

蒸汽冷凝法制备纳米颗粒

实验报告

张楚珩 (121120173)

zhangchuheng123@live.com

2015年12月4日

1 引言

20世纪80年代末以来，一项令世人举世瞩目的纳米科学技术正在迅速发展，纳米科技将在21世纪促使许多产业领域发生革命性变化。关注纳米科技并尽快投入到与纳米科技有关的研究，是本世界许多科技工作者的历史使命。

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的介观领域确实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 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ，但习惯上人们将 $100\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 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 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 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（如图1）所示。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。经过近几十年的发展，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一些特殊的效应。

1.1 小尺寸效应

纳米材料的尺度与光波长，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者更小，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呈现黑色，表明光吸收显著增加；许多存在磁有序向无序转变，导致磁学性质异常的现象；



图 1: 纳米体系的尺寸空间

声子谱发生改变，导致热学、电学性质显著变化。曾有人利用高分辨电子显微镜追踪拍摄超慢速金微粒，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脱离平衡位置又不停地返回平衡位置，呈现出常规材料不同的特性，被称为living particle。纳米颗粒之间甚至在室温下就可以合二为一，他们的熔点降低自然是意料之中的结果。如图2为金纳米颗粒熔点与尺寸的关系。

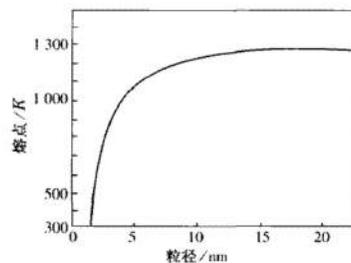


图 2: 金属熔点与粒径的关系

1.2 表面效应

以球形颗粒微粒，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，例如将一颗直径为 $1\mu\text{m}$ 的颗粒分散成直径为 10nm 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、表面能也相应地增大，从而表面活性增高。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实现可能。

1.3 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，低温下纳米颗粒的能级不连续，相邻电子能级间距 δ 与微粒直径相关

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

上式中， N 为一个微粒所包含的导电电子数， E_F 为费米能

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

上式中， \hbar 为普朗克常数， m 为电子质量， n 为电子密度，若将微粒简单看做球形，则近似地

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

其中， 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照如下标准判断，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成为量子尺寸效应。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纳米颗粒为例，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量子尺寸效应。

1.4 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也具有隧道效应，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“库伦堵塞与量子隧穿”，“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和测量起步。

2 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；
2. 了解利用电子成像法、X射线衍射峰宽法或其他方法测量微粒的粒径。

3 实验原理

3.1 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，即所谓的粉碎法；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，即所谓聚集法。由于各种化学反应过程的介入，实际上已经发展了多种制备方法。

3.1.1 粉碎法

图3列出了几种最常见的粉碎法。实验室使用的最多的是球磨粉碎。球磨粉碎一开始粒径下降很快，但粉碎到一定程度的时候，由于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）的纳米颗粒较易制备，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观尺寸的均匀性不够，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他方法无法制备的合金材料。

3.1.2 化学液相法

化学液相法制备纳米微粒获得很大的进展，目前发展成共沉淀法、水热法、冻结干



图 3: 几种常见的粉碎法

干燥法、溶胶-凝胶法等。利用化学液相法已经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 $Al_2O_3 - TiO_7$ ）。

3.1.3 气相法（聚集法）

气相法制备纳米微晶可以追溯到古代，我们的祖先就曾经利用蜡烛火焰收集炭黑制墨。文献记录表明，1930年，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提出量子尺寸效应，引起了物理学工作者极大兴趣，促进了纳米微粒的制备以及检测。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经发展了电阻加热法、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，在制备原理上也发展了CVD法、热解法以及活性氢熔融金属反应法等。它们为不同的用途提供了各自适宜的制备方法。

在各类制备方法中，最早被采用并进行细致实验研究的是蒸汽冷凝法。如4显示蒸汽冷凝法制备纳米颗粒的过程。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体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。当原料被加热至蒸发温度时（此温度与惰性气体有关，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。骤冷是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5显示成核速率随过饱和度的变化关系。成核与生长过程都是在极

