

用小角 X 射线散射法研究溶胶结构

李志宏 孙继红 赵军平 吴 东 孙予罕

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原 030001)

柳 义 生文君 董宝中

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室,北京 100039)

(1999 年 5 月 27 日收到,1999 年 7 月 15 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶方法在碱性条件下制备了 SiO_2 和 ZrO_2 溶胶,应用同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)法研究了溶胶的结构.结果表明,溶胶粒子是多分散的,其生长、聚集受 RLCA 和 Eden 模型的共同控制,是一种非线性的动力学过程,所形成的聚集体呈随机、分岔、稠密不同的结构,具有质量分形的特征.同时还发现所研究溶胶的散射曲线均不遵守 Porod 定理,形成负偏离或正偏离,这说明在溶胶粒子与分散介质间有过渡相存在.对上述偏离进行了定性和定量的分析,提出了正偏离时的定量解析方法,从而得到了胶体系统中有关过渡层(界面层)结构的重要信息.

PACC: 6110; 8270

1 引 言

溶胶-凝胶方法(Sol-Gel)是制备纳米材料的一种有效途径.有机前驱物经过水解和缩聚反应而形成溶胶,溶胶粒子按一定的机理生长、扩散而形成分形状的聚集体^[1-3].胶体的物理化学性质决定了在溶胶粒子与分散介质间必然存在一定的界面层即过渡层^[4],然而用一般的测试方法很难得到有关界面层的结构信息.研究溶胶结构有助于认识溶胶生长的物理化学特征,为实现结构可控提供依据.

小角 X 射线散射(SAXS)是在倒易空间原点附近发生的电子相干散射现象,其实质在于散射体与周围介质之间的电子密度差^[5].SAXS 适于纳米尺度亚微观结构的研究.采用同步辐射有助于提高 X 射线强度和实验的分辨率.通常的 SAXS 实验是在长狭缝准直条件下进行的,所测强度相对于理想针孔准直而言称为模糊数据.小角散射在趋向大角度一侧的强度分布往往很弱,且起伏较大,进行狭缝修正比较困难,而且经狭缝修正后数据点的起伏增大,产生较大的统计误差^[6].因此直接应用模糊强度数据进行解析的方法是方便而实用的^[7,8].

应用非线性科学中的分形理论研究溶胶结构,有助于揭示胶体系统中的动力学机理.SAXS 正是

研究分形结构的有力工具^[9,10].

Porod 定理是 SAXS 中的重要理论之一^[5],主要用于研究具有明锐界面的两相体系的结构.胶体系统中界面层的存在将使散射数据形成对 Porod 定理的偏离效应(负偏离或正偏离),因此分析偏离效应将得到有关界面层的结构信息.文献中有关 Porod 定理负偏离的定性和定量解析已有报道,如对某些聚合物^[7]和合金^[11]中界面层结构的研究,但对正偏离仅见有定性描述^[7,12,13],定量的解析方法未见有报道;应用 Porod 定理的偏离研究胶体粒子的界面结构还未见有报道.

本文分析了在长狭缝准直条件下应用 SAXS 模糊强度数据解析溶胶分形结构和界面层结构的方法,分析了分形结构的形成机理,特别是提出了对 Porod 定理正偏离时的定量解析方法,完善了基于偏离的解析方法,并对结构参量的变化进行了讨论.

2 理论分析

散射体结构的有关信息都包含在 SAXS 散射曲线中.设 h 为散射矢量, $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ 为散射角, λ 为入射 X 射线波长,散射强度为 $I(h)$ (长狭缝准直)对 $I(h)-h$ 曲线进行一定的处理便可以得到有关的结构信息.

2.1 粒度分布

多分散体系的粒度分布由下式给出：

$$I(h) = C \int_0^{\infty} V(R) R^3 I_0(hR) dR, \quad (1)$$

其中 C 为常数, $V(R)$ 在 R_i 时的 V_i 是回转半径为 R_i 的粒子集合体积占体系粒子总体积的百分数, $I_0(hR)$ 是回转半径为 R 的粒子的归一化形象因子或散射函数. 从 (1) 式求粒度分布有多种方法, 本文采用多级斜线法^[14], 用 n 个离散的粒度分布解对应的散射强度叠加去逼近实验强度而得到加权体积粒度分布.

