

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米化学——纳米体系的化学构筑及应用/薛宽宏,包建春
编著. —北京:化学工业出版社,2006.5

ISBN 7-5025-7070-5

I. 纳… II. ①薛…②包… III. 纳米材料-应用-化学
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 050555 号

纳米化学

——纳米体系的化学构筑及应用

薛宽宏 包建春 编著

责任编辑:陈丽 刘俊之

文字编辑:陈雨

责任校对:陶燕华

封面设计:胡艳玮

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 248 千字

2006年4月第1版 2006年4月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-7070-5

定价:35.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

纳米科学技术这一新兴的科技领域，从其诞生至今尚不足 20 年，但在这不大不小的地球上，不论政治领袖还是黎民百姓，几乎都多多少少知其一二。一个原本属于学术性、技术性的问题竟然受到如此重视，在这么短的时间内得到如此多的关注和如此广泛的宣传，人类历史上还从未有过。纳米科技虽是多种学科、多种技术的交叉，但纳米化学无疑是其基石之一。纳米化学研究与纳米体系相关的化学问题，包括合成纳米体系的化学方法以及纳米体系由于量子效应而产生的化学特性。如果说，化学家过去主要是通过改变物质的化学组成和结构来使其具有人们所需要的特性的话，现在则十分关注仅由几十个、几百个、几千个原子或分子组成的聚集体的化学行为，关注它们与具有同样组成的块体的化学行为的差异。

多年来，我们采用模板，特别是多孔氧化铝模板合成了多种金属或半导体的纳米线、纳米管以及碳纳米管阵列，研究了这些纳米阵列的光、电、磁、电化学和电催化性能；近年来还用热解法制备了碳单质的另一种同素异形体——碳原子线，并研究了碳原子线修饰电极对于 NADH、多巴胺、抗坏血酸等多种生物分子的电催化作用。作者在广泛参阅文献的基础上，结合自己多年来的科研工作编著了此书，希望对于正在从事纳米科技研究工作的科技工作者，特别是高校研究生能有所帮助。对于书中欠妥之处，欢迎批评、指正。

本书第 1 章、第 3 章由薛宽宏撰写，第 2 章由包建春撰写。潘谷平、孙冬梅、徐士民、孔景临、邵颖、何春建、陶菲菲、沈伟、徐雯、尹寿银、铁晨阳、梁咏晔参与了本书所报告的研究工作。

作者衷心感谢国家自然科学基金、江苏省自然科学基金对于本书所报告的研究工作的资助。作者衷心感谢徐正教授给予的帮助。

薛宽宏 包建春
2005 年 12 月

目 录

第 1 章 纳米体系的化学特征	1
1.1 概论	1
1.1.1 纳米体系的覆盖范围	1
1.1.2 纳米体系的分类	2
1.2 纳米体系的化学结构	2
1.2.1 金属纳米粒子	2
1.2.2 半导体纳米晶体	11
1.2.3 纳米陶瓷	12
1.3 纳米体系的热学和化学特性	13
1.3.1 纳米体系的热学性质	13
1.3.2 纳米晶体的化学活性	14
参考文献	16
第 2 章 纳米体系的化学制备方法	18
2.1 液相合成法	18
2.1.1 乳液法	18
2.1.2 溶胶-凝胶法	36
2.1.3 水解和化学沉淀法	49
2.2 固相法制备纳米微粒	58
2.2.1 固相反应法	58
2.2.2 热分解法	62
2.2.3 高能球磨法	63
2.3 纳米有序体系的模板合成法	65
2.3.1 有机聚合物膜	66
2.3.2 多孔 Al ₂ O ₃ 膜	66
2.4 纳米结构的自组装	84
2.4.1 概述	84

2.4.2	纳米结构自组装合成	85
2.4.3	分子自组装体系的组分对纳米结构的影响	98
2.5	微波、超声波法	99
2.5.1	微波介电加热法	99
2.5.2	超声化学合成纳米体系	104
	参考文献	113
第3章	纳米科学技术在化学中的应用	120
3.1	纳米电化学	120
3.1.1	化学修饰电极	120
3.1.2	超级电容器	151
3.2	半导体纳米线	167
3.2.1	硫族半导体纳米线阵列	167
3.2.2	二氧化钛半导体纳米线阵列	174
	参考文献	194

第1章

纳米体系的化学特征

1.1 概 论

1.1.1 纳米体系的覆盖范围

化学的研究对象是原子、分子、离子，其大小一般小于1nm。凝聚态物理所研究的对象是由原子、分子、离子组成的聚集体，尺寸一般大于100nm。在这两个领域之间，还存在一个重要的尺寸区域，其范围为1~100nm。在该尺寸范围内的物质，其行为常常既不能用量子化学来解释，也不遵循经典物理定律。在这些物质中，其电子能级既不像在原子、分子、离子中那样完全分立，也不像在块体中那样形成连续的能带。它们中虽然也存在着强有力的化学键，但其价电子可以根据体系的尺寸在较大范围内运动。这些作用以及随尺寸改变而发生的结构变化的影响致使物质的物理性质、化学性质，如磁性、光学性质、熔点、比热容、表面活性等，随着尺寸的改变而发生变化。

我们通常将三维空间中至少有一维处于纳米尺寸范围（1~100nm）的研究对象或由纳米尺寸范围（1~100nm）的基本结构单元构成的研究对象称为纳米体系。如果按维数，这些基本结构单元可以分为三类：①零维单元，空间三维尺寸均在纳米尺寸范围，如纳米粒子、原子团簇，这类基本单元又常被称为量子点；②一维单元，空间有两维为纳米尺寸，如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米电缆，它们又常被称为量子线；③二维单元，空间有一维处于纳米尺寸，如超薄膜、多层膜、超晶格等，它们又常被称为量子阱。纳米体系的性质与基本单元的组成、尺寸、结构及其相互作用密切相关。

