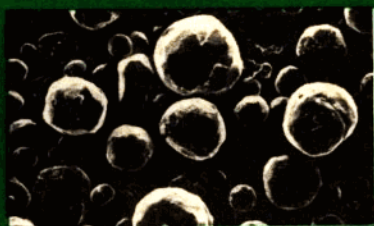
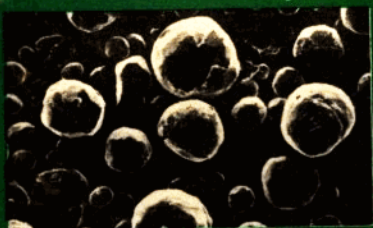


超 微 粒 子

崔志武 孙 雨 编著



内 容 简 介

本书主要介绍超微粒子的基础理论，超微粒子的制造原理及其方法，其中包括化学方法和物理方法，对超微粒子性质及评价方法也作了较为全面的介绍，还指出超微粒子制造工艺学中的一些问题，并进行了一定的理论分析，此外还介绍了超微粒子作为电子材料、磁性材料、光学材料、烧结材料、催化剂，特别是超微粒子用于制作气体传感器等方面实际应用，内容丰富，应用性强，反映了当前超微粒子研究领域的最新成就。

本书是从事超微粒子研究和应用人员的有益资料，可供从事电子、化工、陶瓷等工程技术人员参考，也可作为本科生和研究生的教材和参考书。

前 言

根据近几年的科学研究实践和边缘科学技术发展的要求，我们编写了《超微粒子》一书。

可以认为，超微粒子是下一个世纪的基础材料。目前，超微粒子可制成超导材料、光电转换材料、耐热和耐磨材料，还可用于高速反应催化剂、药剂、磁记录材料、火箭助燃剂、美术陶瓷、非晶态合金以及生物传感器等。

早在60年代初，日本科学家曾提出有关超微粒子的理论并开始进行实验研究。随着现代科学技术的发展，极迫切地要求新型材料。所以，从80年代初，日本制定了一个“超微粒子计划”，开始系统地进行超微粒子的应用开发研究。同时欧美在这方面也进行了大量研究工作。在我国，超微粒子的研究工作则刚刚起步，到目前为止，尚没有一本专门介绍超微粒子的书籍。我们收集、翻译、整理了很多资料，并进行了一年多的实验工作，在此基础上编写了《超微粒子》一书。

全书内容共分7章。第1章，超微粒子的理论基础，简要介绍有关物质的表面现象和胶体化学的一些概念和理论。第2章，论述了超微粒子的历史及现状。第3章，超微粒子的制造原理及方法。第4章，超微粒子的物性及其评价方法。第5章，超微粒子制造工艺中的一些问题。第6章，超微粒子的实际应用，主要用于电子材料、烧结材料、光纤材料、催化剂等。第7章，气体传感器。

超微粒子涉及超导、冶金、化学、化工、陶瓷、电子、

医学、军事等领域。作为一门新兴的科学技术，将在社会主义现代化建设中起到重要作用。在本书的编写过程中，曾得到中国科学院学部委员郭可信先生和北京师范大学化学系教授刘若庄先生大力支持。参加本书编写的还有李和太和杜萍两位同志，全书由沈阳工业大学副教授金寿日主审，并提出许多修改意见。沈阳工业大学学报副编审韩松和胡振忠两同志进行了认真编校及文字上修改。在此深表谢意。

本书可作为高等学校和科研单位及工厂从事该领域研究的工程技术人员、本科生和研究生的教材和参考书。由于水平有限，难免出现错误，敬请读者批评指正，不胜感谢。

编者

1988年6月于沈阳

目 录

第 1 章 超微粒子的理论基础	1
1.1 表面现象.....	1
1.2 表面能和表面自由焓.....	3
1.3 亚稳定状态和新相的生成.....	4
1.4 固体表面上的吸附作用.....	9
1.5 胶体物系的基本概念.....	12
1.6 胶体物系的光学性质.....	16
1.7 胶体物系的动力学性质.....	18
1.8 胶体物系的电学性质.....	21
第 2 章 超微粒子的简介	25
2.1 性质与作用.....	25
2.2 超微粒子的历史.....	28
2.3 超微粒子的现状.....	33
2.3.1 超微粒子的电子显微镜照片.....	33
2.3.2 超微粒子的气体输送与碰撞吸附.....	35
2.3.3 在固体表面上排列的超微粒子.....	39
2.3.4 在生物学中的应用.....	40
第 3 章 超微粒子的制造原理及方法	42
3.1 化学方法.....	42
3.1.1 粒子生成理论.....	43
3.1.2 由气相生成粒子的方法.....	46