用 (1) 式由模糊散射强度求出的回转半径 R 为表观回转半径, 当颗粒形状接近于圆球形时, 将表观回转半径 R 乘以校正因数 0.76 即得真实回转半径^[15].

2.2 Porod 定理及其偏离

以 $h^3 I(h)$ 对 h^2 作图, 通常可出现如图 1 所示的三种情况.

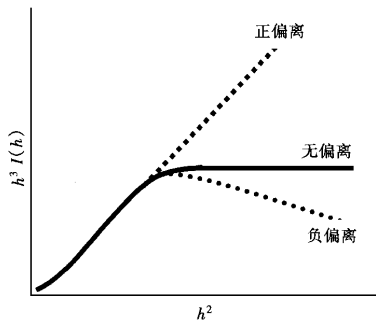


图 1 Porod 定理及其偏离

1) 无偏离 这是散射遵守 Porod 定理的结果, 即在大波矢区域散射曲线的走向应该遵守 h^{-3} (长狭缝准直) 的规律. 也就是说, $h^3 I(h)$ 在大角域应该呈现恒定的值 K , 此值称为 Porod 常数. 这对应于所研究体系中的两相间具有明锐的相界面, 且每一相都具有均一电子密度时的情形. Porod 定理可用如下近似式表示:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} [h^3 I(h)] = K. \quad (2)$$

应用 Porod 定理可进行多种定性和定量分析^[5].

2) 负偏离 当两相间界面模糊, 存在弥散的过

渡层(界面层)时, 散射曲线表现为对 Porod 定理的负偏离. 此时用模糊数据计算界面厚度参数 σ , 界面层厚度 E 如下^[6-8]:

$$I(h) = Kh^{-3} \exp(-\sigma^2 h^2), \quad (3)$$

$$E = \sqrt{2\pi} \sigma, \quad (4)$$

其中 K 为 Porod 常数.

3) 正偏离 当体系除散射体外还存在微电子密度不均匀区时(即微电子密度起伏), 散射曲线表现为对 Porod 定理的正偏离^[7, 12, 13], 如对聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的无定形和半晶聚合物的研究^[12]和对一种碳纤维(1340 °C 碳化)^[13]的研究都已证明体系中存在导致正偏离的微电子密度不均匀区, 但这种不均匀区的尺度不详, 仅被当作背景处理^[12]或作一些定性的讨论^[13]. 从下面的讨论我们可以看出对于胶体系统, 当散射体尺度与微电子密度不均匀区尺度相当时, 呈正偏离效应.

经对实验数据的拟合得出如下公式以模糊数据计算微电子密度不均匀区的尺度 E :

$$I(h) = Kh^{-3} \exp(\sigma^2 h^2), \quad (5)$$

$$E = \sqrt{2\pi} \sigma. \quad (6)$$

2.3 分形解析

大多数随机聚集过程均产生分形结构^[1-3, 16]. 分形是一类无特征长度、自相似的结构, 其不规则程度的定量表征参数是分形维数 D , 分形维数 D 往往与其他结构及性能参量有一定的关联, 它还在一定程度上反映分形的形成机理. 分形物体的 SAXS 具有如下特征^[9, 10, 17, 18]:

$$h^{-1} I(h) = I_0 h^{-\alpha} \quad (7)$$

或

$$\ln [h^{-1} I(h)] = \ln I_0 - \alpha \ln h, \quad (8)$$

其中 $I(h)$ 为模糊散射强度; I_0 为常数; α 为介于 0—4 之间的值, 当 $3 < \alpha < 4$ 时, 散射体为表面分形, 其维数 $D_s = 6 - \alpha$; 当 $0 < \alpha < 3$ 时, 散射体为质量分形, 其维数 $D_m = \alpha$. 所以, 若 $\ln I(h) - \ln h$ 存在线性区域, 则表明分形的存在, 进而可确定是表面分形还是质量分形.

