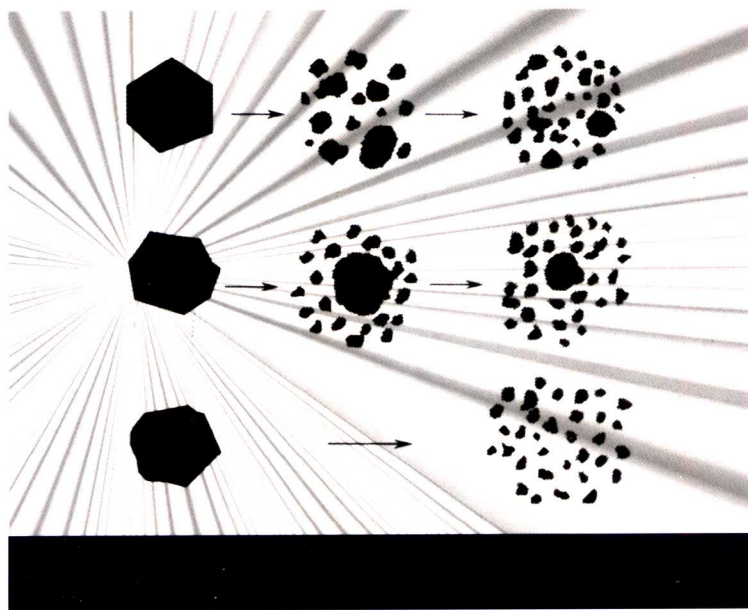


郑水林 编著

超微粉体加工 技术与应用



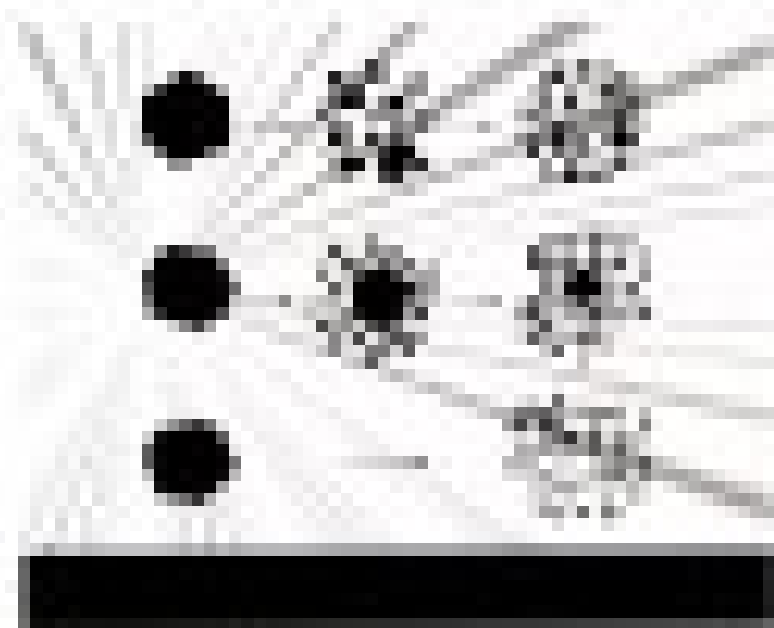
Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

超微粉体加工

超微粉体加工 技术与应用



Chemical Industry Press

中国石化出版社
China Petrochemical Publishing House

超微粉体加工技术与应用

郑水林 编著



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

超微粉体加工技术与应用/郑水林编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 10

ISBN 7-5025-6153-6

I. 超… II. 郑… III. 纳米材料-生产工艺
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 100002 号

超微粉体加工技术与应用

郑水林 编著

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 操保龙

责任校对: 吴桂萍

封面设计: 蒋艳君

*

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

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 314 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6153-6/TB·88

定 价: 35.00 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

前 言

粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的超微粉体是一种有独特性能的用途广泛的功能性材料。随着科学技术的进步和现代高新技术和新材料产业的迅速发展,这种超微粉体的性质、应用性能、用途以及加工和表征技术已成为现代粉体技术和粉体工程领域的前沿科学。

