

蒸汽冷凝法制备纳米颗粒

物理学院
董佳婧 141120021

一、实验目的

学习和掌握利用蒸汽冷凝法制备金属纳米微粒的基本原理和实验方法，研究微粒尺寸与惰性气体气压之间的关系。

二、实验原理

利用宏观材料制备微粒，通常有两条途径，一种是由大变小，即所谓粉碎法；另一种是由小变大，即由原子气通过冷凝、成核、生长过程，形成原子簇进而长大为微粒，称为聚集法。本实验采用气相法（聚集法）中的蒸气冷凝法制备铜纳米颗粒。

图 1 显示蒸汽冷凝法制备纳米颗粒的过程。首先利用抽气泵对系统进行真空抽吸，并利用惰性气体进行置换。惰性气体为高纯度的 Ar、He 等，有些情形也可以考虑采用氮气。经过几次置换后，将真空反应室内保护气的气压调节控制至所需的参数范围，通常为 0.1kPa 至 10kPa 范围，与所需粒子粒径有关。当原材料被加热至蒸发温度时（此温度与惰性气体压力有关，可从材料的蒸气压 - 温度相图

查得）蒸发成气相。气相的原材料原子与惰性气体原子或分子碰撞，迅速降低能

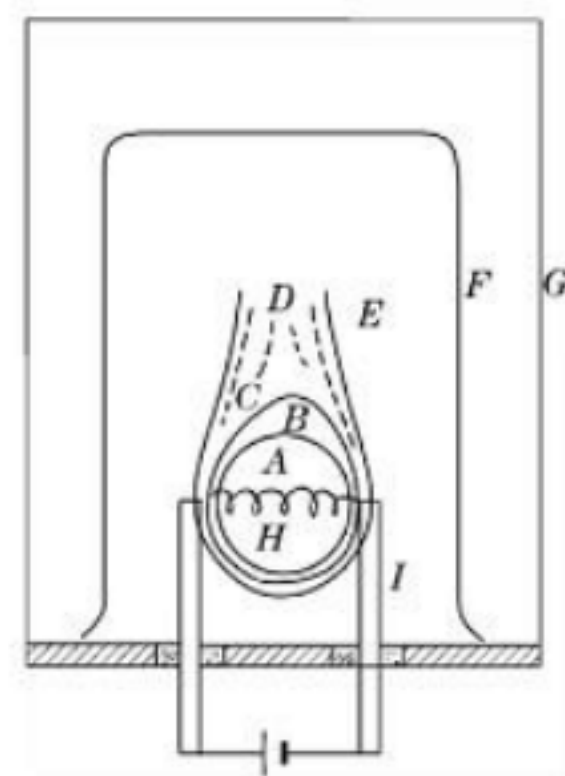


图 1 蒸汽冷凝法原理

A. 原材料的蒸气； B. 初始成核；
C. 形成纳米颗粒； D. 长大了的
纳米微粒； E. 惰性气体，气压
约为 kPa 数量级； F. 纳米微粒
收集器； G. 真空罩； H. 加热钨
丝； I. 电极

量而骤然冷却。骤冷使得原材料的蒸气中形成很高的局域过饱和，非常利于成核。

图 2 显示成核速率随过饱和度的变化。成核与生长过程都是在极短时间内发生的。

图 3 给出总自由能随核生长的变化，一开始自由能随着核生长的半径增大而变大，但是一旦核的尺寸超过临界半径，它将迅速长大。首先形成原子簇，然后继续生长成纳米微粒，最终在收集器上收集到纳米粒子。

