

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料的表征与测试技术/朱永法主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-7642-8

I. 纳… II. 朱… III. 纳米材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 004056 号

纳米材料的表征与测试技术

清华大学分析中心

朱永法 主编

责任编辑: 陈志良

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 周梦华

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 311 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7642-8

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

纳米材料是纳米科学与技术的基础和主要研究内容，也是 20 世纪末在材料科学领域中发展起来的一个新兴的研究方向。由于纳米材料具有许多优良的物理化学特性诸如高比表面、高电导、高硬度、高磁化率、高的催化活性和化学活性等，不仅备受材料工作者的青睐，在自然科学的其他领域也受到了极大的关注。

纳米科学和技术是在纳米尺度上（0.1~100nm 之间）研究物质（包括原子、分子）的特性和相互作用，并且利用这些特性的多学科的高科技。其最终目的是直接以物质在纳米尺度上表现出来的特性，制造具有特定功能的产品，实现生产方式的飞跃。纳米科学大体包括纳米电子学、纳米机械学、纳米材料学、纳米生物学、纳米光学、纳米化学等领域，其中纳米材料学是其物质基础，而纳米材料的分析方法是其研究手段。纳米科技是未来高科技的基础，而适合于纳米科技研究的仪器分析方法是纳米科技中必不可少的实验手段。因此，纳米材料的分析和表征对纳米材料和纳米科技发展具有重要的意义和作用。

随着纳米科技的迅猛发展，纳米研究、纳米工程、纳米产品等的范围正在扩大。虽然纳米科技主流技术全面进入产业化可能还需要相当长的时间，但是在纳米材料等领域已经有一些技术正在进入产业化时代，特别是在一些传统产业的改造和升级中，纳米科技已经发挥出了独特的优势。纳米技术和纳米产品也开始不断地渗透进人们生活的方方面面，如纳米抗菌材料、纳米光催化剂等。各种产品的指标与计量、科研成果的测量与评定、各学科和各领域的标准、测量仪器



前言

和测量方法等都要与国际接轨，纳米材料的分析与表征测量技术已成为突出的重要的科学技术领域。

纳米技术与纳米材料是一个典型的新兴高技术领域。虽然许多科研人员已经涉足了该领域的研究，但还有很多研究人员以及相关产业的从业人员对纳米材料还不是很熟悉，尤其是如何分析和表征纳米材料、如何获得纳米材料的一些特征信息。为了满足纳米科技工作者的需要，本书对纳米材料的一些常用分析和表征技术进行了归纳和总结，主要从纳米材料的成分分析、形貌分析、粒度分析、结构分析以及表面界面分析等几个方面进行了系统的介绍，并在本书中力图通过纳米材料的研究案例来说明这些现代技术和分析方法在纳米材料分析和表征上的具体应用。

参与本书编写的人员有朱永法、王如骥、吕弋、张新荣。由于编者水平有限，书中不当之处在所难免，恳请广大读者提出宝贵意见。

编 者

2005 年 12 月于清华大学

第1章

纳米材料的粒度分析

1.1 前言

1.1.1 粒度分析的概念

大部分固体材料均是由各种形状不同的颗粒构造而成，因此，细微颗粒材料的形状和大小对材料结构和性能具有重要的影响。尤其对于纳米材料，其颗粒大小和形状对材料的性能起着决定性的作用。因此，对纳米材料的颗粒大小、形状的特征和控制具有重要的意义。一般固体材料颗粒大小可以用颗粒粒度概念来描述。但由于颗粒形状的复杂性，一般很难直接用一个尺度来描述一个颗粒大小，因此，在粒度大小的描述过程中广泛采用等效粒度的概念。

对于不同原理的粒度分析仪器，所依据的测量原理不同，其颗粒特性也不相同，只能进行等效对比，不能进行横向直接对比。如沉降式粒度仪是依据颗粒的沉降速度进行等效对比，所测的粒径为等效沉速径，即用与被测颗粒具有相同沉降速度的同质球形颗粒的直径来代表实际颗粒的大小。激光粒度仪则是利用颗粒对激光的衍射和散射特性作等效对比，所测出的等效粒径为等效散射粒径，即用与实际被测颗粒具有相同散射效果的球形颗粒的直径来代表这个颗粒的实际大小。当被测颗粒为球形时，其等效粒径就是它的实际直径。但由于粉体材料颗粒的形状不可能都是均匀球形的，有各种各样的结构，因此，在大多数情况下粒度分析仪所测的粒径是一种等效意义上的粒径，和实际的颗粒大小分布会有一定的差异，因此只具有相对比较的意义。等效粒径（ D ）和颗粒体积（ V ）的关系可以用表达式 $D=1.24V^{1/3}$ 表示。此外，各种不同粒度分析方法获得的粒径大小和分布数据也可能不能相互印证，不能进行绝对的横向比较。

由于粉体材料的颗粒大小分布较广，可以从纳米级到毫米级，因此在描述材料粒度大小时，可以把颗粒按大小分为纳米颗粒、超微颗粒、微粒、细粒、粗粒等种类。依据这些颗粒的种类可以采用相应的粒度分析方法和仪器。近年来，随着纳米科学和技术的迅猛发展，纳米材料的颗粒分布以及颗粒大小已经成为纳米材料表征的重要指标之一，在普通材料粒度分析中，其研究的颗粒大小一般在 $100\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 尺寸范围。而对于纳米材料研究，其研究的粒度分布范围主要在 $1 \sim 500\text{nm}$ 之间，尤其 $1 \sim 20\text{nm}$ 是纳米材料研究最关注的尺度范围。图 1.1 是固体材料颗粒度大小划分以及它们相应的尺度范围。

