

# 物质的特殊形态——超微粒

李若林 李增发 张光寅

(南开大学物理系固体能谱研究室)

固体材料的超微粒及其聚集体、超聚合物、超弱固体的研究正在开辟材料科学的一个崭新的研究领域<sup>[1]</sup>。超微粒及其形成物的不寻常的特性,使它们在电子工业、催化剂工业、磁性材料及陶瓷材料等的研制方面越来越引人注目,给理论和实验工作者提出了许多新的课题。由于超微粒在磁性、内部压力、光吸收、热阻和熔点等方面有种种特殊的性质,因而被称为通往二十一世纪的新材料。

所谓超微粒是指那些由于粒度变得极小(1—100 nm),因而表现出与物质本来的性质明显不同特性的粒子。

一般我们所说的“看到”一词,是指感受到照射在物体上的光的明暗,但如果被观察物体的大小与光的波长相近,或者比光波波长更小的话,则被观察物体的明暗本身完全模糊,无论如何提高放大率都无济于事。由于超微粒的粒度为1—100nm,因而利用一般的光源和光学手段难于测量它的大小和形状。

通过X射线和电子束衍射,我们可以获得超微粒集团的晶体结构、大小及某种程度形状的信息。利用电子显微镜,我们能够分析每一个微粒的晶体结构,也能够观察更大的微粒的各部分和内部结构。

## 一、超微粒的性质

金属可以充分反射光,金属的粉体也反射光,整体呈白色或灰色,而金属的超微粒却很黑而不反射光,粒度越细越呈很深的黑色。另外,在超微粒状态下,熔点降低(例如,10 nm的粒度下,铁降低33℃,金降低27℃),并且粒度越细降低得越显著。这两个特点可以说是超微粒

的特殊性质<sup>[2]</sup>。目前,还没有从理论上对这些超微粒的特点进行应有的讨论。

此外,超微粒在光学、电磁、热和其它物理特性方面也与原来块体物质的特性不同,即使是同种物质,同样粒度的超微粒,由于其制备方法、所处环境和测量方法的不同,所显示出的特性也有很大的差异,因此,在判断所观察到的性质是否是超微粒本身的特点时需要慎重。

超微粒的特异性质大体可分为表面效应和体效应两方面。超微粒的特异性质主要是由于电子和晶格体系的自由度有限以及表面积和体积比很大而产生的。

当我们考虑大块物质时,内部原子和表面原子所处的环境完全不同。在物质内部,原子周围有其它原子包围,而在表面,只有一侧有原子,另一侧则为真空或其它物质的原子,因此表面原子所显示的性质与内部原子完全不同。对半径为 $r$ 的超微粒球状物质,设原子直径为 $a$ ,则表面原子所占比例大体为

$$4\pi r^2 \cdot a / \frac{4}{3} \pi r^3 \cong a/r.$$

对于普通的大块物质, $a \ll r$ ,表面原子所占比例非常小,它们所显示的性质对整个物质的性质没有影响;而在超微粒中,不能忽略表面性质,这就是表面效应。图1给出了微粒直径的大小和构成微粒的全部原子中表面原子所占的比例之间的关系。可以看出,在10 nm以下,表面原子的比例迅速增加,20 nm以上的区域,表面原子所占比例接近于大块晶体。

另外,比表面积(单位体积的表面积)的显著增大,使超微粒的表面成为极有活性的表面<sup>[3]</sup>,如果将刚制成的超微粒暴露在大气中,瞬间就会氧化。为什么具有这样的活性呢?如图

