

小角 X 射线散射方法测定二氧化硅干凝胶的平均孔径^{*}

李志宏 孙继红 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,北京 100039)

(1999 年 11 月 13 日收到,2000 年 1 月 2 日收到修改稿)

提出了当多孔体系的小角 X 射线散射不遵守 Porod 定理的情况下,应用 Debye 法(相关函数法)和 Guinier 法(逐级切线法和多级斜线法)计算它们的平均孔径的方法.对不同制备条件下部分二氧化硅干凝胶的测试,取得了比较一致的结果,并与氮气吸附法测定结果进行了对比.

关键词:小角 X 射线散射,二氧化硅干凝胶,平均孔径

PACC:6110,6140

1 引 言

用溶胶-凝胶方法制备的二氧化硅(SiO_2)干凝胶是一类多孔性材料,平均孔径是这类多孔性材料的基本物理参数之一.由于孔隙与基体之间存在电子密度差,而且这些孔隙大都处于纳米尺度范围,所以小角 X 射线散射(SAXS)是研究这类多孔性材料孔隙结构的有效方法^[1,2].

SAXS 测定平均孔径有几种方法,如 Guinier 法(包括逐级切线法和多级斜线法等)、Debye 法即相关函数法等.应用这些方法测定平均孔径,目前还仅限于具有明锐界面的严格的两相体系,即散射遵守 Porod 定理的体系.对于偏离散射理论即两相界面弥散或存在微电子密度起伏的散射体系,本文提出了计算平均孔径的相应的方法,从而使 SAXS 可适用于测定各种多孔性材料的平均孔径.

本文应用长狭缝准直条件下所测模糊强度数据进行解析,对上述几种方法的测定结果进行了比较和讨论,并与氮气吸附法测定值进行了对比.

2 平均孔径计算方法

2.1 遵守 Porod 定理的散射体系

对于具有明锐界面的严格的两相体系,即散射

遵守 Porod 定理的体系,其散射通过 $\ln[h^3 I(h)]h^2$ 变换在大波矢区应呈一定值,如图 1(a)曲线 1 所示,即

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \{\ln[h^3 I(h)]\} = \ln K, \quad (1)$$

式中 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, $I(h)$ 为模糊散射强度(长狭缝准直), K 称为 Porod 常数.当多孔体系遵守 Porod 定理时,其平均孔径用以下方法计算:

1) Debye 法

根据 Debye 散射理论,对于遵守 Porod 定理的体系,其散射也必符合 Debye 散射理论,即在长狭缝准直条件下下式成立^[3]:

$$I(h)^{-2/3} = C^{-2/3} + C^{-2/3} A_c^2 h^2, \quad (2)$$

式中 C 为常数, A_c 为相关距离.在相当宽的散射矢量范围内, $I(h)^{-2/3}h^2$ 呈一直线,如图 1(b)曲线 1 所示,由直线斜率对截距的比值即得相关距离 A_c ,代入下式即可求出平均孔径:

$$\bar{\phi} = \frac{A_c}{1-P}, \quad (3)$$

式中 P 为孔隙率,可通过真、假密度的测定换算求得,也可通过绝对强度的测定由不变量计算而得.

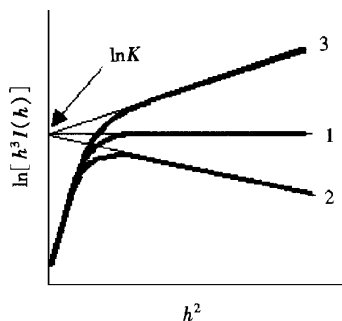
2) Guinier 法

对于稀疏的单分散体系

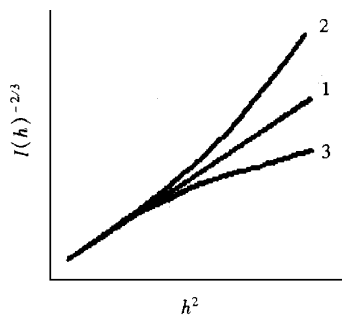
$$\ln I(h) = \ln I(0) - \frac{1}{3} R^2 h^2. \quad (4)$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号 29625307)资助的课题.