本书是在作者给研究生讲授的“超微粉体加工技术”讲义的基础上撰写完成的。全书包括超微粉体的特性和应用、超微粉体的制备方法和设备、超微粉体的分散和表面处理技术以及表征技术等。本书总结了超微粉体的应用以及超微粉体的特性,并重点介绍超微粉体的加工技术,特别是超微粉体的机械化和工业化加工技术,包括机械和化学制粉方法及设备、分散技术与表面处理技术等,并在系统介绍知识的基础上突出其实用性。

超微粉体加工技术是一个新兴的粉体加工技术领域,目前一些提法还不统一。尽管作者在撰写过程中阅读和参考了大量的相关著作及论文,也进行了较长时间的酝酿和思考,但书中还可能存在不足之处,欢迎专家学者及广大读者批评斧正。

郑水林

2004年6月于北京

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 超微粉体与现代产业发展	1
1.1.1 结构与功能陶瓷	2
1.1.2 催化材料	2
1.1.3 涂层材料	3
1.1.4 电子信息材料	5
1.1.5 能源和环保	6
1.1.6 生物医药	9
1.1.7 有机/无机复合材料.....	9
1.1.8 其他.....	10
1.2 超微粉体加工技术的主要研究内容.....	10
1.3 超微粉体加工技术的发展趋势.....	11
第 2 章 超微粉体特性	12
2.1 表面效应.....	12
2.2 量子尺寸效应和量子隧道效应.....	13
2.2.1 量子尺寸效应.....	13
2.2.2 宏观量子隧道效应.....	15
2.3 光学性质.....	16
2.4 电学性质.....	20
2.5 磁学性质.....	22
2.6 磁电阻性质.....	25
2.7 热学性质.....	28
2.8 催化性质.....	29
2.9 力学性质.....	31
2.10 超微分散体的溶液性质	36
2.10.1 超微颗粒在溶液中的运动	36
2.10.2 超微颗粒在溶液中的吸附	38

2.10.3 流变性	42
第3章 超微粉体制备	45
3.1 机械粉碎法	45
3.1.1 机械粉碎法粉碎及分级原理	46
3.1.2 粉碎设备	55
3.1.3 分级设备	83
3.2 气相合成法	89
3.2.1 气相合成原理	91
3.2.2 物理气相合成	98
3.2.3 化学气相反应合成	104
3.3 液相合成	111
3.3.1 技术特征与分类	111
3.3.2 沉淀法	111
3.3.3 溶剂蒸发法	115
3.3.4 醇盐水解法	123
3.3.5 溶胶-凝胶法	124
3.3.6 水热合成	126
3.3.7 非水溶液反应合成	128
3.3.8 液相合成超微粉体材料过程的工程特征	130
第4章 超微粉体的分散与表面处理	133
4.1 超微粉体的分散	134
4.1.1 超微颗粒的作用力	134
4.1.2 超微颗粒的分散原理	138
4.1.3 颗粒在不同介质中的分散特性	139
4.1.4 超微粉体的分散方法	139
4.1.5 超微颗粒分散性的表征与评价	152
4.2 超微粉体的表面处理	154
4.2.1 超微粉体表面处理的方法及工艺	156
4.2.2 超微粉体表面处理剂	168
第5章 超微粉体制备实践	185
5.1 机械粉碎法制备非金属矿物超微粉体	185
5.1.1 石墨	185

5.1.2	重质碳酸钙	189
5.1.3	云母	192
5.1.4	水镁石	192
5.1.5	电气石	194
5.1.6	硅藻土	197
5.2	高能球磨法制备纳米微粒	198
5.2.1	纳米纯金属的制备	198
5.2.2	不互溶体系纳米结构材料的制备	199
5.2.3	纳米金属间化合物的制备	199
5.2.4	纳米级的金属/陶瓷粉复合材料的制备	202
5.2.5	聚合物/无机物纳米复合材料的制备	203
5.3	化学法制备无机超微粉体	204
5.3.1	乳浊液法制备纳米 $ZrO_2(3Y)$ 粉体	204
5.3.2	醇-水溶液加热法制备纳米 $ZrO_2(3Y)$ 粉体	206
5.3.3	四氯化钛水解法制备纳米 TiO_2 粉体	212
5.3.4	高分子网络凝胶法制备纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体	217
5.3.5	水解-共沉淀法制备纳米莫来石粉体	219
5.3.6	溶胶-凝胶法制备纳米 $BaTiO_3$ 粉体	223
5.3.7	沉淀法制备纳米 ZnO 粉体	227
5.3.8	二氧化钛氯化法制备纳米氯化钛粉体	229
5.3.9	机械化学法制备 Li 铁氧体纳米粒子	230
5.3.10	微波等离子体法制备纳米 ZrN 粉体	233
5.3.11	炭黑包裹燃烧法制备纳米 $ZrO_2(6Y)$ 粉体	234
第6章 超微粉体的表征		237
6.1	粒度及其分布	237
6.1.1	X射线小角度散射法	239
6.1.2	X射线衍射线宽法	239
6.1.3	沉降法	239
6.1.4	激光散射法	240
6.1.5	比表面积法	240
6.2	团聚体的表征	241
6.2.1	团聚系数法	241
6.2.2	瓶颈数法	241
6.2.3	素坯密度-压力法	241