3 实 验

采用溶胶-凝胶方法, 分别以正硅酸乙酯 (TEOS) 和正丙醇锆为前驱体, 以聚乙二醇 (PEG) 和双甘醇为改性剂, 以氨水为催化剂, 通过水解和缩聚

反应制得 SiO_2 溶胶和 ZrO_2 溶胶。

应用同步辐射 X 射线源进行样品的 SAXS 测试,长狭缝准直系统,入射 X 射线波长为 0.154 nm,采用成象板法检测散射强度,散射角度 2θ 约为 $0^\circ\text{--}3^\circ$ 。数据处理采用自编程序进行,散射强度进行空白和样品吸收的校正,但不进行狭缝准直的校正。

4 结果与讨论

SAXS 结果示于表 1、表 2 和表 3 中。 \bar{R} 为溶胶平均回转半径, $\bar{\phi}$ 为溶胶平均粒度(假定为球形时的直径), σ 为界面厚度参数, E 为界面层厚度, D_m 为质量分形维数。

表 1 SiO_2 -5% PEG200 溶胶体系结构随陈化时间的变化

编号	陈化时间/月	Porod 行为	\bar{R}/nm	$\bar{\phi}/\text{nm}$	σ	E/nm	D_m
1	2	正偏离	0.60	1.55	0.54	1.35	0.30
2	7	负偏离	13.17	34.02	4.38	10.98	2.20
3	12	负偏离	16.54	42.71	8.58	21.51	2.56

表 2 SiO_2 -5% PEG 溶胶体系结构随 PEG 分子量的变化(陈化 7 月)

编号	PEG 分子量	Porod 行为	\bar{R}/nm	$\bar{\phi}/\text{nm}$	σ	E/nm	D_m
2	200	负偏离	13.17	34.02	4.38	10.98	2.20
4	400	负偏离	10.58	27.33	2.39	5.99	2.13
5	600	正偏离	0.65	1.68	0.54	1.35	0.32

表 3 ZrO_2 溶胶体系结构(陈化 10 天)

编号	双甘醇	Porod 行为	\bar{R}/nm	$\bar{\phi}/\text{nm}$	σ	E/nm	D_m
6	(无)	正偏离	0.58	1.49	0.54	1.35	0.23
7	4:1*	正偏离	0.24	0.63	0.53	1.33	0.33

* 指双甘醇与正丙醇锆的摩尔之比为 4:1。

各个样品均显示出较强的小角散射效应,说明有溶胶粒子的生成,粒子与介质间存在较明显的电子密度差。

在碱性催化条件下,随着 TEOS 的水解和缩聚反应的进行,新核的生成和成核的生长同时进行,所得溶胶是在不同时刻生成的晶核上长大的,所以形成多分散的溶胶体系,即溶胶粒度呈一定的分布,如图 2 所示(横坐标为粒度,纵坐标为相应粒度溶胶的体积百分数),尺度介于纳米尺寸范围,这是制备纳米材料的基础。不过分布曲线基本都呈单峰分布,最可几分布都位于分布曲线的小尺度区,半峰宽较窄;向大尺度也有扩展,但所占比例很小,这说明溶胶粒

子粒度分布还是相对集中的,这符合 Brinker 的理论^[19]。SAXS 与激光散射粒度仪所测粒度分布曲线(如图 3 所示,横坐标为粒度,纵坐标为重量百分数)相似,平均粒度相符,均为 27 nm 左右。透射电子显微镜观察也得到了同样的结果(图 4)。

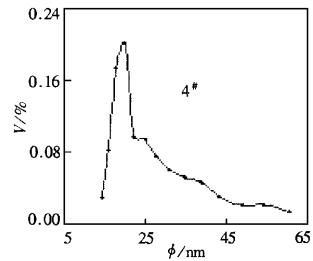


图 2 SiO_2 溶胶 SAXS 粒度分布(4#)

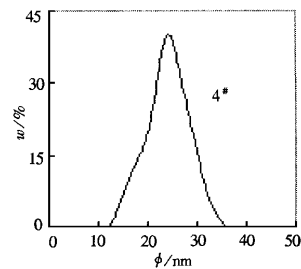


图 3 SiO_2 溶胶激光散射粒度分布(4#)



图 4 SiO_2 溶胶透射电子显微镜照片(4#)

由表 1 可知,随着陈化时间的延长, \bar{R} 和 $\bar{\phi}$ 都在迅速增大,表明粒子在进一步聚集长大。

由表 2 可知,在同样的陈化时间下,随着所加 PEG 分子量的增加,溶胶粒子急剧变小,这表明 PEG 起着限制粒子长大的作用,随着 PEG 分子量

增大,更有效地包裹粒子,并限制其过分长大.表3表明双甘醇对 ZrO_2 溶胶所起的作用与 PEG 对 SiO_2 溶胶的作用相似.

