

微纳技术著作丛书

分散型无机纳米粒子 ——制备、组装和应用

嵇天浩 孙家跃 杜海燕 编著



科学出版社

www.sciencepress.com

TB:

TB383

93

微纳技术著作丛书

分散型无机纳米粒子 ——制备、组装和应用

嵇天浩 孙家跃 杜海燕 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了与分散型无机纳米粒子相关的基础理论及其制备、组装和应用。主要内容包括无机纳米粒子制备与组装基础知识,分散型无机纳米粒子的制备和自组装,氧化物纳米粒子、金属纳米粒子、硫属化合物纳米粒子、稀释磁性半导体纳米粒子等典型分散型纳米粒子的制备和组装,以及无机纳米粒子的表征手段与应用领域的介绍。

本书适合于从事纳米材料与工程、物理学、化学、化学工程及生命科学等领域的本科生、研究生或科研人员作为教材或学习参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

分散型无机纳米粒子——制备、组装和应用 / 嵇天浩,孙家跃,杜海燕编著. —北京:科学出版社,2009

(微纳技术著作丛书)

ISBN 978-7-03-023319-6

I. 分… II. ①嵇…②孙…③杜… III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 170550 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2009 年 1 月第一次印刷 印张: 18 3/4

印数: 1—3 000 字数: 362 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换《路通》)

前 言

人们已经越来越深刻地认识到纳米科技所带来的科技的快速发展和经济的巨大利益。而纳米材料作为纳米科技的基础,受到了空前的关注。目前,纳米材料已在生物医学、光催化、光电池、光电子、微电子、传感器和探测器等领域得到了广泛应用。随着纳米科技的不断发展,纳米材料的应用将会更加深入和拓广,同时,纳米科技也将与生物医学科技、信息科技或认知科学之间相互促进和发展。相信在不久的将来,人们在日常生活中将会处处感受到纳米科技的魅力。

作为纳米材料中非常重要的一部分,无机纳米粒子引起了研究者极大的兴趣。无机纳米粒子的研究和发展主要体现在三方面:合成和组装,性能表征,应用开发。为了能够将纳米粒子组装成所需的产品,研究者在合成纳米粒子时尽可能使它们具有更好的分散性。本书主要讨论的内容就是分散型无机纳米粒子及其制备、组装和应用。

本书各章节的内容:第1章介绍了无机纳米粒子制备与组装基础知识,包括分散型无机纳米粒子的制备和应用,以及表面活性剂的基础知识和缺陷;第2章介绍了分散型无机纳米粒子的制备和自组装,包括制备原理和方法及自组装原理等内容;第3~5章分别介绍分散型氧化物纳米粒子、分散型金属纳米粒子和分散型硫属化合物纳米粒子的制备过程和制备情况;第6章介绍了关于稀释磁性半导体纳米粒子的制备过程和制备情况;第7章介绍了除前四章介绍的纳米粒子以外的其他分散型纳米粒子的制备过程和制备情况,其中包括转换发光材料、磷酸盐、氢氧化物及 IIIA-VA 族半导体纳米粒子的制备等内容;第8章和第9章分别介绍了无机纳米粒子的表征方法和应用。从以上各章节可以看出,本书主要介绍国内外分散型无机纳米粒子的制备过程和发展情况,在阐述各章节内容时尽量做到客观,不加入太多主观分析和推断,其目的就是期望读者在阅读相关内容时有各自独立的思考和判断,并真正从中体会到材料制备本身的科学性、趣味性和艺术性。

作者感谢国家自然科学基金委员会的大力支持,感谢本书中提到的所有文献作者,另外也感谢程功、刘冠尧、张宏晔、谢健、阳芳和田淼等同学对本书作出的贡献。

作者力求将完美的各章节内容奉献给读者,但难免存在不足之处,恳请批评指正!

