

文章编号: 1001-4322(2003)09-0869-04

自悬浮定向流技术中铜纳米微粒的粒度控制研究*

韦建军^{1,2}, 唐永建², 吴卫东², 魏 胜², 李朝阳², 杨向东¹

(1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用自悬浮定向流技术制备了金属铜纳米微粒, 根据 TEM 的行貌像对样品平均粒度进行标定, 并结合样品制备的条件对制备工艺进行了研究。结果表明, 自悬浮定向流技术可以方便地制备出不同粒度的金属铜纳米微粒, 微粒平均粒径随熔球温度的降低而减小, 随冷却气体流速的增大而减小; 在 1 200 °C 下微粒平均粒径随惰性气体压强的增大而减小, 而在 1 300 °C 时惰性气体压强对微粒平均粒径的影响不再具有规律性。

关键词: 铜纳米微粒; 粒度控制; 自悬浮定向流法; ICF 靶材料

中图分类号: TB383

文献标识码: A

在惯性约束聚变(ICF)物理研究中, 用作靶材料的聚合物和聚合物多孔材料需要进行金属掺杂^[1]。纳米金属微粒的掺杂不同于一般的化学掺杂, 其中金属元素并非以与聚合物化合的形式存在, 而是以纳米微粒的游离形式存在。对物理掺杂而言, 粒度小往往并不意味着最好^[2], 不同粒度的金属掺杂对靶的性能有不同的影响, 因此, 制备一系列不同粒度的金属纳米微粒便成为金属物理掺杂的首要任务。本文研究了金属铜纳米微粒的制备及过程, 目的在于探索以自悬浮定向流法制备金属纳米微粒的粒度控制成因及工艺, 为金属物理掺杂提供可能的途径。

1 实验方法

1.1 设备原理

实验采用自悬浮定向流法制备金属铜纳米微粒^[3]。如图 1 所示, 其原理是: 金属在高频电源的加热下熔化成金属液滴, 并在逆流感应器产生的电磁场作用下悬浮于工作室中继续被加热。当金属熔球被加热到一定温度时, 继续受热会有大量的金属原子飞出熔球液面, 与此同时, 惰性气体(本实验选用 Ar)作为冷却介质始终以一定的流速掠过熔化的金属液滴表面, 原子飞出液面受冷后就按照一定的方式凝聚成原子簇, 在惰性气流中形核并随之长大, 颗粒、原子簇间的碰撞与合并, 最终形成金属纳米颗粒的烟焰。纳米颗粒在惰性气流的输运下抵达指定装置, 完成金属纳米颗粒的分级与收集。

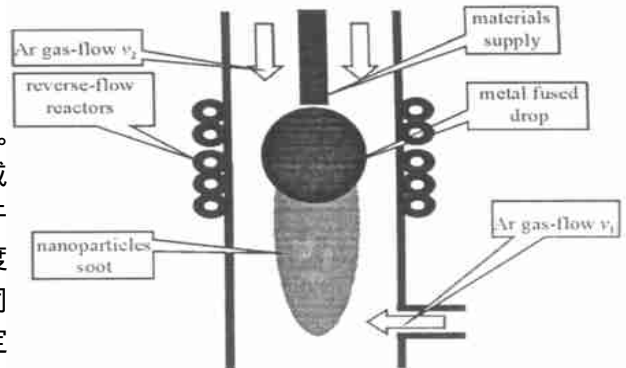


Fig. 1 Schematic diagram of flow-levitation method

图 1 自悬浮定向流技术原理图

1.2 样品制备

背底真空抽至 1 Pa, 然后充入一定压强的 Ar 气, 通过压缩循环泵使之定向循环。如图 1 所示, Ar 气流分为两支, 其流速分别为 v_1 , v_2 。先经 v_2 的气流冷却, 在金属熔球底部形成纳米颗粒的烟焰, 再经 v_1 的气流冷却, 纳米颗粒的温度进一步降低使其尺寸稳定, 最终被气流输运至指定装置进行分级与收集。其中 $v_2 > v_1$ 以保证 Ar 气流始终由上至下定向运行。