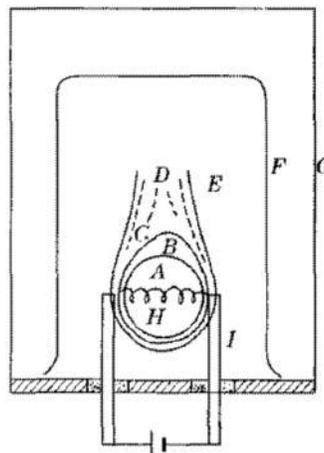


图 4: 蒸汽冷凝法原理

短时间内发生的，图6给出总自由能随过饱和度的变化，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，即抽掉惰性气体使得系统处于高真空装填。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，此过程即使典型的非均匀成核，它主要由容器壁的作用促进成核、生长并积淀成膜。而在制备纳米微粒的过程中由于成核与生长过程几乎是同步进行的，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， Pe 值降低越慢。
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因素调节 P/P_e 值，从而控制微粒的分布尺寸。

3.2 微粒尺寸检测

有许多物理测量方法可以用于检测微粒尺寸分布或者平均直径（如图7所示）。

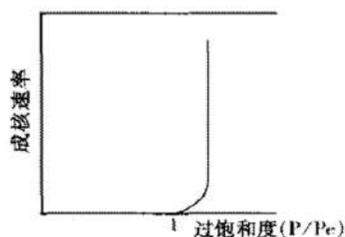


图 5: 成核速率随过饱和的变化

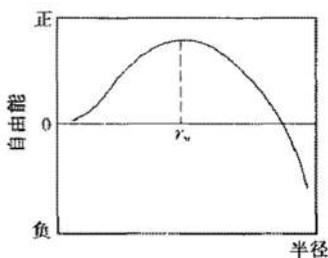


图 6: 成核速率随过饱和的变化

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有可能成为更常见的测量手段。这里只介绍TEM法和X射线衍射峰宽法。

3.2.1 TEM法

TEM法提供直接观测粒子尺寸的放阿飞。

为进行TEM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极用铜网，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（或者其他纯净易挥发液体）的小试管中，进行超声处理以形成悬浮液。取一小滴液体滴在碳铜网上，待其挥发后使用。

将此有纳米颗粒的铜网置入透射电镜内进行观察，并尽可能多拍一些有代表性的照片。然后由这些照片来侧来给你粒径，并给出粒子数与粒径的分布图。

TEM法最大优点是能够直接观察粒子的形貌和尺寸。但是TEM法观察的仅仅是少量的粒子。而且用第一种取样方式得到的是铜网所在处的粒

子；用第二种取样方法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完全代表全部微粒粒径。另外TEM法测量到的是微粒的颗粒度而不是晶粒度。

3.2.2 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变宽，而另一方面晶格应变、位错、杂质以及其他缺陷都可以导致峰线变宽。所以尽管理论上这种衍射线宽化可以适用到500nm以下的晶粒范围，但实际上只当晶粒小于约20nm，因晶粒细小引起的宽化效应才能压倒因其他因素引起的宽化效应。也有文献指出，当晶粒小于50nm时，测量值已经与实际值相近。

衍射线半高宽处的衍射线增宽度 B 与晶粒尺寸 d 之间的关系为

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

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 为0.95 ~ 1.15。具体测量时用一晶粒大于 $1\mu m$ 的两种材料做对比，将待测纳米微粒样品衍射线办高峰宽值减去对比样品的半高峰宽值，即得到上式中的 B 值。

4 实验仪器

纳米微粒制备实验利用南京大学物理系自制的HT-218型纳米微粒制备试验仪进行，该仪器的原理图如图8所示。

玻璃真空罩 G 置于仪器顶部真空橡皮圈的上方。当需要制备微粒时，打开阀门 V_2 让空气进入真空室，使得真空室内外气压接近即可掀开真空罩。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，钨丝上通过电流并可以获得 $1000^\circ C$ 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 以及连接阀门 V_1 、 V_2 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 M_1 上直接显示实验过程中真空室内的气体压力。阀门 V_1 通过一管道与仪器后侧惰性

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	$> 25 \text{ nm}$	高速离心机, 分光光度计或暗场法光学系统
气体吸附法(容量法或重量法)	比表面积	尺寸: $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 比表面积: $0.1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$	BET 吸附装置或重量法装置
光散射法	平均直径	$> \text{约 } 3 \text{ nm}$	喇曼光谱仪
X 射线衍射峰宽法	晶粒平均尺寸	约 $< 500 \text{ nm}$ 常用于 $< 50 \text{ nm}$	X 射线衍射仪
小角度 X 射线散射线	晶粒平均尺寸	约 $< 100 \text{ nm}$	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 $> 2 \text{ nm}$	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
穆斯堡尔谱法	粒径分布		穆斯堡尔谱仪
光子相关谱法			光子相关谱仪

