

◎ 纳米技术应用丛书

# 纳米空气净化技术

● 刘太奇 主编



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

纳米技术应用丛书

# 纳米空气净化技术

刘太奇 主编



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

纳米空气净化技术/刘太奇主编. —北京：化学工业出版社，2004.8

(纳米技术应用丛书)

ISBN 7-5025-5997-3

I. 纳… II. 刘… III. 纳米材料-应用-空气净化  
IV. X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 073620 号

---

纳米技术应用丛书

纳米空气净化技术

刘太奇 主编

责任编辑：高 炜

文字编辑：李 翔

责任校对：顾淑云 战河红

封面设计：于 兵

\*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行  
材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发 行 电 话：(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 7 1/2 字数 186 千字  
2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5997-3/X·512

定 价：25.00 元

---

版 权 所 有 违 者 必 究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

## 出版者的话

纳米技术是在 20 世纪 80 年代末、90 年代初才逐步发展起来的前沿、交叉性新兴学科，它具有创造新生产工艺、新物质和新产品的巨大潜能，它将在 21 世纪掀起一场新的产业革命。

当前，国际纳米技术的发展进入了一个新的阶段，纳米技术提升了现有产业和产品的水平，纳米技术与传统技术的结合也构成了纳米技术发展的新局面。世界发达国家和地区十分重视发展纳米技术，大幅度增加了对发展纳米技术的投入，重点发展实用技术，加快了纳米技术实用化的进程。我国也非常重视纳米技术研究，建成了一些纳米技术研究基地，国内有一半的省市将发展纳米技术列为“十五”规划。国内一些著名高校及科研院所已形成了一支支从事纳米技术研究的队伍，并在国际上取得了一系列令人瞩目的成果。

为了促进我国纳米材料和技术的快速发展，推进纳米技术的实用化进程，化学工业出版社组织了相关专家编写了《纳米技术应用丛书》。本套丛书的特点是：较全面地介绍纳米技术在传统领域中的应用研究以及对传统产业改造的现状与前景；突出实用性，介绍的相关纳米技术不仅经实践证明是可靠的，而且是有应用前景的实用技术。

《纳米技术应用丛书》共 9 本，包括《纳米半导体技术》、《纳米空气净化技术》、《纳米抗菌技术》、《纳米润滑技术》、《纳米复相陶瓷》、《纳米功能涂料》、《纳米阻燃材料》、《纳米材料与生物技术》以及《纳米技术与太阳能利用》。相信本套丛书对推动我国纳米技术健康有序的发展将起到积极作用。

2004 年 5 月

## 前　　言

环境与生态是人类面临的巨大挑战之一，作为发展中国家的中国，其面临的形势更加严峻。国家“十五”环保建设投入了巨额资金，环境污染有所减轻，生态恶化趋势得到初步改善。但随着我国工业规模扩大，人口增多，环境与生态压力越来越大，开发新的环境净化技术一直是我们面临的重大课题。

纳米材料的应用是很广泛的，但纳米净化空气的书籍还不多见。本文重点介绍了纳米技术在空气净化中的应用，同时也介绍了相关传统的净化空气的主要理论及方法。全书分为绪论、纳米材料净化空气中的固体粉尘、纳米材料净化空气中的有害气体、纳米材料净化汽车尾气方面的应用和展望 5 个章节。其中，绪论由郭文莉教授、李树新副教授执笔；纳米材料净化空气中固体颗粒由刘太奇教授、于建香讲师、师奇松讲师执笔；纳米材料净化空气中有害气体由宋永吉教授执笔；纳米材料净化汽车尾气技术由吴新民教授执笔；展望由刘太奇教授执笔。本书覆盖了纳米空气技术在空气净化中的应用现状和进展。

北京化工大学杨小平教授校阅了本书并提出许多建设性修改意见，在此致谢。

本书适合作为大中专院校教材亦可供环境和生态领域工作人员参考。

编　者

2004 年 3 月 31 日

## 内 容 提 要

本书介绍了纳米技术在空气净化中应用的最新成果及相关技术。

目前，介绍纳米材料与技术的书籍和论文很多，但考虑到该书应满足相关专业本科生、研究生教学的需要，于是对本书结构做出如下安排。在第1章绪论中概述了纳米技术的相关知识。本书第2~4章，分别介绍了净化空气中的固体粉尘的纳米技术、净化空气中的有害气体的纳米技术和净化汽车尾气的纳米技术。在这些章节中，不仅涉及了相关纳米材料制备技术、使用技术及其工作原理，还涉及了一些如静电纺丝等现在比较热门的技术。第5章为展望部分，介绍了纳米技术与生态的关系、纳米空气净化技术将来可能发展的方向及纳米材料的使用可能带来的副作用。