对于纳米体系的研究包含纳米科学和纳米技术两方面内容。前者侧重于研究纳米体系的性质、结构，探索性质与结构相互联系的内在规律等理论问题；后者侧重于纳米体系的制备、研究方法和技术，以及应用研究。从应用角度，纳米体

系的研究包含纳米材料、纳米器件、纳米结构的检测和表征等方面内容。

纳米化学研究与纳米体系相关的化学问题，包括合成纳米体系的化学方法以及纳米体系由于量子效应而产生的化学特性。如果说，化学家过去主要是通过改变物质的化学组成和结构来使其具有人们所需要的特性的话，现在则十分关注仅由几十个、几百个、几千个原子或分子组成的聚集体的化学行为，关注它们与具有同样组成的块体的化学行为的差异。

1.1.2 纳米体系的分类

为了便于认识、研究和利用自然，人们经常需要将周围的物质进行分类。不同的角度产生不同的分类。从性质角度，经常将物质区分为金属、陶瓷、半导体……；从用途角度，又经常将物质区分为药品、催化剂、涂料……。对于纳米体系，也存在同样情况，如上面已提及的，从处于纳米尺寸范围的空间维数，可以将纳米体系区分为量子点、量子线和量子阱；而从性质角度，可以将纳米材料区分为纳米金属、纳米陶瓷、纳米半导体……。在涉及纳米科技范畴时，要注意一些术语的特定含义：

① 团簇 (cluster) 是指由几个、几十个原子、分子组成的尺寸范围在 1~10nm 的聚集体；

② 纳米粒子 (nanoparticle) 是指尺寸范围在 1~100nm 的固态粒子，可以是具有各种形状的非晶粒子、多晶粒子或单晶粒子；

③ 纳晶 (nanocrystal) 是指纳米尺寸范围内的固态单晶粒子；

④ 纳米结构材料 (nanostructured material)、纳米尺寸材料 (nanoscale material) 或纳米相材料 (nanophase material) 都是指至少有一维处于纳米尺寸范围内的固态材料。

1.2 纳米体系的化学结构

1.2.1 金属纳米粒子

1.2.1.1 金属的结构与成键模式

所有化学元素中，约有 2/3 为金属，故金属元素在人类物质文明生活中占有举足轻重的地位，充分认识金属的结构和性质对于我们认识世界、改造世界具有重要意义。

非金属与非金属的原子之间，特别是同种元素的非金属原子之间成键时，通常以共价键结合，从而获得惰性气体的最外层电子构型。讨论共价键分子时，常用分子轨道法来描述其电子能态，认为分子中的电子由于各原子之间的相互作用而分布在整个分子的轨道上。价电子数越少的金属元素，越难以用共价键获得惰性气体的最外层电子构型。对于价电子数较少的金属，如果也用分子轨道法来描

述其电子能态，则可以简单地理解为形成了无限扩展的分子轨道。这些分子轨道包括已有电子占据的成键轨道和尚无电子占据的反键轨道。金属也可以看作是占据规则晶格的带正电荷的金属离子沉浸在准离域的电子气中。

用分子轨道法来描述金属粒子这样的“有限大”分子体系与金属块体这样的“无限大”分子体系相互关系时，将其最高的已占分子轨道称为自由电子模型的费米能级 E_F ， E_F 只与电子密度 ρ 有关，而

$$\rho = N/V \quad (1-1)$$

式中， N 为金属粒子中的电子数； V 为该粒子的体积。

对于同一种物质，体系的体积改变时，其中的电子数也会随之相应改变，因此，电子密度 ρ 和费米能级 E_F 与该体系的大小无关。假如直至 E_F 的所有能级被总数为 N 的电子所占据，则其平均能级间隙 δ 可以粗略地表示为

$$\delta \cong E_F/N \quad (1-2)$$

而体系内的电子数 N 与其体积成正比，故 δ 与体积 $V=L^3$ 成反比（ L 为纳米粒子的边长），即

$$\delta \propto E_F (\lambda_F/L)^3 \quad (1-3)$$

λ_F 是能量为 E_F 的电子的波长，它的数值与原子之间的距离相当。这些讨论的假设是电子具有波动特性，包括电子波长 λ 的允许值只能是量子化的条件，即对于边长为 L 的箱子中的单电子模型，比值 $2L/\lambda$ 是一个整数，也就是说，电子所具有的能量只允许是分立的值。箱子的边长 L 越小，箱子中的电子的能级间隙 δ 则越大。反之，箱子的边长越大，箱子中的电子的能级间隙 δ 则越小，小到一定程度就形成近于连续的能带。

1.2.1.2 尺寸、形状对金属性质的影响

金属块体的许多性质，如电导、比热容、金属光泽和延展性等都是由能带的存在而产生的。而要形成金属的能带，需要一定数目的能量非常接近的电子能级，这样，这些能级中的电子在体系内仅仅依靠热能就可以移动。那么，金属粒子的尺寸小到什么程度，才能致使这种能带出现分立，从而影响上述性质呢？

在一个三维伸展的金属中，电子以不同波长的德布罗意（为纪念法国物理学家 Duc de Broglie 而命名）波散布着，这些波的波长为

$$\lambda \equiv h/(mv)$$

其中 h 为 Planck 常数， m 、 v 分别为电子质量和速率。当金属粒子的尺寸较大时，金属导带上的电子就可以是离域的，金属的各种行为遵循经典物理定律。当金属粒子的尺寸小于 λ 或它的某个整数倍时，其电子就像在典型分子中那样定位于原子核之间，电子能级完全是分立的，需用量子力学来描述其行为。但是，在这两种截然不同的基本状况之间并不存在一个清晰的界线，只存在一个连续的、与温度有关的过渡区域。当金属粒子的尺寸达到这个范围后，能带结构开始消失，分立能级成为主导。这时，必须用量子力学规则来代替经典物理定律。

