

蒸汽冷凝法制备纳米颗粒

物理学院 111120174 杨峻

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：

1、微粒制备

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。

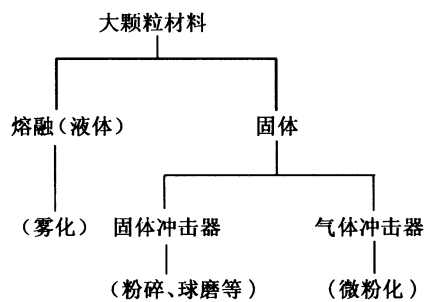


图 8.4-3 粉碎法

(一) 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 $\text{Al}-\text{Fe}$ 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 CoFeO_4 ， BaTiO_3 ）、固

溶体（如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ）。

（三）气相法（聚集法）

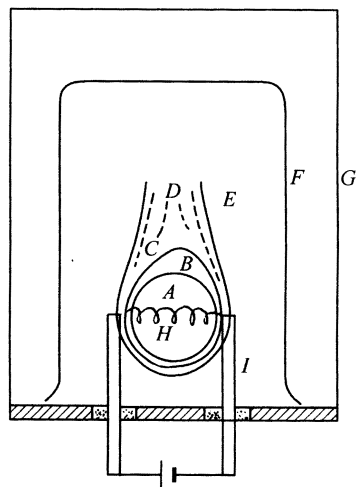


图 8.4-4 蒸汽冷凝法原理

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

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 C V D 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 显示蒸气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 0.1 kPa 至 10 kPa 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。

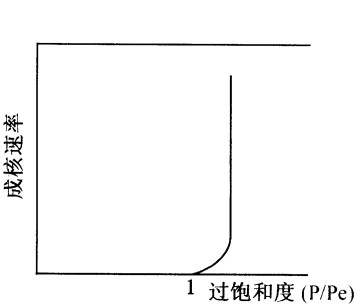


图 8.4-5 成核速率随过饱和度的变化

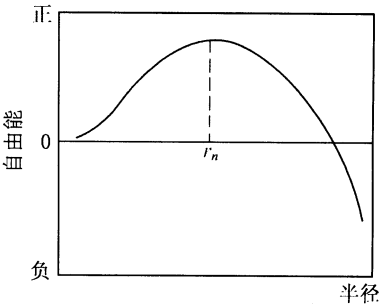


图 8.4-6 总自由能随核生长的变化

2、微粒尺寸检测

有许多物理测量方法可以用于检测微粒的尺寸分布或平均粒径（表 8.4-1）。在表中所列的各种方法中，最常用的是 TEM法和 X射线衍射峰宽法。但是随着 STM技术的发展，STM有可能成为更常用的测量手段。这里只介绍 TEM法和 X射线衍射峰宽法。

表 8.4-1 微粒尺寸的检测方法

测 量 方 法	测 量 功 能	适用的尺寸范围	使用的主要仪器
离心沉降法	等效直径	>25nm	高速离心机，分光光度计或暗场法光学系统
气体吸附法（容	比表面积	尺寸：约 1~10nm	BET 吸附装置或

量法或重量法)		比表面积: 0.1~ 1000m ² /g	重量法装置
光散射法	平均直径	>约 3nm	喇曼光谱仪
X 射线衍射峰宽 法	晶粒平均尺 寸	约<500nm 常用于<50nm	X 射线衍射仪
小角度 X 射线散 射线	晶粒平均尺 寸	约<100nm	X 射线衍射仪
电子成像法 (TEM)	直接观察粒 子形貌并测 量粒径尺寸	约>2nm	透射电子显微镜
扫描隧道显微镜 法 (STM)	形貌与尺寸	宽范围	扫描隧道显微镜
穆斯保尔谱法	粒径分布		穆斯保尔谱仪
光子相关谱法			光子相关谱仪

(一) T E M法

T E M法提供直接观测粒子尺寸的方法。

为进行 T E M观察，需要利用有碳膜的铜网取样。有两种取样方法：

1. 在制备纳米微粒的真空室内预置有碳膜的电镜用铜网，铜网与蒸发源之间设一挡板。蒸发时让挡板瞬间移开后即行复位，铜网上将收集到适量的纳米粒子。
2. 将少量制备好的纳米粉放入装有纯净乙醇（或其它纯净易挥发液体）的小试管中，进行超声处理以形成悬浮液。取一小滴液体滴在有碳铜网上，待其挥发后使用。

