

# 惰性气体冷凝法制备镁纳米颗粒的工艺及机制

王 涵，宋西平，窦娜娜，李如峰，张 蓓

(北京科技大学，北京 100083)

**摘 要：**以纯度为 99.9% 的镁粉为原料，采用惰性气体冷凝法来制备镁纳米颗粒，研究了蒸发温度及沉积位置对镁纳米颗粒形貌和尺寸的影响。结果表明，蒸发温度为 600 °C 时，在冷阱最前端得到了直径为 10~50 nm 的镁纳米颗粒，纳米颗粒之间相互连接呈链状形态，并且在镁纳米颗粒之间发现了镁纳米线。结果还表明，随着蒸发温度升高，得到的镁纳米颗粒尺寸增大；随着沉积位置的变化，其镁纳米颗粒尺寸也发生规律性变化。根据气/固相变理论及机制，对镁纳米颗粒的形成过程进行了解释，提出了相应的镁纳米颗粒的形成模型。

**关键词：**惰性气体冷凝法；镁；纳米颗粒；纳米线

中图分类号：TG146.2+2

文献标识码：A

文章编号：1002-185X(2015)01-0164-05

纳米材料是一种新型的结构和功能材料，由于其尺寸小、比表面积大、表面能高及表面原子比例大等特点而表现出许多不同于块体材料的特性，如小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应及表面效应等，成为目前材料科学研究领域的一个热点。

在金属材料领域，纳米金属材料具有许多传统金属材料无可比拟的优异性能，如高强度、高电阻率以及良好的塑性变形能力<sup>[1-3]</sup>等，因此受到了广泛关注，而其制备方法是其研究的一个重要方面。目前纳米金属材料的制备方法有：机械球磨法<sup>[4,5]</sup>、电解沉积法<sup>[6,7]</sup>、磁控溅射法<sup>[8]</sup>、化学气相沉积法<sup>[9]</sup>、高能粒子辐射法<sup>[10]</sup>、喷雾成型<sup>[11]</sup>以及惰性气体冷凝法<sup>[12]</sup>等，其中，惰性气体冷凝法（inert gas condensation, IGC）以其表面清洁、粒径分布均匀、容易控制及适合工业化生产等优点最为引人注目。利用该法已成功制备出了纳米铜<sup>[13]</sup>、纳米金<sup>[14]</sup>、纳米铁-钴<sup>[15]</sup>等纳米材料，但在制备纳米镁方面鲜见详细的研究报道。因此，本实验尝试利用该法来制备纳米镁，对其制备过程中的影响因素及机制进行研究，以期对纳米镁的制备提供必要的技术和理论支持。

## 1 实 验

实验装置图如图 1 所示。原料采用粒度为 75~150 μm 纯度为 99% 的镁粉。加热炉采用安徽合肥科晶生产的 1500X 型号的真​​空管式炉。图 1 所示的冷阱装置

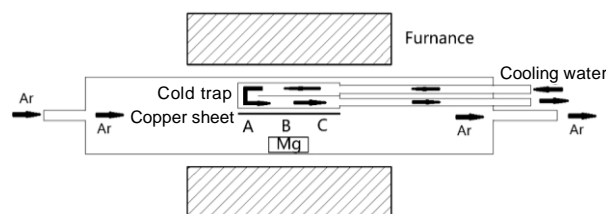


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the evaporation/condensation setup

是一个 18 cm×2 cm×1 cm 的不锈钢盒。作为基底的铜片长为 18 cm，厚 0.3 mm，固定于不锈钢盒下方。18 cm 长的冷却装置等分为 A、B、C 三区，A 区为冷阱装置前端，B 区为冷阱装置中端，C 区为冷阱装置后端。

实验前，将约 0.6 g 镁粉放入长约 6 cm 的瓷舟，放入石英管中，调节位置使镁粉位于管式炉的加热中心。然后将冷却装置放入，使 B 沉积区位于镁粉上方，出气端通过橡皮塞密封只留一个直径 6 mm 的出气口，防止氧气进入。实验装置安置好后，先向石英管中通入氩气，氩气流速控制在 100 cm<sup>3</sup>/min 左右。加热前先通 10 min 氩气以排尽石英管内空气。然后保持氩气流速不变，开始加热，加热温度分别设定为 400、500、600、700 °C，加热速度为 10 °C/min。待加热到预定温度后，在该温度下沉积 10 min，关闭炉子电源停止加热，使系统随炉冷却到室温，然后关闭循环水。最

