

# 纳米粒子的熔点与粒径的关系

瞿金蓉, 胡明安, 陈敬中, 韩 炜

中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 推导纳米粒子的熔点与其粒径的定量关系, 并从热力学的角度阐明纳米粒子烧结过程的实质及烧结温度与粒径的关系。利用热力学及表面化学的有关理论, 虚拟固相和液相之间的相变过程, 根据相平衡条件, 将纳米粒子的熔点与粒径联系起来, 并以金属铅(Pb)为例进行计算。结果表明, 纳米粒子粒径越小, 比表面自由能越高, 其化学势则比相同条件下的块状固体高很多, 导致其熔点和烧结温度大大低于同样材质的块状固体。以金属 Pb 为例, 通过熔点和粒径之间的定量关系计算的结果与实验结果吻合。因此纳米粒子的熔点和烧结温度与其粒径有关, 即粒子越小, 熔点和烧结温度越低。

**关键词:** 纳米粒子; 熔点; 烧结温度; 粒径。

中图分类号: P618.11; O433.54

文章编号: 1000-2383(2005)02-0195-04

收稿日期: 2004-07-15

## Nanoparticle Size and Melting Point Relationship

QU Jin-rong, HU Ming-an, CHEN Jing-zhong, HAN Wei

Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To deduce the quantitative relationship between the melting point of nanoparticles and their radius, and set forth the sintering processes of nano-systems and the qualitative relation between the sintering temperature and the radius of nanoparticles from a thermodynamics angle, the phase transition process between solid and liquid states has been proposed, and thermodynamics and surface chemistry theories and phase equilibrium conditions were used. The relationship was applicable to lead (Pb). The results show that owing to its small size and high special surface free energy, the chemical potential of a material in the form of nanoparticles was much higher than that of the bulk. As a result, the melting point of nanoparticles was depressed in comparison to that of the bulk crystals. The calculated results for metal lead were coincident with the experimental ones. So there is a relationship between the melting point and the sintering temperature of a nanoparticle and its radius. The smaller the nanoparticle radius, the lower the melting point and sintering temperature.

**Key words:** nanoparticle; melting point; sintering temperature; radius.

信息、材料、生物业是 21 世纪科技三大支柱产业, 而纳米材料是新兴材料的标志之一。广义地讲, 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料(张立德和牟继美, 2001; 尹帮跃, 2001)。

由于纳米材料尺寸小到可与电子的德布罗意波长、超导相干波长及激子波尔半径相比拟, 故其具有一些特殊的效应(陈敬中, 1994), 如: 小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等, 进而具有一系列特殊的物理特性和化学特性及特殊用途

(张立德和牟继美, 2001)。纳米粒子的熔点、开始烧结温度和晶化温度均比常规粉体低得多即为纳米粒子的热学特性。有关纳米粒子热学特性已有很多实验研究, 结果与前面所述一致。例如, 大块 Pb 的熔点为 600 K, 而 20 nm 球形 Pb 微粒熔点降低至 288 K; 常规  $Al_2O_3$  烧结温度为 2 073~2 173 K, 而在一定条件下, 纳米  $Al_2O_3$  可在 1 423~1 773 K 烧结, 其致密度可达 99.7%。Liu *et al.* (2001) 还对各种晶形的纳米金粒子的熔点进行了实验, 测得其熔点随粒子尺寸的减小而降低; Lu and Jin(2001) 及 Sheng *et al.*

(1997)实验研究了合金体系(10%的纳米铅均匀埋植在金属铝中)的熔点和凝固点,得出体系熔点和凝固点的降低是由于纳米粒子的小尺寸效应所致,其降低值正比于颗粒半径的倒数. Zeng *et al.* (1998)及 Ryu *et al.* (2002)也对纳米体系的烧结过程进行了模拟及分析,证实纳米体系的烧结温度低于块状体系,且致密度高. 张立德(2001)给出了纳米粒子的粒径与其熔点关系的经验关系式; Wronski 也曾计算过了纳米金微粒的熔点与其粒径的关系;但从理论上较严密地得到纳米体系的熔点与粒径的定量关系还需深入讨论.

本文从热力学及表面化学的基本理论出发,较严密地推导纳米粒子的熔点和其粒径的定量关系,并从热力学的角度探讨纳米粒子体系的烧结过程,以及纳米粒子的烧结温度比常规粉体低得多的原因.