3.1.3	由液相生成粒子的方法	61
3.2	物理方法	65
3.2.1	装置与方法	67
3.2.2	关于蒸发、凝聚法的基础问题	83
3.2.3	物理方法中存在的问题	93
第4章	超微粒子的物性及其评价方法	95
4.1	超微粒子的物理化学性质	95
4.1.1	超微粒子的表面与晶格振动	95
4.1.2	超微粒子的分散和凝聚基础	103
4.2	电磁性质	112
4.2.1	超微粒子的电磁性质	112
4.2.2	实用材料基础	116
4.3	超微粒子的粒径测量法及分散系性质	122
4.3.1	粒径测量法	122
4.3.2	分散系中粒子的凝聚及壁面沉积	130
4.3.3	燃烧过程中超微粒子的生成及其性质	137
4.4	超微粒子特性评价方法	149
4.4.1	超微粒子的电子显微镜观察	150
4.4.2	超微粒子的结构分析	153
4.4.3	超微粒子的粒径测量	156
4.4.4	超微粒子的晶格振动	158
4.4.5	超微粒子的组分分析	159
4.4.6	金属超微粒子的电子状态分析	161
第5章	超微粒子制造工艺的一些问题	166
5.1	超微粒子的单元操作	166
5.1.1	从单元操作的角度看超微粒子	166

5.1.2	一次粒子与二次粒子	168
5.1.3	粉碎法生产超微粒子的可能性	169
5.1.4	分级	182
5.1.5	其他机械单元操作	186
5.2	超微粒子制造工程学	187
5.2.1	超微粒子气相合成中的基本过程	188
5.2.2	成核及生长机理	194
5.2.3	凝聚机理	196
5.2.4	一般情形	199
5.3	超微粒子的输送和收集	207
5.3.1	粒子在场中的移动速度	208
5.3.2	粒子向各种形状器壁的沉积	213
5.3.3	微粒子的堆积结构与再飞散	217
5.3.4	高浓度气流中粒子凝聚引起的特性变化	218
5.3.5	亚微粒子的分级	222
5.4	超微粒子的加工工艺	230
5.4.1	超微粉的钝化处理	231
5.4.2	仅对超微粉的加工方法	231
5.4.3	超微粉中加入其他物质的加工方法	235
5.4.4	使用超微粉的喷射加工方法	237
第6章	超微粒子的应用	240
6.1	电子材料	240
6.1.1	电子电路元件材料	242
6.1.2	集成装配材料	246
6.1.3	微粒子的最新应用	252
6.2	磁性材料	255

6.2.1	磁性材料基础	255
6.2.2	最新磁性材料	260
6.3	磁记录材料	263
6.3.1	磁记录	263
6.3.2	磁记录与超微粒子	265
6.3.3	超微粒子磁性体的制造方法	267
6.3.4	磁带的制造工艺与超微粒磁性体	271
6.4	光学材料	274
6.4.1	溶胶、凝胶工艺概述	275
6.4.2	凝胶体制作条件与干凝胶体特性	277
6.4.3	烧结工艺	278
6.4.4	光纤与损耗评价	282
6.5	烧结材料	283
6.5.1	高纯氧化铝	283
6.5.2	氮化硅	292
6.5.3	氧化锆	300
6.6	催化剂材料	312
6.6.1	金属超微粒子催化剂	312
6.6.2	载附金属催化剂	317
第7章	气体传感器	324
7.1	半导体气体传感器的分类	324
7.2	表面控制型传感器	325
7.3	体控制型传感器	335
7.4	超微粒化带来的特性变化	337
参考文献		339
英汉名词对照及附表索引		362

