

文章编号: 1004 - 0609(2004)04 - 0574 - 06

## 纳米镍粉内团聚的小角 X 射线散射的分形表征<sup>①</sup>

邵元智, 任 山, 张庆堂, 武 辉, 蔡志苏  
(中山大学 理工学院物理系, 广州 510275)

**摘 要:** 采用小角 X 射线散射方法, 对以水合肼溶液还原法制备的纳米金属镍粉的内团聚进行了两个方面的表征: 1) 内团聚的尺寸及其分布和比表面积等微观参数的测定; 2) 内团聚的分形维数测定。结果表明: 纳米镍粉颗粒由相互嵌套包含的非均匀内团聚区域组成; 这些内团聚实为一些离散镍分布非均匀区域, 并由此导致局域非均匀电子分布而形成对小角 X 射线的小角散射; 内团聚在 1~100 nm 范围内遵循质量生长分形规律。

**关键词:** 纳米材料; 小角 X 射线散射; 尺度评估; 分形生长

中图分类号: 0722

文献标识码: A

## Size evaluation and fractal characteristic of nano-sized nickel powder by small angle X-ray scattering

SHAO Yuan-zhi, REN Shan, ZHANG Qing-tang, WU Hui, CAI Zhi-su  
(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Small angle X-ray scattering method was adopted to investigate the cluster microstructure of nano-sized Ni powder. The size of Ni powder and its distribution as well as the specific surface area of clusters within nm-Ni granules were evaluated in a quantitative way as well. The SAXS measurement discloses definitely the existence of characteristic mass fractal patterns within nm-Ni granules, suggesting the feasible behavior of growth fractal during the congregation of numerous clusters. The observation of electronic microscope also implies the appearance of possible mass fractal growth occurring within nm-Ni granules in the size range of 1~100 nm.

**Key words:** nanometer material; small angle X-ray scattering; size evaluation; fractal growth

纳米科技在物理和化学等领域都展现出诸多诱人的新特征和性能。由于它在电子、冶金、宇航、化工、生物和医学等领域都具有良好应用前景而被一致看好, 并受到世界各国科学家的高度重视<sup>[1-2]</sup>。在众多纳米材料研究报道中, 有关纳米金属微粉的研究论文占有较高的比例, 包括它作为催化剂、传感器、磁记录材料、热交换器、涂料和波吸收散射材料等诸多方面, 这凸显了纳米金属微粉材料重要性。超细镍粉是一种优良的磁性材料, 它可以分散在载液中形成磁流体; 具有规范棒或线形状的纳米镍粉还可以制作高存储密度的“量子磁盘”; 当纳米

镍粉与高分子基体材料复合后, 可以制备出电磁波屏蔽材料。电磁波污染已成为当今一大公害。有关电磁波吸收屏蔽产品的研究无论从国防军用还是普通民用来考虑都是非常有意义的。纳米材料所具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等特点使其在吸收和散射这一波长范围电磁波的作用十分突出。其中基于纳米微细镍粉的导电涂料吸收和散射电磁射线的电子矢量能力强、磁矢量的衰减幅度大, 而且经过特殊处理的镍粉还具有优良的抗氧化性、抗腐蚀和抗潮湿的能力, 它在电磁波屏蔽材料中占有很大的比例<sup>[3-5]</sup>。

① 基金项目: 广州市纳米专项基金资助项目(2001-2-124-01)

收稿日期: 2003-07-09; 修订日期: 2003-11-27

作者简介: 邵元智(1963-), 男, 博士, 副教授。

通讯作者: 邵元智, 博士; 电话: 020-84110399; E-mail: stssyz@zsu.edu.cn

准确测定纳米颗粒(晶粒)的尺寸大小及其分布对于正确评估纳米材料的特殊性能具有非常重要的意义。在电磁波吸收和散射材料中, 纳米尺度的电子分布非均匀区域的尺寸大小则是关键参数。这些电子分布非均匀区域既可以由化学成分不均匀的偏聚或第二相的析出所致, 也可以由原子空位集聚的微空洞所致。小角 X 射线散射方法(SAXS)是分析表征这类纳米尺度非均匀团聚的尺寸、分布及其团聚微细结构信息的理想手段<sup>[6-9]</sup>。