作 者

2008年8月于北京工商大学

目 录

前言

第 1 章 无机纳米粒子制备与组装基础知识	1
1.1 引言	1
1.2 概述	2
1.2.1 纳米材料定义及分类	2
1.2.2 纳米材料的基本特性及应用	3
1.2.3 无机纳米粒子的制备	7
1.2.4 分散型无机纳米粒子的制备	8
1.2.5 分散型无机纳米粒子的应用	9
1.3 表面活性剂	10
1.3.1 表面活性剂的基本概念	10
1.3.2 表面活性剂的活性表示	11
1.3.3 表面活性剂的吸附机理	11
1.3.4 乳液类型理论	12
1.3.5 影响微乳液滴尺寸的因素	12
1.4 纳米粒子晶化理论	12
1.5 缺陷	15
1.5.1 导言	15
1.5.2 缺陷的表示	16
1.5.3 点缺陷	18
1.5.4 线缺陷	24
1.5.5 面缺陷	26
1.5.6 体缺陷	27
参考文献	27
第 2 章 分散型无机纳米粒子的制备和自组装	29
2.1 引言	29
2.2 分散型无机纳米粒子的制备纵论	30
2.2.1 制备原理	30
2.2.2 制备方法	31
2.3 分散型无机纳米粒子的自组装	50

2.3.1	自组装原理	50
2.3.2	有序的天然纳米材料及功能	51
2.3.3	自组装技术	53
2.3.4	自组装无机纳米材料	54
	参考文献	55
第3章	分散型氧化物纳米粒子	59
3.1	引言	59
3.2	分散型氧化物纳米粒子	59
3.2.1	IB 和 IIB 族氧化物纳米粒子	59
3.2.2	IVB 族氧化物纳米粒子	68
3.2.3	VIIIB 族氧化物纳米粒子	87
3.2.4	稀土氧化物纳米粒子	99
3.2.5	其他氧化物纳米粒子	101
3.3	小结	109
	参考文献	109
第4章	分散型金属纳米粒子	112
4.1	引言	112
4.2	分散型金属纳米粒子	112
4.2.1	IIIA、IVA 和 VA 族金属纳米粒子	112
4.2.2	IB 和 IIB 族金属纳米粒子	116
4.2.3	VIIIB 族金属纳米粒子	126
4.2.4	其他金属纳米粒子	136
	参考文献	140
第5章	分散型硫属化合物纳米粒子	144
5.1	引言	144
5.2	分散型硫属化合物纳米粒子	145
5.2.1	IIB 族硫属化合物纳米粒子	145
5.2.2	铅硫属化合物纳米粒子	171
5.2.3	VA 族硫属化合物纳米粒子	179
5.3	其他硫属化合物纳米粒子	182
5.3.1	Co_9S_8	182
5.3.2	NiS	183
5.3.3	Cu_2S 和 CuInS_2	183
5.3.4	Ag_2S	185
5.3.5	GaSe	186

参考文献	186
第 6 章 稀释磁性半导体纳米粒子	189
6.1 引言	189
6.2 II-V 族稀释磁性半导体纳米粒子	190
6.2.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ ($\text{R}=\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ 或 Tb^{3+})	190
6.2.2 $\text{Zn}_{1-x}\text{R}_x\text{O}$ ($\text{R}=\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ 或 Ni^{2+})	193
6.2.3 $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ ($\text{R}=\text{Mn}^{2+}$ 或 Co^{2+})	202
6.2.4 $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{Se}$ ($\text{R}=\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ 或 Eu^{3+})	203
6.2.5 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	204
6.3 III-V 族稀释磁性半导体纳米粒子	210
6.3.1 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$	210
6.3.2 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	210
6.4 IV-VI 族稀释磁性半导体纳米粒子	210
6.5 关于掺杂	211
6.6 小结	212
参考文献	212
第 7 章 其他分散型纳米粒子的制备	214
7.1 分散型氟化物纳米粒子	214
7.1.1 概述	214
7.1.2 分散型氟化物纳米粒子的制备和组装	214
7.1.3 上转换发光机理	220
7.1.4 展望	221
7.2 分散型稀土磷酸盐纳米粒子	221
7.2.1 $\text{CePO}_4 : \text{Tb}$	221
7.2.2 REPO_4 ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Yb}$)	222
7.2.3 $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}, \text{Tb}$	222
7.3 分散型氢氧化物纳米粒子	223
7.3.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	223
7.3.2 $\text{In}(\text{OH})_3$	224
7.3.3 $\text{AlO}(\text{OH})$	225
7.3.4 $\text{Pr}(\text{OH})_3$	225
7.4 分散型 IIIA-VA 族半导体纳米粒子	227
7.4.1 GaN	227
7.4.2 InP	227
7.4.3 InAs	228

