

环境科学与工程丛书

环境功能材料

HUANJING GONGNENG
CAILIAO

冯玉杰 孙晓君 刘俊峰 编著



化学工业出版社

环境科学与工程丛书

环境功能材料

冯玉杰 孙晓君 刘俊峰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分9章,全面而系统地介绍了功能材料设计基础、高效电催化电极材料、高效光催化材料、湿式催化氧化材料、吸附材料、电磁污染控制材料、噪声污染控制材料、新型环境替代材料、能源技术与功能材料的内容。本书对作者近十年来包括国家发明奖在内的多项科研成果进行了系统的总结,具有较强的先进性和实用性。

本书可供环境科学与环境工程等领域的技术人员、材料科学工作者及管理人员参考,也可供高等院校相关专业本科生及研究生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

环境功能材料/冯玉杰,孙晓君,刘俊峰编著.北京:
化学工业出版社,2010.2
(环境科学与工程丛书)
ISBN 978-7-122-07485-0

I. 环… II. ①冯… ②孙… ③刘… III. 功能材
料 IV. TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第243820号

责任编辑:刘兴春 汲永臻
责任校对:郑捷

文字编辑:糜家铃
装帧设计:杨北

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张17 $\frac{1}{4}$ 字数470千字 2010年4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:58.00元

版权所有 违者必究

前 言

在解决目前人类所面临的各种环境问题的过程中，各类功能材料起着不可或缺的作用。新型环境功能材料不仅在环境污染净化、环境修复、现代环保设备方面发挥着重要的作用，而且在解决能源危机、全球环境污染等方面也发挥着巨大的作用。例如，能源危机迫使人们寻找太阳能电池、燃料电池、磁流体发电、热核聚变等新的和效率更高的能源获取方式，这一过程中要求提供光电转换材料、固体电解质、电极材料、激光材料和磁性材料等，显然这些材料对于从根本上解决环境问题具有重要意义。此外，对于已经获得应用的大量材料，从环保、节能、成本、综合利用和解决资源等角度也需重新审查，寻找新的代用品或更有效、环境友好的制备途径。本书从功能材料的结构、性能、加工、使用出发，全面阐述环境工程领域中一些环境净化材料、环境修复材料、环境替代材料的设计、制备、性能与应用等。

本书作者之一冯玉杰教授自1990年起师从蔡伟民教授，开始环境功能材料方面的研究，近二十年来，课题组在功能催化剂的设计与制备、电磁波防护材料、高效电催化电极制备、节能材料等方面进行了一些深入的研究工作，取得了包括国家发明奖在内的多项科研成果；同时，为哈尔滨工业大学的硕士研究生开设了“环境工程中的功能材料”课程。本书的另一位作者孙晓君教授自1995年起师从蔡伟民教授，开始环境功能材料方面的研究，十多年来，课题组在高效光催化材料、湿空气催化氧化材料方面进行了深入的研究工作，取得了多项研究成果。本书总结了作者近20年来在环境功能材料方面的部分科研工作，也对环境功能材料方面的一些热点问题进行了综述，本书可以作为研究生教学参考书使用，也可以作为环境科学与工程研究人员及材料科学工作者的科研参考用书。

本书在2003年出版的《环境工程中的功能材料》基础上，结合环境功能材料方面的研究进展和作者自己的研究成果，对一些相关资料进行了充实、修正而成。全书共分9章，第3章、第5章由孙晓君编著，第2章由崔玉虹编著，第7章由刘俊峰编著，第4章由杨少霞编著，其余章节由冯玉杰编著。研究生刘延坤、王健、吕江维、易琼、高娜、朱利民等参加了资料的收集及整理工作；其中，刘延坤参加了第6章的编著，王健参加了第8章的编著，吕江维参加了第9章的编著。全书由冯玉杰统稿。在编著过程中，引用了一些参考文献的图、表、数据等，在此向相关作者表示感谢。

由于编著者水平有限，加之时间较为仓促，书中不当及疏漏之处在所难免，请有关专家和广大读者批评指正。

编著者
2009年11月

目 录

1 功能材料设计基础	1
1.1 材料设计的基本概念	1
1.1.1 材料设计	1
1.1.2 材料设计的范围和层次	2
1.2 材料设计的发展	4
1.3 材料科学基础知识	5
1.3.1 材料科学发展概述	5
1.3.2 材料的物质结构基础	7
1.3.3 材料的晶体学结构基础	13
1.4 材料设计方法	16
1.4.1 数据库技术	16
1.4.2 人工智能专家系统	18
1.4.3 计算机模拟技术	20
1.4.4 量子化学与材料设计	21
1.5 环境功能材料及设计	23
1.5.1 环境问题与环境功能材料	23
1.5.2 环境功能材料的分类	24
参考文献	25
2 高效电催化电极材料	26
2.1 电化学水处理技术及电催化基本理论	26
2.1.1 电化学水处理技术概述	26
2.1.2 电催化及电催化电极	26
2.1.3 半导体电化学基础	36
2.2 电催化电极材料的结构与性能	46
2.2.1 电催化电极的组成及结构	46
2.2.2 电催化电极表面状态与有机物的电化学转化	48
2.2.3 电极结构与有机污染物的电催化降解	51
2.3 电催化电极的制备与表征	57
2.3.1 PbO_2 电极的制备与表征	57
2.3.2 掺杂 SnO_2 电极的制备与表征	60
2.4 电催化电极在环境工程中的应用与展望	65
2.4.1 电化学氧化与电化学还原	66
2.4.2 光电化学氧化	67
2.4.3 电吸附	68
2.4.4 电凝聚/电浮选	68
2.4.5 电化学消毒	69
参考文献	69

