

南京大学物理系实验报告

题目 实验 8.4 蒸汽冷凝法制备纳米颗粒

姓名: 吕寿亭 2016 年 5 月 24 日 学号: 131120180

摘要

本文简述了冷凝法制备纳米颗粒铜的原理、方法，同时介绍了实验中的一些主要步骤，并对结果做了一些讨论分析，给出了不同压力下颗粒大小和色泽的解释。

关键字: 蒸汽冷凝法, 纳米颗粒铜

一、引言

在物理学发展的历史上，人类对宏观领域和微观领域已经进行了长期的、不断深入的研究。然而介于宏观和微观之间的所谓介观领域却是一块长期以来未引起人们足够重视的领域。这一领域的特征是以相干量子输运现象为主，包括团簇、纳米体系和亚微米体系，尺寸范围约为 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ 。

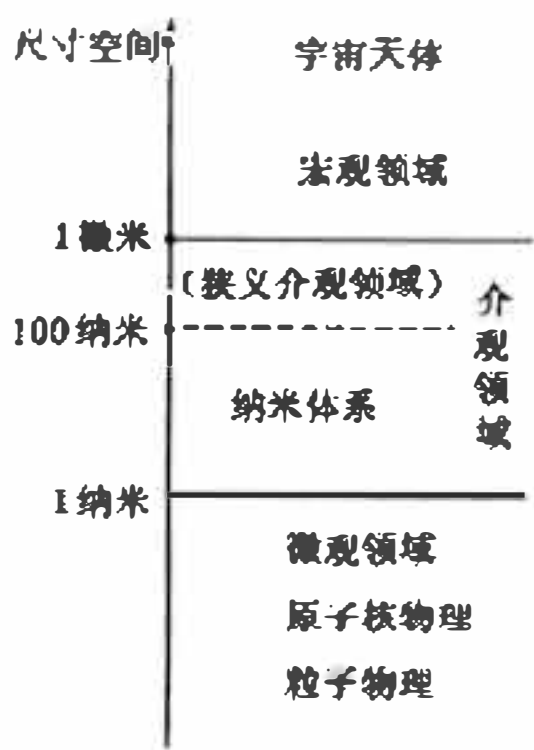


图 8.4-1 纳米体系的尺寸空间

但习惯上人们将 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ 范围内有关现象的研究，特别是电输运现象的研究领域称为介观领域。因而 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的范围就特指为纳米尺度，在此尺度范围的研究领域称为纳米体系（图 8.4-1）。纳米科技正是指在纳米尺度上研究物质的特性和相互作用以及利用这些特性的科学技术。

经过近十几年的急速发展，纳米科技已经形成纳米物理学、纳米化学、纳米生物学、纳米电子学、纳米材料学、纳米力学和纳米加工学等学科领域。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。曾有人利用高分辨率电子显微镜追踪拍摄超细金微粒，观察到微粒的外形、结晶态不停地变化，特定界面的原子不断地脱离平衡位置又不停地返回平衡位置，呈现出与常规材料不同的特性，被称为 **living particle**。纳米微粒之间甚至在室温下就可以合二为一，它们的熔点降低自然是意料中的结果。图 8.4-2 为金微粒熔点与尺寸的关系。