7.4.4	InAs 核	228
7.4.5	InAs/Au	230
参考文献		231
第 8 章 无机纳米粒子的表征		232
8.1	激光粒度分析	232
8.1.1	概论	232
8.1.2	基本原理	232
8.1.3	测试优缺点	233
8.1.4	测试结果分析	233
8.2	XRD 表征技术	234
8.2.1	概述	234
8.2.2	基本原理	235
8.2.3	应用	238
8.3	TEM 和 SEM 表征技术	239
8.3.1	概述	239
8.3.2	成像原理	239
8.3.3	性能	240
8.4	XPS 表征技术	241
8.4.1	概述	241
8.4.2	基本原理	242
8.4.3	基本概念	243
8.4.4	应用	244
8.5	AES 表征技术	245
8.5.1	概述	245
8.5.2	基本原理	245
8.5.3	分析方法	247
8.5.4	应用	249
8.6	FTIR 表征技术	250
8.6.1	概述	250
8.6.2	基本原理	250
8.6.3	应用	252
8.7	Raman 表征技术	252
8.7.1	概述	252
8.7.2	基本原理	253
8.7.3	主要特点和优点	253

8.7.4 应用	254
8.8 UV-Vis 表征技术	255
8.8.1 概述	255
8.8.2 基本原理	255
8.8.3 半导体能带宽度	256
参考文献	257
第9章 无机纳米粒子的应用	258
9.1 纳米粒子在复合材料领域的应用	258
9.2 纳米粒子在生物领域的应用	260
9.2.1 磁性纳米粒子在生物医学中的应用	260
9.2.2 贵金属与荧光半导体纳米粒子在生物上的应用	265
9.3 无机纳米粒子在抗菌领域的应用	267
9.3.1 概述	267
9.3.2 纳米抗菌陶瓷	269
9.3.3 含无机纳米抗菌剂的纺织纤维材料	271
9.3.4 含无机纳米抗菌剂的涂料	271
9.4 纳米粒子在隐身领域的应用	272
9.4.1 隐身概述	272
9.4.2 纳米材料的应用	274
9.5 纳米粒子在润滑领域的应用	276
9.5.1 概述	276
9.5.2 氧化物纳米粒子	278
9.5.3 硫化物纳米粒子	280
9.5.4 金属纳米粒子	281
参考文献	282
附录	284

第 1 章 无机纳米粒子制备与组装基础知识

1.1 引言

一提到纳米科技,人们自然会想到著名的科学家、诺贝尔奖获得者 Richard Feynman。早在 1959 年,他在其发表的著名演讲“在底部还有很大空间”(There's Plenty of Room at the Bottom)中曾经预言:如果我们对物体微小规模上的排列作某种控制,我们就能使物体得到大量异常的特性,就会看到材料的性能发生丰富的变化。这位科学家预见性地提出了纳米世界的未知和奇妙,为人们在这个领域进行研究与探索提供了动力。

纳米(nm)是长度单位, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$,即约为一根头发丝直径的十万分之一。 1m 和 1nm 的比值就相当于地球和乒乓球之比。如此小的区域只能容纳约 100 种原子,但却决定着世界上所有物质的个性,这就是纳米世界。纳米世界是非常神奇的世界。我们的肉眼难以辨认如此大小的物质,但它们无时无刻不在影响着我们。 1nm 大概就是 DNA 分子那么大,但 DNA 对生命的重要性是不言而喻的。同样,在生物细胞和生物膜内也存在着纳米级的结构组织。这些结构组织的不断变化促使我们或其他动物的生命的延续。文房四宝中的墨就含有碳的纳米颗粒(利用燃烧蜡烛收集的炭黑)。那么,为什么纳米世界里的物质是如此重要呢?就是因为在这个世界上,微观世界物质的变化规律是理解宏观世界变化规律的基础,也是认识和改造宏观世界的基础。因此,我们不可避免地使用纳米科技。

