

HUANJING GONGCHENGZHONGDE
NAMI JISHU

环境工程中的 纳米技术



赵东叶 钱天伟 著



化学工业出版社

HUANJIING GONGCHENGZHIJONGDE
NAMI JISHU

环境工程中的 纳米技术

赵东叶 钱天伟 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

环境工程中的纳米技术/赵东叶, 钱天伟著. —北京:
化学工业出版社, 2014. 10

ISBN 978-7-122-21675-5

I. ①环… II. ①赵…②钱… III. ①纳米技术-应用-
环境工程 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 198997 号



责任编辑: 刘兴春
责任校对: 陶燕华

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 12½ 字数 235 千字 2014 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

PREFACE

工业革命以来，随着世界各国工农业的迅速发展，环境污染问题也日趋严重，对地球生态系统和人类社会造成了严重的负面影响。各种物理、化学和生态环境净化技术和方法应运而生。近年来，随着纳米技术的兴起和发展，各种纳米材料、纳米技术被广泛地应用到环境工程领域。由纳米级结构单元构成的纳米材料在光、电、磁、热、机械等性能方面与普通材料有很大的不同，具有辐射、吸收、催化、吸附等许多新特性。与传统处理技术相比，纳米技术处理工艺具有占地小、人力和能源消耗小等特点，而且在土壤与地下水修复方面拥有常规方法无法比拟的优势。本书全面介绍了纳米技术在环境净化领域的最重要进展，包括纳米材料的物化性质、纳米材料制备与表征等方面的基本知识，并重点介绍了一些最新纳米材料和技术在环境污染净化和修复中的应用。

本书共分 6 章，第 1 章简要介绍了纳米技术的发展历史、胶体以及胶体粒子。第 2 章从纳米粒子的表面能和化学势、粒子间的相互作用以及纳米粒子的聚沉、静电稳定等方面介绍了纳米粒子的物理化学性质。第 3 章介绍了纳米材料的制备方法及其影响因素，包括金属纳米材料制备、半导体纳米材料制备和氧化物纳米材料制备等。第 4 章介绍了纳米材料物化性质的表征方法。第 5 章详细介绍了纳米材料在环境净化及修复中应用的最新研究成果，内容包括稳定纳米零价铁是如何降解土壤及地下水中的含氯有机溶剂，纳米零价铁如何还原固定土壤及地下水的重金属以及稳定纳米零价铁在控制淡水和海水中硝酸盐及高氯酸盐中的应用，稳定纳米铁氧化物固定土壤中砷以及 FeS 和含硫纳米粒子原位固定土壤中的汞，稳定磷酸纳米铁在原位固定土壤中铅和铜；这些最新研究成果为使用纳米材料处理环境污染物及土壤原位修复的可行性提供了更多的技术支持。第 6 章介绍了纳米粒子在多孔介质中的运移，这对于使用纳米粒子原位修复土壤和地下水及研究纳米粒

子在环境中的最终归趋具有重要意义。

本书主要根据著者在奥本大学 (Auburn University) 课程讲义著写而成。过程中得到许多教师、专家和研究生的参与和支持。本书由赵东叶、钱天伟著，参加协助著写的人员及分工包括：王婷（第 1 章，第 2 章）、刘晓娜（第 3 章）、李秉正（第 4 章）、李一菲（第 5 章）、张曼和高淑琴（第 6 章）。全书最后由赵东叶和钱天伟负责修改、统稿。本书在著写过程中，刘宏芳、霍丽娟曾参加讨论。