6.2.4	压汞法	242
6.2.5	多状态比较法	243
6.3	显微结构分析	244
6.3.1	透射电子显微镜	244
6.3.2	扫描电子显微镜	245
6.3.3	高分辨电子显微镜	245
6.3.4	扫描隧道显微镜	245
6.4	成分分析	246
6.4.1	化学分析法	246
6.4.2	特征X射线分析法	246
6.4.3	原子光谱分析法	247
6.4.4	质谱法	248
6.4.5	中子活化分析	248
6.5	表面分析	248
6.6	晶态的表征	250
6.6.1	X射线衍射法	250
6.6.2	电子衍射法	250
6.7	表面润湿性的表征	251
6.7.1	润湿接触角	251
6.7.2	活化指数	252
6.8	表面吸附类型、包覆量与包覆率的表征	252
6.8.1	吸附类型	253
6.8.2	包覆量与包覆率	253

参考文献	254
-------------------	-----

第 1 章 绪 论

何为超微粉体或超微颗粒？目前这一名词还没有明确的定义。超微粉体或超微颗粒与微细粉体与微细颗粒之间没有明确的界限，将什么颗粒称为超微颗粒也是因人而异的。日本学者一ノ濑升、尾崎义治、贺集诚一郎等人所著的《超微颗粒导论》中，将粒径为 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内的颗粒定义为超微颗粒。我国纳米材料专家张立德主编的《超微粉体制备与应用技术》中，将小于 $1\mu\text{m}$ 的粉体称为超微粉体 (Ultra-fine Powder) 或超微粉体材料。但是，有一种普遍的意见，就是将亚微米级颗粒即 $1\mu\text{m}$ 以下的颗粒称为超微颗粒，这正好与稳定颗粒分散体系即胶体的颗粒直径 $10^{-3}\sim 10^{-1}\mu\text{m}$ 相一致。由于一般所说的粉体是指颗粒的集合体，因此，将粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的粉体定义为超微粉体是较为恰当的。

20 世纪 80 年代以来，人们又将粒度或尺寸小于 100nm ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) 的粉体称为纳米粉体 (Nano-powder)。从粒度或尺寸定义的角度来看，纳米粉体是超微粉体的一个重要组成部分。从性能和未来发展趋势来看，纳米粉体是超微粉体中最富有活力和应用潜力的部分，也是纳米材料领域的重要组成部分，但是纳米粉体不能完全等同于纳米材料。纳米材料是一个较宽的材料领域，它包括三维的块体材料，二维的薄膜材料和一维的纳米丝、纳米管、纳米棒，以及纳米颗粒等。纳米粉体材料是由纳米颗粒组成，它也可以分为准零维的纳米粉体、一维（针状）纳米粉体和二维（薄片状）纳米粉体。因此，纳米粉体材料既属于超微粉体材料范畴，也属于纳米材料范畴。

1.1 超微粉体与现代产业发展

超微粉体不同于原固体材料的表面效应和体积效应（量子尺寸效应），其表现出独特的光学、电学、磁学、热学、催化和力学等性质。因此，超微粉体广泛用于新型陶瓷材料、催化材料、涂层材料、磁性材料、生物医药材料、有机/无机复合材料、功能纤维材料、润滑减摩材料等，与现代产业发展，尤其是高新技术产业，如电子信息产业、生物化工产业、新材料产业、航空航天产业、环保和能源等产业的发展密切相关。