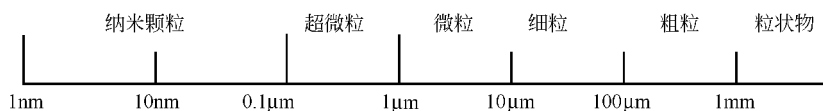


图 1.1 固体材料颗粒度的划分和尺度范围

在纳米材料分析和研究中，经常遇到的纳米颗粒通常是指颗粒尺寸为纳米量级（ $1 \sim 100\text{nm}$ ）的超细微粒。由于该类材料的颗粒尺寸为纳米量级，本身具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因此具有许多常规材料所不具备的特性，在催化、非线性光学、磁性材料、医药及新材料等方面具有广阔的应用前景。因为纳米材料的粒度大小、分布、在介质中的分散性能以及二次粒子的聚集形态等对纳米材料的性能具有重要影响，所以，纳米材料的粒度分析是纳米材料研究的一个重要方面。同样由于纳米材料的特性和重要性，促进了粒度分析和表征的方法和技术的发展，纳米材料的粒度分析已经发展成为现代粒度分析的一个重要领域。

目前，对纳米材料进行粒度分析的方法和仪器种类很多，但由于各种分析方法和仪器的设计对被分析体系有一定的针对性，采用的分析原理和方法各异，因此，选择合适的分析方法和分析仪器十分重要。又因为各种粒度分析方法的物理基础不同，同一样品用不同的测量方法得到的粒径的物理意义甚至粒径大小也不同。此外，不同的粒度分析方法的适用范围也不同。若对分析仪器及被测体系没有准确的了解与把握，分析所得到的结果往往与实际结果有较大差异，不具有科学性和代表性。因此，根据被测对象、测量准确度和测量精度等选择合适的测量方法是十分重要和必要的。

1.1.2 粒度分析的意义

在现实生活中，有很多领域诸如能源、材料、医药、化工、冶金、电子、



机械、轻工、建筑及环保等都与材料的粒度分析息息相关。在高分子材料方面,如聚氯乙烯树脂是一种多毛细孔的粉状物质,其性质和性能不仅受分子特征(分子量、分子量分布、链结构)影响,而且与分子形态学特征(如颗粒表面形貌、平均粒度、粒度分布)有密切的关系。聚氯乙烯的分子和形态学特征又决定了聚合物在成型加工时的特征和制品性能。研究表明,树脂的颗粒形态好、平均粒径适中、粒度分布均匀有利于聚合物的成型加工,因此,人们往往需要对聚氯乙烯树脂进行粒度的分级测试。在纳米添加剂改性塑料方面,在塑料中添加纳米材料作为塑料的填充材料,不仅可以增加塑料的机械强度,还可以增加塑料对气体的密闭性能以及增加阻燃等性能。这些性能的体现直接和添加的纳米材料的形状、颗粒大小以及分布等因素有着密切关系。因此,必须对这些纳米添加剂进行颗粒度的表征和分析。

在现代陶瓷材料方面,纳米颗粒构成的功能陶瓷是目前陶瓷材料研究的重要方向。通过使用纳米材料形成功能陶瓷可以显著改变功能陶瓷的物理化学性能,如韧性。陶瓷粉体材料的许多重要特性均由颗粒的平均粒度及粒度分布等参数所决定。在涂料领域,颜料粒度决定其着色能力,添加剂的颗粒大小决定了成膜强度和耐磨性能。在电子材料领域,荧光粉粒度决定电视机、监视器等屏幕的显示亮度和清晰度。在催化剂领域,催化剂的粒度、分布以及形貌也部分地决定其催化活性。因此,随着科学技术的发展,有关颗粒粒度分析技术受到人们的普遍重视,已经逐渐发展成为测量学中的一个重要分支。

1.1.3 粒度分析的种类和适用范围

材料颗粒度分析的方法已有很多,现已研制并生产了200多种基于各种工作原理的分析测量装置,并且不断有新的颗粒粒度测量方法和测量仪器研制成功。虽然粒度分析的方法多种多样,基本上可归纳为以下几种方法。传统的颗粒测量方法有筛分法、显微镜法、沉降法、电感应法等,近年来发展的方法有激光衍射法、激光散射法、光子相干光谱法、电子显微镜图像分析法、基于颗粒布朗运动的粒度测量法及质谱法等。其中激光散射法和光子相干光谱法由于具有速度快、测量范围广、数据可靠、重复性好、自动化程度高、便于在线测量等优点而被广泛采用^[1]。

(1) 显微镜法 显微镜法(microscopy)是一种测定颗粒粒度的常用方法。根据材料颗粒度的不同,既可采用一般的光学显微镜,也可以采用电子显微镜。光学显微镜测定范围为 $0.8\sim 150\mu\text{m}$,小于 $0.8\mu\text{m}$ 者必须用电子显微镜观察。扫描电镜和透射电子显微镜常用于直接观察大小在 $1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 范围内的颗粒,适合纳米材料的粒度大小和形貌分析。显微镜法可以了解在制备过程

