

功能材料

# 空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其催化性能

高睿<sup>1</sup>, 韩美玲<sup>2</sup>, 黄丽丽<sup>1</sup>, 王添巍<sup>1</sup>, 张淑芬<sup>1</sup>, 吕荣文<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 大连海事大学 航海学院, 辽宁 大连 116026)

**摘要:** 分别在非离子表面活性剂聚醚 L44、聚醚 L64、壬基酚聚氧乙烯醚 NP-7、脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-7、曲拉通 X-100 和聚乙二醇十六烷基醚 (Brij-58) 与环己烷构成的反相微乳液体系中, 从 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 出发, 经水合肼还原、正硅酸四乙酯水解包覆、焙烧、还原, 得到不同结构的空心纳米 SiO<sub>2</sub> 包覆镍 (Ni@SiO<sub>2</sub>) 复合材料。通过 TEM、XRD 表征材料结构和组成。结果显示, 以聚醚 L44、聚醚 L64、NP-7、AEO-7 和曲拉通 X-100 为模板时, 制备出管状空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub>; 以 Brij-58 为模板剂时, 制备出球形空心 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58。对空心 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 形成机理进行了研究。以催化 NaBH<sub>4</sub> 还原对硝基苯酚为模型反应, 研究了空心 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 的催化性能, 结果表明, 15 min 内反应完全, 对硝基苯酚转化率 97.6%。

**关键词:** Ni@SiO<sub>2</sub>; 反相微乳液体系; 非离子表面活性剂; 催化; 功能材料

**中图分类号:** O69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0074-06

## Synthesis and catalytic activity of hollow nano Ni@SiO<sub>2</sub> composites

GAO Rui<sup>1</sup>, HAN Meiling<sup>2</sup>, HUANG Lili<sup>1</sup>, WANG Tianwei<sup>1</sup>, ZHANG Shufen<sup>1</sup>, LYU Rongwen<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. College of Navigation, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China)

**Abstract:** Nickel nitrate was added into the reverse micelle systems formed by cyclohexane and non-ionic surfactants polyether L44, polyether L64, nonyl phenol ethoxylate NP-7, alcohol polyoxyethylene ether AEO-7, Triton X-100 and polyethylene glycol hexanyl ether (Brij-58), respectively. And the above systems were reduced by hydrazine hydrate, coated by tetraethyl orthosilicate hydrolysis, roasted and reduced to give hollow nano SiO<sub>2</sub> coated nickel (Ni@SiO<sub>2</sub>) composites with different structures. The as-synthesized products were characterized by TEM and XRD. The results showed that hollow spherical Ni@SiO<sub>2</sub> composite (Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58) was obtained using Brij-58 as template and hollow tubular Ni@SiO<sub>2</sub> composites were prepared using polyether L44, polyether L64, nonyl phenol ethoxylate NP-7, alcohol polyoxyethylene ether AEO-7 and Triton X-100 as templates. The formation mechanism of Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 was also investigated. The reduction of *p*-nitrophenol in the presence of a catalytic amount of NaBH<sub>4</sub> as model reaction was used to test the catalytic activity of Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58. It was found that the reaction was complete within 15 min, and the conversion rate of *p*-nitrophenol was 97.6%.

**Key words:** Ni@SiO<sub>2</sub>; reverse microemulsion system; non-ionic surfactants; catalysis; functional materials

空心核-壳纳米材料<sup>[1-5]</sup>具有低密度、高比表面积、良好热稳定性等特点, 在催化纳米反应器、控制释放、传感及药物输送等领域表现出优越的性能<sup>[6-11]</sup>。由于金属纳米粒子具有较高的表面能, 通过核-壳结构对纳米金属粒子催化剂进行包覆<sup>[12-16]</sup>, 这种结

构可以阻止纳米粒子发生团聚, 使金属催化剂和壳体之间的相互作用更有效, 赋予催化剂更高的催化性能<sup>[17-19]</sup>。

已有研究证实, 通过 SiO<sub>2</sub> 稳定的金属催化剂具有良好的催化加氢活性, 特别是金属镍, 其在自然界中大量存在, 并且价格较为低廉。因此, 通过不

收稿日期: 2021-03-06; 定用日期: 2021-06-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210413

基金项目: 国家自然科学基金 (22078044); 大连高层次人才创新支持计划 (2019RD06)