什么是纳米科技?它是指与纳米物质相关的基础研究和应用技术在多学科交叉基础上的高新科学技术。纳米科学技术的定义有许多种,最具代表性的有英国科学家阿尔培特·佛郎克斯教授的“在 $0.1\sim 100\text{nm}$ 尺度范围内起关键作用的科学技术领域”,及美国科普作家伊凡·阿莫托的“纳米科学和纳米技术一般是指在纳米尺度上所从事的工作范畴”。这两种定义皆把纳米科学技术限定在纳米尺度范围内,但我国科学家、中国科学院固体物理研究所研究员张立德则扩展了此定义,即“纳米科学技术是研究尺寸在 $0.1\sim 100\text{nm}$ 的物质组成的体系的运动规律和相互作用,以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术”。此定义把其内涵延伸到纳米技术所导致的可能的应用研究开发领域。纳米科技、信息科技和生物科技是人类 21 世纪的三大基本战略技术,纳米科技又是信息科技和生物科技的共同基础。

20 世纪 80 年代初,先后出现了扫描隧道显微镜和原子力显微镜,为在原子和

分子水平上认识和操控物质提供了可能。80 年代末,纳米科技得到迅猛发展,可以通过直接操作和安排原子、分子创制新的物质。纳米科技是研究纳米级的物质组成体系的运动规律和相互作用以及其可能在实际应用中的技术问题的科学技术。时至今日,纳米科学技术已经形成了比较完备的研究体系,包括纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学、纳米力学等七个相对独立又相互渗透的学科,以及纳米材料、纳米器件、纳米尺度的检测与表征这三个研究领域。

纳米材料的制备及性质研究是纳米科技的基础,也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的重要组成部分。鉴于纳米材料在高新技术发展所占有重要地位,目前几乎所有发达国家都从未来战略研究发展的高度制定了与纳米材料相关的发展纳米科技的政策,并投入大量资金予以支持。美国于 2000 年正式启动“国家纳米技术计划(NNI)”,到 2007 年对这一计划的投入已接近 13 亿美元。另外,美国在 2001 年 12 月的一次由美国商务部技术管理局、国家科学基金会(NSF)、国家科学技术委员会纳米科学与工程与技术分委会(NSTC-NSEC)在华盛顿联合发起的,由科学家、政府官员等各界顶级人物参加的圆桌会议上首次提出了“NBIC 四大会聚技术”的概念(NBIC 四大会聚技术是指纳米科学与技术、生物技术与生物医学、信息技术和认知科学),与纳米科技相关的间接资金投入更是不计其数;日本自 2001 年起也实施“纳米材料工程计划”;欧盟在其第 15 个框架计划中专门提及纳米技术研究,并实施了“微电子先进研究计划”和“纳米技术信息器件(NID)计划”;我国也非常重视纳米科技的发展研究,资金投入也非常多,特别是国家 973、863 和国家自然科学基金中支持纳米科技的项目占总项目的比例很高。这说明纳米材料和纳米结构研究已成为 21 世纪科学研究的前沿,并将继续保持强劲的发展势头。

1.2 概 述

1.2.1 纳米材料定义及分类

传统的纳米科技是指研究结构尺寸在 $0.1\sim 100\text{nm}$ 的物质组成体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术。事实上,纳米材料一般分为纳米结构材料和纳米相/纳米粒子材料。前者是指由具有纳米尺寸范围的粒子构成的凝聚的块体材料;后者通常是分散的纳米粒子。目前,纳米材料更为广义的定义是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本结构单元构成的材料。