中颗粒产品结合成聚集体以及破碎为碎块的情况，因此在测量过程中有可能考虑颗粒的形状，绘出特定表面的粒度分布图，而不只是平均粒度的分布图。但是在用电子显微镜对纳米颗粒的形貌进行观察时，由于颗粒间普遍存在范德瓦耳斯力和库仑力，颗粒极易团聚形成球团，给颗粒粒度测量带来困难，需要选用分散剂或适当的操作方法对颗粒进行分散。传统的显微镜法测定颗粒粒度分布时，通常采用显微拍照法将大量颗粒试样照相，然后根据所得的显微照片，采用人工的方法进行颗粒粒度的分析统计。由于测量结果受主观因素影响较大，测量精度不高，而且操作繁重费时，容易出错。近年来采用综合性图像分析系统可以快速而准确地完成显微镜法中的测量和分析统计工作。综合性的图像分析系统可对颗粒粒度进行自动测量并自动分析统计。显微镜对被测颗粒进行成像，然后通过计算机图像处理技术完成颗粒粒度的测定。图像分析技术因其测量的随机性、统计性和直观性被公认为是测定结果与实际粒度分布吻合最好的测试技术。其优点是可以直接观察颗粒形状，可以直接观察颗粒是否团聚。缺点是取样的代表性差，实验结果的重复性差，测量速度慢。

(2) 沉降法 沉降法 (sedimentation size analysis) 的原理是基于颗粒处于悬浮体系时，颗粒本身重力 (或所受离心力)、所受浮力和黏滞阻力三者平衡，并且黏滞力服从斯托克斯原理来实施测定的，此时颗粒在悬浮体系中以恒定速度沉降，而且沉降速度与粒度大小的平方成正比。值得注意的是，只有满足下述条件才能采用沉降法测定颗粒粒度：颗粒形状应当接近于球形，并且完全被液体润湿；颗粒在悬浮体系的沉降速度是缓慢而恒定的，而且达到恒定速度所需时间很短；颗粒在悬浮体系中的布朗运动不会干扰其沉降速度；颗粒间的相互作用不影响沉降过程。测定颗粒粒度的沉降法分为重力沉降法和离心沉降法两种，重力沉降法适于粒度为 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 的颗粒，而离心沉降法适于粒度为 $10\text{nm} \sim 20 \mu\text{m}$ 的颗粒。由于离心式粒度分析仪采用斯托克斯原理，所以分析得到的是一种等效球粒径，粒度分布为等效球重均粒度分布。一般高速离心沉降法适合于纳米材料的粒度分析。目前较通行的方法就是消光沉降法，由于不同粒度的颗粒在悬浮体系中沉降速度不同，同一时间颗粒沉降的深度也就不同，因此，在不同深度处悬浮液的密度将表现出不同变化，根据测量光束通过悬浮体系的光密度变化便可计算出颗粒粒度分布。其优点是测量质量分布，代表性强，测试结果与仪器的对比性好，价格比较便宜。缺点是对于小粒子的测试速度慢，重复性差；对非球形粒子的误差大，不适合于混合物料，动态范围比激光衍射法窄。

(3) 光散射法 光散射法 (light scattering) 的研究分为静态和动态两种，静态光散射法 (即时间平均散射) 测量散射光的空间分布规律，动态光散射法



则研究散射光在某固定空间位置的强度随时间变化的规律。成熟的光散射理论主要有夫朗和费 (Fraunhofer) 衍射理论、菲涅耳 (Fresnel) 衍射理论、米 (Mie) 散射理论和瑞利 (Royleigh) 散射理论等。激光粒度分析法是目前最为主要的纳米材料体系粒度分析方法, 针对不同被测体系粒度范围, 又可具体划分为激光衍射式和激光动态光散射式粒度分析方法。当一束波长为 λ 的激光照射在一定粒度的球形小颗粒上时, 会发生衍射和散射两种现象, 通常当颗粒粒径大于 10λ 时, 以衍射现象为主; 当粒径小于 10λ 时, 则以散射现象为主。一般, 激光衍射式粒度仪仅对粒度在 $5\mu\text{m}$ 以上的样品分析较准确; 而动态光散射粒度仪则对粒度在 $5\mu\text{m}$ 以下的纳米、亚微米颗粒样品分析准确。另外, 激光法粒度分析的理论模型是建立在颗粒为球形、单分散条件上的, 而实际上被测颗粒多为不规则形状并呈多分散性。因此, 颗粒的形状、粒径分布特性对最终粒度分析结果影响较大, 而且颗粒形状越不规则、粒径分布越宽, 分析结果的误差就越大。但激光粒度分析法具有样品用量少、自动化程度高、快速、重复性好并可在线分析等优点。缺点是这种粒度分析方法对样品的浓度有较大限制, 不能分析高浓度体系的粒度及粒度分布, 分析过程中需要稀释, 从而带来一定的误差。在利用激光粒度仪对体系进行粒度分析时, 必须对被分析体系的粒度范围事先有所了解, 否则分析结果将不会准确。目前的激光粒度仪多以 $500\sim 700\text{nm}$ 波长的激光作为光源, 因此, 衍射式粒度仪对粒径在 $5\mu\text{m}$ 以上的颗粒分析结果比较准确, 而对于粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒则采用了一种数学上的米氏修正。因此, 它对亚微米和纳米级颗粒的测量有一定的误差, 甚至难以准确测量。而对于散射式激光粒度仪, 则直接对采集的散射光信息进行处理, 因此, 它能够准确测定亚微米、纳米级颗粒, 而对粒径大于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒来说, 散射式激光粒度仪则无法得出准确的测量结果。

激光光散射法可以测量 $20\sim 3500\text{nm}$ 的粒度分布, 获得的是等效球体积分布, 测量准确, 速度快, 代表性强, 重复性好, 适合混合物料的测量。缺点是对于检测器的要求高, 各仪器测量结果对比差。利用光子相关光谱方法可以测量 $1\sim 3000\text{nm}$ 范围的粒度分布, 特别适合超细纳米材料的粒度分析研究。测量体积分布, 准确性高, 测量速度快, 动态范围宽, 可以研究分散体系的稳定性。其缺点是不适用于粒度分布宽的样品测定。