作者简介: 高睿 (1993—), 男, 硕士生。联系人: 吕荣文 (1961—), 女, 教授, E-mail: lurw@dlut.edu.cn。

同结构 SiO<sub>2</sub> 稳定的镍催化剂在催化芳硝基化合物还原中的应用引起了研究者的广泛关注。目前, 各种形貌结构的 SiO<sub>2</sub> 稳定镍催化剂研究很多, 但多为实心的纳米结构金属@SiO<sub>2</sub><sup>[20-23]</sup>。空心结构纳米金属@SiO<sub>2</sub> 的合成多采用由实心结构金属@SiO<sub>2</sub> 转化得到, 不能直接得到空心纳米金属@SiO<sub>2</sub> 结构, 大大限制了空心结构纳米金属@SiO<sub>2</sub> 作为催化剂的开发及使用。

本文借助表面活性剂结构对胶束形貌的影响作用, 同时利用反向胶束具有尺寸小、可用作纳米反应器的特点<sup>[24-25]</sup>, 以不同结构表面活性剂为模板剂来合成不同结构的空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料, 并探讨空心结构的形成机理, 以催化 NaBH<sub>4</sub> 还原对硝基苯酚为模型反应, 考察空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乙二醇十六烷基醚 (Brij-58), 北京沃凯生物科技有限公司; 氨水 (质量分数 28%)、环己烷、异丙醇、正硅酸四乙酯 (TEOS)、对硝基苯酚, 国药集团化学试剂有限公司; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 天津博迪化工股份有限公司; 聚醚 L44、聚醚 L61、聚醚 L62、壬基酚聚氧乙烯醚 NP-7, 大连广汇科技有限公司; 聚醚 L64, 江苏省海安石油化工厂; 脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-7, 辽阳华兴化学品有限公司; 曲拉通 X-100, 阿法埃莎化学有限公司。所有试剂均为分析纯, 使用前未做进一步处理, 实验用水均为去离子水。

200CX 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; Smartlab 9 kW 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; Bruker Avance III 500 MHz 核磁共振波谱仪, 瑞士布鲁克公司; Agilent 8453 型紫外-可见分光光度计, 美国安捷伦公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备

将 3.0 g Brij-58 加入到 15 mL 环己烷中, 500 r/min 搅拌并升温至 50 °C。加入 0.45 mL 浓度为 1 mol/L 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 接着滴加 0.45 mL 质量分数为 80% 的水合肼溶液, 反应 1 h。随后向体系中滴加 1.2 mL 氨水, 30 min 后加入 5.0 g TEOS, 反应 2 h 后, 将反应液倒入烧杯中, 并向其中加入 8 mL 异丙醇进行破乳, 离心, 异丙醇洗涤。产物在 100 °C 下干燥 10 h, 然后置于管式炉中, 在 N<sub>2</sub> 气氛中以 2 °C/min 速率程序升温至 500 °C, 并保持 2 h, 再在混合气体 (体积分数 5% H<sub>2</sub> 和体积分数 95% N<sub>2</sub>) 中

350 °C 还原 2 h, 得到的产物标记为 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58。

其余产物的制备方法同上, 采用不同结构表面活性剂 (聚醚 L61、聚醚 L62、聚醚 L44、聚醚 L64、NP-7、AEO-7、曲拉通 X-100) 进行空心 Ni@SiO<sub>2</sub> 的合成, 其加入量与 Brij-58 具有等量的聚氧乙烯链。用量分别为: 6.6 g 聚醚 L44, 33 mL 环己烷; 20.0 g 聚醚 L61, 100 mL 环己烷; 12.0 g 聚醚 L62, 60 mL 环己烷; 6.7 g 聚醚 L64, 33.5 mL 环己烷; 4.5 g NP-7, 20 mL 环己烷; 4.2 g AEO-7, 20 mL 环己烷; 4.0 g 曲拉通 X-100, 15 mL 环己烷。对应得到的产物分别标记为 Ni@SiO<sub>2</sub>-L44、Ni@SiO<sub>2</sub>-L61、Ni@SiO<sub>2</sub>-L62、Ni@SiO<sub>2</sub>-L64、Ni@SiO<sub>2</sub>-NP-7、Ni@SiO<sub>2</sub>-AEO-7、Ni@SiO<sub>2</sub>-TX-100。

#### 1.2.2 实心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 的制备

将 5.625 g Brij-58 加入到 25 mL 环己烷中, 随后加入 1 mL 1 mol/L Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液以及 0.3 mL 乙二胺, 10 min 后向体系中缓慢滴加 2 mL 氨水, 随后加入 0.01 g NaBH<sub>4</sub>, 30 min 后加入 5 g TEOS, 搅拌反应 5 h。其他处理同 1.2.1 节, 得到实心 Ni@SiO<sub>2</sub>。

