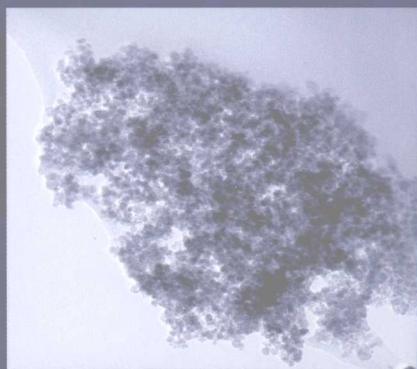
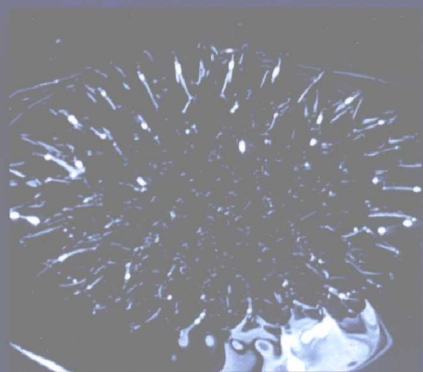


磁性纳米粒 和磁性流体 制备与应用

洪若瑜 主编



化学工业出版社

磁性纳米粒 和磁性流体 制备与应用

洪若瑜 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了磁性纳米粒与磁性流体的制备、改性、表征和应用实例等。主要内容包括：纳米材料的性质，磁性纳米粒与磁性流体的研究现状及应用进展；三氯化铁、硫酸亚铁、硫酸锌、氯化钡等原料的制备与纯化；磁性纳米粒的制备和表面改性，磁性流体的制备；磁性纳米粒和磁性流体的表征；磁性流体的动力学和热力学特性；磁性纳米粒和磁性流体在工业领域、生物技术和医药领域的应用。

本书内容全面，结构完整，可供从事纳米材料研究、生产及其应用开发的科技人员参考，也可作为有关材料专业师生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

磁性纳米粒和磁性流体：制备与应用/洪若瑜主编. —北京：
化学工业出版社，2008.12
ISBN 978-7-122-03772-5

I. 磁… II. 洪… III. ①磁性材料：纳米材料②磁流体
IV. TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 149845 号

责任编辑：李晓红 叶 露

文字编辑：林 媛

责任校对：陈 静

装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：北京市彩桥印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 16 字数 316 千字 2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：48.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2008—62 号

序

纳米科技是 21 世纪对人类的生存和发展有重要影响的高新科技领域之一，它的核心和基础是纳米材料。本书介绍的磁性纳米粒，由于具有良好的化学稳定性和生物相容性、较好的靶向性、优良的生物降解性等特点，加之磁性流体具有的独特磁性流体流变特性，而被认为是最具有发展潜力的新型智能纳米材料，成为近年国内外纳米技术研究的一个热门领域。磁性纳米粒和磁性流体应用广泛，涉及工农业生产、国防、环保、能源及人民生活（衣食住行医）众多方面。

多年来，洪若瑜领导的科研团队在磁性流体领域开展了深入的研究与开发，取得众多基础研究、应用研究的成果。本书结合作者的科研及新产品研发的实践，系统介绍了磁性流体的动力学和传热特性、磁性纳米粒和磁性流体的制备与表面改性方法。特别是针对本领域理论研究较多，应用研究较少的状况，突出介绍了磁性纳米粒与磁性流体在工业领域尤其是在生物医药领域的应用（如磁控靶向药物输送、磁分离、固定化酶、磁热疗、磁共振造影成像等）及其最新进展。

本书内容丰富，理论与实践紧密结合，将科学性和应用性寓于一体。衷心希望本书的出版能对提高我国在纳米磁性材料领域的教学、科研与生产起到积极的促进作用，将磁性流体的研究与应用提高到新的水平。



2008 年 10 月 7 日

前言

20 世纪 60 年代,著名物理学家、诺贝尔奖获得者 Feynman 曾预言:如果人类能够在原子/分子的尺度上来加工材料、制备器件,我们将有许多激动人心的新发现。纳米科技是 21 世纪非常重要、将对人类的生存和发展产生显著影响的科技领域。纳米材料是纳米科技的核心与基础。