3 高效光催化材料的设计、制备与应用	71
3.1 光催化基本理论.....	71
3.1.1 光催化反应机制及过程.....	71
3.1.2 光催化反应的影响因素.....	74
3.2 光催化材料的结构及性能.....	76
3.2.1 光催化剂的能带结构对性能的影响.....	76
3.2.2 光催化剂的晶体结构对性能的影响.....	79
3.2.3 提高光催化性能的途径.....	80
3.3 光催化材料的制备与表征.....	84
3.3.1 光催化材料的制备.....	84
3.3.2 光催化材料的表征.....	86
3.4 光催化材料的应用与展望.....	92
3.4.1 废水处理.....	92
3.4.2 空气净化.....	92
3.4.3 贵金属的提取回收.....	93
3.4.4 光催化材料的抗菌作用.....	93
3.4.5 光催化分解水制氢.....	94
3.4.6 光催化材料存在的问题与展望.....	94
参考文献.....	95
4 用于湿式氧化技术的功能催化剂的设计与制备	97
4.1 湿式氧化用催化剂.....	97
4.2 湿式氧化用催化剂的分类.....	97
4.2.1 均相催化剂.....	97
4.2.2 非均相催化剂.....	99
4.3 湿式氧化用催化剂的设计.....	101
4.3.1 活性组分的设计.....	102
4.3.2 催化剂载体的设计.....	103
4.3.3 催化剂的稳定性设计.....	105
4.4 用于湿式氧化中催化剂的制备.....	107
4.4.1 沉淀法.....	108
4.4.2 浸渍法.....	109
4.5 催化湿式氧化动力学模型方面的研究.....	111
4.5.1 机理模型.....	111
4.5.2 经验模型.....	112
4.5.3 半经验模型.....	112
4.6 湿式氧化用催化剂的应用.....	113
参考文献.....	113
5 吸附材料及其在环境污染物去除中的应用	120
5.1 吸附的基础理论.....	120
5.1.1 吸附的概念.....	120
5.1.2 吸附的作用力.....	122
5.1.3 固-气界面的吸附.....	124
5.1.4 固-液界面的吸附.....	127

5.2	吸附材料的一般性质与表征	131
5.2.1	吸附材料的分类	131
5.2.2	吸附材料的物理性质及表征	132
5.3	吸附剂	134
5.3.1	活性炭	134
5.3.2	吸附树脂	137
5.3.3	硅胶	141
5.3.4	沸石分子筛	143
5.3.5	活性氧化铝	145
5.3.6	硅藻土	146
5.3.7	甲壳素类吸附剂	147
	参考文献	147
6	电磁污染控制材料	149
6.1	电磁波谱及危害概述	149
6.1.1	电磁波谱	149
6.1.2	电磁对人体的危害	150
6.1.3	电磁干扰	154
6.1.4	电磁波泄漏	155
6.1.5	电磁辐射防护方法	155
6.2	电磁波屏蔽材料	155
6.2.1	电磁屏蔽机理	156
6.2.2	电磁屏蔽材料	158
6.3	电磁波吸收原理及吸收材料	163
6.3.1	电磁波吸收原理	163
6.3.2	电磁波吸收材料	164
6.4	X(γ)射线防护材料的设计及其制备	168
6.4.1	X(γ)射线防护材料的屏蔽原理	168
6.4.2	对 X(γ)射线防护材料的要求与确定	170
6.4.3	X(γ)射线防护材料及其制备	170
6.5	紫外辐射及其控制	172
6.5.1	紫外辐射的危害	172
6.5.2	紫外辐射控制材料	173
6.6	红外辐射及其控制	176
6.6.1	红外辐射控制原理	176
6.6.2	红外辐射控制材料	177
6.7	电磁污染控制材料的应用	178
6.7.1	军用	178
6.7.2	电子仪器保护	178
6.7.3	个人防护	179
	参考文献	179
7	噪声污染控制材料	181
7.1	噪声危害及控制	181
7.1.1	噪声危害	181

