GUODU JINSHU YANGHUAWU ZAI HUANJING BAOHUZHONG DE YINGYONG

过渡金属氧化物在环境保护中的应用

贾 瑛 许国根 侯立安 著

中国环境出版社

GUODU JINSHU YANGHUAWU
ZAI HUANJING BAOHUZHONG DE YINGYONG

ISBN 978-7-5111-2873-7



定价：80.00 元

过渡金属氧化物在环境保护中的应用

贾　瑛　许国根　侯立安　著

中国环境出版社·北京

图书在版编目（CIP）数据

过渡金属氧化物在环境保护中的应用/贾瑛，许国根，侯立安著. —北京：中国环境出版社，2016.9

ISBN 978-7-5111-2873-7

Ⅰ. ①过… Ⅱ. ①贾… ②许… ③侯… Ⅲ. ①过渡金属化合物—氧化物—应用—环境保护—研究 Ⅳ. ①X

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 170104 号

出 版 人 王新程
责任编辑 孔 锦
责任校对 尹 芳
封面设计 岳 帅

出版发行 中国环境出版社
（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（总编室）
010-67187041（第一分社）
发行热线：010-67125803，010-67113405（传真）
印 刷 北京中献拓方科技发展有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2016 年 9 月第 1 版
印 次 2016 年 9 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 26.25
字 数 450 千字
定 价 80.00 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

前　言

过渡金属元素是指元素周期表中 d 区的一系列金属元素，简称过渡金属。过渡金属由于具有未充满的价层轨道，基于 18 电子规则，性质与其他元素有明显差别。特别是过渡金属氧化物。

过渡金属氧化物具有各种各样的物理性质及化学性质，而且经常同一种过渡金属氧化物材料会显示多种物理性质，如铁磁性、铁电性、超导体、热电效应、光电效应、压电效应、磁致伸缩、磁电耦合、超流体等。正是具有这样的性质，过渡金属氧化物作为各种功能材料得到了广泛的应用。如 TiO_2、ZnO 等氧化物作为光催化剂被用于有机污染物的治理；Pd 及其 PdO 等贵金属氧化物作为催化剂而广泛应用于化学工业。低价氧化物易形成 P-型半导体，高价氧化物易形成 n-型半导体。

过渡金属氧化物还可以通过复合技术以及掺杂等技术改善单一氧化物的性质。过渡金属复合氧化物是由两种或两种以上的过渡金属氧化物复合而成的多元氧化物。过渡金属复合氧化物兼具组成复合氧化物的每一氧化物的性质，比单元氧化物有更加好的性质，如用于电源、光学、磁学的性质，还具有稳定性好、耐高温、耐腐蚀、高硬度等性质特点。例如标准钙钛矿的分子通式为 ABO_3（A 与 B 代表两种不同的金属离子），当其中 A 或 B 位被其他金属离子取代或部分取代后可合成各种复合氧化物，形成阴离子缺陷或不同价态的 B 位离子，是一类性能优异、用途广泛的新型功能材料。氧化物掺杂就是在氧化物中掺入少量杂质（元素或化合物），如在 ZnO 中掺入三价的铝，氧化物的掺杂可以改变原来氧化物的性质，使材料、基质产生特定的电学、磁学和光学等性能，

从而使其具有特定的价值或用途。例如通过掺杂可以改善 ZnO 的气敏特性，提高检测灵敏度。

过渡金属氧化物作为功能材料已经在众多领域得到了应用。为了更好地推广过渡金属氧化物在各个领域的应用，我们不惮浅陋，对过渡金属氧化物的光催化和电磁等性能的研究成果进行了收集、整理和总结，尝试完成了本书。