人们常用“箱中电子”模型来描述原子。现在借助于该模型来描述那些电子行为开始受其尺寸影响的小金属粒子。如果 L 是一个纳米金属粒子的直径，按此模型，其 $n=0$ ， $L=\lambda/2$ 的基态就相当于一个原子中的 s 轨道，在 $n=1$ ， $L=\lambda$ 的第一激发态就相当于原子中的 p 轨道，以此类推。这样一个最小尺寸的金属粒子现在就能够被当作一个非常大的金属原子来处理，而块体金属的 L 则是“无限大”的，它包容了无数个电子波。这就是金属团簇与金属块体的差别所在。

(1) 熔点 金属粒子的熔点是一个典型的与其尺寸有关的热力学性质。当金属点阵的排列次序随着温度的升高而受到破坏，金属就开始熔化。表面原子的配位数小于内部原子，受到不饱和力影响，其势能较高。随着金属粒子尺寸的减小，表面原子数与内部原子数的比值越来越大，当其值达到甚至超过 0.5 后，金属的熔点就出现明显降低，例如，块体金的熔点是 1063°C ，但直径为 2nm 的纳米金粒在 500°C 就熔化了。

(2) 磁性 原子内的电子运动会产生磁矩。如果某物质的电子能级上的电子都是成对的，则这些电子磁矩叠加后的总磁矩为零，称该物质为抗磁性物质。如果某物质具有未成对电子，分子中这些电子磁矩叠加后的总磁矩不为零，如果在室温下这些分子磁矩的方向是无序的，该物质中的任一小区域都没有净磁矩，则称该物质为顺磁性物质。在外磁场作用下，顺磁性物质中的分子磁矩会按外磁场方向有序排列，但当外磁场撤去后，这些分子磁矩在热能作用下又变得杂乱无章。如果某物质不仅其分子磁矩不为零，而且在一些区域的分子磁矩排列也是有序的从而显示出该区域的总磁矩不为零，则称该物质为铁磁性物质。铁磁性物质内部存在的这些分子磁矩有序排列的小区域称为磁畴。虽然磁畴的磁矩不为零，但在无外磁场存在时，各磁畴的磁矩方向仍可以不相同，故铁磁性物质也不一定显示磁性。磁畴的形成可以降低整个铁磁体的退磁场能，但同时也会增加其磁壁能。为了使整个铁磁体处于能量最低的稳定状态，其块体总是多畴的。但是，随着铁磁体尺寸的减小，磁畴中的磁壁能逐渐增大，如果多畴结构的出现所导致的退磁场能降低不足以抵消由此而引起的磁壁能增加的话，则该铁磁体这时将呈磁单畴结构。由磁多畴转变成磁单畴的临界尺寸取决于铁磁体的性质、结构，也与其形状有关。磁单畴粒子在外加磁场作用下的磁化过程是通过其磁矩的不可逆转动来实现的，所以与相应的块体相比，该过程具有很大的矫顽力。

作者对于由多孔氧化铝模板制得的铁系金属的纳米线阵列的磁学性质作了较多研究，观察到许多值得注意的现象。

如前所述，当铁磁性材料的尺寸小于某临界尺寸时，整个铁磁体将会成为一个单畴，此时铁磁体内部的自由能最小。康多尔斯基以此为出发点，严格计算出了各种形状磁性粒子的单畴临界直径，对于长圆柱形的金属 Fe 、 Ni ，其临界直径 $d_{\text{临界}}$ 分别为 23nm 和 52nm 。由于制备的金属 Fe 纳米线、 Ni 纳米线的直径

均小于上述临界直径，故可认为这些金属纳米线都是磁单畴。图 1-1 中曲线 A 是用振动样品磁强计测得的平行于直径为 10nm，长度为 $8\mu\text{m}$ 的 Ni 纳米线阵列的磁滞回线；曲线 B 是标准 Ni 小球（球形，质量 $m=4.6\text{mg}$ ）的磁滞回线（已扣除了退磁场的影响）。磁滞回线测量表明，对于直径为 10nm、长径比（长度与直径的比值）为 800 的 Ni 纳米线，垂直于 Al_2O_3 平面，即平行于 Ni 纳米线方向为易磁化方向。由曲线 A 可以看出，它在该方向上具有很大的剩磁强度，矩形度 R 达到了 0.91，矫顽力 H_c 高达 860Oe。从曲线 B 可以看出，标准 Ni 小球的矫顽力仅为 18Oe。这些结果显示有序排列于多孔氧化铝模板中的 Ni 纳米线阵列的显著磁单畴特性。

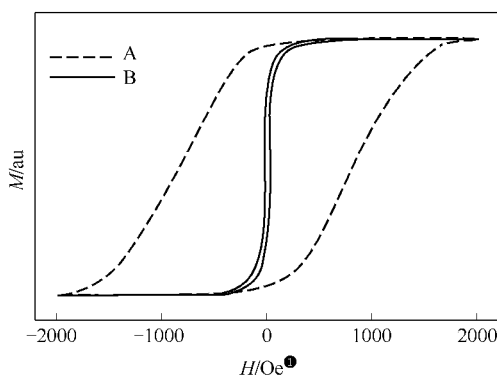


图 1-1 Ni 纳米线阵列 (A) 和 Ni 小球 (B) 的磁滞回线

图 1-2 是用振动样品磁强计分别测得的直径为 10nm、长径比为 800 的 Ni 纳米线阵列 (a) 和直径为 10nm、长径比为 400 的 Fe 纳米线阵列 (b) 在外磁场垂直于 Al_2O_3 表面（以“ \perp ”和实线“——”表示）和平行于 Al_2O_3 表面（以“//”和虚线“----”表示）的磁滞回线。由此图可以看出：在垂直方向上的矩

