

调制场法测量纳微颗粒荷电量和粒径^{*}

李潮锐

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘要: 纳微颗粒前驱物的荷电性和粒径将直接影响生成物的形貌和物理性质, 尽管现代实验技术可以对它们进行准确测量, 但样品处理过程可能已破坏了前驱物的真实性质。通过密立根油滴实验技术改造, 提出了调制电场纳微颗粒荷电量和粒径测量技术。从理论上采用迭代方法推导出纳微颗粒带电量 and 粒径的实验定量分析公式。通过不用粒径量级分析, 进一步证明了调制电场技术方法的合理性和可行性。

关键词: 纳微颗粒; 调制电场; 荷电量

中图分类号: O552 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 02-0042-03

以纳微颗粒为前驱物制备高性能材料是目前普遍采用的材料合成技术^[1,2], 其材料合成的热动力学研究^[3,4] 为控制生成物的致密度和颗粒大小提供了最佳反应温度和反应气氛条件。事实上, 前驱物的荷电性和粒径将影响合成过程的团聚或分散控制, 从而最终影响所制备材料的形貌和物理性质^[5]。尽管采用电荷谱仪和电镜技术^[6,7] 可以分别测量前驱物的带电量及电性和粒径, 但是样品的处理过程可能已破坏了前驱物的真实性质, 特别是荷电性质, 从而增加了材料合成控制的不准确性。

为了解决这一问题, 基于密立根油滴实验技术改造, 提出了调制电场纳微颗粒荷电量和粒径测量技术。从理论上, 推导出了纳微颗粒带电量 and 粒径的实验定量分析公式, 并通过分别对不同线度量级的带电颗粒实验数据迭代分析, 讨论了调制电场方法的测量结果合理性。

1 调制场中颗粒动力学分析

密立根油滴实验物理原理如图1所示, 在实际测量应用中仍主要采用静态法、动态法和颗粒反转运动法。从图可见, 两水平放置的平行极板间距为 d , 其极板间电场的大小及方向由连接在极板上的电源和双向电压选择开关调节, 从而控制由上极板中心小孔进入平行极板之间的带电纳微颗粒的运动状态。

当带电颗粒受极板间电场作用处于静止时, 如图2(a)所示, 满足

$$qE_0 + F_a - mg = 0 \quad (1)$$

其中, m 和 q 分别为颗粒的质量和荷电量, g 为重力加速度。 E_0 为带电颗粒处于平衡时极板间电场强度, 即平衡电场, 它由极板间平衡电压 V_0 和间距 d 确定 $E_0 = V_0/d$ 。 F_a 为空气浮力。

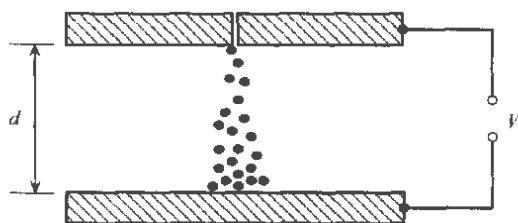


图1 密立根油滴实验原理

Fig. 1 Milikan's oil drop experiment

当在平衡电场 E_0 上迭加一个方波、或三角波、或脉冲波或正(余)弦波的调制场时, 带电颗粒将发生与调制场同周期运动(但可能相位滞后)。为了方便理论分析, 同时考虑实验技术的可操作性, 选择余弦波调制场情况进行讨论。

在平衡场 E_0 和调制场 $E_1 \cos \omega t$ 作用下, 带电颗粒的运动方程为

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = qE_1 \cos \omega t - F_r \quad (2)$$

式中, F_r 为空气对颗粒的粘滞力。由于表面张力作用, 可以认为前驱物纳微颗粒为近似球形, 式(1)和(2)中 F_a 和 F_r 可分别表示为

$$F_a = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_a g \quad (3)$$

* 收稿日期: 2004-08-23

基金项目: 国家基础人才培养基金资助项目; 中山大学博士启动基金资助项目 (429331)

作者简介: 李潮锐 (1962年生), 男, 副教授; E-mail: stsnuili@yahoo.com.cn

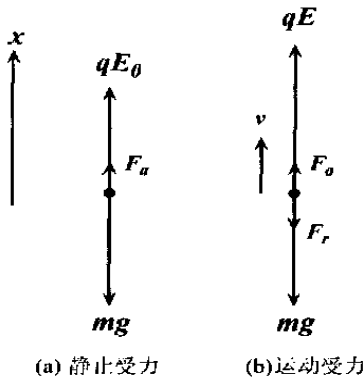


图 2 带电纳微颗粒在电场中受力情况

Fig. 2 Force analysis on nano particle

$$F_r = 6\pi \eta r \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (4)$$

其中, r 为颗粒半径, ρ_a 为空气密度, η 为空气粘滞系数。由 $mg = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$, 同时利用式 (1) 可得,

$$r = \left[\frac{3qE_0}{4\pi(\rho - \rho_a)g} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