本书共分 6 章，第 1 章、第 2 章分别介绍了过渡金属氧化物的一些相关基础知识，第 3 章介绍铁钴镍纳米复合材料的制备及电磁防护性能，第 4 章介绍纳米 TiO_2 复合材料的制备及光催化性能，第 5 章介绍纳米 ZrO_2 复合材料制备及催化性能，第 6 章介绍锰锌等其他过渡金属氧化物的制备及性能。本书参阅了国内外有关过渡金属方面的文献资料，融入了我们在此领域的一些研究成果，对过渡金属氧化物的结构、制备、表面性能及改性、复合等基础性知识作了论述，并较详细介绍了它们在环境保护中的应用情况。

由于过渡金属种类众多，性质各一，不可能在本书中一一介绍，而且有关过渡金属的新成果、新应用不断涌现，再加上笔者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

本书出版得到了火箭军工程大学“2110 工程”的资金资助和科研部机关的大力支持，得到了六系领导的指导和帮助，中国环境出版社孔锦编辑对本书的内容提出了宝贵的意见，研究生梁亮、秦章程、冯程、张颖、王幸运、刘田田、罗成等完成了一部分实验工作及章节的撰写，在此一并表示诚挚的感谢。

笔　者

2016 年 4 月于西安

目　录

第 1 章　绪论 1
1.1　过渡金属元素性质 1
1.2　过渡金属氧化物 2
1.3　纳米材料复合技术 3
1.4　纳米复合材料的功能设计与制备 5
1.5　纳米复合材料研究展望 7

第 2 章　纳米功能材料 8
2.1　纳米材料的性质 8
2.2　纳米材料的制备 13
2.3　纳米功能材料 17
2.4　纳米材料在环境保护中的应用 21
参考文献 25

第 3 章　铁钴镍纳米电磁材料制备及电磁净化性能的研究 26
3.1　磁流体 Fe_3O_4 纳米颗粒 26
3.2　磁性纳米复合材料 38
3.3　碳纤维基铁钴镍磁性复合材料及电磁屏蔽性能 67
3.4　铁钴镍电磁屏蔽涤纶织物 100
参考文献 127

第 4 章　纳米 TiO_2 基复合材料的制备及光催化性能研究 135
4.1　TiO_2 的表面特性 135
4.2　纳米二氧化钛在环保领域中的应用 137

4.3 纳米二氧化钛性能的优缺点 138
4.4 纳米二氧化钛性能的改进 139
4.5 TiO_2 在 TNT 废水处理中的应用 143
4.6 改性 TiO_2/ACF 光催化降解 TNT 废水 163
4.7 多孔碳材料负载 TiO_2 光催化降解偏二甲肼废水 171
4.8 纳米 TiO_2 光催化还原硝基氧化剂废水研究 196
4.9 固体超强酸/TiO_2 光催化降解偏二甲肼废水 212
参考文献 261

第 5 章 纳米氧化锆及催化性能研究 265
5.1 氧化锆的基本性质 265
5.2 氧化锆纳米材料的应用 266
5.3 不同形貌纳米氧化锆的可控合成 267
5.4 纳米氧化锆材料及环境保护中的应用 299
参考文献 302

第 6 章 其他过渡金属氧化物材料的制备及性能研究 306
6.1 光催化剂纳米 ZnO 材料 306
6.2 ZnO 复合材料的制备及光催化性能研究 323
6.3 稀土掺杂 ZnO 的制备及光催化性能研究 333
6.4 贵金属修饰 ZnO 的制备及光催化性能研究 346
6.5 ZnO 光催化还原研究 361
6.6 ZnO/TiO_2 纳米复合粒子的制备与光学性能 369
6.7 MnO_x/AC 催化剂制备及催化 O_3 降解甲基肼研究 384
参考文献 410

第1章 绪 论

过渡金属元素是指元素周期表中 d 区的一系列金属元素，简称过渡金属。一般来说，这一区域包括 3～12 一共十个族的元素，但不包括 f 区的内过渡元素。大多数金属都是以金属氧化物或硫化物的形式存在于地壳中，只有金、银等几种单质可以稳定存在。最典型的过渡金属是第 4～10 族，铜一族能形成配合物，但由于 d^{10} 模型较为稳定，最高价只能达到+3，靠近主族的稀土金属没有可变价态，也不能形成配合物。第 12 族元素只有汞有可变价态，锌基本上就是主族金属，由于性质上的差异，有时铜、锌两族元素并不看作是过渡金属，这时区元素这一概念也就缩小到第 3～10 族，铜锌两族合称 ds 区元素。