在制备纳米微粒的过程，由于成核与生长几乎是同时进行的，微粒的大小与过饱和度 P/P_e 有密切关系，这导致如下几项因素与微粒尺寸有关：

(1) 惰性气体的压力，其越小碰撞几率越低，原材料原子能量损失越小， P_e 值降低较慢；

(2) 惰性气体的原子量越小，一次碰撞的能量损失越小；

(3) 蒸发速率越快， P/P_e 越大；

(4) 收集器离蒸发源的距离越远，微粒生长时间越长。

实际操作时可根据上述几方面的因素调剂 P/P_e 值，从而控制微粒的分布尺寸。

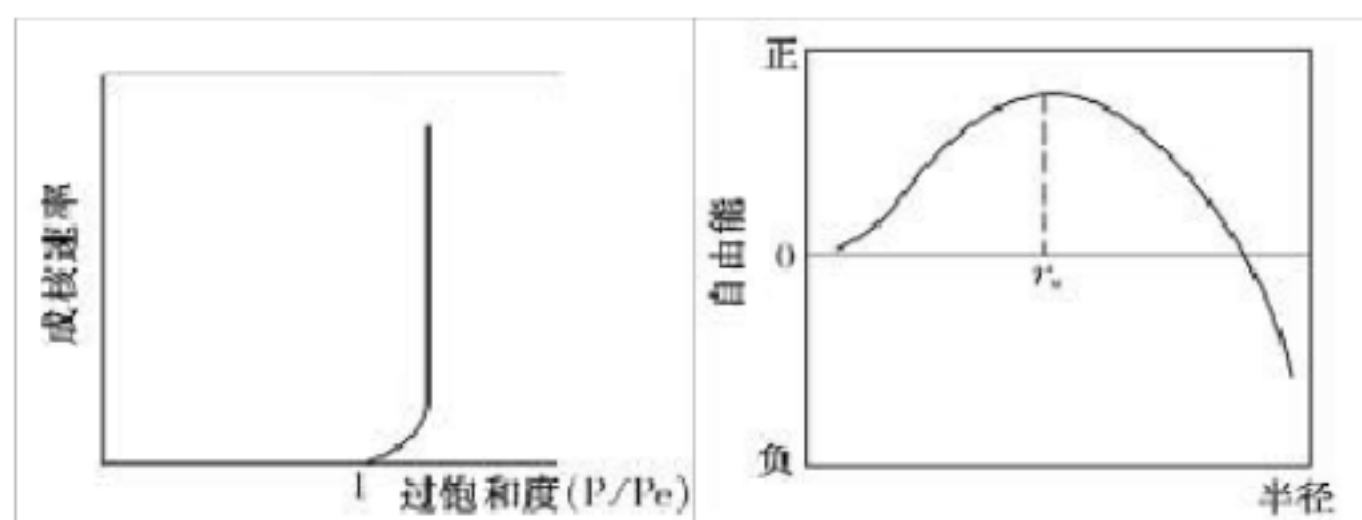


图 2 成核速率随过饱和度的变化

图 3 成核速率随过饱和度的变化

三、实验仪器

实验采用 HT-218 型纳米微粒制备试验仪进行，其原理如图 4 所示。玻璃真空罩 G 置于仪器顶部真空橡皮圈的上方。真空罩下方真空室地盘 P 的上半部倒置了一只玻璃烧杯 F，用作纳米微粒的收集器。两个铜电极 I 之间接以螺旋状钨丝 H，铜电极接至蒸发速率控制单元。在真空或低压惰性气体状态下启动该单元，钨丝上即通过电流并可获得 1000 以上的高温。真空底盘 P 开有四孔，孔下方分别接有气体压力传感器 E 以及连结阀门 V1，V2 和电磁阀 Ve 的管道。气体压力传感器 E 连接至真空度测量单元，并在数字显示表 M1 上直接显示实验过程中真空室内的气体压力。阀门 V1 通过一管道与仪器后侧惰性气体接口连接，实验时可利用 V1 调整气体压力，也可借助 Ve 调整压力。阀门 V2 的另一端直通大气，主要为打开钟罩而设立。电磁阀 Ve 的另一端接至抽气单元并由该单元实行抽气的自动控制，以保证抽气的顺利进行并排除真空泵油倒灌进入真空室。蒸发控制单元的加热功率控制旋钮置于仪器面板上，调节加热器时数字显示表 M2 直接显示加热功率。