第 1 章 超微粒子的理论基础

1.1 表面现象

表面现象是自然界中最普遍的现象之一，在生产和生活中随时随地都可遇到。例如：水滴会自动呈球形；毛巾能被水润湿；物料粉碎过程加入助磨剂，可使研磨效率提高；固体表面能吸附其它物质等。产生这些现象的原因，都与物质的表面能有密切关系。如将大块物料粉碎成小颗粒，粉碎机就要对物料作功。作功所消耗的部分能量将转变为物质的表面能而储藏在表面中。对一定量的物质来说，粉碎程度（即分散度）愈大，表面积就愈大。在表 1.1 中列出：将一个体积为 10^{-6}m^3 的立方体，粉碎成边长为 10^{-9}m 的微粒，表面积就从 $6 \times 10^{-4} \text{m}^2$ 增加到 $6 \times 10^3 \text{m}^2$ 。在表中，比表面表示物质的分散程度，即单位体积的物质所具有的表面积。

$$\text{比表面 } A_s = \frac{\text{表面积}}{\text{体积}} = \frac{A}{V} (\text{m}^{-1})$$

对于边长为 l 的立方体颗粒，比表面可用下式表示

$$A_s = \frac{A}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} \quad (1.1)$$

但是对于松散的聚集体或多孔性物质，分散程度可用单位质量具有表面积 A_w 来表示。

$$A_w = \frac{6l^2}{\rho l^3} = \frac{6}{\rho l} (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (1.2)$$

表1.1 立方体的粒子在分割时总表面积和比表面的变化

立方体边长 $l(\text{m})$	微粒数	微粒的总表面积 $A(\text{m}^2)$	比表面(分散度) $A_s(\text{m}^{-1})$
$10^{0.3}$	1	$6 \times 10^{-3.4}$	6×10^3
$10^{-0.3}$	10^3	$6 \times 10^{-3.3}$	6×10^3
$10^{-0.4}$	10^6	$6 \times 10^{-3.2}$	6×10^4
$10^{-0.5}$	10^9	$6 \times 10^{-3.1}$	6×10^5
$10^{-0.6}$	10^{12}	6×10^0	6×10^6
$10^{-0.7}$	10^{15}	6×10^1	6×10^7
$10^{-0.8}$	10^{18}	6×10^2	6×10^8
$10^{-0.9}$	10^{21}	6×10^3	6×10^9

式中, ρ 为比重 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

l 为立方体每边长 (m)

例如: 多孔性 SiO_2 晶体 $\rho = 2.30 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 则不同尺寸颗粒所具有的 A_w 值如表1.2所示。

表1.2 不同尺寸颗粒 SiO_2 所具有 A_w 值

$l(\text{m})$	$A_w(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$
10^{-2}	0.26
10^{-4}	2.6×10
10^{-8}	2.6×10^5
10^{-9}	2.6×10^6

表1.2所列数据说明: A_w 与颗粒长度和密度成反比。物质松散多孔, 颗粒越小, 微粒数愈多, 总表面积越大, 表面能越大。如下所述, 1 kg SiO_2 , 整块时表面积约为 0.26m^2 ,

相应表面能为 0.27J ，这个数值很小，但若把它粉碎成边长为 10^{-9}m 微颗粒时，总面积为 $2. \times 10^6\text{m}^2$ ，表面能可达 $2.7 \times 10^6\text{J}$ ，比原有表面能增大约 1×10^7 倍，相当于约 650kg 水升高 1°C 所需的能量。高分散度物系比低分散物系多这么多的能量，必然使两者的物理性质（熔点、沸点、蒸气压、溶解度等）和化学性质（化学活泼性催化作用等）有很大差别。

1.2 表面能和表面自由焓

表面现象产生的根本原因是表面能。那么，物质的表面能是怎样产生的呢？

以液体和空气相接触的情况为例，液体表面层分子和内部分子的处境是不同的。对液体内部的分子而言，由于分子相互作用力的短程性，周围分子对它的吸引力是相等的，彼此相互抵消，所受的合力等于零，如图 1.1 所示。但处在表面的

