

超微颗粒材料的应用与展望

Application and Prospects of Superparticle Materials

李湘洲

(长春建筑材料工业学校,高级讲师 长春 130022)

超微颗粒的尺度介于分子、原子与块状材料之间,通常泛指 1~1 000nm 范围内的微小固体粉末,包括金属、非金属、有机、无机和生物等多种粉末材料。

近几十年来,随着微电子器件的发展,从晶体管、集成电路发展到超大规模集成电路,器件的尺寸日趋缩小,人们所熟知的欧姆定律在微小尺寸下未必成立,一系列量子效应不容忽视。信息工程已向微电子领域发展,材料的尺寸已由日常生活的大尺寸向薄膜、纤维,最终向超微颗粒尺度方向发展。

目前,超微颗粒的某些应用领域已进入工业化生产阶段,它的发展潜力巨大,应用前景十分广阔,真正全面广泛应用的黄金时代将是 21 世纪,因此,超微颗粒材料被誉为跨世纪的新材料。

一、特殊的性质

超微颗粒的特殊性质,主要取决于表面效应、小尺寸效应以及量子效应。下面对这三种效应及其相关联的性质作一简介。

1. 表面效应

球形颗粒的表面积与直径的平方成正比,其体积与直径的立方成正比,故其比表面积(表面积/体积)与直径成反比。随着颗粒直径变小,比表面积会显著增大,说明表面原子所占的百分数将会显著地增加,假如原子间距为 $3 \times 10^{-4} \mu\text{m}$,表面原子仅占一层,粗略地估算表面原子所占的百分数见下表。

超微颗粒表面原子百分数与颗粒直径的关系

直径($\times 10^{-4} \mu\text{m}$)	10	50	100	1 000
原子总数	30	4×10^3	3×10^4	3×10^6
表面原子百分数(%)	100	40	20	2

由表可见,对直径大于 $0.1 \mu\text{m}$ 的颗粒表面效应可忽略不计,当尺寸小于 $0.01 \mu\text{m}$ 时,其表面原子百分数急剧增长,甚至 1g 超微颗粒表面积的总和可高达 100m^2 ,这时的表面效应将不容忽略。超微颗粒

的表面与大块物体的表面不同,若用高倍率电子显微镜对超微颗粒(直径为 $2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$)进行电视摄像,会发现这些颗粒没有固定的形态,随着时间的变化会自动形成各种形状(如立方八面体、十面体、二十面体多孪晶等);它既不同于一般固体,又不同于液体,是一种准固体。在电子显微镜的电子束照射下,表面原子仿佛进入了“沸腾”状态,尺寸大于 10nm 后才看不到这种颗粒结构的不稳定性,这时微颗粒具有稳定的结构状态。

超微颗粒的表面具有很高的活性,在空气中金属颗粒会迅速氧化而燃烧。如要防止自燃,可采用表面包覆或有意识地控制氧化速率,使其缓慢氧化生成一层极薄而致密的氧化层,确保表面稳定化。利用表面活性,金属超微颗粒可望成为新一代的高效催化剂和贮气材料以及低熔点材料。

2. 小尺寸效应

由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应,尺寸变小的同时,其比表面积亦显著增加,从而产生如下一系列新奇的特性。

(1) 特殊的光学性质 当黄金被细分到小于光波波长的尺寸时,即失去了原有的光泽而呈黑色。事实上,所有的金属在超微颗粒状态都呈现为黑色。尺寸越小,颜色愈黑。由此可见,金属超微颗粒对光的反射率很低,通常可低于 1%,大约几微米的厚度就能完全消光。利用这一特性可高效率地将太阳能转变为热能、电能。还可用于红外敏感元件、红外隐身技术等。

(2) 特殊的热学性质 固态物质在其形态为大尺寸时,其熔点是固定的,超细微化后却发现其熔点显著降低,当颗粒小于 10nm 量级时尤为显著。例如,金的常规熔点为 $1\,064^\circ\text{C}$,当颗粒尺寸减小到 10nm 时,则降低 27°C ,2nm 尺寸时的熔点仅为 327°C 左右;银的常规熔点为 670°C ,而超微银颗粒的熔点可低于 100°C 。因此,超细银粉制成的导电浆料可以进行低温烧结,此时元件的基片不必采用耐高温的陶瓷材料,甚至可用塑料。采用超细银粉浆料,可使膜厚均匀,覆盖面积大,既省料又具高质料。