图 7: 微粒尺寸的测量方法

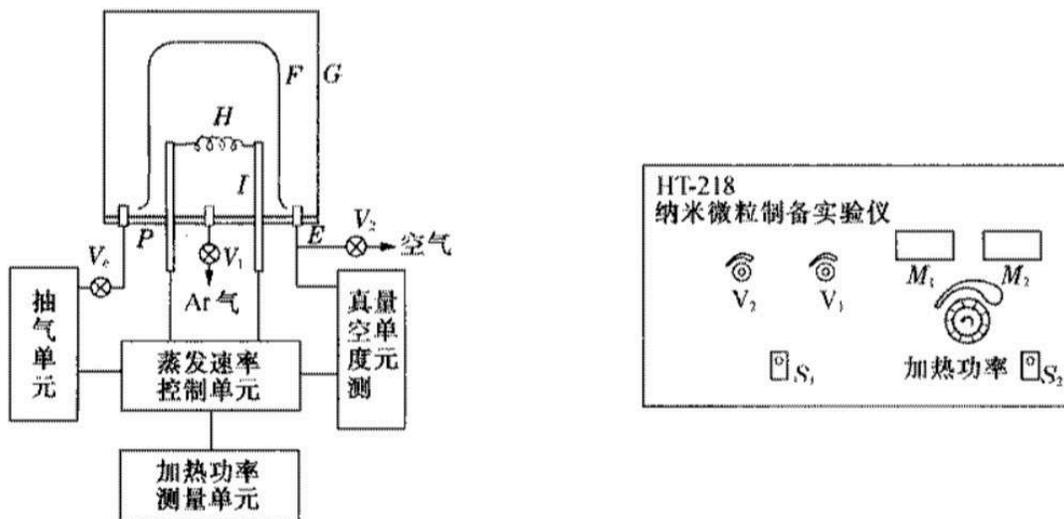


图 8: 纳米微粒制备试验仪原理及面板图

气体接口连结，实验时可利用 V_1 调整气体压力，也可借助 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。

5 实验内容

5.1 实验步骤

5.1.1 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，也可考虑使用化学性质不活泼的 N_2 气。
2. 利用棉纸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。下降至一定值时关闭 S_2 ，观察真空度是否基本稳定在该值附近，如果真空度持续变差，表明存在漏气因素，检查 V_1 、 V_2 是否关闭。正常情况下不应漏气。
7. 打开阀门 V_1 ，此时惰性气体进入真空室，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。

5.1.2 制备铜纳米微粒

1. 关闭 V_1 、 V_2 阀门，对真空室抽气至极限真空（约 $0.05kPa$ ）将压力表调零。
2. 利用氩气（或者氮气）冲洗真空室。打开阀门 V_1 使氩气（或者氮气）进入真空室，一边抽气一边进气（氩气或氮气）几分钟。只需要在较低压力下即可。
3. 调节点门 V_1 ，使得真空度基本稳定在 $0.13kPa$ 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（或其他材料）的熔点的时候，铜片融化，并由于表面张力的原因，浸润在钨丝上。
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，此时应该立即将加热功率调制最小。
6. 打开阀门 V_2 使空气进入真空室，当压力达到大气压时，小心一开真空罩，取下只作为收集罩的烧杯。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 $2 \times 0.13kPa$ ， $5 \times 0.13kPa$ ， $10 \times 0.13kPa$ 以及 $30 \times 0.13kPa$ 附近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。

5.1.3 纳米微粉粒径检测（本次试验并未做此部分内容）

1. 利用X射线衍射仪进行物相分析，确定晶格常数并与大晶粒的同种材料进行对比。
2. 比较纳米粉与大晶粒同种材料的衍射线半高峰宽，判断不同气压下制备的材料晶粒平均尺寸。给出气压晶粒尺寸之间的关系。
3. 有条件的可进行TEM观察，选取有代表性的电镜照片作出微粒尺寸与颗粒数分布图。

