

南京大学物理系实验报告

题目实验 10.4 蒸汽冷凝法制备纳米颗粒

姓名 朱瑛莺 2014 年 4 月 25 日 学号 111120230

一、引言

20 世纪 80 年代末以来, 一项令世人瞩目的纳米科学技术正在迅速发展。纳米科技将在 21 世纪促使许多产业领域发生革命性变化。关注纳米技术并尽快投入到与纳米科技有关的研究, 是本世纪许多科技工作者的历史使命。

纳米材料与宏观材料相比具有以下的一些特殊效应:

1. 小尺寸效应

纳米材料的尺度与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小, 宏观晶体的周期性边界条件不再成立, 导致材料的声、光、电、磁、热、力学等特性呈现小尺寸效应。例如各种金属纳米颗粒几乎都显现黑色, 表明光吸收显著增加; 许多材料存在磁有序向无序转变, 导致磁学性质异常的现象; 声子谱发生改变, 导致热学、电学性质显著变化。

2. 表面效应

以球形颗粒为例, 单位质量材料的表面积 (称为比表面积) 反比于该颗粒的半径。因此当半径减小时比表面积增大。表面原子数比例。表面能等也相应地增大, 从而表面的活性增高。洁净的金属纳米微粒往往会在室温环境的空气中燃烧 (表面有薄层氧化物时相对稳定), 这是必须面对的问题, 但是反过来也为优良的催化剂提供了现实可能。

3. 量子尺寸效应

传统的电子能带理论表明, 金属费米能级附近电子能级是连续的。但是按照著名的久保理论, 低温下纳米微粒的能级不连续。相邻电子能级间距 δ 与微粒直径相关, 随着微粒直径变小, 电子能级间距变大。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时, 微粒的磁、电、光、声、热以及超导电性均会与大块材料有显著不同。

4. 宏观量子隧道效应

微观粒子具有穿透势垒的几率, 称为隧道效应。近年来, 人们发现一些宏观量, 例如小颗粒的磁化强度, 量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应, 称为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应对纳米科技有着重要的价值, 它是纳米电子学发展的重要基础依据。

二、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。

三、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。

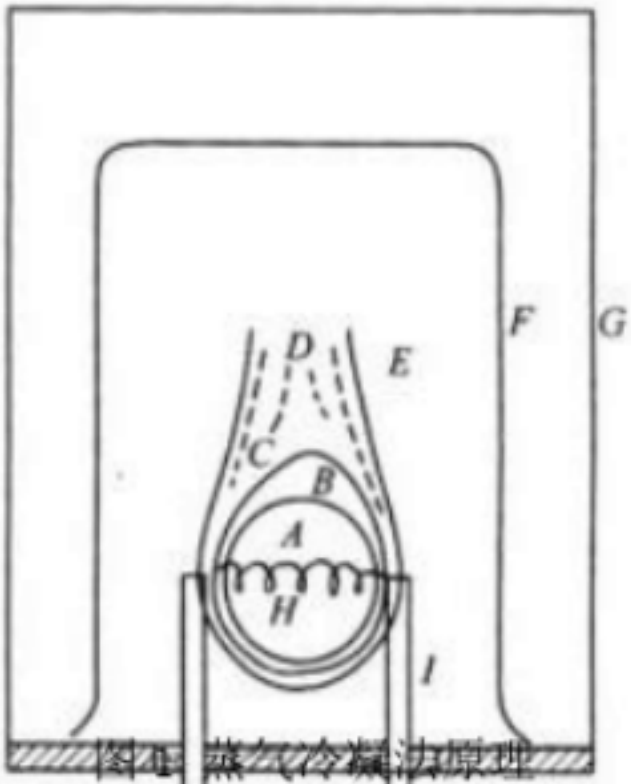


图 1 蒸汽冷凝法原理
A. 原材料的蒸气；B. 初始成核；C. 形成纳米颗粒；D. 长大了的纳米微粒；E. 惰性气体，气压约为 kPa 数量级；F. 纳米微粒收集器；G. 真空罩；H. 加热钨丝；I. 电极