本书可作为材料类、环境与生态类专业本科生、研究生教材，可供相关专业教学和工程技术人员参考。

# 目 录

<b>第1章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 纳米材料的制备技术.....	3
1.1.1 气相法制备纳米微粒.....	3
1.1.2 液相法制备纳米微粒 .....	11
1.1.3 固相法制备纳米材料 .....	23
1.2 纳米材料结构与性能 .....	29
1.2.1 纳米结构自组织和分子自组织合成和性能 .....	30
1.2.2 纳米微粒的结构 .....	33
1.2.3 纳米材料的特性 .....	37
1.3 纳米材料的应用技术 .....	42
1.3.1 纳米应用技术概述 .....	42
1.3.2 纳米材料在空气净化中的应用 .....	45
1.3.3 空气净化的根本方法——基于纳米技术的清洁能源 .....	51
参考文献.....	52
<b>第2章 纳米材料净化空气中的固体粉尘 .....</b>	<b>55</b>
2.1 空空气中粉尘及传统净化粉尘技术 .....	55
2.1.1 大气污染 .....	55
2.1.2 粉尘状况 .....	56
2.1.3 传统粉尘控制机理与除尘设备 .....	58
2.1.4 颗粒污染物的控制技术 .....	58
2.1.5 气态污染物的控制技术 .....	63
2.2 纳米技术通过物理作用净化空气中粉尘 .....	68
2.2.1 纳米技术通过物理作用净化空气中粉尘现状 .....	68
2.2.2 静电纺丝及其在净化空气中的应用 .....	68
2.3 纳米材料通过化学作用净化空气粉尘 .....	91

2.3.1	传统的化学方法处理粉尘技术 .....	91
2.3.2	大气中粉尘污染物的传统化学处理 .....	101
2.3.3	氮氧化物的电化学处理 .....	108
2.3.4	纳米技术在净化空气中粉尘方面的应用 .....	112
参考文献	.....	124
<b>第3章 纳米材料净化空气中的有害气体</b>	.....	127
3.1	空气中的有害气体 .....	127
3.1.1	大气污染 .....	127
3.1.2	空气污染源 .....	128
3.1.3	空气中的主要污染物 .....	128
3.2	控制空气有害气体污染的方法 .....	130
3.2.1	冷凝法 .....	132
3.2.2	吸收法 .....	134
3.2.3	吸附法 .....	138
3.2.4	催化转化法 .....	139
3.2.5	直接燃烧净化法 .....	141
3.2.6	热力燃烧净化法 .....	142
3.2.7	催化燃烧净化法 .....	143
3.2.8	其他废气净化方法 .....	144
3.3	光催化反应原理与纳米光催化剂 .....	146
3.3.1	光催化作用原理 .....	148
3.3.2	光催化反应动力学 .....	151
3.3.3	光催化反应催化剂 .....	152
3.3.4	纳米光催化反应机理研究 .....	161
3.4	纳米技术在净化空气中有害气体中的应用 .....	162
3.4.1	纳米光催化剂分解挥发性有机物 (VOCs) .....	163
3.4.2	纳米技术用于消除氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 污染 .....	165
3.4.3	其他应用纳米催化剂消除空气中有机物的实例 .....	167
参考文献	.....	173
<b>第4章 纳米材料在净化汽车尾气方面的应用</b>	.....	176
4.1	汽车尾气中有害气体的产生 .....	176
4.1.1	NO 的生成及机理 .....	177