#### 1.2.3 对硝基苯酚标准曲线的绘制

配制浓度为 10、15、20、25、30、35 和 40 μmol/L 对硝基苯酚水溶液, 测其 UV-Vis 吸收光谱, 记录其在 400 nm 处的吸光度, 绘制吸光度与浓度曲线, 得到标准曲线方程 (1):

$$A = 0.0187C + 0.0118 \quad (1)$$

式中:  $C$  为对硝基苯酚浓度, μmol/L;  $A$  为对硝基苯酚在 400 nm 处的吸光度,  $R^2=0.9973$ 。

### 1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速度 10 (°)/min。TEM 测试: 工作电压 200 kV。

催化性能测试: 室温下取 4 mmol/L 的对硝基苯酚溶液 50 mL 于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 30 mg Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58, 500 r/min 磁力搅拌 5 min, 加入 200 mg NaBH<sub>4</sub>, 开始计时, 每隔 3 min 取一次样, 样品稀释后立即进行 UV-Vis 吸收光谱分析, 通过标准工作曲线计算其转化率, 见式 (2):

$$\text{转化率}/\% = (1 - C/4000) \times 100 \quad (2)$$

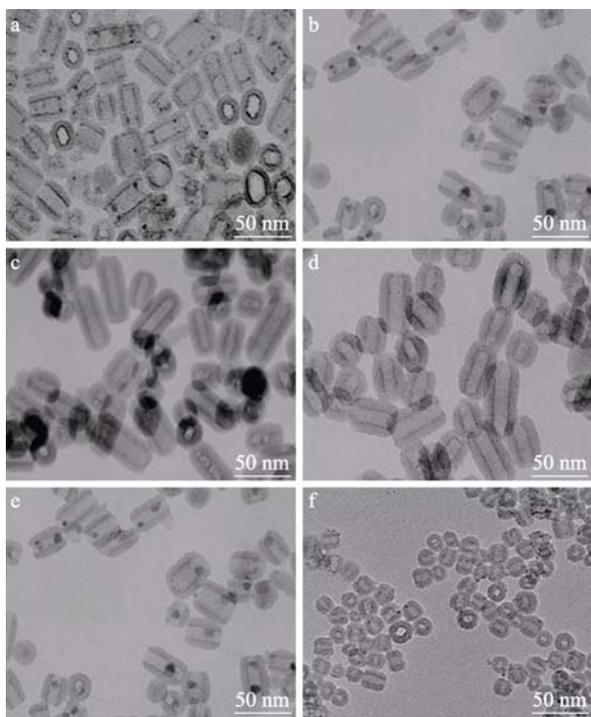
式中:  $C$  为反应后对硝基苯酚浓度, μmol/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂结构对空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料形貌的影响

图 1 为不同表面活性剂为模板剂合成的产物的 TEM 图。其中, 以聚醚 L61 和聚醚 L62 为模板剂未得到相应的 Ni@SiO<sub>2</sub>-L61 和 Ni@SiO<sub>2</sub>-L62。Ni@SiO<sub>2</sub>-

L44、Ni@SiO<sub>2</sub>-L64、Ni@SiO<sub>2</sub>-NP-7、Ni@SiO<sub>2</sub>-AEO-7 和 Ni@SiO<sub>2</sub>-TX-100 为空心管状，Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 为空心球形。



a—Ni@SiO<sub>2</sub>-L44；b—Ni@SiO<sub>2</sub>-L64；c—Ni@SiO<sub>2</sub>-NP-7；d—Ni@SiO<sub>2</sub>-AEO-7；e—Ni@SiO<sub>2</sub>-TX-100；f—Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58

图 1 不同表面活性剂为模板剂合成的产物的 TEM 图  
Fig. 1 TEM images of products synthesized by using different surfactants

聚醚 L 系列非离子型表面活性剂属于聚氧乙烯 (EO)-聚氧丙烯 (PO)-EO 嵌段式共聚物，其疏水基为聚氧丙烯，亲水基为聚氧乙烯。聚醚 L61 和 L62 的亲水疏水平衡值 (HLB 值) 分别为 3 和 7。以聚醚 L61 为表面活性剂制备 Ni@SiO<sub>2</sub>-L61 的实验过程现象如图 2 所示。



图 2 以聚醚 L61 为表面活性剂制备 Ni@SiO<sub>2</sub>-L61 的实验照片

Fig. 2 Photos of the system during the synthesis of Ni@SiO<sub>2</sub>-L61 using Pluronic L61 as template

图 2a 为聚醚 L61 的环己烷溶液，说明聚醚 L61 溶于环己烷；图 2b 为图 2a 体系加入 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液