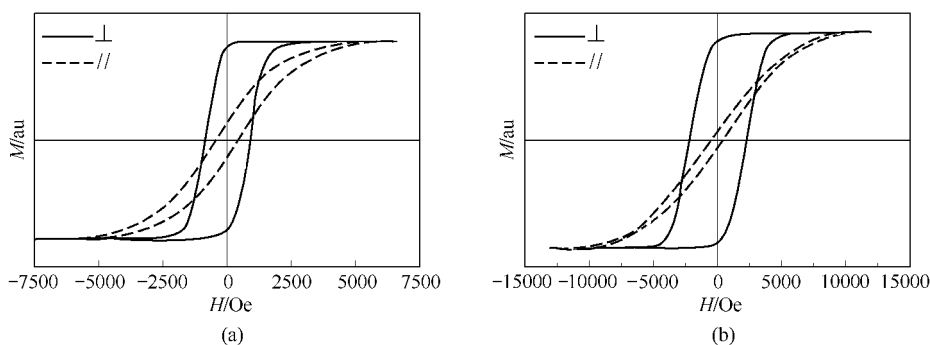


图 1-2 Ni 纳米线阵列的磁滞回线 (a) 和 Fe 纳米线阵列的磁滞回线 (b)

① Oe (奥斯特), $1\text{Oe}=79.5775\text{A/m}$ 。

形度和矫顽力均比平行方向上要大得多,说明镍、铁这两种金属的纳米线阵列均表现出明显的单轴各向异性,以垂直于 Al_2O_3 表面(即平行于金属纳米线方向)为易磁化方向,对于单根长径比较大的 Ni 纳米线或 Fe 纳米线,由于其磁晶各向异性常数 K_1 均比形状各向异性常数 $\pi(M_{\text{Sat}})^2$ 小得多,因此可以认为这种各向异性主要来自于纳米线的形状各向异性的贡献。

图 1-3 是由分布密度为 10^{11} 个/ cm^2 、直径同为 10nm、但具有不同长径比的一系列 Ni 纳米线阵列的磁滞回线求得的相应的矫顽力 H_c (a) 和矩形度 R (b) 对长径比 l/d 的关系曲线。“ \perp ”代表施加的外磁场方向垂直于 Al_2O_3 模板表面(即平行于 Ni 纳米线);“ \parallel ”代表施加的外磁场方向平行于 Al_2O_3 模板表面(即垂直于 Ni 纳米线)。可以看出,垂直于 Al_2O_3 表面(即平行于纳米线长轴)方向的矫顽力 $H_{c\perp}$ 明显大于平行于 Al_2O_3 表面(即垂直于纳米线长轴)方向的矫顽力 $H_{c\parallel}$,而且大大高于普通块体 Ni 的 H_c ($H_c=18\text{Oe}$)。在一定的长径比范围内,随着长径比 l/d 的增大,垂直方向的矫顽力 $H_{c\perp}$ 和矩形度 R_{\perp} 均表现出明显的单调增加趋势,其中 $H_{c\perp}$ 从 359Oe 增加到 860Oe,垂直方向的矩形度则由 0.51 增加到 0.91,这表明随着 Ni 纳米线长径比的增加,其形状各向异性表现得越来越显著。但是发现,当 Ni 纳米线的长径比超过 200 以后,其矫顽力和矩形度则基本保持不变,说明此时长径比的增大对纳米线的形状各向异性的影响已不显著。由图 1-3 还可以看出,随着长径比的减小,垂直方向和平行方向的矫顽力和矩形度的差值均逐渐减小。

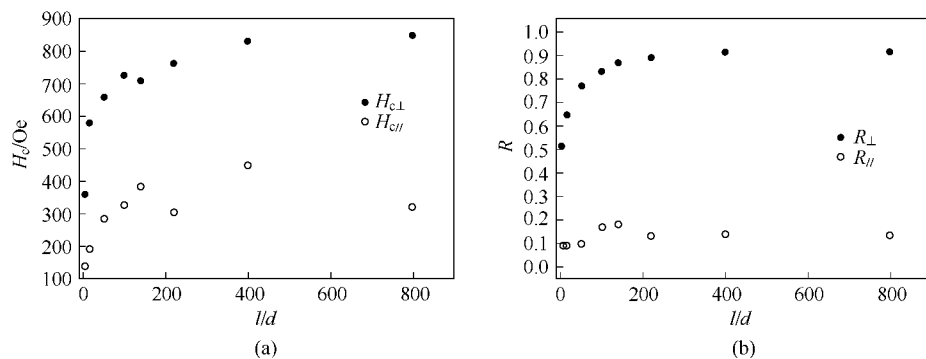


图 1-3 Ni 纳米线阵列的矫顽力 H_c (a) 和矩形度 R (b) 与纳米线的长径比 l/d 的依赖关系

图 1-4 是由一系列分布密度相同、直径为 30nm、长径比在 1~3 之间的 Ni 纳米线阵列的磁滞回线求得的相应的矩形度 R 对长径比的曲线。“ \perp ”代表施加的外磁场方向垂直于 Al_2O_3 模板表面(即平行于 Ni 纳米线);“ \parallel ”代表施加的外磁场方向平行于 Al_2O_3 模板表面(即垂直于 Ni 纳米线)。可以看出:垂直方向的矩形度随着长径比的增大逐渐增大,平行方向的矩形度随着长径比的增大逐