分析表明,各个溶胶的 $\ln I(h) \sim \ln h$ 曲线在中间波矢区域均具有线性关系(如图5所示),这说明溶胶具有质量分形的特征,即质量分布具有标度不变性,同时也说明粒子产生、运动、聚结是一种不确定的、随机的、不可逆的过程,因而也就是一种非线性的过程.随机性是溶胶粒子布朗运动所固有的特征.现考察非线性聚集过程的机理,设想在时刻 $t=1$ 方形点阵的中心处具有一个种子微粒,从别处通过布朗运动扩散过来的微粒到达种子微粒近邻时可在四个生长点处与种子微粒发生黏结,这四个生长点具有相同的生长概率 $P_i = 1/4$ ($i=1, \dots, 4$) (图6(a)).当第一个微粒黏结后就出现了一个质量为 $M=2$ 的集团.在 $t=2$ 时刻相应地就有6个可生长的格点(图6(b)),但它们的生长概率却不再是完全相等的,其中有四个生长点的概率比较小(约0.14),而在尖端的两个生长点则有较大的概率(约0.22).这说明处于尖端的点要比处于内部一些的点容易生长.当集团继续生长时,处于尖端的点会得到更大的生长概率.这里屏蔽效应的影响是很明显的,即最前面的分枝的尖端能最有效地俘获住扩散过来的粒子.这样,小的涨落便被扩大,即被强化,这个不稳定性与布朗运动所固有的随机性结合起来,便形成一

种开放的、无序的、不规则的、统计自相似的和标度不变的分形体系,这正是溶胶-凝胶科学中的貌似复杂的深层次的规律性.当然,化学反应的条件不同,粒子的生长概率会发生变化,屏蔽效应的强弱也不一样,因而所形成的聚集体结构各异.溶胶-凝胶过程中的动力学生长有扩散控制和反应控制等模型^[20],不同的模型代表不同的机理和不同的结构.在催化条件下,粒子间存在短程相互作用,动力学过程受反应控制.在碱性催化条件下,水解慢而缩聚相对较快,溶胶粒子呈多分散,在发生反应控制集团-集团凝聚(RLCA)的同时,单体仍在不断地产生,所以也发生了反应控制单体-集团凝聚(Eden).RLCA和Eden的共同作用导致形成分岔而又相对紧密的质量分形体, D_m ($2^{\#}$, $3^{\#}$ 和 $4^{\#}$) 介于 RLCA 的理论值 2.1 与 Eden 的理论值 3.0 之间.质量分形维数 D_m 反映粒子和集团的聚集状态、疏密程度,即质量分布. D_m 越小,结构越稀疏.相对短的反应时间内,生成的溶胶粒子小而粒度又相对集中即分散小,故 D_m 很小.随着陈化时间的延长,分形维数增大,质量分布越不规则,结构逐渐致密.在同样的陈化时间下,随着所加高分子添加剂 PEG 分子量的增加,由于其分枝网络作用限制粒子的聚集生长而使屏蔽效应增强,分形维数减小,结构变稀疏.双甘醇对 ZrO_2 溶胶的作用与 PEG 对 SiO_2 溶胶的作用相似.

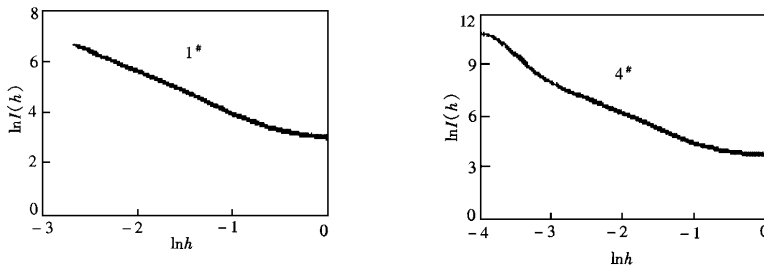


图5 溶胶 $\ln I(h) \sim \ln h$ 曲线 ($1^{\#}$ 和 $4^{\#}$)

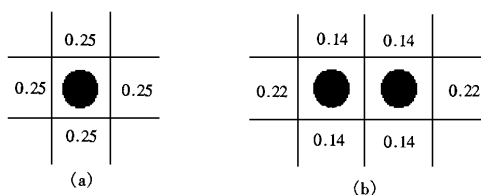


图6 非线性生长概率示意图

本文所研究溶胶体系的小角散射均不遵守 Porod 定理,表现为不同程度的正偏离或负偏离,这表明散射体系中有第三相(界面层)存在.图7示出了 $1^{\#}$ 样品的正偏离和 $4^{\#}$ 样品的负偏离.