其中, ρ 为颗粒的密度。利用式 (4) 和 (5) 的关系, 式 (2) 可改写为

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{6\pi \eta g}{qE_0} \left[\frac{3qE_0}{4\pi(\rho - \rho_a)g} \right]^{\frac{1}{3}} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{E_1}{E_0} g \cos \omega t \quad (6)$$

由于在平衡场 E_0 和调制场 $E_1 \cos \omega t$ 共同作用下, 带电颗粒将于平衡位置附近作与调制电场同周期(但可能存在相位滞后)振动。即在稳态情况下, 方程 (6) 的解为

$$x = x_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (7)$$

其中, 带电颗粒在调制场中的位移振幅 x_0 由下式决定

$$\omega^2 + \frac{6\pi \eta g}{qE_0} \left[\frac{3qE_0}{4\pi(\rho - \rho_a)g} \right]^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{E_1 g}{E_0 \omega x_0} \right)^2 \quad (8)$$

式 (8) 中, ρ 、 ρ_a 和 g 为已知参数, E_0 、 E_1 、 ω 和 x_0 为实验中可测量值。若 η 为常数, 则可以简单地从上式计算出颗粒荷电量 q , 并由式 (5) 得到粒径 r 。事实上, 由于颗粒很小, 其线度可以与分子的平均自由程相比拟, 这时空气已不能被看成是连续介质, 因此, 必须对空气粘滞系数 η 做出修正且与粒径 r 有关。实际的粘滞系数 η' 为

$$\eta' = \eta \cdot \left(1 + \frac{b}{rp} \right)^{-1} \quad (9)$$

其中, b 为修正系数, p 为大气压强, r 为粒径。采用修正的粘滞系数 η' , 式 (8) 改写为

$$\omega^2 + \frac{6\pi \eta' g}{qE_0} \left[\frac{3qE_0}{4\pi(\rho - \rho_a)g} \right]^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{E_1 g}{E_0 \omega x_0} \right)^2 \quad (10)$$

或

$$(qE_0)^{\frac{4}{3}} = \left[\left(\left(\frac{E_1 g}{E_0 \omega x_0} \right)^2 - \omega^2 \right) \left[2(\rho - \rho_a) \right]^{\frac{2}{3}} \right] \frac{(18\pi g)^{\frac{4}{3}} \eta'^2}{\omega^2} \quad (11)$$

由于式中粘滞系数 η' 与粒径 r 有关, 而粒径 r 又必须由荷电量 q 确定, 因此, 由式 (11) 得出颗粒荷电量 q 的解析解是比较复杂的。

采用迭代近似是解决这一问题的可行方法。取 η' 初始值为 $\eta' = \eta$, 并假设颗粒荷电量 q 的初始值为 $q = q_0$, 式 (10) 可近似表示为

$$\omega^2 + \left(\frac{6\pi \eta g}{qE_0} \right)^2 \left[\frac{3q_0 E_0}{4\pi(\rho - \rho_a)g} \right]^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{E_1 g}{E_0 \omega x_0} \right)^2 \quad (12)$$

可得

$$q_0 = \left[\left(\left(\frac{E_1 g}{E_0 \omega x_0} \right)^2 - \omega^2 \right)^{\frac{3}{4}} \frac{18\pi g \eta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2(\rho - \rho_a)}} \right] \cdot \frac{1}{E_0} \quad (13)$$

从而获得初始值 q_0 , 并由此得到粒径 r 的初始值 r_0 为

$$r_0 = \left[\frac{3q_0 E_0}{4\pi(\rho - \rho_a)g} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

利用粒径初始值 r_0 , 由式 (11) 和式 (9) 可得颗粒荷电量 q 的迭代取值

$$q_1 = \left[\left(\left(\frac{E_1 g}{E_0 \omega x_0} \right)^2 - \omega^2 \right)^{\frac{3}{4}} \frac{18\pi g \eta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2(\rho - \rho_a)}} \right] \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{b}{r_0 p} \right]^{\frac{3}{2}} E_0} \quad (15)$$

利用式 (13), 式 (15) 可进一步简化为

$$q_1 = q_0 \cdot \left[1 + \frac{b}{r_0 p} \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (16)$$

将式 (16) 代入式 (5), 又可得

$$r_1 = \left[\frac{3q_1 E_0}{4\pi(\rho - \rho_a)g} \right]^{\frac{1}{3}} = r_0 \cdot \left[1 + \frac{b}{r_0 p} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