在自悬浮定向流法制备纳米颗粒中, 影响微粒尺寸大小的因素很多, 包括加热功率、母材供料速度、金属熔球直径、蒸发源温度、冷却气体流速以及惰性气体压强等。实验中这些因素是相互关联的, 在保证设备正常运行的状态下, 起决定性作用的因素可归结为金属熔球温度 t 、冷却气体流速和惰性气体压强这 3 个独立的变量。由于 Ar 气体流速 v_1 的特殊作用, 通常宜采用固定值, 实际操作中可通过控制温度 t 、Ar 气体流速 v_2 和惰性

* 收稿日期: 2003-03-04; 修订日期: 2003-06-06

基金项目: 国家自然科学基金重点资助课题(19989501); 中国工程物理研究院基金资助课题(20020869)

作者简介: 韦建军(1969-), 男, 助理研究员, 博士研究生, 从事纳米材料和复合材料的研究; 绵阳市 919-987 信箱。

杨向东(1943-), 男, 教授, 博士生导师, 第一作者导师。

唐永建(1955-), 男, 研究员, 博士生导师, 第一作者导师。

气体压强 p 来调节纳米颗粒的大小和粒径分布。本文将以金属铜纳米微粒为对象研究上述 3 个参数对颗粒大小和粒径分布的影响。

2 实验结果

用特制的舟状取样器在纳米颗粒烟焰拖痕尾部处搜集样品,然后将空气缓慢注入取样室对颗粒进行表面钝化处理。平均晶粒度的标定以透射电子显微镜分析结果为依据,尽可能选择有代表性的视场的 TEM 照片以避免所得粒径的随机性。图 2 和图 3 是在 $t = 1\ 200$, $v_2 = 3.0\text{ m/s}$ 条件下,惰性气体压强 p 分别为 $8.0 \times 10^4\text{ Pa}$ 和 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ 时典型的 TEM 照片,可以看出,铜纳米微粒基本呈球状,粒度分布范围较窄。

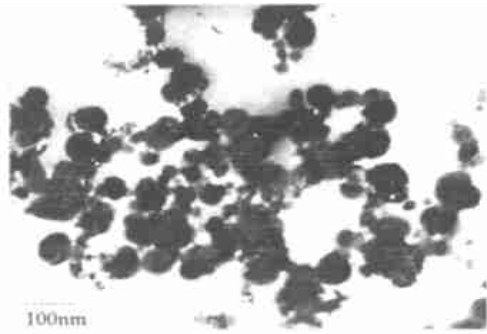


Fig. 2 Electron micrographs of Cu nanoparticles, $p = 8.0 \times 10^4\text{ Pa}$

图 2 铜纳米微粒的 TEM 形貌, $p = 8.0 \times 10^4\text{ Pa}$

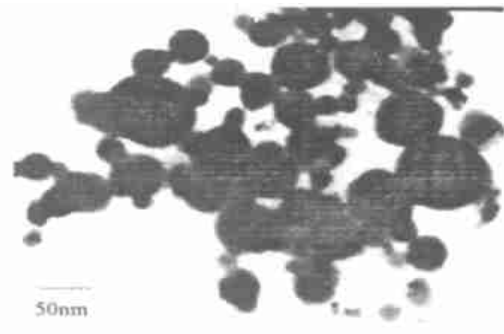


Fig. 3 Electron micrographs of Cu nanoparticles, $p = 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$

图 3 铜纳米微粒的 TEM 形貌, $p = 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$

图 4 和图 5 分别是当 Ar 气的压强为 $8.0 \times 10^4\text{ Pa}$ 和 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ 时,平均粒径随 Ar 气体流速 v_2 的变化情况;图 6 和图 7 分别是当熔球的温度为 $1\ 200$ 和 $1\ 300$ 时,平均粒径随 Ar 气流速 v_2 的变化情况。

由图中所示结果可以明显地看出:冷却气体的流速 v_2 对微粒平均粒径 D 的影响最为显著,随 v_2 的增大平均粒径 D 呈不断减小的趋势,但这一趋势在较高的温度和较高的 Ar 气压强下将变得不再显著(如图 5 中 $t =$