1.1 过渡金属元素性质

过渡金属由于具有未充满的价层轨道，基于 18 电子规则，性质与其他元素有明显差别。

过渡元素全部为金属，共化合物颜色多、变价多、形成配合物多。与同周期碱金属或碱土金属相比，过渡金属因为原子小，原子量大，s 与 d 电子都参与成键，使得其密度大、硬度大、熔沸点高。

同周期过渡元素自左向右，由于有效核电荷数的增加，原子半径逐渐缩小，密度增大，但 d^{10} 电子有较大屏蔽作用，所以铜族前后原子半径增大，密度减小。重铂金属密度最大；同周期，自左向右，由于单电子数增加，形成较强金属键，所以铬族熔点最高，然后由于单电子数减少，自左向右熔点有规则下降，铼和钨的熔点最高。

由于很多过渡元素的电子构型中都有不少单电子，较容易失去，所以这些金属都有可变价态。有的如铁还有多种稳定存在的金属离子。过渡金属最高可显+7（锰）、+8（锇）氧化态，前者由于单电子的存在，后者由于能量太高，价电子结

合得较为松散。高氧化态大多存在于金属的酸根或酰基中。

同周期自左向右，过渡元素的氧化态先升高后降低；同族自上向下，高氧化态趋于稳定。对于第一过渡系，高氧化态经常是强氧化剂，稳定价态为+2、+3，低氧化态较稳定，还原性强，$\varphi^0_{M^{2+}/M}$ 为负，能置换出氢气，自左向右活泼性减弱。同一过渡系，最高氧化态含氧酸的标准电极电势自左向右增大，即氧化性逐渐增强，自上而下标准电极电势降低。与同周期主族元素相比标准电极电势较低。

第二、第三过渡系元素活泼性较差，$\varphi^0_{M^{2+}/M}$ 一般为正，自左向右活泼性减弱，高氧化态稳定。由于原子半径大，价电子能量高的原因，低氧化态很难形成，其高氧化态也没有氧化性。

同一族的第二、第三过渡系元素具有相仿的原子半径和相同的性质，这是由于镧系收缩造成的。

由于空的 d 轨道存在，过渡金属很容易形成配合物。金属元素采用杂化轨道接受电子以达到 16 或 18 电子的稳定状态。当配合物需要 d 价层轨道参与杂化时，d 轨道上的电子就会发生重排，有些元素重排后可以使电子完全成对，这类物质就称为反磁性物质。相反，当 d 价层轨道不需要重排，或重排后还有单电子时，生成的配合物就是顺磁性的。过渡金属及其化合物一般是顺磁性物质。反磁性的物质没有颜色，而顺磁性的物质有颜色，其颜色因物质而异，甚至两种异构体的颜色都是不同的，一些金属离子的颜色也是单电子的缘故。

1.2 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物又称过度金属氧化物，包括过渡金属及其氧化物材料。

过渡金属一般都能生成一种或多种价态的氧化物。过渡金属复合氧化物有多种分类方法，按照晶型结构上，可分为钙钛矿型、烧绿石型、尖晶石型、萤石型、白钨矿型和岩盐型等；按照组成中金属元素与非金属元素的化学计量比，可分整比和非整比复合氧化物；按照化学组成的不同，可分为前过渡元素复合氧化物、稀土复合氧化物、铁基复合氧化物等。