5.2 注意事项

1. 为便于教学上的直观观察，真空钟罩为玻璃制品，移动钟罩时应该轻拿轻放。
2. 使用阀门 V_1 、 V_2 时力量应适中，不要用暴力拧，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。但为了安全起见，请尽量带上保护眼睛。
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. 若需制备其他金属材料的纳米颗粒，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。
7. 因真空泵为油泵，不能直接对大气抽气（所有阀门关上）以免喷油。加热后的钨丝很脆，容易折断，务必小心！如要清洁在真空中加热即可。

6 实验现象记录与分析

实验中，我们分别在气压 $P = 0.03Pa$ 、 $P = 2.50Pa$ 和 $P = 10.20Pa$ 下进行铜纳米颗粒的制备。

每次实验制备时，我们均使用惰性气体对于真空环境进行三次置换与清洗，以保证真空环境处于惰性气体氛围中。减压过程均保证内气压等于环境大气压后，并且烧杯足够冷却时再取出烧杯，并使用刷子对于制备的铜纳米粉末进行收集。

在气压为 $P = 0.03Pa$ 时，当逐渐增大加热功率，当加热功率达到 $p = 136.2W$ 时（对应的电流 $I = 30.2A$ ，电压 $U = 4.51V$ ），铜片开始蒸发，烧杯中出现少量的黑烟，蒸发结束后，逐步加压，取出烧杯，发现烧杯壁出现黑色铜纳米粉。

在气压为 $P = 2.50Pa$ 时，当逐渐增大加热功率，当加热功率达到 $p = 242.5W$ 时（对应的电流 $I = 34.6A$ ，电压 $U = 7.01V$ ），铜片开始蒸发，烧杯中出现较多的黑烟，蒸发结束后，逐步加压，取出烧杯，发现烧杯壁出现黑色铜纳米粉。

在气压为 $P = 10.20Pa$ 时，当逐渐增大加热功率，当加热功率达到 $p = 409.9W$ 时（对应的电流 $I = 41.2A$ ，电压 $U = 9.95V$ ），铜片开始蒸发，烧杯中出现大量的黑烟，蒸发结束后，逐步加压，取出烧杯，发现烧杯壁出现黑紫色铜纳米粉。

通过实验，我们可以看到，通过真空环境中加热蒸发铜片的方法，确实可以在气相环境中合成铜纳米粉。我们观察到，随着真空环境气压的升高，加热功率也逐步升高，其解释与分析见7.8节。同时我们还观察到，随着真空环境气压的升高，产生黑烟的量也上升，其解释与分析见7.9节。我们观察到制备出来的附着与烧杯壁上的铜纳米粉的颜色有一些细微的不同，其解释与分析见7.5节。

7 思考题

7.1 真空系统为什么应保持清洁？

在本次实验中，真空系统的洁净主要体现在真空环境气体的洁净、烧杯壁的洁净和加热铜丝的洁净。

保持真空环境中气体的洁净有利于纳米铜颗粒的生成：如果真空环境的气体中存在杂质，杂质会降低纳米铜颗粒的成核势垒，使得大量的铜以杂质为中心成核并且形成大小不规则的颗粒，从而影响纳米颗粒的产率和产量。

保持烧杯壁的洁净有利于纳米铜颗粒均匀附着与烧杯壁，从而利于我们对纳米铜颗粒的收集。如果烧杯壁上附着杂质，将会导致纳米铜颗粒附着不均，一定程度上也会影响纳米铜颗粒的产率。

保持铜丝的洁净有利于铜丝的导热，从而利于附着于铜丝上面铜膜的蒸发。如果铜丝上有杂质，其加热蒸发后进入真空体系中，同样会对真空体系的洁净度造成影响。

7.2 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？

从纳米颗粒制备效率的角度来讲，纳米颗粒的制备要求纳米颗粒过程处于一个气压恒定的惰性气体环境，它对于环境有着较高的要求。如果实验体系的密封性不好，体系的气压波动较大，由于不同气压下形成的纳米颗粒的性质（主要是直径）不同，将会导致制备的纳米颗粒直径方差大、质量差、产率低下。同时，如果体系的气密性不好，空气中的氧气进入体系，将极易与铜（尤其是纳米铜）反应生成氧化铜，进一步降低生产效率。

从纳米颗粒制备实验的安全性角度来讲。空气中含有氧气，氧气进入纳米铜制备体系中，将与制备好的纳米铜颗粒以及空气中的蒸汽纳米铜发生氧化反应，放出大量热量，极易发生自燃甚至爆炸。

