

文章编号 :1001-4322(2003)04-0359-04

# 自悬浮定向流法制备纳米铜微粒及其结构表征\*

韦建军<sup>1,2</sup>, 李朝阳<sup>2</sup>, 唐永建<sup>2</sup>, 吴卫东<sup>2</sup>, 杨向东<sup>1</sup>

(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:** 采用自悬浮定向流法制备金属铜纳米微粒,并用 TEM, XRD 和 AES 等分析手段研究了铜纳米微粒的形貌、粒度、结构及其表面氧化层特性。结果表明,在一定的参数条件下采用自悬浮定向流法可制备出单晶纳米铜微粒,并且通过工艺参数的调控可达到对微粒粒度的控制。

**关键词:** 纳米铜微粒; 自悬浮定向流法; 惯性约束聚变靶材料

中图分类号: TB383

文献标识码: A

在惯性约束聚变(ICF)研究中,由于靶制备的要求,需要对聚合物多孔材料进行金属掺杂,以起到物理诊断示踪材料,改善靶的烧蚀特性等作用,而且高  $Z$ (原子序数)金属元素还可以阻止超热电子穿透靶丸壳层预热 D, T 燃料。金属元素的物理掺杂,为 ICF 靶制备开创了新的研究领域<sup>[1]</sup>。

纳米材料制备技术的日臻完善为金属元素的物理掺杂提供了可能,当前金属纳米材料的研究热点主要集中在纳米微粒与纳米结构材料的制备以及纳米复合材料的强化研究<sup>[2~4]</sup>上。无论是纳米复合材料还是纳米组装体系,其基本内涵都是以纳米颗粒以及纳米丝、管为基本单元组成的纳米结构体系,因此,获得超洁净、高品质、性质稳定的纳米颗粒并能对其形貌、粒度、结构进行操控是实现上述研究工作的关键。金属铜纳米材料以其极大的表面积体积比、超塑性及高膨胀系数等优异特性广泛地应用于催化剂、高比强度合金及气体传感器等方面<sup>[5~8]</sup>。本论文的主要目的在于探索如何制备高品质的纳米铜颗粒,在对其结构进行表征的同时,探讨影响粒径大小的主要成因,为 ICF 靶用聚合物多孔材料金属物理掺杂的研究奠定基础。

## 1 实验方法

### 1.1 自悬浮定向流法制备纳米微粒原理

纳米微粒的制备方法有很多种,根据其制备的原理大致可分为气相法、液相法和高能球磨法<sup>[9]</sup>。本实验所采用的自悬浮定向流法属于气相法的一种,其原理是金属材料在高频电源的加热下熔化成金属液滴,在逆流感应器产生的电磁场的作用下,熔化的金属液滴呈球状悬浮于工作室中并继续被加热。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。当球状液滴达到一定的温度时,其表面金属蒸气在惰性气流的冷却作用下产生过冷形核并随之长大(也包括颗粒间的碰撞与合并),最终形成金属纳米颗粒。生成的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搜集。该装置的优点是能够制备多种金属纳米颗粒,对熔点在 2 000 以下的金属材料都适用,并且由于采用无壁接触的加热方式,杜绝了制成品的二次污染,可以得到纯度与原材料相一致的纳米颗粒。实验所得到的纳米颗粒的粒度及其分布、形状、物性与金属液滴小球的大小、温度及惰性气流(包括冷却气流与输运气流)的流速都有直接关系。

### 1.2 样品制备

在本实验方法中影响纳米颗粒物性的因素很多,为便于分析结果,制备样品时锁定金属球的大小、温度与输运气流流速等实验参数,只对冷却气流流速加以改变,以便所得结果更具可比性。具体实验参数见表 1。

纳米颗粒样品用特制的舟状取样器在形成的纳米烟焰拖痕的尾部处搜集,然后将空气缓慢注入取样室对颗粒进行表面钝化处理。微粒经钝化后由透射电子显微镜(800TEM)、X 射线衍射仪(Philips X Pert Pro)和俄歇能谱仪(PHI650SAM)观察并测定微粒的形貌、结构与表面氧化层。进行透射电子显微镜分析前微粒在

