

浙江省卫生高层次创新人才培养工程项目

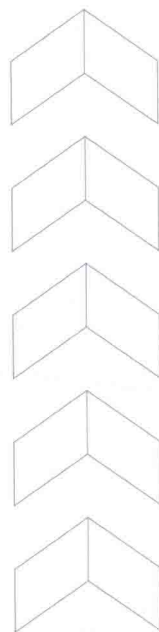
省部共建计划项目“氧化铝纳米颗粒暴露特征的颗粒聚集模式实验研究及健康效应验证” No. WSK2014-2-004

国家自然科学基金“氧化铝纳米颗粒暴露特征及其职业暴露所致神经毒性的关联性研究” No. 81472961

工作场所 纳米颗粒暴露 监测评估及控制技术

GONGZUO CHANGSUO NAMI KELI
BAOLU JIANCE PINGGU JI KONGZHI JISHU

张美辨 唐仕川 / 主编



浙江省卫生高层次创新人才培养工程项目

省部共建计划项目“氧化铝纳米颗粒暴露特征的颗粒聚集模式实验研究及健康效应验证” No. WSK2014-2-004

国家自然科学基金“氧化铝纳米颗粒暴露特征及其职业暴露所致神经毒性的关联性研究” No. 81472961

工作场所纳米颗粒暴露监测 评估及控制技术

张美辨 唐仕川 主编

中国环境出版集团·北京

图书在版编目(CIP)数据

工作场所纳米颗粒暴露监测评估及控制技术/张美辨, 唐仕川主编.

—北京: 中国环境出版集团, 2018.2

ISBN 978-7-5111-3101-0

I. ①工… II. ①张… ②唐… III. ①纳米材料—超微粒子—
有害物质—环境监测 IV. ①R134

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 006518 号

出版人 武德凯
策划编辑 徐于红
责任编辑 赵 艳
责任校对 任 丽
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版集团

(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)

网 址: <http://www.cesp.com.cn>

电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn

联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)

发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京盛通印刷股份有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2018 年 2 月第 1 版
印 次 2018 年 2 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 16
字 数 235 千字
定 价 68.00 元



【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

《工作场所纳米颗粒暴露监测评估及控制技术》

编委会

主 编 张美辨 唐仕川

副主编 高向景 邹 华 张 鹏

编 委 许志珍 李国珍 余 珉 黄育文

参加编写人员

张美辨 浙江省疾病预防控制中心

唐仕川 北京市劳动保护科学研究所

高向景 浙江省疾病预防控制中心

张 鹏 湖州市疾病预防控制中心

许志珍 北京市劳动保护科学研究所

李国珍 北京市劳动保护科学研究所

余 珉 浙江医学科学院

邹 华 浙江省疾病预防控制中心

黄育文 浙江大学医学院附属第二医院

前 言

纳米材料或纳米颗粒已被广泛应用于医学、电子、生物、环境、能源、食品、纺织等领域，其生活接触和职业接触人群的数量正在不断增加。纳米材料的特性和广泛应用可能导致的健康风险已引起广泛关注。虽然纳米材料健康效应尚缺乏人群流行病学研究的数据，但大量毒理学实验表明，由于其独特的理化特征（小尺寸、大表面和活性表面等），很多工程纳米材料具有潜在的毒性效应和致癌效应。我国纳米科技正处于从纳米科技大国向纳米科技强国转型的关键时期，积极开展纳米材料职业健康风险评估和风险管理工作，是保障纳米科技安全发展的迫切需要。

暴露监测与评估是纳米材料风险评估的关键环节，目前我国尚缺乏纳米材料风险评估和风险管理相应的法规文件和标准体系，关于纳米材料或纳米颗粒的暴露监测、暴露评估、暴露控制、健康管理和个体防护等方面的书籍和教科书也甚少，这些问题极大地影响了人们对纳米材料潜在健康风险的认识。纳米材料暴露资料收集和分析的缺乏，也不利于有效保护从事纳米材料生产使用的劳动者健康。同时，基于暴露监测、评估和控制技术的纳米材料风险控制策略也可极大提升纳米材料生产和使用企业职业健康管理水平，为我国纳米科技产业的可

