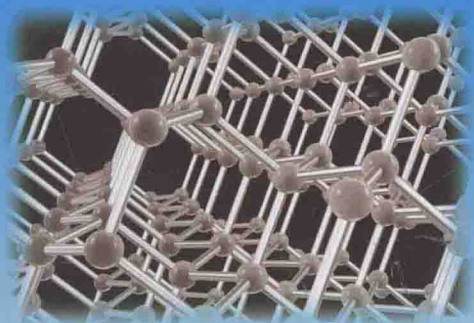


◎ “高职技艺技能技术创新工程”系列丛书

纳米技术与环境保护

NA MI JI SHU YU HUAN JING BAO HU



吴何珍 著

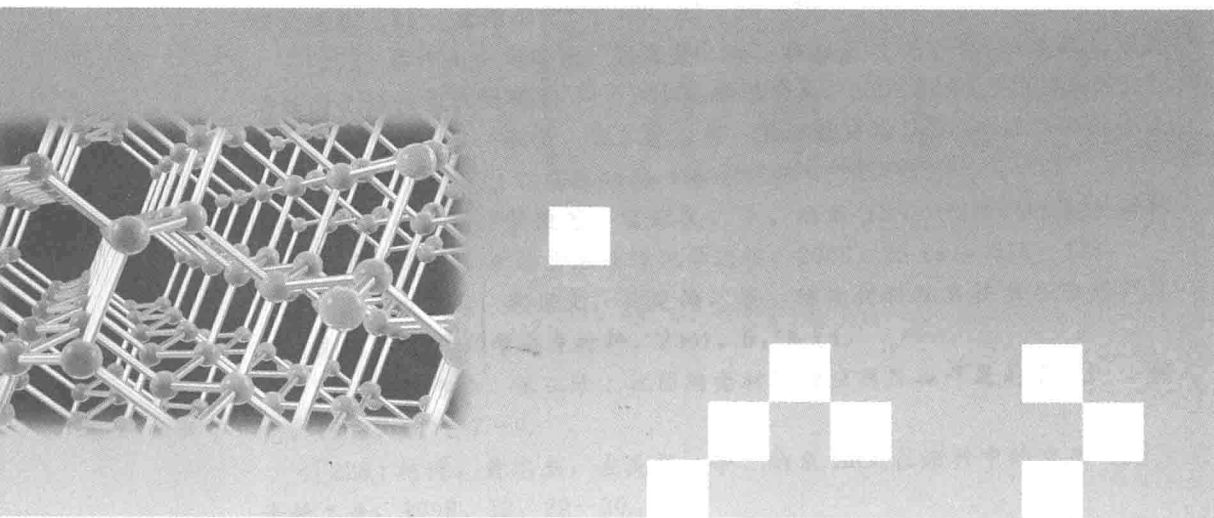


合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

◎“高职技艺技能技术创新工程”系列丛书

纳米技术与环境保护

NA MI JI SHU YU HUAN JING BAO HU



吴何珍 著

合肥工业大学出版社

主 编：吴何珍

副 编：王 明

编 委：王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明

王 明、王 明、王 明



合肥工业大学出版社

图书在版编目[CIP]数据

纳米技术与环境保护/吴何珍著. —合肥:合肥工业大学出版社, 2013. 6
ISBN 978-7-5650-1373-7

I. ①纳… II. ①吴… III. ①纳米材料—应用—环境—保护—研究
IV. ①X

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 131152 号

纳米技术与环境保护

吴何珍 著

责任编辑 郭娟娟 王路生

出版	合肥工业大学出版社	版次	2013 年 6 月第 1 版
地址	合肥市屯溪路 193 号	印次	2013 年 7 月第 1 次印刷
邮编	230009	开本	710 毫米×1000 毫米 1/16
电话	总编室:0551-62903038 市场营销部:0551-62903198	印张	10
网址	www.hfutpress.com.cn	字数	184 千字
E-mail	hfutpress@163.com	印刷	合肥现代印务有限公司
		发行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-1373-7

定价: 35.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

前言

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。各种物理的、化学的、生物的环境净化技术和方法应用而生。近年来,随着纳米技术的兴起和发展,各种纳米材料、纳米技术被广泛应用到环境净化领域,一场以节省资源和能源,保护生态环境的新的工业革命正在兴起。

