

纳米与化学

汪涛 倪霞 主编



苏州大学出版社



走进纳米世界

丛书主编 周晓阳 徐卫兵

纳米与化学

Nanotechnology and Chemistry

汪 涛 倪 霞 主编

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

纳米与化学 / 汪涛,倪霞主编; 西安交通大学苏州
附属中学编. —苏州: 苏州大学出版社, 2018. 4
(走进纳米世界 / 周晓阳,徐卫兵主编)
ISBN 978-7-5672-2391-2

I. ①纳… II. ①汪… ②倪… ③西… III. ①纳米技
术—应用—化学—青少年读物 IV. ①O6—49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 057546 号

纳米与化学

汪 涛 倪 霞 主编

责任编辑 周建兰

苏州大学出版社出版发行

(地址: 苏州市十梓街 1 号 邮编: 215006)

苏州工业园区美柯乐制版印务有限责任公司印装

(地址: 苏州工业园区娄葑镇东兴路 7-1 号 邮编: 215021)

开本 890 mm×1 240 mm 1/32 印张 17.75 字数 429 千

2018 年 4 月第 1 版 2018 年 4 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5672-2391-2 定价: 100.00 元(共八册)

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换

苏州大学出版社营销部 电话: 0512-65225020

苏州大学出版社网址 <http://www.sudapress.com>



前

言

作为 21 世纪科技产业革命中最重要的内容之一,纳米科技的学科高度交叉,综合性极强,包括了物理、化学、生物学、电子学和材料科学。化学是纳米材料学的基础,纳米材料学的发展,也推动了无机化学、有机化学、物理化学、超分子化学和生物化学等化学分支的进步。

纳米化学是化学的一个重要分支,它主要研究原子尺度以上、100nm 以下的纳米世界(介观世界)中的各种化学问题及其应用。纳米化学的研究对象为至少有一个维度的尺寸在 100nm 以下的原子或分子的集合体。纳米化学的主要研究内容为纳米材料/结构的化学制备方法、有限原子或分子体系的性质及反应规律等。

许多大分子,如冠醚化合物、多环化合物、树型化合物、超分子化合物、富勒烯以及一些生物活性的大分子等,其尺寸大小为几纳米,甚至为几十纳米,电子能级一般都可表现分子轨道能级的特点,有时也会出现离子导电。这些大分子化合物的分子结构达到一定尺寸和复杂程度时,会出现如自修复、自组合等特殊性质,从而形成更复杂的结构,这也是化学家们大力研究的一个领域。

纳米化学前景发展十分广阔,研究范围十分广泛,如纳米材料的化学合成制备研究、纳米材料的化学特性研究、与其他学科结合来研发具有特殊功能的纳米材料研究等。纳米化学必将在这些机遇和挑战中迅速发展。

目

录

第一章 纳米材料的化学活性 —1

一、高的化学反应活性及吸附性 —2

二、高的催化活性 —2

本章问题与练习 —4

第二章 纳米催化剂及应用 —5

一、催化反应的原理 —5

二、纳米催化剂的条件 —7

三、催化剂的种类 —11

四、纳米粒子催化剂的作用 —14

五、纳米催化剂的应用 —25

本章问题与练习 —33

第三章 纳米材料的化学制备方法

—34

一、化学气相法 —34

二、化学液相法 —37

三、化学固相法 —42

本章问题与练习 —44

第四章	纳米技术在化工行业的应用	——45
一、	在表面涂料方面的应用	——45
二、	在石油化工中的应用	——46
	本章问题与练习	——48

第一章

纳米材料的化学活性

化学是在原子和分子层次上研究物质的组成、性质、结构与变化的规律,所研究物质的尺寸普遍小于 1nm,将纳米科技归于基础化学科学的范畴似乎是合适的。

在纳米尺度领域里,纳米材料由于特殊的表面效应和小尺寸效应,所以基于宏观物质的传统的物理定律是不适应的。纳米粒子的尺寸决定了纳米材料的很多性质,如磁性质、光性质、熔点、比热容和表面反应性等。此外,当超细粒子固结为大尺寸固体时,大块材料可能会表现出一些新的性质。

纳米晶体,尤其是 1 ~ 100nm (100 ~ 70000 个原子)范围内的纳米晶体,介于分子与凝聚态物质之间。在该范围内物质的性质会因颗粒大小的变化而变化。像 ZnO、CdS 和 Si 这样的半导体,其带隙(一个电子从价带跃迁到导带所需要的能量)会随粒径的不同而发生变化,如果其带隙处于可见光范围内,颗粒粒径在 1 ~ 10nm 范围内,那么其颜色会随尺寸的变化而变化。

