

纳米材料技术的应用

何丹农

(纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

摘要: 从纳米材料的应用角度出发, 列举了纳米材料在聚合物、涂料、光催化水处理等领域的应用实例。在聚合物方面, 纳米材料在提升聚氯乙烯、聚丙烯等聚合物材料的力学性能方面有很好的作用, 纳米材料作为添加剂在多项力学性能上比微米材料有了明显提升; 在涂料方面, 纳米材料对于提升力学、光学、热学、电学等性能方面有广泛的应用, 纳米材料的添加使得涂料相关性能得到了显著提升; 纳米光催化材料在饮用水有机污染治理、印染废水处理、有机磷农药处理、水面石油污染治理等方面具有广阔的应用前景, 能够大幅提升治理能力。同时, 对相关实例中纳米材料的优异性能及其原理进行了分析、探讨, 以期对科学、全面地认识纳米材料的研究现状及其应用技术前景提供参考。

关键词: 纳米材料; 聚合物; 涂料; 水处理; 应用

中图分类号: TQ9

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2011)04-0343-09

纳米技术是 20 世纪 80 年代末、90 年代初逐步发展起来的前沿性、交叉性的新兴学科, 它是在纳米尺度 (1~100 nm 之间) 上研究物质 (包括原子、分子) 的特性和相互作用, 以及利用这些特性的多学科交叉的科学和技术。当达到纳米尺度时, 材料的性能会发生突变, 表现出既不同于原子、分子, 也不同于宏观物质的特殊结构和性能。纳米材料是当今新材料研究领域中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究对象, 也是纳米技术中最为活跃、最接近应用的重要组成部分^[1]。近年来, 对纳米技术与纳米材料的研究和应用取得了引人注目的成就。

纳米技术与纳米材料的应用, 是充分利用纳米材料的异常光学特性、电学特性、磁学特性、力学特性、敏感特性、催化与化学特性等, 开发具有新技术和高性能的新材料、新产品, 并对传统材料进行改性。因此, 研制各种功能性纳米材

料具有广阔的发展前景。

根据纳米材料的功能特性和使用时的侧重点, 可将其粗略地分为结构纳米材料和功能纳米材料两大类。前者主要用在产品或工程的结构部件上, 利用纳米技术来提高材料的结构强度、刚性、韧性、耐热性等机械、物理力学性质以及耐化学介质与恶劣环境能力; 后者利用纳米技术来提高材料的特殊光、电、声、热、磁、敏感应答、信息贮存与传输、能量贮存与释放等性能及效应, 以实现某种功能^{[2]171-175}。目前, 我国在纳米材料应用方面取得了长足的发展, 已经渗透到各个工业领域, 并已获得了广泛的应用。本文从具体的工业应用角度出发, 列举了纳米技术与纳米材料在聚合物、涂料、光催化水处理等领域的应用实例, 并对相关的纳米材料特有的优异性能的原理进行了分析。这些案例对全面的认识纳米技术与纳米材料的应用具有一定的促进作用。

收稿日期: 2011-09-17; 修回日期: 2011-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(21071098)

作者简介: 何丹农(1956-), 男, 上海人, 教授, 长期从事纳米技术研究。E-mail: hdnbill@sh163.net

1 纳米技术在聚合物领域的应用

由于纳米颗粒的尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等, 聚合物纳米复合材料具有一般微米颗粒改性塑料所不具备的优异性能^[3]。将纳米技术应用于聚合物中对其进行改性, 改性后的纳米复合材料具有独特的性质, 如将某些无机纳米材料与聚合物复合, 可以大大改善聚合物基体的硬度、耐磨性、强度、耐候性以及材料的光、电、磁等特性, 在塑料、橡胶、纤维等方面具有非常重要的应用前景。聚合物纳米复合材料作为一种新型的高技术新材料, 是提高材料性能的有效手段之一。

1.1 聚氯乙烯(PVC)纳米复合材料

硬质聚氯乙烯异型材是一种重要的建筑材料, 通常填充聚氯乙烯所采用的填充剂为微米碳酸钙, 将微米碳酸钙以 5~20 份填入到 100 份聚氯乙烯中后, 可符合一般应用要求, 但要继续增加碳酸钙的含量以降低成本, 会导致材料性能大大降低, 无法达到使用要求。纳米技术的引入为聚氯乙烯的改性提供了新的途径, 纳米碳酸钙的加入不但能减少体系中弹性体的含量, 而且还能提高碳酸钙填充量, 使得聚氯乙烯复合材料制品的成本下降, 并可获得均衡的刚性和冲击性能, 制造出使用性能优异的低成本的聚氯乙烯管材^[4-5]。

建筑材料性能的两个重要的衡量因素是材料的拉伸屈服强度和抗冲击强度。复合材料的拉伸屈服强度的影响因素主要有聚合物基体的强度、分散相体积分数、分散相分散尺度以及分散相与基体之间的界面结合等。为了尽可能提高复合材料的拉伸屈服强度, 扩大聚合物基体复合材料的应用范围, 可以通过改变两相之间的界面结合来改善。