1.1.1 结构与功能陶瓷

结构与功能陶瓷统称为陶瓷材料，它是超微粉体应用的重要领域之一。同时，由于高纯超微粉体的应用，使得陶瓷材料在微观结构和其他性能，尤其是韧性方面有了质的飞跃。

结构陶瓷是指那些具有优异的机械性能及优良的耐高温、耐腐蚀性，因而可用于工程结构件的陶瓷材料；功能陶瓷是指那些具有特殊的电、磁、光、声、热等特性，因而可用于各种功能器件的陶瓷材料。

陶瓷是人类最早使用的材料之一，在人类发展史上起着重要作用。直到现在，陶瓷仍是人类生活和生产中不可缺少的一种材料。陶瓷产品的应用范围遍及国民经济的各个领域。不仅在人们的日常生活中不能没有陶瓷，就是在工业生产、科学研究中也同样不能缺少陶瓷。这是因为陶瓷有着许多其他材料无法比拟的优异性能，如耐磨损、耐腐蚀、耐高温高压、硬度大、不会老化等，能够在其他材料无法承受的恶劣环境条件下工作。但是，陶瓷材料的一个主要缺点，也是最大的弱点，就是其脆性。具体表现为：在外力作用下，不发生显著变形即被破坏。这一缺点使得陶瓷材料难以作为结构材料使用，在很大程度上限制了它的应用范围。如何克服陶瓷材料的脆性、提高陶瓷材料的韧性便成为长期以来科学家们一个努力方向。

除了脆性这一最大的弱点之外，陶瓷材料还存在其他方面的一些弱点。如加工困难，由于陶瓷是脆性材料，同时硬度又比其他材料大，很难像普通材料一样对陶瓷材料进行切割、刨磨、钻孔等操作。又如，陶瓷材料的烧结温度很高，设备贵，能耗大，不利于环境保护。如何使陶瓷材料能在较低温度下完成烧结，并具有较好的可加工性，也是研究人员长期以来试图解决的问题。

陶瓷材料的制备工艺主要包括制粉、成型和烧结三步。上述陶瓷材料缺点的克服，在很大程度上取决于超微粉体制备技术的进步。陶瓷科学工作者研究表明，原料粒度越细，材料的烧结温度越低，烧结体越致密，强度和韧性越高。当原料粒度达到纳米级时，其烧结性能极佳，烧结温度比普通陶瓷粉体的烧结温度降低数百摄氏度，制取的纳米陶瓷具有高韧性和低温超塑性行为，而且硬度极高。例如，在 100℃ 下，纳米 TiO_2 的显微硬度达到 1274.86kPa，而普通 TiO_2 陶瓷的显微硬度低于 196.13kPa。

制备这些结构和纳米陶瓷的超微粉体包括 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 BaTiO_3 等氧化物以及 SiC 、 BC 、 WC 、 Si_3N_4 、 ZrN 等。

1.1.2 催化材料

超微粉体显著的表面效应和体积效应（比表面积大、表面所占的体积百分数大、表面原子数多、表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加、表面活性中心多）决定了超微粉体具有良好的催化活性和催化反应选择性。目前在高分子聚

合物氧化、还原及合成反应中直接用超微或纳米态铂黑、银、铜、氧化铝、氧化铁等做催化剂，大大提高了反应效率；利用纳米镍作为火箭固体燃料反应催化剂，燃烧效率可提高 100 倍。纳米催化剂的催化反应选择性还表现出特异性。例如用硅载体纳米镍催化剂对丙醛的氧化反应研究表明，镍粒径在 5nm 以下时，反应选择性发生急剧变化——醛分解得到控制，生产丙醇的选择性迅速上升。超微 TiO_2 对一些聚合反应具有明显的催化作用，可用于马来酸酐的催化聚合。磁性纳米铁粒子可制成 Ziegler-Natta 催化剂，用于烯烃的聚合，形成磁性纳米复合聚合物材料；以粒径小于 100nm 的镍和铜锌合金的纳米微粒为主要成分制成的催化剂可使有机物氢化的效率提高到传统镍催化剂的 10 倍；纳米级的铁、镍与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合轻烧结体可以代替贵金属用作汽车尾气的净化剂。