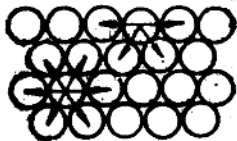


图1.1 表面能产生示意图

分子则不同。由于表面内外分子密度不同，故其所受液体内部分子的吸引力大于外部气体分子的吸引力，即所受的合力不等于零，且表面层分子受到向内的拉力，从而使液体表面都有自动缩小的趋势。因此，要把液体分子从液体内部移到表面层的以形成新的表面时，就必须克服指向液体内部的引力，就要对它做一定量的功。这种在形成新表面过程中所消耗的功，称为表面功，就是热力学中所提到 W' 的非体积功的一种。热力学告诉我们，在恒温恒压条件下 $\Delta G = -W'$ 可逆，即在形成新表面的过程中所消耗

的表面功，应等于物系的自由焓 G 的增加。这一增加是由物系表面积的增大所致，故称表面自由焓。设 σ 为在指定温度和压力条件下增加一个单位表面积时，表面能的增加，称为比表面能（或称比表面自由焓），则当表面积增加为 A 时，所需的功为

$$W' = \sigma \cdot A \quad (1.3)$$

σ 的单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。比表面能 σ 亦可理解为沿液体表面作用在单位长度上的力，所以称为表面张力。应该指出，表面张力与物质的性质有关。不同的物质，分子间相互作用力不同。分子间作用力愈大。相应表面张力也愈大。物质的表面张力，还和与它相接触的另一相物质的性质有关，这是因为与不同性质的物质接触时，表面层的分子受到力场不同，致使表面张力有差异。表面张力也随温度不同而不同。一般温度愈高，表面张力愈小，这是因为温度升高引起物质的膨胀，增大了分子间的距离而使分子间的引力减小。因此，随着温度的升高，表面张力是逐渐减小的。还应指出，不仅液体具有表面张力，固体也存在表面张力。测定固体表面张力实验方法较多，但不易准确。

1.3 亚稳定状态和新相的生成

1.3.1 微小液滴的饱和蒸气压

液体在一定温度下，有一定的与它相平衡的饱和蒸气压。但是，这是对大量的，具有半径可以认为是无限大的水平液面的液体而言，而微小液滴的饱和蒸气压则与液滴大小有关。例如：将水喷成微小液滴，洒在玻璃板上时出现大小

不等的水滴，若罩以钟罩，维持恒温，则经若干时间后，可发现小滴水珠变得更小而大滴则变得更大。这一现象说明微小液滴的饱和蒸气压大于大液滴的饱和蒸气压，使微小液滴的水蒸发而凝结在大液滴上。也就是说，物质的饱和蒸气压除了与温度有关外，还与物质的分散度（即粒子半径的大小）有关。在一定温度下，对于半径为 r° 的大液滴和半径为 r 的小液滴，其相应的饱和蒸气压为 P_{r° 和 P_r 。理论上推导出饱和蒸气压与液滴半径的定量关系为

$$\ln \frac{P_r}{P_{r^\circ}} = -\frac{2\sigma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^\circ} \right) \quad (1.4)$$

上式说明：物质分散不同，其饱和蒸气压也不同。当 $r^\circ > r$ 时，则 $P_r > P_{r^\circ}$ ，即液滴愈微小，与它相平衡的饱和蒸气压越大。所以较小的液滴将逐渐自然蒸发凝结在较大的液滴上。对于一般液体，即液面为平面的液体， r° 趋于无穷大， $\frac{1}{r^\circ}$ 为零。式中 $P_{r^\circ} = P^\circ$ （即表示表面为平面的液体的饱和蒸气压），（1.4）式变为

$$\ln \frac{P_r}{P^\circ} = \frac{2\sigma M}{\rho RT r} \quad (1.5)$$

这就是开尔文公式。它可应用于液滴或具有不同曲面的液体的饱和蒸气压的计算。当液面为凸面时，（1.5）式右边是一正值： $\ln P_r/P^\circ > 0$ ，从数学可知 $P_r > P^\circ$ 。所以，液体在凸面时饱和蒸气压恒大于平面上的饱和蒸气压，液滴愈小（ r 愈小），饱和蒸气压就愈大。当 r 达到 10^{-9}m 时，饱和蒸气压几乎为平面状态的三倍。这时相应蒸发速度也越快。化工生产中采用的喷雾干燥工艺，就是利用这个道理。它是