收稿日期：2014-01-11

基金项目：国家自然科学基金（21171018，51271021）

作者简介：王 涵，男，1987 年生，博士生，北京科技大学新金属材料国家重点实验室，北京 100083，电话：010-62333213，E-mail: wanghan1987130@163.com

后取出冷阱，卸下铜片，将铜片分割为3段（每段6 cm），分区域（A、B、C）保存于真空罐内。

制得的样品粉末刮下一部分用 Dmax 2500 PC X 射线衍射仪进行 XRD 分析。再取一部分样品（连带铜片一起）先喷金 20 s，然后用 Zeiss Augriga FIB/SEM Crossbeam Workstation 对沉积物进行 SEM 观察。再取一部分刮下的粉末样品，分散于无水乙醇之中，然后取一部分溶液滴在碳支持膜上制得 TEM 样品，制得的样品随即用 Tacnai G<sup>2</sup> F30 透射电镜进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物的 XRD 图谱

图 2 是蒸发温度为 700 °C、氩气流速为 100 cm<sup>3</sup>/min 时在 A 区得到的沉积物的 XRD 图谱。由图 2 可以看出，沉积物为镁，不含氧化镁或其他物质。

### 2.2 镁纳米颗粒的 SEM 照片

图 3 为氩气流速为 100 cm<sup>3</sup>/min、蒸发温度为 600 °C 下沉积 10 min 得到的各沉积区域的镁纳米颗粒的 SEM 照片。

由图 3 可见，A 区与 C 区的镁纳米颗粒形态相似，纳米颗粒相互连接呈链状分布，直径在 10~50 nm 之间；B 区镁纳米颗粒的直径在 30~100 nm 之间，晶粒尺寸分布较宽，晶粒相互连接，形态也近似链状，并且在镁纳米颗粒中存在镁纳米片（图 3b 箭头所示）。

图 3 所示的各区域的镁纳米颗粒的 SEM 照片中，B 区颗粒最大，而 A、C 区较小。分析认为，这是因为 B 区处于镁蒸发源正上方，而 Ar 气则是从 A 区流向 C 区，因此 A 区的镁蒸气浓度最低，而 B 区则最高，相对而言，C 区的镁蒸气浓度介于 A、B 两者之间，这一结果由 500 °C 下的沉积物（图 3d）照片可以印证：

其中 B 区沉积物最多，呈黑色，而 C 区次之，呈灰白色，A 区最少，几乎呈现铜的本色。这就说明了在相同的沉积时间（10 min）内 B 区的沉积量最大，即 B 区的镁蒸气浓度最高。高的镁蒸气浓度导致高的过饱和度，过饱和度愈高，则镁形核长大愈容易，最后得到的镁纳米颗粒尺寸也愈大。

图 4 是在氩气流速保持 100 cm<sup>3</sup>/min 和沉积时间 10 min 条件下沉积物的 SEM 照片。因为在 500 °C 的 A 区没有沉积物，为了展示最好的镁纳米颗粒，此处选择了 B 区作为参照。

由图 4 可见，500 °C 的 B 区得到的镁纳米颗粒与 600 °C 的 A 区得到的镁纳米颗粒尺寸相近，形貌十分相似，均呈链状，但 600 °C 的 A 区镁纳米颗粒密集度更高。700 °C 的 A 区得到镁纳米颗粒直径为 100~200 nm，每一个大颗粒由许多较小颗粒相互连接而成。由此可以得出，蒸发温度愈高，镁纳米颗粒尺寸愈大。这是由于温度升高，镁蒸气浓度随之升高，同时过饱和度和随之升高，而过饱和度愈高，镁纳米颗粒的形核长大愈

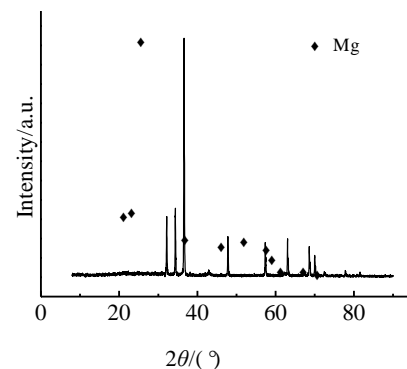


图 2 沉积物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of products prepared by IGC