图 1a 是不同粒径 CaCO_3 颗粒对 PVC/ CaCO_3 复合材料的拉伸强度的影响, 实验采用 CaCO_3 的粒径分别为 20~50 nm、60~90 nm、0.4~0.5 μm 、0.9~1.1 μm 。结果显示 CaCO_3 粒径越小, 复合材料的拉伸强度越高, 拉伸强度随着 CaCO_3 颗粒填

充量的增加而下降的趋势明显变缓慢。Nano- CaCO_3 颗粒不仅能在 PVC 基体中均匀分散, 同时与 PVC 基体之间的界面结合能力好, 从而提高了改性 PVC 的拉伸屈服强度。总的来说, 无机纳米颗粒在基体中的分散性越好, 界面作用越强, 拉伸强度也就越高。图 1b 是 CaCO_3 颗粒粒径对 PVC/ CaCO_3 复合材料的冲击强度的影响。结果显示随着 nano- CaCO_3 颗粒的引入, 复合材料的冲击强度逐渐增大, 在相同的填料填充体积下, CaCO_3 粒径越小, 复合材料的冲击强度越高。同样, 聚合物基复合材料的冲击强度主要与添加物的颗粒尺度、添加量、填料与基体之间的界面作用, 以及颗粒在基体中的分散性有关, 与拉伸性能不同的是, 界面作用对冲击强度的影响比较复杂。界面相互作用可促使分散相颗粒与基体的良好结合, 并能在无机颗粒表面形成具有一定厚度的柔性层, 复合材料受外力作用时, 银纹的引发与裂纹终止作用则会明显加强, 从而消耗大量冲击功, 传递外界作用力, 达到增韧的效果。

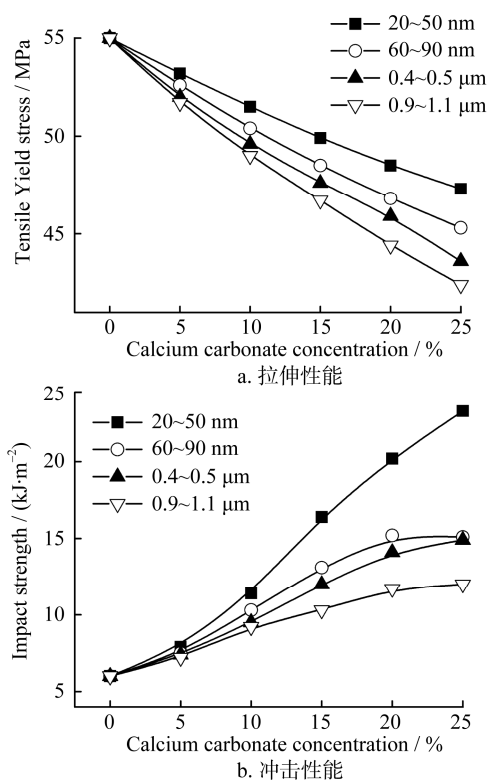


图 1 PVC/Nano- CaCO_3 复合材料的性能

聚合物多相体系的脆韧转变机制可用于弹性体及无机刚性颗粒增韧增强聚氯乙烯复合材料的机理研究,适当的弹性体和 nano- CaCO_3 组合比例可以大幅度提高 PVC 复合材料的抗冲击强度,使约为 PVC 空白样的 4 倍。因此,要制备性价比高、综合性能良好的高抗冲硬质聚氯乙烯复合材料,可对材料配方(纳米 CaCO_3 、微米 CaCO_3 和弹性体之间的比例)进行优化设计,弹性体的质量分数也可从 10% 左右降到 5% 左右(与原来组成配方相比),从而使得聚氯乙烯复合材料制品的成本得到下降,同时其综合性能也有明显提高。

表 1 为利用此项技术的产品与市场某同类产品的性能比较。可以看出,纳米产品的综合性能均优于市售产品,尤其在冲击强度上优势突出。

表 1 PVC 型材的性能比较

项目	本技术产品	市售产品
硬度/HRR	90	86
拉伸屈服强度/MPa	44	44
维卡软化温度/	84	81
弯曲弹性模量/MPa	3 611	2 920
加热后尺寸变化率/%	1.3	1.8
拉伸冲击强度	864	789
简支梁 (23±2)	74	44
冲击强度 (-10±2)	85	17

1.2 聚丙烯(PP)纳米复合材料

聚丙烯中填充经表面处理的纳米级无机材料蒙脱土、 CaCO_3 、 SiO_2 等,对聚丙烯的分子结晶有明显的聚敛作用,可以使聚丙烯等塑料的抗拉强度、抗冲击强度和弹性模量上升,使塑料的物理性能得到明显改善。