式 (16) 和式 (17) 为经过一次迭代所得到的近似值。同理, 继续采用上述方法, 可得到第 n 次迭代结果的通式

$$q_n = q_0 \cdot \left[1 + \frac{b}{r_{n-1} p} \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (18)$$

$$r_n = r_0 \cdot \left[1 + \frac{b}{r_{n-1} p} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (19)$$

经过多次迭代使近似值逐步逼近方程 (11) 的解。假设经过第 n 次迭代, 近似值即为方程解, 那么, 此时 $r_n \approx r_{n-1} = r$ 。从而, 由式 (19) 可得到

$$r = \sqrt{r_0^2 + \left(\frac{b}{2P}\right)^2} - \frac{b}{2P} \tag{20}$$

从而,

$$q = q_0 \cdot \left[1 + \frac{b}{rp}\right]^{-3/2} \tag{21}$$

上述分析可知, 由 E_0 、 E_1 、 ω 和 x_0 实验测量值, 通过式 (13) 和式 (14) 分别可获得颗粒荷电量 q 和粒径 r 的初始值 q_0 和 r_0 。采用迭代逼近方法, 利用式 (20) 得到粒径 r , 并由式 (21) 可以得到纳微颗粒的荷电量 q 。通过平衡场 E_0 极性, 可以判断荷电颗粒的正负电性。

考虑修正系数 $b = 8.23 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{Pa}$, 大气压强 $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 情形。当粒径 $r_0 \sim 10 \text{ nm}$, 经约 10 次迭代满足 $\left|\frac{r_n - r_{n-1}}{r_{n-1}}\right| \leq 10^{-6}$ 条件而趋于式 (20) 和 (21) 的解; 当粒径 $r_0 \sim 100 \text{ nm}$ 时, 需要约 5 次迭代; 而当粒径 $r_0 \sim 1\,000 \text{ nm}$ (即 $1 \mu\text{m}$) 时, 只需要 2 次迭代。对于粒径 $r_0 > 10 \mu\text{m}$ 的颗粒, 已不需要迭代分析即可由式 (5) 和式 (8) 获得比较合理的实验测量结果, 这与引入式 (9) 粘滞系数修正的物理分析一致。

2 结 论

从以上分析可以看出, 通过对密立根油滴实验技术改造, 提出了采用平衡电场 E_0 和调制电场 $E_1 \cos \omega t$ 共同作用测量纳微颗粒的荷电量 q 和粒径 r 的实验方法。从理论上, 推导出颗粒带电量和粒径的实验定量分析公式。考虑了纳微颗粒线度的影响而使用修正的粘滞系数 η' , 采用迭代逼近方法

得到合理的实验测量分析结果。相对于电荷谱仪和电镜测量技术, 采用本方法不需要对样品进行预处理, 从而保证测量结果的真实性和准确性。与静态法、动态法和反转运动法相比, 调制电场法实验具有操作更简单和实验测量更准确等优点。

本方法中稳态解的相位 φ 反映了带电颗粒在调制场中由于阻力作用而引起的运动过程能量损耗, 它主要与空气对纳微颗粒的粘滞阻力有关。通过对 φ 的正确测量, 可以进一步获得准确的粘滞系数修正值。对这一物理问题的详细分析将另文讨论。

参考文献:

[1] 王光国, 黄爱红, 龙军标, 等. 醇热合成 BaTiO₃ 纳米颗粒[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(4): 131—132.
[2] 周歧发, 伍尚华, 林光明, 等. 纳米 TiO₂ 材料的合成与特性[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1996, 35(2): 32—36.
[3] LI C R, TANG T B. Isoconversion method for kinetic analysis of solid-state reactions from dynamic thermoanalytical data [J]. J Materials Science, 1999, 34: 3467.
[4] LI C R, TANG T B. Dynamic thermal analysis of solid-state reactions [J]. J Thermal Analysis, 1997, 49: 1243.
[5] 江琳沁, 高濂, 刘阳桥, 等. TiO₂ 对纳米 Al₂O₃ 悬浮液性能的影响[J]. 无机材料学报, 2003, 18(1): 65—70.
[6] 郑遗凡, 李国华, 徐铸德. 纳米二氧化钛粉体粒径表征研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 642—648.
[7] 李香庭, 曾毅, 钱伟君, 等. 扫描电镜的试样制备方法及应用[J]. 电子显微学报, 2004, 23(4): 514.

Determination on Charge and Size of Nano particle with a Modulated Field

LI Chao rui

(Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The topological and physical property of nano particle will be directly affected by the charge and size of its precursor. It is recognized that the parameters can not be exactly determined because of the sample processing. The technique for simultaneously measuring charge and size is proposed with a modulated field applied to Millikan oil-drop apparatus, and the theoretical results are derived with iterative algorithm.

Key words: nano particle; a modulated field; charge