持续性发展奠定基础。

为了解决上述问题，编者在已出版的《工程纳米材料职业健康与安全》基础上，基于纳米材料或纳米颗粒的研究实践，应用最新纳米颗粒监测技术、创建和完善纳米颗粒采样方法及评估方法，对各种纳米材料或颗粒的不同场景进行了监测和评估，探讨了纳米颗粒暴露控制策略和管理方法，积累了一定的理论基础和相关数据，并整理成册，为纳米材料或纳米颗粒的风险评估科研、教学和实践工作提供参考。

本书共分6章，重点介绍纳米材料应用及其健康风险、工作场所纳米颗粒暴露监测、工作场所纳米颗粒暴露评估方法、工作场所纳米材料暴露控制、纳米材料职业健康管理以及工作场所纳米颗粒暴露监测评估案例，面向各级职业病防治机构（包括疾病预防控制中心）、大学、科研院所等从事科研和技术研究人员、职业卫生监管人员以及从事研制和生产纳米颗粒的技术人员。编写人员力求突出科学性、适用性和可操作性，但由于水平有限，加之时间紧急，难免会存在一些疏漏或错误的地方，敬请大家批评指正。

最后感谢北京大学公共卫生学院贾光教授、陈章健博士、徐华东博士给予的帮助，感谢本书策划、设计和顺利出版的幕后精英。

目 录

第一章 纳米材料应用及其健康风险	1
第一节 纳米科技及产业	1
第二节 纳米材料健康风险	13
第二章 工作场所纳米颗粒暴露监测	34
第一节 监测指标与生物学意义	34
第二节 现有仪器介绍	49
第三节 指标之间的关系	74
第四节 暴露特征、影响因素和采样策略	81
第三章 工作场所纳米颗粒暴露评估方法	117
第一节 OECD 方法	117
第二节 NIOSH 方法	123
第三节 德国方法	128
第四节 韩国方法	136
第四章 工作场所纳米材料暴露控制	144
第一节 消除和代替	147
第二节 工程控制	148
第三节 管理控制	156
第四节 个人防护	158

第五章 纳米技术产业危害风险决策控制策略	163
第一节 纳米技术产业风险决策面临的挑战	164
第二节 风险决策思路发展趋势及其技术概述	169
第三节 纳米技术产业风险决策技术应用	173
第四节 纳米技术产业的风险控制举措	196
第六章 工作场所纳米颗粒暴露监测评估案例	210
第一节 工作场所电焊纳米颗粒暴露测量	210
第二节 纳米氧化铁生产企业作业过程中的纳米颗粒暴露特征研究	220
第三节 工作场所氧化铝纳米颗粒暴露测量	238

第一章 纳米材料应用及其健康风险

第一节 纳米科技及产业

一、纳米术语的定义

纳米材料(Nanomaterial)是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料,与大尺寸相同组成的物质相比具有特殊的理化特性。纳米颗粒(Nanoparticles)或超细颗粒(Ultrafine particles)是指当量直径(equivalent particle size)小于100 nm的颗粒。纳米材料已被广泛地应用于医学、电子、生物、环境、能源、食品、纺织等领域,其职业暴露人群数量正在不断增加。纳米材料的特性和广泛应用可能导致的健康风险已引起广泛关注。

20世纪80年代初,德国科学家Gleiter首次提出“纳米晶体材料”的概念,并随后首次人工制备获得纳米晶体。目前,纳米材料已引起世界各国科技界及产业界的广泛关注。从广义上讲,纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米级的材料。通常分为零维材料(纳米微粒),一维材料(直径为纳米级的纤维),二维材料(厚度为纳米级的薄膜与多层膜),以及基于上述低维材料所构成的固体。从狭义上讲,纳米材料主要包括纳米微粒及其构成的纳米固体。纳米材料根据物理特性,可分为①“纳米片”——具有一个纳米级外部尺寸的纳米物体;②“纳米纤维”——具有两个纳米级外部尺寸的纳米物体,其中纳米管是中空的纳米纤维,而纳米棒是实心的纳米纤维;③“纳米粒子”——具有三个纳米级外部尺寸的纳米材料。