\* 收稿日期:2002-10-10; 修订日期:2003-01-14

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(1974-),男,助研,在读博士,主要从事纳米材料和复合材料的研究;绵阳 919-987 信箱。

杨向东(1943-),男,教授,博导,第一作者导师。

唐永建(1955-),男,研究员,博导,第一作者导师。

无水乙醇中经超声波振荡 1 小时,使样品充分分散,而后用微栅捞出放入电镜中观察;进行俄歇能谱仪分析时先用导电胶将纳米微粒固定在铝箔上,分析室背底真空为  $4 \times 10^{-8}$  Pa,分析器能量分辨率 0.25%,初始激发电子能量 3keV,束流 100nA;深度剖析时  $\text{Ar}^+$  能量 4keV,扫描面积  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ,离子束流为  $2.4\mu\text{A}$ 。

表 1 纳米颗粒的制备条件

sample No.	diameter of metal	temperature /	speed of transport	speed of cooling
	globe/ mm		flow/ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	flow/ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1 <sup>#</sup>	6.5	1 200	1.0	2.0
2 <sup>#</sup>	6.5	1 200	1.0	3.0

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒度与形貌

铜纳米微粒在自然状态下其颜色随粒径尺寸不同而改变,粒径越小,则颜色越深<sup>[10]</sup>,本实验的 2 个样品钝化前后均呈黑红色。图 1 为铜纳米微粒钝化后的透射电镜形貌。由图 1 可见,铜纳米微粒为(链状)球形或近似球形颗粒,粒径分布范围较窄,1<sup>#</sup>样品在 55~80nm 之间,2<sup>#</sup>样品在 30~45nm 之间,其中个别超大颗粒是微粒团聚的结果,不在统计之列。很显然冷却气流流速对粒径大小有明显的影响,通常情况下,冷却气流流速越大,生成的微粒其粒径越小。这是因为当 Ar 气掠过熔化的金属液滴小球表面时,表面的金属蒸气由于 Ar 的冷却导致过冷形核,结晶核在金属蒸气中不断长大形成纳米微粒,由于气流的作用,纳米微粒的长大过程同时也包括结晶核之间及纳米微粒之间的相互碰撞合并。当 Ar 气流速较大时,一方面冷却能力相对提高,局部过冷度变大,成核数量增多;另一方面晶核在金属蒸气中停留时间相对较短,来不及充分长大。

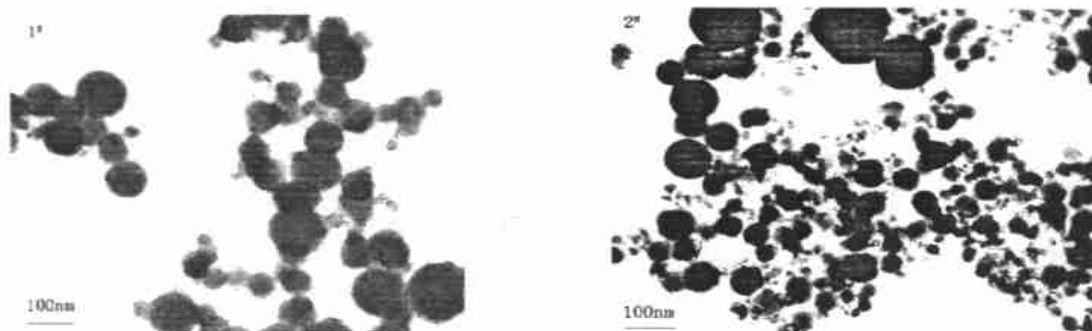


Fig. 1 Electron micrographs of passivated Cu nanoparticles

图 1 钝化后的铜纳米微粒的 TEM 形貌图像

图 2 为钝化后的铜纳米微粒的选区衍射图谱。从样品的选区电子衍射图谱可看出,1<sup>#</sup>样品的衍射谱线由 4 个衍射环组成,由内向外分别对应 Cu(111),Cu(200),Cu(220),Cu(420)晶面。2<sup>#</sup>样品的衍射谱线由 6 个衍射环组成,由内向外分别对应  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ ,Cu(111),Cu(200), $\text{Cu}_2\text{O}(220)$ , $\text{Cu}_2\text{O}(311)$ 或 Cu(220),Cu(420)晶面。可以看出,两个样品的衍射环均由点状的不连续环线组成,这是由于选区场中微粒数目相对较少,粉末衍