## 1 纳米粒子的熔点与粒径的关系

物质的熔点即在一定压力下,纯物质的固态和液态呈平衡时的温度,也就是说在该压力和熔点温度下,纯物质呈固态的化学势和呈液态的化学势相等,即该条件下相转变过程的  $\Delta G=0$ . 对块状纯物体来说,其化学势只是温度和压力的函数(压力对固态物体的化学势影响非常小,通常忽略不计),而对于分散度极大的纯物质固态体系(纳米体系)来说,表面部分不能忽视,其化学势则不仅是温度和压力的函数,而且还与固体颗粒的粒径有关. 下面就从相平衡条件出发,推导纳米粒子的熔点与纳米微粒粒径的关系. 并从气固两相之间的相变探讨纳米粒子的烧结温度与粒径的关系.

### 1.1 固体纳米微粒的化学势

我们知道,对于半径为  $r$ 、表面张力为  $\sigma$ 、摩尔体积为  $V_m$ 、密度为  $\rho$  的纯液滴(表面效应不可忽视),其化学势可表示为(蒋子铎和樊西惊,1994):

$$\mu(T, p, r) = \mu_{\infty}(T, p) + \frac{2\sigma V_m}{r} = \mu_{\infty}(T, p) + 2\sigma M/r\rho$$

上式中,  $\mu_{\infty}(T, p)$  为纯液体(曲率半径趋于无穷大)的化学势,  $M$  为其摩尔质量. 显然,液滴的化学势随半径的减小而增大. 而对于固态纳米粒子(粒径为  $1\sim 100$  nm),其化学势也可采用液滴模型来描述.

### 1.2 $T_m=f(r)$ 关系式的理论推导

为了得到  $T_m$  与  $r$  的关系式,设计热力学过程

如下:

始态:某纯物质大块晶体,曲率半径趋于无穷大,正常熔点为  $T_{\infty}$ ;

终态:该物质的纳米粒子(假设为球形),半径为  $r$ ,熔点为  $T_m$ ,密度为  $\rho_m$ ,比表面自由能为  $\sigma$ .

如前所述,纳米粒子的化学式是温度、压力及粒径的函数,故由该过程中系统吉布斯自由能的变化即可得到  $T_m$  与  $r$  的关系式. 系统吉布斯自由能为状态函数,即其改变值只与系统的始终态有关,而与变化的具体途径无关,故设计以下一系列等压变温过程(设参加以下过程的物质的量为  $1\text{ mol}$ )(图 1).

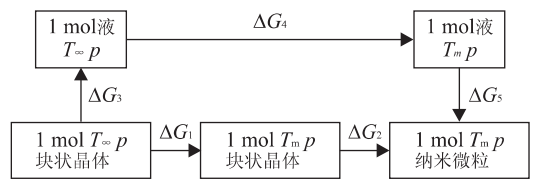


图 1 等压变温过程

Fig. 1 Melting point of nanoparticles

过程 1 为块状固体的恒压变温过程,故

$$\Delta G_1 = - \int_{T_{\infty}}^{T_m} S_m(s) dT$$

过程 2 为恒温恒压下块状固体分散成纳米粒子的过程,故

$$\Delta G_2 = \mu(T, p, r) - \mu_{\infty}(T, p) = 2\sigma M/r\rho_m$$

过程 3 为块状固体在其正常熔点下的熔化过程,故

$$\Delta G_3 = 0$$

过程 4 为纯液体的恒压变温过程,故

$$\Delta G_4 = - \int_{T_{\infty}}^{T_m} S_m(l) dT$$

过程 5 为纳米粒子在其正常熔点下的熔化过程的逆过程,故

$$\Delta G_5 = 0$$

根据  $G$  为状态函数的性质,有  $\Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$ , 即

$$- \int_{T_{\infty}}^{T_m} S_m(s) dT + 2\sigma M/r\rho_m = - \int_{T_{\infty}}^{T_m} S_m(l) dT$$

$$- \int_{T_{\infty}}^{T_m} [S_m(l) dT - S_m(s)] dT = 2\sigma M/r\rho_m$$

$S_m(l) - S_m(s)$  即为大块晶体的摩尔熔化熵,等于摩尔熔化焓与熔化温度的比值,故上式可变形为:

$$- \int_{T_{\infty}}^{T_m} \frac{\Delta_{fus} H_m}{T} dT = \frac{2\sigma M}{r\rho_m}$$

若在  $T_m - T_\infty$  温度区间内,  $\Delta_{\text{fus}} H_m$  变化很小, 或者可认为没变化, 则上式可化为:

$$\Delta_{\text{fus}} H_m \ln \frac{T_\infty}{T_m} = \frac{2\sigma M}{r \rho_m},$$

$$T_m = T_\infty \exp\left(-\frac{2\sigma M}{\rho_m \Delta_{\text{fus}} H_m \frac{1}{r}}\right),$$

或  $\ln T_m = \ln T_\infty - \frac{2\sigma M}{\rho_m \Delta_{\text{fus}} H_m \frac{1}{r}}$ .

