

环境工程新技术丛书

环境纳米技术

施 周 张文辉 编著

化学工业出版社

环境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

环境纳米技术/施周, 张文辉编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 4
(环境工程新技术丛书)
ISBN 7-5025-4417-8

I. 环… II. ①施…②张… III. 纳米材料-应用-环境科学 IV. X

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 030858 号

环境工程新技术丛书

环境纳米技术

施 周 张文辉 编著

责任编辑: 董 琳 刘兴春

责任校对: 洪雅姝 吴桂萍

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境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

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 7 字数 162 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4417-8/X · 275

定 价: 18.00 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

内 容 提 要

纳米科学技术是在纳米尺度范畴研究物质的物理、化学特性及其应用的一门新兴科学与技术，其在计算机、光学、医药、化工、环保等众多领域具有广阔的应用前景。本书根据已有的纳米科技研究及应用成果编写而成。全书共分9章，主要介绍了与环境应用相关的纳米材料的基本概念、基本性质及基本理论，并就现有资料归纳总结了纳米材料与技术 in 空气污染的防治与清洁能源的开发、水质净化与水污染治理、噪声控制、消毒、资源可持续化利用等方面的研究与应用成果，具有较强的理论性、实践性和可操作性。

本书可供环境科学与工程、给水排水工程技术管理等专业的科研人员和工程技术人员参考，也可供高等院校相关专业的师生参阅。

前 言

纳米科学技术 (nano science and technology) 是在纳米尺度范畴 ($1\sim 100\text{nm}$) 研究物质的物理、化学特性及其应用的一门新兴科学与技术。由于在纳米尺度上, 材料的光、电、热、磁等性质均发生了新的变化, 因此纳米材料具有其同质常规材料所不具备的许多新特性, 如很好的表面吸附性与选择性、优良的光催化活性等。不难想像, 纳米材料与技术 在计算机、光学、医药、化工、环保等众多领域具有广阔的应用前景。

目前, 纳米技术的研究方兴未艾。环境纳米技术是纳米技术的应用研究领域之一。纳米材料和技术在环境领域的应用, 一方面, 可以通过提高能源和原材料的利用效率来降低废物排放总量, 实现清洁生产, 保护环境; 另一方面, 利用纳米材料和技术的环境监测技术, 可以将水中污染物和细菌检测精度提高到纳米级水平, 并使得高效快速在线监测更加容易, 而利用纳米材料和技术的环境治理工艺可以达到强化处理效果、降低处理能耗和成本的目的。

本书介绍了与环境应用相关的纳米材料的基本概念、基本性质及基本理论, 并就现有资料归纳总结了纳米材料及技术在空气污染的防治与清洁能源的开发、水质净化与水污染治理、噪声控制、消毒、资源可持续化利用等方面的研究与应用成果。全书共分为 9 章, 其中第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 6 章、第 7 章、第 8 章由施周负责编写, 第 4 章、第 5 章、第 9 章由张文辉负责编写; 全书最后由施周统稿。本书在编写过程中, 张彬、许光眉、王政华、李黎武、罗栋林分别参与第 1 章、第 2 章、第 4 章、第

6 章、第 5 章、第 7 章、第 8 章、第 3 章、第 9 章的资料收集、插图及部分文字编写工作。

由于纳米技术与纳米材料方面的书籍不多，本书编写时，有关纳米材料的基本性质及理论部分着重参考了张立德、牟季美先生的《纳米材料和纳米结构》一书，并引用了其中一些重要结论；有关纳米技术在环境领域中的应用参阅了所收集到的国内外的相关书籍、论文、报刊及网上文章。由于篇幅所限，这里不一一列举，在此谨向本书参考文献的作者致以衷心的感谢。本书的编著过程中，还得到国家自然科学基金项目（项目批准号 50170829）的资助以及湖南大学土木工程学院水工程与科学系的大力支持与帮助，在此一并表示衷心感谢。

本书编写时间仓促，再加之编者水平有限，不妥乃至错误之处难免，恳请读者指正。若此书偶有可取之处，主要归功于书中所引文献的诸位专家学者，书中点金成石之咎，责在编著者。

编著者

2003 年 3 月

目 录

1 概 论	1
1.1 纳米科技的基本概念及研究领域	2
1.2 纳米技术的发展历史和现状	3
1.3 纳米材料在高科技领域中的应用简介	5
1.4 纳米科技在环保领域中应用的重要意义	9
参考文献	10
2 纳米结构单元	11
2.1 团簇	11
2.2 纳米微粒	13
2.2.1 表面物理修饰	15
2.2.2 表面化学修饰	16
2.3 人造原子	19
2.4 准一维纳米结构材料	20
2.4.1 纳米碳管	20
2.4.2 纳米棒、纳米丝、纳米线和同轴纳米电缆	24
参考文献	26
3 纳米微粒的基本理论及其物理化学特性	28
3.1 纳米粒子的基本物理效应	28
3.1.1 量子尺寸效应	28
3.1.2 小尺寸效应	29
3.1.3 表面效应	29
3.1.4 宏观量子隧道效应	31
3.1.5 介电限域效应	32
3.2 纳米微粒的物理特性	32
3.2.1 热力学性能	32
3.2.2 磁学性能	34