7.1.2	噪声控制的基本方法	184
7.2	吸声材料及其应用	186
7.2.1	多孔吸声材料	186
7.2.2	共振吸声结构材料	188
7.3	隔声材料及其应用	189
7.3.1	隔声墙	190
7.3.2	隔声罩	190
7.3.3	隔声屏	191
7.3.4	隔声间	191
7.4	消声材料及其应用	192
7.4.1	阻性消声器	192
7.4.2	抗性消声器	193
7.4.3	阻抗复合消声器	194
7.4.4	微穿孔板消声器	194
7.4.5	有源消声器	195
7.5	阻尼减振材料	196
	参考文献	199
8	新型环境替代材料	200
8.1	氟氯烃制冷剂的更新替代	200
8.1.1	氟氯烃制冷剂的特点及其危害	200
8.1.2	氟氯烃制冷剂的替代	201
8.1.3	新型制冷剂的应用与展望	203
8.2	无磷洗涤剂	203
8.2.1	洗涤剂与环境	203
8.2.2	无磷助洗剂的种类	204
8.2.3	无磷洗涤剂的应用与展望	206
8.3	石棉替代材料	207
8.3.1	石棉的特点及其危害	207
8.3.2	石棉替代材料的种类	207
8.3.3	石棉替代材料的应用与展望	209
8.4	绿色包装材料	210
8.4.1	包装材料与环境	210
8.4.2	绿色包装材料的基本概念和特征	210
8.4.3	绿色包装材料的加工处理技术分类	211
8.4.4	绿色包装材料的原料分类	212
8.4.5	绿色包装材料的应用与展望	215
8.5	生物可降解塑料	215
8.5.1	塑料与生态环境	215
8.5.2	生物降解塑料的基本概念和特征	216
8.5.3	生物降解塑料的分类	217
8.5.4	生物降解塑料的应用与展望	219
8.6	绿色建材	220
8.6.1	建材与环境	220

8.6.2	绿色建材的基本概念和特征	221
8.6.3	绿色建材的分类	221
8.6.4	绿色建材的应用与展望	226
	参考文献	227
9	能源技术与功能材料	229
9.1	太阳能电池用功能材料	229
9.1.1	太阳能电池的基本理论	229
9.1.2	太阳能电池材料的分类	230
9.1.3	光电动势材料与性能	230
9.1.4	太阳能电池的应用与展望	235
9.2	燃料电池用功能材料	236
9.2.1	燃料电池的分类	236
9.2.2	质子交换膜燃料电池用功能材料	237
9.2.3	固体氧化物燃料电池用功能材料	240
9.2.4	熔融碳酸盐燃料电池用功能材料	244
9.2.5	碱性燃料电池用功能材料	244
9.2.6	磷酸燃料电池用功能材料	246
9.2.7	微生物燃料电池用功能材料	247
9.2.8	燃料电池的应用与展望	248
9.3	极压抗磨材料与节能降耗	249
9.3.1	摩擦化学反应的基本原理	249
9.3.2	润滑油及润滑油添加剂	251
9.3.3	极压抗磨添加剂	253
9.3.4	表面修饰稀土化合物极压抗磨添加剂的制备	257
9.3.5	极压抗磨材料的发展前景	259
9.4	磁流体发电与纳米磁流体材料的设计与制备	259
9.4.1	磁流体发电的原理及特点	260
9.4.2	磁流体发电的分类	260
9.4.3	纳米磁流体材料的设计与制备	261
9.4.4	纳米磁流体的应用与展望	263
	参考文献	263

1 功能材料设计基础

1.1 材料设计的基本概念

1.1.1 材料设计

21 世纪科学技术的发展是以生物技术、信息技术和新材料的发展为基础的，而其中新材料又是高新技术得以发展的基础，也是经济发展的强大基石之一。可以说，没有先进的材料，就没有先进的工业、先进的农业和科学技术。

历史学家将材料作为文明社会进步的标志，将历史划分为石油时代、陶器时代、青铜器时代、铁器时代等。

从世界科技发展史上看，重大的科技革命往往都起始于材料的革新。例如，20 世纪 50 年代镍基超级合金的出现，将材料的使用温度由原来的 700°C 提高到 900°C ，从而导致超音速飞机的问世，而高温陶瓷的出现，则促进了表面温度高达 1000°C 的航天飞机的发展。同时，近代新技术的发展，也促进了新材料的研制和发展。目前，已涌现出各种各样的新材料，如精密陶瓷材料、复合材料、塑料合金材料等，可以说新材料一直伴随着科学技术的发展，也反映了当代材料的多样性。

由于新材料的不断涌现，新技术、新工艺的不断发展以及新材料、新技术对材料理论的日益需求和推动的作用，“材料科学与工程”这一新的学科应运而生。从 20 世纪 70 年代以来，国内外的大学内纷纷设立了材料科学与工程系，材料科学与工程作为一个独立的学科逐渐形成了自己的体系和发展方向。

材料科学是研究材料的成分、结构、加工性能同材料性能以及材料应用之间相互关系的一门学科，材料科学所包括的材料极为广泛，有金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料等。但表面上看来千差万别的各类材料，都存在一个微观结构与宏观结构的关系问题，从这一角度讲，许多材料虽然具有各自的特点，但却又有相通的理论与其性，这一点恰恰是材料科学极为关注的。

现代科学技术的发展，对材料的要求也越来越高，为满足某种特殊的要求，需要从性能入手寻找具有特殊功能的材料，在这样的背景下，材料设计的概念便应运而生。可以说，材料设计是科学技术和材料科学发展的必然结果，应用材料设计的概念和思想，使得人们在开发新材料的时候，不是简单的“选择”材料，而是针对材料性能的要求“设计”材料，这大大加速了材料开发的速度，研发成本也会相应降低。