本书涉及磁性纳米粒与磁性流体的制备、改性、表征和应用实例等方面内容。磁性流体是借助于表面活性剂的作用,将纳米级的磁性粒子均匀分散在载液中而形成的稳定胶体,在重力场或强磁场作用下仍能够保持长期稳定。磁性流体因其独特的磁流变特性,被认为是材料科学领域最具有发展潜力的新型智能材料。磁性流体的应用涉及旋转密封、油田开采、生物医药、催化剂载体、橡胶/塑料助剂、选矿分离、环保、新能源及节能技术等高新技术。

磁性流体研究起源于 20 世纪 50 年代,美国的 Papell 在 1963 年获得第一个磁性流体制备专利,并于 1965 年在 NASA 航天产品的密封中获得成功应用,从而引发了对这种新型材料的研究开发和应用,并不断地取得新的进展,逐渐从实验室迈向实用化。从近些年召开的磁性流体国际会议情况来看,研究主要集中在磁性流体的制备和保存,磁性流体的流体力学、热力学、磁光效应、磁性流体的实用技术等方面。其中,磁性流体理论方面的研究较多,而其应用方面的研究则较少,主要原因是对磁性流体性能和微观机理掌握不够,应用起来难度大;相关数据缺少,定量计算困难;磁性流体性能测试及标准问题不完善等。

由于纳米粒比表面积大,粉体表面又有很多电荷或官能团,其比表面能高,属于热力学不稳定体系,在制备、分离、后处理及存放过程中极易发生粒子凝并、团聚现象,形成二次粒子,使粒径变大,导致最终应用时失去纳米粒应有的物性和功能。另外,纳米粒很容易与其它原子结合,在空气中会吸附气体并与气体反应,造成粒子的污染。此外,纳米粒与介质的不相容性导致界面出现空隙,存在相分离现象,这样很难得到高性能的纳米复合材料。为了解决这些技术问题,需要对纳米粒的团聚和表面改性进行研究,从而有效地克服纳米粒的应用障碍。本书在系统介绍磁性纳米粒制备方法的同时,还介绍了磁性纳米粒的表面改性。

本书综述了磁性纳米粒与磁性流体在应用中的最新进展,侧重于磁性纳米粒与磁性流体在生物医药领域的应用。在生物医学方面,由于磁性纳米粒具有良好的化

学稳定性和生物相容性、较好的靶向性、优良的生物降解性等特点,被广泛地应用于磁控靶向药物输送、磁分离、固定化酶、磁热疗、磁共振造影成像等领域。在上述领域中,磁性纳米材料的研究进展很快,有的磁性纳米材料已经产品化,进入了实际应用阶段;有的磁性纳米材料已进入临床研究阶段;有更多的磁性纳米材料正处于不同的试验研究阶段。随着纳米材料和纳米生物材料的不断出现和完善,相信在不久的将来磁性纳米材料将会给人类带来更多的惊喜,给生物医学领域带来新的变革和快速的发展。

从1993年起,本书的编著者对纳米粒的合成与改性开展了初步的实验研究。2002年笔者回国后,根据国内外的科研动态,开展了有关纳米材料的制备、表征与应用的研究。2004年在烟台召开的全国颗粒学会年会上,受到化学工业出版社的邀请,开始酝酿撰写一部纳米材料方面的书籍。由于受到导师郭慕孙院士和李洪钟院士严谨作风的影响及其长期的谆谆教诲,编者拟根据自己的科研工作来撰写本书的核心部分。

几年来,本实验室开展了多个相关领域的研究与开发,自2002年以来,发表论文近百篇,SCI收录的论文逾40篇,授权的发明和实用新型专利各1项,一些制备的样品已在一些单位试用,也与多个公司签订了合作生产的合同。