为研究微米尺度和纳米尺度 CaCO_3 填充剂对 PP 的影响,采用 PP/ CaCO_3 -1 (粒径 1 μm) 和 PP/ CaCO_3 -2 (粒径 50~70 nm) 两个体系,研究 PP 添加不同粒径的 CaCO_3 的冲击强度(I_s)和分散相含量的关系。图 2 为 PP/ CaCO_3 -1 (粒径 1 μm) 和 PP/ CaCO_3 -2 (粒径 50~70 nm) 两个体系的 I_s 和分散相含量的关系图^[6]。

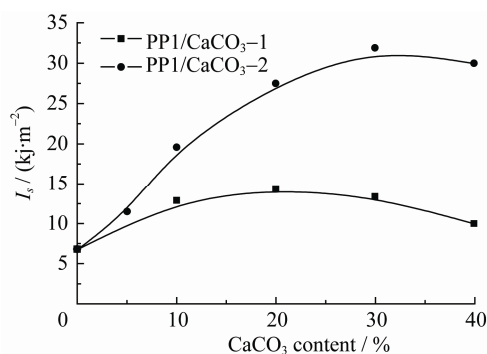
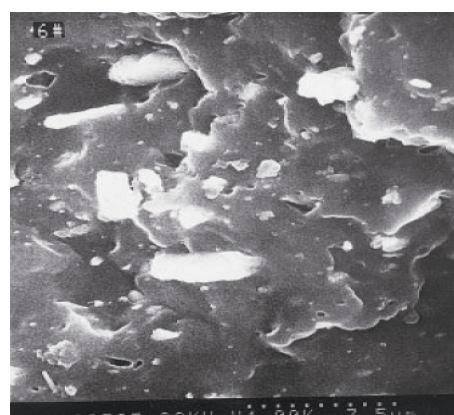
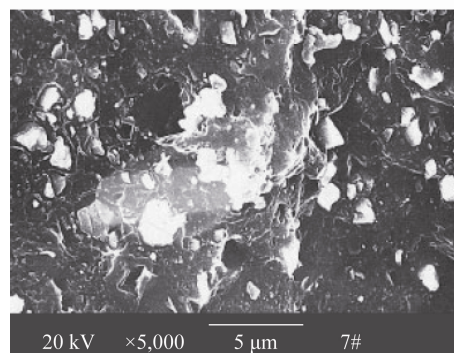


图 2 PP/ CaCO_3 复合材料的冲击强度

试验结果表明,碳酸钙的粒径对 PP 的增韧效果影响很大,粒径为 1 μm 的 CaCO_3 -1 对 PP 增韧效果不明显, CaCO_3 -1 的质量分数为 20% 时,冲击强度提高了仅 110%,随后开始下降;而粒径为 50 nm 的 CaCO_3 -2 对 PP 增韧效果显著,当 CaCO_3 -2 的质量分数为 30% 时,冲击强度达到最大,提高了约 370%。在观察这两种碳酸钙在聚丙烯中的分散 SEM 图片(图 3)时^[7],可看到碳酸钙的质量分数在 30% 以下时,两种碳酸钙在聚丙烯



a. PP/ CaCO_3 -1



b. PP/ CaCO_3 -2

图 3 20% PP/ CaCO_3 复合材料的 SEM 图

烯中的分散都比较均匀。由此可见,造成二者增韧效果不同的原因主要是碳酸钙的粒径。在 PP 内添加相同量的碳酸钙,碳酸钙粒径越小,相邻碳酸钙颗粒间的距离越小,颗粒间距变短使得颗粒间应力场相互作用加强,有增强银纹和剪切屈服的趋势,且能有效地终止银纹,达到提高 PP 的增韧效果。

此外,通过研究还发现,采用无机纳米颗粒 CaCO_3 改性 PP 增韧的同时,还可以获得刚性增强的效果;而微米 CaCO_3 虽然使材料刚性提高,但对韧性没有什么贡献;如果增加弹性体材料,虽然使韧性大幅度提高,但同时也使材料的刚性和耐热性等降低。

2 纳米技术在涂料领域的应用

传统涂料借助于传统的涂层技术,通过添加纳米材料进行改性,可获得纳米复合体系涂层,实现性能的飞跃,同时可以制备新的功能性纳米涂料,如化学稳定性好、抗老化性能优、抗污性好、隔热、耐磨、防静电屏蔽、防伪涂料等。近几年,纳米材料在涂料中的应用研究取得了较大发展,目前已有一些产品应用于市场。纳米材料应用于建筑涂料的产品,如用纳米材料改性的纳米有机-无机复合乳液制备外墙涂料,将纳米二氧化硅系列胶体用于外墙涂料等,可以提高涂层户外的耐火性、耐污染性、耐水性、耐擦洗性及涂料悬浮稳定性。在玻璃等产品表面上涂覆纳米材料层,可达到减少光的透射和热传递效果,产生隔热作用。利用纳米技术制造的太阳能涂料、远红外涂料、燃料电池涂料等,涂覆在墙、屋面或器件上,可以开发能源,用于建筑节能、冬季取暖、太阳能发电及人体保健等^{[2]206-211[8]}。