我国学者熊家炯在《材料设计》一书中，对材料设计提出了这样的概念：材料设计就是通过理论与计算预报新材料的组分、结构、性能。或者说，通过理论设计来获得具有特定功能的新材料。完全量化的材料设计目前来讲还难以实现，但随着人们对物质结构的深入理解，人们在很多时候都能实现对材料结构、性能、加工特性之间的定性化的设计、减少单纯的“选择材料”，从而减少材料使用过程的盲目性，这已是材料科学工作的极为基本的方法和路线。

David L. Cocke 教授在《材料设计》一书中给材料设计如下的定义：“最好的利用有用

的信息，理解形成切实可行方案的各种有用关系，以便预测和合成具有所需性质的材料”。在同一书中，James J. Eberhardt 教授认为：“材料设计是从建立能够进行计算的结构模型出发，制备具有预先明确的微观结构和性质的材料，以满足特定需要”。

总的来讲，众多学者认为材料设计应该包括从基本的材料组成和微观结构性质的数据库出发，借助先进的计算方法和计算机技术，建立材料微观结构与特定性能之间的关系，并选择控制材料微观结构和性质的合成方法，最终制备出满足特定需求的新材料。

1.1.2 材料设计的范围和层次

尽管国际上对材料设计的术语尚有一些不同的提法，但其内涵却比较一致。日本学者在1985年提出了“材料设计学”一词，他认为材料设计包括从原材料到材料使用的全过程，这其中必然包括制备方法设计、材料组织结构设计、计算方法设计等，而所有的设计均以材料的使用性能为设计目的。这一过程包括试验、建立模型和计算等。

清华大学孙多春提出材料设计范围包括5个部分，即理论、模型、计算、实验、统计，见图1-1。

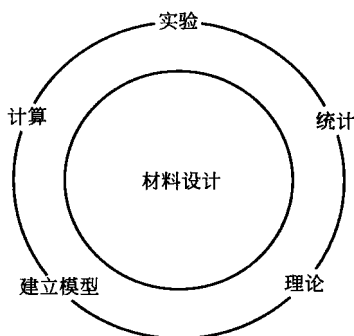


图 1-1 材料设计的范围

这一结构基本包括了材料设计的全部方面，但必须看到，以上五个部分不是孤立进行的，而是相互穿插、互为条件和结果，贯穿于材料制备、测试、性能、使用的各个环节，但其核心仍然是在物理、化学原理基础上建立材料结构与性能之间的定量和半定量的关系。

材料设计的基础是材料物性数据库，而数据库的获得必须经过实验过程或半经验推导过程，理论模型的建立必须依赖对取得的有用数据的分析，这是材料设计进行的关键部分，也可以说数据库将伴随着材料设计的各个方面。统计是指应用模式识别技术来统计分析数据库中的数据，最大限度地发现和应用设计过程中相关的数据，缩短材料设计周期。基本理论和概念是建立模型的基础，这是联系材料结构和功能的关键部分，这种联系也贯穿于材料设计的始终，直至应用于工程系统，模型的建立是分层级进行的。计算包括了计算方法和工具，材料制备、特性评价、性能检测是材料设计中必需的实验过程，现代材料设计要求这一循环过程能在一个材料设计周期中快速重复，因而实际上对材料制备、特性评价、性能检测也不断提出新的挑战。

在《90年代的材料科学与工程》一书中，美国学者将材料科学与工程的研究与应用分成四个组成部分：固有性质、结构与组成、使用性能、合成与加工。报告认为材料设计的思想和方法在这四个要素中都具有重要作用。在报告中，尤为强调了材料的固有性质 (properties) 与使用性能 (performances) 的区别，后者强调的是与应用性联系的一些性质，包括寿命、速度、能量效率、安全、价格等。材料制备过程中往往较忽视材料设计过程，但在此书中，作者尤其强调了材料设计在材料制备过程中的重要作用，报告认为先进材料的制

备，如需要微观尺度上控制材料的结构和性能时，理论的指导设计尤其重要，在很多时候，需要借助先进的检测手段对材料的微观结构进行优化和调控，即实现理论指导下的智能加工。

熊家炯和 James J. Eberhardt 教授均认为材料设计是分层次进行的，各个层次之间有交叉，图 1-2 是一材料设计的层次示意，图 1-3 是各种理论方法与时间、空间尺度的对应示意。