① 静态光散射法 (static light scattering) 在静态光散射粒度分析法中, 当颗粒粒度大于光波波长时, 可用夫朗和费衍射测量前向小角区域的散射光强度分布来确定颗粒粒度。当粒子尺寸与光波波长相近时, 要用米散射理论进行修正, 并利用光谱分析法。基于这两种理论原理的激光粒度分析仪已经应用于生产实际中。以菲涅耳衍射理论为指导实现颗粒粒度测量的原理是在近场 (相

对于夫朗和费衍射) 探测衍射光的相关参数, 并计算出粒度分布, 该方法具有理论上的可行性, 对于实现激光粒度分析仪的小型化是一个很好的方案。较为成熟的激光衍射粒度分析技术是根据夫朗和费衍射理论而开发的。1976 年, 首次提出了基于夫朗和费衍射理论的激光颗粒测量方法, 其原理是激光通过被测颗粒将出现夫朗和费衍射, 不同粒径的颗粒产生的衍射光随角度的分布而不同, 根据激光通过颗粒后的衍射能量分布及其相应的衍射角可以计算出颗粒样品的粒径分布。随后, 一些国家相继研制了基于这种原理的激光粒度仪。根据夫朗和费衍射理论设计的激光粒度仪的测量范围为 $3 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

② 光子相关光谱法 (photon correlation spectroscopy) 动态光散射法 (dynamic light scattering) 当颗粒粒度小于光波波长时, 由瑞利散射理论, 散射光相对强度的角分布与粒子大小无关, 不能够通过对散射光强度的空间分布 (即上述的静态光散射法) 来确定颗粒粒度, 动态光散射正好弥补了这一粒度范围其他光散射测量手段的不足。原理是当光束通过产生布朗运动的颗粒时, 会散射出一定频移的散射光, 散射光在空间某点形成干涉, 该点光强的时间相关函数的衰减与颗粒粒度大小有一一对应的关系。通过检测散射光的光强随时间变化, 并进行相关运算可以得出颗粒粒度大小。尽管如此, 动态光散射获得的是颗粒的平均粒径, 难以得出粒径分布参数。动态光散射法适于测定亚微米级颗粒, 测量范围为 $1\text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 。

(4) 电超声粒度分析法 电超声粒度分析法是最新出现的粒度分析方法, 粒度测量范围为 $5\text{nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 。它的分析原理较为复杂, 简单地说, 当声波在样品内部传导时, 仪器能在一个宽范围超声波频率内分析声波的衰减值, 通过测得的声波衰减谱, 可以计算出衰减值与粒度的关系。分析中需要颗粒和液体的密度、液体的黏度、颗粒的质量分数等参数, 对乳液或胶体中的柔性粒子, 还需要颗粒的热膨胀参数。这种独特的电超声原理优点在于它可测高浓度分散体系和乳液的特性参数 (包括粒径、 ξ 电位势等), 不需要稀释, 避免了激光粒度分析法不能分析高浓度分散体系粒度的缺陷, 且精度高, 粒度分析范围更宽。

(5) 其他颗粒粒度测量方法

① 基于颗粒布朗运动的粒度测定方法 布朗运动是悬浮于介质 (气体或液体) 中的微小颗粒与介质分子相互作用产生连续不断的无规则运动。尽管布朗运动看起来复杂而无规则, 但是, 科学家们对其的深入研究还是揭示了布朗运动的某些统计规律, 即在一定条件下和在一定时间内, 颗粒所移动的平均位移均具有一定的数值, 并且平均位移的平方与颗粒粒径成反比。对基于颗粒布朗运动位移的中心轨迹法和基于颗粒布朗运动速度的光缝法已进行了可行性论证。基于颗粒布朗运动的粒度测定方法为精确测量超细微粒的粒径分布开拓了



新的技术领域。

② 电泳法 (electrophoresis) 在电场力作用下, 带电颗粒在悬浮体系中定向迁移, 颗粒迁移率的大小与颗粒粒度有关, 通过测量其迁移率可以计算颗粒粒度。电泳法可以测量小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒粒径, 但只能获得平均粒度, 难以进行粒度分布的测量。

③ 费氏法 (fisher method) 费氏法属于稳流 (层流) 状态下的气体透过法。在恒定压力下, 空气先透过被测颗粒堆积体, 然后通过可调节的针形阀流向大气。根据空气透过颗粒堆积体时所产生的阻力和流量可以求得颗粒的比表面积及平均粒度。费氏法是一种相对测量方法, 测得的粒度称为费氏平均粒度, 不能精确地反映颗粒的真实粒度, 也不能和其他粒度测量方法所得结果进行比较, 仅用来控制工艺过程和产品质量。典型产品有美国的费歇尔亚筛级粉末测定仪。

④ 质谱法 (mass spectrometry) 颗粒束质谱仪主要用于测量气溶胶中微小颗粒的粒度。目前, 国外已有几个科研小组从事质谱法测定颗粒质量和粒度的研究, 并且研究方法和技术路线各不相同。但是, 其基本原理都是测定颗粒动能和所带电荷的比率 $mU^2/(2Ze)$ 、颗粒速度 U 和电荷数 Z , 从而获得颗粒质量 m , 结合颗粒形状和密度则可求得颗粒粒度。气溶胶样品首先在入口处形成颗粒束, 再经差动加压系统进入高真空区, 在高真空区中用高速电子流将颗粒束离子化, 然后用静电能量分析仪检测离子化颗粒动能和电荷之比, 用速度分析仪测定颗粒速度, 最后颗粒束进入颗粒检测器, 通过分析计算获得气溶胶中微小颗粒的质量和粒度分布。质谱法测定颗粒的粒度范围一般为 $1\sim 50\text{nm}$ 。