有机-无机纳米复合涂料由于其突出的力学、光学、电学、磁学等性能,近年来引起了涂料界极大的兴趣。现有的纳米复合涂料的制备方法主要有 3 种:共混法、溶胶-凝胶法和插层法。在 3 种方法中,共混法最为简便,与通常的涂料制备

工艺相一致,有利于纳米复合涂料的产业化发展。目前,包括纳米 SiO_2 、纳米 TiO_2 、纳米 Al_2O_3 、纳米 ZnO 和纳米氧化铟锡(ITO)等在内的纳米材料均已采用共混的方式添加到有机涂料中,其对有机涂层性能的影响也已得到了广泛的研究^[9]。

2.1 紫外光固化纳米复合涂料

紫外光固化树脂具有快固化、低能耗、少污染、高效率以及固化物性能优良等特点,在一些新的领域,如电子元件的封装、电缆光导纤维的保护和粘接、皮革等领域,可得到广泛的应用。丙烯酸系树脂具有较高的反应活性,优良的水解稳定性和光稳定性,紫外光固化速度快,目前已在紫外光固化树脂体系中得到了广泛的应用。紫外光固化纳米复合涂料由于具备光固化材料和纳米复合材料各自的优点,能够大大提高涂料的总体性能。

将纳米 SiO_2 或 Al_2O_3 颗粒改性后加入到紫外光固化丙烯酸酯涂料中,涂层的耐刮伤性得到了显著提高。与常见的纳米氧化物颗粒相比,纳米氧化锆(ZrO_2)颗粒硬度高于纳米 SiO_2 、 TiO_2 和 ZnO ,折射率大于纳米 SiO_2 、 ZnO 和 Al_2O_3 ,对有机涂层的催化活性低于纳米 TiO_2 和 ZnO ,而且纳米 ZrO_2 具有很好的热稳定性。利用非水合成方法得到的高分散性纳米 ZrO_2 晶粒为原料,经甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)改性后,与紫外光固化涂料混合,成功获得了高透明性紫外光固化纳米复合涂料^[10]。通过加入纳米 ZrO_2 颗粒,可在较宽范围内调节涂层的折射率,显著提高涂层的显微硬度和热稳定性。纳米复合涂层存在从透明性向不透明性转变的临界 ZrO_2 浓度,在 ZrO_2 临界浓度之下,与纯聚合物涂层相比,纳米复合涂层的透明性几乎不变或者下降很少;在临界浓度之上,纳米复合涂层的透明性快速下降。同时,在 ZrO_2 临界浓度以下,纳米复合涂层的折射率、显微硬度、热稳定性随着纳米 ZrO_2 用量的增加而提高。

2.2 纳米透明隔热玻璃涂料

将具有温度效应的相变材料钨掺杂二氧化钒(VO_2)引入涂料中,同时加入具有良好近红外阻隔效果的氧化铟锡(ATO),将上述两种粉体分散成亚纳米或纳米浆料,并将这些浆料直接添加到水性聚氨酯涂料中,可得到附着力好、耐候性优异并具有自动调节红外透过率的节能涂料^[11]。这种涂层具有在室温下对红外热反射进行控制的功能:当温度高于某一设定温度(如 25°C)时,可有效阻止太阳光中的红外线透过,阻止室内升温;而当温度低于设定温度时,可保证太阳光中的红外线透过,保证足够的能量透过,从而提高室内温度。水性节能涂料的可见-近红外透射光谱如图4所示。该涂料具有安全无毒、自调温等优异特性,可广泛用于建筑玻璃和汽车玻璃的隔热保温,既可以节约能源,又可以提供适宜的温度环境。采用纳米尺度功能颗粒有以下两方面优势,一方面可降低无机颗粒对可见光的反射和散射,保证涂层的高透明性(而微米级无机颗粒由于粒度远大于可见光的波长,不可能产生完全透明性薄膜和涂层);另一方面,无机纳米功能颗粒可显著阻隔近红外线,从而可以制备可见光区高透过率近红外区高阻隔率的透明隔热涂层。

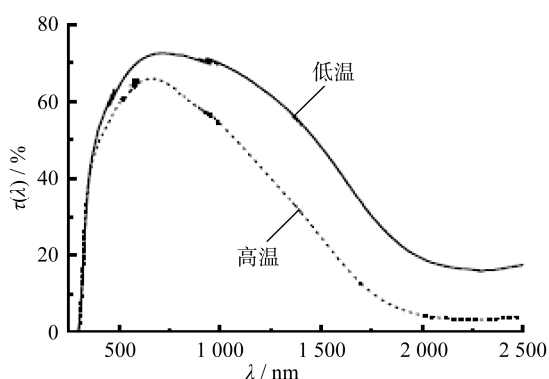


图4 水性聚氨酯节能涂层在高温和低温时的可见-近红外透射光谱对比

2.3 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纳米防静电涂料

PET 是一种具有较高熔融温度和玻璃化转变

温度的半结晶聚合物,它的一项重要应用是制作薄膜、片材,用作电子、电器等行业的包装材料。但是,由于 PET 电阻率高,在 65%相对湿度、 25°C 的条件下,电阻率高达 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,在接触和摩擦过程中容易产生和聚集静电荷,从而限制了它在电子电气等行业的用途^[12]。