后的照片，显示 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液加入后出现沉淀，说明以聚醚 L61 为表面活性剂时不能形成反相微乳液体系；以聚醚 L62 为表面活性剂时情况与此类似。其原因是由于聚醚 L61 和聚醚 L62 的 HLB 值过低，亲油性强，其亲水端的聚集能力弱，Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液加入后不能形成反相微乳液体系。因此，以聚醚 L61 和聚醚 L62 为模板剂不能制得相应的 Ni@SiO<sub>2</sub>。

聚醚 L44、聚醚 L64、NP-7、AEO-7、曲拉通 X-100 和 Brij-58 的 HLB 值分别为 12、13、11.7、12、13.4 和 15.6。图 3 为以 Brij-58 为模板剂制备 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 过程的实验现象，其他 5 个表面活性剂为模板剂制备相应 Ni@SiO<sub>2</sub> 过程的现象与图 3 相同。图 3a~d 依次为：Brij-58 的环己烷溶液、在体系 a 中加入 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液、加入水合肼、加入氨水。图 3b 的均匀透明溶液说明形成了反相微乳液体系，原因是 Brij-58 的 HLB 值较高，其亲水端具有足够的聚集能力，当 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液加入后能形成反胶束。体系加入水合肼后还原 Ni<sup>2+</sup> 并与 Ni<sup>2+</sup> 形成络合物，因此，图 3c 乳液变为紫色浊液<sup>[26]</sup>；加入氨水后体系黏度增大 (图 3d)。加入 TEOS 水解形成 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆 Ni，经异丙醇破乳、离心、洗涤、烘干、焙烧、还原，得到不同结构的空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料，其 TEM 图见图 1。

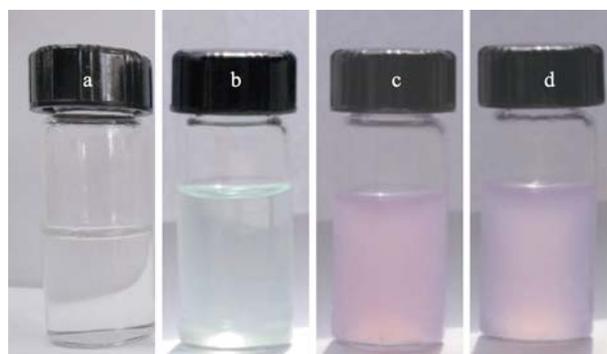


图 3 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 合成过程照片  
Fig. 3 Pictures of the synthesis process of Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58

Ni@SiO<sub>2</sub>-L44、Ni@SiO<sub>2</sub>-L64、Ni@SiO<sub>2</sub>-NP-7、Ni@SiO<sub>2</sub>-AEO-7、Ni@SiO<sub>2</sub>-TX-100 和 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 空心结构差异的原因可通过体积理论与能量理论进行解释<sup>[27]</sup>：(1) 体积理论，聚醚 L44 的分子式为 PEO<sub>11.5</sub>PPO<sub>20.5</sub>PEO<sub>11.5</sub>，聚醚 L64 的分子式为 PEO<sub>13.1</sub>PPO<sub>30</sub>PEO<sub>13.1</sub>，聚醚 L44 和聚醚 L64 分子结构中聚氧丙烯链的体积很大，即表面活性剂疏水基体积较大，而亲水基聚氧乙烯所占体积小。因此，大体积的疏水基会平铺于界面上阻碍亲水基向内收缩聚集形成球形胶束，而形成聚集度较小的棒状反胶束；(2) 能量理论，反胶束形成的动力是亲水基彼此结

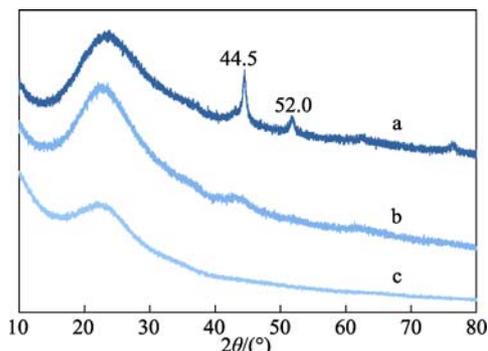
合或者形成氢键的结合能。聚醚 L44 和聚醚 L64 中亲水基所占比例小, 与水形成氢键的结合能小, 又由于疏水基聚氧丙烯与周围聚氧丙烯相连接而在界面上铺展, 阻碍了亲水基向内的收缩, 故只能形成棒状反胶束。因此, 以其为模板最终形成的空心结构是管状的。同理, NP-7、AEO-7 和曲拉通 X-100 分子结构中的疏水基链也比亲水基链长很多, 因此, 以 NP-7、曲拉通 X-100 和 AEO-7 为模板最终形成的空心结构, 基本呈现为管状。