1.1.4 粒度分析的新进展

随着纳米材料在高新技术产业、国防、医药等领域的广泛应用, 颗粒测量技术将向测量下限低、测量范围广、测量准确度和精确度高、重现性好等方向发展。因此, 对颗粒测量技术的要求也越来越高。综观各种颗粒测量方法和技术, 为适应颗粒粒度分析的更高需求, 光散射法、基于颗粒布朗运动的测量方法和质谱法等颗粒粒度分析手段将更加完善并得到更广泛的应用。为了适合纳米科技发展的需要, 纳米材料的粒度分析方法逐步成为粒度分析的重要内容。目前, 适合纳米材料粒度分析的方法主要是激光动态光散射粒度分析法和光子相关光谱分析法, 其测量颗粒最小粒径可以达到 20nm 和 1nm 。

1.1.5 纳米材料粒度分析

对于纳米材料体系的粒度分析, 首先要分清是对颗粒的一次粒度还是对二

次粒度进行分析。由于纳米材料颗粒间的强自吸附特性，纳米颗粒的团聚体是不可避免的，单分散体系非常少见，两者差异很大。

一次粒度的分析主要采用电镜的直观观测，根据需要对样品的粒度范围，可依次采用扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）、扫描隧道电镜（STM）、原子力显微镜（AFM）观测，直观得到单个颗粒的原始粒径及形貌。由于电镜法是对局部区域的观测，所以，在进行粒度分布分析时，需要多幅照片的观测，通过软件分析得到统计的粒度分布。电镜法得到的一次粒度分析结果一般很难代表实际样品颗粒的分布状态，对一些在强电子束轰击下不稳定甚至分解的微纳颗粒、制样困难的生物颗粒、微乳等样品则很难得到准确的结果。因此，一次粒度检测结果通常作为其他分析方法结果的比照。

纳米材料颗粒体系二次粒度统计分析方法，按原理分较先进的三种典型方法是：高速离心沉降法、激光粒度分析法和电超声粒度分析法。其中激光粒度分析法按其分析粒度范围不同，又划分为光衍射法和动态光散射法。衍射法主要针对微米、亚微米级颗粒；散射法则主要针对纳米、亚微米级颗粒的粒度分析。电超声粒度分析法是最新出现的粒度分析方法，主要针对高浓度体系的粒度分析。纳米材料粒度分析的特点是分析方法多，获得的是等效粒径，相互之间不能横向比较。每种分析方法均具有一定的适用范围以及样品条件，应该根据实际情况选用合适的分析方法。

1.2 激光粒度分析法

1.2.1 发展历史

激光粒度分析法是在 20 世纪 70 年代发展起来的一种高效快速的测定粒度分布的方法。尽管 Fraunhofer 和 Mie 等人早在 19 世纪就已经描述了粒子与光的相互作用，但直到 20 世纪随着微电子技术的发展、单色可靠的激光源的使用及快速高效的电子计算机的发展，才使这些理论得以快速地应用到颗粒的粒度分析中。目前，基于光散射原理的粒度测试方法将在所有粒度测试设备中占据绝对性的统治地位。

1976 年，开始利用米氏理论在 $d \gg \lambda$ 时（ d 为散射粒子的直径， λ 为光波波长）的近似式——夫朗和费（Fraunhofer）衍射理论发展了激光粒度测量仪，开辟了散射理论在计量测试中的又一新的应用领域。由于光散射测量粒度分析法适用范围宽，测量时不受颗粒材料的光学特性及电学特性参数的影响，因此，在不到 20 年的时间里已成为材料颗粒度计量中最为重要的方式之一。



在材料粒度测试中主要采用的光散射原理有 Fraunhofer 衍射理论, Rayleigh-Mie-Gans 散射理论以及 Doppler 光散射理论。表 1.1 是各种激光粒度分析方法所基于的光散射模式和相应特点。

表 1.1 粒度分析中应用的光散射原理

粒度分析类型	光散射原理	测量范围 ($\lambda=632\text{nm}$)/ μm	特 点
小角度光散射 粒度分析仪	Fraunhofer 衍射	(以 X 射线为光源, $\lambda=0.1\text{nm}$) $0.001\sim 0.2$	可分析普通激光源不能穿透的介质
微米粒度分析仪	Rayleigh-Mie-Gans 散射	$0.05\sim 8000$	快速、准确,但受折射率等影响大
多普勒相分析	共振 Doppler 效应	$0.001\sim 1$	只适合球形颗粒,兼测流速
纳米粒度测试仪	基于 Brown 运动的光子相关光谱法	$0.002\sim 3$	快速,应用广,兼测 Zeta 电势

在将光散射原理应用到纳米材料的粒度测试中时,要求通过粉体悬浮介质的是高强度单色光。激光便是一种良好的光源,但由于 Fraunhofer 衍射原理只适用于颗粒尺寸远大于入射光波长,所以,实际应用中采用 X 射线做光源,可以大大降低所能测量的颗粒的最小粒径,使测量范围扩大。微米粒度分析仪较多使用的是氦-氖激光源 ($\lambda=632\text{nm}$),主要基于 Mie 理论。在 $\lambda=632\text{nm}$ 时,采用 Mie 理论的测试范围较采用 Fraunhofer 衍射原理更宽,结果更精确。在 Fraunhofer 衍射中,光散射角度与颗粒的投影面积相关,而该理论中散射光的角度与颗粒的体积有关,即在样品密度均一的条件下,得到的粒径是质量分布的,这更符合实际生产应用。但 Mie 理论需要测试者在测量前对样品及分散介质的光学参数如折射率等进行设定,并且 Mie 理论还对颗粒的球形度很敏感,所以,对光学参数未知或非球形的粒子有一定的误差。多普勒相分析可以同时测量粒子的粒径分布和粒子流速。光子相关光谱法是应用日益广泛的一种纳米粒度测试方法。由于其出射光与入射光有微小的差别,又称之为动态光散射法,结合电泳原理,可同时测量粒度分布和 Zeta 电势,甚至某些物质的分子量。