纳米技术是在纳米尺度范畴($1\sim 100\text{nm}$)研究物质的物理和化学特性及其应用的一门新兴科学与技术。纳米技术与信息技术和生命科学技术被公认为21世纪三大主导科学技术。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不同,具有辐射、吸收、催化、吸附等许多新特性。纳米材料、纳米结构和纳米技术的应用不但节省资源,而且能源的消耗少,同时在治理环境污染方面也将发挥重要的作用。

全书共分为7章,第1章是绪论,主要介绍纳米技术的发展及纳米技术在环境保护中的应用情况;第2章介绍了纳米材料的结构与性能;第3章介绍了纳米材料的制备及表征;第4章介绍了纳米材料在水处理中的应用;第5章介绍了纳米材料在治理大气污染以及噪声污染、固体垃圾、防止电磁辐射和环境监测中等方面的应用;第6章介绍纳米材料在开发清洁能源领域中的应用。特别要说的是本书的第7章介绍了纳米技术和纳米材料的安全性问题。虽然纳米技术与纳米材料惊人的发展速度以及由此带来巨大的经济和社会效益是有目共睹的,但是纳米材料和纳米技术的发展有无负面影响,对人类健康、环境和生态有无潜在危害呢?科技界认为必须进行负面效应和社会意义的研究,准确地说,同任何强大的科学技术一样,纳米技术也有不可预测的结果,纳米材料和纳米技术是具有双刃性的,因此,我们不能让DDT和六六六的问题再次出现,必须从一开始就予以关注并进行研究,客观地分析纳米技术和纳米材料优越性及可能存在的问题,将其可能对人类和地球村产生的不良影响降到最低限度。

本书的编写和出版得到了我院院长孙晓峰教授及教务处、园林园艺系

目 录

前 言	(001)
第 1 章 绪 论	(001)
第 2 章 纳米微粒基本理论及其特性	(009)
2.1 纳米微粒的基本理论	(009)
2.2 纳米微粒的物理特性	(013)
2.3 纳米微粒的化学特性	(024)
第 3 章 纳米材料的制备及表征	(032)
3.1 纳米材料的分类	(032)
3.2 纳米材料的制备	(034)
3.3 纳米材料的表征	(042)
第 4 章 纳米材料在水处理中的应用	(047)
4.1 概述	(047)
4.2 半导体纳米颗粒的光催化技术	(048)
4.3 半导体纳米粒子光电催化氧化技术	(064)
4.4 纳滤水处理技术	(066)
4.5 纳米材料的吸附与强化絮凝技术	(080)
4.6 纳米材料的还原性在水处理中的应用	(083)
4.7 磁性纳米材料在水处理和锅炉给水中的应用	(083)
第 5 章 纳米技术在治理大气污染、噪声污染等方面的应用	(085)
5.1 纳米技术在治理空气污染方面的应用	(085)
5.2 纳米技术在噪声控制中的应用	(098)
5.3 纳米技术在杀菌消毒方面的应用	(103)
5.4 纳米技术在固体垃圾处理中的应用	(108)
5.5 纳米技术在防止电磁辐射方面的应用	(108)