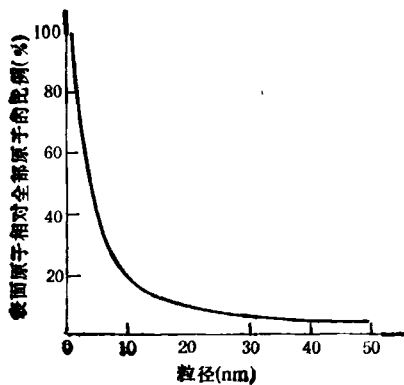


图 1

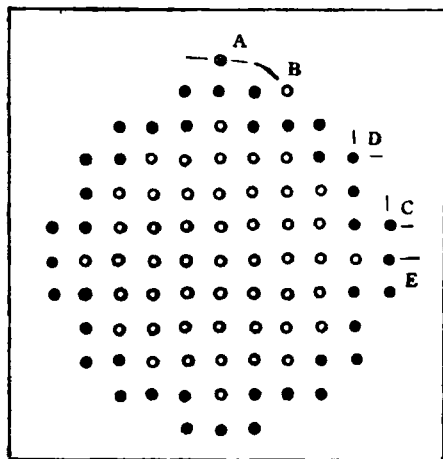


图 2 将简单立方结构的晶格的原子尽可能地接近圆(或球)形进行配置的超微粒模式图(黑实心点表示表面原子;空心圈表示内部原子;A,B,C,D 表面原子的特殊位置;条线表示失去的近邻原子数)

2所示,将简单立方晶格结构的原子尽可能地排列成接近于圆形或球形,黑实心点是表面原子,空心圈是内部原子。为简单起见,我们作二维考虑,这时就有可能缺少一个最近邻原子的表面原子(E)和缺少两个最近邻原子的表面原子(C和D)。如果存在象A原子那样缺少三个最近邻原子的表面原子,那它将极不稳定,它将会进入B位置。

超微粒体积小,所含原子少,质量也极小,因此许多现象就不能用通常有无限个原子的很大体积的物性加以说明,这些特殊的现象通常称为体效应。以往的固体热振动只限于晶格振

动,整个物质并没有发生振动,而轻小的超微粒,不仅有晶格振动,而且整个微粒都可能发生振动。又如,金属中的导电电子,在某一幅度的能带范围内,能量可以连续自由地取值,这个能带本可以分为相应于金属中电子数目的细能级,但由于电子的数量极多,接近无限,因此能级的间隔几乎为零,形成准连续的带。但在超微粒中,电子的数量有限,上述能级间隔就不再是零,而是一有限值 $\delta$ ,这样原来的能带就不再一定是连续的带了(久保效应)。从这一考虑出发,可以预计,与块体材料相比,超微粒会有自旋配置、电子比热、光吸收的异常等特性,但是,如果出现这些异常,必须是能级间隔 $\delta$ 大于电子的热振动能量 $k_B T$ ( $k_B$ 为玻耳兹曼常数)时,对于粒径为几个nm的金属超微粒,对应于 $\delta \geq k_B T$ 的临界温度大约是1K左右。可见金属超微粒在低温中就不是金属了<sup>[2]</sup>。

在超微粒的热性质中,还有“涨落”。就整体看,即使在热方面处于平衡的状态,如果进行局部的观察,那么正象在布朗运动中所看到的那样,在某一局部有能量集中,或者分散而比其它部分少,这种能量的不稳也就是波动。观测部分的体积越小,波动越大。在超微粒这样小体积中的热波动是相当大的,尤其在低温下,其影响有可能表现在比热方面。

可以考虑把上述表面效应和体效应结合起来表现超微粒的性质,但必须注意,上面所述都是对真空中孤立的一个超微粒而言,对处于超微粒粉体和胶质媒介中情况下的超微粒,情况还要复杂。一般,当超微粒相互接触时,就会形成聚集体,很难再使它们分开,人们认为这是由于表面原子成键的作用。

此外,在研究超微粒的物性及其应用时,需要了解超微粒的晶体结构与形态的信息。很多“大块”物质的晶体结构,几乎都是已知的。因此,几乎没有必要从物质的晶体结构来考察问题。但是,对于超微粒,就要观察一下在大的晶体中所看不到的超微粒特有的晶体结构。