本书系统介绍了磁性纳米粒与磁性流体的制备、改性和表征,同时还介绍了磁性纳米粒的表面改性和聚合物接枝全过程。为突出本书的实用性,本书除了理论工作的介绍以外,还详细讨论了制备磁性纳米粒所需要的主要原料、辅助材料、生产设备、生产工艺、环保生产与产品的实际应用。希望本书对于提高我国在纳米材料,特别是在磁性纳米材料领域的教学、科研与生产方面能起到微薄作用。

在相关工作的研究与开发过程中,本实验室得到了国家自然科学基金(项目编号:20876100、20476065、20736004)、中国科学院过程工程研究所多相反应与复杂系统国家重点实验室、中国科学院煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室、国家教委回国留学基金、江苏省有机合成重点实验室、苏州大学211工程和南京医科大学研发基金(NY0586)的资助;得到郭慕孙院士和李洪钟院士的无私指导和热情鼓励;还得到了南京大展机电技术研究所(南京永研电子有限公司)、苏州纳泰纳米材料有限公司、北京赛诺斯特科技发展有限公司、苏州东方水处理有限责任公司、江苏金山环保工程有限公司等企业的资助;苏州大学第一附属医院、苏州市立医院(东区)和清华大学工程物理系给予了无偿的分析测试和生物试验,美国哈佛大学的魏东光博士(当时在Carl Zeiss公司)为本课题组进行了不少样品的电镜测试,美国原IBM公司的丁剑敏博士与笔者进行了超过十年的合作并合作发表论文,在此一并表示感谢。

苏州大学物理系的李振亚教授曾经建议笔者进行磁性流体领域的研究,狄国庆教授进行了VSM测试并建议笔者进行磁旋光领域的研究,在此表示衷心的感谢。

本书共分7章。由洪若瑜主编。主要参编人员如下:陈莉莉、蔡旭第1章;李

建华第2章；付红平、潘婷婷第3章；任志强、韩燕平第4章；黄光平、蒋俊峰第5章；李建华、张世忠、曹雪第6章；刘国华、冯斌、屈晶苗第7章。毒理试验由苏州大学药学院的高博完成，图7-7由苏州大学第一附属医院郭亮提供，其余的MRI图由刘国华提供，所用MRI造影剂均由笔者课题组提供。书中的许多内容取自本实验室毕业学生的学位论文，在此对参与相关科研工作的其他学生表示感谢。

本书试图将科学性、科普性和应用性寓于一体，并且面向从事或有兴趣致力于纳米科技研究或教学的教师、研究生、本科生、科研工作者和工程技术人员。有些章节也可作科普读物。

由于时间仓促，书中难免有不当之处，敬请读者批评指正。

洪若瑜

2008年11月

于苏州独墅湖高教区

目 录

第1章 纳米材料的基本概念	1
1.1 纳米材料的发展简史	1
1.2 纳米材料的物理和化学性质	3
1.2.1 纳米材料的物理性质	3
1.2.2 纳米材料的化学性质	10
1.3 磁现象与磁性材料	11
1.3.1 磁现象	11
1.3.2 磁性材料	14
1.4 磁性纳米材料和磁性流体	15
1.4.1 磁性纳米粒研究及其应用进展	15
1.4.2 磁性纳米晶材料研究及其应用进展	16
1.4.3 磁性纳米结构材料研究及其应用进展	17
1.4.4 磁性流体研究及其应用进展	18
参考文献	20
第2章 原料的处理	22
2.1 FeCl_3 的制备与纯化	22
2.1.1 FeCl_3 的物理化学性质及其用途	22
2.1.2 FeCl_3 的制备与纯化	23
2.2 FeSO_4 的制备与纯化	29
2.2.1 FeSO_4 的物理化学性质及其用途	29
2.2.2 FeSO_4 的制备与纯化	30
2.3 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备与纯化	33
2.3.1 从废锌铁合金中制备硫酸锌	33
2.3.2 从含锌废液中制备硫酸锌	34
2.4 BaCl_2 的制备与纯化	35
2.4.1 离子交换法	35
2.4.2 盐酸浸取法	36
2.5 其它原料的制备与纯化	38