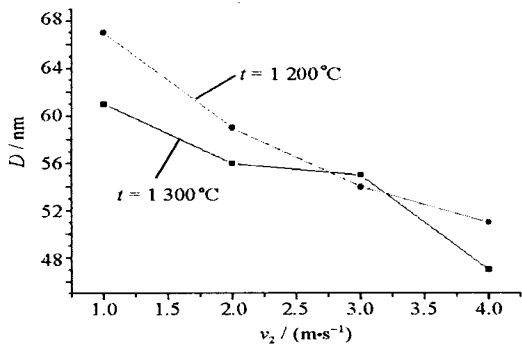


Fig. 4 Average particle size vs v_2 at $8.0 \times 10^4\text{ Pa}$ pressure

图 4 $p = 8.0 \times 10^4\text{ Pa}$ 时平均粒径 D 随 Ar 气体流速 v_2 的变化

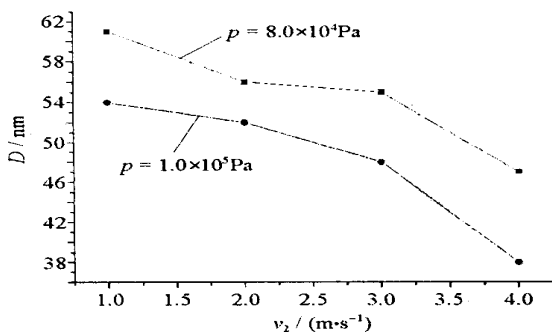


Fig. 6 Average particle size vs v_2 at $1\ 200$

图 6 $t = 1\ 200$ 时平均粒径 D 随 Ar 气体流速 v_2 的变化

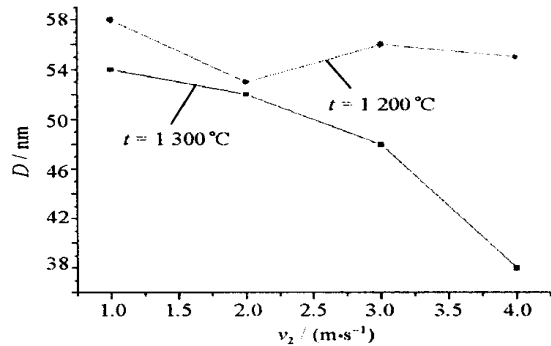


Fig. 5 Average particle size vs v_2 at $p = 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ pressure

图 5 $p = 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ 时平均粒径 D 随 Ar 气体流速 v_2 的变化

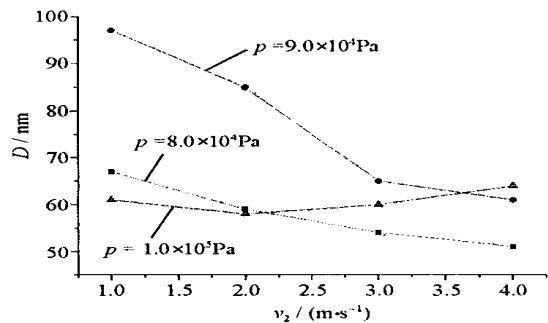


Fig. 7 Average particle size vs v_2 at $1\ 300$

图 7 $t = 1\ 300$ 时平均粒径 D 随 Ar 气体流速 v_2 的变化

1 300 的情况),甚至会出现反向的变化(如图7所示, $p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的情况)。值得注意的是当流速 v_2 在 $3.0 \text{ m/s} \sim 4.0 \text{ m/s}$ 之间变化时对微粒平均粒径的影响最大,显然,这与 Ar 在此时的冷却能力有关,实验中我们也曾采用过 He 气作为冷却气体,但由于 He 的冷却能力太强,完全掩盖了气流流速变化的作用。此外,不同金属材料对所选用的惰性气体和气体流速的变化也都较为敏感。

温度 t 对微粒平均粒径 D 的影响也较为明显。在其他参数相同的情况下,温度越高所得到的微粒平均粒径值越大,温度降低平均粒径亦会减小,在不同的 Ar 气压强条件下都体现了这一规律性,之所以会出现图4中 $t = 1 200$ 曲线中的反常点($v_2 = 3.0 \text{ m/s}$),估计与透射电镜拍照时所选择的视场有关,但这并不影响所得到的温度对微粒平均粒径的影响规律。

惰性气体的压强 p 对微粒平均粒径 D 的影响比较复杂。根据图6和图7的结果显示,当 $t = 1 200$ 时,平均粒径随压力的增大而减小,趋势也较明显;而当 $t = 1 300$ 时,平均粒径随压力的变化就无明显规律可言了,并且每条曲线的走势也不尽相同,特别是 $t = 1 300$, $p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的曲线还呈现了反常的现象,表明在此条件下形成纳米微粒的微观过程相对复杂,估计影响微粒长大的主要因素发生了变化。值得注意的是当气体流速 $v_2 = 4.0 \text{ m/s}$ 时又呈现与 $t = 1 200$ 时相反的变化趋势,即平均粒径随压力的增大而增大,由于实验数据有限,无法进一步验证,这有待于今后继续研究。