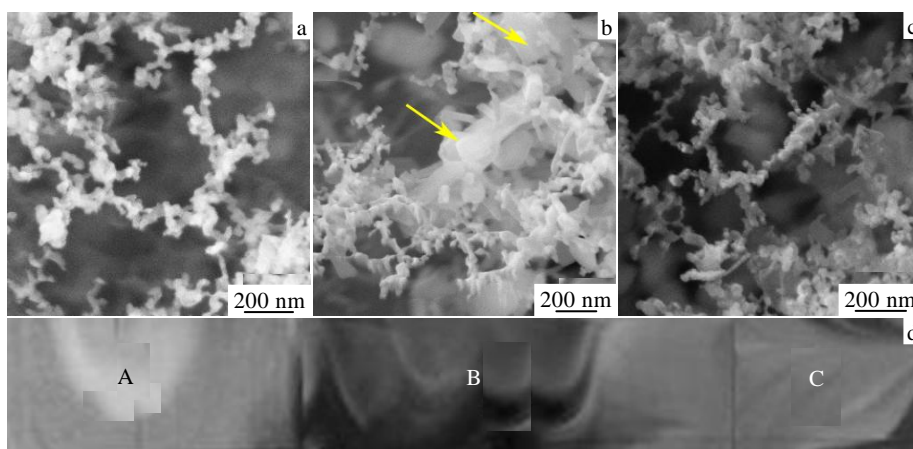


图 3 不同沉积区域镁纳米颗粒的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of magnesium nanoparticles in different areas: (a) area A, (b) area B, (c) area C, and (d) the photograph of the Mg deposited on copper sheet at the evaporating temperature 500 °C with the front tip of the cold trap as area A, the middle section as area B and the back end as area C

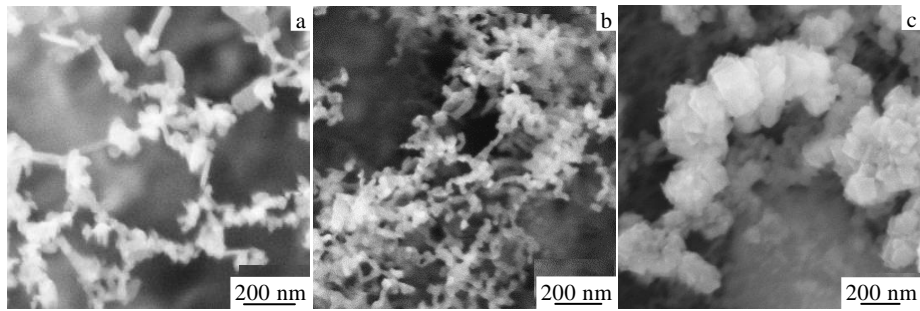


图 4 不同蒸发温度下得到的镁纳米颗粒的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Mg nanoparticles prepared at different evaporating temperatures: (a) 500 °C, area B; (b) 600 °C, area A; (c) 700 °C, area A

容易。因此蒸发温度愈高,得到的镁纳米颗粒尺寸愈大。

图 5 为氩气流速 100 cm<sup>3</sup>/min 下不同蒸发温度与沉积区域得到的镁纳米颗粒分布情况示意图。其中 400 °C 的 A, B, C 区与 500 °C 的 A 区均无沉积物; 在 500 °C 的 B、C 区及 600 °C 的 A、C 区的镁纳米颗粒直径为 10~50 nm; 在 600 °C 的 B 区得到的镁纳米颗粒直径为 30~100 nm; 在 700 °C 下颗粒直径达几百纳米甚至几微米。总体来说,在较低温度下,在冷阱的前端(A 区)和后端(C 区)得到的镁纳米颗粒尺寸较小。

### 2.3 镁纳米颗粒的 TEM 照片

图 6 为镁纳米颗粒的 TEM 照片。由图 6a、6b 可以清楚地看到镁纳米颗粒的形貌: 镁纳米颗粒由许多小颗粒相互连接而呈链状形态, 尺寸分布较为均匀, 纳米颗粒直径在 10~50 nm 之间, 同时在镁纳米颗粒中存在镁纳米线(图 6 中箭头所示)。图 6b 中的镁纳米线宽约 30 nm, 长约 380 nm。图 6c 为图 6b 中镁纳米线的 HRTEM 照片。图中所标示的面间距为 0.26 nm, 这一面间距正好与镁的(0002)面的面间距相等(镁的标准 pdf 卡片中  $d_{(002)}=0.26050$  nm)。这表明所制得的纳米线为镁纳米线。而相应的镁纳米颗粒与镁纳米线的 EDS 能谱也显示沉积物中只有镁, 无其他成分, 进一