参考文献	39
第3章 磁性纳米粒和磁性流体的制备	41
3.1 磁性纳米粒的制备.....	41
3.1.1 化学沉淀法.....	41
3.1.2 热解法.....	45
3.1.3 水热法.....	45
3.1.4 溶胶-凝胶法	49
3.1.5 微乳液法.....	51
3.1.6 相转移法.....	53
3.1.7 外加场法.....	54
3.1.8 自蔓延高温燃烧法.....	58
3.1.9 介质分散法.....	62
3.2 纳米粒的表面改性.....	64
3.2.1 物理化学原理.....	64
3.2.2 液相改性.....	65
3.2.3 气固流态化改性.....	69
3.3 磁性流体的制备.....	71
3.3.1 高能球磨法.....	71
3.3.2 表面活性剂法.....	71
3.3.3 表面接枝法.....	72
3.3.4 微乳液法.....	74
3.3.5 真空蒸发-分解法	75
3.3.6 火花电蚀法.....	75
3.3.7 电解沉积法.....	75
3.3.8 等离子体法.....	76
3.3.9 气相液相反应法.....	76
3.4 制备与改性过程的研究.....	76
3.4.1 产品纯度的控制.....	76
3.4.2 产品粒度的控制.....	79
3.4.3 反应动力学研究.....	85
3.4.4 无机包覆中成膜与成核的竞争.....	87
参考文献	87
第4章 磁性纳米粒和磁性流体的表征	95
4.1 磁性纳米粒的表征.....	95
4.1.1 电镜观察法.....	95

4.1.2	电子能量损失谱	99
4.1.3	X射线衍射	100
4.1.4	比表面积法	105
4.1.5	拉曼光谱	107
4.1.6	红外光谱	109
4.1.7	穆森堡尔谱	114
4.1.8	磁特性测定——振动样品磁强计	117
4.1.9	元素测定	119
4.1.10	俄歇电子能谱仪	121
4.2	磁性流体的表征	123
4.2.1	流变测定	123
4.2.2	表面张力测定	127
4.2.3	沉降测定	130
4.2.4	激光粒度散射	135
4.2.5	原子力显微镜	137
4.2.6	稳定性测定	140
4.2.7	古埃磁天平	142
	参考文献	146
第5章	磁性流体的动力学和热力学特性	149
5.1	基本概念	149
5.1.1	流体运动的分类	149
5.1.2	描述流体运动的主要方法	149
5.1.3	流体力学基本概念	149
5.1.4	流体力学基本方程	150
5.2	稳定机制	151
5.3	静力学和伯努利方程	151
5.3.1	静力学	151
5.3.2	伯努利方程	152
5.4	分子模拟预测磁流变特性	153
5.4.1	蒙特卡洛方法	154
5.4.2	格子 Boltzmann 方法	155
5.5	动力学基本方程及其求解	155
5.5.1	基本方程	157
5.5.2	本构方程	158
5.5.3	数值模拟基础	161
5.6	两相流和自由界面流动	162

5.6.1	两相流	162
5.6.2	磁性流体解析模型基本方程	163
5.6.3	自由界面流动	165
5.7	磁性流体的宏观动力学模拟	170
5.7.1	磁性流体-水两相流动的试验和模拟研究	170
5.7.2	磁性流体液滴形成的试验和模拟研究	173
5.8	传热特性的分子模拟	179
5.8.1	分子动力学方法	180
5.8.2	Lattice Boltzmann 方法	181
	参考文献	182
第 6 章	磁性纳米粒和磁性流体在工业领域的应用	186
6.1	磁性作用力的应用	186
6.1.1	磁性流体密封	186
6.1.2	磁流研磨	189
6.1.3	磁粉探伤	191
6.1.4	磁性流体润滑	192
6.1.5	磁性流体陀螺	194
6.1.6	磁性流体扬声器	195
6.2	磁感应悬浮力的应用	196
6.2.1	化合物提取	196
6.2.2	磁浮选	196
6.2.3	磁开关	199
6.3	磁流变液运动阻尼的应用	200
6.3.1	磁流变阻尼	201
6.3.2	磁流变减振	202
6.3.3	磁流变液制动	203
6.4	磁性涂料与屏蔽性能	204
6.4.1	磁性纳米隐身材料	204
6.4.2	磁性纳米材料的隐身机理	205
6.4.3	纳米铁氧体的吸波特性	205
6.4.4	纳米铁氧化物在隐身涂料中的应用	206
6.5	光催化剂的磁分离	207
6.6	磁光效应材料	208
6.6.1	概述	208
6.6.2	应用	208
6.6.3	磁光效应材料的发展前景	212