Brij-58 分子结构中亲水基聚氧乙烯链比疏水基烷基链的体积大, 当亲水基聚氧乙烯链向内聚集时, 疏水基对其聚集作用阻碍不大, 较易形成稳定的球形胶束。因此, 以其为模板剂合成得到的 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 为球形空腔结构, 且形貌可控性好。接下来的产物表征、形成机理及催化性能研究均采用 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 进行。

## 2.2 空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 的表征

图 4 为实心 Ni@SiO<sub>2</sub>、Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58、SiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图。由图 4 可知, 2 $\theta$ =20°~30°的宽峰是由无定型 SiO<sub>2</sub> 产生, 曲线 a 中 2 $\theta$ =44.5°、52.0°处的衍射峰归属于单质镍, 曲线 b 仅在 2 $\theta$ =44.5°处出现微弱

的衍射峰, 强度比曲线 a 明显减弱。



a—实心 Ni@SiO<sub>2</sub>; b—Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58; c—SiO<sub>2</sub>

图 4 样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of samples

图 5 为 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 的 TEM 和 HRTEM 图以及实心 Ni@SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图。由图 5a 可知, Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 空腔结构明显, 图 5b 显示单质镍粒子尺寸大小在 1.7~2.8 nm 之间, 个别粒子达到 3.6 nm, 粒子粒径较小, 且没有发生明显聚集, 这与 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 的 XRD 谱图中单质镍衍射峰强度较弱表征结果一致。图 5c 为实心 Ni@SiO<sub>2</sub> 的 TEM, 显示镍粒子被包覆在实心二氧化硅中。

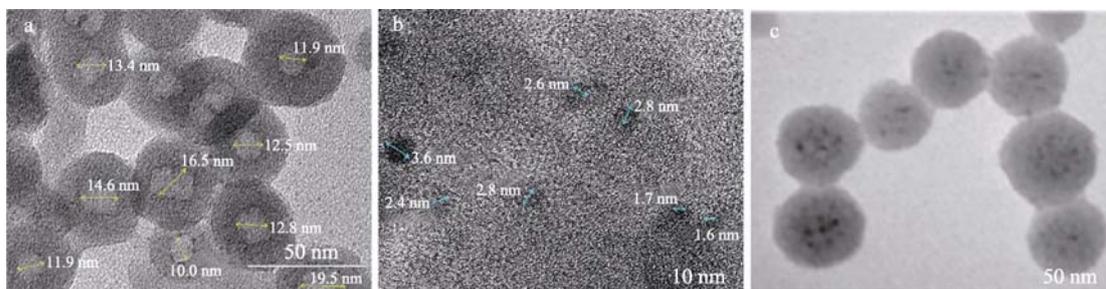


图 5 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 以及实心 Ni@SiO<sub>2</sub> 的 TEM (c)

Fig. 5 TEM (a) and HRTEM (b) images of Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 and TEM image of solid Ni@SiO<sub>2</sub> (c)

## 2.3 空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 形成机理

实验发现, 体系中加入 Ni<sup>2+</sup> 及水合肼时得到的是空心 Ni@SiO<sub>2</sub>; 不加入 Ni<sup>2+</sup> 时得到的是无空腔的 SiO<sub>2</sub> 实心球。由于水合肼具有络合金属离子能力<sup>[28]</sup>。因此, 采用 UV-Vis 吸收光谱研究了体系中 Ni<sup>2+</sup> 的作用。由于水合肼对 Ni<sup>2+</sup> 除了具有络合作用外, 还有还原作用, Ni<sup>2+</sup> 被还原后体系为粉色的浑浊液 (见图 3c), 影响体系吸收光谱的测定。因此, 采用羟乙基乙二胺代替水合肼, 研究 Ni<sup>2+</sup> 与羟乙基乙二胺的相互作用, 结果见图 6 (图中 CH 代表 Brij-58, AEEA 代表羟乙基乙二胺)。

由图 6 可知, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液在 720 nm 的吸收峰归属于 Ni<sup>2+</sup> 的吸收; 将 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液加入到 Brij-58 和环己烷体系后, 体系在 727 nm 处仍出现 Ni<sup>2+</sup> 的吸收峰, 出峰位置基本没有移动, 说明体系中

无明显的 Ni—O 配位键; 加入羟乙基乙二胺后, 体系的最大吸收波长由 727 nm 变为 560 nm, 发生了明显的蓝移, 说明加入羟乙基乙二胺后, 体系中存在明显的配位作用, 即 Ni<sup>2+</sup> 和羟乙基乙二胺的络合作用。由于不加入金属离子时只能得到实心球, 因此推测这种络合作用增强了胶束的界面强度, 使 TEOS 水解物在胶束界面沉积时不坍塌, 从而形成空心结构。