因  $\frac{2\sigma M}{\rho_m \Delta_{\text{fus}} H_m} \cdot \frac{1}{r}$  恒为正值, 故  $T_m$  恒比  $T_\infty$  小, 且随着粒子半径  $r$  的减小, 上式中右边的第 2 项增加,  $T_m$  随之减小. 此结果和 Semenchenko(1961) 推导的结果完全一致, 但所采用的熔化模式不同. Semenchenko 将熔化过程视为固态粒子镶嵌在自身液体之中, 而我们则认为是具有高比表面自由能的纳米粒子在其熔点温度下吸收溶解热可逆熔化.

### 1.3 实例

下面以金属铅为例, 利用上式得到  $T_m - r$  关系图. 已知关于铅的物理量(印永嘉, 1988):

$$T_\infty = 600 \text{ K}, \Delta_{\text{fus}} H_m = 5.121 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\rho = 11.3437 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}, M = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\sigma = 2.0 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2},$$

$$T_m = 600 \exp\left(-\frac{2 \times 2 \times 207}{11.3437 \times 10^6 \times 5.121 \times 10^3} \cdot \frac{1}{r}\right) =$$

$$600 \exp(-1.425 \times 10^{-8} \cdot 1/r).$$

计算不同  $r$  值时的  $T_m$  值(表 1), 然后将  $T_m$  对  $r$  作图(图 2).

上面计算采用的近似:(1)直接用常规块状固体的密度  $\rho$  代替纳米粒子的密度  $\rho_m$ , 显然是有误差的, 因为纳米粒子的密度应该比常规块状固体的小(陈达, 1994);(2)由于固体的表面张力(比表面自由能)测定困难, 而且对于晶体来说, 各向异性使得其表面张力更加复杂, 故这里参照汞的表面张力值( $\sigma_{\text{Hg}} = 0.492 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ), 近似取  $\sigma_{\text{Pb}} = 2.0 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  (固体的比表面自由能显然应大于液体的比表面自由能). 从表 1 和图 1 可以看出, 当纳米粒子粒径减小到 50 nm 以下时, 体系熔点急速下降, 曲线斜率陡然增加; 而当粒径达到 100 nm 以上时, 曲线变得平坦, 已接近金属 Pb 的正常熔点值 600 K.

纳米粒子熔点降低的现象有其实际应用的价值. 如采用超细微粉有利于陶瓷、高熔点金属粉末的烧结; 在微米级的粉末中, 添加少量纳米量级的粉末, 有利于在较低烧结温度下, 得到高密度的致密体

表 1 纳米金属 Pb 的熔点随其粒径的变化

Table 1 Size dependence of the melting point of nano-Pb

$r/\text{nm}$	5	10	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
$T_m/\text{K}$	34.7	144	294	420	473	502	520	533	542	549	554	559

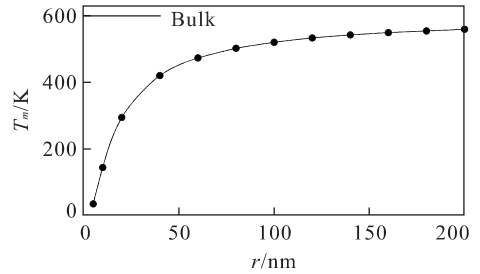


图 2 纳米粒子的熔点与粒径的关系

Fig. 2 Size dependence of the melting point of nano particles

(黄肖容, 2001).

## 2 纳米粒子的烧结温度

所谓纳米粒子的烧结温度是指把粉末先用高压压制成形, 然后在低于熔点的温度下使这些粉末互相结合成块, 密度接近常规材料的最低加热温度. 由于纳米粒子尺寸小, 表面能高, 在烧结过程中高的界面能成为原子运动的驱动力, 有利于界面中的孔洞收缩, 空位团的淹没, 即纳米粒子在较低的温度下烧结就能达到致密化的目的.