借助喷雾器，将液料喷成雾状。由于颗粒极细小，料中水份的饱和蒸气压很大，它与热空气会合时很快得到干燥。当液面为凹形时， $r < 0$ ， $\ln \frac{P_r}{P^0} < 0$ ， $\frac{P_r}{P^0} < 1$ ，则 $P_r < P^0$ 。

即凹面上的饱和蒸气压恒小于平面上的饱和蒸气压。 r 越小，与凹面平衡的蒸气压越小。如在毛细管内，液体如能润湿管壁，则管内液面呈凹形，一定温度下对于平面的液面尚未达到饱和蒸气，而对毛细管内的液面可能达到饱和或过饱和，则蒸气开始凝结。这种现象，称为毛细管凝结。

1.3.2 微小晶体的熔化温度和溶解度

对于晶体也可以得出上述同样的结论和关系式，即微小晶体的饱和蒸气压恒大于普通晶体的饱和蒸气压。晶体蒸气压的大小，直接影响它的熔点、溶解度等性质。这就使微小晶体较普通晶体有较低的熔点和较大的溶解度。我们可以通过图1.2来进行说明。图中 DC 表示液相的蒸气压曲线； AO 为普通晶体的蒸气压曲线。由于微小晶体的蒸气压大于同温度下普通晶体的蒸气压，故 BD 线在 AO 线的上面。交点 O 和 D 的对应温度分别为普通晶体和微小晶体的熔点。可以看出 $t_{\text{熔}} > t'_{\text{熔}}$ ，即微小晶体的熔点低于普通晶体熔点。如半径 $1 \mu\text{m}$ 的硬质酸比普通颗粒的熔化温度低 0.8°C 左右，而萤石 (CaF_2) 半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的比 $10 \mu\text{m}$ 的熔点可低约 30°C 。

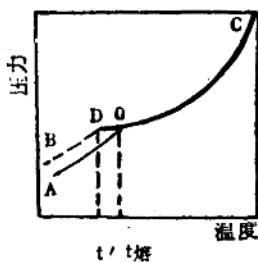


图1.2 分散度对熔化温度的影响

同理，对微小晶体的溶解度，可借助图 1.3 来定性说明。曲线 BD 、 AO 分别表示某物质的微小晶体和普通晶体的饱和蒸气压。因为微小晶体蒸气压较大，故曲线 BD 在 AO 之上，曲线 A' 、 B' 、 C' 、 D' 分别表示物质不同浓度溶液上的饱和蒸气压。从溶液相平衡已知：温度一定时，溶质的蒸气压随着溶质在溶液中的浓度增高而增大，即同一温度下，溶质蒸气压较大的溶液，其溶液的浓度亦较大。所以，溶液浓度自曲线 A' 至 D' ，愈来愈高，在温度 $t^\circ\text{C}$ 时， BD 与曲线 C' 相交，即微小晶体与较浓的溶液成平衡。也就是说，晶体愈小溶解度愈大。因此，在饱和溶液中，微小晶体将自动溶解，而大的晶体则会自动长大。一般在生产上采用较长时间的保温和缓冷措施，以得到粗大的晶体。

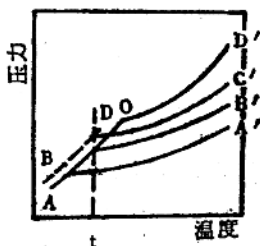


图1.3 分散度温度对溶解度的影响

1.3.3 亚稳定状态和新相的生成

由上可知，微小晶体较普通晶体容易熔化，容易溶解。因此，可以推想它们的相反过程如凝固、结晶等的进行，就较困难。从热力学观点看，这些过程的共同点是在物系中产生新相，因为最初生成的新相颗粒是极其微小的，即分散度很大，其表面积和表面能也很大，其相应的自由焓就很高，物系处于不稳定状态。因此，在一个相中产生一个新相是比较困难的。由于新相生成比较困难，引起了各种过饱和现象，例如，蒸气的过饱和，液体的过冷或过热，溶液的过饱和等。

