

自悬浮定向流法制备纳米 Cu 粉的微结构和性能表征

楚 广¹, 熊志群², 刘 伟¹, 韦建军³

- (1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 长沙职工大学, 长沙 410008;
3. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘 要: 采用自悬浮定向流法制备纳米 Cu 粉; 用透射电镜、X 射线衍射、紫外-可见光吸收光谱、差示扫描量热-热重法和 X 射线光电子能谱分析对纳米 Cu 微晶的形貌、粒度、结构和性能进行研究。研究表明: 在体积分数为 10% He 和 90% Ar 混合气流中和在 Ar 气流中制备的纳米 Cu 粒子形貌呈球形, 平均粒度分别约为 45 和 60 nm; 在 590 nm 左右有 1 个很强的吸收峰; 纳米 Cu 粒子表面 Cu 和 O 元素的摩尔比为 94.88:5.12, 有少量氧化亚铜和氧化铜的混合物存在, 但在其表面未发现 Ar 和 N。

关键词: 纳米铜粉; 微结构; 自悬浮定向流法; X 射线光电子能谱

中图分类号: TF 832 **文献标识码:** A

Microstructure and properties of nano-copper powders prepared by flow-levitation method

CHU Guang¹, XIONG Zhi-qun², LIU Wei¹, WEI Jian-jun³

- (1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Changsha Workers College, Changsha 410008, China;
3. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Nano-copper powders were prepared by flow-levitation method. The morphologies, granularities, structure and properties of nano-Cu particles were investigated by means of transmission electron microscopy, X-ray diffractometry, UV-Visible absorption spectroscopy, thermal analysis techniques and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the mean granularity of almost-spherical nano-Cu particles are about 45 nm and 60 nm prepared in 10% He and 90% Ar and in Ar, respectively. The maximum specific absorption appears at wavelength of 590 nm. On the surface of the nano-Cu particles, the mole ratio of Cu to O is about 94.88:5.12, and there is a small amount of mixture of Cu₂O and CuO, but there are no elements of Ar and N in nano-Cu particles by X-ray photoelectron spectroscopy.

Key words: nano Cu powders; microstructure; flow-levitation method; X-ray photoelectron spectroscopy

纳米材料由于具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等, 表现出不同于常规材料的热、光、电、磁、力学和催化等特殊性质^[1-5]。目前, 制备纳米材料的方法很多, 一般认为制备纳米微粒的方法应按气相法、液相法和固相法来分类。自悬浮定向流法属于气相法的一种^[6-8], 是较新颖、灵活的一种技术。在此, 本文作者采用自悬浮定向流法制

备纳米 Cu 粉, 以便为 ICF 靶材料的金属物理掺杂实验提供物理依据。

1 实验

纳米微粒在无水乙醇中经超声波振荡 1 h, 使样品

充分分散后,在 Philips EM420 型透射电镜上进行形貌观察。

热分析采用德国生产的 NETZSCH STA 449C 型综合同步热分析仪(DSC-TGA)进行测定。分别使用 N_2 和 Ar 流动载气,流速为 20 mL/min。采用 Al_2O_3 坩埚,升温速率为 20 $^{\circ}C/min$,升温至 800 $^{\circ}C$ 。样品用量为 2 mg 左右。仪器最大误差为:温度 2 $^{\circ}C$;质量损失 0.4%。

采用 Carry100 型(美国 VARIN 公司制造)紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱,该仪器可以提供的紫外光-可见光的扫描范围为 190~800 nm,扫描速率为 600 nm/min,数据间隔为 1 nm,样品的质量浓度约为 0.01 g/L,分散介质为无水乙醇。

用 Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪检测纳米金属 Cu 粉体的物相组成和晶粒度。测试条件为:Cu 靶($K_{\alpha 1}=1.540\ 56\times 10^{-10}$ m),管电流 40 mA。管电压 40 kV,用 Warren-Averbach 傅里叶变换分析方法^[8]进行处理,求得样品的晶粒尺寸和微应变。

XPS 测试结果分析仪器为 VG ESCALAB 250,测试条件如下:采用 Mg 靶,电压为 15 kV,X 射线源功率为 150 W,步长为 0.1 eV;仪器分析室真空度为 5×10^{-7} Pa。

