

(日) 一ノ瀬 升

尾崎 义治 著

贺集 诚一郎

修建 张联盟 译
润章 校

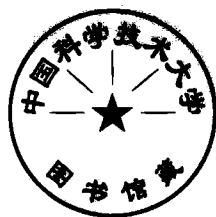
超微颗粒导论

武汉工业大学出版社

超微颗粒导论

一ノ瀬 升
[日]尾崎 义治 著
贺集 诚一郎

赵修建 译
张联盟
袁润章 校



武汉工业大学出版社

内容简介

利用超微颗粒制备的材料, 由于具有优异的电子学、磁学、力学和化学性能, 正日益广泛地受到世界各国从事尖端材料制备的科技工作者的关注。本书是国内翻译的第一部关于超微颗粒理论及应用的专著。全书共分六章: 1. 超微颗粒的基本概念; 2. 超微颗粒物理; 3. 超微颗粒化学; 4. 物理制备工艺; 5. 化学制备工艺; 6. 超微颗粒的应用。

本书可供从事材料科学的科技人员、大专院校师生阅读。

责任编辑 黄 春

超微粒子技术入门

理学博士 一ノ瀬 升

工学博士 尾崎 义治 著

贺集诚一郎

才一ム社

1988

• • •

超微颗粒导论

赵修建 译

张联盟

袁润章 校

• • •

武汉工业大学出版社出版(武汉市武昌区珞狮路14号)

新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销

中南三〇九印刷厂印刷

• • •

开本: 850×1168mm 1/32 印张: 7 字数: 165 千字

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷

印数: 1—2000册 定价: 4.20元(平装) 6.70元(精装)

ISBN 7-5629-0510-X / T Q · 0042

序 言

将物体逐步微细化就得到所谓的微细颗粒。这些颗粒单位质量的表面积比原来的块状固体要大得多，它与原块状固体的根本差别就在于此。但这一单纯的差别超过一定程度时，这种颗粒在性能上就与原固体完全不同，成为“物质的新状态”。具有这种状态的颗粒就叫“超微颗粒”，它与通常的颗粒是有差别的。

根据不同的性能，超微颗粒的粒径，有很大的差别。即超微颗粒在性能上出现与原固体完全不同行为时的粒径有很大的差别。磁性和电阻等性能分别与磁畴的磁化过程和载流子的平均自由程等颗粒本身的内部结构有着深刻的联系。所以，“超微颗粒”的粒径决定于颗粒本身的内部结构。另一方面，从陶瓷制造工艺的角度来看，与其说颗粒的内部结构，倒不如说颗粒本身的表面积大小这一因素更为重要。在这种情况下，“超微颗粒”的粒径决定于颗粒表面的水或者是溶剂的相互作用。

本书将粒径在 $1 \sim 100\text{nm}$ 范围内的颗粒定义为超微颗粒。第一章至第三章论述这种超微颗粒的基本概念，物理以及化学性质，第四章和第五章论述制备工艺方面的物理方法和化学方法。另外，第六章列举了超微颗粒在工业上的应用，就超微颗粒在电子材料、磁性材料、光学材料、烧结材料、催化剂材料以及传感器材料等方面的应用进行论述。

关于超微颗粒的综述论文、解说文章以及专辑等出版物已有不少，但我想还没有其它书刊象本书这样将超微颗粒的基本概念、性能、制备方法以及应用贯串于一个整体。本书如果能对各位读者在“超微颗粒”的开发中多少起到一点作用，我作为作者之一，也就喜出望外了。

最后，衷心感谢在本书刊行之际付出了辛勤劳动的欧姆（才一ム）出版社出版部的各位先生以及有关人士。

作者代表 一ノ瀬升

昭和63年6月（1988年6月）

译 序

超微颗粒作为物质存在的一种新状态的概念正在逐渐为人们所接受。超微颗粒制备及其相关物性的理论与应用研究,作为一个新兴的学科领域也正在形成和发展之中。超微颗粒以其“体积效应”(即量子化效应)和“表面效应”显著区别于一般颗粒及传统的块体材料。正因为如此,它引起了国内外学者越来越浓厚的研究兴趣。十多年来,随着科学技术的发展,如拉曼光谱、高分辨率电子显微技术、核磁共振技术以及其它精细结构分析技术等,对超微颗粒的理论研究已经进入到了其表面原子结构、内部电子结构与状态的微观层次;超微颗粒的制备及物性与应用研究也扩展到了很多领域,包括光学、电子学、磁学、工业化学、结构及功能材料学等,有的已进入实用阶段。此外,在零维的超微颗粒的基础上,人们又继续向以二维的纳米膜、三维的纳米固体等材料领域开展了具有重要潜在意义的开拓性研究。研究表明:对于超微颗粒的进一步了解和研究,在我们的现代科学技术中,显得越来越重要。