过饱和蒸气：图1.4中 OC 、 $O'C'$ 曲线分别表示通常液体和微小液滴的饱和蒸气压曲线。在同一温度下，微小液滴的平衡蒸气压较大，所以曲线 $O'C'$ 在 OC 之上，若将压力为 P 的蒸气恒压冷却至温度 $t^{\circ}\text{C}$ (A 点)，蒸气应该凝结成液体，但因生成的极微小的液滴（新相）的蒸气压比通常液体的大得多，所以对微小液滴来说， A 点蒸气尚未达到饱和。故实际上蒸气在 A 点时不会出现液滴。这种按相平衡条件应凝结的蒸气，称为过饱和蒸气。但当蒸气中有灰尘粒或容器表面粗糙时，这些灰尘粒或器壁就成为蒸气凝结中心，使新生成的液滴就较大。在蒸气的过饱和程度较小时，蒸气就开始凝结。人工造雨就是利用这一原理，用飞机喷撒微小 AgI 颗粒，每个 AgI 颗粒成为凝结中心，使生成水滴（新相）时所需的过饱和程度降低，云层中的水气就容易凝结成水滴。

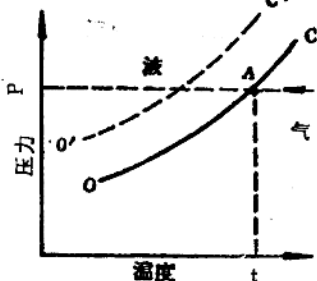


图1.4 产生蒸气过饱和示意图

过冷液体：当液体冷却时，按图1.2中 CO 气液平衡线下降，至温度 t (O 点)，应该有晶体析出。由于新生成的晶粒（新相）很微小，而微小晶体的熔点较低，所以液体必须冷却到正常熔点以下（如 D 点），微小晶体才能生成，液体才会凝固。这种低于熔点应该凝固而未凝固的液体叫作过冷液体。液体的过冷度有时可以达到很大。例如，把纯净的水，冷到零下 40°C ，仍呈液态而不结冰。这种亚稳状态，一旦遭到破坏，则将剧烈地结成冰块。

过冷时，液体的粘度随温度降低而增加，从而阻碍分子进行定向排列，即阻碍结晶中心的形成，有利于过渡到非结晶状态的固体。如微结晶玻璃(又称玻璃陶瓷或结晶玻璃)是一种新型玻璃结晶材料。它是在玻璃配料中加入晶核形成剂(如Cu、Ag、Au、TiO₂等)熔制而成。

过饱和溶液：由图 1.3 可知，与大晶体成平衡的溶液，不论对于微小晶体还是不饱和溶液、为使晶核(新相)能自动生成，都需要一定程度的过饱和。在结晶操作中，如溶液的过饱和程度太大，则生成的晶体很小，不利于晶体的过滤和洗涤，会影响产品的质量。因此，在生产中，为获得较大颗粒的晶体，就要防止溶液的过饱和，而采用向结晶器中投入新相种子(小晶体)的方法。

过热液体：纯水在 1 个大气压下加热到 100℃ 常难以沸腾。这主要是因为沸腾时，在液体内部要自动生成极微小蒸汽泡，而凹面上附加压力的影响，使气泡形成较困难。所以，纯水沸腾的温度要高于 100℃。

上面所述的各种饱和状态的物系，都不是处于真正平衡的状态。从热力学的观点来说是不稳定的。然而这种状态，实际上能维持相当长久，有的可以很长时间而不变，我们称之为亚稳状态。在生产中，有时要保持亚稳定状态，如金属和玻璃的淬火，将制品加热到一定温度，保温一段时间后，迅速在水、油或其它介质中冷却，保存其在高温时某种结构，以提高产品的物理和化学性能。

1.4 固体表面上的吸附作用

吸附在生产和实验中有着重要作用。如精炼石油、干