2 结果和讨论

2.1 透射电子显微镜分析与讨论

图 1(a)所示为在体积分数为 10% He 和 90% Ar 的混合气流中制备的纳米 Cu 粒子的形貌和粒径尺寸分布情况。由图 1 可见,纳米颗粒呈球形,分散得比较均匀,基本没有团聚和链状出现。其粒度在 10~60 nm 之间,平均粒度为 45 nm 左右。平均颗粒度 $\bar{D}$ 用下式计算:

$$\bar{D} = \frac{\sum D_i N_i}{\sum N_i}$$

式中 N_i 是粒度为 D_i 的颗粒数。

此外,在 Ar 气流中制备了纳米 Cu 粒子(如图 1(b)所示),其工艺条件与上述相同。但是,得到的球形纳米 Cu 粒子的粒径比在 10% He 中的大些,平均粒度约为 60 nm。这说明 He 的冷却效果比 Ar 的冷却效果大得多,若要得到小粒径的 Cu 纳米粒子,就应该在 He 气体中进行实验。从铜纳米颗粒的透射电子显微镜形貌可以明显看出,自悬浮定向流法所制备的纳米颗粒

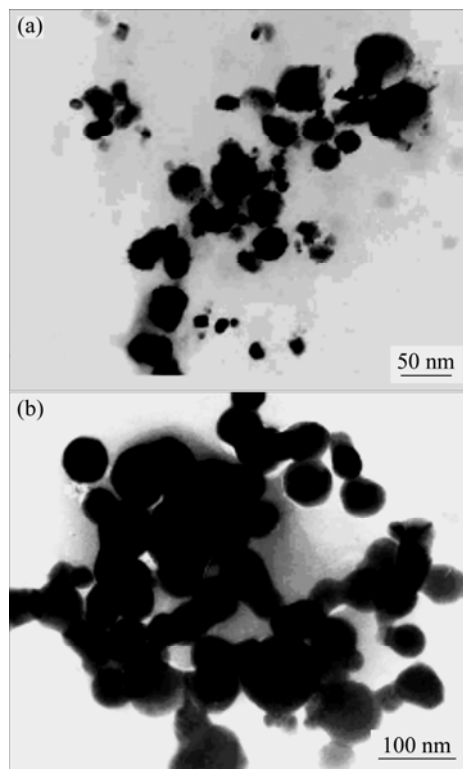


图 1 铜纳米微粒的 TEM 形貌

Fig.1 Electron micrographs of Cu nanoparticles: (a) In 10% He and 90% Ar; (b) In Ar, at $p=1.0\times 10^5$ Pa and $t=1\ 300$ $^{\circ}C$

基本呈球状,颗粒粒径均匀且分布较窄。该技术非常适合于金属纳米颗粒材料的制备。

2.2 X 射线衍射分析与讨论

图 2(a)和(b)所示分别为 10% He 和 90% Ar 的混合气流中和氩气中制备的 Cu 纳米颗粒的 XRD 谱。依据 Warren-Averbach 傅里叶变换积分方法进行处理,可得出图 2(a)中 Cu 纳米颗粒样品的平均晶粒度约为 20.8 nm,平均微应变为 0.028%, Cu_2O 的相对含量为 2.44%。图 2(b)中 Cu 颗粒平均晶粒度约为 22.6 nm,平均微应变为 0.039%, Cu_2O 相对含量为 0.89%。这再次证明用气相法制备纳米颗粒,金属蒸气在氦气中的冷却效果比在氩气中的大。将测试得到的 XRD 谱与衍射卡片组(PDF-040836)的图谱进行比较发现:4 个衍射峰均为铜的特征峰,共有 4 个晶面,对应的晶面指数由里到外依次为(111)、(200)、(220) 和(420),为面心立方结构。在图 2(a)和(b)中 36.4758° 和 $36.665\ 0^{\circ}$ 处的衍射峰为 Cu_2O 的特征峰,半高宽分别为 $1.167\ 0^{\circ}$ 和 $0.257\ 7^{\circ}$ 。这说明纳米 Cu 粉已被部分氧化为 Cu_2O ,纳米金属 Cu 粒子表面生成 Cu_2O 的晶粒度很小,且数量不多。XRD 测试的相关实验数据见表 1 和 2。