本书的主要作者,日本早稻田大学理工学部教授一濑升博士曾在东芝公司的研究所,就半导体材料、基板材料、功能传感器材料及其原料的制备从事过相当长时间的研究,后来受邀执教于早稻田大学。在他多年科研与教学实践的基础上,与尾崎义治教授、贺集诚一郎博士共著了《超微颗粒导论》一书。这本书不同于已有的原理性叙述及解说性质的相关著作,它归纳和融汇了当今超微颗粒的研究现状和成果,从超微颗粒的基本概念、基础知识、物性、制备方法到应用乃至实验举例,比较全面和系统地向读者阐述了关于超微颗粒的理论与实践问题,是一本新颖、通俗的入

门书和实用参考书。本书的翻译出版无疑对从事物理、化学、材料科学与工程学研究的教学以及超微颗粒制备与应用生产的科技人员，还对在校的大中专学生、研究生都颇有裨益。

1988年10月，日本超微颗粒专家、日新制钢株式会社新材料研究所主席研究员宇田雅广博士访问我校时，向我推荐并相赠此书，译者见到后立意译成中文版，以资广大从事于超微颗粒研究的中国科学工作者。在翻译过程中，尽管译者努力忠实于原著，但因此书所涉及的科学内容尚属一个新的领域，加之此书具有一定的深度和广度，难免存在不妥之处，还望读者不吝赐教。

出于尽快使这个译本与广大读者见面并能让更多的中国科学工作者比较方便而又充分利用它的动机，乐于相助并为之作序，也以此作为对本书的著者们以及宇田雅广先生的谢意！

武汉工业大学 教授

袁润章

1991年4月

目 录

第 1 章 超微颗粒的基本概念	1
1.1 引言	1
1.2 超微颗粒的性能	2
1.3 超微颗粒的体积效应	6
1.4 超微颗粒的表面效应	11
1.5 超微颗粒中的相互作用	15
第 2 章 超微颗粒物理	20
2.1 引言	20
2.2 结构和形态	23
2.3 特性	26
2.3.1 磁性	26
2.3.2 熔点与烧结开始温度的降低	28
2.3.3 光学性质	32
2.3.4 表面活性	33
2.3.5 表面与超微颗粒的稳定性	34
第 3 章 超微颗粒化学	39
3.1 引言	39
3.2 吸附	41
3.2.1 非电解质的吸附	41
3.2.2 电解质的吸附	43
3.2.3 大分子的吸附	45
3.3 颗粒的分散	49

3.3.1 解胶法	49
3.3.2 粉碎法	51
3.3.3 凝聚法	53
3.4 颗粒的凝聚	53
3.5 流变性	55
3.5.1 模型分散系中的粘性	57
3.5.2 高岭分散系中的粘性	60
3.5.3 双电层对粘性的影响	60
3.5.4 陶瓷分散系中粘度与剪切应力的关系	61
3.5.5 磁流体的粘性	63
3.6 凝胶	65
3.6.1 凝胶的制备	66
3.6.2 凝胶的干燥	72
3.6.3 凝胶的烧成	75
 第4章 物理制备工艺	 79
4.1 引言	79
4.2 粉碎法	81
4.3 构筑法	82
4.3.1 概要	82
4.3.2 气体中蒸发法	85
4.3.3 活化氢-熔融金属反应法	106
4.3.4 溅射法	107
4.3.5 流动油面上真空沉积法	109
4.3.6 通电加热蒸发法	111
4.3.7 混合等离子体法	112
4.4 超微颗粒制备方法的展望	114
4.5 超微颗粒的储运方法	115

