

实验 13 蒸汽冷凝法制备纳米微粒

引言

纳米科学技术 (Nano-ST) 是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在迅速发展的新科技。纳米材料的尺寸范围通常定义为纳米微粒或纳米晶粒的直径在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间, 在此尺度范围的研究领域称为纳米体系。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。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。经过近二十年的急速发展, 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, 成为 21 世纪重要的高新技术之一, 在这个领域世界各国都投入了大量的人力和物力。该技术已对物理、化学、材料、电子、机械、冶金、军事、能源、医药等众多领域多都产生了重大影响, 成为推动社会生产力发展的巨大动力。

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。

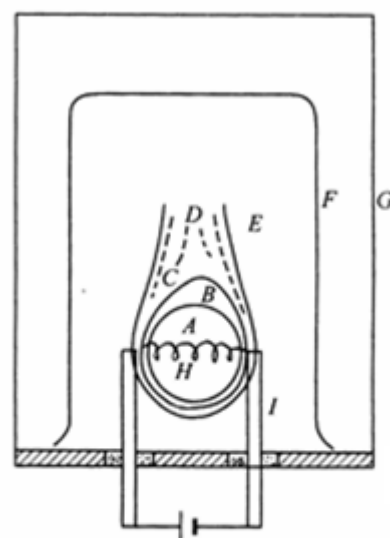
实验目的

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。

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。

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 1 所示蒸气冷凝法制备纳米微粒的形成过程。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



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

图 1 蒸气冷凝法制备纳米微粒的原理

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 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的时间内发生的,图 23 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。

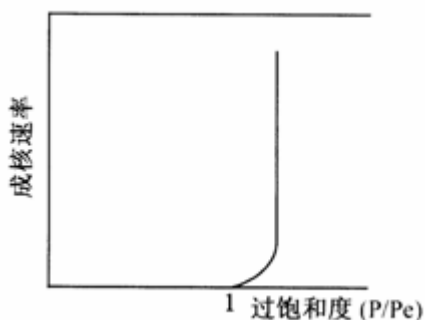


图 2 成核速率随过饱和度的变化

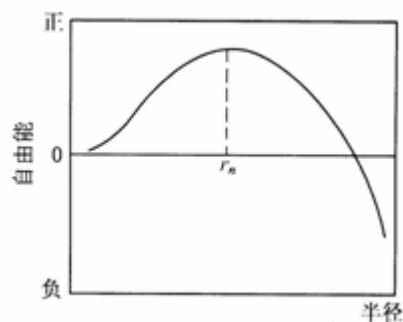


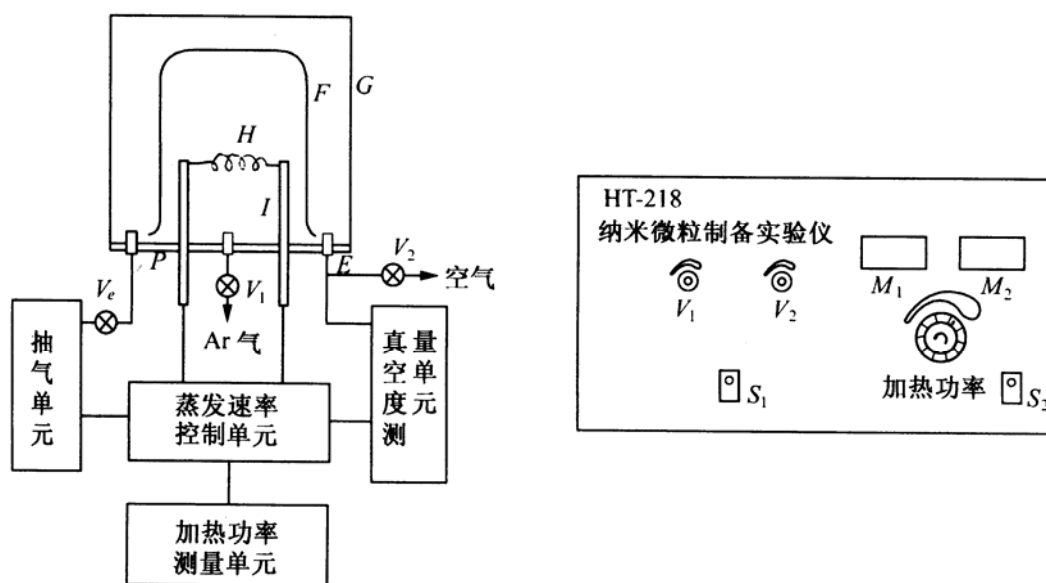
图 3 总自由能随核生长的变化

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 H T -21 8 型纳米微粒制备实验仪进行,该仪器的原理图示于图 4。

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°C 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 V_2 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 M_2 直接显示加热功率。



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 V_1 ——惰性气体阀门 V_2 ——空气阀门
 V_e ——电磁阀 S_1 ——电源总开关 S_2 ——抽气单元开关 M_1 ——气体压力表 M_2 ——加热功率表

图 4 纳米微粒制备实验仪工作原理及面版图

实验内容和步骤

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，电磁阀 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 $5 \times 0.13\text{kpa}$ 及 $10 \times 0.13\text{kpa}$ 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。并将观察到的现象记入下表。

实验次数	气压	颗粒颜色	颗粒大小	原因
1	0.13kpa			
2	$5 \times 0.13\text{kpa}$			
3	$10 \times 0.13\text{kpa}$			

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V1、V2 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。

思考题

- 1 真空系统为什么应保持清洁？
- 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？
- 3 为什么要利用纯净氩气或氮气对系统进行置换、清洗？
- 4 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？
- 5 为什么实验制得的铜微粒呈现黑色？
- 6 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？
- 7 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？
- 8 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？