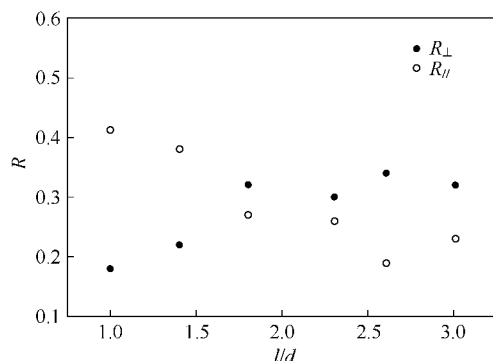


图 1-4 Ni 纳米线阵列的矩形度 R 与长径比 l/d 的关系曲线

渐减小，当长径比 $l/d=2$ 左右时，两个方向的矩形度相等。对于这一异常现象作者认为可以从以下两方面进行解释。

① 磁化机制的差异 从理论上说，对于直径较小，具有较大长径比的纳米线，长轴退磁因子 N_a 近似等于 0，两个短轴退磁因子 $N_b=N_c=2\pi$ ，其磁化和反磁化过程主要受形状各向异性的控制，纳米线的长轴方向为易磁化方向，具有较大的剩磁强度和矩形度。但对于我们制备的 d 为 30nm、 l/d 为 1~3 的 Ni 纳米线阵列，形状各向异性的影响已经很小，这时圆柱体从平行于纳米线的方向看是圆柱的截面，而从垂直于纳米线的方向看则是圆柱的曲面，这两个方向的退磁因子显然不同，因此可能造成矩形度的反常变化。但由于这两个方向的磁化和反磁化过程都非常复杂，因此目前还无法从理论上给予精确的定量计算。

② Ni 纳米线之间的相互作用 P. P. Nguyen 利用多孔玻璃为模板制得了直径为 280nm、长径比为 214 的 Ni 纳米线阵列，发现其垂直方向的矩形度 $R_{\perp}=0.18$ ，平行方向的矩形度 $R_{\parallel}=0.05$ ，他认为 Ni 纳米线之间的相互作用是造成两个方向矩形度数值偏小并且接近的原因之一；J. Meier 认为纳米线之间的相互作用实际上相当于存在着一个额外的退磁场，这一退磁场对于两个方向的矫顽力和矩形度都有着一定的影响，并提出了理论上的计算公式。

对于作者制备的直径为 30nm 的纳米线阵列，由于纳米线的分布密度高达 10^{10} 根/cm²，因此作者认为考虑纳米线之间的相互作用是完全必要的。当长径比较大时，由于形状各向异性占主导作用，整个纳米线阵列以垂直方向为易磁化方向，在此方向上的矫顽力和矩形度均比平行方向要大得多。当纳米线的长径比很小时，纳米线之间的相互作用的影响就会超过形状各向异性的影响，此时镶嵌了 Ni 纳米线阵列的多孔氧化铝模板从平行于模板表面的方向看，具有了一定的连续磁性膜的特征，所以两个方向的矫顽力从比较接近到甚至于出现了垂直方向的矩形度反而小于平行方向的异常现象。

图 1-5 是当外加磁场方向和多孔氧化铝表面的法线之间的夹角 θ 分别为 0° 、 15° 、 30° 、 60° 和 90° 时，直径为 10nm、长径比为 800 的 Ni 纳米线阵列的磁滞回线。显然，其矫顽力 H_c 和矩形度 R 的大小与外加磁场的方向密切相关。

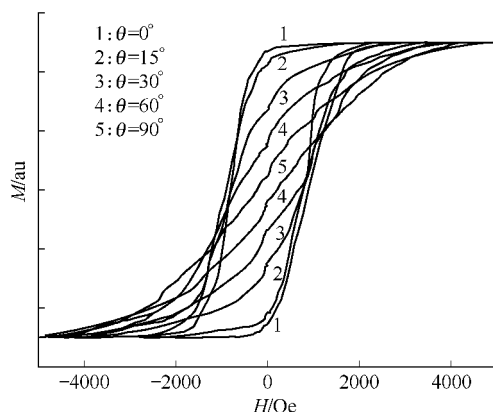


图 1-5 Ni 纳米线阵列的磁滞回线

图 1-6 是长径比均为 50，但具有不同直径的金属 Ni 纳米线阵列的矫顽力与纳米线直径的相互变化关系曲线。可以看出，①随着直径从 30nm 减小到 10nm，垂直方向的矫顽力变化不大，我们认为这是由于此时 Ni 纳米线的直径不仅小于金属 Ni 的单畴临界尺寸 ($d_{\text{临界}} = 52\text{nm}$)，而且小于一致转动的临界尺寸 ($d_0 = 41\text{nm}$)，因此其矫顽力会基本保持不变；②当纳米线的直径从 10nm 减小至 8nm 时，垂直方向的矫顽力迅速从 660Oe 下降为 245Oe，我们认为这一变化很可能表明当纳米线的直径小于 10nm 以后，该磁性金属 Ni 纳米线阵列表现出了向超顺磁性过渡的趋势；③随着纳米线直径的增大，两个方向的矩形度逐渐接近，这表明纳米线之间的相互作用不断增强。