利用超微或纳米粉体的光催化性质成功地制备了光催化剂。这是一类具有很大的应用潜力的特殊催化剂。采用纳米微粒作为光催化剂的理论基础在于其量子尺寸效应。纳米二氧化钛所具有的量子尺寸效应使其导电和价电能级变成分立的能级，能隙变宽，导电电位变得更负，而价电电位变得更正。这使其获得了更强的氧化还原能力，对催化反应十分有利。许多研究者在纳米二氧化钛光催化处理有机废水和大气中的有机污染物方面做了大量的研究工作，结果发现纳米二氧化钛作为光催化剂可以处理卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、酚类、硝基芳烃、取代苯胺等以及空气中的甲醇、丙酮等有害污染物，是一种用于处理有机废水和废气、改善环境的行之有效的方法。光催化剂中研究最多的是光分解水的反应，其中以在纳米半导体材料表面负载贵金属、金属氧化物或在半导体表面修饰染料、导电高聚物等来逐步提高光分解水的效率的方法较多。如果纳米粉体或纳米材料的光催化活性能使光分解水的效率成倍或几十倍的增大，那将会对太阳能的光化学存储起巨大的推动作用。

1.1.3 涂层材料

作为超微粉体的主要功用之一是将超微粉体与表面技术结合起来，形成表面复合涂层。这种涂层可使基体表面的机械、物理和化学性能得到提高，赋予基体表面新的力学、热学、光学、电磁学和催化敏感等功能，达到材料表面改性和功能化的目的。超微涂层的实施对象既可以是传统基体材料，也可以是粉体颗粒或纤维，用于表面修饰、包覆、改性或增加新的特性。

超微粉体涂层材料的品种很多，包括金属及合金超微粉体、陶瓷超微粉体，以及金属-陶瓷超微粉体等，除自身形成涂层材料外，还可以与金属及合金、无机材料、高分子材料基体结合，制备出复合涂层材料。根据超微粉体涂层的组成可将其分为三类：即单一超微粉体涂层体系；两种或两种以上超微粉体涂层体系；添加超微粉体的涂层体系。

(1) 金属与合金超微粉体涂层材料

单一超微金属粉体主要有镍、铜、铁、钴等充当涂层基体成分或打底；金属合金超微粉体以这几种金属为基础，添加其他元素，如铝、铬、碳、硼、硅、锡、磷、钨等，形成镍基、铁基、铜基、钴基合金超微粉体涂层。

(2) 无机非金属材料与陶瓷超微粉体涂层材料

主要包括：氧化物涂层材料、碳化物涂层材料以及氮化物和硼化物涂层材料、金属陶瓷复合材料涂层等。

氧化物在超微粉体涂层材料中占有相当的分量，常用的氧化物涂层材料有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等，氧化物之间还可以形成二元，甚至多元复合超微粉体涂层，如 Al_2O_3 - TiO_2 、 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 、 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 等复合超微粉体涂层。

碳化物超微粉体涂层的主要代表有 SiC 、 BC 、 TiC 、 WC 等；氮化物超微粉体涂层如 Si_3N_4 、 ZrN 等；硼化物涂层材料如 BC 、 B_4C 、 TiB_2 等。

单一的超微粉体涂层材料性能发挥有限，更多的是形成复合超微粉体涂层材料。金属陶瓷复合材料就是明显的例子，如将碳化钨加入到镍、钴、铁基中，形成了所谓的硬质合金。与传统的硬质合金材料相比，超微粉体硬质合金涂层既有高的硬度、抗磨损性能，同时又有更低的脆性。

(3) 塑料与高分子复合材料涂层

在塑料与高分子材料基料中添加复合超微粉体，形成塑料或高分子材料基的涂层，如在树脂中加入填充材料二氧化钛、二氧化硅等，随着涂层固化，超微粒子起到强化、增强增韧等作用。