4.1.2 $\text{NO}_2$ 的生成及机理 .....	179
4.1.3 CO 的生成及机理 .....	180
4.1.4 未燃 HC 的生成及机理 .....	180
4.1.5 颗粒物的生成及机理 .....	182
4.2 净化汽车尾气的一般方法 .....	184
4.3 纳米技术在减少汽车污染中的应用 .....	186
4.3.1 纳米技术在减轻汽车重量和改进发动机性能中的应用 .....	186
4.3.2 纳米技术在燃油添加剂中的应用 .....	193
4.3.3 纳米技术在汽车尾气的机外净化 .....	201
4.3.4 纳米材料在汽车发动机机油中的应用 .....	218
参考文献 .....	220
<b>第 5 章 展望 .....</b>	<b>222</b>
5.1 纳米材料与环境 .....	222
5.2 纳米空气净化技术的发展方向 .....	224
5.3 关注纳米材料可能的危害 .....	228
参考文献 .....	229

## 第1章 绪 论

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料的基本单元按维数可以分为3类：①零维，指其在空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺度颗粒、原子团簇、人造超原子、纳米尺寸的孔洞等；②一维，指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；③二维，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质，所以零维、一维和二维基本单元又分别称为量子点、量子线和量子阱。

纳米材料大致可分为纳米粉末（零维）、纳米纤维（一维）、纳米膜（二维）、纳米块体（三维）、纳米复合材料、纳米结构等6类。其中，纳米粉末研究开发时间最长、技术最为成熟，是制备其他纳米材料的基础。

纳米粉末又称为超微粉或超细粉，一般指粒径在100nm以下的粉末或颗粒，是一种介于原子、分子与宏观物体之间处于中间物态的固体颗粒材料，可用于高密度磁记录材料、吸波隐身材料、磁流体材料、防辐射材料、单晶硅和精密光学器件抛光材料、微芯片导热基片与布线材料、微电子封装材料、光电子材料、先进的电池电极材料、太阳能电池材料、高效催化剂、高效助燃剂、敏感元件、高韧性陶瓷材料、人体修复材料、抗癌制剂等。

纳米纤维指直径为纳米尺度而长度较大的线状材料，可用于微导线、微光纤（未来量子计算机与光子计算机的重要元件）材料；新型激光或发光二极管材料等。

纳米膜分为颗粒膜与致密膜。颗粒膜是纳米颗粒粘在一起，中间有极为细小间隙的薄膜；致密膜指膜层致密但晶粒尺寸为纳米级的薄膜。可用于气体催化（如汽车尾气处理）材料、过滤器材料、高密度磁记录材料、光敏材料、平面显示器材料、超导材料等。

纳米块体是将纳米粉末高压成型或控制金属液体结晶而得到的纳米晶粒材料，主要用途为超高强度材料、智能金属材料等。

纳米复合材料包括纳米微粒与纳米微粒复合（0-0 复合）、纳米微粒与常规块体复合（0-3 复合）。纳米微粒与薄膜复合（0-2 复合）、不同材质纳米薄膜层状复合（2-2 复合）等。通过物理或化学方法将纳米微粒填充在介孔固体（如气凝胶材料）的纳米孔洞中，这种介孔复合体也是纳米复合材料。纳米复合材料可利用已知纳米材料奇特的物理、化学性能进行设计，使其具有优良的综合性能，可应用于航空、航天及人们日常生产。生活的各个领域，纳米复合材料被誉为“二十一世纪的新材料”。

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础，按一定规律构筑或营造的一种新体系，它包括一维的、二维的、三维的体系。这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造原子、纳米管、纳米棒、纳米丝以及纳米尺寸的孔洞等。著名的诺贝尔奖获得者费曼早就提出一个令人深思的问题：“如何将信息储存到一个微小的尺度？令人惊讶的是自然界早就解决了这个问题，在基因的某一点上，仅 30 个原子就隐藏了不可思议的遗传信息……如果有一天人们能按照自己的意愿排列原子和分子，那将创造什么样的奇迹。”今天，人们已能按照自己的意愿排列原子和分子，制备纳米结构。纳米结构体系根据构筑过程中的驱动力是靠外因还是靠内因，大致可分为两类：一是人工纳米结构组装体系，二是纳米结构自组装体系。人工纳米结构组装体系是按人类的意志，利用物理和化学的方法人工地将纳米尺度的物质单元组装、排列构成一维、二维和三维的纳米结构体系，包括纳米有序阵列体系和介孔复合体系等。纳米结构的自组装体系是指通过弱的和较小方