纳米材料按不同的组成和标准可有不同的分类。按照近代固体物理学观点,纳米材料依据三维空间中未被纳米尺度约束的自由度计,大致可分为三类:① 零

维,指空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米粉末(纳米颗粒和原子团簇),即所谓的量子点;② 一维,指在空间有二维处于纳米尺度,如纳米线、纳米棒、纳米管等;③ 二维,指在三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。

纳米材料按组成可分为无机纳米材料、有机纳米材料、无机复合纳米材料、有机无机复合纳米材料、生物纳米材料等。

按照原子排列的对称性和有序程度的不同,纳米材料可分为纳米晶体材料、纳米准晶材料和纳米非晶材料。根据纳米材料的成键形式可以分为金属纳米材料、纳米离子晶体材料、纳米半导体材料以及纳米陶瓷材料等。

1.2.2 纳米材料的基本特性及应用

纳米粒子是由有限数量的原子或分子组成的,保持原来物质的化学性质并处于亚稳态的原子团或分子团。当物质的维度减小时,其表面原子数的相对比例增大,使单原子的表面能迅速增大。减小到纳米级时,此种形态的变化反馈到物质结构和性能上,就会显示出奇特的效应,主要可以分为以下几种最基本特性。

1. 小尺寸效应

当纳米粒子的尺寸小到与光波波长或德布罗意(de Broglie)波长、超导态的相干长度等物理特性相当或更小时,晶体周期性的边界条件被破坏,纳米粒子非晶态的表面层附近原子密度减小,使得材料的声、光、电、磁、热、力学等特性出现改变而导致新的特性出现的现象叫纳米材料的小尺寸效应。

例如,对于磁性物质,当颗粒尺寸小至成为单磁畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力;又如固态晶体物质在体相材料时,其熔点是固定的,但是当尺寸降到纳米级时,便会有突变(Au在体相时,熔点为 1064°C , 10nm 时为 1037°C , 2nm 时为 327°C),这对于粉末冶金工业提供了极大的便利。在陶瓷材料领域,纳米陶瓷的出现,可以克服陶瓷材料的脆性,使其具有像金属一样的柔韧性和可加工性。专家们认为,如能解决单相纳米陶瓷的烧结过程中抑制晶粒长大的技术问题,它将具有高硬度、高韧性、低温超塑性、易加工等优点。另外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,可用于电磁波的屏蔽、隐形飞机等研究领域。

2. 表面效应

纳米材料由于其组成材料的纳米粒子尺寸小,微粒表面所占有的原子数目远远多于相同质量的非纳米材料粒子表面所占有的原子数目。随着微粒粒径变小,其表面所占粒子数目呈几何级数增加。单位质量粒子表面积增大,表面原子数目骤增,使原子配位数严重不足。如粒径为 10nm 时,表面原子占 20% ;粒径为 4nm

时,表面原子占 40%;粒径为 2nm 时,表面原子占 80%;粒径为 1nm 时,表面原子占 99%。同时,高比表面积的纳米材料表面能也很高,如粒径为 10nm 时,铜粒子表面能为 940kJ/mol;粒径为 5nm 时,为 1880kJ/mol。又如粒径为 10nm 时,氧化锡的表面能为 408kJ/mol;粒径为 5nm 时,为 816kJ/mol;粒径为 2nm 时,为 2040kJ/mol。表面和体积能量之比由 1 μ m 的 0.0275% 提高到 5nm 的 5.51%。高比表面积带来的高表面能使粒子表面原子极其活跃,很容易与周围的气体反应,也容易吸附气体,催化活性也有明显的变化。这一现象称为纳米材料的表面效应。因此,一般地,研究纳米粒子问题实质上就是研究纳米粒子的表面问题。

这样高的比表面积和表面能使纳米粒子具有很高的化学活性和吸附性,利用这一性质,人们可以在许多方面使用纳米材料来提高材料的利用率和开发纳米材料的新用途,例如,提高催化剂效率、吸波材料的吸波率、涂料的遮盖率、杀菌的效率等。