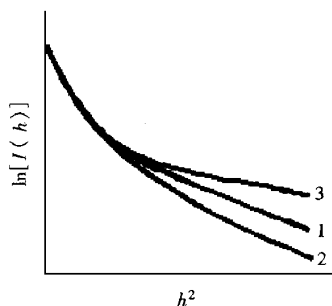
[†] 通讯联系人.



(a) Porod 曲线



(b) Debye 曲线



(c) Guinier 曲线

图 1 SAXS 曲线

这就是著名的 Guinier 近似式,其中 $I(0)$ 为在零度角处的散射强度, R 为散射体的回转半径. 由 (4) 式可知, 当实际体系服从 Guinier 定律时, $\ln I(h) \cdot h^2$ 图应为一一直线, 由直线斜率可求得 R , 进而可换算出散射体的特征长度. 如假定散射体为球形孔隙, 则直径即为孔径.

大多数散射体系是多分散的, 此时 $\ln I(h) \cdot h^2$ 图已不再是一条直线, 而是一条上凹的曲线, 如图 1 (c) 曲线 1 所示. 由此曲线解出孔径分布, 便可求出平均孔径 $\bar{\phi}$:

$$\bar{\phi} = \sum \phi_i \nu_i, \quad (5)$$

式中 ν_i 为尺寸为 ϕ_i 的孔集合体积占孔隙总体积的百分数.

由 $\ln I(h) \cdot h^2$ 曲线解析孔径分布有多种方法, 常用的有逐级切线法^[4]和多级斜线法^[5]. 孔径分布的解析直接采用模糊强度, 最后孔径需乘上校正因子 0.76 (假定孔为球形)^[6].

2.2 偏离 Porod 定理的散射体系

当多孔体系偏离 Porod 定理即基体与孔之间存在弥散界面层或基体内存在微电子密度不均匀区 (即微电子密度起伏, 也称热密度起伏) 时, 其散射在大波矢区分别呈现斜率为负和正的直线, 分别称为负偏离^[7]和正偏离^[7,8], 如图 1 (a) 曲线 2 和 3 所示. 可用如下公式拟合曲线 2 (负偏离) 大波矢区直线:

$$\ln [h^3 I_{\text{obs}}(h)] = \ln K - \sigma^2 h^2. \quad (6)$$

曲线 3 (正偏离) 的定量解析还未见报道. 作者试验可用如下公式拟合曲线 3 大波矢区直线^[9]:

$$\ln [h^3 I_{\text{obs}}(h)] = \ln K + \sigma^2 h^2, \quad (7)$$

式中 I_{obs} 为实测散射强度, σ 分别为界面厚度参数和与微电子密度不均匀区尺度相关的参数, K 为 Porod 常数.

由于多孔性材料基体结构的微不均匀性, 表现为散射在高角区对 Porod 定理的偏离, Debye 散射曲线和 Guinier 曲线也必发生相应的偏离, 如图 1 (b) 和 (c) 曲线 2 (负偏离) 和 3 (正偏离) 所示, 从而造成孔隙散射的失真. 因此, 在测定孔隙结构时应该对正、负偏离进行校正, 应用 (6) 和 (7) 式分别拟合负偏离和正偏离, 求出 K 和 σ , 将图 1 (a) 曲线 2 和 3 校正至曲线 1, 得到孔隙的散射 $I(h)$. 校正公式如下:

$$\ln [h^3 I(h)] = \ln [h^3 I_{\text{obs}}(h)] + \sigma^2 h^2 \quad (\text{负偏离}); \quad (8)$$

$$\ln [h^3 I(h)] = \ln [h^3 I_{\text{obs}}(h)] - \sigma^2 h^2 \quad (\text{正偏离}). \quad (9)$$

按照图 1 (a) 曲线 1 对应的散射强度进行变换, 得到相应的 Debye 散射曲线和 Guinier 曲线, 如图 1 (b) 曲线 1 和图 1 (c) 曲线 1 所示, 此时即可按照前述方法进行平均孔径的计算.