由于著者水平和时间有限，书中疏漏和不当之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

著者
2014 年 5 月

目录

CONTENTS

■ 第 1 章 绪论	1
1.1 纳米技术的发展简史	3
1.2 胶体和纳米粒子	5
参考文献	6
■ 第 2 章 纳米粒子的物理化学性质	8
2.1 纳米粒子的表面能和化学势	8
2.1.1 纳米粒子的表面能	8
2.1.2 化学势	10
2.2 纳米粒子间的相互作用	12
2.2.1 粒子间范德华引力	12
2.2.2 粒子间的静电排斥力	15
2.2.3 DLVO 理论	17
2.3 纳米粒子的聚沉	19
2.3.1 快速聚沉	19
2.3.2 缓慢聚沉	21
2.4 纳米粒子的静电稳定	22
2.5 空间位阻稳定	24
2.5.1 溶剂和聚合物	25
2.5.2 聚合物层间的相互作用	25
2.6 稳定剂的类型和效果	28
2.6.1 稳定剂的类型	29
2.6.2 稳定剂的效果	30
2.7 成核和结晶	31
2.7.1 均相成核	31
2.7.2 核生长	34

2.7.3 陈化过程	36
参考文献	37
■ 第3章 纳米材料的制备	39
3.1 纳米粒子的常规制备	39
3.1.1 “自上而下”法	39
3.1.2 “自下而上”法	41
3.2 金属纳米材料的制备	41
3.2.1 还原剂的影响	44
3.2.2 聚合物稳定剂的影响	47
3.3 半导体纳米材料的制备	48
3.3.1 水热法	48
3.3.2 有机溶剂热法	49
3.3.3 超声化学法	51
3.3.4 辐射合成法	54
3.4 氧化物纳米材料的制备	55
3.4.1 溶胶-凝胶法	55
3.4.2 水解法	57
3.4.3 沉淀法	58
参考文献	59
■ 第4章 纳米材料的表征	62
4.1 氮吸附法	62
4.1.1 氮吸附法测定 BET 比表面积	62
4.1.2 氮吸附法测定孔容、孔径分布	63
4.2 散射法（光散射、X 射线、中子散射）	64
4.2.1 光和材料的作用原理	65
4.2.2 光散射	66
4.2.3 原子力显微镜（AFM）和扫描隧道显微镜	68
4.2.4 拉曼光谱	70
4.2.5 X 射线衍射(XRD)	71
4.2.6 纳米颗粒跟踪分析(NTA)	73
4.3 吸收光谱	75
4.3.1 紫外-可见光光谱	77
4.3.2 X 射线吸收光谱	78
4.4 X 射线光电子谱(XPS)	80

4.4.1	XPS 测量原理	80
4.4.2	样品制备	80
4.4.3	纳米应用	82
4.5	电子显微镜	82
4.5.1	操作原理	83
4.5.2	样品制备	84
	参考文献	85

■ 第 5 章 纳米材料在环境净化和修复中的应用 87

5.1	零价纳米铁颗粒在环境修复中的应用	87
5.1.1	零价纳米铁用于脱氯	88
5.1.2	纳米 ZVI 用于还原固定土壤和地下水中的 氧化还原反应敏感的金属	110
5.1.3	纳米 ZVI 的其他应用	115
5.1.4	纳米 ZVI 在环境修复应用中的限制	124
5.2	纳米铁氧化物颗粒在环境中的应用	125
5.2.1	纳米铁氧化物颗粒在水处理中的应用	125
5.2.2	纳米铁氧化物颗粒用于原位固定土壤和地下水中的重金属	130
5.3	铁硫化物和含硫纳米粒子在原位固定汞方面的应用	133
5.3.1	FeS 纳米粒子的制备	134
5.3.2	FeS 纳米粒子去除土壤和地下水中的汞	135
5.4	磷酸亚铁纳米颗粒应用于原位固定重金属	139
5.4.1	磷酸亚铁纳米颗粒的制备	139
5.4.2	磷酸亚铁纳米颗粒用于原位固定铅	139
5.4.3	磷酸铁纳米颗粒用于原位固定铜	145
	参考文献	148

■ 第 6 章 纳米粒子在多孔介质中的运移 162

6.1	渗流理论	162
6.1.1	基本概念	162
6.1.2	渗流基本定律——达西定律	167
6.1.3	渗流连续方程	169
6.1.4	渗流基本微分方程	170
6.1.5	溶质运移机制	172
6.2	纳米粒子运移建模	177
6.2.1	数学模型	177