纳米科技的发展展现了神奇的纳米新世界,也使化学工作者面临许多新的挑战:研究发现,当物质的尺寸逐渐变小到纳米尺度时,会表现出不同于宏观物质的性质,如陶瓷摔不碎、金属不导电等。小尺寸效应、量子尺寸效应、表面与界面效应和宏观量子隧道效应使纳米物质表现出奇异的性质和特殊的化学性能。

一、高的化学反应活性及吸附性

纳米粒子的比表面积大,比表面原子数多,这使纳米材料具有较高的化学活性。一些金属纳米粒子在室温下的空气中会被强烈氧化而燃烧。例如,纳米铁粉由于具有吸光性,也会失去“不怕火烧”的英雄本色,遇光、空气即可燃烧起来,生成氧化铁。

纳米粒子在室温下压结,反应形成金属间化合物。如粒度为 $100\mu\text{m}$ 时,每克铜粉比表面积为 $4.2 \times 10^3 \text{cm}^2$,当粒度为 $1\mu\text{m}$ 时,比表面积为 $4.2 \times 10^5 \text{cm}^2$,足足大了 100 倍,同时表面原子数所占的比例也大大增加了,其表面活性因而增强,粒子之间的吸引力也增加。

无机材料的纳米粒子在大气中会吸附气体形成吸附层,利用纳米粒子的气体吸附性可以做成气敏元件,用于检验不同气体。这类高灵敏高精度 MEMS 传感器(微压、气体、黏度)如图 1-1-1 所示。

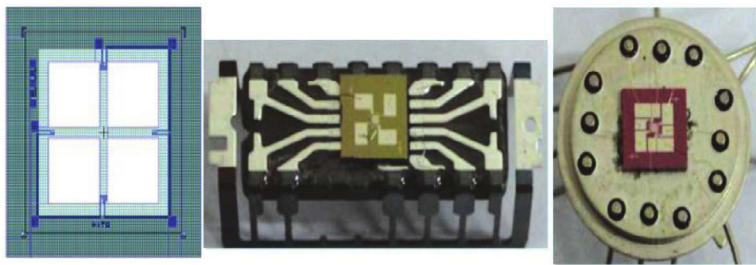


图 1-1-1 高灵敏高精度 MEMS 传感器(微压、气体、黏度)

二、高的催化活性

纳米粒子具有极高的催化活性,可以作为新一代催化剂。对催化剂来说,颗粒越细或载体比表面积越大,催化效果越好。

纳米催化剂使用条件温和、操作方便。纳米级的 Ni 或 Cu、Zn 粉

催化某些有机化合物的氢化反应,效果极佳,可替代昂贵的 Pt 或 Pd。粒径为 30nm 的 Ni 可使加氢或脱氢反应速率提高 15 倍。

量子尺寸效应使纳米粒子的发射能量增加,光吸收向短波方向移动。直观表现为样品的颜色变化,如 CdS 由黄色逐渐变为浅黄色,金失去金属光泽而变黑等。同时,由于能级改变,纳米微粒产生大的光学三阶非线性响应,氧化还原能力增强,光电催化活性更佳。

光催化剂活性高、安全、无污染,是绿色环保催化剂之一,具有广阔的开发前景。 TiO_2 被广泛应用于净化空气,但 TiO_2 的光催化活性受光生电子与光生空穴的影响。研究表明, TiO_2 表面光生电子与光生空穴的复合可以通过掺杂适当的过渡金属来减少,同时能产生更多的 OH^- 和 O_2^- 提高催化剂活性。掺杂 Cu 可以促进锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 转变,发生红移,提高光催化能力。紫外光照下 Cu^{2+} 还能够增强纳米 TiO_2 体系的光生电流。由于二价铜离子对光生电子的俘获,促进了光生载流子的分离,减少了光生载流子的复合速度,光生电流的强度增加了。净化装置采用纳米杂化和溶胶—凝胶技术,制备出了掺杂 Cu 的 TiO_2 材料(俗称纳米 Cu— TiO_2 材料),用竹炭负载纳米 Cu— TiO_2 材料,利用竹炭优良的吸附能力及紫外灯照射下 Cu— TiO_2 较强的光催化能力,将净化装置中含有的有害气体降解为无害产物,通过光催化反应降解率最高可达 97% 以上,可有效降低室内甲醛和甲苯的量,对于室内杀菌消毒也有一定作用。