3 实 验

采用溶胶-凝胶方法, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 以聚乙二醇 (PEG), 聚氧乙烯 (AEO) 和聚氧

乙烯醚(L)为改性剂,氨水为催化剂,通过水解和缩聚反应制得二氧化硅溶胶和凝胶.将凝胶在一定温度下焙烧而制得干凝胶.所制样品如表1所示.

表1 SAXS 样品					
编号	样 品	添加剂	添加量/%	老化时间 /d	焙烧温度 /℃
1	硅干凝胶	AEO-9	5.0	7	450
2	硅干凝胶	AEO-15	5.0	30	450
3	硅干凝胶	PEG200	5.0	7	600
4	硅干凝胶	AEO-9	2.0	7	450
5	硅干凝胶	L61	0.7	7	450
6	硅干凝胶	AEO-9	10.0	7	450

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,采用成像板法检测散射强度,散射角度 2θ 约为 $0\text{--}3^\circ$.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.

氮气吸附实验是以 N_2 为吸附质(77 K)在 AS-AP2000 物理吸附仪上进行.

4 结果与讨论

分别用相关函数法、逐级切线法和多级斜线法计算了各个样品的平均孔径,结果如表2所示.相关函数法中所用到的孔隙率由绝对强度的测量而求得.对这些样品还进行了氮气吸附法测试(3号除外)结果也列入表2.

样 品	Debye 法		Guinier 法		氮气吸附法
	Debye 散射行为	相关函数法平均孔径/nm	逐级切线法平均孔径/nm	多级斜线法平均孔径/nm	氮气吸附法平均孔径/nm
1	负偏离	5.24	5.68	5.38	4.46
2	负偏离	7.67	7.77	7.16	6.50
3	负偏离	17.87	16.57	17.37	—
4	正偏离	4.82	5.26	4.79	4.26
5	正偏离	5.00	5.25	4.74	3.43
6	正偏离	6.37	5.89	5.54	4.36

二氧化硅干凝胶为多孔性材料,依制备条件的不同,对 Porod 定理呈现出了正、负偏离的不同效应,如图2所示(1号负偏离样品和4号正偏离样品),同时也必相应地产生对 Debye 和 Guinier 散射曲线的偏离,这反映了干凝胶基体微结构上的变化.基体与孔之间的弥散过渡层的厚度和基体结构上的微不均匀区尺度一般很小,主要影响孔隙在高角区的散射.负偏离时,高角区的 Porod 曲线向下弯,Debye 曲线向上翘,Guinier 曲线曲率半径增大;正偏离

时则呈相反的变化趋势.为了得到真实的孔的散射,应该对正、负偏离进行校正,应用 Porod 曲线校正最为容易.将图2中发生偏离的曲线按照前述方法分别进行校正,还原出孔隙的散射强度,然后再变换出 Debye 和 Guinier 曲线,此时即可进行平均孔径的计算.当然随样品的不同,SAXS 所测到的角度(亦即矢量)范围也不同.由表2看出,Debye 法和 Guinier 法所得出的平均孔径数值较接近.SAXS 测定结果较氮气吸附法测定结果略高,这主要是因为这两种