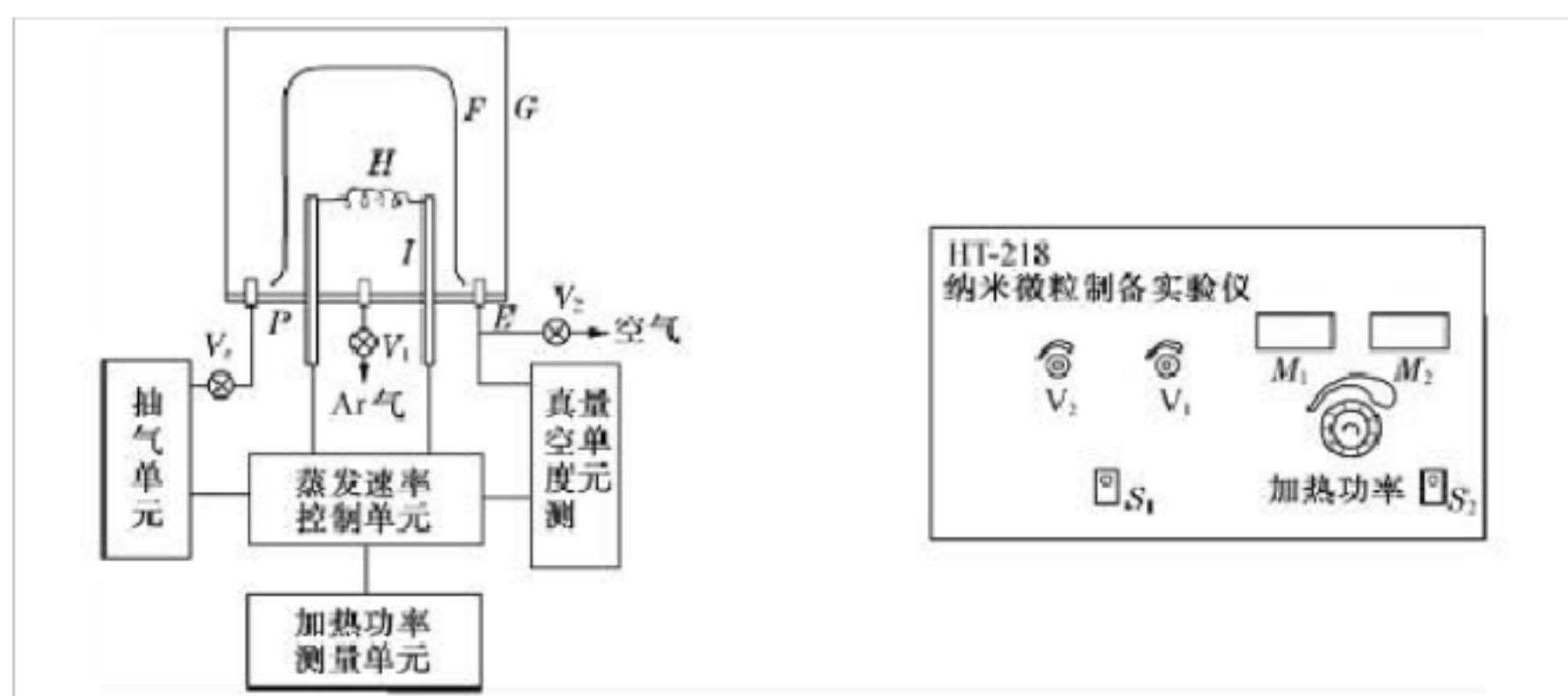


图 4 纳米微粒制备实验仪器、原理及面板图

E. 气体压力传感器； F. 微粒收集器； G. 真空罩； H. 钨丝； I. 铜电极； P. 真空室底盘； V1. 惰性气体阀门； V2. 空气阀门； Ve. 电磁阀； S1. 电源总开关； S2. 抽气单元开关； M1. 气体压力表； M2. 加热功率表