3.2.3	光学性能	35
3.2.4	纳米悬浮微粒(溶胶)的运动性质	40
3.2.5	流变性质	43
3.3	纳米微粒的化学特性	48
3.3.1	吸附	48
3.3.2	纳米微粒的分散与团聚	52
3.3.3	表面活性及敏感性	56
3.3.4	光催化性能	57
	参考文献	59
4	纳米固体及特性	61
4.1	纳米固体的基本构成及其分类	61
4.2	纳米固体材料的微结构	62
4.3	纳米固体材料的性能	63
4.3.1	力学性能	63
4.3.2	热学性能	66
4.3.3	纳米结构材料中的扩散问题	68
4.3.4	光学性能	69
4.3.5	磁性	70
4.3.6	电学性能	71
4.4	纳米复合材料	72
	参考文献	75
5	纳米结构体系	77
5.1	纳米结构体系的分类	77
5.2	几种纳米结构体系的特点	78
5.2.1	自组装纳米结构体系	78
5.2.2	介孔固体和颗粒/介孔复合体	80
5.2.3	纳米阵列	86
	参考文献	87
6	纳米技术在治理空气污染及开发清洁能源方面的应用	89
6.1	利用纳米材料的催化活性治理空气污染	89
6.1.1	纳米材料的催化活性	89
6.1.2	纳米催化剂在汽车尾气处理中的应用	92

6.1.3	纳米材料在大气净化中的应用	104
6.2	纳米材料在开发清洁能源领域中的应用	110
6.2.1	概述	110
6.2.2	纳米碳管在新能源开发中的应用	111
6.2.3	纳米 TiO_2 在光电转化方面的应用	116
6.2.4	纳米材料在化学电源中的作用	123
6.3	气体传感器	129
	参考文献	129
7	纳米技术在水处理中的应用	134
7.1	概述	134
7.2	半导体纳米颗粒的光催化技术	135
7.2.1	半导体纳米粒子光催化的机理	135
7.2.2	半导体纳米粒子的光催化活性	137
7.2.3	提高半导体纳米粒子光催化活性的方法	139
7.2.4	纳米级半导体微粒膜（晶）的制备	142
7.2.5	半导体纳米粒子光催化在水处理中的应用	143
7.3	半导体纳米粒子光电催化氧化技术	158
7.3.1	半导体纳米粒子光电催化原理	158
7.3.2	半导体纳米粒子光电催化应用	159
7.4	纳滤水处理技术	161
7.4.1	纳滤的机理与特点	161
7.4.2	纳滤膜的性能特点	162
7.4.3	纳滤膜的制备方法和情况	166
7.4.4	纳滤膜在水处理中的应用	167
7.5	纳米材料的吸附与强化絮凝技术	178
7.5.1	纳米粒子吸附与强化絮凝原理	178
7.5.2	纳米材料在污水处理中的应用	179
7.6	纳米结构材料的磁性特征在锅炉给水中的应用	182
7.7	运用纳米材料的其他性能进行城市污水处理	183
	参考文献	183
8	纳米技术在噪声控制中的应用	186
8.1	概述	186

8.2	纳米材料在控制摩擦噪声中的作用	187
8.2.1	支承负荷的“滚珠轴承”作用	188
8.2.2	薄膜润滑作用	189
8.2.3	“第三体”(the third body) 抗磨机理	191
8.2.4	纳米级金属粉对润滑油抗磨性能的改善	192
	参考文献	193
9	纳米技术在杀菌消毒、空气净化及资源利用持续化中的应用	194
9.1	纳米粒子对饮用水的杀菌消毒作用	194
9.2	纳米半导体材料在空气净化与消毒中的应用	196
9.2.1	TiO ₂ 的空气净化与杀菌消毒机理	196
9.2.2	在空气净化与杀菌消毒中的应用	197
9.3	纳米技术在资源利用持续化中的应用	202
	参考文献	206

1 概 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中的革命作用的结果。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。本文所要涉及的环境纳米技术是纳米技术应用的重要分支。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，纳米科技正撩开其神秘的面纱，向我们展示其无比奥妙的“庐山真面目”。

1.1 纳米科技的基本概念及研究领域

弄清楚“什么是纳米？什么是纳米科学技术？纳米科技研究对象是什么？”是我们研究环境纳米技术的首要前提。纳米（nanometer）是一长度单位，用 nm 表示， $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。而纳米科学技术（Nano-ST）是 20 世纪 80 年代末刚刚诞生并正在崛起的新科技，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、分子创制新的物质。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。

纳米科技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。本书所研究的环境纳米技术是纳米科技应用的重要分支，其研究涉及到纳米科技所有的 7 部分内容，是对纳米科学的物理、化学、材料、生物、电子等多学科的综合性应用。

1.2 纳米技术的发展历史和现状

纳米科技是 20 世纪 80 年代末至 90 年代初正式诞生的一门新兴科技，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科技的构想，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，为我们揭示一个可见的原子、分子世界，对纳米科技发展产生了促进作用。

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的正式诞生；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》三种国际性专业期刊。

归纳起来，纳米材料的研究发展阶段大致分为三个阶段。

第一阶段（1977～1990 年），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，正式宣布纳米材料科学为材料科学的一个新分支。

第二阶段（1990～1994 年），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，即以纳米颗粒、纳米丝和纳米管为基本单元在一维、二维、三维空间组装纳米结构体系。

从诞生之日起，纳米科技就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迅速。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 年纳米金刚石粉在我国研制成功，同年，美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，同年美国研制成功 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，美国为 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；英国也制定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 8 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。

1.3 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。随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；新型用于大屏幕平板显示的发光材料，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与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、羟基镍、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永磁材料等；
- 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；