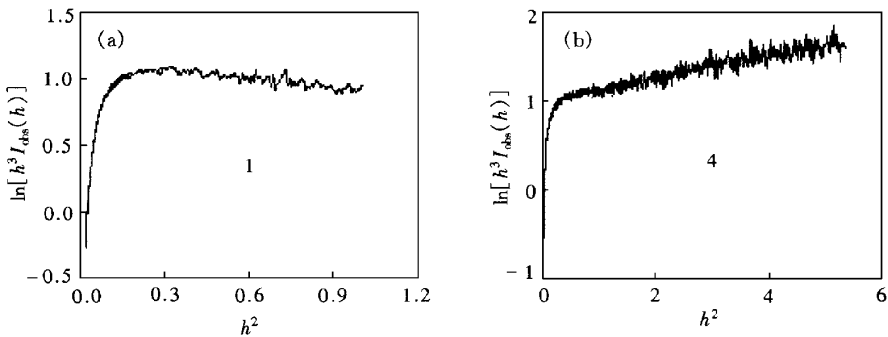


图2 二氧化硅干凝胶 Porod 图

方法的数学处理模型不一样 ,SAXS 方法基于球形孔模型 ,而氮气吸附方法基于圆柱孔模型 .

应用 Debye 法(相关函数法)测定平均孔径的同时也对材料基体的结构均匀性给出了定性的描述 (由遵守或偏离而判定) ,但必须知道孔隙率 ;应用 Guinier 法(逐级切线法和多级斜线法)求平均孔径的同时可以给出大致的孔尺寸分布 ,而无需知道孔隙率 ;当散射强度在高角区起伏较大时 ,应用 Guinier 法不易操作 ,而应用 Debye 法则相对简单 , SAXS 是研究多孔材料结构的有效方法 .

[1] Tang-sheng Gu ,Shun-sen Shi ,Guang-ming Lin ,*Acta Physica Sinica* **48**(1999) ,267(in Chinese) 古堂生、石舜森、林光明 ,*物理学报* **48**(1999) 267] .
[2] P. Wang ,A. Emmerling ,W. Tappert *et al.* ,*J. Appl. Cryst.* , **24**(1991) ,777 .
[3] D. S. Brown ,F. P. Warner ,R. E. Wetton ,*Polymer* ,**13**(1972) , 575 .

[4] Sheng-xiong Dong ,Jin Zhang ,Jun-ming Hong ,*J. Fuzhou University* **25**(3)(1997) ,112(in Chinese) 董声雄、张 金、洪俊明 ,*福州大学学报* **25**(3)(1997) ,112] .
[5] Chang-lin Guo ,Yue-hong Huang ,*J. Inorganic Materials* ,**6**(1991) ,336(in Chinese) 郭常霖、黄月鸿 ,*无机材料学报* ,**6**(1991) ,336] .
[6] Sheng-tao Huang ,*Structure and Structural Analysis of Noncrystal Materials*(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] .
[7] J. T. Koberstein ,B. Morra ,R. S. Stein ,*J. Appl. Cryst.* ,**13**(1980) ,34 .
[8] Ming Zhang ,Fan-ling Meng ,Zhao-fu 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] .
[9] Zhi-hong Li ,Ji-hong Sun ,Dong Wu *et al.* ,*Acta Physica Sinica* **49**(2000) ,775(in Chinese) 李志宏、孙继红、吴 东等 ,*物理学报* **49**(2000) ,775] .

DETERMINATION OF AVERAGE PORE DIAMETER OF SiO₂ XEROGELS BY SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING *

LI ZHI-HONG SUN JI-HONG 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
(Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)
(Received 13 November 1999 ; revised manuscript received 2 January 2000)

ABSTRACT

Small angle X-ray scattering(SAXS) with synchrotron radiation as X-ray source has been used to study the structure of SiO₂ xerogels prepared by sol-gel process. All SAXS profiles in this paper deviate from Porod 's law and show negative or positive deviation. In order to obtain the information of pore in SiO₂ xerogels , we have proposed the corresponding methods to correct the negative and positive deviations from Porod 's law. Then , the average pore diameter of SiO₂ xerogels is determined with Debye 's method and Guinier 's method , separately , and the results are found to be close to each other. The average diameters fall in the rangl 3-25 nm for samples prepared under various conditions. The results of SAXS are also close to that determined by N₂ adsorption method at 77 K with ASAP2000.

Keywords : small angle X-ray scattering , SiO₂ xerogels , average pore diameter

PACC : 6110 , 6140

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 29625307).