

文章编号: 1003-7837(2006)02-0113-03

纳米微粒的特性、制备及评估综述

尹艳红, 刘维平

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要:综述了纳米微粒的四个基本特性:量子尺寸效应、表面效应、体积效应及宏观量子隧道效应,并介绍了纳米微粒的制备方法及对纳米微粒评估的方法。

关键词:纳米微粒; 特性; 制备; 评估

中图分类号: TF123.7 **文献标识码:** A

一般把粒径在 1~100 nm 范围内处在原子簇和宏观物种交接区域内的粒子称为纳米粒子。从广义上来说纳米微粒属于准零维纳米材料范畴。当物质组成的精细度达到纳米级时,就会表现出一些奇特的物理、化学性能,从而为新材料的产生创造条件。1955 年,著名物理学家 Feynman 曾设想“如果有一天能按人的意志去安排一个个原子和分子,将会产生什么样的奇迹?”,并提出逐级缩小生产装置,以致最后直接由人类按需排布原子制备产品。

为了实现纳米材料产业的规模化,如何制得高纯、超细、均匀的纳米微粒显得格外重要。关于制备纳米微粒的方法众多。近年来,科学家发明了很多表征纳米微粒的重要工具。

1 纳米微粒的基本特性^[1-2]

1.1 量子尺寸效应

当微粒尺寸下降到某一数值时,金属纳米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级能隙变宽的现象称为量子尺寸效应。这一效应会导致纳米微粒的磁、光、声、热、电及超导电性与宏观特性有显著的不同。

1.2 表面效应

由于表面原子和内部原子所处的环境不同,而引起的种种特殊效应统称为表面效应。超细粉末的粒径与表面原子数的关系见表 1。由表 1 可知,随着粒径的减小,表面原子所占比例迅速增加。这是由于微粒粒径减小,微粒的比表面积急剧变大所致。粒径为 1 nm 的颗粒,其表面原子所占比例为 99%。

表 1 超细粉末粒径与表面原子数的关系

Table 1 Relation of granularity diameter to number of surface atoms of super fine powder

粒径/nm	原子个数/个	表面原子所占比例/%
10	30000	20
4	4000	40
2	250	80
1	30	99

由于大部分原子处于表面,原子配位不足,且具有很高的表面能,致使这些表面原子表现出很强的化学活性,从而引起纳米微粒表面原子运输和结构的变化,同时也引起表面电子自旋构象及电子能谱的变化。

收稿日期: 2005-09-21

作者简介: 尹艳红(1979-),女,江苏连云港人,在读硕士。

1.3 体积效应

体积效应又称小尺寸效应。当微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面附近原子密度减小;声、光、电、磁、热及力学等特性也会发生很大的变化。这就是体积效应。

1.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,如微颗粒的磁化强度及量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应,称为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有非常重要的意义。

2 纳米微粒的制备方法

人们对于纳米微粒的制备方法已进行了大量的研究。纳米微粒的制备方法按照物质的聚集状态可分为气相法、液相法和固相法;按照制备条件可分为干法和湿法;按照制备工艺可分为粉碎法和造粒法;按照制备过程中是否伴随有化学反应发生可分为物理法和化学法。为适应不同目的,制备具有不同物理化学特性的纳米粉末,还派生出许多方法。但无论采用何种制备方法,关键是控制颗粒的大小和获得较窄的粒度分布。根据晶体生长规律,在制备时须加快成核过程,抑制生长过程。一般来说,成核过程只依赖于粒子本身的性质,而生长过程则依赖浓度、温度及溶剂等诸多因素,因此,有效地控制其生长过程可保证纳米粒子具有较小的粒度。

2.1 气相法

2.1.1 气体冷凝法

在低压的氩、氮等气体中加热金属,使其蒸发后形成超微粒(1~1000 nm)或纳米微粒。该法可通过调节气体的压力、蒸发物质的分压即蒸发温度或速率及气体的温度,来控制纳米微粒的粒径。

2.1.2 溅射法

溅射法的原理为:用两块金属板分别作为阳极和阴极,阴极作为蒸发用的材料,在两电极间施加0.3~1.5 kV的电压。由于两电极间的辉光放电,使氩气电离形成Ar⁺离子,在电场的作用下Ar⁺离子冲击阴极靶材表面,使靶材原子从其表面蒸发出来形成超微粒子,并在附着面上沉积下来。粒子的大小及尺

寸分布主要取决于两电极间的电压、电流和气体压力。靶材的面积愈大,原子的蒸发速率愈高,超微粒粒子的获得量就愈多。

2.1.3 混合等离子法

采用沿等离室轴向同时喷出DC(直流)等离子电弧束来防止RF等离子弧焰受干扰,称为“混合等离子”法。该制备方法有以下特点:(1)微粒的纯度较高;(2)等离子体所处的空间大,气体流速比DC等离子体慢,致使反应物质在等离子空间停留时间长,物质可以充分地加热和反应;(3)可使用非惰性气体。

2.1.4 激光诱导化学气相沉积(LICVD)