在实际应用中,不同的学科对纳米尺度的概念有不同的定义。生态毒理学对纳米材料的定义较为笼统,包括粒度分布为100 nm左右或小于100 nm的材料,以及粒度分布为几百纳米的纳米颗粒团聚体材料。在医药领域,常见的纳米尺度

范围为 $1\sim 1000\text{ nm}$ 。在哺乳动物呼吸系统毒理学中,颗粒物质根据粒度分布可分为粗颗粒(粒度为 $2.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5-10}$)、细颗粒(粒度小于 $2.5\text{ }\mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$)和超细颗粒(粒度小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$),因此纳米颗粒也可被定义为是超细颗粒。按照美国材料试验协会和英国标准学会的定义,纳米材料为至少一维在 $1\sim 100\text{ nm}$ 的材料。我国将纳米材料定义为“物质结构在三维空间中至少有一维处于纳米尺度,或由纳米结构单元构成的且具有特殊性质的材料”。该定义下的纳米结构单元指的是具有纳米尺度结构特征的物质单元,包括稳定的团簇或人造原子团簇、纳米晶、纳米颗粒、纳米管、纳米棒、纳米线、纳米单层膜及纳米孔等。

二、纳米材料的特殊效应

纳米材料主要由纳米晶粒和晶粒界面两部分组成。纳米晶粒内部的微观结构与粗晶材料基本相同。纳米材料突出的结构特征是晶界原子的比例很大,且晶界结构相当复杂,不但与材料的成分、键合类型、制备方法、成型条件以及所经历的热历史等因素密切相关,而且在同一块材料中不同晶界之间也各有差异。纳米材料中的界面可以被认为存在着一个结构上的分布,处于无序到有序的中间状态,有的与粗晶界面结构十分接近,而有的则更趋于无序状态。纳米材料结构的特异性导致其具有特殊的效应,并由此产生许多传统材料不具有的物理化学特性。纳米材料的特殊效应包括量子尺寸效应、小尺寸效应、表面与界面效应、宏观量子隧道效应等。

(一) 量子尺寸效应

在高温或宏观尺寸下,金属费米能级附近电子能级一般是连续的,在低温情况下,电子的能级是离散的。量子尺寸效应是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状态变为离散能级的现象。纳米半导体微粒存在不连续的最高被占分子轨道和最低未被占分子轨道能级,能隙变宽的现象即为纳米材料的量子尺寸效应。常规材料的能级间距(δ)几乎为零,对于纳米微粒,因含原子数有限, δ 有一定的值,即能级发生了分裂。当能级间距大于热能、磁能、光子能量或超导态的凝聚能时,则引起能级改变、能隙变宽,使粒子的发射能量增加,光学吸收向短波方向移动,直观上表现为样品颜色的变化,因而导致纳米晶体材料的光、热、磁、声、电等与常规材料有显著的不同,如特异的光催

化、较高的非线性光学效应等。

(二) 小尺寸效应

当颗粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 晶体周期性的边界条件将被破坏, 非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近的原子密度减少, 导致声、光、电、磁、热、力学等特性呈现新的物理性质的变化称为纳米粒子的小尺寸效应。对超微颗粒而言, 尺寸变小, 同时其比表面积亦显著增加, 从而产生一系列如热学、磁学、光学和力学等特殊的性质。纳米材料之所以具有这些奇特的宏观结构特征, 是由于在纳米层次上, 物质的尺寸不大不小, 所包含的原子、分子数不多不少, 其运动速度不快不慢。而决定物质性质的正是这个层次的由有限分子组装起来的集合体, 而不再是传统观念上的材料性质直接决定于原子和分子。

