

小角 x 射线散射法研究甲基改性氧化硅凝胶的 双分形结构*

徐 耀 李志宏 范文浩 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)

王 俊 董宝中

(中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室,北京 100039)

(2002 年 4 月 23 日收到,2002 年 6 月 11 日收到修改稿)

以正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) 和甲基三乙氧基硅烷 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (MTES) 为前驱体,通过共水解法和两步法制备出两种不同的甲基改性氧化硅凝胶,在北京同步辐射光源 (BSRF) 小角 x 射线散射 (SAXS) 站测量了凝胶的散射强度,计算了凝胶的平均粒径、两相间比表面积等参数,在此基础上分析了凝胶的分形特征,发现存在两个尺度上的分形结构,分别对应于从 SiO_2 原生颗粒到一次团聚体和从一次团聚体到簇团两种尺度.辅以透射电子显微镜 (TEM) 观测,证实由两种方法获得的凝胶具有非常不同的微观结构.实验证明,利用 SAXS 技术研究甲基改性凝胶的分形特征是获得凝胶微观结构的有力工具.

关键词:甲基改性凝胶,氧化硅,小角 x 射线散射 (SAXS),分形结构

PACC: 6110, 6140

1. 引 言

小角 x 射线散射 (SAXS) 是研究溶胶凝胶微结构的有力手段^[1-3],应用该技术研究胶体凝聚过程和多孔凝胶结构已有约 30 年的历史,Brinker 在这方面已作了很好的总结^[4]. Zarzycki^[5], Keefer 和 Schaefer^[6] 从理论模型上分析了溶胶凝胶合成过程中出现的分形结构,为理解凝胶分形结构奠定了基础.利用 SAXS 技术研究单一成分凝胶中的分形结构还可见于文献 7—11]. 目前凝胶的制备不再局限于单一成分,由多种前驱物制备的改性凝胶有更为广泛的应用,对于改性凝胶分形特征的 SAXS 研究是个新的课题.

分形体系具有统计自相似性和标度不变性.对于凝胶体系,则分为质量分形和表面分形两种情况.质量分形是指物体的质量 M 以其半径 R 的指数函数变化,即 $M \propto R^{D_m}$, D_m 为质量分形维数,且 $1 \leq D_m$

< 3 , 表面分形指的是物体的质量按欧氏空间方式变化 (即 $M \propto R^3$),但其表面积 S 随半径按 $S \propto R^{D_s}$ 增加, D_s 为表面分形维数,且 $2 < D_s < 3$ (见文献 6]). 在凝胶体系中,根据制备方法的不同,体系的分形特征也不同.

2. 实 验

实验以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体,甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 为甲基引入剂,采用两步法和共水解法两条途径制备甲基改性的 SiO_2 凝胶,全面流程见图 1. 实验所用氢氧化氨溶液浓度为 $15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,浓盐酸浓度为 $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. 两步法中 SiO_2 溶胶 A 和 MTES 聚合物溶液 B、共水解法中反应物 TEOS 和 MTES 按表 1 所示比例混合.实验所用的样品均为干凝胶粉末.测量了干凝胶粉末的表观密度 (采用的方法为国标 GB4472-84),利用物理吸附法测量了凝胶的表面积 (ASAP2000, Micro-meritics),同时对样品

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号 20133040) 资助的课题.