第5章 化学制备工艺	121
5.1 引言	121
5.2 沉淀法	125
5.2.1 共沉淀法	125
5.2.2 化合物沉淀法	127
5.3 水解法	129
5.3.1 无机盐水解法	129
5.3.2 醇盐水解法	132
5.4 喷雾法	140
5.4.1 喷雾干燥法	141
5.4.2 喷雾水解法	142
5.4.3 喷雾焙烧法	144
5.5 氧化还原法	145
5.5.1 溶液中氧化法	145
5.5.2 水热氧化法	147
5.6 冻结干燥法	147
5.7 激光合成法	151
5.8 火花放电法	153
第6章 超微颗粒的应用	157
6.1 引言	157
6.2 电子材料中的应用	158
6.2.1 厚膜材料	158
6.2.2 安装材料(结构材料)	161
6.3 磁性材料中的应用	164
6.3.1 磁记忆媒介材料	164
6.3.2 磁流体	169
6.4 光学材料中的应用	175
6.4.1 光纤材料	175

6.4.2 红外线反射膜材料·····	177
6.5 高强度、高韧性材料中的应用·····	183
6.5.1 高强度材料·····	183
6.5.2 高韧性材料·····	187
6.6 催化剂材料中的应用·····	193
6.6.1 金属超微颗粒催化剂·····	193
6.6.2 载持金属催化剂·····	197
6.7 传感器材料中的应用·····	200
6.7.1 化学传感器材料·····	200
6.7.2 红外传感器材料·····	208

第1章 超微颗粒的基本概念

粒径大约在 $1 \sim 100\text{nm}$ 范围内的颗粒叫作超微颗粒。物质变成超微颗粒后，在性能上出现与固体完全不同的行为，成为“物质的新状态”。

本章为超微颗粒的基本知识，首先论述超微颗粒的一般性能，然后论述以久保效应为代表的体积效应，再就由于处于表面的原子比例比块体物质要大得多而引起的表面效应进行论述。最后，就颗粒与颗粒或者是颗粒与界面之间的相互作用进行论述。

1.1 引言

将物体逐步微细化就得到所谓的微细颗粒。这些颗粒单位质量的表面积比原来的块状固体要大得多，它与原块状固体的根本差别就在于此。但这一单纯的差别超过一定程度时，这种颗粒在性能上就出现与原固体完全不同的行为，成为“物质的新状态”。具有这种状态的颗粒就叫做“超微颗粒”，它与通常的颗粒是有差别的。

超微颗粒的粒径，即超微颗粒在性能上出现与原固体完全不同行为时的粒径，根据性能的不同，有很大的差别。磁性以及电阻等性能分别与磁畴的磁化过程以及载流子的平均自由程这种颗粒本身的内部结构有着深刻的联系。所以，超微颗粒的内部结构决定了它作为“超微颗粒”的临界粒径。

日本在1981年10月至1986年9月的五年时间内，由“新技术开发事业团”发起的创造科学技术推进事业，开展了“超微颗粒”项

目^[1]的研究,取得了丰富的研究成果。这一项目主要是以金属及其化合物颗粒为中心。但是,在最近,氧化物、氮化物等超微颗粒也越来越引起人们的重视。在这些氧化物以及氮化物等陶瓷领域中,从陶瓷制造工艺的角度来看,颗粒总表面积的大小是比颗粒内部结构更为重要的因素。在这种情况下,颗粒表面的水或溶剂的相互作用决定了“超微颗粒”的粒径。

说到“超微颗粒”,我们似乎感到它会导致划时代材料的产生。但是,我们长期以来所熟悉的古老并有代表性的原材料——粘土就是一种可以天然得到的“超微颗粒”。人类非常巧妙地利用了这种超微颗粒系统,制造出了各种各样的制品。所以,在应用人工制造出来的高功能性超微颗粒时,也应该能将这些制造技术充分应用。在本章中,首先论述超微颗粒的基本概念。

1 . 2 超微颗粒的性能^[2]

通常,可以用某种性能来衡量的物质基本上可以说是无穷多个(10^{23} 个左右)原子的集合体。单个原子与由原子集合而成的物质相比,性能是不同的。例如,物质铁呈现强磁性,但铁原子却不是强磁性。即使是铁的化合物,有的是强磁性,而有的不是强磁性。那么,对于既不是由无数个原子集合而成的物质,也不是单个构成原子这两种极端情况,而是其间由有限个原子的集合,我们也可以认为随其原子数量的不同,其性能也会有差别。