向性的非共价键(如氢键)、范德华键和弱的离子键协同作用，把原子、离子或分子连接在一起构筑成一个纳米结构或类纳米结构。纳米结构具有纳米微粒的特性，如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等特点，又存在由纳米结构组合引起的新的效应，如量子耦合效应和协同效应等。这种纳米结构体系很容易通过外场（电、磁、光）实现对其性能的控制，这就是纳米超微型器件的设计基础。纳米结构体系是当前纳米材料领域派生出来的含有丰富的科学内涵的一个重要的分支学科。

自从 1984 年德国科学家 Gleiter 等人首次用惰性气体凝聚法成功地制得纳米微粒以来，纳米材料的制备、性能和应用等各方面研究取得了重大进展，其中纳米材料制备方法的研究仍是十分重要的研究领域。

## 1.1 纳米材料的制备技术

### 1.1.1 气相法制备纳米微粒

气相法是直接利用气体或者通过各种手段将物质变成气体，使之在气体状态下发生物理变化或化学反应，最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米微粒的方法。气相法又大致可分为：气体中蒸发法、化学气相反应法、化学气相凝聚法和溅射法等。

#### 1.1.1.1 气体蒸发法

气体蒸发法是在惰性气体（或活泼性气体）中将金属、合金或陶瓷蒸发气化，然后与惰性气体冲突，冷却、凝结（或与活泼性气体反应后再冷却凝结）而形成纳米微粒的方法。

此法早在 1963 年由 Ryozi Uyeda 及其合作者研制出，即通过在纯净的惰性气体中蒸发和冷凝过程获得较干净的纳米微粒。20 世纪 80 年代初，Gleiter 等人首先提出，将气体冷凝法制得的具有清洁表面的纳米微粒，在超高真空条件下紧压致密得到多晶体。

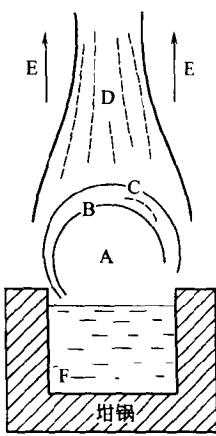


图 1-1 气体冷凝法制备  
纳米微粒的模型图

A—蒸气；B—刚生成的超微粒子；C—成长的超微粒子；D—连成链状的超微粒子；E—惰性气体( $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 气等)；F—熔化的金属、合金或离子化合物、氧化物

下面主要介绍制备纳米微粒的典型方法——气体冷凝法，其原理见图 1-1。

整个过程是在高真空室内进行。通过分子涡轮泵使其达到  $0.1\text{kPa}$  以上的真空度，然后充入低压(约  $2\text{kPa}$ )的纯净惰性气体( $\text{He}$  或  $\text{Ar}$ ，纯度约为 99.999 6%)。待蒸发的物质(例如金属、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{FeF}$  等离子化合物，过渡金属氯化物及易升华的氧化物等)置于坩埚内，通过钨电阻加热器或石墨加热器等加热装置逐渐加热蒸发，产生原物质烟雾。由于惰性气体的对流，烟雾向上移动并接近充液氮的冷却棒(冷阱， $77\text{K}$ )。在蒸发过程中，由原物质发出的原子由于与惰性气体原子碰撞而迅速损失能量而冷却，这种有效的冷却过程在原物质蒸气中造成很高的局部过饱和，这将导致均匀的成核过程。因此，

在接近冷却棒的过程中，原物质蒸气首先形成原子簇，然后形成单个纳米微粒。在接近冷却棒表面的区域内，由于单个纳米微粒的聚合而长大，最后在冷却棒表面上积聚起来，用聚四氟乙烯刮刀刮下并收集起来，获得纳米粉。

用气体蒸发法制备的纳米微粒主要具有如下特点：表面清洁；粒度齐整，粒径分布窄；粒度容易控制。由于这些优点，许多研究者对气体蒸发法进行了深入研究，在此基础上对制备方法进行了改进，产生了许多新的纳米微粒制备方法，并扩大了制备纳米微粒的范围。目前根据加热源的不同，可将气体蒸发法分为 8 种：电阻加热法；高频感应加热法；等离子体加热法；电子束加热法；激光加热法；通电加热蒸发法；流动油面上真空沉积法