参考文献.....	212
第7章 磁性纳米粒和磁性流体在生物技术和医药领域的应用.....	216
7.1 磁共振成像	216
7.1.1 超顺磁性氧化铁颗粒的一般性质	217
7.1.2 超顺磁性氧化铁的生物学特性	217
7.1.3 超顺磁性氧化铁对比剂的增强原理	222
7.1.4 超顺磁性氧化铁在肝脏磁共振成像中的临床应用	223
7.1.5 超顺磁性氧化铁的毒副作用	224
7.2 磁分离	225
7.2.1 核酸的纯化	225
7.2.2 蛋白质的分离	227
7.2.3 细胞的分离	228
7.3 固定化酶	230
7.4 药物传输	231
7.5 磁热疗	232
7.5.1 磁热疗的分类	233
7.5.2 磁性流体发热机制	233
7.5.3 热疗的生物学机制	235
7.5.4 磁热疗的应用	235
7.6 生物检测	236
7.7 靶向药物	237
7.8 组织修复	238
7.9 磁感染	238
7.10 展望.....	239
参考文献.....	240

第1章 纳米材料的基本概念

1.1 纳米材料的发展简史

纳米是一个度量单位,1 纳米 (nm) 等于 10^{-9} m, 即百万分之一毫米、十亿分之一米。1nm 相当于头发丝直径的十万分之一。

国际上将处于 1~100nm 尺度范围内的超微颗粒及其致密的聚集体, 以及由纳米粒所构成的具有纳米特性的材料, 统称为纳米材料, 包括金属、非金属、有机、无机和生物等多种粉末材料^[1]。从材料的维度上可区分为: 零维的原子团簇 (几十个原子的聚集体) 和纳米微粒、一维调制的纳米线、二维调制的纳米微粒膜 (涂层) 以及三维调制的纳米相材料。简单地说, 纳米材料是指用晶粒尺寸为纳米级的微小颗粒制成的各种材料, 其大小应不超过 100nm, 通常情况下应不超过 10nm。

纳米材料研究是目前材料科学研究的一个热点, 纳米材料是纳米技术应用的基础, 其相应发展起来的纳米技术被公认为是 21 世纪最具有前途的科研领域^[2,3]。经过不断的发展, 纳米材料的合成方法日益增多, 不同的合成方法对纳米材料的微观结构产生很大影响, 并直接影响纳米材料的性能。关于制备方法和性能之间的关系我们将在后面的章节进行更为详细的讨论。

最早提出纳米尺度上科学和技术问题的是著名物理学家、诺贝尔奖获得者 Feynman, 他在 20 世纪 60 年代曾预言: 如果人类能够在原子/分子的尺度上加工材料、制备器件, 我们将有许多激动人心的新发现。他指出, 我们需要新型的微型化仪器来操纵纳米结构并测定其性质。到那时, 化学将变成根据人们的意愿逐个地准确放置原子的课题。1974 年, Taniguchi 最早使用纳米技术 (nanotechnology) 一词来描述精细机械加工。20 世纪 70 年代后期, 麻省理工学院德雷克斯勒教授提倡纳米科技的研究, 但当时多数主流科学家对此持怀疑态度^[1~3]。