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。

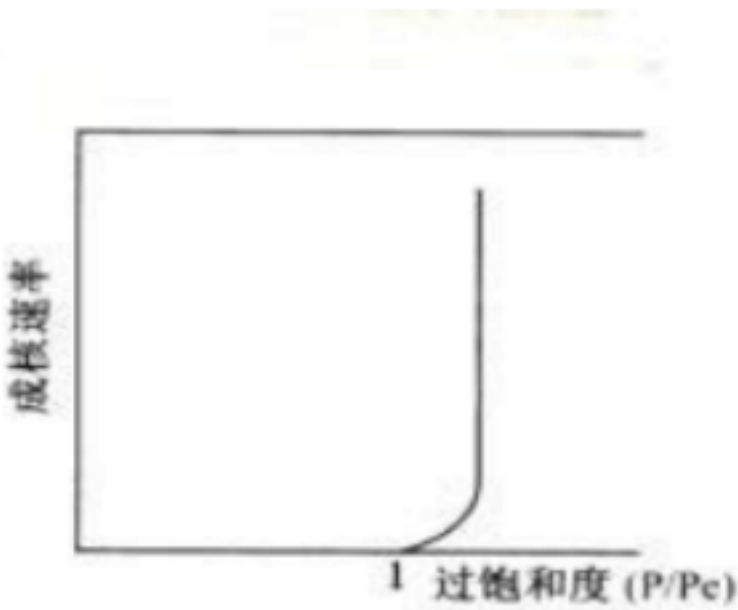


图 2 成核速率随过饱和度的变化

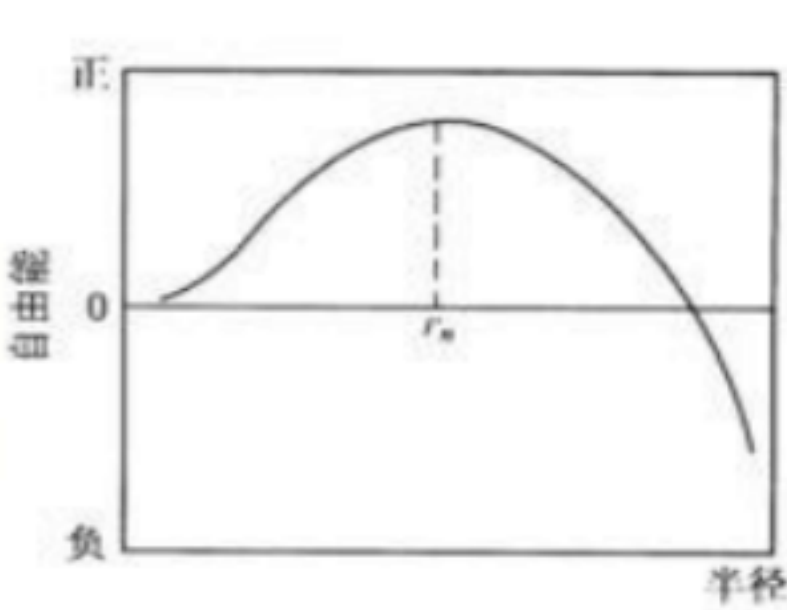


图 3 总自由能随核生长的变化

四、实验仪器与操作

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。

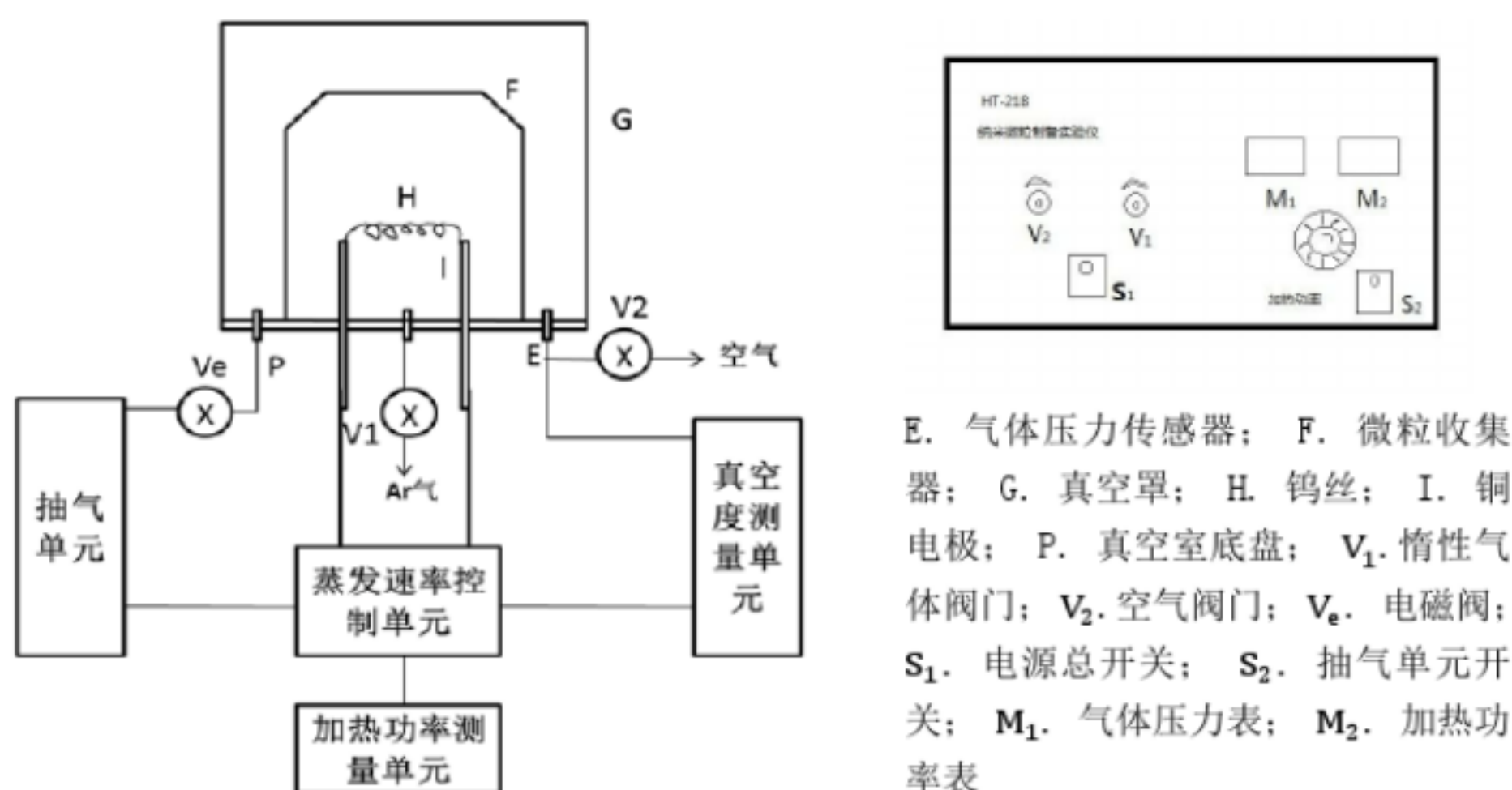


图 4 纳米微粒制备实验仪原理及面板图

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 0.13 kPa；
- (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 1.3 kPa 和 3.9 kPa 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

通过观察产生的颗粒，记录如下表：

氮气压力 (kPa)	蒸发功率 (W)	样品颜色	现象
0.13	215.6	深黑色	钨丝发亮，铜融化，铜微粒附着在烧杯表面，颗粒很细。
0.36	268.4	黑色	钨丝发亮，铜融化，铜微粒附着在烧杯表面，颗粒较细。
3.86	296.7	深紫红色	钨丝发亮，铜融化，有明显黑烟产生，样品在烧杯表面形成一道线，大量颗粒聚集时有明显金属色。