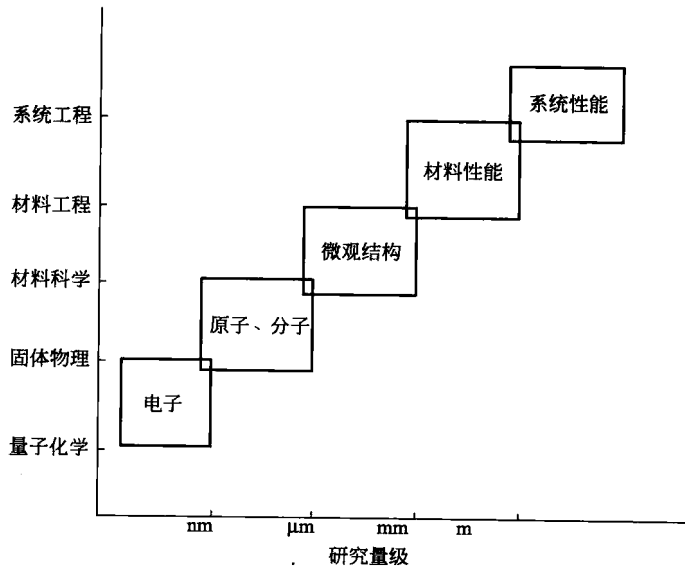


图 1-2 材料设计的层次示意

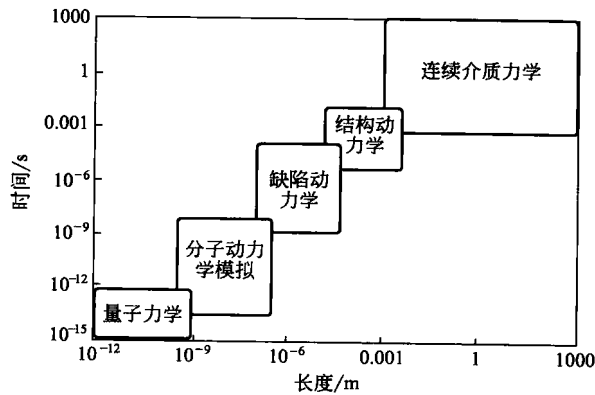


图 1-3 理论方法与时间、空间尺度的对应示意

在图 1-2 和图 1-3 中，按照材料科学研究对象的尺度，将材料设计分为微观（原子分子水平）、介观（微米以下的连续介质）和宏观（微米以上），可以说包含了从描述电子之间相互作用的模型到描述材料宏观性质之间模型的全部连续信息，且模型之间相互交叉、相互连接，是一个完整的连续过程。

图 1-2 的纵坐标表示的是相应的材料科学和工作模型，包括了基本的量子化学、固体物理、材料科学、材料工程及材料应用体系学科，每个学科均与材料设计的相应部分对应。图 1-3 更具体地将理论方法与时间、空间相结合，该图更加明确指出了每一阶段模型之间的关

系，类似于“食物链”，即在前一时间、空间尺度范围内计算所输出的结果，可以作为下一级较大时间、空间尺度范围内的输入。显然，不同的时间、空间范围内所用的方法是不同的，包括量子力学计算、分子动力学模型、缺陷动力学、结构动力学、连续介质动力学等。即：微观、宏观和介观三个层次的不同过程，分属于不同层次的学科研究的对象，所对应的学科层次是量子力学和化学、固体物理和力学、统计力学、材料科学和工艺技术；所运用的理论基础是分子动力学、缺陷动力学、结构动力学、连续介质力学等。

对某种材料进行设计时，首先要考虑控制这种材料的主要性能是何种内部过程。这可以分为量子效应、电子效应、原子和分子效应以及显微组织结构效应或介观效应，要考虑外部环境条件对这些过程的影响。尽管材料性能千差万别，材料设计方法和层次也极为不同，但都必须建立在原子、分子模型基础上，因而对材料的基本的原子、分子结构的认识和理解是进行材料设计的必需条件。

1.2 材料设计的发展

材料设计的思想应该始于 20 世纪 50 年代，当时苏联的航天技术飞速发展，卫星已经上天，足以说明所用的材料是先进的。1962 年，苏联科学家提出了半导体超晶格的概念，但并没有在技术上提出新的可实现的想法。

在材料设计领域，应该说日本占有极大的优势，暂居世界领先地位。20 世纪 80 年代中期，日本材料界提出了用三大材料在分子、原子水平上混合，构成了杂化材料的思想。1985 年，日本出版了《新材料开发与材料设计》一书，首次提出了“材料设计学”这一专业方向。1988 年，日本科学技术厅组织功能梯度材料（functional gradient material）的研究与开发，提出了将设计、合成、评估三者紧密结合起来，按预定要求设计并制备材料。此后，日本以此为题组织了几次国际学术研讨会。目前，日本已开展了一系列研究计划，已经实施了一系列新材料（主要是一些在极端条件下的特种材料）的设计以提高材料的性能，例如材料的耐磨性、耐腐蚀性、隔热性、高温下的导热性等。研究的材料主要有梯度功能材料、先进复合材料、晶体结构控制合金、晶体化合物、陶瓷晶体发动机等。

1989 年美国调查了八个主要应用材料的工业部门对材料的需求，这八个部门是：航天、汽车、生物材料、化学、电子学、能源、金属、通信。之后美国编写了《90 年代的材料科学与工程》报告，对材料的计算机分析与模型化作了比较充分的论述。该报告认为，现代计算机技术的进步，使得材料科学与工程的性质正在发生变化，对材料的描述从定性正逐渐进入定量阶段。

早在 20 世纪 60 年代，我国导弹火箭系统工程的基础人和领导者钱学森院士就提出用理论指导材料制备的思想，但当时苦于计算机所限，无法开展深入的研究工作。20 世纪 70~80 年代，我国物理学家进行过原子和分子水平的计算工作，并取得一定成果，为材料设计工作的开展打下了一定的基础。