6.2.2 实例 183

6.3 纳米粒子迁移率和最大迁移距离对其原位应用的重要性 188

6.4 稳定剂和介质表面化学作用对纳米粒子迁移率的影响 188

6.4.1 稳定剂及其对纳米粒子迁移率的影响 188

6.4.2 介质表面化学作用及其对纳米粒子迁移率的影响 189

参考文献 191



第1章

绪论

当今世界，科技发展日新月异，近年来，随着显微成像技术的发展，纳米技术异军突起，其研究内容几乎涉及现代科技的各个领域。目前，纳米技术已经从传统的科学研究领域渗透到生物学、化学、材料和环境科学等学科中，形成了诸如纳米生物学、纳米化学、纳米材料学等一系列交叉学科。它们既相对独立又紧密联系。纳米科技作为一门多学科交叉的科学技术，不仅包含以观察、分析和创造新结构为主线的基础研究，同时还包括以纳米器件构造为主要内容的应用型技术研究。从环保的角度来看，人工及天然的纳米材料和纳米技术都面临着环境的挑战和机遇。一方面，大量的纳米材料被释放到环境空间中，尤其是空气和饮用水系统中，对环境和人类健康造成不良影响。另一方面，纳米粒子的独特特征，如高比表面积、高反应性和土壤运移能力等，为发展更加有效的治理或修复污染土壤、地下水和地表水技术，提供了前所未有的机遇。例如，高稳定性的纳米粒子可以被输送到深层地下水含水层，促成土壤和地下水污染的原位修复，这是传统技术所无法实现的。

纳米尺度概念在我们生活里比比皆是。 $1\text{ 纳米}(\text{nm})=10^{-3}\text{ 微米}(\mu\text{m})=10^{-9}\text{ 米}(\text{m})$ ， 1 nm 约为 10 个氢原子大小。生活中，我们的头发直径约 $50\mu\text{m}$ ，可见光的波长范围是 $400\sim 800\text{ nm}$ ，细菌的大小是 $2000\sim 3000\text{ nm}$ ，病毒大小约 75 nm ，噬菌体约 80 nm ，可见纳米是多么小的一个计量单位。

在纳米科学和纳米技术中，纳米材料是指粒径范围为 $1\sim 100\text{ nm}$ 的颗粒，或者从广义上说，三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围内。为什么是这样一个

尺寸范围呢？这主要是因为颗粒的物理化学性质（如比表面积、催化活性、重力、布朗运动、光学性能等）有很强的尺寸相关性，但是又与粒径不成比例关系。例如，图 1-1 说明了零价纳米铁（zero-valent iron, ZVI）的比表面积与粒径是相关的，粒径在 1~20nm 之间，比表面积（及其他性质）上发生的尺度效应最强，一直到 60nm 时依然显著。材料的这种强烈的尺寸相关性，使得我们可以通过控制粒径大小来控制材料的特性。