在三种氮气压力氛围中，在烧杯内壁上都获得了铜纳米颗粒，实验中发现有如下的一些规律：

- (1) 随着氮气压强的增大，铜蒸发过程的黑烟越来越明显；
- (2) 随着氮气压强的增大，铜颗粒的颜色由深墨绿色向紫红色过渡；
- (3) 随着氮气压强的增大，铜颗粒在烧杯内壁上的附着越来越不均匀，形成带状；
- (4) 随着氮气压强的增大，选择的蒸发功率越来越大；

分析：

1、尺寸变大：

铜被加热至蒸发温度时蒸发成气相，蒸气原子与氮气分子碰撞，能量迅速降低而骤然冷却，形成很高的局域过饱和，开始成核。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，最终在烧杯内壁上收集到纳米微粒。可见，氮气气压越大，铜蒸气原子与氮气原子碰撞几率越大，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。

2、颜色变化：

纳米微粒具有尺寸效应。对于纳米材料，宏观晶体的周期性边界条件不再成立，其对光的吸收会显著增加，尺寸越小越明显，因而实验制备的铜纳米颗粒接近于黑色。但随着氮气压强的增大，铜颗粒的尺寸也随之增大，尺寸效应减弱，故颗粒的颜色会向铜本身的颜色即紫红色过渡。当大量纳米铜聚集的时候，会展现出铜本身的金属色。