将此有纳米微粒的铜网置入透射电子显微镜内进行观察，并尽可能多拍一些有代表性的照片。然后由这些照片来测量粒径，并给出粒子数与粒径的分布图。

T E M法的最大优点是能够直接观察粒子的形貌及尺寸。但是 T E M法观测的仅是少量的粒子，而且用第 1 种取样方式得到的是铜网所在处的粒子，用第 2 种取样方式时，粒子尺寸沿高度方向可能有梯度，所取液滴内的微粒也不一定能完全代表全部微粒的粒径。另外 T E M法测量到的是微粒的颗粒度而不是晶粒度。

(二) X 射线衍射峰宽法

X射线衍射峰宽法适用于微粒晶粒度的测量，对纳米微粉，测得的是平均晶粒度。但是按照 Scherrer 关系，有两方面的因素可以引起峰线变宽。一方面晶粒细小引致衍射线峰线宽化，而另一方面晶格应变、位错、杂质以及其它缺陷都可以导致峰线宽化。所以尽管理论上这种衍射线宽化可以适用到 500 nm 以下的晶粒范围，但实际上只当晶粒小于约 20 nm，因晶粒细小引起的宽化效应才能压倒因其它因素引起的宽化效应。也有文献指出，当晶粒小于 50 nm 时，测量值已与实际值相近。

衍射线半高强度处的衍射线增宽度 B 与晶粒尺寸 d 之间的关系为

$$d = K\lambda / B \cos \theta \quad (8.4-4)$$

式中 λ 为 X 射线波长， θ 为布拉格角， K 为形状因子。已有文献给出 K 约为 0.95~1.15。具体测量时用一晶粒大于 1 μm 的同种材料作对比，将待测纳米微粒样品衍射线半高峰宽值减去对比样品的半高峰宽值，即得到 (8.4-4) 式中的 B 值。

三、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 N_2 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 V_1 、 V_2 ，将加热功率旋钮沿逆时针方向旋至最小，合上电源总开关 S_1 。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 S_2 ，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 V_1 ，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 V1、V2 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 V1 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 V1，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 V2 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。

四、实验现象记录与分析

1. 以 0.13kpa 为基准，分别在 1 倍、10 倍和 30 倍左右的氮气气压环境下，依次进行三次实验，记录下其中的数据，收集和观察颗粒。

结果如下表：

氮气气压，1 倍=0.13kpa

实验次数	1	2	3
气压大小(kpa)	0.13	10×0.13	30×0.13
颗粒大小	小	中	较大，所得铜粉较少
颗粒颜色	深黑色	黑色	偏紫红色

结论：

1. 随着气压压强的不断增大，铜纳米颗粒的直径不断增大，最终呈现金属光

泽；

2. 随着气压压强的不断增大，铜纳米颗粒的颜色从纯黑色，向黑红色，再向紫红色过渡；

2. 不同气压下，开始形成纳米颗粒的加热功率大小。

定性比较在不同气压下，开始形成纳米颗粒的电压、电流及加热功率的大小。表格如下：

实验次数	1	2	3
气压大小(kpa)	0.13	10×0.13	30×0.13
电压	小	中	大
电流	小	中	大
加热功率	小	中	大

结论：随着气压压强的不断增大，使得铜纳米颗粒开始形成的电压、电流和加热功率也是不断增大的；即它们是正相关关系。

3. 三次制备过程中，哪些是均匀成核，哪些是非均匀成核。

设真空罩的底面半径和高度分别为 r 和 h ，则气体体积 $V = \pi r^2 h$ ，利用理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，可以得到氮气气体分子密度； $\rho = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$ 同

时，气体铜分子密度为 $\rho = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$ ；

下面比较 ρ_g 和 ρ 的大小，来判定氮气分子与铜气体分子的碰撞情况。

①当气压倍数=1 倍时，代入常数，得到 $\rho / \rho_g \sim 10^2$ ，因此可以认为：氮气气体分子和铜气体分子碰撞很少，绝大多数成核发生在烧杯器壁上，制备过程为非均匀成核过程；