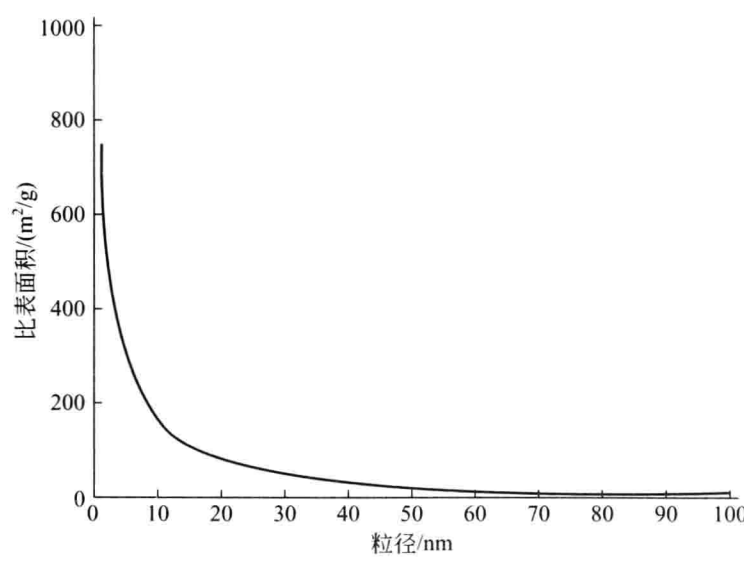


图 1-1 零价纳米铁的比表面积与粒径的相关性

由于纳米材料独特的尺寸范围和粒径相关性，纳米技术中涉及的许多未知过程和新奇现象，很难用传统的物理和化学理论进行解释，从某种意义上说纳米技术的研究会将物理和化学等领域推向一个新的层次。如今，世界各国纷纷投下庞大的资本与技术，为的是在现今的纳米科技上领先其他国家，在全球性的商业市场竞争中，纳米技术为未来的市场带来了新的机遇与挑战。

应当指出，当纳米科学和纳米技术被认为是一个新兴的领域时，胶体的研究已经活跃了一个多世纪，为纳米材料的研究奠定了坚实的基础。在许多方面，用于表征胶体和解释胶体特性的方法，都可以应用到纳米材料中，即纳米颗粒可被视为一类特殊的胶体。但是，纳米粒子由于其粒径相关性和较小尺寸确实显示出了一些独特的性质。在已有的胶体理论的基础上，本书致力于纳米材料和纳米技术的环境应用方面。除了回顾纳米粒子合成、稳定的原理及其特征，本书还总结了十年来一些最新的研究成果，包括土壤和地下水含氯溶剂的原位降解，土壤和地下水有毒金属的原位还原或吸附固定，纳米粒子在水处理方面的一些潜在应用等。最后，本书讨论了纳米粒子在多孔介质中的运移，这对于使用纳米粒子原位修复土壤和地下水及研究纳米粒子在环境中的最终归宿具有重要意义。

1.1 纳米技术的发展简史

最早的纳米技术的使用可追溯至公元前 4300 年的巴比伦的啤酒配制^[1]。而现代纳米技术的真正灵感，来自于美国已故物理学家理查德·费恩曼（Richard Feynman）1959 年所做的一次题为“在底部还有很大空间”（There's Plenty of Room at the Bottom）的演讲^[2]。费恩曼设想：“如果有朝一日人们能把百科全书存储在一个针尖大小的空间内并能移动原子，那么这将给科学带来什么！”这正是对纳米科技的预言，也就是人们常说的小尺寸大世界。他指出，我们需要新型的微型化仪器来操纵纳米结构并测定其性质。纳米技术最早源自欧美针对物理应用元件的微型化所需创新技术所提出的概念。其基本涵义是在纳米尺寸（ $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m）范围内，通过直接操作原子、分子结构来控制材料性质。

1974 年，唐尼古奇（Taniguchi）最早使用纳米技术（nano-technology）一词来描述精细机械加工；且在同一年，第一个分子的电子装置获得专利^[3]。

而纳米科技的迅速发展是在 20 世纪 80 年代末、90 年代初。80 年代初，发明了纳米科技研究所需的重要仪器——扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope，简称 STM）、原子力显微镜（Atomic Force Microscope，简称 AFM）等微观表征和操纵仪器。它们对纳米科技的发展起到了积极的促进作用。

1981 年，格尔德·宾宁（Gerd Binnig）与海因里希·罗雷尔（Heinrich Rohrer）发明了扫描穿隧式显微镜，即利用一根探针的针尖来探测物体表面形貌，此仪器可观测到物体表面的原子排列^[4]。1986 年，科学家们发明了原子力显微镜。原子力显微镜利用微悬臂感受和放大悬臂上尖细探针与受测样品原子之间的作用力，从而达到检测的目的，具有原子级的分辨率。原子力显微镜不仅可以观察导体，也可以观察非导体，从而弥补了扫描隧道显微镜的不足。原子力显微镜与扫描隧道显微镜之间最大的差别在于前者并非利用电子隧穿效应，而是检测原子之间的接触、原子键合、范德华力或卡西米尔效应等来呈现样品的表面特性^[5]。