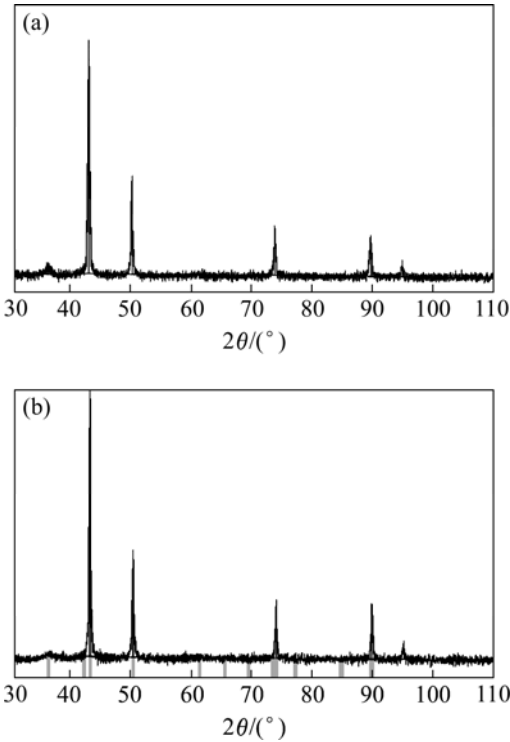


图 2 纳米铜颗粒的 XRD 谱

Fig.2 X-ray diffraction spectrum of Cu nanoparticles: (a) In 10% He and 90% Ar; (b) In Ar

表 1 在(10%He+90%Ar)中制备的纳米 Cu 颗粒的 XRD 实验测试结果

Table 1 Experimental results of XRD for Cu nanoparticles in 10% He and 90% Ar

$2\theta/(^{\circ})$	Height	$\theta_{\text{FWHM}}/(^{\circ})$	Interplanar spacing/nm	Relative intensity/%
36.475 8	54.27	1.167 0	0.246 131	2.44
43.195 7	2 222.55	0.309 1	0.209 270	100.00
50.336 5	789.22	0.356 3	0.181 129	35.51
74.033 7	415.05	0.351 3	0.127 946	18.67
89.851 7	364.98	0.408 5	0.109 078	16.42
95.074 1	109.35	0.354 7	0.104 417	4.92

θ_{FWHM} 为半高宽对应的角度。

2.3 紫外-可见分光光度计(UV-Vis)分析

紫外-可见分光光度法是利用物质的分子吸收 200~800 nm 光谱区的辐射来进行分析、测定的方法,广泛用于无机和有机物质的定性和定量分析。图 3 所示为平均粒径约 50 nm 的 Cu 纳米粉末测量结果(其中, λ 为波长, A 为吸光度)。可以看出: 在 590 nm 左右有 1 个很强的吸收峰, 与文献[9]中的结果基本相符。这个峰起源于激光电磁场诱导的电子相干共振——Cu

表 2 在氩气中制备的纳米 Cu 颗粒的 XRD 实验测试相结果

Table 2 Experimental results of XRD for Cu nanoparticles in Ar

$2\theta/(^{\circ})$	Height	$\theta_{\text{FWHM}}/(^{\circ})$	Interplanar space/nm	Relative intensity/%
36.655 0	19.59	0.257 7	0.244 968	0.89
43.296 9	2 191.94	0.295 2	0.208 804	100.00
50.422 3	842.63	0.329 7	0.180 840	38.44
74.122 9	457.13	0.297 2	0.127 814	20.86
89.934 2	438.67	0.339 3	0.108 999	20.01

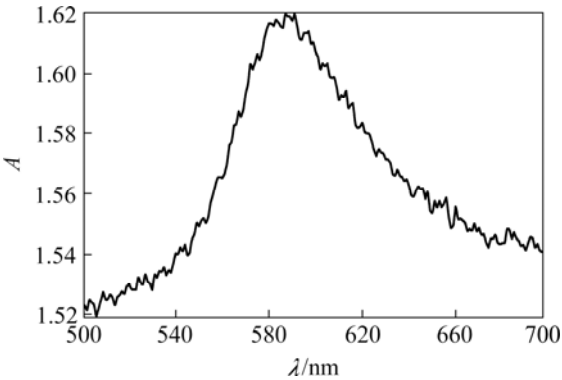


图 3 纳米铜颗粒样品的紫外-可见光吸收光谱

Fig.3 UV-Visible absorption spectra of Cu nanoparticles samples

纳米粉末的表面等离子体共振吸收。此吸收峰的位置、形状与颗粒的大小、形状、分散状态相关, 吸收峰的位置随粒径的增大而向长波移动^[10-11]。但文献[12]报道吸收峰的位置出现蓝移现象。