制备抗静电 PET 片材,一般通过内部添加抗静电剂或者表面涂覆抗静电涂料来实现,使 PET 有效地逸散静电荷,从而避免了静电的大量累积所造成的危害。将纳米技术应用到 PET 树脂的抗静电改性中,可以较容易实现 PET 树脂的抗静电功能。用于制作抗静电剂的纳米材料主要有:纳米级掺铟氧化锡(ATO)、纳米导电粉体、碳纳米管、纳米导电纤维材料以及纳米无机/有机复合导电材料等。这些纳米颗粒可以通过配制涂料的方法,涂敷到 PET 片材表面,也可以通过内加的形式实现。将纳米抗静电涂料涂敷到制品表面,可获得优良的抗静电性能,且具有添加量少、对制品的外观和物理性能基本没有影响、化学稳定性高、无污染等优点。

通过溶胶凝胶法制备透明导电纳米铝掺杂的氧化锌(AZO)抗静电涂料。该涂料含有可在底材上形成纳米无机干凝胶的溶胶,该溶胶经过表面修饰官能团后,能均匀分布在一种或多种聚合物中。聚合物是水/醇可溶性热塑性树脂,可以是聚(苯乙烯磺酸)、聚(乙烯基磺酸)或磺酸改性纤维素的碱金属盐。该溶胶和聚合物盐的水/醇溶液均匀涂布到 PET 表面,干燥后的涂膜,在 50%湿度、 23°C 的室温条件下,表面电阻从 $10^{14} \Omega$ 减小到 $10^8 \Omega$ 以下,且由于 AZO 纳米颗粒粒度小,均匀分散后为无色透明,不影响 PET 雾度和外观,而且该涂膜的抗静电性具有长效性,不受湿度影响。作为成膜的聚酯树脂,一方面能有很好的分散溶胶得到透明涂料,另一方面和 PET 有较好的附着力。这种方法除了通过凝胶颗粒中的亲水性集团吸收空气中的湿气之外,还揉合了掺杂型金属氧化物的导电功能,掺杂的金属原子的引入,增加

了自由电子和载流子浓度,使成膜的电阻率降低,这样薄膜具有双重导电机制。

3 纳米光催化技术在水处理领域的应用

纳米材料在熔点、相变温度、化学反应性、磁性、光学性质、超导及塑性形变等许多物理和化学方面都显现出特殊性能,光催化特性也是纳米半导体材料所具有的功能特性之一。研究表明, TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 PbS 等纳米颗粒的光催化活性远远优于相应的微米颗粒和体相材料^[13]。例如,粒径为 3 nm 的 ZnS 半导体颗粒对于光还原 CO_2 显示出 80% 的量子效率,而在相应的体相半导体上却观察不到任何催化活性。

纳米半导体粒子之所以具有更强的光催化活性主要与以下因素有关^[14-15]：

1) 纳米半导体粒子所具有的量子尺寸效应使其导带和价带能级变成分立的能级,能隙变宽,导带电位负极增长,而价带电位正极增长,纳米半导体粒子获得了更强的还原及氧化能力,从而催化活性随尺寸量子化程度的提高而提高。

2) 颗粒尺寸与其紫外光吸收能力有关。 TiO_2 、 ZnO 等大多数纳米半导体粒子,对紫外光有强吸收作用,而微米级的粒子对紫外光几乎不吸收。这些纳米半导体对紫外光的吸收主要基于它们的半导体特性,即在紫外光照射下,电子被激发由价带向导带跃迁引起的。由于存在着显著的量子尺寸效应,半导体纳米粒子尺寸与其激子玻尔半径相近时,随着粒子尺寸的减小,已被电子占据分子轨道能级与未被占据的分子轨道之间的禁带宽度变宽,其相应的吸收光谱发生蓝移。

3) 对于纳米半导体粒子而言,其粒径通常小于空间电荷层的厚度,在离开粒子中心 l 距离处的势垒高度可以表述为：

$$\Delta V = \frac{1}{6}(l/l_D)^2$$

这里 l_D 是半导体的 Debye 长度。在此情况下,空间电荷层的任何影响都可忽略,光生载流

子可通过简单的扩散从粒子内部迁移到粒子表面,而与电子给体或受体发生还原或氧化反应。尺寸效应导致的半径越小,光生载流子从体内扩散到表面所需的时间越短,计算表明,在粒径为 1 μm 的 TiO_2 粒子中,电子从体内扩散到表面的时间约为 100 ns,而在粒径为 10 nm 的微粒中只有 10 ps。因此,粒径越小,电子与空穴复合几率越小,光催化活性越高。