本文作者采用 SAXS 方法对水合肼溶液还原法制备的纳米/微米镍粉的内团聚进行了两个方面的表征: 1) 内团聚的尺寸及其分布和比表面积等微观参数的测定; 2) 内团聚的分形维数测定。此外还利用扫描电镜(SEM)直接观察了镍粉的微结构形貌。需要指出的是用 SAXS 方法测定颗粒内团聚与 SEM 方法直接观察的颗粒团聚有不同的物理含义。

## 1 实验

### 1.1 SAXS 方法简述

据经典电磁理论, 当一束极细的 X 射线( $\lambda = 0.1 \text{ nm}$  数量级的电磁波)穿过超细微粒时, 由于微粒区与周围介质(空隙)具有不同的电子密度, 形成电磁场。X 射线就受微粒中所有电子(散射源)的散射, 散射波间的位相差随  $2\theta$  增加而增加, 互相干涉, 合成振幅便减小, 直至零。散射的角域范围有 Bragg 定律估算如下<sup>[6, 8]</sup>:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

对  $\text{CuK}\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ 。当纳米微粒尺度  $d = 1 \sim 100 \text{ nm}$  范围变化时, 其散射角变化幅度为  $2\theta = 5^\circ \sim 5'$ , 这也是通常 SAXS 研究的领域。散射理论表明 SAXS 散射强度  $I$  与散射角度  $2\theta$  的关系曲线同超微粒体系的粒子形状、尺度大小及其分布有密切关系<sup>[6]</sup>。对于常见球形多分散粒子体系, 相应的  $I - 2\theta$  曲线遵守如下关系式<sup>[6, 8]</sup>:

$$I(S) = \rho_e^2 \frac{4\pi}{3} I_e \sum_{j=1}^K E(r_j) R_j^3 \exp\left(-\frac{1}{3} S^2 R_j^2\right) \quad (2)$$

式 3 给出了散射强度与散射角度主关系式(2)中的其它相关物理量。

$$S = 2\pi \sin \theta / \lambda$$

$$r_j = R_j / 0.7746, \quad (3)$$

$$W(r_j) = \frac{I_j}{r_j^3} / \sum_j \frac{I_j}{r_j^3}$$

式中  $S$  为散射角度的另一种表达方式,  $r_j$  和  $R_j$  分别为  $j$  粒子半径和相应的电子回转半径, 而  $W(r_j)$  为尺度为  $r_j$  粒子所占的体积分数。 $I_j$  为  $j$  粒子贡献的散射强度,  $I_e$  则是单电子散射强度,  $\rho_e$  为粒子与介质(空隙)的电子密度差。Jellinek 等把散射强度曲线  $\lg I - (2\theta)^2$  曲线进行逐级切线分解, 求出散射强度曲线在各级的斜率及截距, 由此而求各等级的粒子大小及体积分数。这就是本文作者所采用的分析方法, 具体步骤可参阅文献[6]。

### 1.2 纳米镍粉的制备

实验以  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为还原剂, 用  $\text{NaOH}$  和  $\text{HCl}$  来调节溶液的 pH 值。通过改变各反应物之间的比例以及还原制备工艺, 可制备不同表面形貌的颗粒。在实验过程中加入一定量的分散剂, 一方面能防止颗粒的团聚, 另一方面在颗粒的生长过程中, 让分散剂吸附在颗粒的表面, 从而在一定程度上来控制表面针刺的生长。具体的实验条件范围如下:  $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{Ni}^{2+}]$  为  $3.8 \sim 4.2$ , PVP 为  $0.2 \sim 0.3 \text{ g}$ , 溶液初始 pH 值为  $12.5 \sim 13.5$ , 反应温度为  $55 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 1.3 SAXS 测试试样的制备

能否得到准确的 SAXS 测量结果, SAXS 测试试样的制备过程是十分重要的。我们按照国标 GB/T 13221-91 标准进行了 SAXS 试样的准备<sup>[7]</sup>, 过程简述如下两个步骤:

#### 1) 配备火棉胶丙酮溶液

取无小角散射效应的火胶棉和分析纯丙酮配制成浓度约为  $5\% \sim 10\%$  的火棉胶溶液。

#### 2) 小角散射试片的制备

测试试片的要求如下: 待测粉末在试片中的体积浓度小于  $1\%$ ; 待测试片的厚度控制在对所用 X 射线的吸收衰减率在  $50\% \sim 70\%$ ; 粉末颗粒应分散开来, 在试片的有效尺寸范围内散布较均匀; 试片平整、无裂纹, 尺寸为  $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。参照粉末和火棉胶的密度以及它们对 X 射线的吸收系数, 称取一定量的待测粉末, 量取一定体积的火棉胶丙酮溶液, 倒入小烧杯中。将盛有上述混浊液的烧杯置入超声波粉碎器中, 通过超声振荡进行分散。超声波分散的时间和条件以及团聚的颗粒分散为宜。将烧杯放入烘箱内的平板上, 在温度为  $20 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 相对湿度小于  $50\%$  的条件下, 使粉末混浊液缓慢干燥成片。

### 1.4 微粒体系的分形特征

小角度散射法是在倒空间中研究材料微米级结构的有效方法,其基本思想是:散射强度与被测系统物质分布的傅氏变换有关,如果该系统是分形系统,则其结构特征必定反映在它的散射强度中,形成所谓的分形散射。分形形态是多数超细粉末团聚体拥有的特征。本文作者尝试对所制备的纳米镍粉的内团聚无规结构进行定量描述,以揭示纳米镍粉微粒生长过程。分形体具有标度对称性、自相似性等性质<sup>[10, 15]</sup>。

表面分形维数  $D_s$  由下式决定<sup>[10, 11]</sup>:

$$A \propto R^{D_s} \tag{4}$$

式中  $A$  为表面积,  $R$  为线度量。对于致密且表面光滑的物体  $D_s$  为 2; 对于粗糙表面  $D_s$  为 2~3。

质量分维  $D_f$  由下式决定<sup>[10, 11]</sup>:

$$M \propto (R/R_0)^{D_f} \tag{5}$$

式中  $M$  为质量,  $R_0$  是原子半径。质量分维  $D_f$  反映了粒团如何填充所占空间的一种量度<sup>[11]</sup>。质量分形和表面分形都发生在实际的三维空间中,通常直接观察并不能有效反映三维空间的无规行为。用 X 光或中子进行小角度散射的测量是确定分维的一种有效方法,可以反映出三维立体的信息。基本思想是:微分散射截面与被测系统的“荷”或物质分布的傅氏分量有关。如果该系统是分形结构,那么分维必定反映在微分散射截面里。在每一角域范围(粒径级别),只有某种粒径的粒团产生相应的  $dI$  (与微分散射截面相关)对  $I$  起主要贡献。以  $I-Q$  关系反映对  $dI$  起主要作用的某种特征尺寸  $L$  和  $I$  的关系。 $Q$  是傅立叶频率,和  $2\theta$  相关。

$$Q = 2\pi/L \tag{6}$$

式中  $L$  是特征线度的大小,在所研究体系中则为 1~100 nm 数量级的粒径。

分形粒团产生的 SAXS 散射曲线遵从指数规律<sup>[11]</sup>:

$$I \propto Q^{D_s - 2D} \text{ 或 } I \propto Q^{-P} \tag{7}$$

式中  $-P = D_s - 2D$ ,  $D$  为实空间维,  $P$  为 Porod 斜率。用 SAXS 研究分形实质上就是分析  $I-Q$  曲线的指数。当  $P$  为 4 时,  $D$  为 3,  $D_s$  为 2, 这代表致密光滑的粒团; 当  $P$  为 3~4 时,  $D$  为 3,  $D_s$  为 2~3, 这代表致密体,但表面粗糙,呈表面分形; 若  $P < 3$  时,  $D = D_f = D_s$ , 代表疏松体,呈质量分形。有关本文测量结果的分析讨论就是针对  $P < 3$  情形进行的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SAXS 原始数据