纳米科技是一种用单个原子、分子制造物质的科学技术, 它是以纳米科学为理论基础, 进行制造新材料、新器件、研究新工艺的方法。纳米科技大致涉及以下七个分支: 纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学、纳米物理学、纳米化学、纳米机械学 (制造工艺学)、纳米加工及表征。其中, 每一门类都是跨学科的边缘学科, 不是某一学科的延伸或某一项工艺的革新, 而是许多基础理论、专业工程理论与当

代尖端高新技术的结晶。纳米技术主要以物理、化学等的微观研究理论为基础,以现代高精密检测仪器和先进的分析技术为手段,是一个原理深奥、科技顶尖和内容极广的多学科群。具有特殊结构与性能的纳米固体中的原子排列,既不同于长程有序的晶体,也不同于长程无序、短程有序的气体状固体结构,而是一种介于固体和分子间的亚稳中间态物质。因此,一些研究人员把纳米材料称为晶态和非晶态之外的第三态晶体材料^[1~3]。

纳米材料的表征包括组分与结构分析、性能研究两个方面,除了透射电镜和扫描隧道显微镜技术以外,许多常用的分析方法同样被广泛用于纳米材料的分析。例如,光电子能谱(XPS)、广角X射线吸收精细结构(EXAFS)、电子自旋共振光谱(ESR)、核磁共振(NMR)、质谱(MS)、热重与热差分析(TGA-DSC)、液相色谱(LC)、振动样品磁强计(VSM)等。20世纪80年代末90年代初,世界各国对纳米科技的高度重视与大量投入使得纳米材料制备技术得到飞速发展,扫描隧道显微镜(STM)及其衍生物扫描探针显微镜(SPM)、原子力显微镜(AFM)等材料微观表征和操纵技术的发展,对纳米材料的制备起到了积极的促进作用。人们可以在不太苛刻的条件下,考察材料在0.1~100nm尺度上的表面结构。20世纪90年代初借助SPM技术已能搬动原子组成纳米结构团,现在使用高分辨率电镜及能谱技术进行材料组成分析的空间分辨率已能够达到0.5~1nm^[1~3]。

与此同时,纳米尺度上的多学科交叉展现了巨大的生命力,迅速成为一个有广泛学科内容和潜在应用前景的研究领域。1990年7月在美国Baltimore,同时举办了第一届国际纳米科学技术会议与第五届国际扫描隧道显微学会议,《纳米技术》与《纳米生物学》这两种国际性专业期刊也相继问世。一门崭新的科学技术——纳米科技——从此得到国际科技界的广泛关注。1991年,发现了碳纳米管,其质量是相同体积钢的六分之一,强度却是钢的10倍,成为纳米技术研究的热点。诺贝尔化学奖得主斯莫利教授认为,碳纳米管是未来的最佳纤维材料,将广泛用于超微导线、超微开关以及纳米级电子线路等。继1990年IBM公司在镍表面用36个氩原子排出“IBM”后,1993年中国科学院北京真空物理实验室操纵原子成功写出“中国”二字,标志着我国开始在国际纳米科技领域占有一席之地。1997年,美国科学家首次成功地移动单电子。1999年,巴西和美国科学家在进行碳纳米管实验时发明了世界上最小的“秤”,能够称量十亿分之一克的物质,即相当于一个病毒的质量;此后不久,德国科学家研制出能称量单个原子质量的秤,创造了新的世界纪录^[1~3]。

美国《时代》周刊把纳米技术选定为“今后十年最可能使人类发生巨大变化的十项技术”之一。纳米材料的巨大潜在应用价值吸引了世界各国,一些国家纷纷制定相应的战略计划,投入巨资抢占纳米技术战略高地。日本设立纳米材料研究中心,启动了一个关于超细粒子的五年计划项目,把纳米技术列入新五年科技基本计划的研发重点。德国政府规划了纳米研究的五大领域:①超薄膜;②侧向纳米结