过渡金属氧化物具有各种各样的物理性质及化学性质，而且经常同一种过渡金属氧化物材料会显示多种物理性质，如铁磁性、铁电性、超导体、热电效应、

光电效应、压电效应、磁致伸缩、磁电耦合、超流体等。正是具有这样的性质，过渡金属氧化物作为各种功能材料得到了广泛的应用。如 TiO_2、ZnO 等氧化物作为光催化剂被用于有机污染物的治理；Pd 及其 PdO 等贵金属氧化物作为催化剂而广泛应用于化工业。低价氧化物易形成 P-型半导体，高价氧化物易形成 n-型半导体。

过渡金属氧化物还可能通过复合技术以及掺杂等技术改善单一氧化物的性质，是由两种或两种以上的过渡金属氧化物复合而成的多元氧化物，它通过改变结构的复合度、对称性以及联结类型等参数可以大幅度地、定向地改变材料的物性参数，因此可以按照不同用途通过优化组合实现最佳配合，从而获得材料的性能最佳值。对于类似的用途可以通过对复合材料的结构调整达到满意的结果，而不必要开发新的材料。对功能材料进行复合，可以通过交叉耦合产生新的功能效应，甚至可以出现二者都不具备的功能。过渡金属复合氧化物兼具组成复合氧化物的每一种氧化物的性质，比单元氧化物有更加好的性质，如用于电源、光学、磁学的性质，还具有稳定性好、耐高温、耐腐蚀、高硬度等性质特点。例如，标准钙钛矿的分子通式为 ABO_3（A 与 B 代表两种不同的金属离子），当其中 A 或 B 位被其他金属离子取代或部分取代后可合成各种复合氧化物，形成阴离子缺陷或不同价态的 B 位离子，是一类性能优异、用途广泛的新型功能材料。

氧化物掺杂就是在氧化物中掺入少量杂质（元素或化合物），如在 ZnO 中掺入三价的铝，氧化物的掺杂可以改变原来氧化物的性质，使材料、基质产生特定的电学、磁学和光学等性能，从而使其具有特定的价值或用途。如通过掺杂可以改善 ZnO 的气敏特性，提高检测灵敏度。

1.3 纳米材料复合技术

根据国际标准化组织的定义，复合材料是指由两种或两种以上物理性质和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固相材料。

复合材料中，通常有一相为连续相，称为基体；另一相为分散相，称为增强材料。

复合材料根据复合组分可以分成以下几类。一是有机-无机纳米复合材料。它是由有机相和无机相两相复合组成或者组装的体系，如硫醇表面活性剂/FeOOH 纳米

复合体系；各种乳液稳定的纳米复合体系等；二是聚合物-无机纳米复合材料，它以有机高分子聚合物为连续相与纳米颗粒进行复合所得到的复合材料。如尼龙-蒙脱土纳米复合材料就是二维片状结构的无机材料蒙脱土以纳米尺度分散到聚合物基体中形成的纳米复合材料；三是无机-无机纳米复合材料，即是两种以上的无机物通过适合的方法复合在一起。例如通过共沉淀法可以制备复合金属氧化物纳米复合材料。

目前制备超微粉末复合材料的方法有共混法、超微无机粒子直接分散法、层间插入法、反应器就地合成法等。

在共混法中通常可以采用熔融共混法、溶液共混法。由于超微无机粒子的表面能大，易于聚集，因此用通常的共混法制备复合材料非常困难。若在粒子薄膜覆盖一层单分子层的薄膜活性剂，则可以防止粒子的聚集，做到超细微分散。用这种方法制备的粒径为 10 nm 左右的超微粒子 TiO_2/PP 材料，机械性能比纯 PP 有较大提高，弯曲模量、冲击强度、热变形温度均有所上升。

反应器就地合成法是在单体溶液中溶解超微粉末，然后进行聚合，形成超微粉末良好分散的方法，也有的在挠曲性聚合物中先溶解聚合物刚直棒状单体，然后聚合，形成聚合物在聚合物基体中分子分散的复合材料。