所谓微细颗粒是粒径大致在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 范围内的颗粒,如果以原子数量来衡量,是在 $10^9 \sim 10^{10}$ 个的范围内。这一范围内的颗粒,若以原子数量来考虑,我们还可以将其考虑为无限个原子的集合,这也没有什么关系,其性能与传统的“物体”也没有什么明显的差别。但是,在比比粒径更小的范围内,颗粒是个什么样子,我们并不清楚。不过,好象存在着一个界限,在这一界限处,颗粒的某些性能与大颗粒的差别变得更为显著。因为这种性能变化

是由物质的体积差别而引起的，所以叫作体积效应。但是，用实验来考查这一效应却并非易事。这是因为颗粒变小时，另一效应即表面效应也同时出现。

固体的表面原子和内部原子所处的环境是不一样的，因为内部原子被其它原子所包围，而表面原子只是在它的一边存在着内部原子，而其它边不存在内部原子，所以，我们可以认为表面原子的集合会呈现与内部原子的集合不同的性能。但是，由于通常表面原子的数量要比内部原子的数量少得多，所以，除某些性能由表面原子起主要作用以外，如光的反射及化学反应等，基本上可以不考虑表面原子的作用。

一般地，在考虑半径为 r 的球时，其表面积 $S = 4\pi r^2$ ，体积 $V = 4\pi r^3/3$ ，所以颗粒的比表面积 σ 为：

$$\sigma = \frac{S}{V} = \frac{3}{r} \propto \frac{1}{r} \quad (1.1)$$

颗粒为非球状时， σ 的值比这更大。半径 $1\mu\text{m}$ ，即粒径为 $2\mu\text{m}$ 的球状颗粒的比表面积 σ_F 为：

$$\sigma_F \geq \frac{1}{10^{-4}} = 10^4 (\text{cm}^{-1})$$

将粒径 $2\mu\text{m}$ 的颗粒收集 1cm^3 ，就存在 1m^2 以上的表面积。将此与 1cm^3 立方体的表面积 6cm^2 比较一下，就可以知道其表面积之大了。而对于粒径为 $100\text{\AA}$ 的球状颗粒，每 1cm^3 就有 600m^2 * 大的表面积。

然后，我们来考虑边长为 d 的立方体形原子。总体积为 V 的微粒之中存在 V/d^3 个原子，其中存在于表面上的原子数量为 S/d^2 。将此写成比表面原子数 Σ 时，就成为：

$$\Sigma = \frac{S/d^2}{V/d^3} = \sigma_d \quad (1.2)$$

* 原文为 10m^2 有误，应为 600m^2 ——译者注

将此应用于半径为 r 的球状颗粒，则：

$$\Sigma_b = \sigma_d = \frac{d}{r} = \frac{1}{r/d} \quad (1.3)$$

比表面原子数与 r/d ，即与以原子数量计算的颗粒一维长度成反比。例如，对于以原子间隔为 $2\text{\AA}$ 的物质形成半径为 $10\text{\AA}$ 的球形颗粒， $\Sigma \approx 0.2$ ，即全原子数的20%为表面原子。另一方面，同样的原子形成半径为 $1\mu\text{m}$ 的球形颗粒时， $\Sigma = 2 \times 10^{-4}$ ，只存在0.01%的表面原子。半径为 $10\mu\text{m}$ 或以上时， Σ 变得更小，而在通常的晶体颗粒中，表面原子的比例完全可以忽略不计。所以，在颗粒直径与原子直径相比非常大时，表面原子可以忽略，而颗粒直径与原子直径相近时，就不能将其忽略了。超微颗粒的一个最大特征就是如上所述那样，表面原子所占的比例达到了不可忽略的程度，这就是所谓的表面效应。

在上面的例子中，我们考虑了 Σ 最小的球形颗粒。而实际上，如果是多面体或者是凹凸不平的形状，则 Σ 值更大。例如，立方体边长为 $20\text{\AA}$ 的Fe颗粒中约80%是表面原子。从另一个角度来看，如我们由(1.3)式所见到的那样， Σ 的值是由晶格间距与颗粒粒径之比 r/d 决定的。所以， Σ 值越大意味着 r/d 越小，即排列在颗粒半径方向的原子数越少，颗粒的微细化不只是对表面原子产生影响，而且也可能将其影响范围延伸到更深的内部。在这种情况下，很难考虑超微颗粒表面与内部的关系，可能将其处理成一个分子更为合适。

体积效应和表面效应两者之一显著出现，或是两者都显著出现的颗粒被叫作“超微颗粒”。其粒径范围随物质的不同以及所涉性质的不同而异。超微颗粒之学术研究的目的就在于找出这一界限，并研究在这一界限内物质发生了什么变化。这是迄今为止的原子物理以及性能研究中所没有涉及到的一个新领域。