纳

米

技

术

与

环

境

保

护

5.6 纳米技术在环境监测中的应用	(108)
-------------------------	-------

第6章 纳米材料在开发清洁能源领域中的应用	(110)
-----------------------------	-------

6.1 概 述	(110)
---------------	-------

6.2 纳米碳管在新能源开发中的应用	(112)
--------------------------	-------

6.3 纳米 TiO_2 在光电转化方面的应用 ——敏化 TiO_2 纳米晶多孔膜太阳能电池	(115)
---	-------

6.4 纳米材料在化学电源中的作用	(121)
-------------------------	-------

第7章 纳米技术和纳米材料的安全性	(123)
-------------------------	-------

7.1 人造纳米材料安全性研究进展及存在问题	(123)
------------------------------	-------

7.2 纳米技术环境安全性的研究及纳米检测技术的发展	(127)
----------------------------------	-------

7.3 纳米技术对人体健康的影响	(136)
------------------------	-------

参考文献	(143)
------------	-------

第1章 绪论

在进入充满生机与挑战的 21 世纪的今天,人类正面临着人口、资源、能源和环境问题的严峻挑战,协调环境保护与可持续发展已刻不容缓;与此同时,以纳米技术、信息技术和生物技术为龙头的新技术的迅速发展为这些问题的解决提供了新的手段和方法,并正在引发一场新的产业革命,推动知识经济的发展。毫无疑问,作为 21 世纪三大主导技术之一的纳米技术,将在这场革命中发挥关键的作用。诺贝尔奖获得者罗雷尔曾说过:“20 世纪 70 年代重视微米技术的国家如今都成为发达国家,现在重视纳米技术的国家很可能成为下一世纪的先进国家”。近年来美、日、欧掀起的“纳米热”,正是因为认识到纳米技术在新经济中的主宰地位,认识到纳米技术在新产业上的革命作用的结果。在富有挑战性的 21 世纪前 20 年,纳米技术将成为世界先进国家争夺的战略制高点,纳米技术产业发展的水平将决定着一个国家在世界经济中的地位。

纳米技术对社会发展、经济繁荣、国家安全和人们生活水平的提高所产生的影响是无法估量的。纳米材料作为这一场产业革命的主角,将在信息、材料、能源、环境、医疗、卫生、生物、农业等多学科的深入发展中起到重要的基础性作用;同时将引起产业结构的重大变化,成为 21 世纪新的经济增长点,并为新经济创造财富。纳米技术在环境保护中的广泛应用,将会改变我们传统的环境保护观念,利用纳米技术解决环境问题必将成为未来环境保护发展的趋势。毫无疑问,随着对纳米材料的深入研究及应用,纳米科技正揭开其神秘的面纱,向我们展示其无比奥妙的“庐山真面目”。

1. 纳米技术的基本概念及研究领域

纳米(nanometer)是一长度单位,用 nm 表示, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。而纳米技术是 20 世纪 80 年代末诞生并正在崛起的新技术,它的基本涵义是在纳米尺寸($10^{-9}\sim 10^{-7}\text{m}$)范围内认识和改造自然,通过直接操作和安排原子、分子创造新的物质。它是现代物理(介观物理、量子力学和混沌物理等)和先进工程技术(计算机、微电子和扫描隧道显微镜等技术)结合的产物。

纳米技术的研究对象是由尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用以及可能在实际应用中的技术问题。纳米科学所研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观、非微观的中间领域,即所谓的介观领域,是多种学科的交叉汇合点,它开辟了人类认识世界的新层次,也使人们改造自然的能力直接延伸到分子、原子水平,这标志着人类的科学技术进入了一个新时代——纳米科技时代。根据纳米科技与传统学科领域的结合,可将纳米科技分为:①纳米化学;②纳米材料学;③纳米体系物理学;④纳米电子学;⑤纳米生物学;⑥纳米加工学;⑦纳米力学。这7个部分是相对独立又相互交叉、渗透的。

2. 纳米技术的发展历史和现状

纳米技术是20世纪80年代末至90年代初正式诞生的一门新兴科学技术,其形成历史可大致概括如下。

1959年,著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼预言,人类可以用小的机器制作更小的机器,最后将变成根据人类意愿逐个地排列原子,制造产品,这是关于纳米技术最早的梦想。

20世纪60年代,东京大学的久保良吾(Kubo)就提出了有名的“Kubo效应”,认为金属超微粒子中的电子数较少,而不遵守Fermi统计,并证实当结构单元小于与其特性有关的临界长度时,其特性就会发生相应的变化。20世纪70年代,科学家开始从不同角度提出有关纳米技术的构想,1974年,科学家唐尼古奇最早使用纳米技术一词描述精密机械加工。

到20世纪70年代末80年代初,随着干净的超微粒子的制取及研究,“Kubo效应”理论日趋完善,为日后纳米技术理论研究打下了基础。1982年,科学家发明研究纳米的重要工具——扫描隧道显微镜,为我们揭示了一个可见的原子、分子世界,对纳米科技发展起到了促进作用。

纳米技术在20世纪80年代末至90年代初得到了长足发展,并逐步成为一个纳米技术体系。1990年7月,第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩召开,标志着纳米科学技术正式诞生;会议正式提出了纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学和纳米机械学的概念,并决定出版《纳米技术》、《纳米结构材料》和《纳米生物学》3种国际性专业期刊。归纳起来,纳米材料的研究发展阶段大致分为3个阶段。

第一阶段(1990年以前):主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。对纳米颗粒和纳米块体材料结构的研究在20世纪80年代末一度形成热潮,研究的对象一般局限在单一材料和单相材料,国际通常把这类材料称纳米晶或纳米相(nanocrystalline or nanophase)材料。以在美国巴尔的摩召开的第一届国际纳米科学技术会议