当等离子体的共振吸收只依赖于 Cu 的固有自由电子密度时, 在 Mie 理论中, 吸收系数 A 正比于吸收截面 C 。其吸收截面的表达式为^[13]:

$$C=[18\pi V\varepsilon_2(\omega)\varepsilon_m^{3/2}]/\lambda[(\varepsilon_1(\omega)+2\varepsilon_m)^2+\varepsilon_2(\omega)^2]$$

式中 V 和 λ 分别为粒子的体积和入射波长。可见, 当 $\varepsilon_1=-2\varepsilon_m$ (ε_m 为酒精的介电常数)时, 共振吸收峰的峰位取决于 Cu 的介电常数的实部 ε_1 , 而其吸收强度取决于 Cu 的介电常数的虚部 ε_2 ^[14]。若入射激光的能量足够高, 则 d 能带电子将发生跃迁而成为自由电子。在这种情况下, 等离子体的共振吸收不仅取决于 Cu 的固有自由电子密度, 而且取决于 d 能带电子密度。

2.4 热分析

对于在纯 Ar 中用自悬浮定向流法制备的 Cu 纳米颗粒, 分别在 Ar 和 N₂ 气氛中进行热分析, 其结果如图 4 和 5 所示。

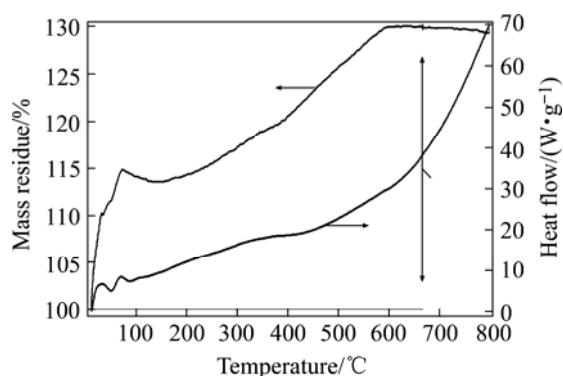


图 4 纳米 Cu 粉样品质量剩余率和热流与温度的关系

Fig.4 Relationship among mass residue, heat flow and temperature of Cu nanoparticles sample in Ar

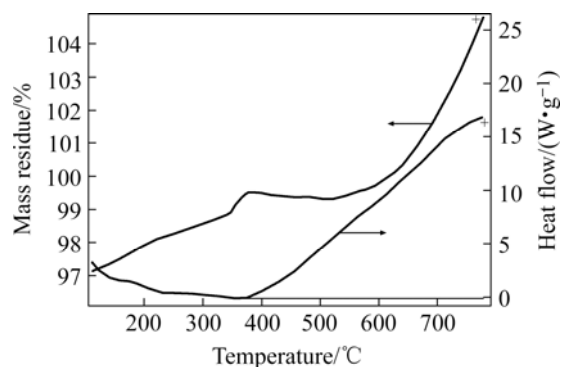


图 5 纳米 Cu 粉样品质量剩余率和热流与温度的关系

Fig.5 Relationship among mass residue, heat flow and temperature of Cu nanoparticles sample in N₂

从图 4 可知, 纳米 Cu 颗粒在 100 °C 以前有 2 个较小的弥散放热峰。其原因是纳米 Cu 颗粒表面的原子处在不饱和的悬空键结构和高表面能的不稳定状态之中, 为了使体系的能量降到最低, 表面原子将发生弛豫现象并释放应力, 且软团聚在一起。当外部提供能量时, 可以激发表面原子发生结构重新排列^[15], 此时, 晶粒尺寸基本不变^[16]。图 4 所示的低温放热峰比文献^[17]中报道的温度(134~350 °C)低, 可能与纳米 Cu 粉的制备方法或与样品的氧化程度有关。在 400 °C 以后, 有一个不断上升的吸热过程, 其原因可能是升温速度慢, 部分很细的纳米颗粒慢慢熔化, 由于量少, 并且粒度不同, 使曲线 1 表现为一个不断上升的吸热过程(加温后的样品有表面熔化层)。从图 4 可见, 样品的质量在实验温度范围内(100~800 °C)增加 29.89%。其原因有待进一步研究。