由于溶胶粒子与分散介质之间存在电子密度差而导致小角散射的产生,对散射曲线的解析一般将它们看成是准两相体系.实际上由于溶胶粒子尺度处于纳米数量级,较小的几何尺寸、庞大的比表(界)

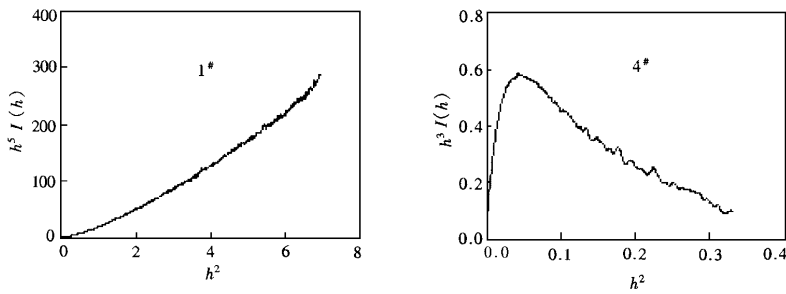


图 7 溶胶 Porod 图(1#和4#)

面效应,将导致很高的表面能,粒子必然吸附一定的介质以降低其表面能,从而形成一定的界面层,这种界面层往往也就是溶剂化层,溶剂化层的存在是溶胶粒子所以能稳定的主要原因之一^[5]。虽然界面层的化学结构还不清楚(可能含有中间相、表面改性剂和溶剂等),但其电子密度可能介于溶胶粒子与分散介质之间,也正是由于界面层的存在,而导致小角散射在大波矢区对 Porod 定理的偏离。从本系列实验中可以看出当溶胶粒子很小(小于 2 nm,如 1#, 5#, 6#, 7#),具有庞大的比表面和表面能,而其界面层厚度却可与粒子尺度(不包括界面层)相当时,对 Porod 定理呈正偏离;而当溶胶粒子长大,比表面减小,表面能相对降低,半径远大于其界面层厚度时,对 Porod 定理呈负偏离。陈化时间短,水解和缩聚反应远未完成,形成微小粒子的同时,表现出极微区域的电子密度起伏,电子的局域性和相干性比较强,对 Porod 定理呈正偏离效应;陈化时间延长,粒子长大,对 Porod 定理呈负偏离效应。正偏离和负偏离都反映的是胶体系统所特有的界面层的存在。界面层

是对溶胶进行改性的基础。

从表 1—表 3 可以看出,当质量分形维数 D_m 很小(小于 1)时,散射呈正偏离效应,而当 D_m 较大(大于 2)时,散射呈负偏离,其中的本质联系还不清楚。

小角散射中 Porod 定理正负偏离的本质原因是相当复杂的,与电子的局域性和相干性、散射体的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应和分形特征等因素有关,这方面工作有待于进一步研究。本文有关正偏离的解析对于非胶体系统可能有一定的借鉴作用。

通过以上的分析和讨论可以看出,在碱性催化条件下溶胶粒子是多分散的。在溶胶粒子与分散介质间存在过渡层即界面层。溶胶粒子生长、运动、聚结是一种非线性的过程,粒子的质量分布具有分形特征。高分子改性剂的植入对溶胶粒子起着包裹作用,限制粒子的过分长大,有助于形成较为均匀的溶胶粒子。改性剂的分子量越大,这种作用越明显。

- [1] Peter W. J. G. Wijnen, Theo P. M. Beelen, Kees P. J. Rumers, Han C. P. L. Saeijs, Rutger A. Van Santen, *J. Appl. Cryst.* **24**(1991), 759.
- [2] L. Matejka, J. Pleštil, K. Dusek, *J. Non-Cryst. Solids*, **226**(1998), 114.
- [3] I. Krakovsky, H. Urakawa, K. Kajiwara, S. Kohjiya, *J. Non-Cryst. Solids* **231**(1998), 31.
- [4] Edited by Tianjin University, Physical Chemistry(Secondary Edition, Volume II) Higher Education Press, Beijing, 1987) p. 363(in Chinese)天津大学物理化学教研室编.物理化学(第二版)下册高等教育出版社,北京,1987)第 363 页.]