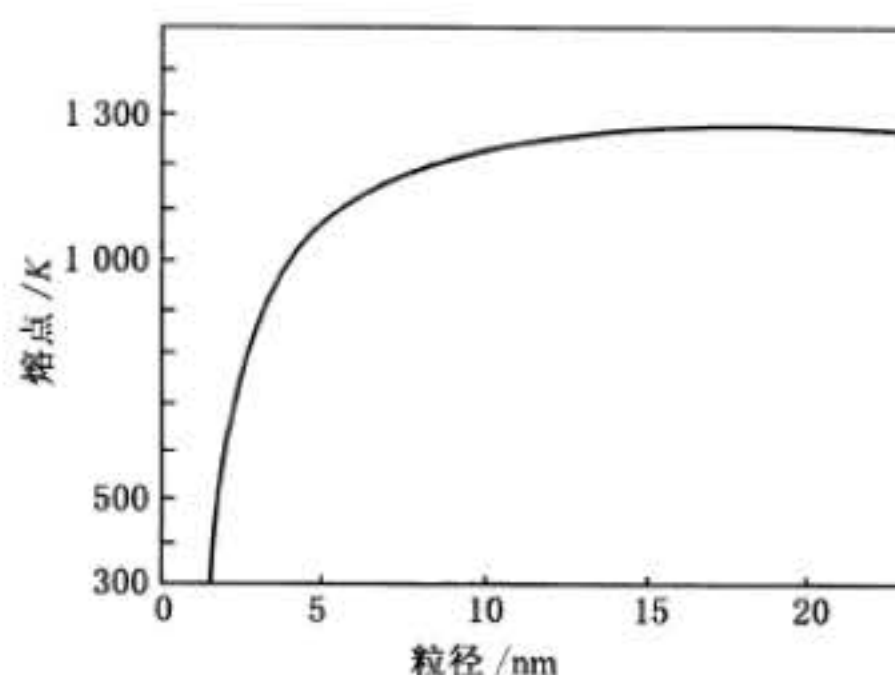


图 8.4-2 金微粒熔点与粒径的关系

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。例如将一颗直径 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒分散成直径 $10\ \text{nm}$ 的颗粒，颗粒数变为 100 万颗，总比表面积增大 100 倍。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（kubo）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

$$\delta = \frac{4 E_F}{3 N} \quad (8.4-1)$$

式中 N 为一个微粒所包含的导电电子数， E_F 为费米能

$$E_F = \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (8.4-2)$$

式中 \hbar 为普朗克常数， m 为电子质量， n 为电子密度。若将微粒简单地看作球

形的，则近似地

$$\delta \propto 1 / d^3 \quad (8.4-3)$$

d 为直径。由此可见随着微粒直径变小，电子能级间距变大。

久保理论中提及的低温效应按如下标准判断，即只在 $\delta > k_B T$ 时才会产生能级分裂，式中 k_B 为玻尔兹曼常数，T 为绝对温度。这种当大块材料变为纳米微粒时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象称为量子尺寸效应。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。以 Cu 纳米微粒为例，其导电性能即使在室温下也明显下降。对于半导体微粒，如果存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，能隙变宽现象等亦称为量子尺寸效应。

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。

此外，近十多年来，尚有“库仑堵塞与量子隧穿”，“介电限域效应”等新效应被发现。上述各种效应使得纳米材料呈现出与宏观材料显著不同的特性，甚至出现一些反常的现象，更加吸引着人们开拓和探索这一引人入胜的学科领域。

在整个纳米科技的发展过程中，纳米微粒的制备和微粒性质的研究是最早开展的。时至今日，纳米科技的领域已经迅速地扩大和深入，但要进入纳米领域，最好还是从纳米微粒的制备与测量起步。

二、 实验目的：

1. 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。
2. 学习利用电子成像法、X 射线衍射峰宽法或其它方法测量微粒的粒径。（本次实验并未进行该步骤）

三、 实验原理：

利用宏观材料制备微粒，通常有两条路径。一种是由大变小，即所谓粉碎法；

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。由于各种化学反应过程的介入，实际上已发展了多种制备方法。