超微或纳米涂层材料按其用途可分为结构涂层和功能涂层两类。

① 结构涂层 包括高强、高硬和耐磨涂层，自润滑涂层，耐热、耐高温和抗氧化涂层，耐蚀、防护和装饰涂层。

② 功能涂层 包括热学涂层，光学涂层，电学涂层，磁学涂层，催化敏感涂层等。

超微粉体和纳米涂层广泛用作航空航天飞行器的防护涂层、微波滤波和吸波涂层、紫外线防护涂层和“隐身”涂层等。这些涂层技术与军用航空和航天技术密切相关。

隐身技术是当代军事领域中举世瞩目的高新技术之一，它与激光、巡航导弹并称为当代军事技术的三大革命，受到世界各国的重视。目前的隐身技术主要有反声纳探测技术、反雷达探测技术、反光学探测技术和反红外探测技术。1991年海湾战争中，美国第一天出动的战斗机就躲过了伊拉克严密的雷达监视网，迅速到达其首都巴格达上空，直接摧毁了电报大楼和其他军事目标，在历时42天的战斗中，执行任务的飞机达1270架次，使伊军方95%的重要军事目标被毁，而美国战斗机却无一架受损。这场高技术战争一度使世界震惊。为什么伊拉克的

防空雷达系统对美国战斗机束手无策？为什么美国的导弹击中伊拉克的军事目标如此准确？空对地导弹击中伊拉克的坦克为什么有极高的命中率？一个重要原因是美国 F117 型战斗机表面包覆了红外与微波隐身材料，它具有优异的宽频带微波吸收能力，可以逃避雷达的监视。而伊拉克的军事目标和坦克等武器没有防御红外线探测的隐身材料，很容易被美国战斗机上灵敏的红外探测器所发现，并通过先进的激光制导弹准确击中。

美国 F117 型战斗机表面上的隐身材料就含有多种超微粒子，它们对不同波段的电磁波有强烈的吸收能力。为什么超微粒子特别是纳米粒子对红外和电磁波有隐身作用呢？主要原因有两点：一是纳米微粒尺寸远小于红外及雷达波波长，因此纳米微粒材料对这种波的透过率比常规材料要强得多，这就大大减少了波的反射率，使得红外探测器和雷达接收到的反射信号变得很微弱；二是纳米微粒材料的比表面积比一般粉体材料大 2~4 个数量级，对红外光和电磁波的吸收率比常规材料大得多，这就使得红外探测器和雷达得到的反射信号强度大大降低，因此很难发现被探测目标，起到了隐身作用。

有几种超微或纳米粉体，特别是由轻元素组成的纳米粉体材料很可能在隐身材料上发挥重大作用，如纳米氧化铝、氧化铁、氧化硅和氧化钛的复合粉体与高分子纤维结合对红外波段有很强的吸收性能，这种复合粉体对该波段的红外探测器有很好的屏蔽作用。纳米磁性材料，特别是类似铁氧体的纳米磁性材料填入涂料中，既有良好的吸波特性，又有良好的吸收和耗散红外线的功能，加之密度小，在隐身方面的应用上有一定优势。另外，这种材料还可以与驾驶舱内信号控制装置相配合，通过开关发出干扰，改变雷达波的反射信号，使波形畸变或变化不定，干扰和迷惑雷达操纵员，达到隐身目的。纳米级的硼化物、碳化物，包括纳米纤维和纳米碳管，在隐身材料方面的应用也将大有作为。

1.1.4 电子信息材料

(1) 微电子材料

超微粉体应用于电子材料的代表性例子是厚膜材料。它是将二氧化硅粉体与导电金属粉混合后均匀地分散于有机溶剂中制成浆料，即所谓的厚膜浆。这种浆料经网板印刷涂在陶瓷基板上然后烧成，用于电阻器、电容器等电路元件以及电路元件间的连接或电子线路的连接导体。

用于导电浆的导电性超微粉体有 Au、Pt、Pd、Ag、Cu、Ni 等；用于电阻浆的粉体有 RuO₃、Ru₂O₇、MoO₃、LaB₆ 等；用于介电体浆的超微粉体有 BaTiO₃、TiO₂ 等。导电浆的导电成分大多是贵金属。但也有使用 Cu、Ni 等非贵金属。

在集成电路板基板的封装材料中，要使用高纯超细硅微粉，它与环氧树脂结合完成芯片和元器件的黏结封固。对于大规模和超大规模集成电路板不仅要求硅

微粉纯度高、粒度细，而且还要求颗粒形状为球形。此外，超微和纳米二氧化硅还用于半导体硅片、集成电路的层间膜、平面显示器、微电机系统等的精细抛光。制作高性能超薄氧化铝基板要使用粒径特别均匀的高纯氧化铝超微粉体，这种氧化铝膜可使传输线路微细化，还可用于振荡板、传感器基板以及与金属结合的散热性基板等。