(三) 表面与界面效应

纳米材料的表面与界面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质的变化。随着颗粒尺寸的减小, 纳米粒子的比表面积会显著增大。纳米粒子处于表面的原子数增多, 使得大部分原子的周围(晶场)环境和结合能与大块固体内部原子有很大的差别, 纳米粒子表面原子周围缺少相邻的原子、有许多悬空键、具有不饱和性质, 容易与其他原子相结合, 因此具有很高的化学活性。随着颗粒粒径减小, 界面原子所占比例迅速增大。界面处的原子排列混乱, 表面原子配位严重不足, 界面上存在大量缺陷。这就导致颗粒表面活性增加, 晶格显著收缩, 晶格常数变小, 以及表面原子输送和构型的变化, 原子在外力作用下, 很容易发生迁移, 因此表现出很好的韧性与一定的延展性。与传统的大颗粒材料相比, 纳米粒子与界面状态有关的吸附、催化、扩散、烧结等物理、化学性质都有显著不同。

(四) 宏观量子隧道效应

当微观粒子的总能量小于势垒能级高度时, 微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子的磁化强度和量子相干器件中的磁通量等也可以穿越宏观系统的势垒而具有隧道效应, 称其为纳米粒子的宏观量子隧道效应。纳米粒子的

宏观量子隧道效应是未来微电子、光电子器件发展的基础。电子器件进一步微型化时必须考虑宏观量子隧道效应，该效应指出了微电子器件进一步小型化的物理极限。例如，量子隧道效应限制了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。制造半导体集成电路时，当电路的尺寸接近电子波长时，电子就会通过隧道效应而溢出器件，使器件无法工作。

三、纳米材料的理化特性

（一）光学性能

纳米材料具有普通材料不具备的光学性能。如当金属材料的晶粒尺寸减小到纳米量级时，其颜色大都变成黑色，且粒径越小，颜色越深，表明纳米材料的吸光能力越强。究其原因，不同尺寸的物质对可见光中的各种波长的光的反射和吸收能力不同，而纳米粒子对可见光的反射率极低而吸收率很高。与普通材料相比，纳米材料具有吸收光谱的特征，具有红外吸收谱宽化的特点，而且纳米材料的吸收光谱通常会发生蓝移和红移。另外，纳米材料具有发光性质，即当纳米材料的尺寸小到一定值时，在一定波长的光的激发下，被激发到高能级激发态的电子重新跃迁回低能级，被空穴俘获而发射出光子。电子的跃迁可分为辐射跃迁和非辐射跃迁，当能级间距很小时通常发生的是非辐射跃迁，此时不发光；而只有当能级间距较大时，才有可能发生辐射跃迁，发射光子。

（二）力学性质

当材料尺寸进入纳米尺度时，其力学性质会发生明显的变化。与同组成的块体材料相比，纳米金属材料强度更高、硬度更大。陶瓷材料在通常情况下呈脆性，只有在很高的温度下才有扩散蠕变，表现出塑性。而纳米陶瓷材料在较低的温度下就能表现出超塑性，韧性大为提高，这是由于纳米材料具有大的界面，界面原子排列十分混乱，原子在外力作用下很容易发生迁移，因此表现出很好的韧性与一定的延展性。研究表明，人的牙齿之所以具有很高的强度，是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬 3~5 倍。至于金属陶瓷等复合纳米材料则可在更大的范围内改变材料的力学性质，其应用前景十分宽广。

