

NAMIYANGHUAWU HECHENG
JI CUIHUAXINGNENG YANJIU

贺拥军 著

纳米氧化物合成 及催化性能研究



陕西科学技术出版社

纳米氧化物合成及 催化性能研究

贺拥军 著

陕西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

纳米氧化物合成及催化性能研究/贺拥军著. —西安:
陕西科学技术出版社, 2007. 4

ISBN 978-7-5369-4208-0

I. 纳... II. 贺... III. ①纳米材料—氧化物—合成—研究

②纳米材料—氧化物—催化—研究 IV. TB383 0611.62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 027294 号

-
- 出版者 陕西科学技术出版社
西安北大街 131 号 邮编 710003
电话 (029)87211894 传真 (029) 87218236
<http://www.snstp.com>
- 发行者 陕西科学技术出版社
电话 (029)87212206 87260001
- 印刷 西安永惠印务有限公司
- 规格 787mm×960mm 16 开本
- 印张 9
- 字数 160 千字
- 版次 2007 年 4 月第 1 版
2007 年 4 月第 1 次印刷
- 定价 18.00 元
-

版权所有 翻印必究

(如有印装质量问题,请与我社发行部联系调换)

前言

纳米科技正在对人类社会的科研、生产和生活方式产生广泛而深刻的影响,引起世界各国的高度重视,而纳米材料是纳米科技的基础。近年来,纳米材料的合成技术不断进步,新方法层出不穷。纳米粒子合成的液相法属于一种软化学方法,因具有化学成分配比准确、各组分分布均匀、反应条件温和以及操作简单等诸多优点而备受重视。从原料来源、设备成本以及操作难易的角度而言,液相法中的均匀沉淀法和微乳液法较有优势。均匀沉淀法制备的纳米粒子的粒径分布较窄,但由于沉淀反应在整个溶液中进行,产物的粒径大小不易控制;微乳液法能够控制制备的纳米粒子的粒径,但一般需要将一种微乳液与另一种微乳液,或者气体、液体甚至固体反应物进行混合,难免存在一定的浓度梯度,使得产物的粒径分布变宽。将微乳液法与均匀沉淀法相耦合,即使均匀沉淀反应限定在微乳液的水核中进行,可望同时利用这两种路线的优点,控制合成出具有较窄粒径分布的纳米粒子。

乙烯是现代石油化工的重要支柱,其产量是一个国家石油化工产业发达程度的指标之一,目前乙烯主要由石油加工制得。甲烷二氧化碳氧化偶联反应技术在低级烷烃的活化上具有重要理论价值,而且具有巨大的技术经济意义,世界各国都对其投入了极大的热情和关注。由于甲烷、二氧化碳的化学性质不活泼,因此开发高效催化剂成为这一技术付诸实施的关键。近十年来,纳米催化剂一直是催化研究的热点之一。大量试验证明,纳米催化剂的效果明显优于相应的体相材料,国际上已将纳米材料作为第四代催化剂进行研究与开发。

本书在综述纳米粒子合成技术最新进展的基础上,着重介绍了以微乳液

与均匀沉淀耦合法合成纳米氧化物,以及对纳米氧化物进行性能评价的工作。

作者对西安交通大学杨伯伦教授的悉心关怀和指导表示衷心的感谢。本书在写作过程中,得到周安宁教授、李侃社教授、牟国栋教授、李天良高级工程师、梁耀东博士和赵小玲、赵世永、李锦等老师的大力帮助,在此一并表示感谢。感谢国家自然科学基金的资助。

鉴于作者水平所限,文中疏漏在所难免,恳请读者批评指正。

作者

2007年3月于西安

目 录

第1章 导 论

1.1 引言	(1)
1.2 纳米粒子的基本性质	(2)
1.2.1 小尺寸效应	(2)
1.2.2 表面效应	(3)
1.2.3 量子尺寸效应	(3)
1.2.4 宏观量子隧道效应	(3)
1.3 纳米粒子制备技术最新进展	(4)
1.3.1 气相化学法	(6)
1.3.2 固相化学法	(7)
1.3.3 沉淀法制备纳米粒子	(8)
1.3.4 微乳液法制备纳米粒子	(13)
1.3.5 溶胶凝胶法制备纳米粒子	(20)
1.3.6 水热法和溶剂热法制备纳米粒子	(27)
1.4 纳米催化剂的研究进展	(35)
1.4.1 纳米催化剂的特点	(35)
1.4.2 纳米催化剂高活性的可能机理	(36)
1.4.3 金属纳米粒子催化剂	(37)
1.4.4 纳米碳管催化剂	(38)
1.4.5 纳米氧化物催化剂	(38)
1.4.6 负载型纳米催化剂	(39)
1.4.7 一维纳米催化剂	(40)
1.4.8 纳米薄膜催化剂	(40)
1.5 甲烷氧化偶联制乙烯研究进展	(41)
1.5.1 甲烷氧化偶联制乙烯研究的背景	(41)