1.2.2 激光衍射光谱粒度分析法

激光衍射粒度分析法的基本原理是基于激光与颗粒之间的相互作用。激光衍射粒度分析法主要理论是 Fraunhofer 衍射理论。该理论认为衍射的光能分布与粒度分布有关,通过测量光能分布,就可以通过一定的理论计算获得粒度分布。因为在光束中,一定粒径的球形颗粒以一定的角度向前散射光线,这个

角度接近于颗粒直径相等的孔隙产生的衍射角。当一束单色光穿过悬浮的颗粒流时，颗粒产生的衍射光通过凸透镜会聚于探测器上。探测器记录不同衍射角的散射光强度，而没有发生衍射的光线会经凸透镜聚焦于探测器中心，不影响发生衍射的光线。由于衍射光强度 $I(\theta)$ 与颗粒粒径有如下关系：

$$I(\theta) = \frac{1}{\theta} \int_0^{\infty} R^2 n(R) J_1^2(\theta R K_L) dR \quad (1.1)$$

式中， θ 是散射角度； R 是颗粒半径； $I(\theta)$ 是以 θ 角散射的光强度； $n(R)$ 是颗粒的粒径分布函数； $K = 2\pi/\lambda$ ， λ 为激光的波长； J_1 为第一型的贝叶斯函数。根据所测得的 $I(\theta)$ ，可反推出颗粒粒径分布 $n(R)$ 。

激光粒度分析是在假定所测颗粒为球体的前提下进行的，沿颗粒横断面的绕射被定为球形绕射。而对粒度分布绕射模型的转变方面有 Fraunhofer 理论和 Mie 理论。此法操作简单方便，测样时间短。但由于测样样品质量较小，以致代表性不够，而且使用不同的理论作出的程序其测量结果也不同。

激光衍射颗粒粒度分析仪主要由激光器、扩束镜、聚焦透镜、光电探测器和计算机组成，图 1.2 所示为激光衍射粒度分析仪的原理。

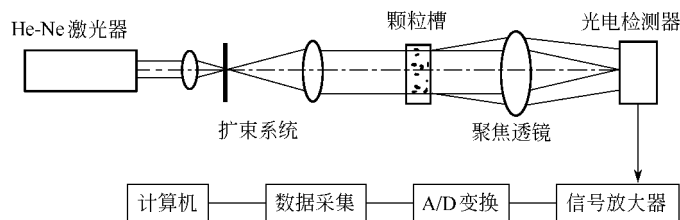


图 1.2 激光衍射粒度仪原理

在图 1.2 中，来自 He-Ne 激光器中的一束窄光束经扩束系统扩束后，平行地照射在颗粒槽中的被测颗粒群上，由颗粒群产生的衍射光经聚焦透镜汇聚后在其焦平面上形成衍射图。利用位于焦平面上的一种特制的环形光电探测器进行信号的光电变换，然后将来自光电探测器中的信号放大、A/D 变换、数据采集送入到计算机中，采用预先编制的优化程序对计算值与实测值相比较，即可快速地反推出颗粒群的尺寸分布。夫朗和费激光衍射法在测量颗粒粒度方面具有测量速度快、测量范围广、测量精度高、重复性好、适用对象广、不受被测颗粒折射率的影响、适于在线测量等优点。值得注意的是，只有被测颗粒粒径大于激光光波波长才能处理成夫朗和费衍射。虽然现在有夫朗和费衍射粒度仪能测定亚微米级颗粒粒度，但是由于存在多重衍射等问题导致测量结果误差较大。

1.2.3 激光光散射粒度分析法^[2,3]

(1) 基本原理 在光学性质不均匀且物理化学性质也不均匀的媒介中,如含有不同大小粉体的介质系统,发射光的频率与入射光的频率相当,此时光散射的模式只取决于所测颗粒尺寸 d 与入射光的波长 λ (粒度测试中常用 He-Ne 激光源 $\lambda=632\text{nm}$) 之间的相对关系。

当 $d \ll \lambda$ (通常 $d < 0.1\lambda$) 时,属于 Rayleigh 散射为主的分子散射,照在颗粒上的光均等地向各方向散射。该种光散射现象源于光电磁波的电场振动而导致的分子中电子的受迫振动,所形成的偶极振子是二次波源,向各个方向发射电磁波形成了散射波。散射光强度遵从 Rayleigh 散射定律,与介质粒子的体积平方成正比,与 λ^4 成反比。对应的散射光角度分布曲线具有图 1.3 中所示的形状。入射光为线偏振光时,散射光也是线偏振光;入射光是自然光时,只有垂直于入射光方向 ($\theta=90^\circ$) 的散射光才是线偏振光,其他方向为部分偏振光,而在 $\theta=0^\circ$ 和 $\theta=180^\circ$ 方向的散射光仍为自然光,且光强最大。