从图 5 可知, 纳米 Cu 颗粒在 346~399 °C 之间有 1 个放热峰, 这一低温放热峰对应所释放的热焓为 158.2 J/g。在 400~800 °C 之间有一个弥散的吸热过程。

其原因与上相同。由于该仪器只能加温至 950 °C, 故图 4 未能将该样品的熔点表示出来。样品的质量在实验温度范围内(100~900 °C)略有改变($\leq 2\%$), 这可能是仪器的系统误差造成的。从图 4 和 5 中可知, Ar 气氛中样品的质量变化较大。

2.5 XPS 分析

从图 6 可知, 在纯 Ar 气氛中用自悬浮定向流法制备的 Cu 纳米颗粒样品表面 Cu 和 O 元素的摩尔比为 94.88:5.12, 说明 Cu 有轻微氧化, 这是在空气中未密封放置 3 个月的缘故。结合能为 530.9 eV 的峰对应于 Cu₂O 中的 O 1s。由图 7 所示的 Cu 2p 分谱可知, 结合能位于 932.60 和 952.27 eV 的峰分别对应于 Cu₂O 中的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}; 但图 7 所示的峰形与 CuO 的 XPS 谱图相似^[18], 说明样品的氧化物可能为 CuO 和 Cu₂O 的混合物。其原因是样品暴露于空气中, 表面有微量的 Cu₂O 被氧化, 所以, 在 944.18 和 962.34 eV 附近出现微弱的 CuO 特征伴峰。

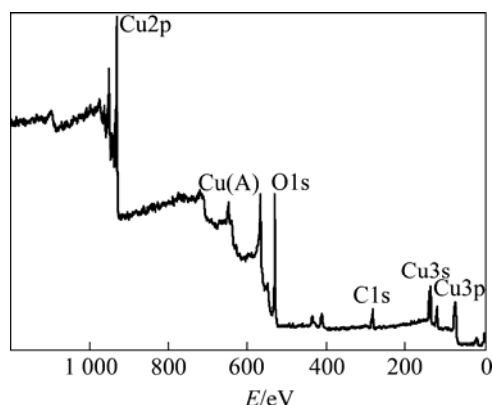


图 6 纳米 Cu 粉样品的 X 射线光电子能谱

Fig.6 X-ray photoelectron spectrum of Cu nanoparticles in Ar

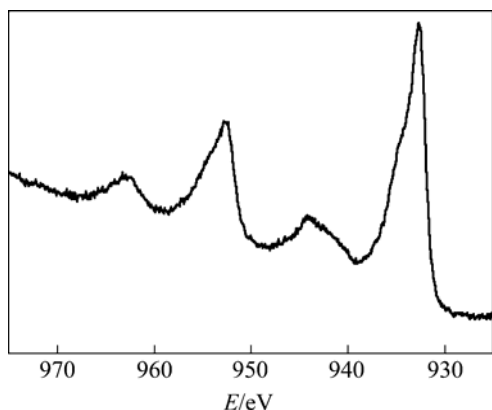


图 7 纳米 Cu 粉样品的 X 射线光电子能谱 2p 分谱

Fig.7 X-ray photoelectron spectrum of Cu 2p of Cu nanoparticles in Ar

从图 8 可知, 在 N_2 中进行热分析后的纳米 Cu 样品残余物表面 Cu 和 O 元素的摩尔比为 94.62:5.38, 未发现 N 元素, 说明 Cu 未氮化, 只是轻微氧化。结合能为 531.54 eV 的峰对应于 Cu_2O 中的 O 1s。从图 9 所示的 Cu 2p 的分谱图可见, 图中结合能位于 932.30 和 952.08 eV 的峰分别对应于 Cu_2O 中的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}, 说明样品的氧化物中存在 Cu_2O 。但图 9 所示的 XPS 谱中出现微弱的 CuO 特征伴峰, 说明样品的氧化物可能为 CuO 和 Cu_2O 的混合物。