为了克服一般晶体结构分析法的缺点并且适于超微粒的情况,人们采用电子显微镜分析

法。由于目前电子显微镜的发展,使得能够在原子分辨率的水平上对超微粒的晶体结构进行观察和分析。超微粒的微小化,使得平均单位体积的自由能增加,超微粒的晶体结构出现不稳定。由电镜观察得出<sup>[4]</sup>,一定原子数量的超微粒形状在热平衡下是不确定的,在某些因素(例如电子束照射或二次电子发射引起的微粒表面带电)影响下,可使其原子排列(晶体结构)发生变化,而且粒子外形也发生变化。这些原子(分子)团(cluster)所构成的微粒外形的变化首先意味着它的结构的不同,例如很多铁磁材料的原子(分子)团不成“粒”状而是成“针”状外形。由于高倍率电子显微镜的发展,不但使观察超微粒外形成为可能,而且还能观察到微粒表面原子的“异位”或缺陷。

## 二、超微粒的制备

在自然界中虽然也存在一些超微粒,但要制作人们需要的超微粒却十分困难。超微粒的制备方法一般有以下几种:溶液化学反应、气相化学反应、固体还原氧化、真空蒸发及气体蒸发等,前四种是工业上常用的方法(目前,工业上还开发出一种用高温等离子体进行蒸发或分解,并使之急骤冷却的方法来制取超微粒)。这方面的主要问题是微粒的纯度、产量、粒度的均匀及微粒直径的可控性等。

实验室制备超微粒的一般方法是蒸发法。它是在惰性气体中使物质加热蒸发,蒸发的金属或其它物质的蒸汽在气体中冷却凝结,形成很细的微粒,沉积在基底上。利用这一方法,可以把金属、合金化合物等几乎所有物质制成超微粒。一般,只要在比较简单的真空蒸镀装置中封入数百 Torr 至数个 Torr 纯度高的惰性气体(Ar, He, Ne),与真空蒸镀一样对蒸发物质进行加热蒸发,就会产生超微粒,并沉积在内壁上。

在制作中更重要的是如何收集超微粒。形成的超微粒能够以分散在气体和液体中的状态得到。要从中分离超微粒,不能使用过滤器,因

为超微粒过滤器的网眼必须是极小,这样的过滤器的网眼会很快堵塞。可以将气体和液体静置一边,依靠重力进行沉积,但又很费时间。在液体的情况下,也可考虑采用离心分离机方法,但最后去除溶液却很困难。若用挥发性溶液,而使溶液蒸发,从超微粒的熔点降低这一点来看,蒸发温度应选得尽可能低。

从气体分离超微粒时,可采用有效的热沉积(Thermal Precipitate)法。当空间存在有温度梯度时,超微粒向温度低的方向移动,并向最冷处析出,热沉积法就是利用这一现象。实际上,如果用液氮等冷却剂来冷却金属或玻璃衬底,使衬底保持在较低的温度,蒸发出的超微粒便可分离并附着在冷却的衬底上,以便收集起来。此外,还有一种方法是把分散有超微粒的气体吹入合适的溶液中制成气泡,在溶液中分离收集超微粒。

在超微粒的制作中必须特别注意纯度。半径为  $r$  的球状超微粒的比表面积为  $r^2/r^3=1/r$ ,超微粒的  $r$  极小,所以比表面积数值很大,假定表面附着一层杂质原子,并设杂质原子与微粒原子有相同的直径  $a$ ,那么杂质原子与微粒原子的比例为  $a/r$ 。如果原子的直径为  $0.2\text{nm}$ ,超微粒半径为  $10\text{nm}$ ,则杂质原子的比例达  $2\%$ ,并且有时比例还要大。因此,在超微粒制取的全过程中,最重要的是要保证超微粒的纯度。

## 三、应用

如前所述,超微粒具有一些大块物质所不具有的特殊性质。通过对超微粒的结晶学、力学、热学、电磁学、光学等物理性质的研究,可以开辟它的广阔的应用前景。现将一些典型应用简述如下:

### 1. 催化剂

催化效应是将物质的表面晶格杂散部分作为活性中心进行反应。比表面积大的超微粒用作高效率的催化剂非常合适。铂超微粒的催化效应就是很好的例子。此外,还有很多物质,只要制备出它们的超微粒,就可以用作较好的催