为标志，正式把纳米材料科学作为材料科学的一个新分支公布于世。这标志着纳米材料学作为一个相对比较独立的学科的诞生。从此以后，纳米材料引起了世界各国材料界和物理界的极大兴趣和广泛重视，很快形成了世界性的“纳米热”。

第二阶段（1994年以前）人们关注的热点是利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能，设计纳米复合材料，通常采用纳米微粒和纳米微米复合（0-0复合），纳米微粒与常规块体复合（0-3复合）及发展复合纳米薄膜（0-2复合），国际通常把这类材料称为纳料复合材料。这一阶段纳料复合材料的合成及物性的探索一度成为纳料材料研究的主导方向。以第二届国际纳米材料学术会议为标志，会议认为对纳米材料微结构的研究应着眼于对不同类型材料的具体描述。

第三阶段（1994年至今）：纳料组装体系（nanoxtructured assembling system）、人工组装合成的纳米结构的材料越来越受到人们的关注，或者称为纳米尺度图案材料（patterning materials on the nanometer scale）。它的基本内涵是以纳米颗粒以及纳米丝、管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系，其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。纳米颗粒、纳米丝、纳米管可以有序的排列。这一阶段纳米材料的研究特点在于按人们的意愿设计、组装和创造新的体系，更有目的地使该体系具有人们所希望的特性。

纳米科技已经取得了很多崭新的研究成果，其基础研究和应用研究的衔接十分紧密，实验成果的转化速度很快。1989年斯坦福大学搬动原子团写下了“斯坦福大学”的英文名称；1991年日本首次发现纳米碳管，立刻引起纳米碳管的研究热；1992年日本着手研究能进入人体血管进行手术的微型机器人，从而引发一场医学革命；1993年中国科学院操纵原子写出“中国”二字，标志着中国开始在国际纳米领域占有一席之地；1994年美国着手研制“麻雀”卫星、“蚊子”导弹、“苍蝇”飞机、“蚂蚁”士兵等微型武器；到1995年至1996年中国实现了纳米碳管的大面积定向生长；1997年法国和美国合作共同研制成功第一个分子放大器；1998年纳米金金刚石粉在我国研制成功，同年，英国成功制备出了量子磁盘并迅速转化为产品；1999年，韩国制成纳米碳管阴极彩色显示器样管，同年英国研制成功100nm芯片；2000年日本制成纳米碳管场发射器样管，美国研制出量子计算机和生物计算机。据估计，纳米技术目前的发展水平与20世纪50年代的计算机和信息技术类似。致力于这一领域的多数科学家预计，纳米科技的发展将对许多其他方面的技术产生广泛而重要的影响，因此世界各国加紧了对纳米技术研究的投入。1997年全世界对纳米技术投入的研究经费就接近5亿美元，其中西欧1.28亿美元，日本为1.2亿美元，英国为

1.16 亿美元,而其他各国和地区总计才 0.7 亿美元。到 21 世纪初,2001 年美国财政年度增加近 5 亿美元用于发展纳米技术,并成立了纳米科学技术工程协作小组 (IWGN),准备成立 10 个纳米中心;日本决定从 2001 年起开始实行“官产学”联合攻关的方法加速开发纳米技术,其投入研究经费约 3.1 亿美元,成立了专门的纳米材料研究中心,并拟组建“世界材料中心”;德国拟建立 5 个具有竞争力的纳米技术中心、研究课题范围很广,涉及从分子结构到超精密生产各个方面,英国也制订了纳米技术研究计划,在机械、光学、电子学等领域选了 8 个项目进行研究;法国决定投资 2 亿法郎建立 1 个微米/纳米技术发展中心,并成立微米纳米技术之家。自 20 世纪 80 年代中期以来,纳米科学和纳米技术在我国越来越受到重视,约 3000 名研究人员正致力于这一领域的研究工作,为期 10 年的“纳米科学攀登计划”(1990~1999 年)和一系列先进材料的研究计划是其核心活动。中国科学院资助相对较大的研究团队,而中国国家自然科学基金主要为个人研究计划提供支持;中国物理学会和中国粒子学会致力于纳米技术传播。目前,我国有实力的研究领域是纳米探针和运用纳米管的生产工艺的开发。但总体上我国在纳米科技领域与发达国家仍然存在很大差距,尤其在纳米器件研制方面,这将对我国未来纳米产业参与世界竞争极为不利。因此,我们要抓住机遇,迎接挑战,力争在国际纳米研究领域占据一席之地。