(三) 介电性质

介电特性是材料的重要性能之一。当材料处于交变电场下,材料内部会发生极化。这种极化过程对交变电场有一个滞后响应时间,即弛豫时间。弛豫时间长,则会产生较大的介电损耗。当纳米材料粒径很小时,其介电常数较小;随粒径增大,介电常数先增大然后减小,在某一临界尺寸呈极大值;而其相应的介电损失却表现出与之相反的增减趋势,即先减小至某一峰值后,再增大。室温下纳米半导体材料比相应的常规半导体材料的介电常数可提高近 8 倍,而介电损失降低,纳米半导体材料的介电常数和介电损失还呈现温度效应。介电常数随温度升高逐步增大,达峰值后会迅速减小;其相应的介电损失谱上也呈现一个损耗峰。一般认为前者是由于离子转向极化造成的,而后者是由于离子弛豫极化造成的。因此,纳米材料的微粒尺寸对介电常数和介电损耗有很大影响,例如,在铁电体中具有电畴,即自发极化取向一致的区域,电畴结构将直接影响铁电体的压电和介电性质;随着尺寸的减少,铁电体单畴将发生有尺寸驱动的铁电顺电相变,使自发极化减弱,居里点降低,这都将影响取向极化及介电性能。同时,由于纳米材料具有大的比表面积,在外电场的作用下界面两侧可能产生较强的由空间电荷引起的界面极化或空间电荷。介电常数与交变电场的频率也有密切关系。

(四) 光电转换性质

光电转换性质是指通过光生伏特效应将太阳能转换为电能的特性,主要用于制作太阳能电池。光电化学过程是在光作用下的电化学过程,即分子、离子及固体等因吸收光使电子处于激发态而产生的电荷传递过程。在很长时间里,光电化学的研究对象主要是溶液中光激发粒子在金属电极上的反应。1991 年,瑞士科学家 O' Regan 在 *Nature* 上报道了染料敏化半导体纳米结构电极实现了较高的光电转化效率。继这一开创性的工作后,基于半导体纳米材料的光电化学成为研究的热点。由纳米半导体粒子构成的多孔大比表面积的 PEC 电池,因为具有优异的光电转换特性而备受瞩目。

(五) 热学性质

纳米材料由于具有很高的比表面积,处于表面的原子振动焓、熵和组态焓、

熵值明显不同于内部原子，使纳米材料表现与块状材料不同的热学性质，如熔点降低、热熔值升高、热膨胀系数增大等。固态物质在其形态为大尺寸时，其熔点是固定的，当物质尺寸减到纳米级别时其熔点将显著降低，当颗粒小于 10 nm 时尤为显著。例如，金的常规熔点为 1 064℃，而 2 nm 时金颗粒的熔点在 327℃左右；银的常规熔点为 670℃，而纳米银颗粒的熔点可低于 100℃。

(六) 磁学性质

生物体中存在超微的磁性颗粒，使它们能够在地磁场导航下辨别方向。生活在水中的趋磁细菌也是依靠这一特性游向营养丰富的水底。通过电子显微镜的研究，人们在趋磁细菌体内发现了含有直径约为 20 nm 的磁性氧化物颗粒。当磁性物质的尺寸减小到纳米尺度时，其磁学性能会发生明显的改变。因此，很多纳米材料具有其粗晶或微米材料所不具备的磁学特性。如具有一定长径比的纳米纤维具有很强的形状各向异性；当其直径小于某一临界值时，具有零磁场下沿轴向磁化的特性。此外，纳米材料与其块状材料相比，一些磁学参数，如矫顽力、饱和磁化强度以及居里温度等都可能发生变化。例如，与粗晶 Ni 相比，70 nm 的 Ni 纳米晶的居里温度降低了 40℃。磁性纳米材料可用在数据记录采集方面，纳米颗粒尺寸小，具有单磁畴结构矫顽力很高，用作录像带磁性材料时能够记录大量信息，且具有信噪比高等优点。

四、纳米材料的种类、特性及应用

纳米材料按结构可分为纳米管、纳米线、纳米晶体和其他纳米颗粒等，其按材料结构分类和应用见表 1-1。

表 1-1 纳米材料结构分类

纳米结构	材料举例或应用
纳米管	碳，管状富勒烯
纳米线	金属，半导体、氧化物、硫化物、氮化物
纳米晶体、量子点	绝缘体、半导体、金属、磁性材料
其他纳米颗粒	陶瓷氧化物、金属