共对 8 个镍粉样品(编号 Sample1~ Sample8)进行了 SAXS 测试,限于篇幅,这里只给出 4 个典型样品的测试分析结果。测量是在日本理学 D/Max-1200X 射线仪上进行的, X 射线照射源为  $\text{CuK}\alpha$ , 扫描角度范围  $0.05^\circ \sim 1.00^\circ$ , 扫描数据采集步长  $0.01^\circ$ 。为了后续 SAXS 数据解谱分析,必须对 SAXS 原始数据进行光滑处理。图 1 所示为 4 个试样的 SAXS 测量相对散射强度  $I/I_0$  与散射角度  $2\theta$  关系,图中散点为原始数据而曲线为经最小二乘法处理的拟合曲线。由图 1 可见经光滑处理后的拟合曲线与原始测量数据散点基本一致。表 1 列出了相应试样解谱后,得到的团聚的最小尺度、最大尺度、平均尺度和比表面积。图 2 所示为相应的尺

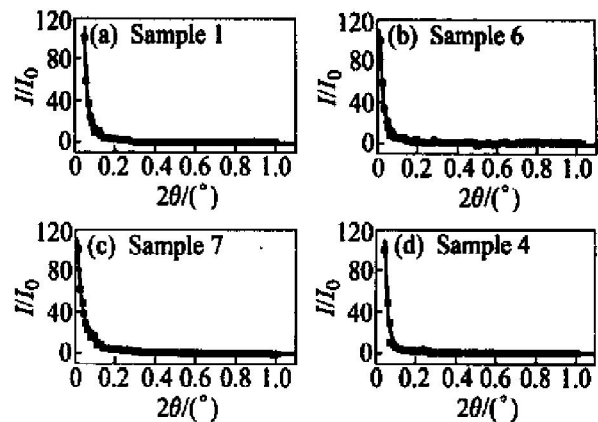


图 1 SAXS 测量原始数据(散点)和经拟合的光滑曲线

Fig. 1 Curves of relative scattering intensity( $I/I_0$ ) vs scattering angle( $2\theta$ ) of different samples (Symbol circle and solid line are raw data points and best-fitting curve)

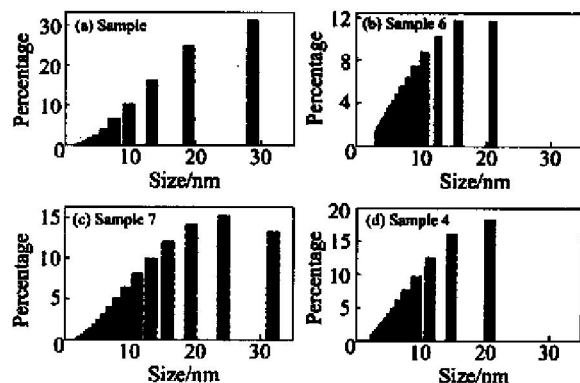


图 2 不同试样尺度分布直方条形图

Fig. 2 Size distribution of clusters in various samples

表 1 不同试样的团聚尺度和比表面积数据

**Table 1** Size and specific area of clusters in different samples

Sample No.	Minimum size/nm	Maximum size/nm	Average size/nm	Specific area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Sample 1	2.2	46.9	17.7	62.5
Sample 4	2.7	33.2	10.7	101
Sample 6	3.5	31.7	9.9	102.2
Sample 7	2.5	44.5	16.6	64.4

度分布关系曲线, 它能显示出更为全面的尺寸分布关系。不同制备态的镍粉的尺度分布差别还是比较突出的。考察这些不同尺度分布下的团聚是否具有跨尺度下的自相似生长分形特征和怎样的空间填充致密程度是十分重要的。图 3 所示为散射强度  $I/I_0$  和 Fourier 分量  $Q$  在双对数坐标中的关系曲线, 直线的斜率即是 Porod 斜率。所有阶段的线性回归相关系数  $R > 0.95$ , 表明具有很好的自相似分形特征。显然 Porod 斜率  $P < 3$ , 此时空间维  $D$  与分形维  $D_f$  相同, 散射体为呈质量分形的疏松体。图 3 表

明不同制备态的镍粉在纳米尺度下的所存在的非均匀团聚具有 1 阶段、2 阶段和 3 阶段的质量生长分形特征。试样的分形维  $D_f$  都小于 1, 表明不同尺度的内团聚都具有离散形态。小尺度阶段的分形维完全小于大尺度阶段的分形维, 这显示小尺度团聚较大尺度团聚具有更为离散和开放的结构形貌, 而大尺度阶段团聚就相对致密和抱团。大团聚内包含的离散开放的小尺度团聚可能是来自于镍粉形核早期尚未充分生长的核胚, 也可能是由于那些正常生长过程中因为反应而出现的元素再分配形成的元素偏聚区域, 具体形式尚不能肯定。目前可以肯定的是这些在长大过程中形成的内团聚符合统计分形生长规律, 在一定尺寸内形成自相似的质量-尺度分布构形。