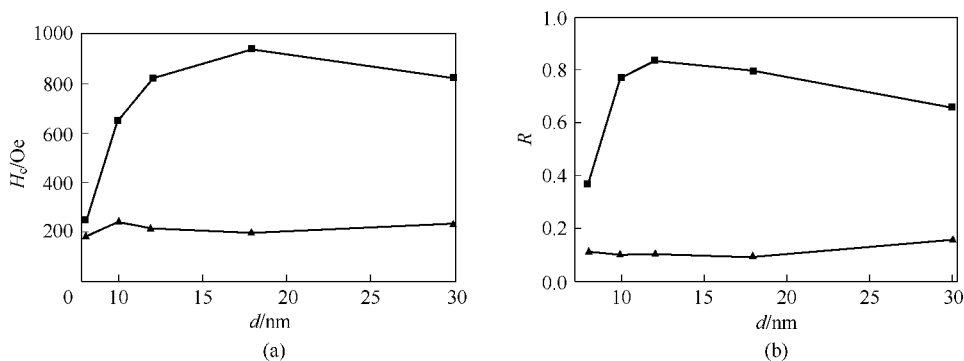


图 1-6 长径比为 50 的金属 Ni 纳米线阵列的纳米线直径 d 与矫顽力 H_c (a) 及矩形度 R (b) 的关系曲线

■ 施加的外磁场方向垂直于 Al_2O_3 模板表面；▲ 施加的外磁场方向平行于 Al_2O_3 模板表面

图 1-7 是不同直径但长径比均为 50 的 Ni 纳米线阵列的矫顽力 H_c 与外加磁场方向和多孔氧化铝表面的法线之间的夹角 θ 的依赖关系。根据铁磁学的基本理论, 宏观的铁磁性物质是由很多个磁畴构成的, 称为多畴材料; 而由单个磁畴构成的微小粒子, 则称为单畴粒子。单畴粒子作为磁学上的一种特殊微粒, 具有许多与普通大块磁性材料不同的特性: ① 在外加磁场下的磁化过程是通过磁矩的不可逆转动实现的, 转动过程中具有很大的矫顽力; ② 不可逆转动可分为一致转动和非一致转动两种, 其中一致转动中的阻滞来自于单畴粒子的形状各向异性、应力各向异性和磁晶各向异性, 可用 SW (Stoner Wohlfarth) 模型来近似描述, 按照该模型, 矫顽力与微粒的直径无关, 非一致转动则主要可用涡旋 (curling) 模型和曲折 (buckling) 模型来描述, 涡旋模型中的矫顽力与微粒直径的平方成反比; ③ 对于无限长的圆柱体磁单畴, 外磁场方向与易磁化轴 (长轴) 方向一致时的磁滞回线为矩形回线, 具有最大的矩形度 $R=1$ ($R=M_r/M_s$, M_r 为剩余磁化强度, M_s 为饱和磁化强度), 外磁场方向与难磁化轴 (短轴) 方向一致时的磁滞回线的矩形度为零。显然, 图 1-7 中所显示的矫顽力与微粒直径的相互关系表明 Ni 纳米线阵列在外加磁场作用下发生磁化时的转动模式既不是一致转动, 也不符合涡旋模型和曲折模型。作者认为, 这是由于热能作用的结果。根据铁磁学普遍认为, 随着铁磁体尺寸的减小, 铁磁体将逐渐由多畴结构向单畴结构转变, 其矫顽力不断增大; 当铁磁体的尺寸小于单畴的临界尺寸后, 其磁化过程先按照单畴涡旋模型进行, 随着尺寸的进一步减小, 矫顽力 H_c 继续增大; 当尺寸减小至一定数值后其磁化过程变为按照单畴一致转动模型进行, 矫顽力 H_c 保持不变; 如果继续减小尺寸, 单畴粒子的磁能量将会和微粒内部的热能大致相当, 这时热运动将会使各个单畴粒子的磁矩发生类似于布朗运动那样的混乱转动, 破坏了微粒磁矩间的整齐排列。此时如果外磁场足够大, 能够克服热运动所引起的

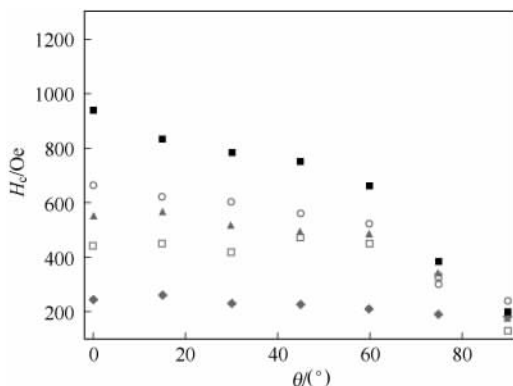


图 1-7 不同直径但长径比均为 50 的 Ni 纳米线阵列的矫顽力 H_c 与外加磁场方向和多孔氧化铝表面的法线之间的夹角 θ 的依赖关系

直径分别为: \blacksquare 18nm; \circ 10nm; \blacktriangle 9nm; \square 8nm, \blacklozenge 7nm

磁矩混乱转动,就能够使微粒磁化,则微粒仍显示出铁磁性;但当外磁场撤除后,热运动又会使微粒很快地失去剩磁,从而不显磁性,这一现象称为超顺磁性。根据上述超顺磁性原理,受热激活过程影响的铁磁性纳米粒子的矫顽力 H_c 可用下式表示

$$H_c = H_{c,0} \left[1 - \left(\frac{V_P}{V} \right)^{1/2} \right] = H_{c,0} \left[1 - \left(\frac{D_P}{D} \right)^{3/2} \right] \quad (1-4)$$

式中, V_P 和 D_P 分别为具有超顺磁性(即当外磁场撤除后,在室温下热运动又会在 50ms~1000s 内使磁化后的粒子失去剩磁)的铁磁性纳米粒子的最大体积和直径; $H_{c,0}$ 是当粒子体积为无穷大或热力学温度为 0,因而不再存在热能对于磁化的影响时的矫顽力。根据图 1-7 中数据,当外加磁场方向和多孔氧化铝表面的法线之间的夹角 $\theta=0^\circ$ 时,长径比为 50 的 Ni 纳米线阵列的矫顽力 H_c 与纳米线的 $D^{-3/2}$ 的相互关系见图 1-8。该图显示很好的线性关系。将其数据经线性拟合后,求得当外加磁场方向和多孔氧化铝表面的法线之间的夹角 $\theta=0^\circ$ 时,长径比为 50 的 Ni 纳米线阵列的纯矫顽力 $H_{c,0}$ 为 1200Oe,室温下产生超顺磁性的临界直径为 6nm。