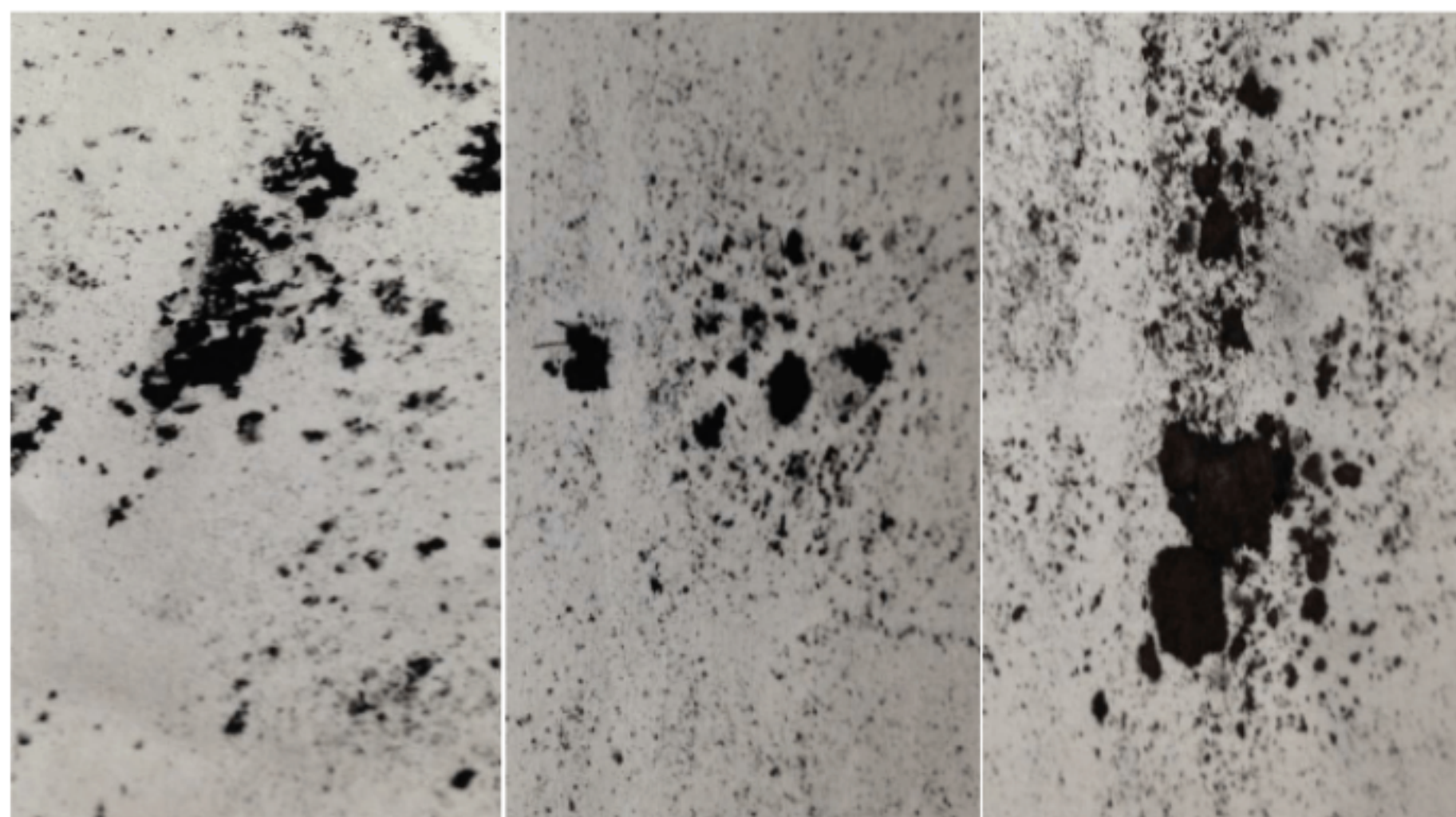
3、其他现象：

首先，气压越高，铜的蒸发温度也越高，所需的加热功率增大。

而加热功率的增大也导致铜与惰性气体的碰撞几率变大，成核加快，颗粒变大。

产生明显的黑烟也和加热功率有关，因为明显的加热功率的提升，铜蒸发速率加快，产生黑烟并且喷射到烧杯表面形成带状。实验中另外一组同学在一次实验中调节了三次加热功率，烧杯表面形成了明显的三条喷射等温线。分布不均匀也可以用压强解释，实验中真空系统采用动态氮气氛围，压强越大，氮气的流动越快，样品在还未到达烧杯壁的时候就已经成核聚集，生成明显的黑烟，因而铜纳米颗粒在烧杯内壁的附着也越不均匀。

附图：（从左到右依次压强增大）



六、思考题与讨论

1、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烧杯壁上，得到的纳米颗粒产量、质量都不高；保持钨丝的清洁还利于导热，有利于金属的蒸发。

2、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？

实验要求纳米颗粒在一定气压的惰性气体氛围中生成，因而对系统的密封性有严格的要求。如果漏气，会使空气进入系统，导致气体压力不易保持恒定，从而使制备的颗粒大小不一，致使纳米颗粒的质量下降；此外，空气中含有氧气，会使铜与氧气反应产生氧化物。

3、为什么使用的氩气或氮气纯度要求很高？

氩气或氮气纯度不高，则金属蒸气分子与气体分子碰撞时，损失的能量不均一，易造成非均匀成核，使制备的纳米颗粒大小差别较大；如果氩气或氮气中含有较高成分的其他气体，则还可能导致纳米颗粒的氧化或生成其他的化合物而导致样品不纯。