图 7 为 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 焙烧前后的 FTIR 谱图, 其中, 2920 cm<sup>-1</sup> 为—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰, 1384 cm<sup>-1</sup> 为 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰, 1090 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O 键的伸缩振动吸收峰。焙烧后样品的一CH<sub>2</sub> 以及 C—O—C 的伸缩振动吸收峰均消失, 有机物被除去, 得到空心 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58。

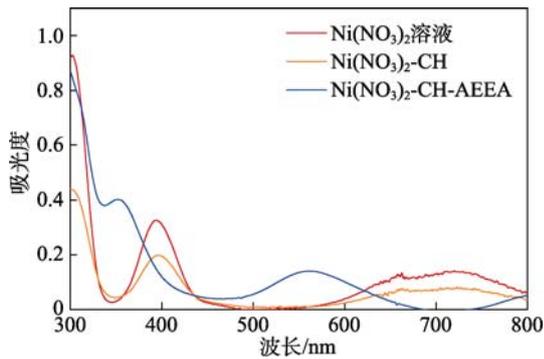


图 6  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 Brij-58 及  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、Brij-58 和羟乙基乙二胺混合物的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis adsorption spectra of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , mixture of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  and Brij-58 as well as mixture of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , Brij-58 and hydroxyethyl ethylenediamine

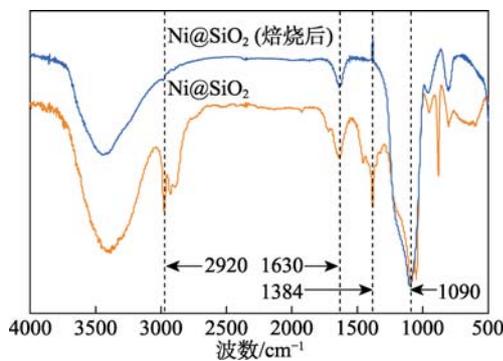


图 7  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58 焙烧前后的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra of  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58 before and after calcination

胶束油/水界面膜强度主要取决于成膜分子排列紧密程度和成膜分子相互作用大小<sup>[26]</sup>。因此，体系高的表面活性剂浓度可使形成胶束的表面活性剂分子排列更紧密，即提高胶束界面膜强度；同时，由于表面活性剂含氧原子可与络合镍的胍形成氢键作用，进一步提高胶束界面膜强度。因此，反相微乳液法制备空心纳米  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58 的可能机理如图 8 所示。

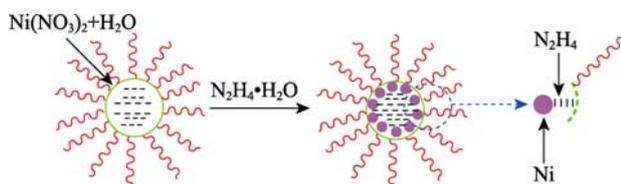


图 8 空心纳米  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58 形成的可能机理

Fig. 8 Possible mechanism for the formation of hollow nano  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58

在环乙烷溶液中，Brij-58 形成亲水基团向内，疏水基向外的聚集结构。在体系中由于 Brij-58 质量浓度较高（200 g/L）使得形成胶束排列紧密； $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  加入后进入亲水基内部，形成反胶束；随之加入的水合肼（ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）还原  $\text{Ni}^{2+}$  并与其发生

络合作用。此外，水合肼的氨基（ $\text{N}_2\text{H}_4$ ）与表面活性剂的氧原子形成氢键作用，进一步强化油水界面膜的强度；加入 TEOS 水解后，在油水界面上沉积形成  $\text{SiO}_2$  壳层，最后得到空心纳米  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58。

### 2.4 空心纳米 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58 的催化性能

对硝基苯酚还原常被作为测试金属纳米催化剂催化活性的模型反应，利用对硝基苯酚和还原产物对氨基苯酚最大吸收峰的明显差别对反应过程进行监测<sup>[29]</sup>。因此，采用该反应对空心纳米  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58 的催化性能进行了评价，结果见图 9。