1.5.2 甲烷氧化偶联反应的氧化剂	(42)
1.6 本书研究的催化剂	(44)

第2章 微乳液稳定性的热力学分析及 W/O 区域的测定

2.1 引言	(45)
2.2 微乳液稳定性的热力学分析	(45)
2.2.1 原理	(45)
2.2.2 以 NP-9 为表面活性剂	(47)
2.2.3 以十二烷基磺酸钠为表面活性剂	(48)
2.2.4 以 CTAB 为表面活性剂	(49)
2.2.5 温度的影响	(50)
2.3 微乳液水核半径的求算	(51)
2.4 W/O 微乳液区域的测定	(53)
2.4.1 实验方法	(53)
2.4.2 助表面活性剂的影响	(53)
2.4.3 水溶液的影响	(55)
2.5 小结	(58)

第3章 微乳液和均匀沉淀耦合法制备纳米氧化物

3.1 前言	(59)
3.2 传统加热条件下微乳液和均匀沉淀耦合法制备纳米氧化物粉体	(60)
3.2.1 试验方法	(60)
3.2.2 微乳液法与均匀沉淀耦合法制备纳米粒子原理	(60)
3.2.3 产物的表征	(61)
3.2.4 制备条件对产物粒径的影响	(67)
3.3 微波介入对微乳液和均匀沉淀耦合法制备纳米粒子的作用	(74)
3.3.1 微波加热原理	(74)
3.3.2 微波介入对微乳液和均匀沉淀耦合法合成纳米粒子的影响	(75)

3.3.3 产物的表征	(76)
3.3.4 微波辐射功率的影响	(77)
3.3.5 微波辐射时间的影响	(79)
3.4 小结	(80)

第4章 微乳液和均匀沉淀耦合法制备纳米粒子动力学研究

4.1 前言	(81)
4.2 试验方案	(82)
4.2.1 草酸二甲酯水解反应中氢离子浓度变化的测定	(82)
4.2.2 均匀沉淀耦合法制备草酸锌粒子过程中氢离子浓度变化的测定	(82)
4.2.3 微乳液和均匀沉淀耦合法制备草酸锌和草酸铈粒子	(82)
4.3 草酸二甲酯的水解动力学分析	(82)
4.4 微乳液和均匀沉淀耦合法水核中粒子长大动力学分析	(87)
4.5 均匀沉淀和微乳液耦合法制备纳米粒子的碰撞—融合—分裂机理	(90)
4.6 小结	(92)

第5章 C_eO_2/ZnO 纳米催化剂的催化性能研究

5.1 前言	(93)
5.2 C_eO_2/ZnO 纳米催化剂的性能研究	(93)
5.2.1 试验过程	(93)
5.2.2 数据分析及处理方法	(95)
5.2.3 催化剂组成和粒径对性能的影响	(96)
5.2.4 反应条件对催化剂性能的影响	(98)
5.2.5 催化剂的稳定性评价	(101)
5.3 浸渍法制备的 C_eO_2/ZnO 催化剂的性能	(103)
5.4 固体稳定乳液法合成的 C_eO_2/ZnO 催化剂的性能	(106)
5.5 小结	(108)

第6章 C_6O_2/ZnO 纳米催化剂的分形研究

6.1 前言	(111)
6.2 分形理论及其在催化剂表征上的应用	(111)
6.2.1 分形理论的由来	(111)
6.2.2 分维数	(112)
6.2.3 分维数的测定方法	(113)
6.2.4 分形理论在催化剂表征上的应用进展	(114)
6.3 C_6O_2/ZnO 纳米催化剂的多尺度分形特征	(115)
6.3.1 催化剂的分维数计算	(115)
6.3.2 催化剂平均粒径与分维数的关系	(116)
6.3.3 催化剂性能与分维数的关系	(118)
6.3.4 催化剂寿命与分维数的关系	(119)
6.4 小结	(121)
参考文献	(122)

