精准纳米合成

唐智勇

国家纳米科学中心, 北京 100190

Precise Synthesis of Nanomaterials

Zhiyong Tang

National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China.

Email: zytang@nanoctr.cn.

Published online: April 17, 2020.

纳米材料因具有独特的光、电、磁、力学、催化等性质, 已成为当今化学, 物理和材料领域中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究对象。自从上世纪80年代至今, 经由超细粉体、纳米粉体等发展到尺寸/晶面可控的单分散纳米晶、纳米线/管阵列及二维范德华异质结, 对其性质的探索由单纯追求小尺寸、大比表面积向系统研究其物理和化学性质转变, 这就对纳米材料的合成提出了更高的要求。随着合成化学的快速发展, 人们逐步实现了在原子、分子水平上进行纳米材料的精准合成, 对其结构和功能进行设计、剪裁和优化, 研究其结构与性质之间的构效关系, 进而探索新的功能。本专辑中收集了我国部分科学家在相关领域的研究成果, 展示了纳米材料的可控合成和自组装及其在催化、生物和环境等方面的性能。

在纳米材料合成方面, 杨建辉等¹将油胺修饰的6.0、7.3和9.6 nm的金纳米晶分别与3.7 nm的金纳米晶以一定浓度混合, 采用溶剂蒸发法制备了AB₂型(六边形AIB₂结构), AB₁₃型(NaZn₁₃结构)和AB型(立方NaCl结构)的二元金纳米晶超晶格。张静、唐智勇等²在乙腈溶剂中用十八烷基三甲基铵替换Lindqvist型多金属氧簇复合物(TBA)₂[Mo₆O₁₉]的抗衡离子, 通过简单的替换方法制备了一种单链表面活性剂包覆的多金属氧簇复合物(ODTA)₂[Mo₆O₁₉]。赵宇飞、宋宇飞等³从合成方法、表征手段和应用三个角度讨论了单层及超薄水滑石的精准调控, 进而详细论述了其规模化生产的进展。李明珠、宋延林等⁴概述了纳米粒子自组装的控制方法与典型形貌, 着重分析了影响纳米粒子精

准排布的因素与控制方法, 并对纳米粒子精准组装所面临的挑战及未来发展方向进行了展望。

在电催化性能方面, 杨微微、于永生、郭少军等⁵报道了一类新型的具有有序金属间结构的Rh掺杂PdCu纳米颗粒, 用于提高阴极氧还原反应(ORR)性能。在碱性条件下, 0.9 V电位下的质量活性相比商业Pt/C提高了7.4倍; 在连续20000个循环后的半波电位和质量活性几乎不变。戎宏盼、王定胜等⁶综述了铂基金属间纳米晶的研究现状, 着重介绍了铂基金属间化合物的可控合成策略及其在燃料电池阴极氧还原反应(ORR)中的最新研究进展, 分析了该领域存在的问题, 并展望了未来的发展方向。韩娜、李彦光等⁷综述了Pd基催化剂电还原CO₂的研究现状, 讨论了尺寸效应、形貌效应、合金效应、核壳效应及载体效应对Pd基催化剂性能的影响, 探讨了这类材料存在的问题、挑战及未来的发展方向。

在热催化性能方面, 王亮等⁸将Rh物种引入到Y沸石中, 然后在水热条件下将Y沸石晶体转化为CHA沸石, 实现Rh封装在CHA中, 即Rh@CHA。在催化1,4-己二烯加氢反应中, Rh@CHA展现出91.2%的1,4-己二烯转化率和86.7%的2-己烯选择性。相比而言, 常规方法制得的Rh/CHA作为催化剂, 2-己烯选择性仅为37.2%。研究表明, 沸石的微孔孔道限域效应有助于选择性的提高。瞿永泉等⁹综述了一种表面缺陷调控策略, 在具有表面氧缺陷团簇的CeO₂表面构建了一种由两个相连的Ce³⁺组成的Lewis酸性位点, 其与氧缺陷团簇相邻的Lewis碱性的O原子组成新颖的Lewis酸碱对

(FLP)。该固体FLP的活性位点可以活化H₂进行加氢反应,也可以活化CO₂合成环碳酸酯,还可用于CH₄活化,最后总结了FLP发展中的挑战和前景。

在光催化性能方面,孔祥建等¹⁰以螯合作用较强的3,5-二叔丁基水杨酸(H₂dtbsa)为配体,以稀土盐和Ti(OⁱPr)₄为原料,通过溶剂热法成功合成了四个新的稀土-钛氧簇合物。单晶分析表明,七核化合物**1**内核EuTi₆具有三角棱柱的结构,其中Eu³⁺位于六个Ti⁴⁺离子形成的棱柱中心。八核化合物**2**和**3**的金属内核结构可以看作是化合物**1**中三棱柱的一侧连接一个Ti⁴⁺。化合物**4**中, Ln₂Ti₁₄的金属骨架可看作是EuTi₇的二聚体。紫外-可见漫反射光谱估算的带隙值表明,簇合物**1**、**2**和**3**的禁带宽度值分别为2.35、2.07和2.16 eV。在300–800 nm范围内于甲醇水溶液中进行了解水产氢实验,结果表明簇合物**1**、**2**和**3**的产氢率分别为112、106和87 μmol·h⁻¹·g⁻¹,高于商用P25。