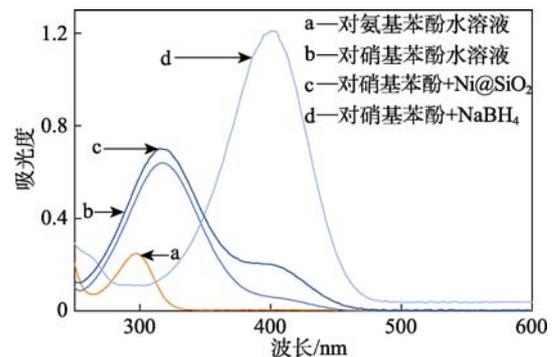


图 9 对硝基苯酚空白以及对照实验

Fig. 9 Control experiment of *p*-nitrophenol

如图 9 所示，曲线 a 为对氨基苯酚水溶液的 UV-Vis 吸收光谱，其最大吸收峰在 300 nm 处；曲线 b 及 c 分别为对硝基苯酚水溶液和对硝基苯酚水溶液与催化剂混合之后体系的 UV-Vis 吸收光谱，其最大吸收峰均在 317 nm 处，说明单独加入催化剂不会使对硝基苯酚还原；曲线 d 为对硝基苯酚水溶液与  $\text{NaBH}_4$  混合后体系的 UV-Vis 吸收光谱，其最大吸收峰红移至 400 nm，这是由于加入  $\text{NaBH}_4$  后，溶液呈碱性，对硝基苯酚中的酚羟基以氧负离子的形式存在，导致苯环上电子云密度增加，吸收峰红移，但也未使对硝基苯酚还原。

空心纳米  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -Brij-58 催化对硝基苯酚还原的 UV-Vis 吸收光谱变化如图 10 所示。从图 10 可以看出，催化剂及  $\text{NaBH}_4$  加入后，随着反应的进行，400 nm 处最大吸收峰的吸光度不断降低，并在 300 nm 处出现新的吸收峰，表明对硝基苯酚被还原为对氨基苯酚，且随着反应的不进行，对硝基苯酚的含量逐渐减少，对氨基苯酚的含量不断增加，15 min 时 400 nm 处的吸收峰几乎完全消失。取样进行 <sup>1</sup>HNMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) 分析，加氘代水进行测试， $\delta$ : 6.49 (d,  $J=10$  Hz, 2H), 6.39 (d,  $J=10$  Hz, 2H), 4.37 (s, 2H), 0.34 (t,  $J=82.5$  Hz, 2H)，表明对硝基苯酚还原得到产物对氨基苯酚。通过标准曲线计算可得对硝基苯酚的转化率为 97.6%，而相应的实心结构纳米  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$  催化对硝基苯酚还原达到相同转化率需要 27 min，说明空心纳米  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -

Brij-58 催化对硝基苯酚还原具有良好的活性。由于对硝基苯酚 NaBH<sub>4</sub> 还原得到的对氨基苯酚钠在溶液中极易被氧化。因此, 产物分离时首先采取酸化处理, 将酚钠转化为酚再进行乙酸乙酯萃取、旋转蒸发除去溶剂后得到固体产物, 但酸化处理时氨基也被质子化, 使产物在水中溶解度大、萃取损失大, 最终分离收率为 34%。

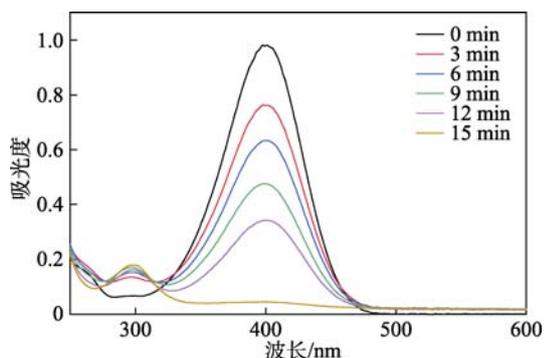


图 10 空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 催化对硝基苯酚还原的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 10 UV-Vis adsorption spectra of *p*-nitrophenol reduction catalyzed by hollow nano Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58

### 3 结论

(1) 反向微乳液体系中, 以不同结构的表面活性剂为模板剂得到不同结构的空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料。其中, 使用 Brij-58 为模板得到空心球形 Ni@SiO<sub>2</sub>, 以聚醚 L44、聚醚 L64、AEO-7、NP-7 和曲拉通 X-100 为模板剂得到空心管状 Ni@SiO<sub>2</sub>。当以 HLB 值过小的聚醚 L61 和聚醚 L62 为模板剂时无法得到 Ni@SiO<sub>2</sub> 复合材料。此外, 空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 催化 NaBH<sub>4</sub> 还原对硝基苯酚显示出良好活性, 常温下转化率高达 97.6%。

(2) 本研究对空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub> 结构形成的机理给出了合理的解释。体系中高浓度的 Brij-58 和水合肼与 Ni<sup>2+</sup> 形成的络合物赋予反胶束界面膜足够的强度, 使 TEOS 水解时形成空心结构 SiO<sub>2</sub> 包覆镍, 产物经过分离、干燥、焙烧、还原, 得到空心纳米 Ni@SiO<sub>2</sub>-Brij-58 复合材料。