1985 年，英国化学家哈罗德·克罗托（Harold Kroto），美国化学家理查德·埃利特·斯莫利（Richard Errett Smalley）和罗伯特·弗洛伊德·柯尔（Robert Floyd Curl）发现了富勒烯（buckminsterfullerene）^[6]，并因此共同获得了 1996 年诺贝尔化学奖。理查德·斯莫利在美国参议院纳米科技听证会上强调说：“纳米科技对未来人类健康及生活福祉之贡献绝不亚于 20 世纪微电子产品、医学影像、电脑辅助工程、人造高分子材料等综合贡献。”

1990 年，艾格勒（D. Eigler）用扫描隧道显微镜成功地对单个的原子进行了重排，他使用一种称为扫描探针的设备慢慢地把 35 个原子移动到各自的位置，

组成了“IBM”三个字母，加起来还没有 3nm，这是人类首次具有实际意义的原子操纵^[7]。

1990 年 7 月，国际第一届纳米科学技术学术会议在美国巴尔的摩召开，正式将纳米材料科学作为材料科学的一个新的分支公布于世，一门崭新的科学技术——纳米科技，从此得到科技界的广泛关注。

1991 年，饭岛澄男（Sumio Iijima）发现了碳纳米管，并因此获得了 2008 年卡弗里纳米科学奖^[8]。纳米碳管的质量是相同体积钢的 1/6，强度却是钢的 10 倍，具有优良的场发射性能，可制作成阴极显示管，储氢材料，也将被广泛用于超微导线、超微开关以及纳米级电子线路等。

2000 年，美国启动国家纳米计划。前总统克林顿宣布在 2001 年为科学研究计划“国家纳米技术创新”（National Nanotechnology Initiative，简称 NNI），美国政府部门将纳米科技基础研究方面的投资从 1997 年的 1.16 亿美元增加到 2001 年的 4.97 亿美元，希望美国主导纳米研究开发工作，促使资讯技术（IT）革命，带动国家经济发展^[9,10]。目前美国在纳米结构、自组装技术、纳米粉体、纳米碳管、纳米电子元件及纳米生物技术领域上已有显著发展。其后，美国政府对“国家纳米技术创新”计划的资金支持每年都保持在 10 亿美元以上。纳米科技已被认为是新的产业科技革命，欧美日本等发达国家，近年来均大力推动纳米基础科学研究和工程技术的开发，各国投入的研发经费都在几亿美元以上。

近年来，一些国家纷纷制定相关战略或者计划。如日本设立纳米材料研究中心，把纳米技术列入新 5 年科技基本计划的研发重点；德国专门建立纳米技术研究网；美国将纳米计划视为下一次工业革命的核心。各国政府纷纷投入巨资抢占纳米技术的战略高地。

中国的纳米科技研究与国外几乎同时起步，现在中国的纳米技术研究及发展在总体上达到了国际先进水平。在中国，随着科学家的努力，“纳米”这个几年前对我们还十分生疏的字眼，眼下却频频出现在我们的视线里。在纳米科技的发展初期，中国的科学家已经开始关注这方面的研究。自 1991 年，人类首次操纵原子组成了“IBM”三个字母后，1993 年，在中国科学院北京真空物理实验室内，科学家操纵原子成功写出“中国”二字，标志着我国开始在国际纳米科技领域占有一席之地，并居于国际纳米科技的前沿^[11]。1998 年，清华大学范守善小组在世界上首次把氮化镓制成一维纳米晶体^[12]。同年，我国科学家成功制备出金刚石纳米粉^[13]。1999 年，北京大学薛增泉教授领导的研究组在世界上首次将单壁碳纳米管组装竖立在金属表面，并组装出世界上最细且性能良好的扫描隧道显微镜用探针。中科院成会明博士领导的研究组合成出高质量的碳纳米材料，被认定为迄今为止“储氢纳米碳管研究”领域最令人信服的结果^[14]。