“七五”期间，我国提出了以结构材料和功能材料为纲的新材料“七五”发展框架设想。明确提出有必要发展材料的“原子和分子工程”，建立“材料科学与材料技术的系统工程”。

我国“863”计划在新材料领域设立了材料设计专题后，“973”专题、国家自然科学基金等均极为重视材料设计工作的基础工作的开展。中科院、高等院校和工业部门的研究单位也对材料设计方面的研究极为关注，各有关材料学会的国内和国际学术交流活动都设立了材料设计或计算机在材料研究上的应用专题，不同层次材料设计的研究报告和论文也渐渐增多。熊家炯教授编写的《材料设计》一书，集中反映了国内材料设计研究工作的进展，具有重要的参考价值。在无机化学与固体物理相结合的固体无机化学领域，是当前十分活跃的无

机化学分支学科。我国近几年不但在无机功能材料方面的分子设计、裁剪和分子工程思想方面取得了很大的进步，而且开展了以材料为目的的研究，认识到了无机功能材料的复合、组装及杂化的重要性。

近20年来，我国材料设计工作受到极大重视，取得了很大的进展。但由于材料品种繁多，成分与结构各不相同，其设计的可实现程度必然存在差别。此外，材料设计的真正实现，还要依赖计算水平、计算方法以及对材料微观水平的认识，要达到高水平的设计，还有很多的技术问题需要突破。高技术的飞速发展使新材料向复合化、功能化、多组元化、低维化方向推进。材料成型工艺和改性工作也向低成本化、环境相容化、无余量和零缺陷方向发展，从而向材料设计和材料理工作提出更新、更高的要求。这里特别提出在理论计算方法上如何从微观、介观到宏观层次进行衔接的问题，需要建立一种宏观之下、微观之上的结构理论，名曰“微细力学”。这是从材料设计中多层次理论与计算方法中提炼出来的，需要物理、化学和材料科学工作者共同努力才能实现，但不论做哪个层次的材料研究工作，都离不开材料科学与材料技术这个体系；明确所进行的研究工作在这个体系中的位置及与其他层次的关系，这对研究工作是十分有益的。

应该看到，现代材料科学研究已经深入到微观层次，对材料物性的了解和表征都要深入到分子、原子水平，甚至电子水平，许多先进材料的加工也已进入了原子级水平。例如，单个原子聚合成簇形成所谓原子簇或一维、二维、三维材料，已形成材料科学领域一个所谓“原子级工程 (atomically engineering)”的方向。原子水平的材料设计已经、也必须受到高度重视，它们将在现代材料发展中发挥重大的作用。

1.3 材料科学基础知识

材料科学与工程的任务就是研究材料的结构、性能、加工和使用状况之间的关系。这里所说的结构，包括能够用肉眼或低倍放大镜观测到的宏观组织；用电子显微镜能够观测到的微观组织；以及用原子相、电子结构等能够观测到的超微观组织。性能是指材料的力学性能，物理、化学、工艺性能等；加工包括材料的制备、加工、后处理（在循环处理）在内的各项生产工艺；使用状况是指材料的应用效果和反响。材料科学基础理论包括综合了数学、物理、化学等各种基础知识来分析实际材料的问题，主要包括晶体学基础、晶体缺陷理论、固体材料热力学和平衡态理论、固体动力学理论、固体材料的结构理论、固体电子论等。鉴于本书的主要目的是进行环境功能材料的介绍，因而对材料科学基础知识只做简要介绍。

1.3.1 材料科学发展概述

从材料的性质上看，材料一般可以分为两类：结构材料和功能材料。材料科学的发展亦经历了两个主要的发展阶段：以结构材料为主的发展阶段和以功能材料为主的阶段。

1.3.1.1 结构材料及发展

结构材料是指具有一定强度、韧性及在工作环境中良好适应性的材料。结构材料也被称作建筑材料或机械制造材料。该类材料具有抵抗外力作用而保持自己的形状、结构不变的优良力学性能，可以用来制造工具、机器、车辆和修建房屋、桥梁、铁路等。结构材料自工业革命以来，就得到迅速发展，产量急剧增加，对其研究与认识也日渐深入。最典型的结构材料有水泥和各类硅酸盐等。

1.3.1.2 功能材料及发展

(1) 功能材料的概念

最早的“功能材料”的概念是由贝尔研究所的 A. Morton 于 1965 年提出的。所谓功能

材料是指具有优良的电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学和生物学功能及相互转化的功能，被用于非结构目的之用的高技术材料，它包括金属、类金属、陶瓷、有机高分子、复合材料等。可以认为功能材料是现代材料中较为高级的材料，但并不包括除结构材料之外的所用材料，功能材料的“功能”性往往是区别材料是否属于功能材料的主要特征。