(2) 磁记录材料

现代社会信息量飞速增加，需要记录的信息量不断增多，要求记录材料高性能化，特别是记录高密度化。高记录密度的记录材料与超微粉体有密切的关系。例如，要求每平方厘米可记录 1000 万条以上信息，那么，一条信息要求被记录在 $1\sim 10\mu\text{m}^2$ 中，至少具有 300 阶段分层次的记录，在 $1\sim 10\mu\text{m}^2$ 中至少必须有 300 个记录单位。若以超微颗粒作记录单元，可使记录密度大大提高。作为磁记录单位的磁性粒子的大小必须满足以下要求：颗粒的长度应远小于记录波长，粒子的宽度应该远小于记录深度；一个单位的记录体积中应尽可能有更多的磁性粒子。因此，作为磁记录的粒子要求为单畴针状微粒，其体积要求尽量小，但不得小于变成超顺磁性的临界尺寸（约 10nm）。目前所用的录像磁带的磁体的大小为 $100\sim 300\text{nm}$ （长径）、 $10\sim 20\text{nm}$ （短径）的超微粒子。磁带一般使用磁性超微铁或氧化铁的针状粒子。

此外，利用超微粉体或纳米粉体材料可研制出响应速度快、灵敏度高、选择性好的各种不同用途的传感器。例如，利用生物纳米传感器可获取生命体内各种生化反应的生化信息和电化学信息；另有研究表明，纳米二氧化硅光学纤维对波长大于 600nm 的光的传输损耗小于 10dB/km，此值比普通二氧化硅材料的光传输损耗小很多。纳米级金属微粒以晶格形式沉积在硅表面后，可以成为高效电子元器件。

1.1.5 能源和环保

环境保护与能源是全人类面临的生存和发展问题。环境保护主要涉及固体废弃物的无害化处理；水资源净化、污染控制和污水的处理；空气的净化、污染治理和控制等。超微粉体或纳米技术在环境保护产业和“绿色”或清洁能源产业中有重要的应用前景。

1.1.5.1 环境保护

对空气和水污染治理的关键在于污染物的降解过程本身也应该是环保的，即不能产生对人体和环境有害的副产品。光催化的作用过程就具有“绿色”特征。光催化剂在室温或接近室温的温度下起作用，氧气的最终来源是分子态氧（比 H_2O_2 和 O_3 等还弱的氧化剂）。正是由于光催化作用的这一特点，纳米粒子的光催化（Photocatalysis）成为一项正在蓬勃发展的应用于水和空气净化及修复的高新技术。

(1) 空气净化

用超微或纳米粉体材料, 如 SnO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等制备与组装汽车尾气传感器, 通过对汽车尾气排放的监控, 及时对超标排放进行报警, 并调控合适的空燃比, 减少富油燃烧, 达到减少有害气体排放和燃油消耗的目的。这部分半导体传感器主要是利用材料的电阻随环境气氛浓度的变化而改变的特性, 通过变化值可以获得环境气氛的状况。

利用纳米粉体材料还可以制备汽车尾气的净化器, 如超细的 Fe、Ni 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合轻烧体代替贵金属作为汽车尾气净化器, 可以降低成本, 提高效率。

要从根本上解决空气污染问题, 仅采用对汽车尾气排放的报警和监控措施是远远不够的, 还必须在石油提炼过程中重视脱硫, 降低燃料中的硫含量。纳米粉体材料可在脱硫工艺中提高脱硫效率。例如用 55~70nm 的钛酸钴 (CoTiO_3) 作为催化活体, 以多孔硅胶或 Al_2O_3 陶瓷作为载体的催化剂进行脱硫, 其催化效率极高。采用 30~60nm 的白色球状钛酸锌 (ZnTiO_3) 作吸附脱硫剂, 较固相烧结法制备的钛酸锌粉体效果明显提高, 经催化的石油中硫的含量小于 0.01%。