3. 纳米材料在高科技领域中的应用简介

在高技术基础上发展起来的高科技产业是衡量一个国家科学技术和经济实力的标志之一,高科技及其相应的产业在各发达国家国民经济中都占有重要地位。纳米科技横跨多个学科,涉及包括物理、化学和生物学等在内的所有与材料有关的学科领域。着纳米科技的不断发展,对许多传统科技领域乃至整个社会都将产生巨大的影响,使得纳米技术在高科技领域中的地位越发重要,同时也为人们展示了其巨大的市场潜力。目前,全世界纳米科技的应用每年可创造 500 亿美元的营业额,而且,据预测,10 年后的纳米科技市场容量可达 14400 亿美元。纳米材料在高科技领域中的应用及可能的突破主要有以下几个方面。

(1) 材料与制造

纳米材料从根本上改变了材料和器件的制造方法:从原子和分子开始制造材料和产品,所消耗的能源少,造成的污染程度低,是对目前制造业的一场革命,其主要应用有:具有严格形状而不需再加工的纳米结构和陶瓷部件;具有阻燃、防静电、高介电、吸收散射紫外线和吸收与反射不同频段的红外隐身功能涂层材料;新的智能生物材料和仿生材料;应用于切割、电学、化学和结构方面的纳米碳化物材料。

(2) 能源与环境

纳米科技对能源的开发与利用有着巨大的潜在市场：新型光电转换、热电转换材料及应用；高效太阳能转换材料及二次电池材料；纳米碳管的高效储氢及应用；纳米材料在海水提氢中的应用。纳米材料还可用于监测和减轻环境污染，减少污染物的排放，光催化有机物降解材料；生态建材；清理污染的多孔材料；取代金属的高分子纳米颗粒复合材料；监测及处理有害气体减少环境污染的材料等。

(3) 纳米电子学和计算机技术

微电子科技的飞速发展改变了每个现代人的生活，新的物理现象如量子导电效应、量子干涉效应及单电子器件等的相继出现使纳米器件和技术的发展对计算机和通讯技术带来了新的突破：低能耗、低成本、高效率的纳米微处理机；电子和电力工业材料、新一代电子封装材料、厚膜电路用基板材料、各种浆料、用于电力工业的压敏电阻、线性电阻、非线性电阻和避雷器阀门；新一代的高性能 PTC、NTC 和负电阻温度系数的纳米金属材料；用于大屏幕平板显示的新型发光材料，包括纳米稀土材料；超高磁能第四代稀土永磁材料；具有折叠性和高柔韧性的有机化合物器件和计算机等。

(4) 医学与健康

生命系统是由纳米尺度上的分子行为所控制的，如生物体内的核酸、类脂物、碳氢化合物及多种病毒等都是纳米粒子。因此，纳米科技在医学上的应用将带来一场革命：快速有效决定基因序列，使整个诊断和治疗过程效率大大提高，利用遥控和血管内的微型器件进行有效和低成本健康保健；新的药物运输方式已突破体内目前药物不可进入的禁区；与生物兼容的高性能材料，如永久性和抗排斥的人造肌肉、皮肤和器官等；纳米级生物材料；保洁抗菌涂层材料等。

(5) 航空与航天

纳米技术在航空航天领域的应用，不仅能增加有效载体，更重要的是使耗能指标呈指数倍地降低。纳米结构的材料可具备质轻、高强度和热稳定性能，可用于轻型航空航天器、经济的能量发生器和控制器、微型机器人等；低能耗、高性能的抗辐射计算机；纳米结构的传感器和纳米电子器件所组成的空间探索发电和电子系统；抗热障、耐磨损的纳米涂层材料，超硬、耐高温材料等。

(6) 国防

由于纳米科技对经济社会的广泛渗透性，拥有纳米知识产权和广泛应用纳米技术的国家，必将在国防现代化中处于有利地位。纳米技术在国防现代化中的未来发展可概括为：高性能通信和计算机设备；基于纳米电子