步表明所制得的纳米颗粒与纳米线为镁。

### 2.4 镁纳米颗粒的形成机理

IGC 法制备镁纳米颗粒的原理如图 7 所示<sup>[16-18]</sup>。在惰性气体保护下, 镁经加热蒸发形成蒸气, 此时镁以原子形态存在。镁原子上升过程中, 遇到温度较低的惰性气体原子并与其碰撞, 在碰撞的过程中镁原子迅速失去能量而冷却, 这种有效的冷却过程在蒸气中造成很高的局部区域过饱和, 导致均匀的成核过程。在接近冷阱的过程中, 蒸发后蒸气先形成原子团簇, 然后形成单个

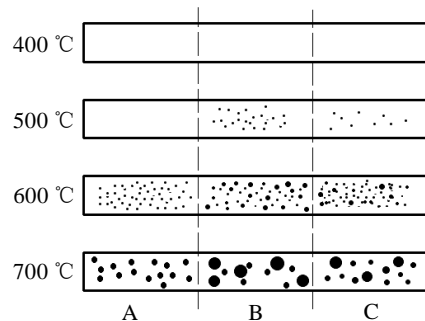


图 5 镁纳米颗粒的分布示意图

Fig.5 Schematic diagram of Mg nanoparticles deposited on copper sheet

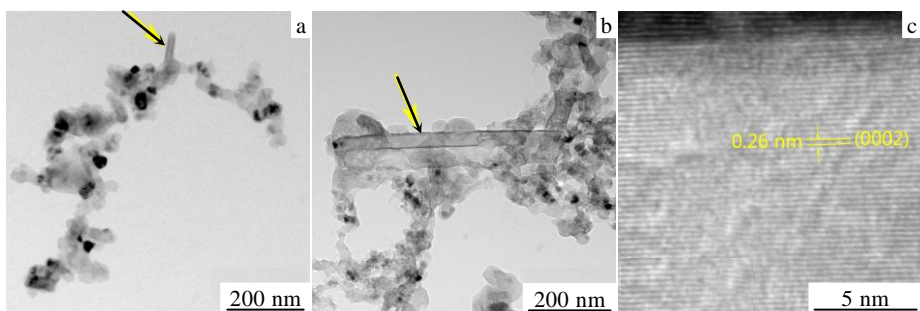


图 6 镁纳米颗粒的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of Mg nanoparticles (a) and nanowires (b); (c) HRTEM image of Mg nanowires

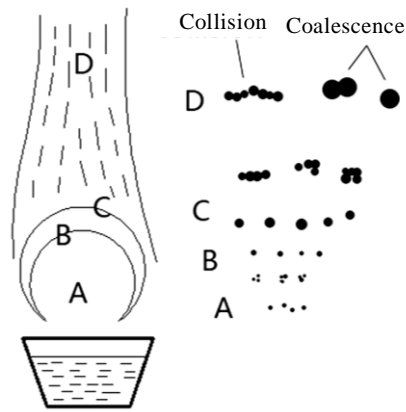


图 7 IGC 法制备镁纳米颗粒的模型

Fig.7 Schematic of Mg nanoparticles prepared by IGC (A- Vapor, B- As produced ultrafine particles, C- Growing ultrafine particles, D- Chain-like ultrafine particles or agglomerated particles)<sup>[16]</sup>

纳米微粒。在接近冷阱表面的区域内，单个纳米微粒聚合长大，最后在冷阱表面聚集起来。

在 IGC 法中，镁纳米颗粒的形成主要有 2 种机制<sup>[19,20]</sup>：碰撞机制和凝聚机制。最终形成的纳米颗粒的形态是颗粒状还是链状与其形成机制是有极大关系的：如果碰撞的过程更快，则更容易形成链状分布的镁纳米颗粒；如果凝聚的过程更快，则更容易形成颗粒状的镁纳米颗粒。温度愈低，碰撞机制愈强，反之蒸发温度愈高，凝聚机制就愈强；本实验在较低温度下（500、600 °C）制得的镁纳米颗粒呈链状分布，可见其碰撞机制起着主导作用；对于较高温度下（700 °C）得到的 200 nm 左右的纳米颗粒主要以颗粒形态存在，可见其凝聚机制起着主导作用。