第1章 导论

1.1 引言

纳米科技、生命科学和信息技术被称为 21 世纪的三大前沿科技领域^[1-4]。纳米科技的不断发展,将从根本上影响人类社会的科研、生产和日常生活。国内外纳米科技的研究都极为活跃,发表的相关论文数量迅速增多^[5-7] (见图 1.1)。

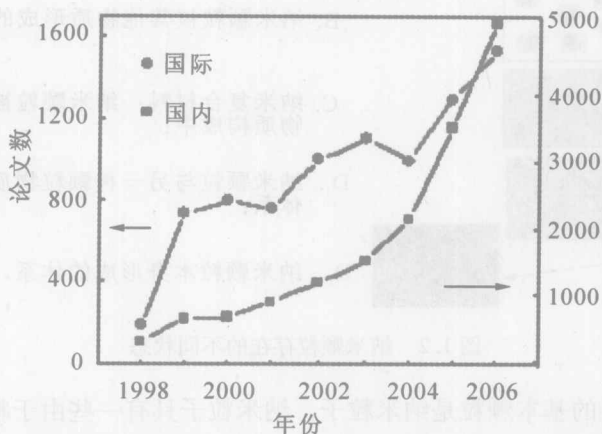


图 1.1 国内外重要期刊中有关纳米研究的论文数量

纳米科技以物理、化学和生物等学科的理论研究为基础,以当代最新精密仪器和分析技术为手段,已经发展成为内涵非常广泛的多学科群。依照研究领域,纳米科技可以分为纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学、纳米机械学和纳米光学等相互交叉渗透的边沿科学。

作为纳米科技的基础,纳米材料是近年来受到人们极大重视的一个领域。但纳米材料目前还没有一个确切的定义,有学者认为除了在尺寸上要达

到纳米量级外,还需要具有明显区别于体相性能的材料才能称为纳米材料^[1]。由于目前纳米材料的研究还处于最初阶段,大多数作者则认为,基本颗粒在1~100nm范围内的材料就可称为纳米材料。

纳米材料包括金属与半导体、绝缘体的纳米颗粒以及冠醚化合物、树型化合物、多环化合物、超分子化合物、富勒烯等大分子材料。同时人们还注意到,纳米尺寸的颗粒可以有几种不同的存在状态,图1.2给出这些状态的示意图^[4]。

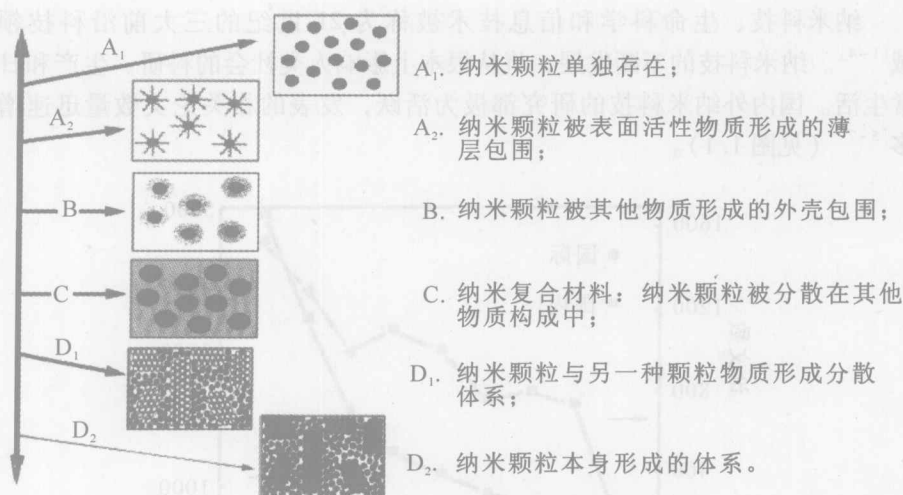


图 1.2 纳米颗粒存在的不同状态

纳米材料的基本颗粒是纳米粒子,纳米粒子具有一些由于粒子细小化而导致的尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等独特性质。

1.2 纳米粒子的基本性质

1.2.1 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或

透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电磁、热力学等特性呈现新的小尺寸效应。例如,纳米材料的光吸收强度明显加大,并产生吸收峰的等离子共振频移;非导电材料的导电性出现;磁有序态向磁无序态转化,超导相向正常相的转变;金属熔点的明显降低等。