（一）碳纳米材料

人们通常熟悉的碳的同素异形体有三种，即金刚石、石墨和无定形碳。1985年，零维碳纳米材料——富勒烯 C_{60} 的发现，使碳材料有了新的存在形式。1991年、1992年又相继发现了一维碳纳米材料碳纳米管和洋葱碳。自此，开启了低维碳纳米材料研究的序幕。1999年具有纳米级孔道结构的有序介孔碳纳米结构材料和2004年石墨烯的发现，引起了碳材料研究的另一次热潮。碳纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于100 nm的碳材料。分散相既可以由碳原子组成，也可以由非碳原子组成。目前报道较多的碳纳米材料主要包括碳纳米管、富勒烯和石墨烯及其衍生物。

碳纳米管根据形成条件的不同可分为多壁碳纳米管（multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs）和单壁碳纳米管（single-walled carbon nanotubes, SWCNTs）两种形式。其中SWNT有三种不同的构型，分别是扶手椅式、锯齿式和手性式。从结构上讲，碳纳米管可以看作由单层或多层石墨烯沿着一定的方向卷曲而成的无缝管，是一种具有纳米级孔道结构的一维碳纳米结构。碳纳米管的制备方法很多，主要有电弧放电法、激光烧蚀法、等离子体法、化学气相沉积法、固相热解法和气体燃烧法以及聚合反应合成法等。到目前为止，碳纳米管主要通过催化裂解和电弧放电法来制备。碳纳米管的各种生产方式已经被开发，化学改性、功能化、填充和掺杂已经实现，碳纳米管的单独控制、分离和表征已经成为可能。碳纳米管具有较好的导电性、力学性能和生物相容性，可以在光电子、储能器件、医药等领域得到应用。

C_{60} 是一个由12个五元环和20个六元环组成的外形酷似足球的32面体，其直径大约为0.7 nm。富勒烯的制备方法主要包括石墨激光气化法、石墨电弧放电法、太阳能加热石墨法、石墨高频电炉加热蒸发法、苯火焰燃烧法、有机合成法等，目前常用的富勒烯制备方法是石墨电弧法。 C_{60} 独特的分子结构决定了其具有独特的物理化学性质， C_{60} 含有12 500个共振结构式，是特别稳定的芳香族分子，整个碳笼表现出缺电子性，可以在笼内、笼外引入其他原子或基团。 C_{60} 在一定条件下，能发生一系列化学反应，如亲核加成反应、自由基加成反应、环加成反应、光敏化反应、氧化反应等，其中环加成反应是富勒烯化学修饰的重要途径，可以合成多种类型的富勒烯衍生物。 C_{60} 具有催化性能、光学限制性、润滑性和吸收自

由基等性能,可应用于催化剂、光限制产品、超级润滑剂以及护肤美容等产品的制备。

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六角形呈蜂巢晶格的平面薄膜,只有一个碳原子厚度。是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料,它可看作是构建其他维数碳质材料(如零维富勒烯、一维纳米碳管、三维石墨)的基本单元,不仅是所有材料中最薄,也是最坚硬的纳米材料。最早的石墨烯的制备方法是机械剥离法,后来逐渐发展出多种制备方法,如晶体外延生长法、化学气相沉积法、液相直接剥离法以及高温脱氧和化学还原法等。化学气相沉积法是一种制备大面积石墨烯的常用方法。石墨烯具有高导电性、高机械特性、超大比表面积等特点,在光电、新能源、催化等领域具有广泛应用。基于石墨烯的复合材料是石墨烯应用领域中的重要研究方向,其在能量储存、液晶器件、电子器件、生物材料、传感材料和催化剂载体等领域展现出了优良性能,具有广阔的应用前景。