- [5] G. W. Pei, W. L. Zhong, S. B. Yue, X-ray Diffraction of Monocrystal, Polycrystal and Noncrystal Matter(Shandong University Press Jinan, 1989), p. 386(in Chinese)裴光文、钟维烈、岳书彬.单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射(山东大学出版社,济南,1989),第 386 页.]
- [6] Y. P. Zhu, Journal of Chinese User of the Rigaku X-ray Diffractometer **2**(1995), 149(in Chinese)朱育平,理学 X 射线衍射仪用户协会论文集 **2**(1995),第 149 页.]
- [7] J. T. Koberstein, B. Morra, R. S. Stein, *J. Appl. Cryst.* **13**(1980), 34.
- [8] T. Hashimoto, M. Fujimura, H. Kawai, *Macromolecules*, **13**(1980), 1660.

- [9] H. D. Bale , P. W. Schmidt , *Phys. Rev. Lett.* , **53**(1984) , 596.
- [10] M. H. Reich , I. K. Snook , H. K. Wagenfeld , *Fuel.* , **71**(1992) , 669.
- [11] Z. G. Chai , C. F. Meng , *J. Appl. Cryst.* , **31**(1998) , 7.
- [12] J. Rathje , W. Ruland , *Colloid & Polymer Sci.* , **254**(1976) , 358.
- [13] M. Zhang , F. L. Meng , Z. F. Meng , *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis* , **1**(1997) 66 [in Chinese] 张 明、孟繁玲、孟昭富 , *吉林大学自然科学学报* , **1**(1997) 66] .
- [14] C. L. Guo , Y. H. Huang , *Journal of Inorganic Materials* , **6**(1991) , 336 [in Chinese] 郭常霖、黄月鸿 , *无机材料学报* , **6**(1991) , 336] .
- [15] S. T. Huang , Structure and Structural Analysis of Noncrystal Material(Science and Technology Press , Beijing , 1987) , p. 142 (in Chinese] 黄胜涛 , *非晶态材料的结构和结构分析*(科技出版社 , 北京 , 1987) , 第 142 页] .
- [16] B. B. Mandelbrot , *The Fractal Geometry of Nature*(Freeman , San Francisco , 1982) .
- [17] Phillip McMahon , Ian Snook , *J. Chem. Phys.* , **105**(1996) , 2223.
- [18] D. W. Schaefer , J. E. Martin , P. Wiltzius , D. S. Cannell , *Phys. Rev. Lett.* , **52**(1984) , 2371.
- [19] Brinker C. J. , Scherer G. W. , *Sol-Gel Science , The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*(Academic Press , San Diego , CA , 1990) .
- [20] P. Meakin , *Phys. Rev. Lett.* , **51**(1983) , 1119.

STUDY OF SOL STRUCTURE BY SAXS

LI ZHI-HONG SUN JI-HONG ZHAO JUN-PING WU DONG SUN YU-HAN

(State Key Laboratory of Coal Conversion , Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China)

LIU YI SHENG WEN-JUN DONG BAO-ZHONG

(National Synchrotron Radiation Laboratory , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

(Received 27 May 1999 ; revised manuscript received 15 July 1999)

ABSTRACT

SiO₂ and ZrO₂ sols were prepared by base-catalyzed hydrolysis and condensation of alkoxides in alcohol. PEG and diglycol were used as organic modifiers of SiO₂ and ZrO₂ sols respectively. The structure evolution during the sol-gel process was investigated by small angle X-ray scattering (SAXS) with synchrotron radiation as X-ray source. SAXS results show that the silica and zirconic sols are polydispersed , i. e. , with proper size distribution. SAXS results also show that silica and zirconic aggregates are mass fractals , fractal dimensions span the regime 0.23—2.56 corresponding to very sparse and more branched and compact structures. The formation of a mass fractal is a kind of nonlinear process. Both RLCA and Eden models dominate the kinetic growth under base-catalyzed condition. It is also shown that the SAXS profiles do not agree with Porod 's law and have negative or positive slopes , suggesting that the dispersive interfacial layer exists between sol particle and dispersing agent. The thickness of the interfacial layer falls between approximately 1.00 and 22.00 nm for samples prepared under various conditions. Both agreement with and deviation from Porod 's law in SAXS are summarized , especially proposing the analysis method upon positive deviation with slit-smearred SAXS data.

PACC : 6110 ; 8270