四、实验内容

实验步骤：

- (1) 检查仪器各单元是否正常；
- (2) 对真空系统进行清洁，擦干净仪器与烧杯；
- (3) 取适量铜片（2-3 条），挂在钨丝上，盖上烧杯，罩好真空罩；
- (4) 关闭惰性气体阀门和空气阀门，加热功率置于最小，打开系统电源；
- (5) 对系统进行抽气，直至气压保持恒定，并置此恒定气压为零；
- (6) 打开惰性气体阀门，使系统达到动态平衡，调节动态平衡气压为 0.13kPa；
- (7) 调节加热功率，使钨丝变红，直至铜片完全蒸发；
- (8) 关闭加热，关闭惰性气体阀门，打开空气阀门，拿下真空罩和烧杯；
- (9) 重复上述操作，在动态氮气压强为 1.3kPa 和 3.9kPa 条件下重复实验；
- (10) 对仪器进行清洁和整理。

注意事项：

- 1、实验中加热时间不可过长，否则铜可能颗粒过大。
- 2、蒸发材料时，钨丝将发出强烈耀眼的光。其中的紫外部分已基本被玻璃吸收，在较短的蒸发时间内用肉眼观察未见对眼睛的不良影响。但为安全起见，请尽量带上保护眼镜。
- 3、制成的纳米微粉极易弥散到空气中，收集时要尽量保持动作的轻慢，同时也

要避免吸入。

4、实验操作中抽气阀、惰性气体阀门和放气阀的操作要熟练。

5、由于惰性气体进气和抽气速度不一致，实验中很难调节氮气压力稳定在一定数值，所以实际实验中氮气压力在设定数值附近有微小波动。

五、实验结果与分析

实验中测得三组数据如下表：

氮气压力 p/kPa	样品颜色	颗粒尺寸
0	深黑色	细
1.3	棕黑色	较细
3.9	紫黑色	较粗

从实验数据中可以看出一些规律如下，

- (1) 随着氮气压力的增大，样品的颜色发生变化；
- (2) 随着氮气压力的增大，样品颗粒的尺寸逐渐增大。

对实验结果的分析如下：

(1) 样品颜色

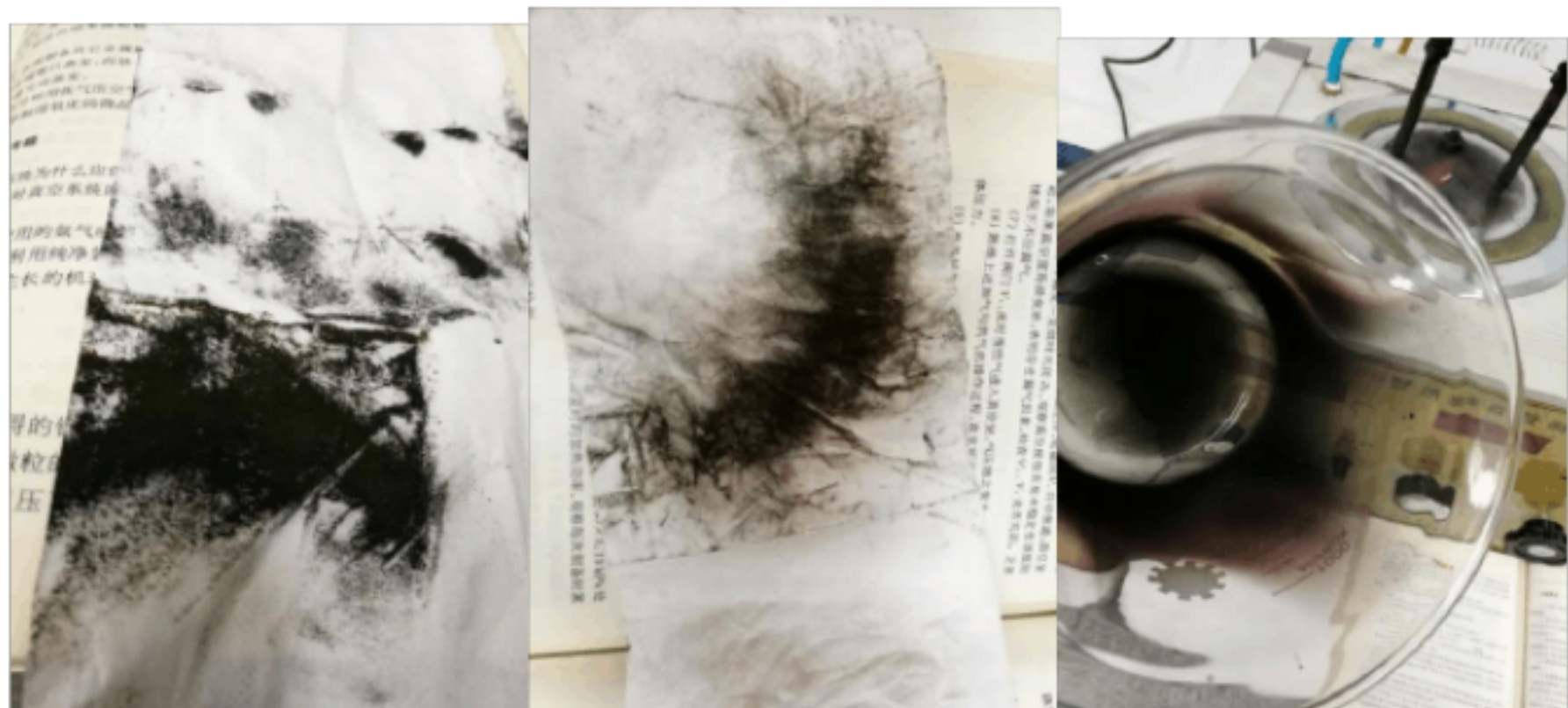
粉末状时，一个粉末颗粒中还是有很多原子，金属能带较连续，可以吸收各种波长的光；但是小到纳米级时，能带不再连续（详见金属单质的分子轨道理论——能带理论），所以会吸收特定波长的光，产生颜色，故实验得到的纳米颗粒显现