3. 量子尺寸限域效应

在纳米材料中,微粒尺寸达到与光波波长或其他相干波长等物质特征尺寸相当或更小时,电子能级由连续或准连续变为分立能级并使能隙变宽,这一现象称为纳米材料的量子尺寸效应。在半导体纳米粒子小到与玻尔半径或德布罗意波长($\lambda_d = h/\sqrt{2mE}$)相当时,才可明显地观察到量子尺寸效应,如 CdS 的量子尺寸为 6nm 左右,CdSe 为 11nm,PbS 为 18nm,TiO₂ 为 10nm。若粒径再减小,半导体粒子的有效带隙将增加,在能带中会形成一系列分立能级。有效带隙可用下面的公式计算:

$$E(r) = E_g + (h^2 \pi^2)/(2\mu r^2) - (1.768e^2)/(\epsilon r) - 0.248E^*$$

$$\mu = 1/(1/m_e^- + 1/m_{h+})$$

$$E^* = (\mu e^4)/(2h^2 \pi^2)$$

式中, $E(r)$ 为半导体纳米粒子的吸收有效带隙; E_g 为体相半导体的吸收带隙; r 为粒子半径; h 为 Plank 常数; e 为电子所带电荷量; μ 为纳米粒子的折合质量; m_e^- 为电子的有效质量; m_{h+} 为空穴的有效质量; E^* 为有限的里德伯量。

上式中第二项为量子限域能,第三项为电子-空穴对库仑作用能,从此公式中可以看出,粒子半径减少, $E(r)$ 增大,吸收光谱发生蓝移。

同样,对于金属纳米粒子的尺寸达到与光波波长或其他相干波长相当或更小时,金属费米能级附近的电子能级也会由准连续变为分立能级并使能隙变宽。

4. 量子限域效应

在半导体纳米粒子表面存在许多空穴,当粒径小于激子玻尔半径时,电子运动受限,空穴很易约束电子形成激子,电子和空穴波函数重叠,将产生激子吸收带。

激子能级一般靠近导带,因此也能产生激子发光带,其强度随粒径减小而增强,并发生蓝移,这就是量子限域效应。

玻尔激子半径 R_B 为

$$R_B = [(h^2 \epsilon) / (4\pi^2 e^2)] (1/m_e^- + 1/m_h^+)$$

式中 ϵ 为介电常数。

在金属和半导体粒子间的主要区别是它们的电子带结构。在金属粒子中,费米能级处于带中间,粒子即便很小,能级间距也非常小,粒子性质与块体相比变化不大;在半导体粒子中,费米能级处于导带和价带间,电子受激跃迁程度强烈地受粒子尺寸影响。因此,发生量子限域效应的金属粒子的粒径比半导体的小许多。

5. 宏观量子隧道效应

纳米材料中的粒子具有穿过势垒的能力叫隧道效应。宏观物理量在量子相干器件中的隧道效应叫宏观隧道效应。例如,具有铁磁性的磁铁,其粒子尺寸达到纳米级时,即由铁磁性变为顺磁性或软磁性。宏观量子隧道效应确立了现代微电子器件进一步微型化的极限,是未来微电子器件的基础。

6. 熔点降低

大量研究结果证实,物质的粒径越小,其熔点越低。如块材 Au 的熔点为 1064℃,但当粒径为 2nm、5nm、10nm 时,其熔点则分别降至 327℃、830℃、1037℃。物质熔点下降的程度可用下式表示:

$$\Delta T = (2\gamma_{sl} T_0) / (\rho L_0 d)$$

式中, ΔT 为块状物质熔点 (T_0) 与超细粉熔点之差; γ_{sl} 为固液界面的表面张力; ρ 为密度; L_0 为块状物质的熔化热; d 为粉体粒径。

由公式可以看出,物质熔点下降的程度与粉体粒径成反比,这是因为粒径越小,表面原子数越多,表面原子的活性比内部原子的高,因此,熔化时所需能量就会越低。

以上几种效应体现了纳米材料的基本特性。除此之外,纳米材料还表现有在此基础上的其他特性,如纳米材料的介电限域效应、表面缺陷、库仑堵塞与量子隧穿效应等。这些特性使纳米材料表现出许多奇特的物理、化学性质,出现很多从未出现的“反常现象”。