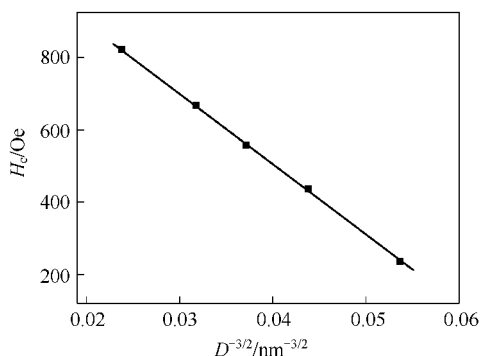


图 1-8 Ni 纳米线阵列的矫顽力 H_c 与纳米线的 $D^{-3/2}$ 的相互关系

(3) 光学性质 金属受光的电磁辐射能够被极化而激发电子。对于无缺陷金属点阵中的无衰减共振的理想自由电子,当电磁辐射的频率 ν 足够小时,金属对它产生全反射;当电磁辐射的频率 ν 很高时,不吸收该辐射的金属也不会反射该辐射,即此时该金属对于该辐射变成完全透明的。在实际金属中,电子在点阵缺陷处的碰撞、其他电子的振荡和原子核力场的影响都会导致电子振荡的衰减。此外,如果金属粒子的尺寸小到其直径小于电子运动的平均自由程时,等离子共振的强度还受到粒子尺寸的强烈影响。这时,随着粒子尺寸的减小,衰减加大,电磁激发后的电子弛豫加速,等离子激发的寿命缩短,导致谱线宽化。另外,等离子频率还受到金属粒子周围的介质和粒子之间相互作用的影响。诱导偶极子会导致电子振荡的进一步衰减,在吸收谱上表现为等离子共振的红移。例如,5nm

的金团簇在水中于 520nm 处共振, 但同样的金团簇在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的吸收峰却在 565nm 处。虽然有些金属, 如银、金的纳米粒子具有比较明显的等离子共振, 但也有许多金属的纳米粒子由于种种原因造成等离子激发的寿命太短, 以至于谱线宽化得显示不出等离子共振。

(4) 导电性 金属的导电性基于它们的能带结构。对于完美的金属晶体点阵, 由于电子具有波动性, 它不会被散射, 如果导带仅有部分被电子占有, 这时电子在各个方向上的运动都不会遇到阻力。但实际上, 在任何金属中存在着两种电子散射机制: 一是由点阵缺陷(如杂原子、空穴、间隙、晶界、位错、堆垛无序等)所引起的散射, 二是由点阵的热振动, 又称为声子, 所引起的散射。前者基本与温度无关, 而后者则与点阵缺陷无关。由 Matthiessen 规则, 任一金属的电阻率 ρ 等于由点阵缺陷所贡献的电阻率 ρ_s 和由点阵振动所贡献的电阻率 ρ_T 之和。 ρ_s 与温度无关, ρ_T 依赖于温度。高温下, ρ_T 随温度升高而线性增加。在低温下, 声子对电阻的贡献与温度的 5 次方成反比。在电压 U 作用下, 块体金属中的自由电子的集体定向运动所产生的电流 $I=U/R$, R 为块体金属的电阻, 此即为著名的欧姆定律。

以上所有关系式都建立在能带结构基础上, 即晶格中存在着自由移动的电子。但如前所述, 当金属粒子的尺寸越来越小时, 电子的能带结构将发生变化, 最后, 分立的电子能级成为主导结构, 这时, 欧姆定律不再成立。小至一定尺寸的金属粒子在低温下可出现单电子传输的库仑阻塞效应, 这时, 电流-电压的关系曲线不呈一条直线, 而呈阶梯形。

(5) 催化作用 许多纳米金属粒子具有多相催化作用。随着粒径的减小, 不仅处于不饱和力场下的表面原子在总原子数中所占的比例增加, 而且在表面原子中, 处于粒子边、角的原子数也随之增加, 这些原子与处在粒子内部或平面上的原子相比具有更高的势能, 因而具有更高的催化活性。基于纳米金属粒子的催化剂只适用于多相催化过程。

1.2.2 半导体纳米晶体

这里讨论的纳晶尺寸范围是从小于块体中的激子的有效波尔直径至它的几倍。该尺寸范围内的纳晶常显示出它们的一些性质, 如光学性质、与其尺寸密切相关的特点。

在典型的分子晶体中, 分子间的相互作用要比分子内的键合作用弱得多。因此, 分子晶体的性质就如同所有分子的贡献总和, 再加上分子间相互作用所产生的一些较小影响。分子间的这些微弱相互作用的范围一般不会超过最相邻分子, 故分子晶体的电子性质一般与晶体的尺寸无关。无机半导体由有序排列的原子构成, 不存在可区别出的“分子”单元。半导体晶体中, 电子激发过程中所发生的松散结合的电子-空穴对的离域距离常常比其晶格常数大得多。当半导体晶体的直径接近该激子波尔直径时, 其电子性质开始发生变化, 这就是所谓的量子尺寸