7.3 为什么使用的氩气或氮气纯度要求很高？

一方面，如果使用的氩气或者氮气纯度不高（比如混入了氮气等），会造成金属分子与惰性气体分子碰撞时损失的能量不同，造成非均匀成核，从而制备的纳米颗粒大小差别较大；

另一方面，如果氩气或者氮气中含有一些氧化性气体，（尤其是氮气在工业生产中容易混有少量氧气），可能导致纳米颗粒的氧化、自燃、甚至爆炸，产生安全隐患。

7.4 为什么要利用纯净氩气或氮气对系统进行置换、清洗？

真空泵很难一次性将系统中的气体抽净，如果不对系统进行清洗，最开始残留于真空系统中的少量空气将会一直存在于真空体系中，对于实验产生不利影响。而对于真空系统的置换、清洗则可以显著减少系统中残留空气的含量：假设每次真空泵抽气之后残留的空气比率为 η ，则经过 n 次置换、清洗之后，残留空气比率为 η^n ，可将这样的操作具有显著的提高真空体系纯度的作用。

7.5 从成核生长的机理出发，分析不同保护气压对微粒尺寸有何影响？

保护气压越大，形成的纳米颗粒尺寸越大。原因如下。

晶体成核的主要推动力为过冷、过饱和与过饱和蒸汽压，在本实验中起到主要作用的是过冷。金属被加热至蒸发温度时蒸发成气相，金属蒸气原子与惰性气体原子或分子碰撞，迅速降低能量而骤然冷却，骤冷使得金属蒸气中形成很高的局域过饱和，利于成核。当核的尺寸超过临界半径后，它将迅速长大，首先形成原子簇，然后继续生长成纳米微粒，最终在收集器上收集到纳米颗粒。可见，保护气压越大，金属蒸气原子与保护气体原子碰撞几率越大，能量损失越快，局域过饱和越大，成核越快，形成的纳米颗粒尺寸也越大。

7.6 为什么是研制的的铜微粒呈现黑色？

总体上来讲，金属呈现金属光泽是由于金属的晶体的宏观效应以及其表面特性决定的，而金属纳米颗粒呈现的黑色是由于，它不具备金属体块材料具有的宏观效应（所谓小尺寸效应）以及其几何特征（直径小）决定的。具体解释如下。

从电动力学的角度来说，电磁波要想在金属中传播需要满足色散关系 $\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2$ 。我们可以看出，当一个频率为 ω 的光子入射到金属表面的时候，它将会在金属中激发一个频率为 ω_p 的等离子体振荡，能量剩下的部分才能继续在金属中传播。一般来说， ω_p 远大于可见光的频率，因此对于可见光而言，可见光波段的光子会在金属表面被反射回来，从而产生金属光泽。同时，光子可以在金属表面附近，趋肤深度 $D \sim \lambda$ 左右，对于金属的电场有一定的改变。当金属为纳米颗粒的时候，如果纳米颗粒的尺寸与可见光波长相当（ $\sim 500nm$ ）则，光子不会被反射，而是有相当一部分“穿过”了纳米颗粒，并被吸收，从而显现出黑色。

从几何光学的角度来说，体块金属材料，表面光滑，从而可以对入射光进行平面反射。这样一来，我们观察到的光强就与光源的位置和人眼的位置有关，产生所谓的“光泽”。而对于微粒而言，入射到微粒上面的光都被微粒漫反射，因而无论从哪个角度上观察，人眼接收到微粒反射的光强都较弱，因而显现黑色。

7.7 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？

在较低气压下，制得的铜微粒的尺寸与气体压力之间呈正相关关系，具体分析见7.5。

7.8 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？

气压越大，所需要的加热功率越大。这是由于环境气压越大，铜的饱和蒸汽压也越大，从而对应铜的沸点也越高，从而所需要加热的温度也越高。

7.9 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？

低压下，蒸发的铜蒸汽与气体分子的碰撞概率低，成核速率低、数量少，因此“黑烟”不仅形成的慢，而且形成的少，大多数铜分子在碰到烧杯壁后凝结成纳米颗粒。

高压下，蒸发的铜蒸汽与气体分子的碰撞概率高，成核速率高、数量多，此时可以观察到黑烟形成快，并且较为浓黑。