7. 介电限域效应

纳米粒子处在周围环境的异质介质中,由于这些介质与半导体材料的折射率不同,在通常情况下,介质的折射率更低些,当介质的折射率与微粒的折射率相差

很大时,便产生了折射率边界,这就导致粒子表面和内部的场强比入射场强明显增强,这是局部场强度效应,对半导体纳米粒子的光子性能产生直接的影响。这种由于界面引起的体系介电增强称为介电限域效应。纳米粒子的介电限域效应对光吸收、光化学、光学非线性等都有重要影响。

8. 表面缺陷

材料表面性质对材料本身物理化学性质所起的作用,随着材料维度变小而变得更加显著。对于体相材料表面,其物理化学问题的基础是表面稳态结构问题,主要包括表面原子的格点位置、化学态或原子中电子结构等问题,而影响表面稳态结构的基本因素是表面原子的迁移和扩散。纳米材料表面原子迁移和扩散对材料的物理化学性质的影响非常明显,因此,为了能够获得具有预期物理化学性质的纳米材料,首先要对纳米材料的表面,尤其是表面原子迁移和扩散有更好的表征和理解。

纳米粒子表面原子不同于内部原子,在表面原子失去相邻原子后就失去了相互作用的平衡,因而表面原子要发生弛豫(relaxation)和重构(reconstruction),这样将引起表面原子(式离子)发生收缩或膨胀,常常是第一、二个原子层距离较体相有所收缩,且表面原子堆积密度越小,收缩越大。

表面原子迁移和扩散基本上是在表面进行的,而表面缺陷则是原子的扩散通道。因此,表面缺陷类型对表面原子微观扩散机制有直接影响。纳米粒子表面本身就是缺陷,当然存在着体相材料表面所具有的一切缺陷,可以用描述体相材料表面缺陷的术语、实验和理论来表示纳米粒子表面缺陷。但是,由于纳米粒子表面结构的复杂性,用来定量描述体相材料表面的各种公式很难直接用到纳米粒子表面上。

9. 库仑阻塞现象

若有一个电子 e 隧穿进入库仑岛,它将阻止第二个电子再进到这一个库仑岛中,否则,这样的过程就会致使系统总能量增加,而这是不允许发生的。这里的库仑岛可以设想是粒径非常小的金属纳米粒子,当粒径小到纳米粒子的电容在 10^{-18} F数量级时,则每当有一个电子从外部隧穿到这个库仑岛中,就使库仑岛增加充电能量为 $E_c = e^2/C$,其中 e 是元电荷(1.60219×10^{-19} C)。 E_c 远大于室温下的电子热运动能量 $k_B T$ (k_B 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度),因此,它会阻止第二电子的进入。只有在第一个电子离开后,另一个电子才可能进入。

假如把一个孤立的库仑岛放在介电常数为 ϵ 的介质中,这时它处于电中性。在外力作用下,将一个电子推进库仑岛后,原来是电中性的库仑岛,就变为带有过剩电荷的库仑岛了,则在其周围形成了一个电场。由于它是纳米尺寸,如直径为

10nm 的库仑岛处于真空的环境中,当它带有一个电子电荷时,在其周围就能形成 140kV/cm 的电场强度,因此,它足以阻止其他电子再来到这个库仑岛上。

正因为纳米材料有诸多不同于常规材料的特性,上述的基础科学理论已经成为目前研究探索纳米世界的有力工具,它们在定性和定量解释和预测纳米材料性能的方面起到了不可忽视的作用。另外,随着纳米制备技术的不断发展和进步,均匀、规则、单一纳米材料的问世也将会丰富这些理论的内容,并将使这些理论在应用过程中更加精确和完善,因此也使纳米材料具有更为广泛的应用前景。