(一) 粉碎法

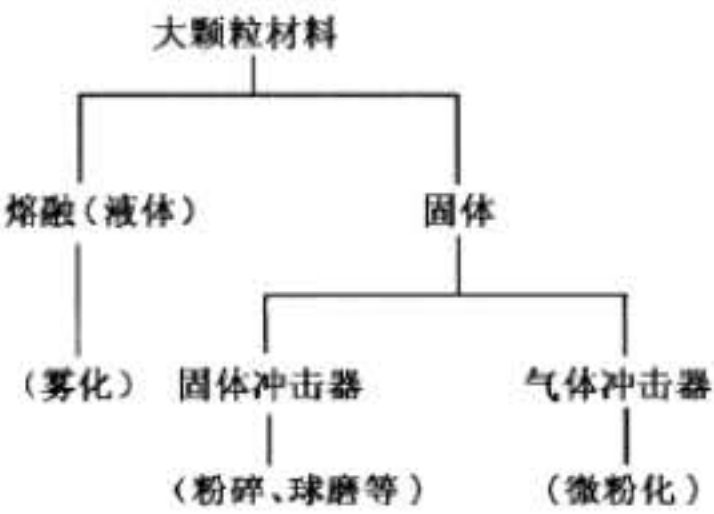


图 8.4-3 粉碎法

左图示意几种最常见的粉碎法。实验室使用得最多的是球磨粉碎。球磨粉碎一开始粒径下降很快，但粉碎到一定程度时，由冷焊或冷烧结引起的颗粒重新聚集过程与粉碎过程之间达到动态平衡，粒径不再变小。进一步细化的关键是阻止微晶的冷焊，这往往通过添加助剂完成。1988 年，Shingu 等利用高能球磨法成功地制备了 Al-Fe 纳米晶。发展至今，对于 bcc 结构的材料（如 Cr、Fe、W 等）和 hcp 结构的材料（如 Zr、Ru 等）的纳米微粒较易制备，但具有 fcc 的材料（如 Cu）难以形成纳米微晶。球磨粉碎法的缺点是微粒尺寸的均匀性不够，同时可能会引入杂质成分。但相对而言工艺较简单，产率较高，而且还能制备一些其它方法无法制备的合金材料。

（二）化学液相法

化学液相法制备纳米微粒获得很大的进展，目前已发展成共沉淀法、水热法、冻结干燥法、溶胶—凝胶法等。利用化学液相法已制备成许多种类的纳米金属、非金属单晶微粒及各种氧化物、非氧化物以及合金（如 CoFeO₄，BaTiO₃）、固溶体（如 Al₂O₃-TiO₂）。

(二) 化学液相法

（三）气相法（聚集法）

气相法制备纳米微晶可以追溯到古代，我们的祖先就曾利用蜡烛火焰收集炭黑制墨。文献记录表明，1930 年代，Rufud 为了研究红外吸收，在空气中制备了 Ni 等 11 种金属的纳米微粒。1962 年，由于日本物理学家 Kubo（久保）提出量子尺寸效应，引起了物理学工作者的极大兴趣，促进了纳米微粒的制备及检测。1963 年 kimoto 等在稀薄氩气氛的保护下利用金属加热蒸发再冷凝，成功地制备

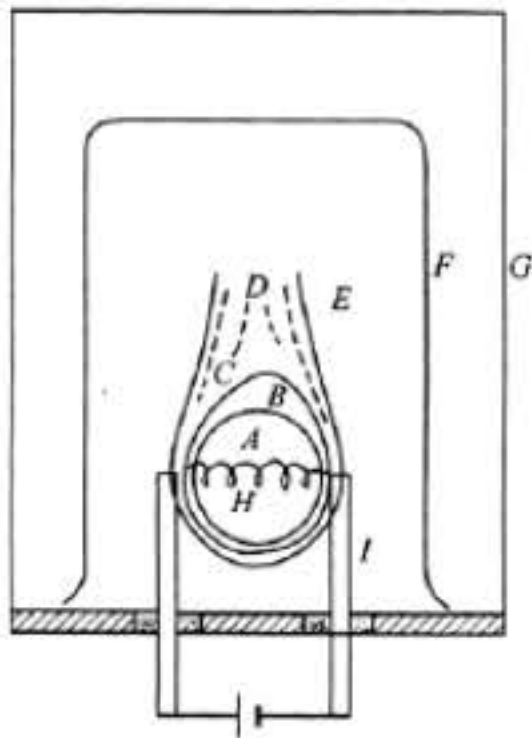


图 8.4-4 蒸汽冷凝法原理

A——原材料的蒸汽 B——初始成核
C——形成纳米微晶 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

了 20 多种金属材料的纳米微粒。时至今日,除了在加热方法上已发展了电阻加热法、等离子喷射法、溅射法、电弧法、激光法、高频感应法及爆炸法等各种方法,在制备原理上亦已发展了 CVD 法、热解法及活性氢—熔融金属反应法等。它们为不同的用途,提供各自适宜的制备方法。

在各类制备方法中,最早被采用并进行较细致实验研究的是蒸汽冷凝法。图 8.4-4 显示蒸汽冷凝法制备纳米微粒的过程。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 Ar、He 等,有些情形也可以考虑用 N_2 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,通常约为 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,可以从材料的蒸汽压温度相图查得)蒸发成气相。气相的原材料原子与惰性气体的原子(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汽中形成很高的局域过饱和,非常有利于成核。图 8.4-5 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的时间内发生的,图 8.4-6 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晶,最终在收集器上收集到纳米粒子。为理解均匀成核过程,可以设想另一种情形,即抽掉惰性气体使系统处于高真空状态。如果此时对原材料加热蒸发,则材料蒸汽在真空中迅速扩散并与器壁碰撞而冷却,此过程即是典型的非均匀成核,它主要由容器壁的作用促进成核、生长并淀积成膜。而在制备纳米微粒的过程由于成核与生长过程几乎是同时进行的,微粒的大小与饱和度 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,压力越小碰撞几率越低,原材料原子的能量损失越小, 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。