图 1-2-1 所示装置可以净化室内甲醛等污染气体。风扇把室内的空气吹入净化器内,竹炭吸附空气中甲醛等污染物,负载在竹炭上的 Cu— TiO_2 光催化剂把甲醛气体降解为水和二氧化碳,然后释放出净化的空气,通过风扇使空气循环,从而达到降低室内空气中甲醛含量的目的。



图 1-2-1 室内 TiO_2 空气净化器

本章问题
与练习

1. 什么是纳米化学？纳米化学的主要任务是什么？
2. 纳米材料有哪些化学性质？试举一例说明。

第



章

纳米催化剂及应用

近年来,配合纳米科技的发展,纳米粒子的催化特性相继被发现,于是高效能的纳米催化剂成为触媒化学新的发展方向,在众多科学家们的努力之下,已获丰硕的成果。其中,纳米金属簇(metal cluster)催化剂更被称为第四代催化剂,成为 21 世纪催化反应的主要角色,足见纳米技术与催化技术的结合发展具备很大潜力。

一、催化反应的原理

任何化学反应的进行都必须克服一个能量障碍,只有在参与反应的粒子具有超过活化能(activation energy, E_a)的能量时,反应才能够发生。图 2-1-1 为同一个化学反应的反应位能图,图中的 E_a 为反应物欲生成生成物所需克服的能量障碍,活化能越大的反应,反应速率越慢。图中蓝色部分为未添加催化剂的反应途径,而红色部分所示为添加催化剂的反应途径,明显可见添加催化剂的反应途径所需活化能较低,超越反应所需能量的粒子数因而增多,反应速率增加。加入催化剂以降低反应的能量障碍,正是催化剂可增快反应速率的原理。

不同的反应所适用的催化剂不同,一个反应可能会有两种或两种以上可供选择的催化剂。例如,铁离子或二氧化锰都能加速双氧水分解为水和氧气。但对某些反应而言,选择不同的催化剂,则会得到不同的生成物。例如,氢气和一氧化碳在镍粉的催化下可生成甲烷和水,但在 $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 作用下会生成甲醇,这样的催化特性称为选择性(selectivity)。

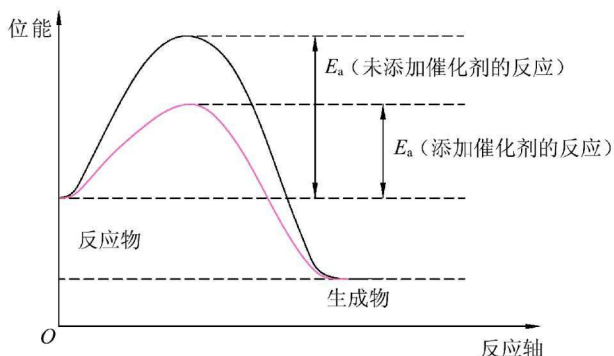


图 2-1-1 反应位能图

催化剂可依催化剂和反应物混合时是否是均匀一致的相态被分为均相催化剂(homogeneous catalyst)或非均相催化剂(heterogeneous catalyst)。均相或非均相催化的差异可由图 2-1-2 示意图看出,左图为均相反应,右图为非均相反应。图 2-1-2 左边的均相催化反应是指反应物与催化剂混合后互溶为均匀的一个相态,彼此之间并不存在交界面,或者说其交界面极大,因此均相催化剂拥有反应性高、速度快、选择性大等优点。图 2-1-2 右侧的非均相催化反应则明显存在两个不同相态,催化作用仅能发生在两相间的交界面。由于非均相催化反应中两个不同相之间可借由过滤或加热等简单的方法使产物和未反应完的反应物与催化剂分离,催化剂的重复利用率较高,且所得到的成品较易纯化,因此在工业上的应用很广。

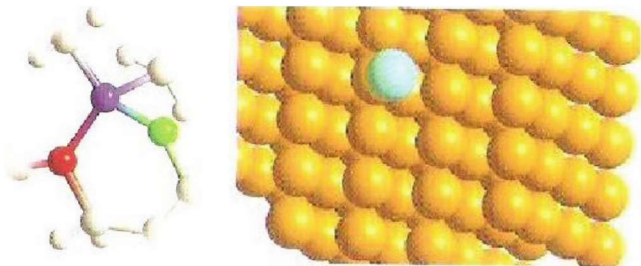


图 2-1-2 左图为均相催化反应,右图为非均相催化反应

非均相催化反应发生在两相界面之间,反应物吸附(adsorb)在催化剂表面后结构被改变而活化,生成的产物则从催化剂的比表面脱附,反应机制如图 2-1-3 所示。催化剂能否提供比较大的接触面积与较多的活化部位(active site),会直接影响反应速率的快慢,因此非均相催化剂通常被制成粉末状以增加接触面积。而纳米级的非均相催化剂具有很大的比表面积,因此除具备非均相催化剂的优点外,也在反应性、选择性与催化速率方面大幅拉近了与均相催化剂的差距,于是纳米材料成为催化剂的新选择。