从 1990 年开始,我国就召开了关于“纳米科技的发展与对策”、“纳米材料学”、“扫描探针显微学”、“微米/纳米技术”等方面的数十个全国性的会议。2000 年,中国科学院组织了有 11 个研究所参与的“纳米科学与技术”重大项目,作为中国科学院“知识创新工程”支持的重点项目,总投资 2500 万元人民币^[15]。2006 年年初,国务院制定的《2006~2020 年国家中长期科学和技术发展规划》中将纳米科学列入了这段时期内基础科学研究的四个主要方向之一,将纳米材料和纳米器件作为发展先进材料的重点目标^[16]。

我国在纳米材料的制备领域已形成一支实力雄厚的研究力量,投入的人员和物力较大,研究内容广泛。但目前我国纳米材料研究的基础设施还相对薄弱,纳米材料的设计与创新能力不强,自主知识产权不多。国内的研究工作主要集中在一些研究基础相对较好、设备设施相对齐全的高等学校及科研院所,绝大多数研究成果仅来自一些著名的大学和研究单位,工业界对纳米科技研发的重视程度还亟待加强。

1.2 胶体和纳米粒子

胶体 (Colloid) 又称胶状分散体,是一种均匀混合物,在胶体中含有两种不同状态的物质,一种分散,另一种连续。由图 1-2 可说明,分散相 β 分散在连续相 α 中。分散相是由微小的粒子或液滴所组成,大小介于 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 之间,几乎遍布在整个连续相中。

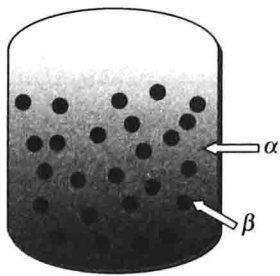


图 1-2 胶体分散图示

胶体颗粒可以是固态颗粒、液态微滴或气泡形状 (见表 1-1)。胶体微粒直径为 $1\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 。纳米微粒直径是 $1\sim 100\text{nm}$ 。因此,纳米材料是胶体的一部分,有一些相同的物理和化学特性,包括: a. 表面积与体积之比较高,从而表面力大于重力; b. 布朗运动在传质中起着重要的作用。然而,相对于传统的胶体,纳米材料具有一些独特的特性,如: a. 纳米材料大多具有尺寸相关性; b. 纳米粒子具有更大的表面能,因此相互作用并团聚的倾向更大; c. 纳米颗粒可以被分散到地质介质中去,如土壤和沉积物。

表 1-1 主要胶体分散体的类型

连续相 α / 分散相 β	气态	液态	固态
气态 (气泡)		泡沫 (啤酒沫)	固态泡沫 (聚苯乙烯杯子)
液态 (微滴)	液态气溶胶 (雾气)	液态乳胶 (蛋黄酱)	固态乳胶 (黄油)
固态 (颗粒)	固态气溶胶 (烟气)	溶胶 (墨水)	固态溶胶 (着色玻璃)

普遍来讲，胶体技术和纳米技术都起源于基础科学和表面科学，都是微小颗粒在纳米和微颗粒尺度上的行为。二者的不同点在于纳米技术研究的是 1~100nm 的尺寸范围，接近于溶液，且具有更强的尺寸相关性，瑞利散射程度更高。

胶体主要应用是在原材料分散体上，如表 1-2 所列。而纳米技术的应用更多倾向于使用的微型设备，如记忆芯片、光学设备、检测器等。但无论是胶体还是纳米技术，它们最基本的科学基础都是一样的。

表 1-2 日常生活中的胶体^[17]

产 品	工 艺
表面涂层(绘画、录音带、电影胶片)	澄清液体(水、酒、啤酒)
化妆品和个人护理品(乳霜、牙膏、洗发水)	选矿(浮选、选择性絮凝作用)
家用产品(液态清洁剂、衣物柔顺剂)	去污(污物分离、溶解)
农业化学品(杀虫剂、杀菌剂)	油回收(钻井液、浮油疏散)
药物(药物传递系统、气态喷雾)	机器润滑油(炭颗粒分散)
食品(黄油、巧克力冰激凌、蛋黄酱)	陶瓷工艺(溶胶-凝胶工艺)
灭火泡沫	路面铺设(沥青乳胶)