† 联系人: E-mail: wudong@public.ty.sx.cn

进行了透射电子显微镜 (H600, Hitachi) 观察. 样品的 SAXS 测试在北京同步辐射装置 (BSRF) 4B9A 束线小

角 x 射线散射站进行, 储存环电子能量为 22.2 GeV, 平均束流强度为 60 mA, 长狭缝准直系统, 入射 x 射

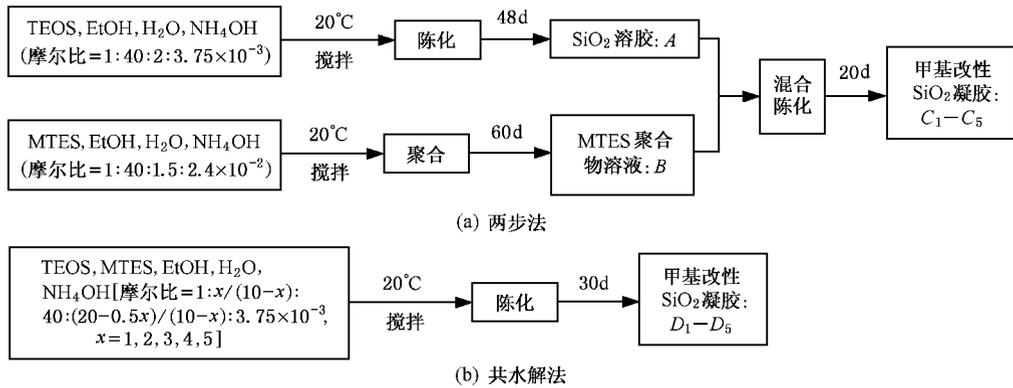


图 1 甲基改性 SiO_2 凝胶的制备流程

表 1 样品配比表

两步法 [†]	$V_A : V_B$	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
	样品	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
共水解法 ^{††}	Mol _T : Mol _M	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
	样品	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5

[†] $A = \text{SiO}_2$ 溶胶; $B = \text{MTES}$ 聚合物溶液; $V_A : V_B = A$ 对 B 的体积比; $C_1 - C_5$ 为两步法所得凝胶样品; ^{††} $T = \text{TEOS}$; $M = \text{MTES}$; $\text{Mol}_T : \text{Mol}_M = T$ 对 M 的摩尔比; $D_1 - D_5$ 为共水解法所得凝胶样品.

线波长为 0.154 nm, 采用成像板法检测散射强度. 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.

3. 结果与讨论

在 SAXS 实验中, 有关散射体结构的信息包含在散射曲线 $I(q)$ 中. 若散射矢量 $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ 为散射角, λ 为入射 x 射线波长, 散射强度为 $I(q)$ (长狭缝准直), 任意体系的散射强度^[12]为

$$I(q) = I_e \langle (\Delta\rho)^2 \rangle V \int_0^\infty \chi(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr,$$

其中 I_e 为一个电子的散射强度, V 为 x 射线辐照的样品体积, $\chi(r)$ 为电子密度涨落的空间相关函数, $\langle (\Delta\rho)^2 \rangle$ 为体系中粒子和周围介质之间电子密度涨落的平方均值. 分形体系的 SAXS 结果通常在散射曲线的 Porod 区或过渡区呈现指数变化. 具体来说, 质量分形对应于 $I(q) \propto q^{-D_m}$, $1 \leq D_m < 3$; 表面分形对应于 $I(q) \propto q^{D_s-6}$, $2 < D_s < 3$ ^[6]. 对于实测的

散射数据 $I(q) \cdot q^d$ 作 $\ln[I(q)] - \ln(q)$ 曲线, 其斜率为 d , 如果计算所得 d 值满足 $-1 \leq -d < 3$, 则为质量分形, $D_m = -d$; $3 < -d < 4$, 则为表面分形, $D_s = 6 + d$ ^[13].