1.2.2 表面效应

纳米微粒尺寸小,表面能高,位于表面的原子占很大的比例。随着纳米微粒的粒径变小,其表面原子所占比例呈现几何级数增加。比如:纳米微粒粒径从100 nm减小至1 nm时,表面原子比例从20 %增加到99 %。随着粒径减小,粒子的比表面积也迅速增大。

由于表面原子数增多、原子配位不足及高的表面能,从而使这些表面原子具有高的活性,极不稳定,很容易与其他原子结合。比如,金属纳米粒子在空气中会燃烧;无机纳米粒子暴露在空气中会吸附气体,并与气体进行反应。

1.2.3 量子尺寸效应

在纳米材料中,当微粒尺寸达到与光波波长或其他相干波长等物理特征尺寸相当或更小时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散,并使能隙变宽的现象叫纳米材料的量子尺寸效应。

这一现象的出现,使纳米银与普通银的性质完全不同,普通银为良导体,而粒径小于20 nm的银纳米粒子是绝缘体。同样,纳米材料的这一性质也可用于解释为何二氧化硅的粒径小于一定尺寸时,会从绝缘体变为导体。

1.2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,科学家发现一些宏观量,例如微颗粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,称为宏观量子隧道效应。这一理论最早曾用来解释超细镍微粒在低温继续保持超顺磁性。人们还发现,铁-镍薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时,基本与温度无关。于是,有研究者提出量子力学的零点振动可以在低温起着类似热起伏的效应,从而使零温度附近微颗粒磁化矢量的重取向,

保持原有的弛豫时间,即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。类似的观点可以解释高磁晶各向异性单晶体在低温产生阶梯式的反转磁化模式,以及量子干涉器件中的一些效应。

以上几种效应体现了纳米材料的基本特征,它使纳米材料呈现许多奇异的物理和化学性质。比如,金属为导体,但纳米金属粒子在低温下,由于量子尺寸效应会呈现绝缘性;一般钛酸盐是典型的铁电体,但当尺寸进入纳米数量级就会变成顺电体;化学惰性的金属铂制成纳米粒子后,成为活性极好的催化剂;金属由于光反射而呈现各种美丽的特征颜色,而金属的纳米粒子反射能力显著下降,通常可低于1%。

1.3 纳米粒子制备技术最新进展

纳米粒子的粒径、粒径分布以及其他物理化学性质主要由其制备工艺和后处理方法决定。

近年来,与纳米科技发展的要求相适应,纳米粒子的合成方法进展很快。从合成过程中发生变化的本质而言,纳米粒子的制备方法可以分为物理法和化学法。物理法制备纳米粒子主要是一种自上而下(up down)的方法(见图1.3)^[8],往往带有传统加工工艺的烙印。

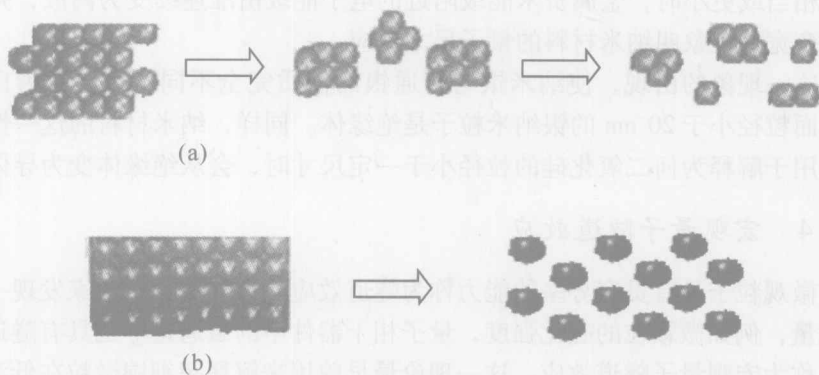


图 1.3 纳米粒子的自上而下合成法

物理法又可分为蒸发冷凝法、超声波粉碎法、高能气流粉碎法、喷雾

法、喷磨法、高能球磨法、深度塑性变形法、水锤粉碎法和低温粉碎法等多种路线。

近年来也出现了一些新的物理方法。例如：用旋转涂层法将聚苯乙烯微球涂敷到基片上，由于转速不同，可以得到不同的孔隙度。然后用物理气相沉积法在其表面上沉积一层银膜，经过热处理，即可得到银纳米颗粒的阵列，最小的颗粒只包含 4×10^4 个银原子^[4]。王中林等用蒸发冷凝法成功地合成出宽 30 ~ 300 nm，厚 5 ~ 10 nm，长达几个毫米的锌、锡、铟、镉和镓氧化物纳米带。该纳米带的纯度很高，属单晶结构，大部分没有缺陷和错位（见图 1.4）^[9]。