1.2.3 无机纳米粒子的制备

制备无机纳米粒子的方法多种多样,因考虑的角度不同,例如,从降低成本或降低能源消耗来考虑、从纳米粒子的材料组成来考虑或者从粒子尺寸的分散性和均匀性来考虑,所使用的合成方法依情况而定。下面给出的各种制备方法,我们在这里不做详细的介绍,若感兴趣,请看有关无机纳米材料制备方面的书籍或阅读后面的章节。

对于无机纳米粒子制备所采用的方法,人们主要按纳米粒子制备过程的物态、按制备过程的变化形式或按制备的工艺技术进行了分类。

1. 按纳米粒子制备过程的物态分类

可分为气相制备法、液相制备法和固相制备法。

气相制备法是纳米粒子前驱物经过气相制备过程的方法,主要包括气相冷凝法、溅射法、混合等离子法、激光诱导化学气相沉积(LICVD)和化学气相沉积(CVD);液相制备法是指在水或有机溶剂中制备纳米离子的方法,主要包括高温溶剂法、高温溶剂热分解法、微乳法、水热或溶剂热反应法、化学沉淀法、溶胶凝胶法、超声波法或 γ 射线辐射法等,制备分散型的纳米粒子多用此法;固相制备法一般是通过固相反应或块体材料进行粉碎的从固相到固相的制备过程获得粉体的方法,主要包括固相反应法、固相热分解法或高能机械球磨法等,用这些方法制备得到的纳米粒子形貌和分散性都不好。

2. 按纳米粒子制备过程的变化形式分类

可分为化学法、物理化学法或物理法。

在化学法中,又细分为水热反应法、溶剂热反应法、高温溶剂法、热分解法、微乳法、溶胶凝胶法、化学沉淀法或化学气相沉积法等主要方法,有人也将微乳法和溶胶凝胶法单独归为物理化学法中;物理法中有物理粉碎法、物理气相沉积法、放电爆炸法及真空溅射法等。

3. 按纳米粒子制备的工艺技术分类

有溶胶凝胶法、沉淀法、喷雾法、冷冻干燥法、燃烧法、激光法、等离子体法或蒸发法等。

1.2.4 分散型无机纳米粒子的制备

1. 无机纳米粒子的存在类型

无机纳米粒子存在有如下类型：

(1) 原级粒子，是指单分散或接近单分散的纳米粒子。

(2) 硬团聚(凝聚体)，由纳米粒子聚结而成的，难再分散的聚集体。被干燥的原级粒子团聚体就是硬团聚。

(3) 软团聚(附聚体)，指原级粒子之间以点、角相连的团聚或小颗粒，或者纳米粒子表面活性剂间的相互作用所导致的絮凝。它们再分散较容易。

其中的硬团聚与软团聚又称为二次粒子。

2. 软团聚和硬团聚发生的原因

软团聚发生的原因是与纳米粒子的尺寸效应、表面效应、表面电子效应或近距离效应等许多效应有关，是纳米粒子为了降低粒子表面能，趋于形成更稳定状态才发生的软团聚现象。

硬团聚发生的原因不仅包括有软团聚所产生的原因，而且还有其他的原因。目前，并没有统一的理论可以解释硬团聚，但有如下几个有代表的理论在一定程度上给予了解释。

1) 化学键理论

该理论由 Johns 和 Norman 提出，他们认为，在纳米粒子上有大量的羟基，当它们团聚时，粒子间将发生如下的羟基脱水反应，引起硬团聚：



2) 毛细管吸附理论

该理论认为毛细管作用力是导致硬团聚的主要原因。由于在干燥过程中，粒子的间距减小，在粒子间隙中的毛细管里有液体充满。当所充满的液体被进一步去掉，毛细管力的存在，使得粒子间隙变小，因此，粒子的结合就会更牢固，导致粒子的硬团聚。但实际上，这个理论在解释硬团聚时存在很大的局限性。

3) 晶桥理论

在毛细管理论基础上，该理论认为由于粒子表面原子存在溶解-析出过程，导致粒子之间形成晶桥，从而使得粒子间变得更加紧密。