化剂。超微粒不仅面积大,而且表面曲率极大,可以预期它具有催化活性中心多的特点。另外,还有一种消耗型的应用,即直接将超微粒催化剂向溶液和气体反应体系中进行扩散而加以使用。例如在火箭固体燃料中以超微粒铝作为反应催化剂,可以大大提高燃料的燃烧值。

## 2. 烧结体

物质的体积变得极小时,熔点就会降低。对于这一点,有各种理论来解释,作为从本世纪初提出的课题,现在仍在进行讨论。总之,这是超微粒表面效应的一种。由于超微粒的表面曲率很大。由此产生的表面张力使微粒内部的压力增加,或者比表面积增加,使超微粒的全部内能中熔点低的表面能所占的比例增加,等等,有的解释就以这些为基础。总之,这种熔点降低的特性使超微粒得到应用的重要特性之一。

(1)高熔点材料: 碳化钨(WC)、碳化硅(SiC)和氮化硼(BN)等,在作为结构材料使用时,需要高温烧结过程。如果在原材料粉末中使用超微粒,可望在很低的温度中生成不含添加剂的高密度烧结体。

(2)反应性烧结: 在合成熔点和蒸气压明显不同的物质的合金与化合物时,通过烧结以适当比例混合的几种物质的超微粒,可以获得所要合成的合金或化合物。

人们已在很多方面利用超微粒在低温下具有良好烧结性能这一特点。例如,应用在涂漆薄膜、焊料、陶器上的绘画方面,用超微粒对线路板上的电子线路、衬底上的薄膜等进行低温蒸镀印刷,以及将超微粒用作金属、玻璃和陶瓷等材料的低温焊料等。

## 3. 轻烧结体

超微粒的集合即超微粒的粉体,它是密度为该物质原密度的百分之一左右的物质,通过将它进行轻烧结,可制作出密度为原来十分之一到三分之一左右的孔眼极细的“海绵”。除了用作催化剂和过滤器之外,还可用于以下几个方面:

(1)电池电极: 作为化学电池、燃料电池和光化学电池等的电极,可以增大与液体或气体

的接触面积,以减轻电极材料的重量与体积。

(2)探测器: 通过把轻烧结体暴露在气体和液体之中,利用它很大的表面积摄取气体和液体中的特殊成分,或与这些成分进行反应,由此可产生轻烧结体的电压或电流变化,从而可以探测气体和液体的成分。可望制成高灵敏度的超小型传感器。

(3)贮存气体: 使微粒表面吸附氢燃料加以贮存,这是人们多年来非常重视的研究课题。

(4)热交换器: 对于液氮温度下的致冷机效率,被冷却的膨胀气体与进行压缩的气体之间的热交换效率是很关键的,而且在超低温以下,固体材料的热交换效率显著降低。目前,最好的办法是改进进行热交换的致冷气体与高温气体之间的隔墙,使隔墙与致冷气体的接触面积增大。因为超微粒的轻烧结体表面积很大,如果使用超微粒的轻烧结体,就有希望提高低温热交换率。事实上,银的70 nm的超微粒轻烧结体,已用于 $He^3$ 稀释致冷机上,并且已显示出很好的性能。在提高效率方面,要比仅增大表面积效果更佳,提出了涉及卡皮查电阻的基本问题。

## 4. 复合材料

把金属超微粒混入合成纤维中以防止带静电。把氧化铝( $Al_2O_3$ )超微粒分散在铝金属中,可以提高强度。把磁性超微粒混到润滑油中,可以利用磁场控制高速旋转中的润滑油的粘性。还可以考虑把强磁性超微粒等用作复印超微粒粉体调色剂的原料。在与塑料的复合中,可不改变其强度而能控制电磁性质。另外,还可利用超微粒制作超晶格材料。

## 5. 在医学、生物工程学方面的应用

10 nm以下的超微粒,要比血液中的血球小得多,因此可以在血管中自由地移动,把各种物质的超微粒注入到血管中,送到人体的各部位,可以进行探测和治疗。此外,利用那些与细菌或细胞等同样大小或更小的超微粒的反应,也可考虑进行分裂和发酵的控制等等。

目前,超微粒基本物性的研究已形成一新

(下转第180页)