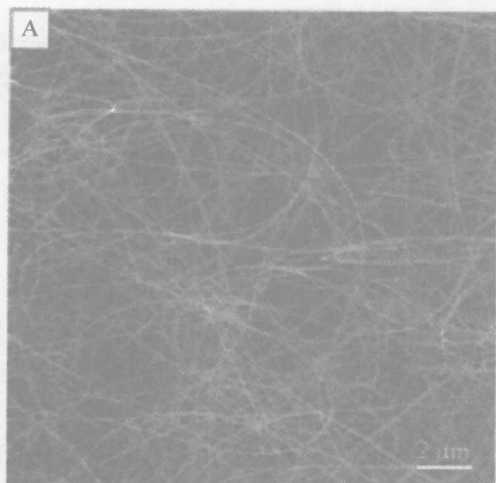


图 1.4 ZnO 纳米带的 SEM 照片

物理法具有材料成本低，工艺简单和易于规模化生产等优点，但是设备较为昂贵，产物的粒径难以控制，粒径分布也较宽。

化学法是由下而上（bottom up）的方法（见图 1.5）^[8]，通过适当的化学反应，从分子、原子出发制备纳米颗粒物质。相对于物理法，化学法更能体现纳米科技在小尺度操控物质组成、结构和性能的本质特征。

依据反应时介质的状态，化学法可以分为气相法、固相法和液相法。

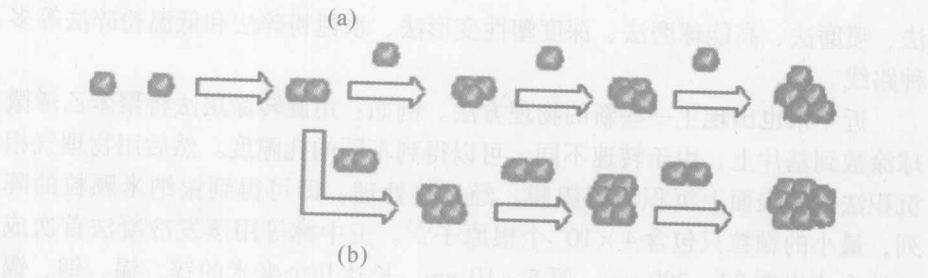


图 1.5 纳米粒子的自下而上合成法

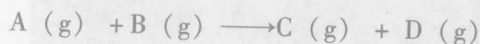
1.3.1 气相化学法

气相化学法一般称为化学气相沉积法，是利用挥发金属化合物蒸发的化学反应来合成所需物质的一种方法。按照加热方式，它可分为电炉法、化学火焰法、等离子体法、激光法等。

在气相化学反应中有单一化合物的热分解反应：



或两种以上物质的反应：



化学气相沉积法的特点是：原料金属化合物因具有挥发性、容易精制，而且生成物不需要粉碎、纯化，所得超微粉末纯度高；得到的纳米粒子分散性好；通过控制反应条件可得到粒径分布较窄的纳米粒子；可以合成出高熔点的无机化合物纳米粒子；除制备氧化物外，只要改变介质气体，还可适用于制备直接合成较困难的金属、氮化物、碳化物和硼化物等非氧化物。

化学气相沉积法采用的原料通常是容易制备、蒸气压高、反应性也比较好的氯化物、含氧氯化物、金属醇盐、烃类和羰基化合物等，适用于制备金属及其氮、氧、碳化物等纳米粒子。气相中颗粒的形成是在气相条件下的均相成核及其生长的结果。要得到纳米粒子，需要成核速率较快，产生晶核的数目多，这就要求有较高的过饱和度。

以化学气相沉积法合成纳米粒子可能是单晶，也可能是多晶。即使在同一反应体系中，由于反应条件不同，可能形成单晶纳米粒子，也可能形成多晶纳米粒子。近年来，人们发现化学气相沉积法在合成一维化合物纳米结构时，具有独特的优势^[10-15]。

1.3.2 固相化学法

近年来,固相化学法合成纳米粒子日益受到重视并取得了广泛发展。固相法的突出优点是操作方便,合成工艺简单,粒径分布较窄,同时又可以避免或减少硬团聚现象。通过固相化学反应可以制备非线性光学材料、超磁合金以及簇合物等。但由于反应物难以均匀混合,固相法对混合工艺和设备要求较高。