虽然功能材料与结构材料的发展一样悠久，但其产量却远远少于结构材料。除了电力发展对硅钢片、铜、铝导线的需求较大，使得它们有很大的产量外，其他功能材料的产量均不及结构功能材料。但是在高科技快速发展的近几十年，功能材料的发展得到了加强，“功能材料”已成为材料科学一个不可或缺的概念，结构材料与功能材料的关系也发生了一些明显的变化。例如，电力工业的发展，促进了电工合金、金属磁功能材料、金属电功能材料的快速发展；20世纪50年代微电子学技术的发展也使得半导体电子功能材料快速发展；20世纪60年代激光技术的发展，带动了先进光学材料的研究和制备，以及70年代出现了光电子材料、80年代发展了形状记忆合金、储能材料、能源材料、生物医学功能材料、原子能反应堆材料、太阳能利用材料、高效电池材料等。分析材料科学的这些变化，主要原因可能为以下几种。

① 1973年石油危机以后，各国都大力发展原子能、太阳能、核聚变能。这些技术的发展离不开新材料的支持，这种势头一直持续到今天，由于能源、资源、环境污染等问题也促使各国都尤为重视新材料的开发。

② 二次大战之后，世界高新技术快速发展，由于这些新的技术的需求，强烈刺激现代材料向功能材料方向发展。

③ 空间技术、海洋技术、医学工程均迫切需求与之相适应的新的结构材料和功能材料。

④ 集成电路取得巨大成就，使得人们对超微量物质作用机理极为关注。

(2) 功能材料的分类

按照材料的物理性质，可以将功能材料分为以下几类。

① 金属功能材料 如具有磁功能、电功能、热功能、力学功能、化学功能的金属材料。

② 无机非金属功能材料 如半导体磁功能材料、玻璃、陶瓷等。

③ 有机功能材料 包括各类有机高分子功能材料，如导电高分子材料、磁性高分子材料等。

④ 复合功能材料 有高分子系列、金属系列、陶瓷系列等。

基于材料的功能性能，还可以将功能材料分为力学、声学、热学、电学、磁学、光学、化学、生物医学、核功能等功能材料。

基于材料服务的技术领域，可以将功能材料分为：电子材料、光学材料、电讯材料、仪器仪表材料、传感器材料、计算机材料、电工材料、反应堆材料、太阳能材料、储氢材料、生物医学材料、环境功能材料等。本书所涉及的环境功能材料就是按照这一服务领域划分而确定的。

此外，根据材料内部原子排列情况，可以将材料分为晶态、非晶态。根据材料的热力学状态，将材料分为稳态和亚稳态。根据材料尺寸分为一维（如纤维、晶须等）、二维（薄膜等）、三维（大块材料）材料。

(3) 功能材料的特点

一般而言，功能材料具有如下的特点。

① 具有特殊的功能 例如具有超高强度、超高硬度、超塑性、超导性、磁性、发光特性等性能。

② 功能材料的制备往往与新技术、新工艺紧密相关，可以说新技术和新工艺是功能材料开发的有力工具。例如：各类纳米制备技术（湿化学技术、软化学技术、sol-gel技术等）

的成熟和应用为人们开发纳米材料提供了途径；溅射技术、激光技术、高能粒子轰击技术、粒子注入技术等的薄膜加工技术的开发，为各种薄膜的加工与应用提供了技术条件。

③ 功能材料换代快、样式多变，与其他高新技术具有相似的特征，功能材料研发速度快，开发周期短。这也说明不仅先进的制备技术能够促进功能材料的发展，先进的功能材料反过来也能促进高新技术的进步。

④ 功能材料的发展与材料理论的发展极为密切，而且比传统材料更加密切，传统材料的制备和生产更多地依靠经验和手艺，新材料的研制则更多地是在理论指导下进行。

在利用现有材料和开发新材料方面，人们预测，在今后相当长的一个时期内，结构材料仍是材料的主体部分，且在今后 30 年可能是复合材料的世界。在功能材料研究方面，应用于计算机、信息、生物方面的电子材料将受到重视。材料的环境协调性将得到前所未有的重视，不仅在材料的再循环研究方面，而且在节约材料、减少能耗、保护环境等方面将更加注重。

1.3.2 材料的物质结构基础

1.3.2.1 物质的构成与能量

九十种天然元素构成了地球上的物质，由于元素的种类和含量的不同，使得各种物质的性质也千差万别。我们用“相”来表示物质中结构均匀的部分，我们通常所说的气相、液相、固相可以是单相，也可以是多相。对气体而言，尽管由于组员的无规运动和相距较远，但由于其内部的原子排列没有规则，仍可以常常将其看成是单相体系。对液体分子之间的原子间力或分子间力，促使液体分子在熔点和沸点之间得以稳定存在，也使得液体中出现局部有序。因而在液体中，实际上一个原子（或分子）与其近邻之间的空间关系在任何瞬间都是有规则的，但是随时间不断改变，所以这种质点运动的激烈程度足以阻止形成长程有序。与气体不同的是，液体可以形成分立的相，而不互相混合，例如油和水放在一起，中间就会被一个界面所隔开。

尽管固体中原子（分子）在堆积的紧密程度上不比液体高很多，但它们之间有较固定的位置，即相呈长程有序的原子（分子）排列。单相的固体可以是单晶，也可以是多晶聚集体。单晶体中其有序的排列从一个外表面一直延续到另一个外表面，而在多晶体中，存在很多被称为晶粒的小单晶体，彼此被晶界隔开，在每个小晶体内部存在长有序的结构，但在通向晶界时发生了变化，因而任何晶粒的位向都与相邻晶粒的位向不同，晶界代表了一种结构上的不连续性。