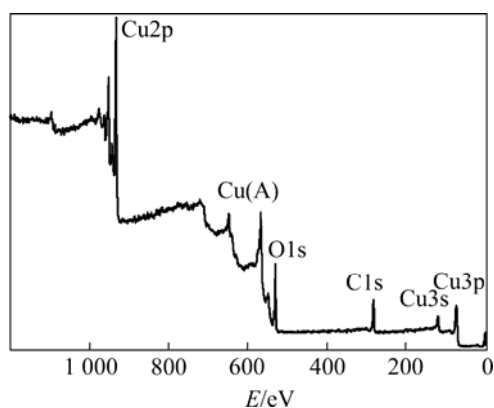


图 8 在 N_2 中进行 DSC-TGA 分析后, 纳米 Cu 粉样品残余物的 X 射线光电子能谱

Fig.8 X-ray photoelectron spectrum of residue of Cu nanoparticles by analysis of DSC-TG in N_2

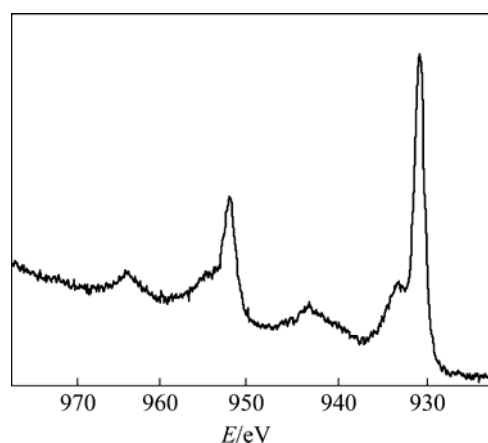


图 9 在 N_2 中进行 DSC-TGA 分析后, 纳米 Cu 粉样品残余物的 X 射线光电子能谱 2p 分谱

Fig.9 X-ray photoelectron spectrum of residue of Cu 2p of Cu nanoparticles by analysis of DSC-TG in N_2

同理, 从图 10 可知, 样品表面 Cu 和 O 元素的摩尔比为 92.36:7.64, 结合能为 531.12 eV 的峰对应于 Cu_2O 中的 O 1s, 说明 Cu 的氧化不严重。总谱中未发

现 Ar 元素。从图 11 所示的 Cu 2p 分谱图可见, 结合能位于 932.70 eV 和 952.18 eV 的峰分别对应于 Cu_2O 中的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}; 峰形不对称, 峰形相似于 CuO 的 XPS 谱, 说明样品的氧化物可能为 CuO 和 Cu_2O 的混合物。

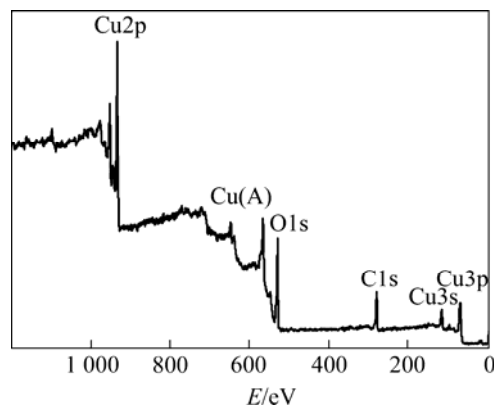


图 10 在 Ar 中进行 DSC-TGA 分析后, 纳米 Cu 粉样品残余物的 X 射线光电子能谱

Fig.10 X-ray photoelectron spectrum residue of Cu nanoparticles by analysis of DSC-TG in Ar

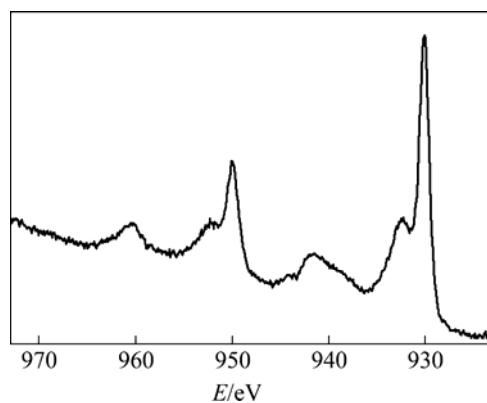


图 11 在 Ar 中进行 DSC-TGA 分析后, 纳米 Cu 粉样品残余物的 X 射线光电子能谱 2p 分谱

Fig.11 X-ray photoelectron spectrum residue of Cu 2p of Cu nanoparticles by analysis of DSC-TG in Ar

总之, 用 X 射线光电子能谱分析未发现 Ar 和 N_2 元素, 也未发现它们与纳米 Cu 作用生成化合物。样品热分析 TG 曲线中质量增加 29.89%, 其原因有待进一步研究。