超微颗粒熔点下降的性质对粉末冶金很有利。例

如,在钨颗粒中附加 0.1~0.5%重量比的超微镍颗粒后,可使烧结温度从 3 000℃降到 1 200℃,以致可在较低的温度下烧制成大功率半导体管的基片。

(3) 特殊的磁学性质 人们发现鸽子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及生活在水中的趋磁细菌等生物体中存在超微的磁性颗粒,使这类生物在地磁场导航下能辨别方向,具有回归的本领。磁性超微颗粒实质上是一个生物磁罗盘,生活在水中的趋磁细菌依靠它游向营养丰富、水底。通过电子显微镜的研究表明,在趋磁细菌体内通常含有直径约为 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 的磁性氧化物颗粒。小尺寸的超微颗粒磁性与大块材料显著不同,大块的纯铁矫顽力约为 80A/m,而当颗粒尺寸减小到 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下时,其矫顽力可增加 1 000 倍,若进一步减小其尺寸,小于 $6 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 时,其矫顽力反而降低到零,呈现出超顺磁性。利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性,已作成高贮存密度的磁粉,大量用于磁带、磁盘、磁卡以及磁性钥匙等。利用超顺磁性,可将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。

(4) 特殊的力学性质 陶瓷材料通常呈脆性,然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性,纳米材料具有大的界面,界面的原子排列是相当混乱的,原子在外力变形的条件下很容易迁移,因此表现出甚佳的韧性与延展性。研究表明,人的牙齿之所以具有很高的强度,是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬 3~5 倍。至于金属—陶瓷等复合纳米材料,则可在更大范围内改变材料的力学性质,其应用前景十分广阔。

超微颗粒的小尺寸效应还表现在超导电性、介电性能、声学特性以及化学性能等方面。

3. 量子效应

各种元素的原子具有特定的光谱线,如钠原子具有黄色的光谱线。原子模型与量子力学已用能级的概念进行了合理的解释,由无数的原子构成固体时,单独的原子的能级就合并成能带,由于电子数目很多,能带中能级的间距很小,因此可以看作是连续的。从能带理论出发成功地解释了大块金属、半导体、绝缘体之间的联系与区别。对介于原子、分子与大块固体之间的超微颗粒而言,大块材料中连续的能带将分裂为分立的能级,能级间的间距随颗粒尺寸减小而增大。当热能、电场能或者磁场比平均的能级间距还小时,就会呈现一系列与宏观物体截然不同的反常特性,称之为量子尺寸效应。例如,导电的金属在超微颗粒时可以变成绝缘体,磁矩的大小和颗粒中电子是奇数还是偶数有关,比热亦会反常变化,光谱线会产生向短波长方向的移动,这就是量子尺寸效应的宏观表现。因此,对超微颗粒在低温条件下必须考虑量子效应,原有宏观规律已不再成立。

电子具有粒子性又具有波动性,因此存在隧道效应。近年来,人们发现一些宏观物理量,如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应,称之为宏观的量子隧道效应。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础,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微型化时必须考虑上述量子效应。例如,制造半导体集成电路时,当电路的尺寸接近电子波长时,电子就通过隧道效应而溢出器件,使器件无法正常工作,经典电路的极限尺寸大概在 $0.25 \mu\text{m}$ 。目前研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子效应制成的新一代器件。

二、超微颗粒材料

目前,超微颗粒材料常见的形态有颗粒型、纳米固体、颗粒膜、磁性液体四种。下面分别谈谈它们的应用和发展趋势。

1. 颗粒型材料

超微颗粒可以采用物理方法获得,即在低气压惰性气体中加热金属或化合物使其蒸发、冷凝,控制惰性气体的种类与气压,可以得到不同粒径的颗粒。人们所熟知的染料、颜料、胶粘剂和催化剂均属于颗粒型材料。