目前，纳米技术在陶瓷、微电子、生物工程、化工、医学等领域应用广泛，应用纳米技术还可制成各种分子传感器和探测器^[18]。在环境清理和修复方面，纳米粒子作为催化剂（如 Pd、Pt）、还原剂或氧化剂（如 Fe 和 MnO₂）、纳米吸附剂（如 Fe₃O₄、FeS 和 Fe₃PO₄）被广泛用于原位固定有害金属的研究中，我们将在本书中进行详细阐述。

参考文献

[1] Fishbine, G. Basic Nanotechnology: Introduction. <http://www.glennfishbine.com/part1.pdf>.
[2] Feynman R P. There's Plenty of Room at the Bottom . Miniaturization, 1961: 282-296.

- [3] 白春礼. 纳米科技及其发展前景. 科学通报, 2001, 46 (2): 89-91.
- [4] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [5] 原子力显微镜. <http://zh.wikipedia.org/wiki/AFM>.
- [6] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} -Buckminsterfullerene. Nature, 1985, 318 (6042): 162-163.
- [7] 颜晓红, 严辉. 纳米物理学. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2010.
- [8] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature, 1991, 354 (6348): 56-58.
- [9] 曹学军. 美国国家纳米技术计划. 国外科技动态, 2000 (6): 18-19.
- [10] 纳米技术. <http://baike.baidu.com/view/3585.html>.
- [11] 徐国财. 纳米科技导论. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [12] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction. Science, 1997, 277 (5330): 1287-1289.
- [13] Li Y D, Qian Y T, Liao H W, et al. A Reduction-Pyrolysis-Catalysis Synthesis of Diamond. Science, 1998, 281 (5374): 246-247.
- [14] 翟华璋, 李建保, 黄勇. 纳米材料和纳米科技的进展、应用及产业化现状; 材料工程, 2001, (11): 43-48.
- [15] 白春礼. 中国纳米科技研究的现状及思考. 物理, 2002, 31 (2) 65-70.
- [16] 裘晓辉, 白春礼. 中国纳米科技研究的进展. 前沿科学, 2007, 1: 6-10.
- [17] Cosgrove T. Colloid Science: Principles, Methods and Applications. John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2010.
- [18] 张中太, 林元华, 唐子龙等. 纳米材料及其技术的应用前景 [J]. 材料工程, 2000, (3): 42-48.



第2章

纳米粒子的物理化学性质

单位体积的表面原子中一大部分是纳米粒子。随着颗粒粒径逐渐变小，表面原子数会大幅增加。1个体积为 1cm^3 的颗粒被分割，分割的越细，总表面积越大，表面能也就越高，如果被分割成边长 1nm 的粒子，表面积已达 6000m^2 ，这从一个方面说明了为什么大小的变化能够改变物理性质和化学性质。

2.1 纳米粒子的表面能和化学势

2.1.1 纳米粒子的表面能

比表面积 = 表面积/质量，对于较大的方块体，比表面积可以忽略，但对于纳米颗粒来说，比表面积是很大的（可达数百 m^2/g ）。

纳米粒子具有表面效应，这是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随纳米粒子尺寸的减小而大幅增加，粒子的表面能和表面张力也随之增加，从而引起纳米粒子性质的变化。纳米粒子的表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部原子有所不同，存在许多悬空键或不饱和键，由于键的不平衡，表面原子受到了内部定向力的作用，导致了表面和内部原子间的键长要比内部原子间的键长更短，因而极易与其他原子相结合而趋于稳定，对于大颗粒来说，键长的不同并不重要，但对于纳米级颗粒来说却至关重要。所以，纳米粒子具有很高的化学活性。

表面原子或分子受到不平衡力影响，趋于进入内部，若使内部原子或分子回到表面就需要克服不平衡力而做功，所以，表面原子或分子比物质内部的原子或