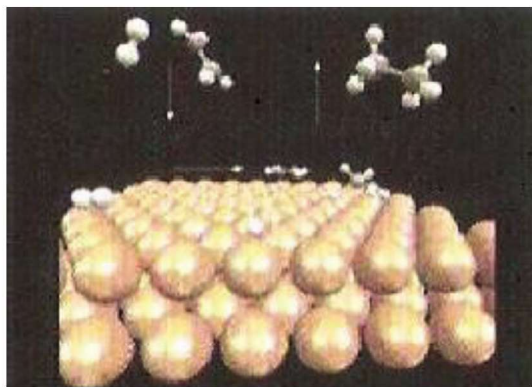


图 2-1-3 铂粉催化乙烯氢化反应示意图

二、纳米催化剂的条件

相对于传统的催化剂,纳米催化剂所具备的高效能主要归因于下面三个条件:纳米材料的大表面积效应、高活性的表面原子与纳米材料表面的不平整。

1. 表面积效应

在总体积相同的条件下,微粒的粒径越小,总表面积越大。如图 2-2-1 所示,总体积均为 1cm^3 的两立方块,左图中边长 1cm 的粒子总表面积为 6cm^2 ,而右图中共有边长 1mm 、面积 0.06cm^2 的粒子

1000 块,粒子的总表面积为 60cm^2 。表 2-2-1 说明球型颗粒的比表面积与颗粒直径之间的关系。

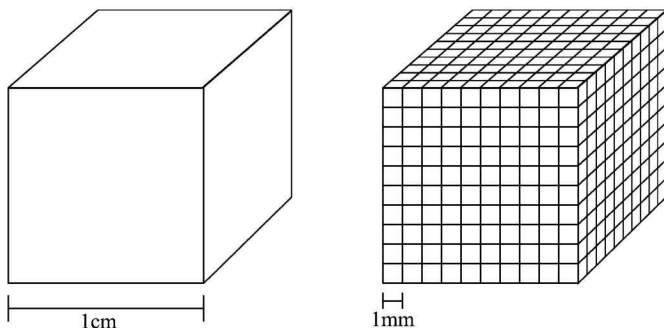


图 2-2-1 相同体积、不同边长粒子表面积与边长的关系

表 2-2-1 球型颗粒的比表面积与颗粒直径之间的关系

微粒尺寸/nm	比表面积/(m^2/g)
10	90
5	180
2	450

此实例中,当粒子的长度变为十分之一时,材料的总面积也变为十倍。事实上,相同质量的粒子所具有的表面积与其粒径成反比,可用“比表面积”来描述单位质量材料所具有的总表面积,即表面积与材料质量的比值,比表面积的大小与材料的长度成反比。而纳米微粒的粒径甚小,故具有极大的比表面积,可提供非均相催化反应中所需的接触面积,而增加催化的效果,加快反应速率。

2. 高活性表面原子

当物质粒径变小时,表面原子数的比例会随着物质的粒径变小而增加。如图 2-2-2 所示,5 个原子立方大小的团簇表面原子的比例为 $\frac{98}{125}$; 3 个原子立方大小的团簇表面原子的比例则增至 $\frac{26}{27}$ 。由此

可知,纳米粒子相对于一般块材的表面原子数比例大。表 2-2-2 所示为纳米铜的粒径与表面原子所占比例的关系。

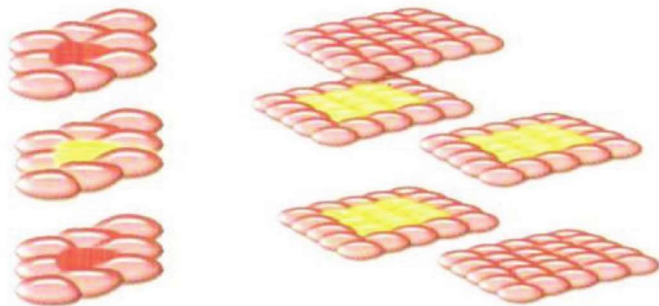


图 2-2-2 $3 \times 3 \times 3$ 个及 $5 \times 5 \times 5$ 个原子大小颗粒中表面原子与内部原子的分布

表 2-2-2 纳米铜微粒粒径与表面原子所占比例的关系

微粒粒径/nm	表面原子所占比例/%
10	20
5	40
2	80
1	99

图 2-2-3 为共价键、离子键与金属键的原子键结形式。由于缺乏相邻的原子可供键结,导致键结并不完全,极易与其他物质产生化学作用,亦即表面原子具备较高的化学活性与比表面能,可提供许多活性位置进行催化作用,进而增加催化的效率。由表 2-2-3 中纳米铜粒径与比表面能的关系,可知物质的粒径由 100nm 减小至 1nm,比表面能增加两个数量级。