学的新型虚拟训练系统；迫切需要的探测化学、生物、原子核武器的敏感系统等。

21 世纪前 20 年，是国际纳米科技发展的关键时期，纳米技术将给各个领域的快速发展带来新的机遇。我国自 20 世纪 80 年代以来国民经济进入了良性循环时期，但是，由于我国经济基础薄弱，主要依靠传统产业，高科技产业对我国的 GDP 值的贡献比例还很小。因此，我国的国情决定了我国发展纳米科技要以纳米技术为契机，解决当前国民经济发展和支撑产业中亟待解决的问题。纳米技术应首先向传统产业切入，调整产品结构，注入高科技含量，实现传统产业的升级；其次要寻找机遇向高科技产业渗透，特别重视在环境、能源、医药和国防领域中应用纳米科技，培育新兴纳米产业，逐步形成产业链，使这些产业的起点定位于 21 世纪该产业的技术制高点上。在信息、宇航、生物技术和新材料等方面，虽然目前纳米技术水平较发达国家有一定差距，但也存在局部机遇，只要选准切入点，在某些方面形成具有知识产权的新的平台，进而发展成纳米高科技产业是完全有可能的。根据国际纳米科技发展的趋势，结合我国的实际情况，应重点发展以下纳米产业：

① 特种纳米材料，如纳米碳管、纳米稀土材料、高含能纳米材料、羧基镍、纳米硅及其化合物粉体等；

② 膨润土自组织纳米结构的工程塑料和橡胶产业；

③ 纳米电子陶瓷基料和添加材料的产业；

④ 下一代磁性材料产业，如高密度垂直磁记录存储纳米材料、超高磁能级纳米复合稀土水磁材料等；

⑤ 常规材料表面纳米化，如纳米功能涂层、纳米建筑涂层、纳米固体润滑产品等；

⑥ 信息产业中的纳米技术，如网络通讯中的纳米器件产业、数字高清晰度显示器产业等；

⑦ 能源环境中的纳米产业，如纳米结构净化剂和助燃剂产业、纳米光催化材料产业等；

⑧ 纳米生物医药产业。

4. 纳米科技在环保领域中应用的重要意义

20 世纪是经济飞速发展的年代，也是环境破坏最严重的年代。以往人类经济发展的每一个里程碑都是以环境的极大破坏为代价的。人们在创造生产奇迹的同时，也留下了无数环境灾难：水土流失，川洪暴发，环境污染，气候变暖……这些沉痛的教训印证了恩格斯在《自然辩证法》一书中的誓言：“我们不要过分陶醉于我们对自然界的胜利。对于每一次这样的胜利，自然界都报复了我们。每一次胜利，在第一步都确实取得了我们预

期的结果，但是在第二步和第三步却有了完全不同的、出乎预料的影响，常常把第一个结果又取消了。”事实告诉我们，人类社会同自然环境有着不可侵害的联系，人口、经济、社会、资源、环境必须协调发展。

我国是一个人口众多的国家，自然资源相对短缺，经济发展与环境保护的矛盾日益突出。根据国家环保总局组织的研究结果显示，1986年全国生态破坏造成的直接经济损失和间接经济损失值为831.4亿元；“八五”期间，随着国民经济的快速增长，生态环境破坏加剧，1994年因生态环境破坏造成的经济损失约为4201.6亿元，接近同年GDP的10%。国土资源部《2012中国国土资源公报》显示，全国198个地市级行政区4929个地下水水质监测点，近六成地下水为“差”，其中16.8%监测点水质呈极差级。已发现的有机化学污染物多达2000多种，其中在饮用水中确认的致癌物质达20种左右，可疑致癌物质23种，促癌物质18种，致突变物质56种；饮用水水质的恶化严重威胁着人们的健康。去除水中的有毒、有害化学物质已成为环保领域的一项重要工作。2012年12月18日，北京大学公共卫生学院曾发布中国第一份空气污染致人死亡研究报告——《危险的呼吸——PM2.5的健康危害和经济损失评估研究》指出：在现有的空气质量下，2012年北京、上海、广州、西安四城市因PM2.5污染造成的早死人数将高达8572人，因早死而导致的经济损失达68亿元人民币。2013年3月15日，国家环境保护部吴晓青副部长就“环境保护与生态文明建设”相关问题答记者问中说道：“一些大中城市的雾霾不断发生，尤其是在京津冀、长三角、珠三角出现的频次和程度最为严重。主要是因为在这三个区域，虽然国土面积仅占我国国土面积的8%左右，却消耗全国42%的煤炭、52%的汽柴油，生产55%的钢铁、40%的水泥，二氧化硫、氮氧化物和烟尘的排放量均占全国的30%，单位平方公里的污染物排放量是其他地区的5倍以上。这些污染物的大量排放，既加剧了PM2.5的排放，更加重了霾的形成”。因此，如何根据我国国情，选择有利于节约资源和保护环境的产业结构和消费方式，协调经济发展与环境保护的关系是亟待解决的一项重要课题。吴晓青还说：“我们现在治理大气污染难度更大、困难更多，其中一个很重要的原因是，我们现在面对的大气污染成因复杂，我们既要进行一次污染物进行治理和控制，还要对二次污染物进行控制；我们既要治理常规污染物，还要治理细颗粒物污染等新出现的大气污染问题，难度非常大。欧美国家在上世纪70年代到90年代以治理二氧化硫、氮氧化物为主，上世纪90年代到2010年开始转向以治理细颗粒物PM2.5为主，取得了很好成效。但是对我们来说，中国国情决定了城市化、工业化的快速发展，我们现在既要治理二氧化硫、氮氧化物，更要加大治理细颗粒物PM2.5的力度，其复杂性可想而知。靠什么呢？必须依靠科技。科技是解