(二) 金属氧化物纳米材料

金属氧化物纳米材料是目前生产量最大的纳米材料之一。研究较多的金属氧化物纳米材料包括纳米二氧化钛、纳米氧化锌、纳米氧化铝、纳米氧化铁和纳米氧化铜等。金属氧化物纳米材料制备的方法有多种:溶胶-凝胶法、醇盐水解法、强制水解法、溶液的气相分解法、湿化学合成法、微乳液法等。近年来,激光技术、微波辐射技术、超声技术、交流电沉积技术、超临界流体干燥技术、非水溶剂水热技术等方法被引入金属氧化物纳米材料的传统制备方法中,完善和发展了金属氧化物纳米材料的制备方法。这些纳米材料在工业和日常产品中具有广泛的应用,如生产催化剂、传感器、个人护理产品以及环境整治等领域,且产量日益增加。

纳米二氧化钛以其颗粒尺寸的优势而具有许多超过普通钛白粉的优点,屏蔽紫外线作用强,有良好的分散性和耐候性,在催化剂、太阳能转化、功能陶瓷、湿度和高温氧气的敏感元件、高级涂料、化妆品和无机膜等许多方面有广泛的应用前景。纳米氧化锌是一种重要的无机活性材料,具有优异的光催化活性,很高的导电、导热性能和化学稳定性,可应用于制备橡胶制品、功能性纳米涂料,防晒化妆品以及光电转化和光催化等领域。纳米氧化铝可以提高材料的强度、韧性

和超塑性,具有防污、防尘、耐磨、防火等功能,可以明显改善材料表面性质,起到表面防护作用,有利于解决催化剂的高选择性和高反应活性。纳米氧化铁具有分散性高、色泽鲜艳、对紫外线具有良好吸收和屏蔽效应等特点,广泛应用于磁性材料、颜料、汽车面漆、精细陶瓷以及塑料制品的制备、催化剂工业、医学和生物工程和新型传感器材料等方面。

(三) 金属纳米材料

金属纳米材料由于具备高催化活性,电学、光学、磁学及表面特性而受到人们的广泛关注。目前,成功开发出的金属纳米材料有多种,包括纳米 Ag、Au、Ti、Fe、Co、Ni、Zn、Pd、Pt 及 Cu 等。金属纳米材料具有许多结晶态,如多面体、条形、环形、球形、三角形、长方形、六边形等,其性能不仅取决于组成单元的尺寸大小,而且也取决于组成单元的形貌。金属纳米材料属于亚稳态材料,对周围的环境如温度、光照、气氛、振动、磁场等特别敏感,所以可能在常温下自然长大,使其固有性能不能得到充分地发挥。为了更好地控制金属纳米颗粒的大小、形貌、尺寸分布、溶解性、稳定性等,通常使用表面修饰和包覆的方法,减少金属纳米粒子合成中粒子长大及团聚,提高纳米分散体系的稳定性,并赋予其新的功能。目前,报道较多的金属纳米材料的制备方法有:①气相法,包括气相冷凝法、活性氢-熔融金属反应法、溅射法、流动液面上真空蒸镀法、通电加热蒸发法、混合等离子法、激光诱导化学气相沉积法、爆炸丝法、化学气相凝聚法(chemical vapor phase condensation, CVC)和燃烧火焰-化学气相凝聚法等;②液相法,包括沉淀法、喷雾法、水热法、溶剂挥发分解法、溶胶-凝胶法、辐射化学合成法等。此外还包括物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)、微波等离子体、低压火焰燃烧、电化学沉积、溶液的热分解和沉淀等。

与相应的块体材料相比,纳米粒子具有大的比表面积,表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加,小尺寸效应,表面效应,量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等导致其具有独特的化学和物理性质,在催化、光学、热和电学、生物、环境方面有着突出的应用而倍受关注。金属纳米材料及其复合材料已被广泛应用于军事、医药、机械、纺织、航空等各个领域。下面以典型的金属纳米材料纳米铜和纳米银为例,介绍其特性和应用。纳米银是一种新兴的功能材料,比