复合材料受各组成物质的物理、化学性质影响，特别是当各组成材料为纳米结构更是如此。纳米材料对复合材料性能有以上的影响。

（1）纳米粉末的粒径对复合材料性能的影响。纳米粉末的粒径对材料的性质有非常明显的影响，直接影响复合材料的物理性能和机械性能。

对复合材料拉伸强度的影响。普通填料填充后一般都会使材料的拉伸强度有明显下降，而采用超微粉末后，拉伸强度会有所增加，在一定范围内出现极值。如 SiO_2 填充材料在 SiO_2 的填充体积为 4%左右时拉伸强度达到最大值。

对复合材料断裂伸长率的影响。研究表明，分别采用碳酸钙的普通填料、微米粉和超微粉填充到 PE 中吹塑，随着粒子粒径的减小，粒子表面电性、疏水性、反应特性等都发生了变化，使得断裂伸长率提高。

对复合材料杨氏模量的影响。对于相同的基体和填料，采用相同的处理方法，微米级填料使得复合材料的杨氏模量略有上长，增长平缓，而纳米粉末则使复合体系杨氏模量急剧上升。造成这种现象的原因是因为超微粉末粒径小，比表面积大，表面原子所占比例大，易于使聚合物充分的吸附、键合。

（2）不同种类纳米粉末对复合材料性能的影响。采用不同种类的粒子填充的

效果不同，而且往往还会引起协同效应，使材料的性能在某一点上出现极值。这是由于不同粒子的官能团种类、数目及表层厚度不同，粒子与有机互相作用的同时粒子之间也相互吸附，从而表现出协同效应。如用同粒级的超微碳酸钙和超微滑石粉进行不同配比的实验，其拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率均有不同的变化。当填充量增大，单纯采用碳酸钙或滑石粉都使冲击强度、断裂伸长率减小，而协同效应使冲击强度、断裂伸长率不断增大。

1.4 纳米复合材料的功能设计与制备

纳米复合材料的功能设计内容包括：①纳米材料的选择。根据设计意图，选用合适的纳米材料，如赋予复合材料超顺磁性，可选择铁或铁系氧化物等单一或复合型纳米材料，对于要求发光、抗紫外的体系，可选择稀有金属铕或钛系氧化物等纳米材料；②基体聚合物材料的选择设计。依据纳米复合材料的适用环境，选合适的有机聚合物基体，如高温环境，必须选择聚醚酮或者聚酰亚胺耐高温聚合物。选择复合材料的复合方法也是必须考虑的因素，如选择原位聚合原位插层或者原位溶胶-凝胶技术成型等，都涉及纳米复合材料的界面设计，即以提高纳米材料与聚合物基体的界面作用，充分发挥不同属性的两种组分的协同效应为准则。因此，聚合物纳米复合材料的功能设计主要是以纳米材料的选择和复合材料的设计，前者对材料性能起着关键的作用，后者是如何更有效地发挥这种作用。在功能设计中主要关心的内容就是纳米材料的粒度和分散程度。

通过纳米复合材料的功能设计，已获得材料各组分的相关信息，在此基础上，就需要采用一定的方法进行合成制备，即纳米复合材料的合成设计。纳米复合材料的合成设计，就是以最简单、最捷径的技术获得纳米颗粒均匀分散的复合材料的科学方法论。

纳米复合材料合成设计的关键内容之一是纳米颗粒的表面处理，即稳定化问题。目前，这些处理方法借助经典的微米颗粒表面处理技术，可以分为沉淀反应改性、表面化学改性，机械力化学改性，高能处理改性、胶囊化改性以及插层改性。这些纳米复合的稳定化技术以材料的使用要求为目的，解决纳米颗粒在复合材料基体中均匀分散及防止纳米颗粒聚并或者产生相分离的问题。