近年来,国外对超微颗粒催化剂十分重视,视之为第四代催化剂。利用超微颗粒甚高的比表面积与活性可以显著地提高催化效率。例如,以粒径小于 $0.3 \mu\text{m}$ 的镍和铜—锌合金的超微颗粒为主要成分,制成的催化剂可使有机物氢化的效率达到传统镍催化剂的 10 倍。

录音带、录像带和磁盘等都是采用磁性颗粒作为磁记录介质。随着社会信息化的发展,要求信息储存量大、信息处理速度快,推动着磁记录密度日益提高,促使磁记录用的磁性颗粒尺寸趋于超微化。目前用金属磁粉(20nm 左右的超微磁性颗粒)制成的金属磁带、磁盘,国外已经商品化,其记录密度可达 $4 \times 10^6 \sim 4 \times 10^7$ 位/cm,即每厘米可记录 400 万至 4 000 万的信息单元。与普通磁带相比,它具有高密度、低噪音的高信噪比等优点。含钴、钛的高矫顽力钡铁氧体超微颗粒作为磁记录介质亦趋于商品化。高矫顽力的强磁性超微颗粒可以制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性票证等,国外应用已十分普遍。国内所引进的磁带、磁盘生产线多数属来料加工,中低档磁粉已有生产,但高档磁粉国内(超微颗粒型)尚属空白。

超细的银粉、镍粉轻烧结体作为化学电池、燃料电池和光化学电池中的电极,可以增大与液体或气体之间的接触面积,增加电池效率,有利于电池

的小型化。超微颗粒的轻烧结体可以生成微孔过滤器。例如,超微镍颗粒所制成的微孔过滤器平均孔径约达 10nm,从而可用于气体同位素、混合稀有气体、有机化合物的分离和浓缩,也可用于发酵、医药和生物技术中。

磁性超细微粒作为药剂的载体,在外磁场的引导下集中于病患部位,有利于提高药效。这方面的研究国内外均在积极地进行,采用超微金颗粒制成金溶液,接上抗原或抗体就能进行免疫学的间接凝集试验,可用于快速诊断。

在化学纤维制造工序中掺入铜、镍等超微金属颗粒,可以合成导电性的纤维,从而制成防电磁辐射的纤维制品或电热纤维,亦可与橡胶、塑料合成导电复合体。

2. 纳米固体材料

纳米固体材料是由尺寸小于 15nm 的超微颗粒在高压下压制成型,或再经一定热处理工序后所生成的致密性固体材料。其主要特征是具有巨大的颗粒间界面,如 5nm 颗粒所构成的固体每立方厘米将含 10^{10} 个晶界,原子的扩散系数要比大块材料高 $10^{14} \sim 10^{16}$ 倍,从而使得纳米材料具有高韧性。通常陶瓷材料具有高硬度、耐磨、抗腐蚀等优点,但又具有脆性和难以加工等缺点,纳米陶瓷却可增加韧性,降低脆性。如将纳米陶瓷退火使晶粒长大到微米量级,又将恢复通常陶瓷的特性,因此,可以利用纳米陶瓷的范性,对陶瓷进行压缩和轧制加工,随后进行热处理,使其转变为通常陶瓷;或进行表面热处理,使材料内部保持韧性,但表面却显示出高硬度、高耐磨性与抗腐蚀性。电子陶瓷发展的趋势是超薄型(厚度仅为几微米),为了保证均质性,组成的粒子直径应为厚度的 1% 左右,因此需用超微颗粒为原材料。随着集成电路、微型组件与大功率光导体器件的迅速发展,对高热导率的陶瓷材料如金刚石、碳化硅、氮化铝等,用超微氮化铝所制成的致密烧结体的导热系数可达 $100 \sim 200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$,较通常产品高 2.5~5.5 倍。用超微颗粒制成的精细陶瓷有可能用于陶瓷绝热涡轮复合发动机,陶瓷涡轮机,耐高温、耐腐蚀轴承及滚珠等。