**2.2 SEM 观察结果**

采用扫描电镜对试样进行了微观形貌观察。图 4 所示为放大 5 万倍 (a) 和 10 万倍 (b) 下试样的典型形貌。镍粉自由颗粒主要为表面长有很多针刺

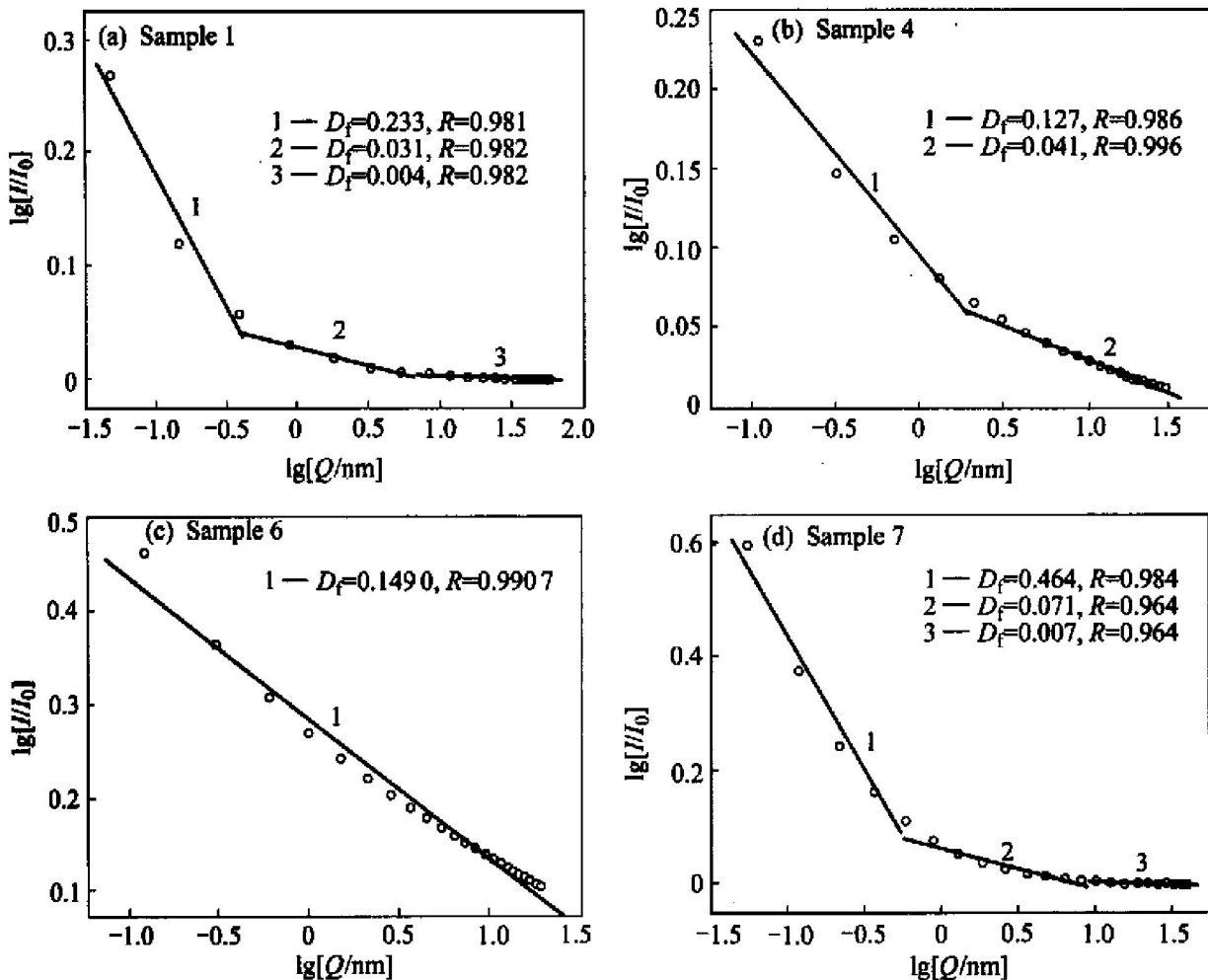


图 3 双对数坐标体系中散射强度  $I/I_0$  与 Fourier 频率  $Q$  关系曲线

**Fig. 3** Curves of relative scattering intensity ( $I/I_0$ ) vs Fourier frequency ( $Q$ ) of different samples in double logarithm scale axis