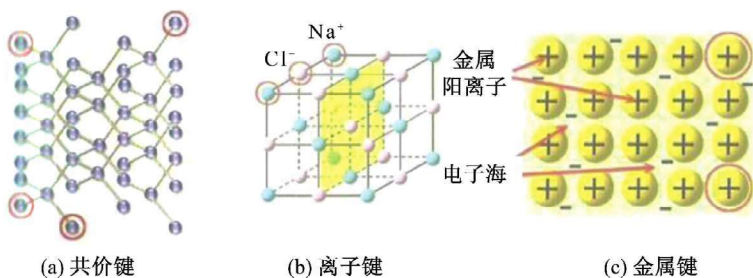


图 2-2-3 原子间的键结形式

表 2-2-3 纳米铜粒径与比表面能大小的关系

微粒粒径/nm	比表面能/(J/mol)
100	5.9×10^2
10	5.9×10^3
1	5.9×10^4

3. 不平整的材料表面

相关研究指出,纳米微粒表面的光滑度会随着粒径的减小而变差,并存在许多凹凸不平的原子台阶,如图 2-2-4 所示,因而增加了化学反应的接触面积。

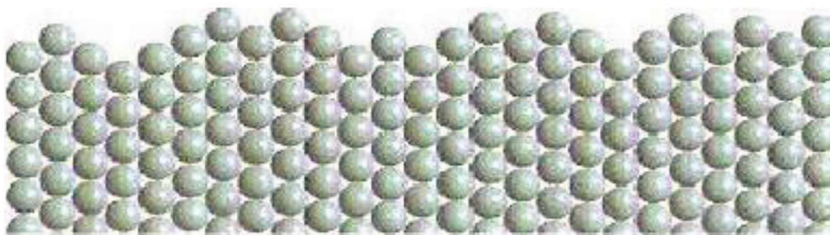


图 2-2-4 纳米微粒凹凸不平的表面形态示意图

由于纳米粒子具备上述三个作为高效能催化剂的有利条件,与一般非纳米级的非均相催化剂相比,在反应性、反应速率与选择性上

的差距拉近甚多,加上若能具有非均相催化剂易与产物分离的优点,其在催化方面的应用前景将十分看好。

三、催化剂的种类

目前纳米催化剂主要可分为纳米粒子、纳米碳管催化剂和纳米分子筛催化剂。其中,纳米粒子又分为金属纳米粒子、化合物纳米粒子与载体金属纳米粒子三种。

常见的纳米催化材料有以下几种:

1. 碳纳米管催化剂

碳纳米管是一种新型碳材料,具有强度高、导电性高、比表面积高、密度低及化学稳定性好等优点,在复合增强材料、电学器件、储氢及催化剂载体等方面应用前景广阔(图 2-3-1)。最近报道的“纳米浇铸”合成路线,用有序 SBA-15 纳米棒为硬模板合成有序的介孔碳纳米棒,方法值得关注。

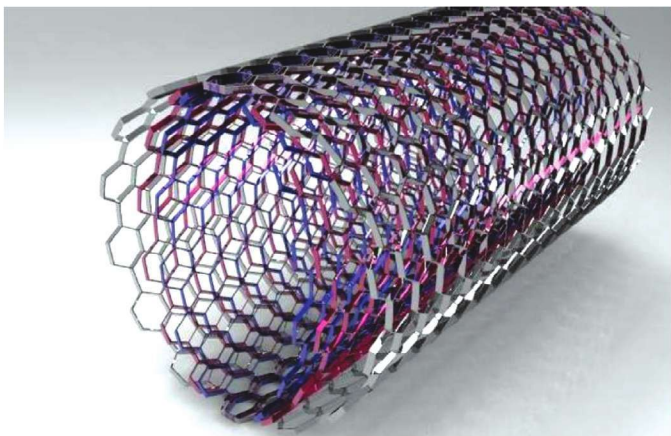


图 2-3-1 碳纳米管