复合纳米固体材料亦是一个重要的应用领域,例如含有 20% 超微钴颗粒的金属陶瓷是火箭喷气口的耐高温材料;金属铝中加入少量的陶瓷超微颗粒,可制成重量轻、强度高、韧性好、耐热性高的新型结构材料。超微颗粒亦有可能作为渐变(梯度)功能材料的原料。例如,材料的耐高温表面为陶瓷,与冷却系统相接触的一面为导热性好的金属,其间为陶瓷与金属的复合体,使这种材料间的成分缓慢连续地发生变化,可用作温差达 1000°C 的航天飞机隔热材料、核聚变反应堆的结构材料。渐变功能材料是近年来发展的新型材料,在医学、生物工程上

可制成具有生物活性的人造牙齿、人造骨、人造器官,可制成复合的电磁功能材料、光学材料等。

3. 颗粒膜材料

颗粒膜材料是指将颗粒嵌于薄膜中所生成的复合薄膜,通常选用两种在高温互不相溶的组元制成复合靶材,在基片上生成复合膜,当两组份的比例大致相当时,就生成迷阵状的复合膜,因此改变原始靶材中两种组份的比例,可以很方便地改变颗粒膜中的颗粒大小与形态,从而控制膜的特性。对金属与非金属复合膜,改变组成比例可使膜的导电性质从金属导电型转变为绝缘体。

颗粒膜材料有诸多应用。例如作为光的传感器,金颗粒膜从可见光到红外光的范围内,光的吸收效率与波长的依赖性甚小,从而可作为红外线传感元件。铬—三氧化二铬颗粒膜对太阳光有强烈的吸收作用,可以有效地将太阳能转变为热能;硅、磷、硼颗粒膜可以有效地将太阳能转变为电能;氧化锡颗粒膜可制成气体—湿度多功能传感器,通过改变工作温度,可以用同一膜有选择地检测多种气体。颗粒膜传感器的优点是高灵敏度、高响应速度、高精度、低能耗和小型化。通常用作传感器的膜重量仅为 $0.5 \mu\text{g}$,因此单位成本很低。

超微颗粒的优点虽很多,但在工业上尚未形成规模,其原因主要是价格较高,而颗粒膜的应用则不受价格因素的影响,这是超微颗粒实用化的很重要方向。

4. 磁性液体材料

磁性液体是由超细微粒包覆一层长键的有机表面活性剂,高度弥散于一定基液中,而构成稳定的具有磁性的液体,它可以在外磁场的作用下整体运动,因此具有其它液体所没有的磁控特性。常用的磁性液体采用铁氧体微颗粒制成,它的饱和磁化强度大致上低于 0.4 特。目前研制成功的由金属磁性微粒制成的磁性液体,其饱和磁化强度可比前者高 4 倍。国外磁性液体已商品化。美、日、英等国均有磁性液体公司,供应各种用途的磁性液体及其器件。其用途十分广泛。

(1) **旋转轴动态密封** 旋转轴转动部分的动态密封一直是工程界较为困难的问题。磁性液体可以较为理想地解决这一难题。用环状静磁场将磁性液体约束于被密封的转动部分,形成液体的“O”环,可以进行真空、加压、封水、封油等状况下的动态密封,目前已广泛用于机械、电子、仪器、宇航、化工、船舶等领域。

(2) **提高扬声器输出功率** 为了加强扬声器中音圈的散热,可在音圈部分填充磁性液体。由于液体的导热系数比空气高 5~6 倍,从而使得在相同结构的情况下,扬声器的输出功率增加 1 倍。

(下转第 49 页)

煤层气勘探开发对外合作涉及许多特殊问题,我国现行或修订中的石油资源对外合作开发条例,远不能涵盖对外合作开采煤层气的重要内容,在制订专门的条例时应当认真研究。

煤层气从成气机理、储集特征、勘探开发工艺等方面,显著区别于常规天然气,国内外都作为一个独立矿种对待。我国《煤炭法》中,煤层气开发利用被列为中国政府鼓励的资源综合利用范畴。煤层气资源的所有权、开采权等各种相关问题需要进一步明确。

煤层气与煤炭同是一个储层,资源和区块重叠,与地方政府、企业又有较多联系,必然出现矿权矛盾、矿区矛盾、生产矛盾、地方矛盾等诸多问题,需要法规明确,以便协调矛盾、理顺关系,保证煤层气开发和对外合作的顺利进行。