3 分析与讨论

尽管自悬浮定向流法可以归结为蒸发冷凝法的一种,但由于其过程的特殊性又不完全等同于一般的蒸发凝聚法^[4]。主要区别在于它对惰性气体使用强制对流,即通过压缩循环泵在真空系统中形成循环运气的流动,虽然制备纳米微粒的过程相对复杂,但还是可以近似的看成金属蒸气在惰性气体中冷却凝结,然后形核长大。

成核理论是由 Volmer 等提出而由 Frenkel 等修正的^[5]。对于含有 n 个原子的团簇,界面能为

$$A(n) = 4 \left(\frac{3V}{4} \right)^{2/3} n^{2/3} \quad (1)$$

式中: σ 是表面张力或单位面积的表面能; $A(n)$ 是团簇的表面积; V 是液体中每个分子的体积。 n 个分子从蒸气变为团簇,形成的自由能的贡献是 $n(\mu_l - \mu_v)$, 其中 μ_l 和 μ_v 分别是在液体和蒸气中每个分子的化学能。对于理想的蒸气自由能的贡献为

$$n(\mu_l - \mu_v) = -nkT \ln S \quad (2)$$

式中: k 是玻尔兹曼常数; T 是热力学温度; S 是过饱和度, $S = p/p_e$, 其中, p 是蒸气压, p_e 是平衡或饱和蒸气压。式(1)和式(2)的贡献之和是可逆功(自由能), $W(n)$ 是形成一个含有 n 个原子的团簇所做的功,为

$$W(n) = -nkT \ln S + 4 \left(\frac{3V}{4} \right)^{2/3} n^{2/3} \quad (3)$$

由于式(3)中的正的界面贡献,而产生一个自由能位垒,它阻挡成核。最小团簇的尺寸 n^* (它可随自由能的小而增加)由条件 $\partial W / \partial n = 0$ 决定。从而得到

$$n^* = 32 \left(\frac{3V}{4} \right)^{2/3} / 3(kT \ln S)^3, \quad r^* = 2 \left(\frac{3V}{4} \right)^{1/3} / (kT \ln S)^2 \quad (4)$$

式中: r^* 为临界半径。把 n^* 代入式(3)可得位垒 $W(n^*)$ 的高度,即

$$W(n^*) = 16 \left(\frac{3V}{4} \right)^{2/3} / 3(kT \ln S)^3 \quad (5)$$

对于 $S > 1$, 增加 S 就减少位垒的高度 $W(n^*)$, 且临界尺寸 n^* 增加了一种可能性,这种可能性将使得某些团簇长大并足以克服位垒而长成一定尺寸的纳米粒子。均匀成核的速率定义为单位时间内单位体积中的液滴的数目,为

$$N = Q \exp\{-W(n^*)/kT\} \quad (6)$$

其中,因子 Q 包括了蒸气分子与长度尺寸为 n^* 的核碰撞速率及团簇和纳米粒子分布与平衡态的偏离度。

根据上述理论,纳米微粒的尺寸取决于一定条件下的成核率与团簇的长大机制,可以肯定的是随着温度的上升,粒子的尺寸将会变大,实验结果也与此一致。冷却气体流速的增加,一方面使金属蒸气的过冷度增大而易于过冷形核;另一方面使粒子的扩散速度增大,使之在更短的时间内脱离金属烟焰气相区,减弱了因气相原子碰撞吸附引起的成核和长大效应,从而使平均粒径减小。实验结果显示,对于自悬浮定向流法而言,冷却气体流速是微粒平均粒度最为敏感的影响因素。

增加惰性气体的压强将限制原子平均自由程,容易形成过饱和并最终形核,由于金属原子与气体原子的频繁碰撞而减少了原子离开源区的扩散速度,从而使得粒子平均尺寸变大^[6]。实验结果之所以与此不符,是因