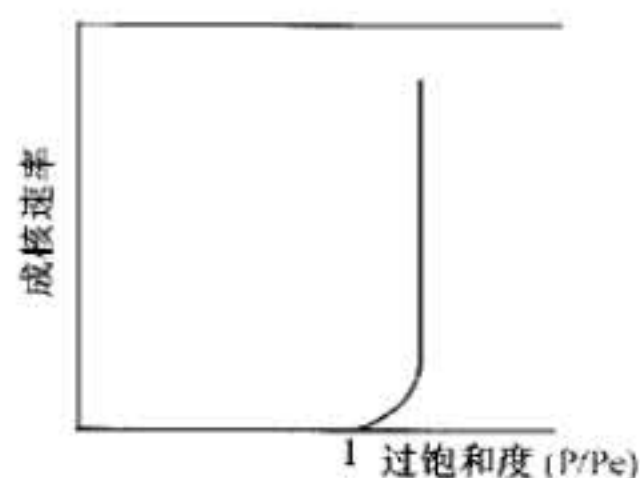


图 8.4-5 成核速率随过饱和度的变化

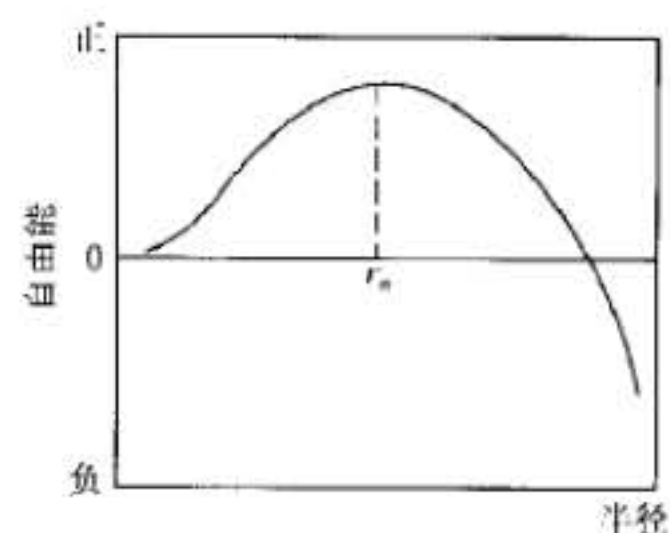


图 8.4-6 总自由能随核生长的变化

四、 实验仪器

纳米微粒制备实验利用南京大学恒通科技开发公司研制的 **HT-218** 型纳米微粒制备实验仪进行。

玻璃真空罩 **G** 置于仪器顶部真空橡皮圈的上方。平时真空罩内保持一定程度的低气压，以维护系统的清洁。当需要制备微粒时，打开阀门 **V₂** 让空气进入真空室，使得真空室内外气压相近即可掀开真空罩。真空罩下方真空室底盘 **P** 的上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** 之间可以接上随机附带的螺旋状钨丝 **H**。铜电极接至蒸发速率控制单元，若在真空状态下或低气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** 开有四个孔，孔的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 **V_e** 的管道。气体压力传感器 **E** 连结至真空度测量单元，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结，实验时可利用 **V₁** 调整气体压力，亦可借助 **V_e** 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 **V_e** 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。