黑色。随着气压的增大，纳米颗粒的尺寸也逐渐增大，小尺寸效应减弱，故颗粒颜色更接近于 Cu 金属本身的颜色。

(2) 颗粒尺寸

在惰性气体气氛中，气相的原材料原子与惰性气体原子或分子碰撞，迅速降低能量而骤然冷却。骤冷使得原材料的蒸气中形成很高的局域过饱和，非常利于成核。当压强增大时，惰性气体的密度也随之增大，气相铜原子和惰性气体原子碰撞的概率增加，从而成核的过程更快，形成的颗粒尺寸也就更大。

实验所得的纳米颗粒如图：



从左到右压强依次为 0kPa、1.3kPa 和 3.9kPa。

六、思考题与讨论

1.影响制备纳米微粒的因素

(1) 选择适合长度的铜丝

高纯度的铜丝不能取得过长大约和钨丝的长度差不多就可以。铜丝穿入到螺旋状

的钨丝里面特别注意铜丝的两端不能同时接触到铜电极 %否则造成短路无法获得高温自然也就无法制备得到纳米微粒钨丝熔点高耐高温但寿命短高温后很脆容易断，因此穿入铜丝时不可过于用力，以免碰断钨丝（ 2）调节氮气压力氮气的进入速度不能过快，由于氮气进入的出气口罩在收集纳米微粒的烧杯下。若氮气进入速度过快，会导致烧杯里面氮气的压力迅速增大而烧杯外面真空罩里面的压力还没有来得及变化。所以烧杯会受到向上的作用力而弹跳起来，撞到真空罩上，可能会出烧杯被撞碎的情况，这是非常危险的。因此需要非常小心仔细地控制氮气调节阀门，换气阀，使真空室内达到所需要的氮气压强。由于在样品制备过程中，真空罩里的氮气是流动状态，充氮气同时不停地往外抽气，为使真空室内气压维持在所需要的压力值附近，需要不停地耐心调节氮气调节阀门。否则真空室的气压会偏离所需要的值，造成实验误差增大甚至失败。