决环境问题的利器。”

作为 21 世纪科技三大支柱之一的纳米科技，为解决环境保护与经济发展的矛盾提供了技术支持。由于纳米科技是从原子、分子这样的纳米尺度出发制造材料和开发产品，一方面，其生产过程对原材料消耗少，对环境造成的污染程度低，有利于实现产品的清洁生产；另一方面，纳米科技将有力地推动产品的微型化及其性能的改善，以提高对资源的利用率并使其对环境友好化。此外，纳米材料和技术本身在新型清洁能源的开发利用、环境污染监测与治理等方面有着广阔的应用前景。总之，纳米技术的发展为节约资源、保护环境、实现可持续发展提供了一种有效的技术保障。

第2章 纳米微粒基本理论及其特性

纳米微粒从广义来说是属于准零维纳米材料范畴,尺寸的范围一般在1~100nm。材料的种类不同,出现纳米物理效应的尺度范围也不一样,金属纳料粒子一般尺度比较小。本章将要介绍的纳米微粒的基本物理效应都是在金属纳米微粒的基础上建立和发展起来的。实际上,这些基本物理效应及相应理论不仅适合纳米微粒,也适合团簇和亚微米超微粒子。

2.1 纳米微粒的基本理论

1. 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一数值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象,以及纳米半导体微粒存在不连续的被占据的最高分子轨道能级和未被占据的最低分子轨道能级,同时能隙变宽的现象均称为量子尺寸效应。能带理论表明,金属费米能级附近的电子能级一般是连续的,这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于只有有限个导电电子的超微粒子来说,在低温下能级是离散的。这是由于大粒子或宏观物体因包含的原子数目极大,可认为其导电电子数 $N \rightarrow \infty$,从而能级间距 $\delta \rightarrow 0$;纳米微粒因其所含原子数有限,导电电子数少,从而导致占具有一定值而发生能量间距分裂。金属纳米粒子费米面附近电子能级状态分布可由久保(Kubo)理论及相应的电子能级的统计学与热力学理论描述。

如果平均能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的聚集能时,则量子尺寸效应得以显现,纳米微粒表现为具有与宏观特性显著不同的磁、光、声、热、电以及超导电性:如纳米微粒的比热容发生反常变化、磁矩大小与所含电子奇偶性有关;光谱线向短波长方向移动、催化活性与粒子所含电子数奇偶有关,金属导体变成半导体或绝缘体等。

2. 小尺寸效应

当超细微粒子尺寸减小至与物理特征尺寸(如光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等)相当或更小时,由于晶体周期性

的边界条件被破坏,非晶态纳米微粒的颗粒表层附近原子密度减小,使得材料宏观物理化学性质呈现新的变化,称之为小尺寸效应。如光吸收显著增加,产生吸收峰的等离子共振频率;磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变;声子谱发生改变等。纳米微粒的小尺寸效应在许多实用技术领域得到应用。例如:强磁性颗粒(Fe—Co合金、氧化铁等),当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有很高的矫顽力,可用于制作磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等,也可制成磁性液体,用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、局部的噪声控制和选矿等领域。纳米尺度的金属微粒的熔点要远低于块状金属,如2nm的金纳米颗粒熔点为600K,而块状金的熔点为1337K。这种特性为粉末冶金提供了新工艺。