和爆炸丝法。

### 1.1.1.2 化学气相反应法

化学气相反应法是利用挥发性的金属化合物的蒸气，通过化学反应生成所需要的化合物，在保护气体环境下快速冷凝，从而制备各类物质的纳米微粒的方法。该方法也叫化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)。用气相反应法制备纳米微粒具有很多优点，如颗粒均匀、纯度高、粒度小、分散性好、化学反应活性高、工艺可控和过程连续等。化学气相反应法适合于制备各类金属、金属化合物，以及非金属化合物纳米微粒，如各种金属、氮化物、碳化物、硼化物等。自20世纪80年代起，CVD技术又逐渐用于粉状、块状材料和纤维等的制备。

按体系反应类型可将化学气相反应法分为气相分解和气相合成两类方法；如按反应前原料物态划分，可分为气-气反应法、气-固反应法和气-液反应法。要使化学反应发生，还必须活化反应物系分子，一般利用加热和射线辐照方式来活化反应物系分子。通常气相化学反应物系活化方式有电阻炉加热、化学火焰加热、等离子体加热、激光诱导、 $\gamma$ 射线辐射等多种方式。

#### (1) 化学气相反应法的基本原理

① 气相分解法。气相分解法又称单一化合物热分解法。一般是对待分解的化合物或经前期预处理的中间化合物进行加热、蒸发、分解，得到目标物质的纳米微粒。气相分解法制备纳米微粒要求原料中必须具有制备目标纳米微粒物质的全部所需元素的化合物，热分解一般具有如下反应形式：



气相热分解的原料通常是容易挥发、蒸气压高、反应活性高的有机硅和金属氯化物或其他化合物，如 $Fe(CO)_5$ 、 $SiH_4$ 、 $(CH_3)_4Si$ 等，其相应的化学反应式如下：





② 气相合成法。气相合成法通常是利用两种以上物质之间的气相化学反应，在高温下合成出相应的化合物，再经过快速冷凝，从而制备各类物质的微粒。利用气相合成法可以进行多种微粒的合成，具有灵活性和互换性，其反应形式可以表示为以下形式：



在激光诱导气相合成微粒中，存在选择对激光束具有吸收能力的反应原料问题，如  $SiH_4$ 、 $NH_3$ 、 $C_2H_4$ 、 $BCl_3$  等，对  $CO_2$  激光光子均有强吸性，对于某些反应，还应考虑是否存在光化学反应。

(2) 热管炉加热化学气相反应法 热管加热技术属于传统式的热工技术，至今仍普遍地应用于化工、材料工程及科学的研究的各个领域。它的特点是结构简单、成本低廉、适合于工业化生产，特别适用于从实验室技术到工业化生产的放大。热管炉加热化学气相反应合成纳米微粒的过程主要包括原料处理、反应操作参数控制、成核与生长控制、冷凝控制等，其实验系统装置如图 1-2 所示。

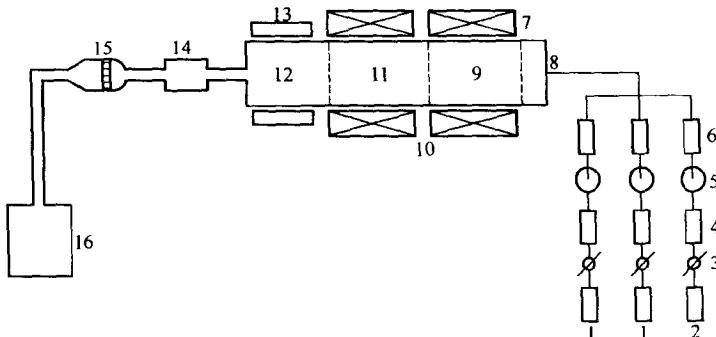


图 1-2 热管炉加热化学气相反应合成纳米微粒实验系统装置

1—反应气；2—保护气与载气；3—气体阀；4—稳流稳压器；  
 5—压力表；6—质量流量计；7—管式炉；8—反应器；9—预  
 热区；10—热电偶；11—混气区；12—成核生长区；13—冷  
 凝器；14—抽集器；15—绝对捕集器；16—尾气处理器

