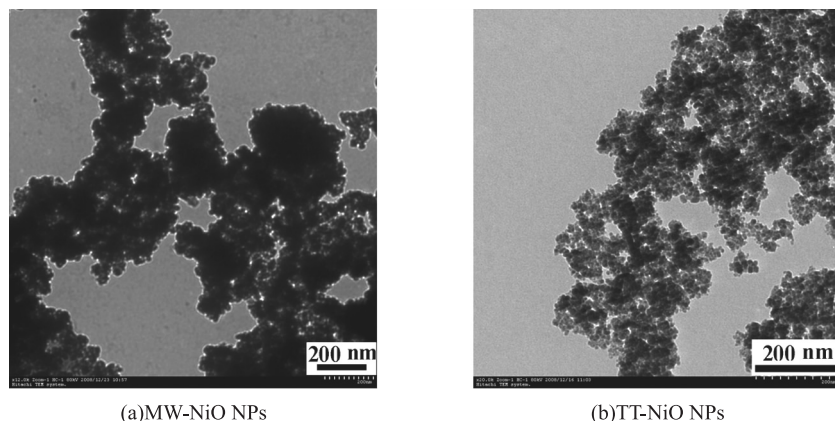


图3 NiO 纳米粒子的 TEM 图

Fig. 3 TEM view of NiO nanoparticles

从 PVP-Ni 的 XRD 图上可以看出 Ni 在 44.6° 、 51.9° 和 76.5° 有明显的特征峰,分别对应 Ni (JCPDS 04-0850) 的 (111), (200) 和 (220) fcc 晶面. 由 XRD 图可以看出 PVP-Ni 与 PT-Ni 之间并没有明显的差异. 从图 4(c) 看出, MW-NiO NPs 的 XRD 谱图 NiO 在 37.1° 、 44.5° 、 63.0° 和 75.3° 有明显特征峰,分别对应 NiO 晶型的 (111), (200), (220) 和 (311). 这些结果与文献[16,19]中的报道一致. 在 TT-NiO NPs XRD 谱图中也可以看到同样的 NiO 特征峰.

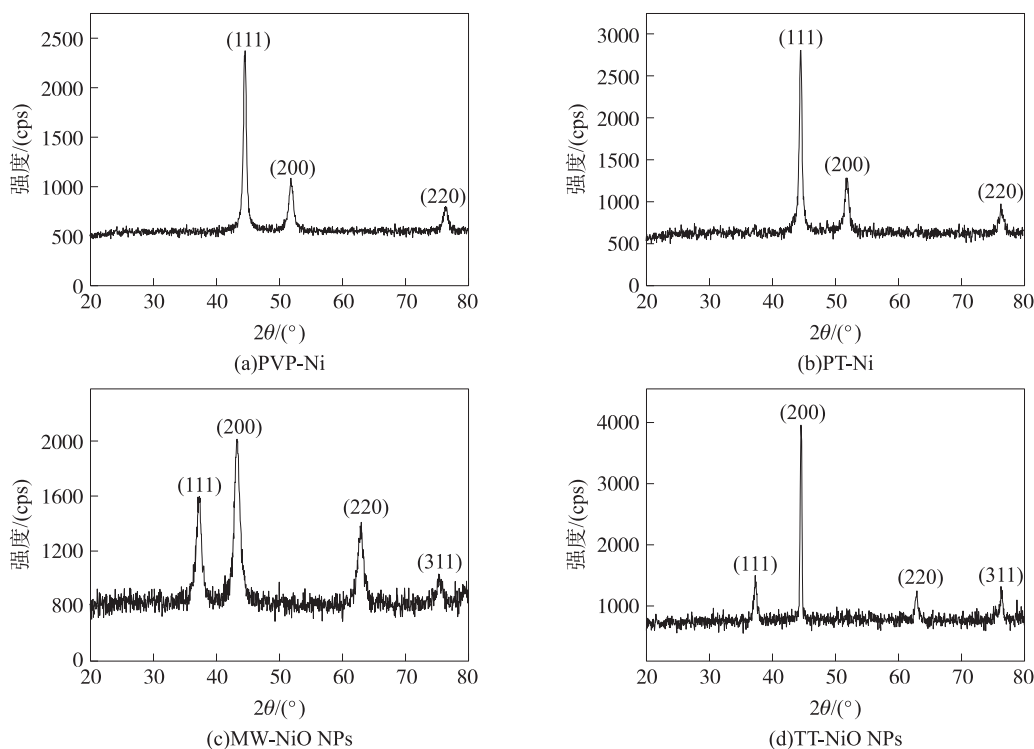


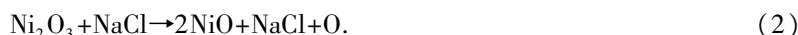
图4 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns

硫醇是一种有机硫化物,广泛存在于石油产品中,常具难闻气味,使产品恶化,由于硫醇具有酸性会腐蚀金属,因此有必要脱除,工业中称这一过程为脱臭. 工业上广泛使用的是用特殊的氧化体系如固体碱体系,将硫醇转化为无害的二硫化物. Ni 和 NiO NPs 的催化性能如图 5 所示. 由于 NaClO 自身的特性,即使在没有催化剂存在的条件下也具有氧化性. PVP-Ni 催化剂活性最差,我们推测 PVP 分子包裹在 Ni 的表面将活性部位覆盖了. MW-NiO NPs 的催化效果也比较低,可能由于分子界面反应使 MW-NiO NPs 结块降低了催化剂的催化效率. 相反,由于 TT-NiO NPs 的粒径小(只有 10 ~ 20 nm),TT-NiO NPs 的催化效率要高于

MW-NiO. 值得注意的是 PT-Ni 的催化效率最好,这表明具有规则形状和高分散的催化剂可以提高催化效率. 乙硫醇在 40 min 时的转化率可以达到 88.26%,这也表明等离子体处理有助于提高 Ni 催化剂的催化效率.

通过对静态实验结果分析,我们推测是纳米 NiO 与 NaClO 的协同作用使硫醇氧化的速度加快. 反应机理如下:当单独使用纳米 NiO 脱硫醇时,其中的 Ni^{2+} 可以提供表面活性氧,且对于纳米 NiO, Ni-O 键是比较弱的,容易断裂生成活性氧,因此单独使用纳米 NiO 脱硫醇是有效果的,但由于自身产生的活性氧有限,且用量太少,所以脱硫醇的效果并不明显. 当将纳米 NiO 和 NaClO 溶液混合用于脱硫醇时,同样由于纳米 NiO 中的 Ni^{2+} 的存在,它可以与 NaClO 溶液发生如下反应:



由于 Ni^{2+} 自身就可以提供活性氧,然后反应生成的二氧化镍(Ni_2O_3)和原子氧(O)又有极强的活性,因此将纳米 NiO 和 NaClO 溶液结合使用时,其脱硫醇的效果远远好于单独使用任意一方.

图 6 是 PT-Ni 在反应 40 min 时氧化乙硫醇的重复利用效果图. 结果表明,PT-Ni 催化剂即使重复 5 次仍可以保持高催化效果,这表明制备的 PT-Ni 具有高的催化稳定性.

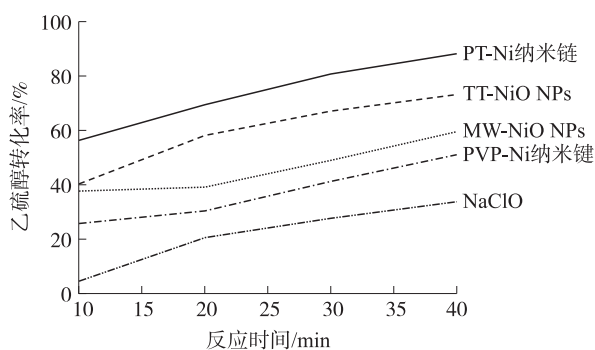


图 5 催化剂氧化乙硫醇的催化活性

Fig. 5 Catalytic activity of catalysts for oxidation of ethanethiol

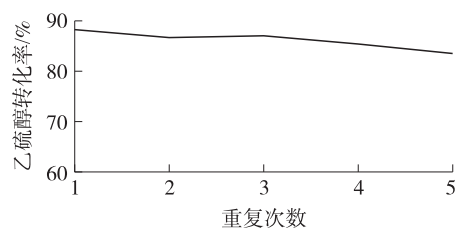


图 6 PT-Ni 在反应 40 min 时氧化乙硫醇的重复利用效率

Fig. 6 The repeated catalytic activity of PT-Ni nanochains for oxidation of ethanethiol with reaction time of 40 min

3 结论

在目前的研究中,与其他的 NiO 催化剂相比,通过 PVP 软模板法制备经过等离子体处理的 Ni 纳米链催化剂催化活性最高. 而且,PT-Ni 催化剂重复性比较好,催化稳定性较高. 这些研究进一步说明纳米技术与等离子体处理技术在以后的催化应用中具有潜在的应用价值.