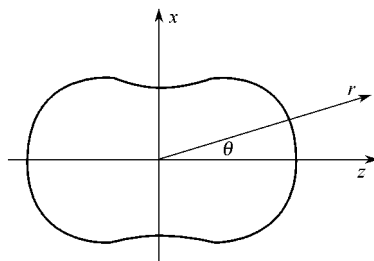


图 1.3 Rayleigh 散射光角度分布曲线

$$I \sim V^2 \gamma^4 \sim \frac{V^4}{\lambda^4} \quad (1.2)$$

当 $d \approx \lambda$ 时,属于 Mie-Gans 散射范围,照在颗粒上的光非均匀地散射。G. Mie (1908 年) 和 P. Debye (1909 年) 以球形质点为模型,球的半径 a 和波长 λ 用参量 K_a ($K_a = 2\pi a/\lambda$) 来表征。Mie 和 Debye 证明,只有 $K_a < 0.3$ 时, Rayleigh 定律才正确;而当 K_a 较大时,散射光强度与 λ^4 的反比关系不明显。这种情况下相对折射率 n_r 及 K_a 显得十分重要。Mie 根据经典电磁场理论对 Rayleigh 定律进行修正,建立了球形粒子的散射光强的角分布:

$$I = I_0 \frac{\pi^2 V^2}{2\lambda^4 r^2} (n_r^2 - 1)^2 (1 + \cos^2 \theta) P(\theta) \quad (1.3)$$

$P(\theta)$ 称为散射因子,是粒子半径及散射角的函数。

$$P(\theta) = \left[\frac{3}{\mu^3} (\sin u - u \cos u) \right]^2 \quad (1.4)$$

$$u = \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.5)$$

式中, I_0 为入射光强; V 为球形粒子的体积; λ 为入射光波长; r 为散射

中心 O 与观察点 P 的距离, $r \gg \lambda$; n_r 为相对折射率 $n_r = n_2/n_1$; θ 为散射光与入射光的夹角; a 为颗粒线度, 对于球形粒子, a 为球半径。

从公式 (1.3) 中可以看出, 与小颗粒散射不同的是, 前向 ($u=0$) 与后向 ($\theta=180^\circ$) 的散射光强不再是对称的。前向散射光强大于后向散射光强,

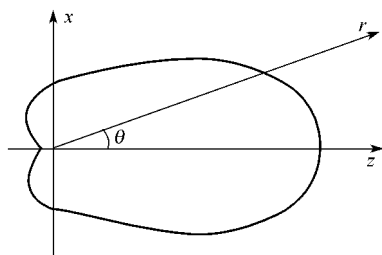


图 1.4 Mie 理论散射光角
度分布曲线

如图 1.4 所示。当粒子半径很小时, 即 Rayleigh 散射情况: 随着 a 增大, 散射光前向与后向的不对称性将越来越大; 当 $2\pi a/\lambda = 2.25$ 时, $P(\theta=180^\circ) = 0$, 即沿入射光方向上散射光强为零。根据不同散射角上光散射的强度大小, 即可得到粒度的信息。

当 $d \gg \lambda$ (通常 $d > 10\lambda$) 时, 属于 Fraunhofer 衍射范围, 它们之间存在着复杂的数学关系。简言之, 产生的衍射角符合式 (1.6)。

$$\sin\theta = \lambda/b \quad (1.6)$$

式中, θ 为衍射角; λ 为入射光波长; b 为微粒直径 (或孔径)。从中可以看出, 当微粒尺寸 b 越小, 则衍射角越大; 当 b 越大, 则衍射角越小, 通过检测不同衍射角上的光强, 就可以得到粒度的分布。现代光学认为, Fraunhofer 衍射对输入信号的作用相当于一个空间频谱分析仪, 而 Fraunhofer 图样的强度分布正比于输入信号自相关的 Fourier 变换。因此通过计算机对 Fourier 变换的快速处理, 使得利用 Fraunhofer 衍射进行粒度测试成为可能。

(2) 米氏理论在计量测试中的应用 米氏理论形式繁琐、复杂, 应用时常会有许多不方便之处, 如米氏系数与粒子的折射率有关, 而在许多场合粒子的折射率是预先不知道的, 并且也很难进行测试; 粒子尺寸较大时, 构成米氏系数的数列不收敛, 计算很困难等。然而, 当粒子的粒径参数 $q \ll 1$ 时, 米氏解可近似为瑞利公式, 这种情况下的散射称为瑞利散射; 当球形粒子的粒径参数 $q \gg 1$ 时, 根据夫朗和费衍射理论所得的结果与米氏解相同, 这时的散射可称为衍射散射; 只有当粒径参数在瑞利散射和衍射散射之间时, 才必须要用到严格的米氏理论。这为具体应用提供了极大方便。

散射理论在粒度测量中应用米氏理论时, 当粒子的直径 d 远大于入射光的波长 λ 时, 由上可知, 其散射是遵循衍射散射规律的, 此时可以把粒子散射等同于一个具有相同直径的圆斑散射。因为根据巴俾涅补偿原理, 圆斑的衍射效应与具有相同直径的圆孔相同, 因此粒子的散射可以用夫朗和费圆孔衍射来计算。如图 1.2 所示, 设粒子直径为 D , 半径为 R , x_1oy_1 为粒子所处平面,

xoy 为光电探测器所处的平面, 它位于透镜 L 的焦平面上。根据巴俾涅原理, 在接收透镜的后焦面即光电探测器上, 由颗粒散射所产生的前向光强分布是:

$$I(\theta) = I_0 [\pi^2 D^4 / (16 f^2 \lambda^2)] [2J_1(x)/x] \quad (1.7)$$

式中, f 为接收透镜的焦距; J_1 为一阶贝塞尔函数; 参数 $x = \pi D \sin \theta / \lambda$ 。上式中, 令 $\theta = 0$, 则有:

$$I(0) = I_0 [\pi^2 D^4 / (16 f^2 \lambda^2)] \quad (1.8)$$

于是对于 $I(0)$ 的相对光强分布函数 $P(\theta)$ 为:

$$P(\theta) = I(\theta) / I(0) = [2J_1(x)/x]^2 \quad (1.9)$$

可见, 对于一定直径的颗粒, 由式 (1.9) 决定的衍射散射图样是一组同心明暗交替的光环形。

Rayleigh 和 Mie 散射如图 1.5 所示, 颗粒衍射分析如图 1.6 所示。

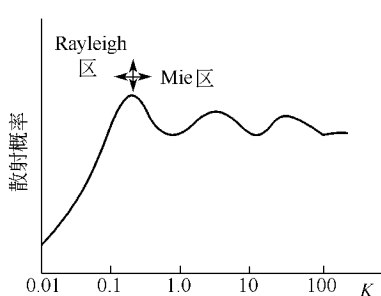


图 1.5 Rayleigh 和 Mie 散射

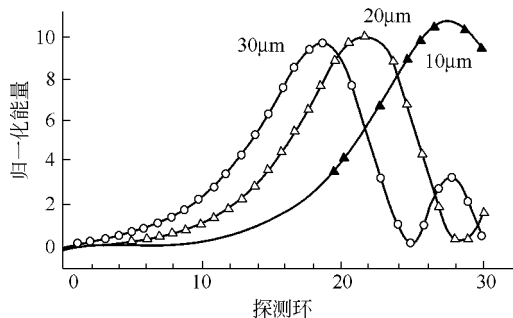


图 1.6 颗粒衍射分析

(3) 仪器基本组成 图 1.7 为激光粒度测试仪构成。基本原理是: 光照射到粒子上, 在粒子的边缘部分发生光散射。没被散射的光仍然沿着原来的光路, 经过聚焦镜达到多元检测器的中心, 而被粒子散射的光都聚焦在检测器的非中心区, 粒子越小, 其产生的散射角越大; 同时, 大粒子所产生的小角度衍射光与到达检测器中心的未散射光能够严格地为系统所区分。该种光路系统被称为 Fourier 光学。而对于极小的粒子, 所产生的散射角超过检测器的尺寸范围 (一般大于 10°) 就要利用到称为反向 Fourier 光学, 粒子流在聚集镜的后侧, 如图 1.8 所示。多元检测器将不同角度下的光能量转化为电信号, 得到样品中的粒度分布。

(4) 光散射粒度测试方法的优缺点 光散射粒度分析方法主要有以下优点: ① 测量范围广, 现在最先进的激光光散射粒度测试仪可以测量 $1\text{nm} \sim 3000\mu\text{m}$, 基本满足了超细粉体技术的要求; ② 自动化程度高, 操作简单, 测定速度快。

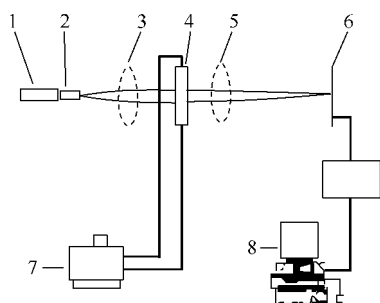


图 1.7 激光粒度测试仪的基本组成

1—激光源；2—滤片；3—准直透镜；
4—样品池；5—聚焦透镜；6—检测器；
7—样品分散装置；8—计算机

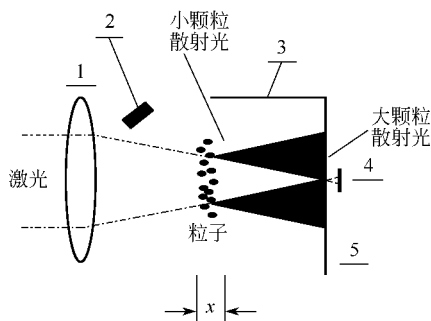


图 1.8 反向 Fourier 光学的光路系统

1—聚焦透镜；2—背散射检测器；
3—大角度检测器；4—中央检测器；5—主检测器

由于应用了 Fourier 变换，使得光散射原理很容易地通过计算机数值计算实现。利用高速计算机系统，从对光、校正背景光值、测量，到给出各种统计结果，一般只需 1~1.5min；③测量准确，重现性好。

尽管激光光散射法在粒度测试中有上述的优点，并且正得到更加广泛而深入的应用，仍应客观地看到由其基本原理而产生的局限性：①应用于高浓度的样品时，由于使用的是光源，对于高浓度的样品（尤其在线测量时），光线无法正常穿过，因此无法准确得到光强分布信息；②应用于形状不规则的颗粒时，由于在 $d \sim \lambda$ 的通常情况下，应用的是 Mie 理论，而建立在球形粒子模型基础上的该理论对粒子的非球形度很敏感，因此在测量薄片状、长圆柱状、纤维状的颗粒时，常常会引起误差。

（5）光散射技术的发展及展望 当前，激光光散射粒度分析主要朝着在线分析以及纳米分析方向发展。20 世纪 80 年代后期，检测技术和进样系统取得了很大的进步，定剂量的导入促进了进样自动化，而干式分散进样系统（用气体作分散介质）使得样品无须经过液体溶剂分散这个步骤，直接进入测量系统；远程遥感测量又将分析师从生产线上解放出来，这一切都极大地推进了在线分析的发展。

通过测量量程的进一步扩大，将多种光散射原理结合起来，通过计算机的人工智能系统来自动灵敏地改变测量模式，从而扩大粒度测试的范围。利用 Fraunhofer 衍射原理和 Doppler 技术可以同时测量非球形粒子的流速和等效直径。通过光子相关光谱法和经典光散射法的联用可以测量球形高分子的粒子质量、转动半径和水动力半径。测量内容也进一步多样化，利用前向光散射可以同时测量二维粒子的平均粒径和形状。国际上又在发展将粒度测试仪与其他的