#### 参考文献:

- GAWANDE M B, GOSWAMI A, ASEFA T, *et al.* Core-shell nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(21): 7540-7590.
- LU W J, GUO X T, LUO Y Q, *et al.* Core-shell materials for advanced batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 208-237.
- LI J F, ZHANG Y J, DING S Y, *et al.* Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(7): 5002-5069.
- FENG H P, TANG L, ZENG G M, *et al.* Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 267: 26-46.
- WANG R F, WANG H, LUO F, *et al.* Core-shell-structured low-platinum electrocatalysts for fuel cell applications[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(3): 324-387.
- JIAO M L, LIU K L, SHI Z Q, *et al.* SiO<sub>2</sub>/carbon composite microspheres with hollow core-shell structure as a high-stability electrode for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2017, 4(3): 542-549.
- HUANG Y X, XIE M, WANG Z H, *et al.* A chemical precipitation method preparing hollow-core-shell hetero structures based on the Prussian blue analogs as cathode for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 14(28): 1801246.
- CHENG C, ZHANG X Y, WEI C Z, *et al.* Mesoporous hollow ZnCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> core-shell nanospheres for high performance supercapacitors[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 17464-17472.
- PARK H Y, PARK J H, KIM P, *et al.* Hollow PdCu<sub>2</sub>@Pt core@shell nanoparticles with ordered intermetallic cores as efficient and durable oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 84-90.
- LIU T, ZHANG L Y, YOU W, *et al.* Core-shell nitrogen-doped carbon hollow spheres/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets as advanced electrode for high-performance supercapacitor[J]. *Small*, 2018, 14(12): 1702407.
- LIU P B, GAO S, WANG Y, *et al.* Core-shell CoNi@graphitic carbon decorated on B, N-codoped hollow carbon polyhedrons toward lightweight and high-efficiency microwave attenuation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25624-25635.
- YE J, VAN DE BROEK B, DE PALMA R, *et al.* Surface morphology changes on silica-coated gold colloids[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 322(1/2/3): 225-233.
- SONMEZ M, GEORGESCU M, ALEXANDRESCU L, *et al.* Synthesis and applications of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core-shell materials[J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2015, 21(37): 5324-5335.
- LISMONT M, PÁEZ C A, DREESEN L. A one-step short-time synthesis of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 447: 40-49.
- ZHAO Y, LI H, LI H X. NiCo@SiO<sub>2</sub> core-shell catalyst with high activity and long lifetime for CO<sub>2</sub> conversion through DRM reaction[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 101-108.
- WANG B, ZHU X Y, LI S H, *et al.* Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles embedded in a TiO<sub>2</sub> mesoporous layer substantially improve the performance of perovskite solar cells[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(9): 701.
- GHOSH CHAUDHURI R, PARIJA S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2373-2433.
- JUN Y, CHOI J, CHEON J. Heterostructured magnetic nanoparticles: Their versatility and high performance capabilities[J]. *Chemical Communications*, 2007, (12): 1203-1214.
- NIEMEYER C M. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: Biotechnology meets materials science[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(22): 4128-4158.
- MAZALEYRAT F, AMMAR M, LOBUE M, *et al.* Silica coated nanoparticles: Synthesis, magnetic properties and spin structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483(1/2): 473-478.
- LEE J, LEE Y, YOUN J K, *et al.* Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts[J]. *Small*, 2008, 4(1): 143-152.
- KIM S, LEE S, JUNG W C. Sintering resistance of Pt@SiO<sub>2</sub> core-shell catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(18): 4653-4659.
- ROTO R, YUSRAN Y, KUNCAKA A. Magnetic adsorbent of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 30-36.
- EASTOE J, HOLLAMBY M J, HUDSON L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 128: 5-15.
- DOKER O, BAYRAKTAR E, MEHMETOGLU U, *et al.* Production of iron-cobalt compound nanoparticles using reverse micellar system[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2003, 5: 498-500.
- GUO J X (郭继香), WU Z L (吴肇亮), LI M Y (李明远), *et al.* Effect of interfacial shear viscosity of crude oil on emulsion stability[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2003, 20(11): 660-663.
- BOURREL M, SCHECHTER R S. Microemulsions and related systems: Formulation, solvency, and physical properties[M]. *Surfactant Science Series*. Vol.30. New York: Marcel Dekker Press.
- CHOI J Y, LEE Y K, YOON S M, *et al.* A chemical route to large-scale preparation of spherical and monodisperse Ni powders[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(11): 3020-3023.
- SONG G L (宋官龙), ZHANG R K (张瑞凯), HUANG Z J (黄子健), *et al.* Preparation and application of porous carbon-supported Cu<sub>2</sub>O/Cu dual-phase catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(6): 982-986.