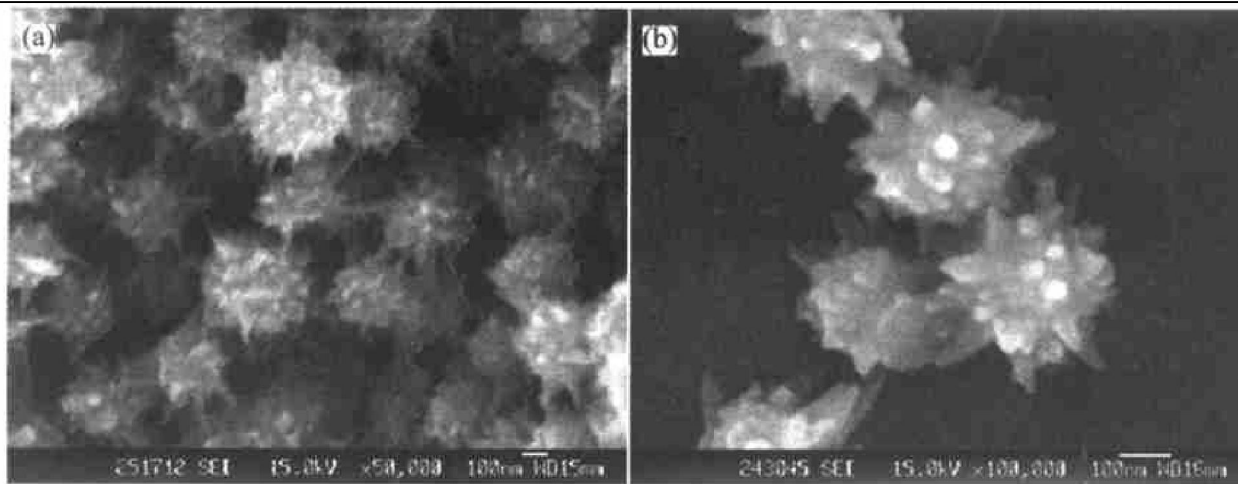


图4 Ni粉在的典型观察形貌

Fig. 4 Typical micrographs of nickel powder  
(a)  $\times 450\,000$ ; (b)  $\times 100\,000$

等轴状态。等轴颗粒的表面针刺是否充分生长与制备工艺条件和分散剂的添加有关。值得注意的是大的等轴颗粒其实又由许多更小的等轴颗粒组成,这从图4(a)可以清楚看到。实际上这仅是构成分形特征的第一层次的自相似嵌套的表面形态。要进一步揭示更为细微的三维自相似嵌套微结构,则探测灵敏度在1~100 nm尺度且采用透射方式的SAXS方法正好发挥其特长。

### 3 结论

通过采用小角X射线散射(SAXS)方法并配合扫描电镜(SEM)观察,对以水合肼溶液还原法制备的纳米金属镍微粉进行了微观结构表征。初步观察和分析了两类性质的微观结构:1)100 nm以上至1  $\mu\text{m}$ 范围的大尺度自由颗粒的形貌特征;2)1~100 nm范围内的小尺度纳米非均匀团聚的自相似生长质量分形特征和致密填充程度。主要结论如下:100 nm以上的大尺度自由颗粒主要以在表面附带生长针刺的致密的等轴状颗粒存在,表面针刺是否充分生长与制备工艺条件和分散剂的添加有关;100 nm以下的小颗粒以相互嵌套包含的内团聚非均匀区域形式存在,并在1~100 nm尺度范围内遵从质量生长分形规律;3阶段、2阶段和1阶段的生长分形模式都存在,其中小尺度团聚非均匀区域呈低致密度的离散状,而大尺度团聚致密性虽然有明显提高但仍然维持离散状。上述特征的生长分形结构的形成与纳米金属镍粉的反应生长模式密切