3 结论

1) 采用自悬浮定向流法制备纳米 Cu 粉, 粒度分

布均匀, 没有团聚, 平均颗粒度为 45~80 nm, 颗粒样品表面 Cu 和 O 元素的摩尔比为 94.88:5.12, 说明 Cu 有轻微氧化。

2) 在 Ar 气流中, 样品的质量在实验温度范围内 (100~800 °C) 增加 29.89%。但对该实验的样品残余物进行 XPS 分析后未发现 Ar 元素存在, 这可能是实验操作或仪器的系统误差所致。

REFERENCES

- [1] WANG Yin-min, CHEN Min-gei, ZHOU Feng-hua. High tensile ductility in nanostructured metal [J]. *Nature*, 2002, 391: 912-914.
- [2] McFadden S X, Mishra R S, Valiev R Z. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys [J]. *Nature*, 1999, 398: 684-686.
- [3] Valiev R, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. *Prog Mater Sci*, 2000, 45: 103-189.
- [4] 江名喜, 杨天足, 楚 广, 古映莹, 杜作娟. 配合-水热氧化法合成锑掺杂二氧化锡纳米粉末[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(2): 247-251.
JIANG Ming-xi, YANG Tian-zu, CHU Guang, GU Ying-ying, DU Zuo-juan. Synthesis of antimony-doped tin oxide nanoparticles by complexing- hydrothermal oxidation method[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(2): 247-251.
- [5] 刘 勋, 范学莲, 凌国良. 细末 Ni-Al₂O₃ 金属陶瓷粉末热压致密化过程[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(1): 21-25.
LIU Xun, FAN Jing-lian, LING Guo-liang. Hot pressing densification process for nano Ni-Al₂O₃ powders[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2004, 35(1): 21-25.
- [6] 楚 广, 唐永建, 罗江山. ICF 物理实验用纳米 Cu 块体靶材的制备研究[J]. *强激光与粒子束*, 2005, 17(12): 1829-1834.
CHU Guang, TANG Yong-jian, LUO Jiang-shan. Research on synthesis of nanocrystalline copper target for ICF experiments [J]. *High Powder Laser and Particle Beams*, 2005, 17(12): 1829-1834.
- [7] Cook R. Production and characterization of doped materials for inertial confinement fusion experiment [J]. *J Vac Sci Technol*, 1994, A12(4): 1275-1280.
- [8] Guo L H, Li H. Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium[J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 185: 268-274.
- [9] 郑化桂, 李成伟, 刘元晖. 金属铜胶体的表面修饰与氧化研究[J]. *中国科技大学学报*, 1998, 28(6): 722-725.
ZHENG Hua-gui, LI Cheng-wei, LIU Yuan-hui. Dressing and oxidation of copper colloid[J]. *Journal of China University of Science and Technology*, 1998, 28(6): 722-725.
- [10] Burda C, Green T, Landes C, et al. *Optical Spectroscopy of Nanophase Material*[M]. New York: Wiley, 2000.
- [11] Kreibitz U, Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*[M]. Berlin: Springer, 1995.
- [12] SUN Na, GUO Zhi-xin, DAI Li-ming. C60-Ag nanocomposite: fabrication and optical limiting effect[J]. *Chemical Physical Letters*, 2002, 356(12): 175-180.
- [13] Pileni M P. Optical properties of nanosized particles dispersed in colloidal solutions or arranged in 2D or 3D superlattices[J]. *New J Chem*, 1998: 693-702.
- [14] Chou S H. Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2004: 68-73.
- [15] 熊家炯. 材料设计[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 162.
XIONG Jia-jiong. *Material Design*[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2002: 162.
- [16] 王 岚. 纳米材料的热化学研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001.
WANG Lan. *Study on the Thermochemistry of Nanostructured Materials*[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, 2001.
- [17] 刘 伟, 邓晓燕, 张志焜. 纳米铜粒子的热稳定性研究[J]. *理化检验: 物理分册*, 2004, 40(2): 64-67.
LIU Wei, DENG Xiao-yan, ZHANG Zhi-kun. Research of thermal stability of nano-copper particles[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing*, 2004, 40(2): 64-67.
- [18] 刘世宏, 王当慈, 潘承璜. X 射线光电子能谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 75-76.
LIU Shi-hong, WANG Dang-han, PAN Cheng-huang. *Analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Beijing: Science Press, 1988: 75-76.

(编辑 陈灿华)