[参考文献]

- [1] Walther G, Cervera-Gontard L, Quaade U J, et al. Low temperature methane oxidation on differently supported 2 nm Au nanoparticles[J]. Gold Bull, 2009, 42: 13-19.
- [2] Tang C L, Li L P, Gao H B, et al. Syntheses and catalytic performances of Ag-Ni bi-metals[J]. J Power Sources, 2009, 188: 397-403.
- [3] Mei H, Hu M, Ma H X, et al. Preparation and characterization of NiO/MgO/Al₂O₃ supported CoPcS catalyst and its application to mercaptan oxidation[J]. Fuel Process Tech, 2007, 88: 343-348.
- [4] Treguer-Delapierre M, Majimel J, Mornet S, et al. Synthesis of non-spherical gold nanoparticles[J]. Gold Bull, 2008, 41: 195-207.
- [5] Protopapa M L. Surface plasmon resonance of metal nanoparticles sandwiched between dielectric layers: theoretical modelling[J]. Appl Opt, 2009, 48: 778-785.
- [6] Khalavka Y, Sonnichsen C. Growth of gold tips onto hyperbranched CdTe nanostructures[J]. Adv Mater, 2008, 20: 588-591.
- [7] Sun Y G, Xia Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. Science, 2002, 298: 2176-2179.
- [8] Sau T K, Pal A, Jana N R, et al. Size controlled synthesis of gold nanoparticle using photochemically prepared seed particles

- [J]. J Nanopart Res, 2001(3):257-261.
- [9] Chen L J, Li G S, Qi P, et al. Thermal decomposition of ammonium perchlorate activated via addition of NiO nanocrystals[J]. J Therm Anal Calorim, 2008, 92(3):765-769.
- [10] Gondal M A, Sayeed M N, Seddigi Z. Laser enhanced photo-catalytic removal of phenol from water using p-type NiO semiconductor catalyst[J]. J Hazard Mater, 2008, 155:83-89.
- [11] Budarin V L, Diyuk V, Matzui L, et al. New prospective Ni-catalytic materials[J]. J Therm Anal Calorim, 2000, 62:345-348.
- [12] NuLi Y, Zhang P, Guo Z P, et al. Nanostructured NiO/C composite for lithium-ion battery anode[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2009(9):1951-1955.
- [13] Varghese B, Reddy M V, Zhu Y W, et al. Fabrication of NiO nanowall electrodes for high performance lithium ion battery[J]. Chem Mater, 2008, 20:3360-3367.
- [14] Nam K W, Yoon W S, Kim K B. X-ray absorption spectroscopy studies of nickel oxide thin film electrodes for supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2002, 47:3201-3209.
- [15] Wang X, Song J M, Gao L S, et al. Optical and electrochemical properties of nanosized NiO via thermal decomposition of nickel oxalate nanofibres[J]. Nanotechnology, 2005, 16:37-39.
- [16] Lin C, Al-Muhtaseb S A, Ritter J A. Thermal treatment of sol-gel derived nickel oxide xerogels[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2003, 28:133-141.
- [17] Liu C M, Guo L, Wang R M, et al. Magnetic nanochains of metal formed by assembly of small nanoparticles[J]. Doi:10.1039/B411311, J Chem Commun, 2004:2726-2727.
- [18] Zhu F, Kong E S W, Zhang J, et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles through plasma polymerization of acrylic acid[J]. Chem Phys Lett, 2006, 423:270-275.
- [19] Lai T L, Liu J Y, Yong K F, et al. Microwave-enhanced catalytic degradation of 4-chlorophenol over nickel oxides under low temperature[J]. J Hazard Mater, 2008, 157:496-502.

[责任编辑:顾晓天]

(上接第66页)

- [24] Rodríguez L, Ruiz E, Alonso-Azcárate J, et al. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(2):1106.
- [25] Gao X, Arthur Chen C T, Wang G, et al. Environmental status of daya bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2010, 86(3):369-378.
- [26] Davidson C M, Duncan A L, Littlejohn D, et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 363(1):45-55.
- [27] 李建新. 垃圾焚烧过程重金属污染物迁移机理及稳定化处理技术研究[D]. 杭州:浙江大学机械与能源工程学院, 2004.
- [28] 国家环境保护局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 1995.

[责任编辑:顾晓天]