在癌症诊疗方面,金纳米粒子具有局域表面等离子体共振可调、表面可修饰性和良好的生物相容性等,展现出广泛的研究前景。夏云生等¹¹阐述了金纳米复合材料的制备方法,包括一步法、种子生长法及非原位组装法,总结了其在癌症诊疗方面的应用,探讨了其在诊疗中存在问题及未来的发展前景。

在重盐水脱盐方面,碳基材料如碳纳米管、石墨烯、炭黑、石墨等都有涵盖整个太阳光光谱的光吸收能力,是一类新型的光热转换材料。王苗、侯旭等¹²采用化学气相沉积技术,在不锈钢网状骨架上生长碳纳米管形成光热转换活性区,设计出了房屋型太阳能蒸发器,其中盐水表面被微米网状-碳纳米管蒸发膜覆盖,利用光热转换过程产生的热量驱动重盐水中的水蒸发产生水蒸气,最后对水蒸气进行冷凝回收实现脱盐。当光照强度为1个太阳光(1 kW·m⁻²)时,膜表面温度迅速升高并稳定于84.37 °C,对于重盐水(100 g·L⁻¹ NaCl)的脱盐率达到99.92%,可以实现稳定持续的重盐水脱盐。

综上所述,通过合理的设计和精准合成不同类型的纳米材料,可以使其在能源、催化、医疗诊断、海水淡化等方面展现出优异的性能。尽管目前在纳米材料合成方面已取得了一些重要的研究进展,但未来仍需以功能设计和应用为导向,发展原子、分子水平上纳米材料精准合成的新方法和新策略,实现纳米材料功能的精准定制,从而促进和推动纳米材料在信息、能源、制造、健康和环境等领域的实际应用。

References

- (1) Zhao, Y. N.; He, M.; Liu, X. F.; Liu, B.; Yang, J. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1908041. [赵亚楠, 何敏, 刘晓芳, 刘斌, 杨建辉. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1908041.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201908041
- (2) Zhang, J.; Wang, L. N.; Chen, X. F.; Wang, Y. F.; Niu, C. Y.; Wu, L. X.; Tang, Z. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1912002. [张静, 王丽娜, 陈晓飞, 王玉峰, 牛成艳, 吴立新, 唐智勇. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1912002.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201912002
- (3) Li, T.; Hao, X. J.; Bai, S.; Zhao, Y. F.; Song, Y. -F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1912005. [李天, 郝晓杰, 白莎, 赵宇飞, 宋宇飞. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1912005.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201912005
- (4) Li, K. X.; Zhang, T. L.; Li, H. Z.; Li, M. Z.; Song, Y. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1911057. [李凯旋, 张泰隆, 李会增, 李明珠, 宋延林. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1911057.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201911057
- (5) Li, M. G.; Xia, Z. H.; Huang, Y. R.; Tao, L.; Chao, Y. G.; Yin, K.; Yang, W. X.; Yang, W. W.; Yu, Y. S.; Guo, S. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1912049. [李蒙刚, 夏仲泓, 黄雅荣, 陶璐, 晁玉广, 尹坤, 杨文秀, 杨微微, 于永生, 郭少军. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1912049.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201912049
- (6) Yang, T. Y.; Cui, C.; Rong, H. P.; Zhang, J. T.; Wang, D. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 2003047. [杨天怡, 崔铖, 戎宏盼, 张加涛, 王定胜. 物理化学学报, **2020**, *36*, 2003047.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202003047
- (7) Zhou, Y.; Han, N.; Li, Y. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 2001041. [周远, 韩娜, 李彦光. 物理化学学报, **2020**, *36*, 2001041.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202001041
- (8) Zhang, J.; Wang, L.; Wu, Z. Y.; Wang, C. T.; Su, Z. R.; Xiao, F. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1912001. [张建, 王亮, 伍芷毅, 王成涛, 苏泽瑞, 肖丰收. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1912001.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201912001
- (9) Zhang, S.; Zhang, M. K.; Qu, Y. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1911050. [张赛, 张铭凯, 瞿永泉. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1911050.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201911050
- (10) Yang, Y. M.; Lun, H. J.; Long, L. S.; Kong, X. J.; Zheng, L. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1912007. [杨亚梅, 伦会洁, 龙腊生, 孔祥建, 郑兰荪. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1912007.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201912007
- (11) Ling, Y. Y.; Xia, Y. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1912006. [凌云云, 夏云生. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1912006.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201912006
- (12) Xiong, H.; Xie, X. W.; Wang, M.; Hou, Y. Q.; Hou, X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1912008. [熊辉, 谢敬雯, 王苗, 侯雅琦, 侯旭. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1912008.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201912008