固相化学法制备纳米材料,根据化学反应的不同,可分为固相热分解法、固相复分解反应法和固相还原反应法等。一般认为,固相化学反应过程经历四个阶段,即扩散、反应、成核和生长过程。当产物成核速度大于生长速度时,有利于生成纳米微粒,如果产物生长速度大于成核速度,则形成块状晶体。因此,若反应体系中有少量水存在,会形成湿固相反应,更有利于扩散和反应,从而更易于生成纳米微粒。

与其他化学方法相比,由(湿)固相化学反应合成纳米材料有许多突出优点:合成工艺简单,可直接得到结晶良好的微粉体,无中间步骤,不需要高温灼烧处理,避免了在此过程中可能形成的粒子团聚现象;产率高,其产率均在90%;不需要溶剂,节约原料减少对环境的污染,可以避免或减少液相中易出现的硬团聚现象,因而能制备粒径小的纳米材料;(湿)固相反应时间短;纳米晶粒的物相、形貌、粒度和团聚程度可通过改变反应物配比、掺杂、加入少量溶剂或表面活性剂等参数加以控制;合成的粒子的稳定性好,产品易于收集等^[16-17]。但由于反应物难以均匀混合,固相法对混合工艺和设备要求较高。

值得注意的是,近年来固相化学法已被用来合成一些纳米结构。在合适的表面活性剂存在下,利用钴盐与草酸的固相反应一步即可得到一维草酸钴纳米棒,钴盐的不同及表面活性剂聚合度的不同均会影响纳米棒的形貌。表面活性剂PEG在草酸钴纳米棒的形成过程中起到类似软模板的作用,并诱导产物纳米晶沿某一方向定向生长从而生成纳米棒(见图1.6)^[18]。

固相化学法还可用来合成一些有机纳米粒子。固相法合成的聚对苯二胺和聚邻苯二胺粒子直径为30~40nm,大小均匀,聚合物分子链排列有序,晶化率较好,且具有较好的电化学活性^[19]。

现代科技的发展对材料的要求愈来愈高,这就需要材料的制备上,必须

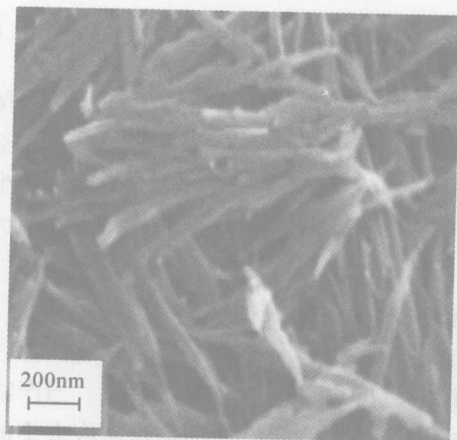


图 1.6 草酸钴纳米棒的 SEM 照片

从最初的原物质起就要进行严格的控制。纳米粒子合成的液相法属于一种软化学方法，因具有化学分配比准确、各组分分布均匀、反应条件温和以及操作简单等诸多优点而备受重视。液相法合成纳米粒子主要包括沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法、水热法和溶剂热法等，以下分别加以论述。

1.3.3 沉淀法制备纳米粒子

沉淀法是在含一种或多种离子的可溶性盐溶液中，加入沉淀剂，或在一定温度下使盐溶液发生水解，使得原料液中的阳离子形成各种形式的沉淀物从溶液中析出，再通过洗涤、干燥、焙烧和热分解而得到所需纳米粒子的方法。常用的沉淀法分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法等，在纳米材料的合成中具有十分广泛的应用。

1.3.3.1 沉淀法合成纳米材料的影响因素

沉淀过程是一个复杂的化学反应过程^[20]。在一定温度下，当金属盐类水溶液与沉淀剂作用，形成沉淀物的离子浓度积大于该条件下的溶度积时，就能产生沉淀。要用沉淀法得到具有一定组成、尺寸和形貌的纳米粒子，需要控制沉淀形成过程。沉淀的形成包括两个过程，即晶核的形成和晶核的生长。前一过程是形成沉淀物的离子互相碰撞形成沉淀的晶核，晶核在水溶液中处于沉淀与溶解的平衡状态。晶核刚形成时，粒径很小。根据开尔文公式