由两种不同方法获得的凝胶样品的 $\ln[I(q)] - \ln(q)$ 曲线示于图 2. 由图可见, 曲线中在小 q 值区没有平的直线, 也就是没有 Guinier 区, 根据 de la Rosa-Fox 的研究^[14], 这样的体系中散射体是大小不均匀的(或多分散的), 即不存在一个统一的尺度来描述所有散射体的尺寸, 通常存在某个尺度上的分形结构. 图 2 所有曲线都存在两个线性区域(由图中直线所指出), 每个线性区域对应一个分形结构范围. 根据 Craievich^[7]和 Marlier^[9]的研究, 可以由每一个线性区域所对应的起始 q 值(q_{\min})和结束 q 值(q_{\max})来确定分形结构存在的尺度范围, 即 $L_{\max} = 2\pi/q_{\min}$, $L_{\min} = 2\pi/q_{\max}$. 计算所得两个系列凝胶的分形维数(见表 2 中 D_{m1} 和 D_{m2})均表现出相似的规律, 即 $2 < D_{m1} < 3$, $1 < D_{m2} < 2$, D_{m2} 随样品变化较 D_{m1} 大. 区别在于, 两步法所得凝胶的 D_{m1} 略小于共水解法所得凝胶, 但 D_{m2} 大于共水解法所得凝胶. 两个系列凝胶的分形结构范围(见表 2 中 $L_{1\min} - L_{1\max}$ 和 $L_{2\min} - L_{2\max}$)也存在相似性, D_{m1} 所对应的分形结构范围 $L_{1\min} - L_{1\max}$ 基本位于 $10 \pm 5 \text{ nm}$ 之内; 但 D_{m2} 所对应的分形结构范围有较大差别, 两步法的 $L_{2\min}$ 和 $L_{2\max}$ 都小于共水解法, 且范围($L_{2\min} - L_{2\max}$)更窄, 由表 2 可知, 两步法的 D_{m2} 对应 $55 \pm 25 \text{ nm}$ 尺度的分形结构, 而共水解法的 D_{m2} 对应 $85 \pm 34 \text{ nm}$ 尺度的分形结构.

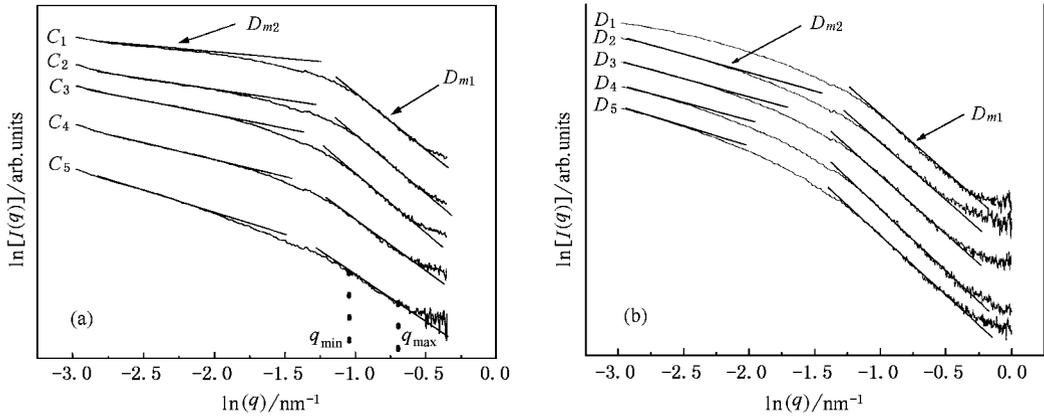


图2 两种方法所得甲基改性 SiO₂ 凝胶的 $\ln [I(q)] / \ln (q)$ 曲线 ((a)两步法 (b)共水解法. † C₁—C₅: 两步法所得凝胶, D₁—D₅: 共水解法所得凝胶; †† D_{m1}—D_{m2}: 分形维数; q_{min}, q_{max}: 分形结构范围所对应的起始和结束 q 值)

在碱性条件下,硅氧烷中烷氧基的水解慢于缩聚^[41],因此 TEOS 水解缩聚形成无定形 SiO₂ 原生颗粒,再由原生颗粒形成一次团聚体,存在于溶胶 A 中;MTES 分子中非水解的甲基的诱导效应使碱性条件下水解后的缩聚反应比 TEOS 分子难^[41],因此在共水解法中主要是 TEOS 形成原生颗粒,而水解后的 MTES 夹杂连接在原生颗粒中,其携带的甲基会使原生颗粒小于溶胶 A,原生颗粒也进一步长大为一次团聚体.在酸性条件下,烷氧基的水解快于缩聚^[41],MTES 水解缩聚的结果是形成含 Si₁—Si₇ 的聚合物溶液 B^[41],聚合物链两端是羟基,所以在两步法中 MTES 聚合物将 SiO₂ 一次团聚体连接起来,形成簇团.这些推断可以通过计算凝胶中原生颗粒大小和凝胶平均粒径,辅以透射电镜观察(TEM)来说明.