②当气压倍数=10 倍时，代入常数，得到 $\rho / \rho_g \sim 10$ ，因此可以认为：氮

气气体分子和铜气体分子碰撞很少，绝大多数成核发生在烧杯器壁上，制备过程为非均匀成核过程；

③当气压倍数=100 倍时，代入常数，得到 $\rho / \rho_g \sim 1$ ，因此可以认为：氮气气体分子和铜气体分子碰撞很激烈，极少的成核发生在烧杯器壁上，制备过程为均匀成核过程；

4. 分析不同气压导致的颗粒颜色和大小的差异。

由上面分析可知，在低压强（1 倍和 10 倍）下。发生非均匀成核过程，导致铜气体分子能量损失较小，在碰器壁形成的纳米微粒的半径较小。这便解释了压强与颗粒大小的关系。

此外，纳米材料的颜色随着其微粒大小的增大而变浅，于是便解释了颗粒大小和颜色的关系，间接说明了气压大小与颗粒颜色的关系。

五、误差分析

对于本次的样品制备实验，主要是通过观察制备出来的样品来拿进行分析，而不需要定量分析。

实验过程中，有很多因素会对最后制成的纳米铜状态产生影响，比如初始铜片的用量、形状和放置的方法，我们采用将铜片剪成条状的方法，来增加纳米颗粒的产量。这是因为条状相比片状，更容易蒸发，使得蒸发完毕时烧杯壁温度不至于太高，影响成核过程；还有加热时功率的调节，是保持一定较低的电压和电流加热较长的时间来制备纳米铜，还是一下子加到很高的电压和电流使铜片快速地熔化蒸发，也会对纳米铜形成的方式以及最后附着在烧杯壁上的形态产生影响。

另外，有抽气机没有完全抽干净空气的时候就进行实验会产生白色铜粉，这是由于铜粉发生了氧化。

六、实验思考题

1. 真空系统为什么应保持清洁？

答：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？

答：必须是严格密封的。如果漏气，空气进入到设备，有可能会干扰气压的测定，造成气压不稳定等干扰因素，影响微粒产生。与此同时，在高温之下，本身具有很高活性的铜纳米材料可能和空气中氧气发生反应，从而产生氧化铜等杂质。

3. 为什么使用的氩气或氮气纯度要求很高？

答：因为纳米微粒有较高的表面能，有很强的活性，容易与周围活泼的化学物质发生反应。如果氩气或氮气纯度不高，可能会发生化学反应产生杂质，使得制备的纳米铜不纯。同时，活性气体参与反应，使得气压发生变化，也干扰了纳米微粒的产生。

4. 为什么要利用纯净氩气或氮气对系统进行置换、清洗？

答：必须使得其中的空气排出，惰性气体或氮气等不易发生化学反应气体占满系统，防止之后铜纳米材料会和其中气体产生反应。

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？

答：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，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，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。

6. 为什么实验制得的铜微粒呈现黑色？

答：纳米微粒铜的直径小，周期性边界条件被破坏，声光点效应改变，光射在上面时发生衍射光线未被反射回观察者，所以呈黑色。

7. 实验制得的铜微粒的尺寸与气体压力之间呈何关系？为什么？

答：在 $P < 3\text{Torr}$ (约 $3 \times 0.13\text{kPa}$) 以下，颗粒为成核生长；在 $P > 3\text{Torr}$ 时，颗粒为凝聚生长。总体上，颗粒大小与饱和度 P/P_e 有关，惰性气体压力较小时， P_e 值降低较慢，颗粒就较小，但分布不同。

8. 实验中在不同气压下蒸发时，加热功率与气压之间呈何关系？为什么？

答：保护气压越大，则铜的饱和蒸汽压越大，则所需的加热温度也越大，因此加热功率与气压呈正相关。

9. 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？

答：气压较低时，进行非均匀成核，产生黑烟比较少。随着气压的增大，因为惰性气体分子密度较大使得材料原子与惰性气体碰撞几率增加，黑烟凝聚的速度变快，因而我们看到的黑烟比较多，反应也更为剧烈。