4、为什么要利用纯净氩气或氮气对系统进行置换、清洗？

仅用抽气泵很难将系统中的空气抽净，用纯净的氩气或氮气对系统进行置换、清洗，可以最大程度提高系统中惰性气体的纯度，从而保证系统的无氧环境。

5、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。

6、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。

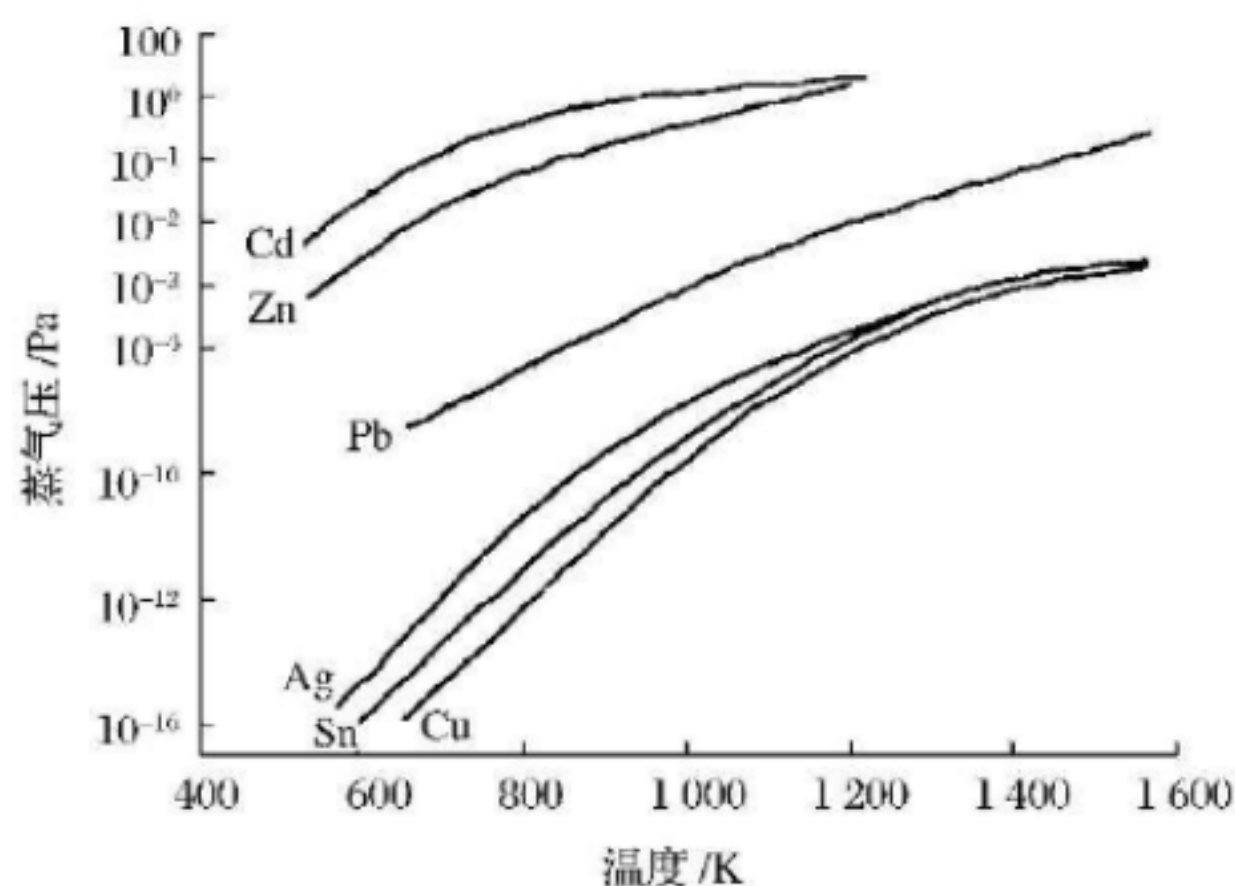
7、实验制得的铜微粒的尺寸与气压之间成何关系？为什么？

(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。

8、实验中在不同气压下蒸发时，加热功率与气压之间成何关系？为什么？

一般而言，气压越大，加热功率越大。因为气压越大，铜的蒸发温度越高。查得 Cu 的蒸汽压如下表所示：



可以看出大多数金属的蒸汽压温度都随压强增大而增大。

9、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。因为惰性气体的压力越低，碰撞几率越小，则成核速率也越小，黑烟形成越慢且越不明显。其次气压越高，加热功率变大，氮气的运动速度越大，与铜碰撞的几率越大，于是可以产生明显的黑烟。

七、实验小结

此次试验锻炼了我们的动手能力和仪器操作能力，让我们学到了如今热门的纳米材料的一种制备方法。通过对制备样品的观察和分析，得到了一些与理论预测相符合的结论。

八、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，蒸汽冷凝法制备纳米微粒实验的教学探讨，实验技术与管理，2011.