我们通常所关心的功能材料的性质，也可以理解成物质或材料的物理现象，这些现象是通过能量与物质的相互作用而显现的，正是这种相互作用，导致了人们所观察到的某种物质所特有的性能和行为。因此，可以说物质或材料的性能取决于物质的内部结构和外加条件。对物质结构这样的理解，就很容易看到，任何材料的行为不仅与结构极为相关，还与其宏观状态有关。

材料也与力学体系一样，其能量越高，体系越不稳定，因此任何体系都有自动降低其能量、达到更加稳定状态的趋势；另一方面，任何体系也都有使自己更加无序变化的趋势，这两种倾向是影响体系的最重要因素。结果常常会看到：高温时，较为无序而能量较高的相是稳定的；低温时，较为有序而能量较低的相是稳定的。

化学家已经给出了一个有效描述体系无序度的量：熵。规定完整晶体热力学零度时的熵为零，这种状态相当于完全有序的状态。任何体系都会自发地向熵增大的方向或自由能降低的方向变化，而任何这种变化都必须跨越一个能量较高的能垒。对于材料体系中的某一给定的过程，其进行的速度取决于有多少分数的原子具有足够的能量以克服与该过程相关的能

垒，以及能垒的高低、温度等其他因素。许多材料之所以能获得应用，正是由于其转变速度可忽略不计。例如，氧化铝比金属铝更为稳定，而铝能够获得应用的主要原因就是由于在铝的外表面生成一层氧化铝薄膜后，进一步的氧化速度几乎为零。

了解有关物质结构的基本规律，对于材料的设计无疑是重要的，但实际材料很复杂，因为它们的特性与很多因素有关。在很大程度上，固体材料的性能和行为直接与包括键合、原子排列、相、缺陷和裂纹在内的诸多因素有关，而这些又与材料的成分和加工过程有关。

1.3.2.2 原子结构

经典的原子结构认为：原子是由质子和中子组成的、带正电的原子核和带负电的围绕核旋转的电子组成的。原子直径的数量级为 10^{-10}m ，核直径的数量级是 10^{-15}m ，原子的绝大部分质量集中在原子核上，质子和中子的质量大致相等，均为电子质量的 1800 倍。质子和电子的带电量相等，电性相反。在中性原子内，电子数与质子数相等。

玻尔对经典的原子模型提出了两点重要的修正。

① 电子绕原子核在确定的轨道上运动，每个轨道都标有称为量子数的电子数目。这些在确定半径 r_1 、 r_2 、 r_3 、 \dots 的轨道上运动的电子称为定态，每一定态对应着一个固定的能量值 E ：

$$E = \text{电子的动能} + \text{电子与核之间的势能}$$

由于 r 是分立的数值，所以 E 也是量子化的数值。在靠近核的轨道上运动的电子，其能量低于外层轨道上电子能量的数值，因此一个电子从内层轨道 E_1 转移到外层轨道 E_2 上时，要做功，即要吸收频率为 ν 的电磁波；而当电子从外层轨道 E_2 跃迁到内层轨道 E_1 上时，要以电磁波的形式辐射能量，所发射的频率为 ν 的电磁波也叫光子。发射出去的光子的能量符合爱因斯坦公式：

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad (1-1)$$

式中， h 是普朗克常数； c 为光速； λ 为光量子的波长。

② 处于定态的电子，其角动量 l 也只能取一些分立的数值，且必须为 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数。

以上两点就是玻尔理论的基本思想，它能定性地解释原子的稳定性和线状原子光谱。

在玻尔理论基础上，又发展了波动理论，即量子力学理论，按照量子力学理论，电子具有二象性，既具有波动性，又具有粒子性，存在以下关系：

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mu} \quad (1-2)$$

式(1-2)说明：动量为 $P=mu$ 的电子的行为与波长为 $\lambda=h/P$ 的波的属性一致。上式的意义在于：a. 如果通过外场的改变而改变电子的动量，电子波的波长也随之改变，经大量研究表明， λ 的数值恰好与晶格中的相邻原子间的距离为同一数量级，因而可满足布拉格公式，因此这一公式是一切有关原子结构和晶体结构的理论基础；b. 既然电子具有波动性，则讨论电子的运动位置就没有意义。因此只能用电子在不同位置出现的概率来描述电子的运动。电子不是固定在核外某一平面位置上，而是可能位于核外的任何位置，只是在各处出现的概率不同而已。人们往往连续分布的“电子云”来描述电子的运动状态。

除上述主量子数 n 和角量子数 l 外，描述电子运动状态的还有两个量子数。

一个是磁量子数 m ， m 决定了电子概率分布的空间取向，共有 $2l+1$ 个取向。例如：对于 $l=1$ 的动态电子，可有三个可能的概率分布，它们分别是 $m_l = \pm 1$ 对应于 p_x 、 p_y 分布的线性组合，而 $m_l = 0$ 对应于 p_z 的分布。这也是用原子轨道的线性组合来反映所观察到的电子键合特点的依据。