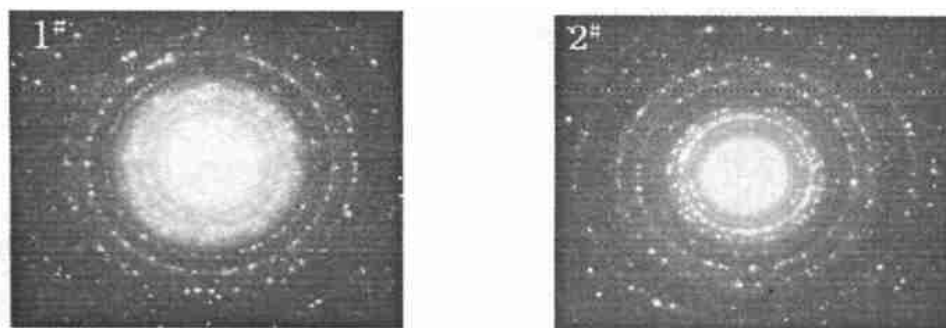


Fig. 2 Selected area diffraction patterns of passivated Cu nanoparticles

图 2 钝化后的铜纳米微粒的选区衍射图谱

射效果不足所致。此外,在 1# 样品的衍射结果中未发现 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 相的存在,由此可知,当铜纳米微粒尺寸在 55 ~ 80nm 之间时表面效应已不明显,这一尺度的微粒其各方面性质估计与宏观材料应无太大差异。

2.2 晶粒度标定

图 3 示出了 2# 样品的 X 射线衍射结果,采用 Cu K<sub>α</sub> 对扫描衍射角 2θ = 30 ~ 95 范围内的衍射峰进行标定,结果表明样品的组分为 Cu 和少量的 Cu<sub>2</sub>O,对应它的选区电子衍射图谱,可以肯定的是,在缓慢氧化的条件下 2# 样品颗粒表面的氧化物主要是 Cu<sub>2</sub>O 而非 CuO。对衍射峰进行 K<sub>2</sub> 剥离后,测试 Cu(111) 峰的半高宽 FWHM 和衍射峰位 2θ 分别为 0.178 9 和 43.268 82°。根据 Scherrer 公式  $d = 0.89 / (B \cos \theta)$ ,式中 B 为实测宽度与仪器宽化(标准宽度)的差值<sup>[11]</sup>,具体计算结果见表 2。

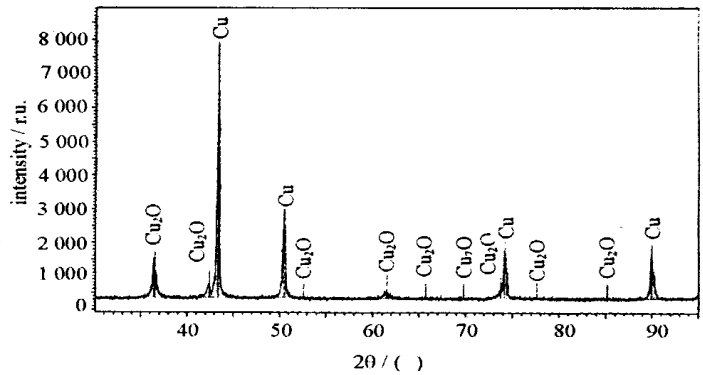


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Cu nanoparticles  
图 3 铜纳米微粒的 X 射线衍射图谱

表 2 晶粒大小与点阵应变计算结果

Table 2 Computed results of crystal granularity and distorted lattice

standard width/ (°)	crystal granularity / nm	distorted lattice/ %
0	47.8	0.197
0.001	48.1	0.197
0.002	48.4	0.197
0.005	49.2	0.197
0.010	50.6	0.197
0.020	53.8	0.196
0.050	66.4	0.189