相关。

致谢:

本工作得到广东省科技重大项目和广州市纳米专项的支持;感谢华南理工大学曾美琴女士在SAXS测量中给予的帮助。

### REFERENCES

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 1.  
ZHANG Li-de, MU Ji-mei. Nanostructured Materials and Nanostructure[M]. Beijing: Science Press, 2001. 1.
- [2] Suryanarayana C. Nanocrystalline materials[J]. Inter Mater Rev, 1995, 40: 41-64.
- [3] Karmhag P, Tesfamichael T, Niklasson G A, et al. Oxidation kinetics of nickel solar absorber nanoparticles[J]. J Phys D, 2001, 34: 400-406.
- [4] 吴行,饶大庆,谢宁,等. 镍基电磁屏蔽涂料的研究[J]. 功能材料, 2001, 32: 240-242.  
WU Xing, RAO Da-qing, XIE Ning, et al. Study on the nickel-based coating materials for shielding electromagnetic emission[J]. Functional Materials, 2001, 32: 240-242.
- [5] 王群,葛凯勇,毛谦谨,等. 超细镍粉在电磁防护功能材料中的应用[J]. 新技术新工艺, 2002(2): 41-43.  
WANG Qun, GE Kai-yong, MAO Qian-jin, et al. Application of ultrafine Ni powder in materials shielding EM

- radiation[J]. *New Technology*, 2002(2): 41 - 43.
- [6] 裴光文, 钟维烈, 岳书彬. 单晶多晶体和非晶物质的 X 射线衍射[M]. 济南: 山东大学出版社, 1989. 386.  
PEI Guang-wen, ZHONG Wei-lie, YUE Shu-bin. *X-ray Diffraction of Crystal and Polycrystal Materials*[M]. Jinan: Shandong University Press, 1989. 386.
- [7] 柳春兰, 张晋远, 唐富强, 等. 超细粉末粒度分布的测定, X 射线小角散射法[J]. *粉末冶金技术*, 1995, 13: 139 - 145.  
LIU Chun-lan, ZHANG Jin-yuan, TANG Fu-qiang, et al. Measurement of size distribution of ultrafine particles by small angle X-ray scattering[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 1995, 13: 139 - 145.
- [8] Gerold V, Kistorz G. Small-angle scattering applications to materials science[J]. *J Appl Cryst*, 1978, 11: 376 - 404.
- [9] 柳 义, 王洪立, 赵 昕, 等. 用 X 光小角散射法研究氧化铁干凝胶结构[J]. *原子能科学技术*, 2002, 36: 539 - 543.  
LIU Yi, WANG Hong-li, ZHAO Xin, et al. Study on the structure of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Xerogels by small angle X-ray scattering[J]. *Atomic Energy Sci Tech*, 2002, 36: 539 - 543.
- [10] 李后强, 汪富泉. 分形理论及其在分子科学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 28.  
LI Hou-qiang, WANG Fu-quan. *Fractal Theory and Its Application in Molecule Science*[M]. Beijing: Science Press, 1991. 28.
- [11] 李恒德. 分形概念及材料研究中的若干分形现象[J]. *材料科学进展*, 1990(4): 121 - 131.  
LI Heng-de. Fractal and some fractal phenomena in materials research[J]. *Mater Sci Progs*, 1990(4): 121 - 131.
- [12] 汪子丹, 龚昌德. 凝聚态物理中的分形[J]. *物理学进展*, 1990, 10: 1 - 56.  
WANG Zi-dan, GONG Chang-de. Fractals in condensed matter physics[J]. *Progs Phys*, 1990, 10: 1 - 56.
- [13] 张济忠. 分形[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995. 116.  
ZHANG Ji-zhong. *Fractals*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1995. 116.
- [14] Meakin P. *Fractal, Scaling and Growth Far From Equilibrium*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 4.
- [15] 陈守吉, 凌复华, Mandelbrot B. 自然界的分形几何学[M]. 上海: 上海远东出版社, 1998. 22.  
CHEN Shou-ji, LING Fu-hua, Mandelbrot B. *The Fractal Geometry of Nature*[M]. Shanghai: Shanghai Far-east Press, 1998. 22.

(编辑 何学锋)