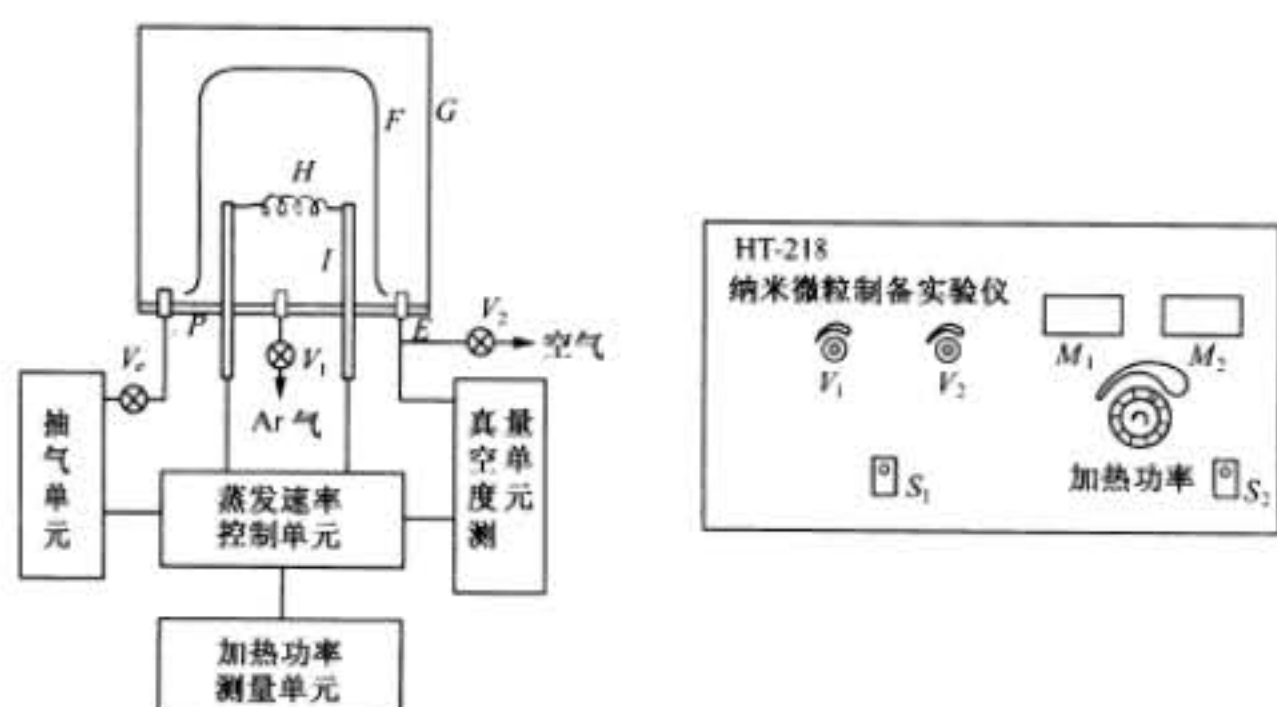


图 8.4-7 纳米微粒制备实验仪原理及面板图

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
V_e——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

五、 实验内容

1. 准备工作

(1) 检查仪器系统的电源接线、惰性气体连结管道是否正常。惰性气体最好用高纯 Ar 气，亦可考虑使用化学性质不活泼的高纯 N₂ 气。

(2) 利用脱脂白绸布、分析纯酒精、仔细擦净真空罩以及罩内的底盘、电极和烧杯。

(3) 将螺旋状钨丝接至铜电极。

(4) 从样品盒中取出铜片（用于纳米铜粉制备），在钨丝的每一圈上挂一片，罩上烧杯。

(5) 罩上真空罩，关闭阀门 V₁、V₂，将加热功率旋钮沿逆时针方向旋至最小，合上电源总开关 S₁。此时真空度显示器显示出与大气压相当的数值，而加热功率显示值为零。

(6) 合上开关 S₂，此时抽气单元开始工作，电磁闭 V_e 自动接通，真空室内压力下降。下降至一定值不变时，调节“压力表调零”旋钮，使压力指示表为零。

(7) 打开阀门 V₁，此时惰性气进入真空室，气压随之变大。

(8) 熟练上述抽气与供气的操作过程，直至可以按实验的要求调节气体压力。

(9) 准备好备用的干净毛刷和收集纳米微粉的容器。

2. 制备铜纳米微粒

(1) 关闭 V_1 、 V_2 阀门，对真空室抽气至 0.05kpa 附近。

(2) 利用氩气（或氮气）冲洗真空室。打开阀门 V_1 使氩气（或氮气）进入真空室，边抽气边进气（氩气或氮气）约 5 分钟。

(3) 调节阀 V_1 ，观察真空度基本稳定在 0.13kpa 附近。

(4) 沿顺时针方向缓慢旋转加热功率旋钮，观察加热功率显示器，同时关注钨丝。随着加热功率的逐渐增大，钨丝逐渐发红进而变亮。当温度达到铜片（或其它材料）的熔点时铜片熔化，并由于表面张力的原因，浸润至钨丝上。