由于没有合适的大晶粒样品,无法精确测量仪器宽化值,故在较宽的范围内分别设定不同的仪器宽化值来计算晶粒大小与点阵应变。从结果可看出,仪器宽化值在很大的范围内并未影响晶粒大小与点阵应变的计算结果,因此可以得出结论:2# 样品中铜的平均晶粒尺寸为 50nm 左右。对比铜纳米微粒的粒度分析结果不难看出,2# 样品的粒径(35 ~ 50nm)小于或等于其平均晶粒尺寸,换言之,在 2# 样品的铜纳米颗粒中存在大量的单晶颗粒,这是由微粒的制备方法与制备过程中工艺参数的特殊性所决定的。

2.3 表面成分分析

图 4 是铜纳米颗粒表层俄歇电子谱。微粒表面除氧外未发现其它元素,证明自悬浮定向流法所得微粒纯度极高。铜微粒由于表面钝化,在其表面一定深度内获得的俄歇能谱的谱峰均发生一定的偏移,见图 5,这是由于表面导电性较差所致。图 6 是颗粒表层元素含量(原子的百分数)深度分布谱,微粒最表层铜、氧原子的原子百分数分别为 80.72 和 19.28,可推知表层氧化物相对于 CuO 标准化学配比而言是缺氧型的,估计可能为 Cu<sub>2</sub>O,这与 TEM 和 XRD 的分析结果一致。

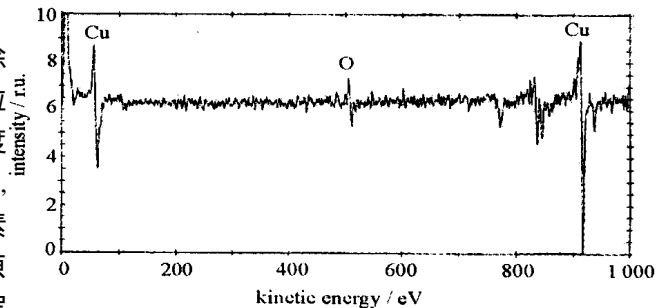


Fig. 4 Auger electron spectrum of Cu nanoparticles surface layer  
图 4 表层俄歇电子谱

根据 Tasaki 等的研究结果,金属超细微粒表面的氧化层厚度与微粒的粒径关系不大,微粒的粒径越小,表面氧化物所占的体积(或质量)的比例就越大<sup>[12]</sup>。虽然图 6 的结果并非单个微粒的刻蚀结果,但由于被刻蚀的微粒是固定在基片上的,加之 Ar<sup>+</sup> 离子溅射的能量较小,样品颗粒相对稳定,因此,其结果是具有定性说明的。

同时,我们注意到微粒表面铜、氧原子的百分数比分别由最初的 80.72 19.28 逐步变到后来的 96.34 3.66,尽管未能标定氧化层的厚度,但样品颗粒表面氧化层由外至里成分渐变的趋势,表明其氧化过程相对缓慢,且氧化层并非单一的 Cu<sub>2</sub>O,有过半数的铜原子未被氧化。造成这样的结果,估计正是由于微粒的单晶结构其表面悬垂键和不饱和键的数目较之多晶结构有所降低,从而“钝化”了表面,使其表面活性降低所致,这也表明