4) 由于纳米半导体粒子的比表面积很大,其吸附有机污染物的能力强,吸附效应甚至可导致吸附的物质超越溶液中其他物质的氧化还原电位的顺序而优先与光生载流子反应,从而提高了光催化降解有机污染物的能力。

大量研究表明,半导体纳米颗粒光催化氧化法对水中的烃、卤代物、羧酸、表面活性剂、含氮有机物、有机磷杀虫剂等均有良好的去除效果,一般经过持续反应可达到完全矿化。纳米 TiO_2 光催化剂具有活性高、化学性质稳定、价廉、不产生二次污染等优点,在饮用水及染料、农药和石油废水处理方面具有广阔的应用前景^[16]。

3.1 纳米光催化降解饮用水中有机污染物

将纳米 TiO_2 固定于某一载体上的固定相催化,能够克服一般悬浮相光催化时催化剂难以分离回收、光能利用率低等缺点,可实现催化与分离一体化。例如,运用纳米 TiO_2 固定膜光催化氧化反应器对自来水进水中一般存在的 100 余种有机物进行深度处理,采用气质联用仪器对处理后的样品进行分析,发现其中 19 种优先污染物中有 5 种被完全去除,其他 21 种有害有机物中,有 10 种有机物的浓度降至检测限以下。同时水中各种有机物的浓度经处理后都有明显下降趋势,其中去除效果较好的是含有不饱和双键的化合物,如酚类、芳香族化合物及其取代物。自来水中有机污染物总量的去除率在 60% 以上。实验表明在存在干扰和竞争反应条件下,采用光催化氧化法对水质较差的城市自来水的深度净化具有令人满

意的处理效果^[17]。

3.2 纳米光催化在印染废水处理中的应用

对印染废水的处理目前较为成熟的处理技术主要有活性污泥法、生物膜法和物理、化学法。但是上述处理方法对于印染废水深度处理则难以达到预期的效果。近年来,以纳米半导体材料为催化剂的光催化处理方法受到各国环境工作者的关注。该方法所用光源有日光及多种人工光源(紫外光、激光等),再加上与其他技术联用(如通入 O_2 、加入 H_2O_2 等光氧化剂或光敏化剂),使有机染料脱色降解率接近100%。这种反应只需要光、催化剂和空气,处理成本相对较低,对单一染料和实际印染废水处理的效果已被公认,是一种较有前途的废水处理方法。

采用纳米二氧化钛附载银(Ag/TiO_2)为催化剂,通过高压汞灯为光源对某印染厂废水处理站的生化出水进行光降解,结果表明, Ag/TiO_2 对印染废水中的化学耗氧量(COD)的降解具有良好的催化作用^[18]。而该废水经生物降解后,虽然许多小分子有机物已被生物酶降解,但仍有部分小分子有机物和一些发色基团不能被生物酶降解。 Ag/TiO_2 催化剂对印染和精炼废水生化处理出水进行光催化降解,光照120 min后废水的COD去除率分别达到75.3%和83.4%,而90 min内废水脱色率达到100%。

H酸是重要的染料中间体之一,而H酸生产工艺流程长,原料利用率低,主产过程中排出的废液中往往含有大量萘的各种取代衍生物,具有强烈的生物毒性。运用 TiO_2 光催化氧化法对H酸水溶液的处理进行了研究^[19]:单纯在紫外光的照射下,H酸氧化分解极慢,经5 h反应,仅分解了10%。在有 TiO_2 存在时,H酸在5 h之内分解了近90%。由于光催化过程中,半导体催化剂中产生的电子-空穴会重新复合,使光催化效率降低。通过贵金属表面负载或过渡金属掺杂的方式可以促进光生载流子的传输,抑制光生电子和空

穴的复合,使光催化效率得以提高。

3.3 纳米光催化在降解有机磷农药中的应用

目前,对于有机磷农药生产废水的处理,国内外普遍采用生化处理法,但当废水中难以生化降解的物质较多时,生化处理效果较差。其他方法如湿式氧化法,技术比较复杂;化学处理法则费用较高;吸附法如采用活性炭,则价格昂贵,再生费用高,且吸附后若不进行妥善处理会造成二次污染。

TiO_2 光催化氧化法可将有机磷农药降解为 H_2O 、 CO_2 和 PO_4^{3-} 等,无二次污染^[20],采用375 W中压汞灯对有机磷含量为19.8 mg/L的农药废水进行降解,4 h后化学需氧量(COD)去除率为90%,无机磷回收率为99.8%,有机磷农药几乎完全降解为 PO_4^{3-} 。利用纳米 TiO_2 光催化降解乐果溶液^[21],结果表明, TiO_2 最佳投加量为0.6 g/L,光催化降解率随乐果溶液初始浓度增加而降低,当乐果初始浓度为39 $\mu\text{mol/L}$ 时,500 W紫外灯照射60 min后降解率为83%,当初始浓度为980 $\mu\text{mol/L}$ 时,500 W紫外灯照射60 min后降解率只有10%。