（3）控制加热速率

沿顺时针方向缓慢旋转加热旋钮，观察加热功率表，同时关注钨丝情况，随着加热功率的逐渐增大，钨丝逐渐发红进而变亮当温度达到铜丝或其他材料的熔点时铜丝熔化 %并由于表面张力的原因 %浸润至钨丝上。继续加大加热功率时可以看到用作收集器的烧杯表面变黑 %表明蒸发已经开始 "随着蒸发过程的进展，钨丝表面的铜液越来越少 %最终全部蒸发掉 %此时应立即将加热功率调至最小，此过程中对加热旋钮不能用力过快，否则会导致铜丝和钨丝接触的地方迅速获得高温开始融化，而其他部分没有达到高温，使铜丝断截而掉落下来，当然也不要过分谨慎以至加热速率过慢。铜液没有快速变成铜蒸气而滴落下来，这两种极端的加热方式都将直接导致实验的失败，材料蒸发时，钨丝将发出强烈耀眼的光。其中的紫外光部分已基本被玻璃吸收，在较短的蒸发时间内用肉眼观察未见到对眼睛

的不良影响。但为安全起见，还需尽量带上保护眼镜。

2、真空系统为什么应保持清洁？

真空中若有杂质，则金属蒸气易以杂质为中心成核，不利于形成纳米颗粒；杂质会使纳米颗粒不易均匀地凝结在背壁上。

3、为什么对真空系统的密封性有严格要求？如果漏气，会对实验有什么影响？

因为漏气的话会导致玻璃罩内气压不稳定，产生的纳米颗粒的尺寸不一；会使Cu与空气发生氧化。

4、为什么使用的氩气或氮气纯度要求很高？

防止氧化，纳米颗粒尺寸小表面积大极易氧化，故纯度要求高。

5、为什么要利用纯净氩气或氮气对系统进行置换、清洗？

因为真空装置很难将玻璃罩内抽成完全真空，而实验对无氧的环境要求又很高，故利用纯净氩气或氮气对系统进行置换、清洗，这些惰性气体不会与金属发生反应。

6、从成核和生长的机理出发，分析不同保护气气压对微粒尺寸有何影响？

金属被加热至蒸发温度时蒸发成气相，金属蒸气原子与惰性气体原子或分子碰撞，迅速降低能量而骤然冷却，骤冷使得金属蒸气中形成很高的局域过饱和，非常利于成核。当核的尺寸超过临界半径后，它将迅速长大，首先形成原子簇，然后继续生长成纳米微粒，最终在收集器上收集到纳米粒子。可见，保护气压越大，金属蒸气原子与保护气体原子碰撞几率越大，能量损失越快，局域过饱和越大，成核越快，形成的纳米颗粒尺寸也越大。

7、为什么实验制得的铜微粒呈现黑色？

对于纳米铜颗粒，宏观晶体的周期性边界条件不再成立，光吸收会显著增加，各种波长的光很少被反射，从而显示黑色。

8、实验制得的铜微粒的尺寸与气压之间成何关系？为什么？

（1）当气压较低时，我们可以认为成核过程为非均匀成核。此过程中，材料蒸汽在真空中迅速扩散并与器壁碰撞而冷却，在器壁上成核、生长并沉积成。

（2）当保护气压较大时，我们认为成核过程为均匀成核。此过程中，材料被加热至一定温度后蒸发形成铜蒸汽。气相的原子与气体的分子碰撞，能量迅速降低而骤然冷却。这样的骤冷使得蒸汽中形成很高的局域过饱和，非常有利于成核。

成核与生长过程都是在极短的时间内发生的，一开始自由能随着核生长的半径增大而变大，但是一旦核的尺寸超过临界半径，它将迅速变大。首先形成原子簇，然后继续生长成纳米微晶，最终在收集器上收集到纳米颗粒。

10、在不同气压下蒸发时，观察到微粒“黑烟”的形成过程有何不同？为什么？

气压越低，微粒“黑烟”形成越慢，浓度越小。因为若惰性气体的压力低，碰撞几率小，成核速率也小，黑烟形成慢。

气压越高，加热功率变大，氮气的运动速度大，与铜碰撞的几率越大，可产生明显黑烟。

参考文献：

1.黄润生等，近代物理实验（第二版），南京大学出版社

2.宋晓敏，蒸气冷凝发实验的教学探讨，实验技术与管理，2011