最新研究成果表明, 复合稀土化合物的纳米级粉体有极强的氧化还原性能。以活性炭作为载体、纳米 $\text{Zr}_{1/2}\text{Ce}_{1/2}\text{O}_2$ 粉体为催化活性体的汽车尾气净化催化剂, 由于其表面存在 $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$ 及 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, 电子可以在其三价和四价之间传递, 因此具有很强的电子得失能力和氧化还原性, 再加上纳米粉体的比表面积大、吸附能力强, 它在氧化一氧化碳的同时还原氮氧化物, 使它们转化为对人体和环境无害的气体——二氧化碳和氮气。科学工作者的下一个研究目标将是研制新一代在汽车发动机气缸里发挥催化作用的纳米催化剂, 使汽油在燃烧时不产生 CO 和 NO_x , 这将彻底解决燃油污染问题。

(2) 污水处理

污水处理就是将污水中的有毒有害物质、悬浮物、泥沙、铁锈、异物污染物、细菌病毒等从水中除去。由于传统的水处理方法效率低、成本高、存在二次污染问题, 污水治理一直得不到很好的解决。纳米粉体或纳米技术在水污染物的去除方面是最有希望的潜在领域。因为许多有毒有害污染物质, 无论是有机的还是无机的, 通过纳米粒子的光催化作用分别可以完全矿物化或氧化为无害的最终化合物。室温非均匀催化具有以下优势。

① 在水介质和较大的 pH 值范围 (1~14) 内适用, 而且适用于低浓度体系。

② 不需要添加剂 (只需要来自空气中的氧气)。

③ 沉积能力大, 可以回收获得贵金属。

- ④ 可以与别的去污方法联用。
- ⑤ 制备的薄膜透明。
- ⑥ 直接利用太阳能、普通光源来净化环境，不产生二次污染。

1.1.5.2 能源

(1) 储氢材料

除去太阳能、水能、风能和生物能等再生能源外，氢能以其独有的优势和丰富的资源受到广泛重视。氢的来源广，可以说取之不尽，用之不竭。氢的燃烧产物是水，不会对环境造成任何污染。氢在空气中燃烧生成的产物比石油基燃料低80%。氢由于其清洁及生产简单的优点，在本世纪替代能源中将发挥重要作用。

但是利用氢能遇到的第一个问题是氢气的储存。如果以氢气作为载运的燃料，必须考虑两个充气站之间的距离。因此用氢作为燃料的前提是提高储氢的体积能量密度，从而增加氢燃料运输的距离。只有将储氢瓶中储氢的压力增加到大于75MPa时，氢气驱动车才可以达到汽油车运行的距离。这种储气罐只有使用昂贵的碳纤维增强材料才能满足要求。将氢液化也是一种储氢的途径，但是液氢只能储存在20.3K的温度条件下，所以使用的储氢罐必须是绝对真空的，费用高，而且存在氢的逸散问题。

充分利用氢能使用的分散性和不连续性特点，解决氢的储存和运输问题，储氢材料的选择是关键；而且用于储氢和能量转化的材料必须成本低廉、安全性好、效率高及氢的再生利用稳定性好。近年来科学家们发现纳米碳是一种优异的储氢材料，其中纳米碳管、碳纤维等一维纳米碳材料表现出很好的储氢性能。

储氢材料在汽车工业上具有较深远的应用前景。石油的储量是有限的，而且环境保护的压力迫使我们寻找替代燃料。将氢转化为电能或热能，这个过程可以无限制重复，而且不会产生对生态有害的副产品。

(2) 燃料电池

燃料电池是一个电化学系统，但不同于普通二次电池，不需要外电源充电，可以将燃料的化学能直接转化为电能，其效率不受卡诺定理限制，理论上可以达到80%，实际效率50%~60%。与传统热机相比，具有能量转换效率高和环境友好（即很低的NO₂、SO₂排放和不产生噪声）等优点，是一种高效的清洁能源。

和所有高科技一样，氧化物燃料电池所遇到的首要问题依然是材料问题。固体电解质是这类高温燃料电池的核心部分。一般氧化物固体电解质通常为萤石结构的氧化物，常见的有Y₂O₃、CaO等掺杂的ZrO₂、ThO₂、CeO₂和Bi₂O₃氧化物形成的固溶体。人们仍在继续开发更多的固体电解质材料，但到目前为止，掺杂Y₂O₃的ZrO₂仍是首选的固体电解质材料。在这类高温燃料电池系统中，晶粒大小和烧结体的致密性对离子电导率、气密性和机械强度等有重要影响。因