一个有趣的现象是，在 IGC 法制备镁纳米颗粒的同时也得到了镁纳米线。多个镁纳米线的 HRTEM 照片（除了图 6c 其余未给出）显示出镁纳米线生长方向似乎平行于镁的 (0002) 面，由此推测镁纳米线可能存在择优生长取向，详细的镁纳米线的生长机理目前尚不清楚，需进一步研究。

### 3 结 论

1) 利用 IGC 法在 500、600 °C 下可以制备出尺寸为 10~50 nm 链状形态的镁纳米颗粒，而在 700 °C 下可制备出 100~200 nm 的镁纳米颗粒。

2) 镁纳米颗粒的大小与镁的蒸气压有直接的关系。蒸发温度愈低，沉积位置愈远，镁蒸气的浓度愈小，所制得的镁纳米颗粒尺寸愈小。

3) 在较低蒸发温度下，镁纳米颗粒形成机制以碰撞

机制为主，形成呈链状分布的镁纳米颗粒；而在较高蒸发温度下，镁纳米颗粒形成机制以凝聚机制为主，因此形成颗粒状的镁纳米颗粒。

### 参考文献 References

- [1] Hughes G, Smith S, Pande C *et al.* *Scripta Metallurgica*[J], 1986, 20(1): 93
- [2] Wang Y, Qiao G, Liu X *et al.* *Materials Letters*[J], 1993, 17(3): 152
- [3] Karch J, Birringer R, Gleiter H. *Nature*[J], 1987, 330: 556
- [4] Fecht H. *Nanophase Materials by Mechanical Attrition: Synthesis and Characterization*[M]. Berlin: Springer, 1994: 125
- [5] Li Shasha(厉沙沙), Li Jiongli(李炯利), Li Wei(李伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 761
- [6] McMahon G, Erb U. *J Mater Sci Lett*[J], 1989, 8(7): 865
- [7] Wang Yu(王宇), Liu Lang(刘浪), Wu Daping(吴大平) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1628
- [8] Affinito J, Parsons R. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1984, 2(3): 1275
- [9] McCandlish L E, Kear B H, Kim B K. *Google Patents US5230729 A*[P], 1993
- [10] Goshchitskii B, Kirk M, Sagaradze V *et al.* *Nanostruct Mater* [J], 1997, 9(1): 189
- [11] Grant P. *Progress in Materials Science*[J], 1995, 39(4): 497
- [12] Birringer R A, Gleiter H, Klein H P *et al.* *Phys Lett A*[J], 1984, 102(8): 365
- [13] Gracia-Pinilla M, Martínez E, Vidaurri G S *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2010, 5(1): 180
- [14] Lee K M, Park S T, Lee D J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 390(1): 297
- [15] Hai N H, Lemoine R, Remboldt S *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2005, 293(1): 75
- [16] Tang Yuanhong(唐元洪). *Introduction of Nanometer Materials* (纳米材料导论)[M]. Changsha: Hunan University Press, 2011
- [17] Granqvist C, Buhrman R. *Journal of Applied Physics*[J], 1976, 47(5): 2200
- [18] Kimoto K, Kamiya Y, Nonoyama M *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1963, 2: 702
- [19] Flagan R C, Lunden M M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 204(1): 113
- [20] Lehtinen K E, Windeler R S, Friedlander S K. *Journal of Aerosol Science*[J], 1996, 27(6): 883

## Preparation of Mg Nanoparticles by Inert Gas Condensation and Its Mechanism

Wang Han, Song Xiping, Dou Nana, Li Rufeng, Zhang Bei  
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Mg nanoparticles were prepared by an inert gas condensation method using magnesium powder of 99.9% purity, and the effect of evaporating temperature and deposition location on the morphology and size of Mg nanoparticles were studied. Result shows that chain-like Mg nanoparticles with size of 10~50 nm are prepared in the front tip of the cold trap at the evaporation temperature of 600 °C. Some Mg nanowires are observed among the nanoparticles. Smaller size Mg nanoparticles are obtained at lower evaporation temperature in the front and back tips of the cold trap. According to collision and coagulation mechanism in the gas-solid phase transition theory, the formation process of Mg nanoparticles was explained and the corresponding model was established.

**Key words:** inert gas condensation; magnesium; nanoparticles; nanowires

---

Corresponding author: Song Xiping, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Metal Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333213, E-mail: xpsong@skl.ustb.edu.cn