(3) 激光诱导化学气相反应法 20世纪70年代以来，人们开始研究利用激光激发引起气体、液体、固体表面的化学反应。如研究激光所引发的原子、分子的寿命、电子结构以及化学性质变化，特别是以合成纳米微粒为目的化学反应机制。利用激光来引发、活化反应物系，从而合成高品位的物质纳米微粒的工作最初源于美国。1978年，美国MIT材料与能源研究所的W.R.Cannon和J.S.Haggerty等人提出了激光诱导化学气相反应(LICVD)合成硅系纳米微粒的实验方法。在他们的研究工作中，利用150W CO<sub>2</sub>激光束直接照射SiH<sub>4</sub>和NH<sub>3</sub>混合反应气体，引起反应火焰，从而在瞬间诱发原子、分子级的化学反应，制得Si、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和SiC等纳米微粒。继Cannon等人的研究之后，美、日、中等国的一批科学家也先后开展了激光诱导气相反应法合成各类纳米微粒的研究工作。目前，采用激光法已经制备出各种金属氧化物、碳化物、氮化物等纳米微粒。

激光法与普通电阻炉加热法制备纳米微粒具有本质区别，这些差别主要表现为：①由于反应器壁是冷的，因此无潜在的污染；②原料气体分子直接或间接吸收激光光子能量后迅速进行反应；③反应具有选择性；④反应区条件可以精确地被控制；⑤激光能量高度集中，反应区与周围环境之间温度梯度大，有利于生成核离子快速凝结。由于激光法具有上述技术优势，因此，采用激光法可以制备均匀、高纯、超细、粒度窄分布的各类微粒。可见激光法是制备纳米微粒的一种理想方法。激光诱导化学气相反应合成纳米微粒的实验系统装置见图1-3。

(4) 等离子体加强化学气相反应法 等离子体是物质存在的第四种状态。它由电离的导电气体组成，其中包括6种典型的离子，即电子、正离子、负离子、激发态的原子或分子、基态的原子或分子、光子。事实上，等离子体就是由上述大量正负带电粒子和中性粒子组成的，并表现出集体行为的一种准中性气体。目前，产生等离子体的技术很多，如直流电弧等离子体、射频等离

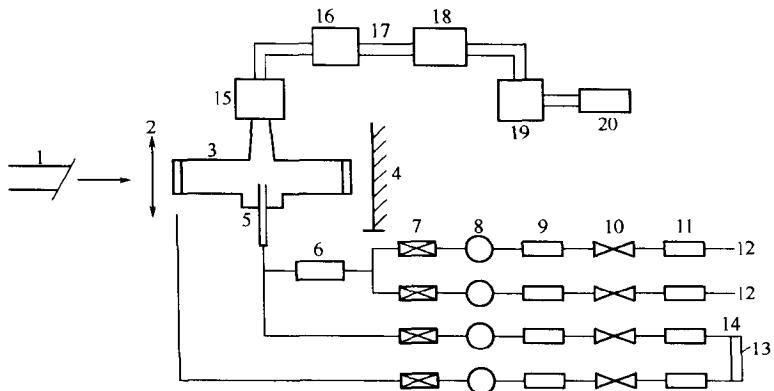


图 1-3 激光诱导化学气相反应合成纳米微粒的实验系统装置

1—激光器；2—聚焦透镜；3—反应器；4—光束截止屏；5—反应器喷嘴；6—混气室；7—质量流量计；8—压力表；9—稳流稳压器；10—气体调节阀；11—净化器；12—反应气；13—惰性气体；14—分流器；15—收集器；16—绝对捕集器；17—气阻调节阀；18—尾气处理器；19—缓冲器；20—真空泵

子体、混合等离子体、微波等离子体等。按等离子体火焰温度分类，可将等离子体分为热等离子体和冷等离子体。这里的区分标准一般是指按照电场强度与气体压强之比  $E/p$ ，即将该比值较低的等离子体称为热等离子体，该比值高的称为冷等离子体。无论是热等离子体还是冷等离子体，相应火焰温度都可以达到3 000 K以上，这样高的温度都可以应用于材料切割、焊接、表面改性甚至材料合成。

处于等离子体状态下的物质微粒通过相互作用可以很快地获得高温、高焰、高活性。这些微粒将具有很高的化学活性和反应性，在一定的条件下获得比较完全的反应产物。因此，利用等离子体空间作为加热、蒸发和反应空间，可以制备出各类物质的纳米颗粒，由于该方法气氛容易控制，可以得到很高纯度的纳米微粒，也适合制备多组分、高熔点的化合物〔如  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ 、 $\text{Ti}(\text{N},\text{C})$  和  $\text{TiN} + \text{TiB}_2$  等〕。采用等离子体化学气相反应法制