为上述理论是近似的和经典的,没有考虑粒子的形状、大小和相互作用。对于高过饱和度的气体,其状态的变化要比建立一个局域的亚稳平衡所需的时间快,因此,稳态成核理论不尽适用。此外,在非常高的过饱和时,核可以少于 10 个原子,由于金属原子蒸发的速率一定,大量的形核来不及长大就被凝聚成超微粒子。因此,在使用高压惰性气体的情况时,一定温度下微粒平均粒径将随着惰性气体压强的增大而减小(如图 6 所示)。而对于图 7 而言,冷却气体流速对微粒粒径的影响仍保持原有的趋势,但惰性气体压强的影响则毫无规律,估计是在 1 300 Pa 下时,不同的压强将与温度交替影响微粒粒径的大小所致。

总之,采用自悬浮定向流法制备金属纳米微粒,粒子是通过金属烟焰气相区内气相原子碰撞吸附而成核和生长的,其平均粒径 D 与所用的气相环境、气体压力、气体流速、加热功率、熔球直径、蒸发源温度以及供料速度等多种因素直接相关,粒子的生长过程基本上受形核长大与碰撞长大两种机制支配,此外,粒径大小与粒子形态也有关系^[7,8]。蒸发源温度和环境气体压力增加,粒径分布范围会变得更宽。

4 结 论

采用自悬浮定向流法制备金属 Cu 纳米微粒,其粒度受控性较好,粒径随工艺参数变化的规律性较强;影响微粒平均粒径的主要因素是冷却气体流速和惰性气体压强。微粒平均粒径随熔球温度的降低而减小,随冷却气体流速的增大而减小;在 1 200 Pa 下微粒平均粒径随惰性气体压强的增大而减小,而在 1 300 Pa 下则难以控制;采用自悬浮定向流法,可以通过改变工艺参数来制备出一系列不同粒度的金属 Cu 纳米微粒,以满足不同要求的物理掺杂。

参考文献:

- [1] 唐永建. 惯性约束聚变靶制备技术[J]. 核物理动态, 1995, 12(4):50—53. (Tang Y J. Investigation on inertial confinement fusion target. *Trends in Nuclear Physics*, 1995, 12(4):50—53)
- [2] Roukes M. Nanoelectromechanical systems face the future[J]. *Physics World*, 2001, 14(2):15—20.
- [3] 韦建军, 李朝阳, 唐永建, 等. 自悬浮定向流法制备纳米铜微粒及其结构表征[J]. 强激光与粒子束, 2003, 15(4):359—362. (Wei J J, Li C Y, Tang Y J, et al. Preparation and structure of nanocopper particle by flow-levitation method. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, 15(4):359—362)
- [4] 田春霞. 纳米粉末制备方法综述[J]. 粉末冶金工业, 2000, 11(5):19—24. (Tian C X. A review of preparation of nanopowders. *Powder Metallurgy Industry*, 2000, 11(5):19—24)
- [5] Frenkel J. Kinetic theory of liquids[M]. New York: Dover, 1995. 7.
- [6] 邵元智, 张介立, 余伟坚, 等. 纳米稀土金属 Gd 的制备及其粒径评估[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(2):82—86. (Shao Y Z, Zhang J L, Yu W J, et al. Preparation and size evaluation of nanometer gadolinium powder[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1996, 6(2):82—86)
- [7] Veprek S. Highlights of preparative solid state chemistry in low pressure plasmas[J]. *Pure & Appl Chem*, 1982, 54(6):1197—1220.
- [8] Liu C L, Adams J B, Siegal R W. Molecular dynamics simulations of consolidation processes during fabrication of nanophase palladium[J]. *Nanos-structured Materials*, 1994, 4(4):265—271.

Preparation and granularity control of nanosized copper particles by flow-levitation method

WEI Jian-jun^{1,2}, TANG Yong-jian², WU Wei-dong², WEI Sheng², LI Chao-yang², YANG Xiang-dong¹

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: Nanosized copper particles were prepared by flow-levitation method. The analyses based on transmission electron microscope (TEM) have been carried out in order to evaluate the average particle size of particles. The relationship between the average particle size and inert gases speed in different temperature and pressure has been established. Combining these characteristic curves, the manufacturing parameter can be obtained. The results shows that the particle size of nanosized copper gradually decreases by reduce the temperature of metal fused drop or increase gases speed. Moreover, to increase the inert gases pressure will decrease the average particle size at 1 200 Pa.

Key words: Copper nanoparticles; Granularity control; Flow-levitation method; ICF target materials