微粒超细化至纳米范畴后,晶界数量大幅度增加,材料的强度、韧性和超塑性大为提高,如纳米铜的强度比普通铜高5倍;纳米相陶瓷是摔不碎的。陶瓷材料在通常情况下呈现脆性,而由纳米微粒制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性,这是由于纳米微粒制成的固体材料具有大的界面,界面原子排列相当混乱。原子在外力变形条件下自己容易迁移,因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性,使陶瓷材料具有新奇的力学性能。“摔不碎的陶瓷碗”就是纳米陶瓷材料制成的。又如,利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,通过改变颗粒尺寸,控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁屏蔽、隐形飞机等。

3. 表面效应

表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度地增加,粒子的表面能及表面张力也随着增加,从而引起纳米粒子性质的变化。

球形颗粒的表面积与直径平方成比例,其体积与直径的立方成正比,故其比表面(表面积/体积)与直径成反比,即随着颗粒直径变小,比表面积会显著增大。当微粒直径(如大于 $0.1\mu\text{m}$)远大于原子直径时,表面原子作用由于其所占总数比例低而可以忽略。但当粒子直径处于纳米范畴时,位于表面的原子占了相当大的比例,从而导致比表面积急剧变大,表面能高,此时表面原子的数目及作用就不能忽略。固体表面原子与内部原子由于所处的位置环境不同而具有不同的能量和活性。以纳米Cu为例,纳米微粒粒径从 $100\mu\text{m}\rightarrow 1\text{nm}$ 时,Cu微粒的比表面积和比表面能增加了20个数量级(见表2-1)。

表 2-1 纳米 Cu 微粒的粒径与比表面积、表面原子数比例、比表面能
和一个粒子中的原子数的关系

粒径 d/nm	Cu 的比表面积 $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	表面原子数 比例/%	一个微粒中 的原子数/个	比表面能 $/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
100	6.6		8.46×10^7	5.9×10^2
20		10		
10	66	20	8.46×10^4	5.9×10^3
5		40		
2		80		
1	660	99		5.9×10^4

由于表面原子数所占比例增大,原子配位不足,存在许多悬空键,并具有不饱和性质,又具有高的表面能,表面原子很不稳定,极易与其他原子结合或反应,因此,使这些纳米微粒具有优良的吸附和化学反应活性。例如,刚刚制备出的纳米金属粒子,如果不经钝化处理在空气中会自燃;无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体,并与气体进行反应。如图 2-1 所示的是单一立方结构的晶粒的二维平面图,实心圆和空心圆分别代表位于表面和内部的原子,假定晶粒为圆形,颗粒尺寸为 3nm,原子间距约为 0.3nm。很明显,实心圆的原子近邻配位不完全,存在缺少一个近邻的“E”原子,缺少两个近邻的“D”原子和缺少 3 个近邻配位的“A”原

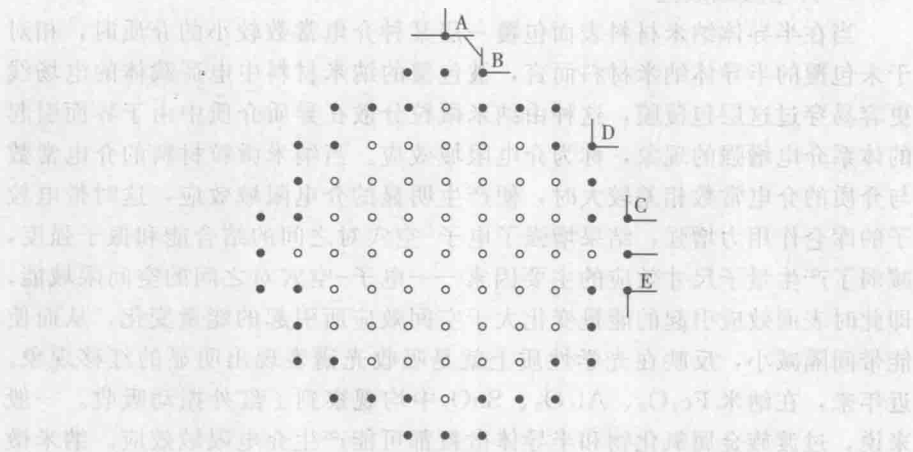


图 2-1 单一立方结构的晶粒的二维平面图

实心圆: 位于表面的原子; 空心圆: 位于内部的原子