(5) 继续加大加热功率时可以见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。

(6) 打开阀门 V_2 使空气进入真空室，当压力与大气压最近时，小心移开真空罩，取下作为收集罩的烧杯。用刷子轻轻地将一层黑色粉末刷至烧杯底部再倒入备好的容器，贴上标签。收集到的细粉即是纳米铜粉。

(7) 在 $10 \times 0.13\text{kpa}$ 及 $30 \times 0.13\text{kpa}$ 处重复上述实验步骤制备，并记录每次蒸发时的加热功率，观察每次制备时蒸发情况有何差异。

六、 实验注意事项

1. 实验中加热时间不可过长，否则铜可能颗粒过大产生金属光泽。

2. 使用阀门 V_1 、 V_2 时力量应适中，不要用暴力猛拧，但也不要过分谨慎不敢用力以至阀门不能完全关闭。通过实验的实际操作过程，提高基本的实验能力。

3. 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。

4. 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。

5. 若需制备其它金属材料的纳米微粒，可参照铜微粒的制备。但熔点太高的金属难以蒸发，而铁、镍与钨丝在高温下易发生合金化反应，只宜闪蒸，即快速完成蒸发。

6. 亦可利用低气压空气中的氧或低气压氧，使钨丝表面在高温下局部氧化并

升华制得氧化钨微晶。

七、 实验结果及分析

| 实验次数 | 气压 | 颗粒颜色 | 颗粒大小 | 原因 |
|------|-------------|------|--------|--|
| 1 | 0. 13kpa | 黑 | 细 | 较高压强下，原子团和微晶相互碰撞从而凝聚，颗粒较大 较低压强下，成核生长值发生在离核较近的距离，生成短程有序的微晶 |
| 2 | 10*0. 13kpa | 黑 | 细 | |
| 3 | 30*0. 13kpa | 紫红 | 明显偏大粗糙 | |

上表是对制备的纳米铜颗粒进行观察记录所得到的实验现象，下图从左到右分别为三次实验得到的纳米铜颗粒成品。



八、思考题

(1) 真空系统为什么应保持清洁？

凝结过程中需要凝结核才能发生。若真空系统并不清洁，会有很多灰粒、粉

尘充当凝结核，杂质粒子与材料原子相碰撞使得原材料原子与杂质粒子发生成核生长，从而干扰正常的非均匀成核过程，产生误差，导致产生微粒的半径变大。与此同时，如果不够清洁，观察者在观察现象时往往会受到干扰，不能正确地确定现象发生的时刻，得到的结果出现误差。

(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？

若真空罩内会进入空气，使得气压调整变的很困难，气压显示忽高忽低，氧气的进入不仅会与高温的钨丝发生反应，而且纳米级的铜颗粒也会与氧气发生反应。

当仪器已经被抽真空，将放气阀打开，放入空气，继续完成实验。制备出的样品如下图，明显变白，验证了 Cu 和氧气的反应。



(3)为什么使用氮气纯度要求很高？

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；如果氮气中含有较高成分的氧气，则还可能导致纳米颗粒的氧化，造成实验失败。

(4)为什么要利用纯净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？

当保护气压较低时，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。

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 Cu 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 Cu 蒸汽中形成很高的局域过饱和，非常有利于成核。

(6) 为什么实验制得的铜微粒呈现黑色？

由于颗粒微小，周期性边界条件被破坏，声光电效应改变，所以呈黑色。

(7) 实验制得的铜微粒的尺寸与气压之间成何关系？为什么？

压力越大，微粒尺寸越大，原理如 (5)

(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？

气压越大，加热功率越大。因为气压越大，铜的蒸发温度越高，所以所需要的加热功率越高。

(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？

低压下，近似为非均匀成核，黑烟在器中较少，这是由于 Cu 原子在未碰壁前形成的纳米微粒（黑烟）较少。

高压下，黑烟较多，且由于惰性气体分子密度较大，材料原子与惰性气体碰撞几率增加，黑烟快速凝聚为颗粒。

八、 参考资料

黄润生等，近代物理实验第二版，南京大学出版社

张立德，牟季美。纳米材料和纳米结构，科学出版社（2001）

Veale C . R . Fine Powears-Preparayion, Properties and Uses , Applied science Publishers LTD London（1971）.