构；③超精度表面；④纳米结构分析；⑤纳米材料和分子组装。英国国家物理实验室、英国贸易部和工业部早在1986年就联合推出了英国国家纳米行动计划(National Initiative on Nanotechnology, NION)。美国将纳米技术视为下一次工业革命的核心，由美国政府部门包括美国国家基金会、国防部、能源部、国家健康研究院、国家航空航天局、国家标准技术局、商业局，协助的有交通部、国务院、财政部等，制定了国家纳米行动计划(National Nanotechnology Initiative, NNI)。在这种国际背景下，中国政府也先后将纳米材料技术研究列入“863”和“973”等科研计划中，投入大量人力和物力进行技术攻关，并确定纳米技术为“高度重视并大力发展的九大关键技术”之一。我国还需进一步完善投资和融资体系，高度重视创新能力，努力为产业化提供强大的技术源泉，加快培育和发展具有自主知识产权的高新技术产业，实现信息技术、自动化技术、能源技术、生物医学技术、环境科学技术以及现代国防建设等领域的跨越式发展，抢占纳米技术这一新的经济和科技战略制高点^[1~3]。

1.2 纳米材料的物理和化学性质

由于纳米材料的特殊结构使之产生四大物理效应，即小尺寸效应、量子效应(含宏观量子隧道效应)、表面效应和界面效应，从而使之具有传统材料所不具备的光、电、磁、热、声、力等物理性质。当金属或非金属被制备成小于100nm的粉末时，其物理性质就发生了根本的变化，其强度、韧性、比热容、电导率、扩散率、饱和磁化强度、磁化率及对电磁波的吸收等都会发生巨大变化。据此可制造出具有特定功能的产品，例如纳米铁材料的断裂应力比一般铁材料高12倍；气体在纳米材料中的扩散速率比在普通材料中快几千倍；磁性纳米材料的磁记录密度比普通的磁性材料提高10倍；纳米颗粒材料与生物细胞结合力很强，为人造骨质的应用拓宽了途径等^[1~3]。

1.2.1 纳米材料的物理性质

1.2.1.1 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干波长或透射深度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层附近原子密度减少，导致声、光、电磁、热力学等物性呈现新的特性。例如，光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向磁无序态转变；超导相向正常相的转变；声子谱发生改变。人们曾用高倍率电子显微镜对超细金颗粒的结构非稳定性进行观察，实时地记录颗粒形态的变化，发现颗粒形态可以在单晶与多晶、孪晶之间进行连续地转变，这与通常的熔化相变不同，并提出了准熔化的概念^[1~3]。

纳米粒的这些微小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如, 纳米尺度的强磁性颗粒 (Fe-Co 合金, 氧化铁等), 当颗粒尺寸为单畴临界尺寸时, 具有很高的矫顽力, 可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等, 还可以制成磁性流体, 广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米粒的熔点低于块状金属。例如: 2nm 的金颗粒熔点为 600K, 随粒径增加, 熔点迅速上升, 块状金为 1337K; 纳米银粉熔点可降到 373K, 此特性为粉末冶金工业提供了新工艺^[1~3]。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质, 可以改变颗粒尺寸, 控制吸收边的位移, 制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料, 可用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

1.2.1.2 表面效应

表面效应指纳米粒表面原子数与总原子数之比随粒子粒径的减小而大幅度增大, 纳米粒的表面能和表面张力也随之大幅度增加, 从而导致纳米粒性质发生重大变化的现象。纳米粒表面的原子晶场中有许多空键, 呈不饱和状态, 易与其它原子结合而趋于稳定, 使纳米材料具有极高的活性, 材料的表面吸附特性也很突出。例如: 粒径为 10nm 时, 比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$; 粒径为 5nm 时, 比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$; 粒径下降到 2nm, 比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面积使处于表面的原子数越来越多, 同时使表面能迅速增加^[1~3]。

由于表面原子数增多, 原子配位不足以及高的表面能等, 使这些表面原子具有很高的活性, 极不稳定, 很容易与其它原子结合。例如: 金属纳米粒在空气中会燃烧, 无机的纳米粒暴露在空气中会吸收气体, 并与气体进行反应。