该法的基本原理是利用反应气体(光敏剂分子)对特定波长激光束的吸收,引起反应气体分子激光光解、激光热解、激光热敏化及激光诱导的化学合成反应。在一定的工艺条件下,获得超细粒子空间成核和生长。

LICVD法具有清洁表面、粒子大小可精确控制、无粘结、粒度分布均匀等优点,可制备出几纳米至几十纳米的非晶态或晶态纳米微粒。

2.2 液相法

2.2.1 沉淀法

在溶液状态下将不同成分的物质混合,在混合溶液中加入适当的沉淀剂制备出纳米粒子的前驱沉淀物,再将此沉淀物进行干燥或煅烧,从而制备出相应的纳米粒子。一般粒子在1 μm左右就可以发生沉淀,而生成粒子的粒径通常取决于沉淀物的溶解度,沉淀物的溶解度越小,粒径也越小。粒子的粒径随溶液的过饱和度减小呈增大趋势。

2.2.2 溶胶-凝胶法

胶体化学法和金属醇盐水解法统称为溶胶-凝胶法。将金属醇盐或无机盐经水解直接形成溶胶或经解凝形成溶胶,然后使溶质聚合凝胶化,再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分,最后得到无机材料。

溶胶-凝胶法的特点:(1)化学均匀性好。由于溶胶由溶液制得,故胶粒内及胶粒间化学成分完全一致;(2)纯度高。粉料(特别是多组分粉料)制备过程中无需机械混合;(3)颗粒细。胶粒尺寸小于0.1 μm;(4)可容纳不溶性组分或不沉淀组分;(5)烘干后的球形凝胶颗粒自身烧结温度低,但凝胶颗粒之间烧结性差,即整体材料的烧结性不好;(6)干燥时收缩率大。

2.2.3 喷雾法^[3]

该法是将溶液通过物理手段进行雾化获得超微粒子的一种化学与物理相结合的方法.其特点是颗粒分布比较均匀,颗粒尺寸为亚微米到10 μm ,具体的尺寸范围取决于制备工艺和喷雾的方法.喷雾法主要有:(1)喷雾干燥法——将金属盐的水溶液送入雾化器,由喷嘴高速喷入干燥室获得金属盐的微粒,然后将其收集后焙烧成所需成分的超微粒子;(2)雾化水解法——将一种盐的超微粒子,由惰性气体载入含有金属醇盐的蒸气室中,附着在超微粒子表面的金属醇盐蒸气与水蒸气反应,分解后形成氢氧化物微粒,经焙烧获得氧化物的超细微粒;(3)雾化焙烧法——将金属盐溶液用压缩空气由窄小的喷嘴喷出而雾化成小液滴,雾化室的温度较高,使金属盐小液滴热解生成超微粒子.

3 纳米微粒的评估^[4]

纳米微粒的评估方法有很多.目前,常用的有X射线衍射线宽法、比表面积法、X射线小角散射法及透射电镜观察法等.下面介绍一下X射线衍射线宽法和比表面积法的计算公式.

当晶粒度很小时,可引起衍射线的宽化,衍射线半高强度处的宽化度 B 与粒径 d 的关系为:

$$d = 0.89\lambda / B \cos\theta, \quad (1)$$

式(1)中: λ 为X射线的波长; θ 为衍射角; B 为单纯

因晶粒度细化引起的宽化度,即实测宽度 B_M 与仪器宽度 B_S 之差,单位为弧度.

$$B = B_M - B_S \text{ 或 } B^2 = B_M^2 - B_S^2.$$

B_S 可通过测量标准物(粒径 10^{-4} cm)的半峰值强度处的宽度得到. B_S 的测量峰位与 B_M 的测量峰位应尽可能靠近.最好选取与被测纳米粉末相同材料的粗晶样品来测得 B_S 值.

比表面积法计算粒径的公式为:

$$d = (6/\rho) \times S_w \quad (2)$$

式(2)中: ρ 为密度; d 为粒径; S_w 为比表面积,一般采用 BET 多层气体吸附法^[5]测量.

另外,在纳米粒子的研究领域中也采用透射电子显微镜直接观察粒子的形貌、分散均匀程度及粒径大小.

参考文献:

- [1] 张立德. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [2] 张敬畅, 刘慷, 曹维良. 纳米粒子的特性、应用与制备方法[J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 14(2): 1-2.
- [3] 苏品书. 超微粒子材料[M]. 武汉: 武汉出版社, 1989.
- [4] 陈鸿利, 杨雪燕, 孙彤. 纳米粒子的一般制备与表征[J]. 承德医学院学报, 2004, 21(3): 270-272.
- [5] 段世铎, 谭逸玲. 界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.

Properties, preparation and evaluation of nanometer particle

YIN Yan-hong, LIU Wei-ping

(Jiangxi University of Science and Technology, School of Material and Chemistry, Ganzhou 341000, China)

Abstract: In this article, four basic Properties of Nanometer Particle are summarized: quantum size effect, surface effect, volume effect, macroscopical quantum tunnel effect, and several ways of preparation and evaluation of nanometer particle are introduced.

Key words: nanometer particle; property; preparation; evaluation