下面从另一方面说明为什么纳米粒子的烧结温度低. 粉末颗粒的烧结过程可认为是由下列机制进行的: 小颗粒由固相转为气相, 然后又由气相凝固在大颗粒的表面, 导致大颗粒的长大, 完成烧结过程. 由开尔文公式(蒋子铎和樊西惊, 1994)

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2M\sigma}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r},$$

上式中,  $M, \rho, \sigma$  分别为该物质的分子量、密度及表面张力;  $R, T$  则为气体常数和处理温度, 我们可知, 当粉粒的粒径小到一定程度时, 与其平衡的蒸气的压力与粒径有关, 即粒径越小, 蒸气压力越大. 这样, 对于粒径非常小的纳米粒子来说, 即使是在较低的温度下, 也有相当高的平衡蒸气压, 而这时的蒸气对于大颗粒来说却是过饱和蒸气, 即蒸气的化学势大大高于大颗粒的化学势, 其结果是蒸气沉积在大颗粒上. 小颗粒(纳米粒子)不断蒸发, 而蒸气不断向大颗粒上沉积, 最后完成烧结过程. 而且, 由于此烧结过程是蒸气的沉积导致颗粒长大, 故致密度也很高.

### 3 结论

纳米粒子由于粒径小,比表面自由能高,故其化学势比相同条件下的块状固体高很多,结果导致其熔点和烧结温度大大低于同样材质的块状固体,且粒子的粒径越小,其熔点和烧结温度越低。

### References

- Chen, D., 1994. Study of the structural model and properties of nanocrystal. *Acta Metallurgica Sinica*, 30(8): 348—354 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. Z., 1994. The development of nano-technology and the study of nano-mineralogy. *Geological Science and Technology Information*, 13: 32—35 (in Chinese with English abstract).
- Huang, X. R., 2001. Sintering of macrofiltration membrane of alumina with nanometer aluminum hydroxide additive. *New Technology and New Process*, 10: 35—36 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, Z. D., Fan, X. J., 1994. Principles and applications of colloid and surface chemistry. Hubei Science and Technology Press, Wuhan, 58—63 (in Chinese).
- Liu, H. B., Ascencio, J. A., Perez-Alvarez, M., et al., 2001. Melting behavior of nanometer sized gold isomers. *Surface Science*, 491: 88—98.
- Lu, K., Jin, Z. H., 2001. Melting and superheating of low-dimensional materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5: 39—44.
- Ryu, S. S., Kim, Y. D., Moon, I. H., 2002. Diatometric analysis on the sintering behavior of nanocrystalline W-Cu prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 335: 233—240.
- Semenchenko, V. K., 1961. Surface phenomena in metals and alloys. Pergamon, Oxford, 281.

- Sheng, H. W., Hu, Z. Q., Lu, K., 1997. Melting and freezing behaviors of Pb nanoparticles embedded in an Al matrix. *NanoStructured Materials*, 9: 661—664.
- Yin, B. Y., 2001. Nano-times—Reality and dream. Chinese Light Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Yin, Y. J., 1988. Hands of physical chemistry. High Educational Press, Beijing (in Chinese).
- Zeng, P., Zajac, S., Clapp, P. C., et al., 1998. Nanoparticles sintering simulations. *Materials Science and Engineering*, A252: 301—306.
- Zhang, L. D., 2001. The preparation and the applied technology of ultrafined powders. Chinese Petrochemistry Press, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. D., Mu, J. M., 2001. Nanometer materials and nanometer structure. Science Press, Beijing (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 陈达, 1994. 纳米晶体的结构模型及性质研究. *金属学报*, 30(8): 348—354.
- 陈敬中, 1994. 纳米科技发展与纳米矿物学研究. *地质科技情报*, 13: 32—35.
- 黄肖容, 2001. 纳米氢氧化铝对微滤氧化铝膜烧结的影响. *新技术新工艺*, 10: 35—36.
- 蒋子铎, 樊西惊, 1994. 胶体与界面化学原理及其应用. 武汉: 湖北科学技术出版社, 58—63.
- 尹帮跃, 2001. 纳米时代——现实与梦想. 北京: 中国轻工业出版社.
- 印永嘉, 1988. 物理化学简明手册. 北京: 高等教育出版社.
- 张立德, 2001. 超微粉体制备与应用技术. 北京: 中国石化出版社.
- 张立德, 牟季美, 2001. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社.