用纳米 TiO_2 作催化剂的光催化法处理甲胺磷和水胺硫磷^[22],当甲胺磷浓度为100 $\mu\text{mol/L}$ 、 TiO_2 用量为0.4 g/L时,光照2 h后,甲胺磷降解率为77.5%;模拟有机磷农药废水的降解浓度为100 $\mu\text{mol/L}$ 甲胺磷和水胺硫磷,光照2 h后降解率分别为80%和60%。

3.4 纳米光催化在处理水面石油污染中的应用

半导体 TiO_2 的光催化降解反应能有效地去除水中的有机污染物,因此,它可以用于水面石油污染的治理。例如利用 TiO_2 粉体对正辛烷、癸烷、十二烷、十四烷、十六烷、0[#]柴油等进行降解^[23]。结果表明,脂肪烃在降解过程中产生脂肪醇等中间产物,最终可被分解为 CO_2 ,光解速度随链长的增加而减慢,并且通氧气能使降解速度大幅提高。0[#]柴油的光降解首先从低馏分的小分子烷烃

开始, 12 h 后柴油完全降解。

由于石油类有机污染物不溶于水且其密度一般比水小, 故常漂浮于水面上, 而 TiO_2 的密度远大于水, 不能悬浮于水面上。为了使 TiO_2 能漂浮在水面上与石油类污染物充分接触进行光催化反应, 需要将它负载在一种密度远小于水又不被 TiO_2 光催化降解的载体上, 制备成能漂浮在水面上的负载型 TiO_2 光催化剂。以空心玻璃球为载体, 用浸涂、热处理的方法将纳米 TiO_2 粉末负载, 制成漂浮于水面的光催化剂, 并以辛烷作为石油中烷烃的代表, 研究水面油类污染物的光催化分解^[24]。结果表明, 125 W 紫外灯光照 1 h, 光催化剂就可以将 90% 辛烷降解。石油的各个组分中最难降解的是芳烃类化合物, 以淀粉改性的聚甲基丙烯酸酯为多孔固定床, 负载纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 在 125 W 高压汞灯的照射下, 对芳烃油进行光催化降解实验^[25]。结果表明, 没有加入光催化剂的芳烃油很难降解, 10 h 后降解率仅为 2.2%, 加入光催化剂后其降解率大幅增加, 达到 72%~76%。此外, 利用多孔有序阵列氧化铝模板, 在其纳米柱形空洞的微腔内合成锐钛矿型纳米阵列体系, 再将此复合体系粘到环氧树脂衬底上, 将模板去除后, 在环氧树脂衬底上形成纳米 TiO_2 丝阵列。将此纳米阵列体系附着在漂浮性载体上用于海洋石油的光降解, 由于纳米丝表面积大, 比同样平面面积的 TiO_2 膜的接受光的面积增加几百倍, 最大的原油光催化效率可以提高 300 多倍^[26]。

半导体纳米粒子的光催化氧化作为一项很有前途的水处理技术, 将会成为一种新型有效的水处理手段, 特别是在低浓度难降解有机废水的水处理及饮用水中“三致”(致癌、致畸、致突变)物质的去除方面将发挥重要作用。

4 总结与展望

我国在纳米科学与技术研究领域起步较早, 目前在论文发表数量方面已进入世界领先行列, 在专利申请数量方面也已达到世界前列水平。但

是与发达国家相比, 我国在纳米技术应用方面还存在着一定的差距, 主要是在对技术成果的认定、需求和转化机制等方面存在一些问题, 纳米技术成果转化率较低。同时, 我国纳米技术应用在各方向上发展不均衡。目前, 纳米技术的应用主要集中在新型纳米材料的应用, 而新的纳米加工技术、纳米器件等方面的应用还比较少, 造成纳米应用技术成果整体水平不高。为解决这些问题, 一方面在相关机制逐渐完善的基础上, 需要对纳米技术成果的应用在未来科技与市场中的重要性有更加深刻的认识; 另一方面, 需要科技工作者更加重视材料在纳米尺度范围内特有的性能及其机理的研究, 注重纳米技术基础理论研究, 为促进纳米材料的广泛应用夯实好基础, 并在此基础上积极开展应用技术研究。

随着科技体制的不断创新以及更大的科研投入, 我国纳米技术及其产业必将取得跨越式的发展, 纳米技术应用的领域和层次也必将更深、更广。纳米技术不但孕育着新的战略性高技术, 而且孕育着新的生产方式和新的集约型经济, 它可以实现节约能源、节约资源、环境友好的可持续发展模式。因此, 随着纳米技术与纳米材料的广泛应用, 它将为我国实现可持续发展作出更加重要的贡献。

致 谢

本文得到了华东理工大学李春忠教授、张玲教授和张金龙教授, 复旦大学武利民教授以及纳米技术及应用国家工程研究中心尹桂林的大力支持。

参考文献

- [1] 中国科学院纳米科技领域战略研究组. 中国至 2050 年纳米科技发展路线图[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 4-19.
- [2] 何丹农. 材料与工程领域应用纳米技术研究报告[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [3] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing [J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28: 1539-1641.