效应，这时在实验上可观察到光学带隙，即激子能量的蓝移。对于 CdS 而言，当其晶体直径相当于，或小于其激子直径 5~6nm（约含 3000~4000 个原子）时，开始显示出量子尺寸效应。对于如此小尺寸范围内的纳晶，很大比例的原子处在表面。例如，5nm 的 CdS 纳晶中，表面原子占 15%。纳晶与其周围介质间的巨大界面对于纳晶的性质也会产生深刻的影响。此外，光学激发时，还可观察到具有缺陷表面的纳晶对于电子和空穴的捕获，而这些被捕获的电子和空穴反过来又会影响这些粒子的光学性质。

1.2.3 纳米陶瓷

根据导电性，物质可区分为金属、半导体和绝缘体。金属和半导体具有强有力的金属键或共价键，它们的性质随尺寸的变化主要是由于电子能态随尺寸的变化而变化所引起的。绝缘体的性质随尺寸的变化受到的量子效应影响比较小，受到的表面化学活性的变化的影响比较大。绝缘的金属氧化物主要是由周期表中的左、右两边的金属元素构成，周期表中间的过渡金属的氧化物基本上为半导体或金属性氧化物。

金属氧化物具有多种晶体结构和成键方式。从成键方式看，晶体可分成共价键、离子键、金属键、分子键和氢键五类晶体。离子型晶体是由电负性很高和电正性很高的元素结合而成。由很大的阴离子和很小的阳离子所生成的晶体中含有相当量的共价贡献。在许多过渡金属氧化物中，特别是具有层状结构的晶体中，范德华相互作用力起着很关键的作用。在许多氢氧化物中，氢键对于内聚能有重要贡献。在绝大多数过渡金属氧化物中，只具有部分离子性质，也就是说，阳离子和阴离子的电子轨道有相当部分的重叠。许多过渡金属氧化物还具有金属性。

一般来说，绝缘的氧化物是硬酸或硬碱，因此，它们能够催化酸-碱化学反应。不同的金属氧化物具有不同的酸碱性或不同的强度。一些金属氧化物显示表面酸性，如 MgO、CaO 和 SrO 等；而有一些，如 Al₂O₃，则可视为固体酸，在它们的表面具有很多、很强的酸性位。金属氧化物的酸碱性及在它们的点阵中、表面上存在的多种缺陷是产生其表面活性的两个主要原因。另一方面，当金属氧化物呈纳米结构时，具有不饱和配位数，特别是位于边、角的离子的比例大大增加。结果，对于大粒径体系来说几乎可以忽略的表面化学效应，在纳米粒子体系中变得十分显著。这些效应大大增强了许多金属氧化物的纳米粒子体系的表面反应活性和催化活性。

金属氧化物的纳米粒子在化学上的另一个突出应用是它们对于许多分子，尤其是环境中有害的有机分子具有极其突出的化学吸附能力。与用常规方法制得的相应普通产品相比，一些金属氧化物的纳米粒子体系不仅大大增强了其化学吸附能力，而且在其表面还可以分解许多有机分子。实验表明，MgO、CaO、Al₂O₃、SiO₂ 和 ZnO 纳米粒子表面可以强烈地化学吸附并分解许多种分子，包括卤代烃、磷化物、醇类、醛类、酮类和胺类等。

不仅纳米陶瓷的化学性质与其尺寸有关，它们的许多物理性质也与其尺寸有关。

由纳米相粉体烧结凝聚生成陶瓷时，与常规方法相比，可以采用较低的烧结温度，具有较高的致密化速率，生成较小的颗粒和孔隙，因此纳米陶瓷的密度比相应的普通陶瓷大得多，其硬度、强度也大得多。纳米陶瓷中的纳米晶粒还会降低它们的脆性、增强它们的延展性，增加它们的电阻和介电常数。

1.3 纳米体系的热学和化学特性

1.3.1 纳米体系的热学性质

本节讨论的纳米体系的热力学性质主要是比热容和熔点。对于固态块体而言，绝大多数的已知材料的比热容和熔点几乎都可以从现有手册中查得。但对于纳米体系的热力学性质，人们至今既无完整的数据，也无公认的理论。

关于块体多晶材料的比热容，人们很早就作了比较深入的研究，提出了多种模型来概括实验结果。最早提出的 Dulong-Petit 定律认为，固体的比热容与温度无关，任何固体的摩尔比热容都等于 $3R$ ($24.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。该定律对于室温下的大多数固体都基本成立。但实验表明，比热容是与温度有关的。A. Einstein 第一个发展了比热容的量子理论。按照该理论，固体中的每一个原子都以一定的频率振荡，该振荡能与比热容有关。德拜 (P. Debye) 发展了固体比热容的另一个量子理论。该理论也认为比热容与原子的振荡能有关，但原子振荡并不只有一个频率，而是有一个连续的频谱，并且，该频谱在固体的整个连续介质中传播。以上模型用来讨论中、高温下的固体比热容。其中，Debye 模型更常用一些，与 Einstein 模型的另一不同点是，它在低温范围内也适用。

普遍认为，低温下的固体比热容来源于两方面，其一是 Debye 模型所描述的点阵振动的贡献，其二是电子的贡献，后者的相关能量存储在电子的运动自由度中。电子贡献部分在理论上可用 Sommerfeld 模型来描述，该模型的最重要结论是，固体比热容与热力学温度的一次方成正比。这样，关于固体的恒容比热容的 Debye-Sommerfeld 模型可表示为

$$c_v = \gamma T + BT^3 \quad (1-5)$$

式中，等号右第一项表示电子对比热容的贡献，第二项表示点阵振动对比热容的贡献。式 (1-5) 也可改写成

$$c_v/T = \gamma + BT^2 \quad (1-6)$$

可见， c_v/T 与 T^2 的线性关系存在与否就成为 Debye-Sommerfeld 模型是否成立的判据。若成立，由该直线的截距可求得 Sommerfeld 常数 γ ，由直线斜率可求得点阵贡献的相对强度。