在纳米复合材料的稳定化设计中，采取这些技术的总的思路是依据聚合物的化学结构与带断键残键的纳米粒子的表面电荷，在二者之间形成共价键、离子键、

配位键或者亲和作用的基团，就是形成匹配的相互作用。

（1）形成共价键。利用聚合物链上的官能团与纳米颗粒的极性基团产生化学反应，形成共价键，如在聚合物链上的羧基、卤素磺酸基等与纳米颗粒表面的羟基等在一定的条件下能够形成稳定结合的共价键；也可以通过含双键的硅氧烷参与聚合物前驱体的聚合，形成硅氧烷为支链的聚合物。硅氧烷的部分水解或与正硅酸的共水解形成与聚合物主链以共价键结合的硅胶纳米颗粒，这种共价键的存在使复合体系稳定存在。

（2）形成离子键。离子键是通过正负电荷的静电引力作用而形成的化学键。如果聚合物链和纳米颗粒离子彼此带有异性电荷，则形成的离子键可以稳定纳米复合体系。例如，在酸性条件下，苯胺更容易插层到钠层蒙脱土中，形成 PAN/MMT 复合材料，其中形成的聚苯胺盐类与 MMT 硅酸盐片层上的反粒子以离子键的方法存在于片层之间，这种离子键的结合稳定了复合体系。

（3）形成配位键。有机基体与纳米颗粒以电子对和空电子轨道相互作用的形式产生化学作用，产生纳米复合材料。例如，以溶液法和熔融法制备的聚氧化乙烯（PEO）/MMT 纳米复合材料，PEO 分子与 MMT 晶层中的 Na^+以配位键的形式产生 PEO—Na^+配位物，使 PEO 分子以单层螺旋构象排列于 MMT 的片层之中。

（4）形成亲和作用。大多数情况下，利用聚合物链结构中的基因与纳米颗粒的相互作用，纳米颗粒由于表面具有很强的亲和力，可与很多聚合物材料产生很强的相互作用，形成稳定的复合体系，以纳米作用能（亲和力）进行复合的关键，就是保证纳米粒子能够在纳米尺度上均匀分散于聚合物基体中。

纳米复合材料的合成主要有四种方法，即溶胶-凝胶法、插层法、共混法和填充法。每一种方法都具有各自的优点和不足，溶胶凝胶法具有纳米微粒较小的粒度和较均匀的分散程度，但合成步骤复杂，纳米材料与有机聚合物材料的选择空间不大。插层聚合或者复合方法能够获得趋于单一分散的纳米片层的复合材料，容易工业化生产，但不足之处是可供选择的纳米前驱体材料不多，仅限于蒙脱土、黏土等几种层状硅酸盐。共混法是纳米粉体和聚合物粉体混合的最简单、方便的操作方法，但难以保证纳米材料的纳米级分散。只有采用蒙脱土的插层聚合所得到的纳米复合母料（粒）与聚合物基体进行共混是比较好的纳米分散方法，既经济又实用。填充方法目前仍处于发展初期，其优点是纳米材料和基体聚合物材料的选择空间大，纳米材料可任意组合，任意分散或者其形态是聚合物的粉体、液体、熔融体等，或者是聚合物的前驱体小分子溶液。制备这类复合成型方法很多，

且都能满足不同的使用要求。

1.5 纳米复合材料研究展望

经过数十年的努力，纳米复合材料的研究已取得了丰硕的成果，但也存在着一些问题，需要在今后的研究中关注。

（1）无机相分布不规则。在制备纳米复合材料中，如果没有采用稳定化设计或稳定化方法不合适，则在所得到的纳米复合材料中，无机相几乎全部是“无序分布”的，用纳米粉体与聚合物混合，得不到真正意义的纳米复合材料有序结构，制得的材料并不具备纳米材料的特性。

（2）无机相形态难控制。在合成纳米无机材料时，存在难以达到精确调控粉末组成与化学计量比，难以调控粒度与形态，难以制备成分准确、粒度均匀的高质量超微粉，特别是难以收集与存在纳米粉体等一系列的问题，这些问题制约着纳米材料的工业化生产及应用。