- [4] Zhang L, Chen X H, Li C Z. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO₃ composites [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 2097–2098.
- [5] Sun S S, Li C Z, Zhang L. Interfacial structures and mechanical properties of PVC composites reinforced by CaCO₃ with different particle sizes and surface treatments [J]. Polymer International, 2006, 55(2): 158–164.
- [6] Zhang L, Li C Z. Toughness Mechanism of Polypropylene/Elastomer/Filler Composites [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43 (9): 1113–1123.
- [7] Zhang L, Li C Z. Toughness mechanism in Polypropylene composites: Polypropylene toughened with elastomer and calcium carbonate [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42 (9): 1656–1662.
- [8] 武利民, 周树学. 纳米结构涂层的发展现状[J]. 涂料工业, 2009, 39(12): 1–4.
- [9] 周树学, 徐坤, 武利民. 高分散性纳米氧化锆晶粒在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(1): 47–50.
- [10] Xu K, Zhou S X, Wu L M. Effect of highly dispersible zirconia nanoparticles on the properties of UV-curable poly(urethane-acrylate) coatings[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(6): 1613–1621.
- [11] 顾广新, 魏勇, 武利民. 透明隔热玻璃涂料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(3): 49–52.
- [12] 宋湘怡, 吴水珠, 赵建青, 等. PET用抗静电剂的研究进展[J]. 聚酯工业, 2008, 21(4): 5–8.
- [13] 黄昀, 吴季怀. 半导体氧化物光催化裂解水制氢[J]. 化学进展, 2006, 12(7): 861–869.
- [14] 施周, 张文辉. 环境纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 2–10.
- [15] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1–15.
- [16] Li G Q, Liu C Y, Liu Y. Different effects of cerium ions doping on properties of anatase and rutile TiO₂ [J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 2481–2486.
- [17] 李田, 陈正夫. 城市自来水光催化氧化深度净化效果[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2): 167–171.
- [18] 相会强, 李冬. 纳米材料在印染废水处理中的应用进展[J]. 染料与染色, 2007, 44(6): 46–49.
- [19] 祝万鹏, 王利, 杨志华, 等. 光催化氧化法处理染料中间体 H 酸水溶液[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 7–10.
- [20] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武. 光催化降解有机磷农药废水的可行性[J]. 环境工程, 1996, 14(3): 9–13.
- [21] 陈建秋, 王志良, 王铎. 纳米 TiO₂ 光催化降解乐果溶液的影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(19): 98–102.
- [22] 徐悦华, 古国榜, 伍志锋, 等. 纳米 TiO₂ 光催化降解有机磷农药的研究[J]. 土壤与环境, 2001, 10(3): 173–175.
- [23] 崔振峰, 王永芝. TiO₂ 光催化降解脂肪烃类反应机制的探析[J]. 云南环境科学, 2000, 19(4): 13–14.
- [24] 方佑岭, 赵文宽, 张国华, 等. 用浸涂法制备飘浮负载型 TiO₂ 薄膜光催化降解辛烷[J]. 环境化学, 1997, 16(5): 413–417.
- [25] 周文富, 黄河宁. TiO₂/SiO₂ 漂浮固定床多孔材料光催化氧化活性研究[J]. 工业催化, 2001, 9(1): 40–44.
- [26] 施周, 张文辉. 环境纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 89–100.

The Application of Nanomaterials Technology

He Dannong

(National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241)

Abstract: This paper lists a lot of examples in the area of polymer, coating and photocatalysis water treatment from the perspective of nanomaterial application. In the polymer field, nanomaterial has good effect in improving the mechanical properties of polymer materials, such as polyvinyl chloride and polypropylene and as additive, nanomaterial can do much better than micro-materials concerning many mechanical properties. In the coating field, nanomaterial is widely applied in improving the mechanical, optical, thermal and electrical properties. In the photocatalysis field, nano-photocatalysis materials have higher treat efficiency than traditional materials and have extensive application in the field of the photodegradation of organic contaminant in water, photocatalysis treatment of printing and waste water, photocatalysis degradation of organic phosphorous pesticide, and photocatalysis treatment of petroleum contaminants on water surface. In addition, the paper also analyzes and discusses the principles and outstanding performance of nanomaterial, so as to provide a comprehensive and scientific understanding of the current situation and application development of the nanomaterial.

Key words: nanomaterials; polymer; coating; photocatalysis water treatment; application