下面简单说明超微颗粒的大小范围。图1.1以人的身高为中心标明了各种物体大小的位置。^[3] 比人体大的有运输机械、建筑物、

土木设施、乃至天体，而比人体小的有机部件以及制造这些东西的颗粒体、粉体，接下去是微细颗粒，超微颗粒，最后是原子。由此图，看一看以人体为中心的物体大小尺度，可以知道，超微颗粒与人体的尺度差别比地球与人体的尺度差别更大。

表1.1定性地表示了粒径与颗粒性能以及颗粒表面对性能影响程度的关系。^[4]由此可知，体积效应等量子效应是在宏观物体(块体)与分子的边界上发生的现象。在上述超微颗粒的描述中，将超微颗粒定义为能够观察到体积效应或者表面效应的颗粒、或者是两者兼有的颗粒，而通常将粒径大约在 $1\text{nm} < d < 100\text{nm}$ 范围的颗粒叫作超微颗粒。^[5]其中， $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10^{-3}\mu\text{m} = 10\text{\AA}$ 。

以下，根据林^[6]的意见，将超微颗粒的特别性能以及所能预测到的应用大致概括如下：

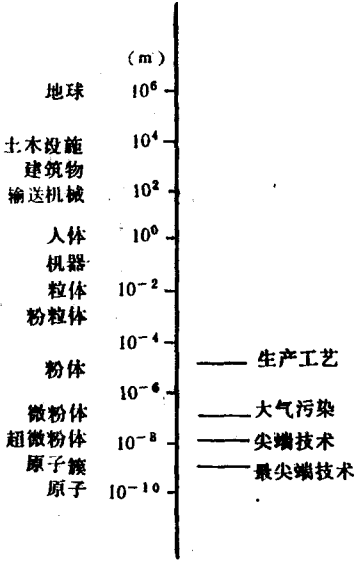


图 1. 1 物体的大小与微粉体

表 1. 1 粒径与颗粒的性状

分类	粒径	原子数	表面的影响	颗粒的性状
A	$> 1\mu\text{m}$	$> 10^{11}$	块体	块体
B	$1\mu\text{m} \sim 100\text{nm}$	10^8	出现表面效应	块体
C	$100 \sim 10\text{nm}$	10^5	表面效应大	块体
D	$10 \sim 1\text{nm}$	10^3	?	量子效应
E	$< 1\text{nm}$	$< 10^2$	块体/表面消失	原子簇，分子

(1) 每克超微颗粒的巨大表面积 ($\geq 10\text{m}^2/\text{g}$)——热交换膜或物质交换膜(器)。

(2) 薄而且均匀的界面层(被膜, 如氧化物的2~5原子层)——火箭助燃剂(在临界温度时, 全部颗粒瞬间地发生反应)。

(3) 原子层次的阶梯状表面——精密、高速反应催化剂(活化点多且易发生相变)。

(4) 在气体、液体以及固体中都能均匀分散, 混合——分散增强剂、均匀化增强剂、空气溶胶。

(5) 链状超微颗粒(粒径 $\leq 30\text{nm}$, 长度/直径 $\approx 2\sim 100$, 连接部很细)——磁记忆材料、分子筛、电磁波吸收、滤波器等。

(6) 颗粒内电子能级是离散的(久保效应)——超低温、远红外材料。

(7) 受颗粒大小限制的定域波长——电磁波的共振器。

(8) 粒径与固体内电子的平均自由程相近——特异性导电材料、光电转换。

(9) 可以很容易地输送并浸入生物体的各种地方, 被生物体吸收或拒绝——物理疗法、药剂。

(10) 能在某种细菌体内形成磁性超微颗粒——地球科学、生物学、生物功能的研究。

(11) 某种天体周围存在的以C、Si、Fe、O为主要成分的微粒云——星际科学、进化科学。

构成颗粒的原子数量在可数范围(2~300个)时, 称该颗粒为原子簇, 在广义的超微颗粒定义中, 原子簇也是包含在内的。

1.3 超微颗粒的体积效应

久保效应^[7]是超微颗粒理论研究的开端, 它是超微颗粒体积效应的代表性例子。许多金属原子的价电子集中起来构成连续的导电电子能带, 但仔细观察时, 连续的能带是分开成许多间隔