1.2.1.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到纳米级时, 金属费米能级附近的准连续电子能级变为离散能级, 半导体纳米粒存在不连续的最高占有轨道能级和最低空轨道能级, 而使能隙变宽的现象称为量子尺寸效应。能带理论表明, 金属费米能级附近电子能级一般是连续的, 这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于只有有限个导电电子的纳米粒来说, 低温下能级是离散的; 对于宏观物体包含无限个原子 (即导电电子数 $\delta \rightarrow \infty$), 能级间距 $\delta \rightarrow 0$, 即对大粒子或宏观物体能级间距几乎为零; 对于纳米粒, 所包含原子数有限, 即能级间距发生分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时, 这时必须考虑量子尺寸效应, 因为这会导致纳米粒的磁、光、声、热、电以及导电性等与宏观物体特性的显著不同。

1.2.1.4 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, 例如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦有隧道效应, 称为宏观量子隧道效应。早期曾用来解释超细镍微粒在低温继续保持超顺磁性。近年来人们发现 Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。于是, 有人提出量子力学的零点振动可以在低温起着类似热起伏的效应, 从而使零温度附件微

颗粒磁化矢量重新取向,保持有限的弛豫时间,即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。可以用相似的观点解释高磁晶各向异性单晶体在低温产生阶梯式的反转磁化模式,以及量子干涉器件中一些效应^[1~3]。

宏观量子隧道效应的研究对基础研究及应用都有着重要意义。它限制了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。量子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础,或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步细微化时,必须要考虑上述量子效应。

1.2.1.5 电子能级的不连续性

1962年 Kubo 及其合作者提出金属粒子电子性质的理论——Kubo 理论^[1~3]。1986年, Halperin 对这一理论又进行了比较全面的归纳,并对金属纳米粒的量子尺寸效应进行了深入的分析^[1~3]。对于金属纳米粒,纳米面附近电子能级状态分布与块体材料截然不同。由于颗粒尺寸进入到纳米级时,量子效应导致原块体金属的准连续能级产生离散现象,故有人将低温下单个小粒子的费米面附近电子能级看作是等间隔的能级。

1.2.1.6 体积效应

由于纳米粒体积小,包含原子数目少,许多现象不能用具有无限个原子的块状物质的性质加以说明,即称体积效应。随着粒子体积的减小,能级间隔增大,电子移动困难,电阻率增大,从而使能隙变宽,金属导体将因此而变成绝缘体。

1.2.1.7 光学性能

纳米粒的一个重要的标志是尺寸与物理的特征量相差不多,例如,当纳米粒的粒径与超导相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当时,小颗粒的量子尺寸效应十分显著。与此同时,大的比表面积使处于表面态的原子、电子与处于小颗粒内部的原子、电子的行为有很大的差别,甚至使纳米粒具有同材质的宏观大块物体所不具备的新的光学特性。主要表现为以下几方面。

(1) 宽频带强吸收

不同的块状金属具有不同的颜色,这表明它们对可见光范围内各种颜色(波长)的反射和吸收能力不同,而当尺寸减小到纳米级时各种金属纳米粒几乎都呈黑色,它们对可见光的反射率极低,例如铂纳米粒的反射率为1%,金纳米粒的反射率小于10%。这种对可见光的低反射率和强吸收率导致粒子变黑^[1~3]。

纳米 SiC 及 Al₂O₃ 粉对红外线有一个宽频强吸收谱。这是由于纳米粒大的比表面积导致了平均配位数的下降,不饱和键和悬键(指正常配位数未得到满足时的一种成键状态)增多,与常规大块材料不同,没有一个单一的、择优的键振动模,而存在一个较宽的键振动模的分布,在红外光场作用下它们对红外吸收的频率也就存在一个较宽的分布,这就导致了纳米粒红外吸收带的宽化。

许多纳米粒,例如 ZnO、Fe₂O₃ 和 TiO₂ 等,对紫外线有强吸收作用,而亚微米级的 TiO₂ 对紫外线几乎不吸收。这些纳米氧化物对紫外线的吸收主要来源于它