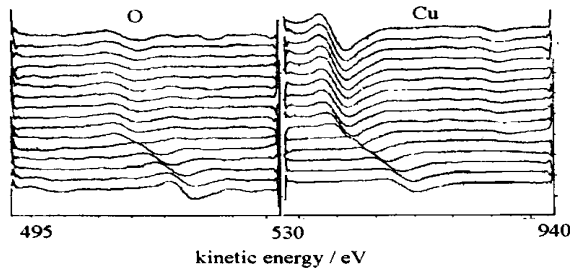


Fig. 5 Auger electron spectrum of Cu nanoparticles surface by sputtering

图 5 表面刻蚀后的俄歇电子谱

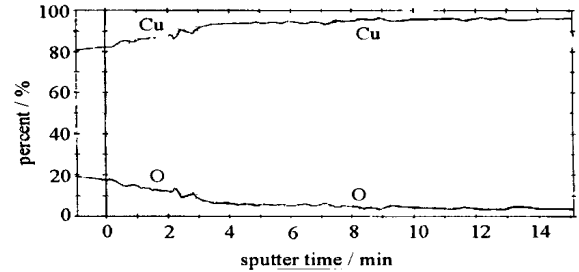


Fig. 6 Cu, O depth profile of Cu nanoparticles surface

图 6 铜纳米颗粒表层元素含量(原子的百分数)深度分布谱

对 2<sup>#</sup> 样品而言,经缓慢氧化后微粒的稳定性较好。

### 3 结 论

采用自悬浮定向流法可以制备高品质的金属纳米微粒,在适当的工艺参数下能够得到单晶结构的纳米微粒;对金属铜而言,在本实验参数条件下缓慢氧化后,其氧化产物主要是  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,当粒径尺寸大于 55nm 后其表面效应已不明显;自悬浮定向流法适于金属纳米微粒的制备,可通过参数的调控达到对微粒粒度的控制。

#### 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. (Tang Y J. Investigation on inertial confinement fusion (ICF) target. *Trends in Nuclear Physics*, 1995, 12(4): 50)
- [2] Kalyanaraman R, Sang Y, Krupashankara M S, et al. Synthesis and consolidation of iron nanopowders[J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(8): 1379—1392.
- [3] Bernard H K, Ganesh S. Overview: status and current developments in nanomaterials[J]. *International Journal of Powder Metallurgy*, 1999, 35(7): 35—37.
- [4] 张喜梅, 陈玲, 李琳, 等. 纳米材料制备研究现状及其发展方向[J]. 现代化学工业, 2000, 20(7): 13—16. (Zhang X M, Chen L, Li L, et al. Current research situation of nanomaterial preparation and its developing trend. *Modern Chemical Industry*, 2000, 20(7): 13—16)
- [5] Birringer. Material synthesis[J]. *Mater Sci Eng*, 1989, A117: 33—37.
- [6] Siegel R W, Mann S, Crong Zhu. In nanophase material: synthesis<sup>3</sup>/properties-applications[J]. *Mater Res*, 1994, 14(5): 8591.
- [7] 周根陶, 刘双还, 郑永飞. 沉淀法制备氧化铜超微粉末的研究[J]. 化学物理学报, 1997, 10(4): 381—384. (Zhou G T, Liu S H, Zheng Y F, et al. A study on preparation of  $\text{CuO}$  of ultrafine powder by precipitation transformation method. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1997, 10(4): 381—384)
- [8] Lu L, Sui M L, Lu K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature[J]. *Science*, 2000, 287(25): 1643—1647.
- [9] 严东生, 冯端. 材料新星——纳米材料科学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997. (Yan D S, Feng D. New star: the science of nanomaterial. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1997)
- [10] 张梅, 陈唤春, 杨绪杰, 等. 纳米材料的研究现状及展望[J]. 导弹与航天运载技术, 2000(3): 11—16. (Zhang M, Chen H C, Yang X J, et al. The development and prospect of nanometer materials. *Missiles and Space Vehicles*, 2000(3): 11—16)
- [11] 张立德, 牟秀美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. (Zhang L D, Mu X M. Nanomaterial and nanostructure. Beijing: Science Press, 2001)
- [12] 赵新清, 梁勇, 胡壮麒. 纳米铁微粒表面氧化物的结构及磁性[J]. 金属学报, 2001, 37(6): 633—636. (Zhao X Q, Liang Y, Hu Z Q, et al. Structure and magnetic properties of the oxide layers formed on iron nanoparticles. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(6): 633—636)

## Preparation and structure of nanocopper particles by flow-levitation method

WEI Jiar-jun<sup>1,2</sup>, LI Chao-yang<sup>2</sup>, TANG Yong-jian<sup>2</sup>, WU Wei-dong<sup>2</sup>, YANG Xiang-dong<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** Nanocopper particles were prepared by flow-levitation method. The structures, morphologies, granularities and the surface oxide layers of particles were investigated by TEM, XRD, and AES techniques. The results show that single-crystal nanocopper particles can be produced by this method, in addition, granularities of particles can be controlled by adjusting the procedure parameters.

**Key words:** Metal copper nanoparticles; Flow-levitation method; Inertial confinement fusion target material