（3）存在界面问题。在纳米粒子的表面改性时，要涉及几个原子界面与性质的控制，与有机相的有效结合技术还需要进一步探索。

（4）分散方法需改进。纳米粒子在聚合物中的分散方法还有待于进一步的探索和研究，目前只在为数不多的聚合物体系中成功地制备出纳米复合材料。

第 2 章　纳米功能材料

功能材料是一类新兴材料，它具有能量转换的特异功能，材料本身受外界环境（化学或物理）刺激后便产生特定的功能，一般是将光、磁、声、热和机械力等能量转换为相应的电信号，具有敏锐的应答能力，可进行选择性、特异性工作，如光功能、生物功能、分离功能、导电功能、磁性功能、催化功能等。

功能材料按其显示功能的过程分为一次功能和二次功能。一次功能是指当向材料输入的能量和从材料输出的能量属于同种形式时，材料起能量传送部件作用，这样的功能材料称为载体材料。二次功能是指当向材料输入的能量和材料输出的能量属于不同的形式时，材料起能量转换部件作用，又称为高次功能。

功能材料属于高新技术的范畴，是 21 世纪重点发展的领域，例如纳米功能材料在国家尖端技术、航空航天领域、国防建设中的导弹、新型兵器等方面有十分重要的作用。

2.1　纳米材料的性质

纳米材料按结构和空间形状可以分为以下四类：

（1）具有原子簇和原子束结构的零维纳米材料；

（2）有纤维结构的一维线性纳米材料；

（3）具有二维结构的层状纳米材料；

（4）晶体尺寸至少有一个方向在几个纳米范围的三维纳米材料。

一旦物质进入纳米级后，其性质与原来宏观情况下所表现出来的性质有天壤之别。纳米材料不仅光、电、磁特性发生变化，而且具有辐射、吸收、催化、杀菌、吸附等许多新的特性，如小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应，表面和界面效应等。

2.1.1　小尺寸效应

小尺寸效应是指当微粒的尺寸达到透射深度等特征物理尺寸或更小时，材料表现出不同于大块材料的声、光、电、磁、热以及力学等性能。它反映了粒子从宏观到微观过渡过程中，粒子的尺寸对材料物理性质的影响。一般而言，从微米到纳米的转变过程中，粒子性能的变化都可以归结为尺寸效应。从表 2-1 可以看出尺寸效应是体积效应、表面效应、量子效应等物理效应转变的综合表现。当体系的尺度进入纳米尺寸，宏观体系中的主导效应——体积效应逐渐被表面效应所取代，而当尺寸进一步减少到几个纳米时，则量子效应呈现。

表 2-1　不同尺度粒子下的主要物理效应

粒子的直径/nm	粒子中包含的原子数	表面原子的占有率/%	呈现粒子特征的主要效应
＞1 000	＞10^{11}	＜0.01	体积效应
1 000～100	10^{11}～10^{7}	0.01～0.1	表面效应开始呈现
100～10	10^{7}～10^{4}	0.1～0.2	表面效应逐渐超越体积效应
10	3×10^{4}	20	表面效应为主体效应，体积效应弱，量子效应逐渐呈现
4	4×10^{3}	40	
2	3×10^{2}	80	体积效应不再作用，表面效应逐渐转化为量子效应
1	30	99	
＜1	＜30	＞99	原子簇、分子的量子效应

2.1.2　表面效应

纳米材料颗粒的平均粒径小于 100 nm。表征纳米微粒的一个重要指标是比表面积 S_w，它与粒径的关系如下：

$$S_w = \frac{K}{\rho D} \tag{2-1}$$

式中，S_w 为粒子的比表面积（m^2/g），D 为平均粒径，ρ 理论密度，K 为有关粒子形状的常数，对于球形和立方体粒子，$K=6$。

从式 2-1 中可以看出，随着尺寸的减少，纳米微粒的比表面积迅速增加。比表面积是纳米微粒重要的性质之一，其主要特征与微粒表面结构有关。因为纳米结构在微粒表面产生了原子表面层，而且纳米微粒的比表面积很大，所以位于表