煤层气开采与煤炭开采应统一规划、协调进行,对生产矿区、建设矿区、规划矿区、远景矿区与外方合作开发煤层气,在审批程序、管理、监督方面均应当有明确的规定。

与常规天然气开发相比,煤层气开发具有更好的公益性和综合效益,但是技术难度和风险大、吸引力差,急需引进技术与资金。因此对外合作开采煤层气资源的法规,应当有利于吸引外资,特别应

优于对外合作开采石油天然气的相应法规,比如在开发期股权、合作面积、税费、合同期限、保留期限等方面,可以适当放宽要求。

由于煤气田、市场条件差别较大,应允许在国务院批准的对外合作开采煤层气资源的区域,以不损害国家利益为原则,采取PSC合同(石油对外合作合同)为主的对外方式,也允许小范围试验其他合作模式。

对外合作开采煤层气资源条例还应明确中联公司专营权的范围、职责及相关任务。

对外合作有利于促进煤层气开发的技术进步与吸引外资,从而加速我国煤层气产业的发展。相关的法规条例是对外合作成功的必要条件,国内外有关业界都在翘首以待它们的颁布与实施。

开发煤层气利国利民,我国煤层气产业任重而道远,在国家的支持下,各部门、地区真正不囿于门户和地域的狭隘、陈旧观念,集中力量,一定能使我国的煤层气产业尽快实现重点突破、滚动发展。我国煤层气产业的发展战略是“九五”期间产量达10亿 m^3 /年,2010年达100亿 m^3 /年以上,成为我国能源工业的支柱产业之一。依靠科技进步、必要的政策和法规,是实现这个目标的最佳选择

(责任编辑 蔡德诚)

(上接第14页)

(3) **各种阻尼器件** 如在步进电机中滴加磁性液体,就可阻尼步进电机的余振,使步进电机平滑地转动。用磁性液体所构成的减震器可以消除极低频率的振动。

(4) **分离不同比重的非磁性金属与矿物** 物体在磁性液体中的浮力是随着磁性液体的磁化状态而改变的,因此可采用一梯度磁场,控制磁场的强弱就可以分离不同比重的非磁性金属矿物。

磁性液体的应用十分广泛,如射流印刷用的磁性墨水、超声波发生器,X射线造影剂(代替钡剂)、磁控阀门、磁性液体研磨、磁性液体的光学与微波器件、磁性显示器、磁性液体发动机等。

三、展 望

超微颗粒是传统材料超细微化后出现的新材料,属于低维材料体系。近30年来人们才逐步对它的特性进行研究,并发现了宏观物体所没有的一系列新效应,开拓了新的应用领域,但至今尚未进入大规模生产,其原因是:

1. 目前的物理、化学生产手段成本甚高。
2. 纳米固体的制备工艺尚未成熟。
3. 开发过程尚未与社会需求及现代化进程相同步。

此外,对它的物理、化学性质尚需进行深层次的研究,尤其是对其量子效应的研究。从国内外研制、生产的形势来看,超微颗粒材料的工业与广泛的应用正处于重大突破的前夕。

目前,作为高密度磁记录介质材料的铁磁超微颗粒、磁性液体、特殊陶瓷以及某些超微颗粒催化剂已进入小批量生产阶段,而各类超微颗粒型的敏感元件与材料、复合纳米材料、生物活性材料、药物载体等已进入试制阶段。例如,近年涌现的碳-60材料已成为新型碳材料中的后起之秀,在世界范围内掀起了研究的热潮。

国内对超微颗粒的研究正在逐步加强,不少高等院校、研究设计单位从不同的领域开展了工作。例如,江苏省从80年代初就开始进行超微颗粒的研究,在实验室中已研制成多种金属与氧化物的超微颗粒以及碳原子团簇,其中磁性液体已进入科研开发阶段,现已组建高新技术开发、生产基地,集科研、金融、生产、经营于一体,重点进行磁性液体与器件、金属超微颗粒的生产与开发,首期的磁性液体开发已成功用于变速箱转轴的封油、潜水泵旋转轴密封以及真空仪器中,并拟解决船舶尾轴的动态密封问题。此外,颗粒膜的敏感元件、微波隐身材料亦已在基础研究的成果上推向应用开发阶段。

(责任编辑 刘先曙)