如果以 R₀ 为原生颗粒直径, A_c 为相关长度(关于被测物体中散射体致密程度的参数,其意义见文献[15]), d_a 为凝胶粉末的表观密度, d_s 为凝胶的骨架密度(对于无定形氧化硅为 2.22),则 $d_a / d_s = (A_c / R_0)^3$ (见文献[5, 8]),由此可以计算 R₀, 所得结果见表 2. 两个体系的 R₀ 均处于 2nm—4nm 之间,其中 C₁—C₅ 的平均值为 3.44nm,而 D₁—D₅ 的平均值为 2.85nm, R₀ 平均值的差别正好说明两种方法对所得 SiO₂ 原生颗粒的影响. 由原生颗粒为基础以质量分形 D_{m1} 的方式继续生长,就形成平均粒径 D₀ 的一次团聚体, D₀ 同时也位于分形范围 L_{1min}—L_{1max} 的中间,因此由 D₀ 也可以大致判断由原生颗粒到一次团聚体这个分形过程存在的尺度(见表 2).

表 2 甲基改性 SiO₂ 凝胶 SAXS 数据†

	S _{SAXS} (nm ² /cm ³)	S _{BET} (m ² /g)	N	D _{m1}	L _{1min} —L _{1max} (nm)	D _{m2}	L _{2min} —L _{2max} (nm)	R ₀ (nm)	D ₀ (nm)
C ₁	71.24	453.24	10	2.22	6—11	1.24	37—72	2.15	9.67
C ₂	60.35	393.32	15	2.29	9—13	1.39	32—77	4.05	11.96
C ₃	41.47	386.09	18	2.21	8—14	1.50	28—73	3.99	12.4
C ₄	9.21	385.59	71	2.26	12—16	1.69	30—67	3.29	13.82
C ₅	1.76	265.37	181	2.23	13—16	1.82	31—81	3.74	13.04
D ₁	48.92	713.75	6	2.27	8—14	—	—	2.66	10.77
D ₂	44.60	712.18	5	2.31	7—13	1.01	51—103	3.32	11.51
D ₃	30.86	699.00	6	2.55	7—14	1.07	67—118	2.00	11.76
D ₄	13.78	614.77	5	2.48	9—15	1.08	69—114	3.55	8.63
D ₅	14.88	577.42	7	2.56	8—15	1.14	60—103	2.75	10.98

† S_{SAXS}, S_{BET}: SAXS 法和 BET 法所得比表面积; N: 团聚指数; D_{m1}, D_{m2}: 分形维数; L_{1min}—L_{1max}, L_{2min}—L_{2max}: 分别与 D_{m1} 和 D_{m2} 对应的分形结构范围; R₀: SiO₂ 原生颗粒直径; D₀: 凝胶平均粒径.

虽然可以由 D_{m1} 来推算原生颗粒大小,但实际上不能从 SAXS 实验结果直接得到.可以直接得到的是凝胶中一次团聚体的平均粒径 D_0 ,由一次团聚体继续长大的簇团具有的结构特征可以从 D_{m2} 和与此相应的团聚指数 N 来说明.我们知道,从 SAXS 和物理吸附两种手段都可以得到样品的比表面积,但所获得的结果不在同一个微观层次上.SAXS 方法检测的是样品中的电子密度不均匀情况,当一次团聚体组成簇团时,甲基以共价键连接于簇团上,甲基的存在使得簇团内部产生不均匀的细微的电子密度变化,因此 SAXS 方法能够得到样品内部所有细微结构的表面积,对应最高的分辨率(S_{SAXS} 的计算见文献 [16—18])而物理吸附法只能将一次团聚体所组成的簇团视为一个“整体”,它所得的表面积 S_{BET} 是簇团的表面积,对应较低分辨率,但在两种方法所得的数据之间存在一定的关系,团聚指数 N 就是把二者联系起来的桥梁^[5].首先定义层次比^[5] $k = (L_p + L_s)/L_p$,其中 L_p 和 L_s 分别表示入射 x 射线在孔和骨架中的不均匀割线长度平均值,它们与相关长度 A_c 存在关系 $1/A_c = 1/L_p + 1/L_s$ (见文献 [15]).由关系式 $S_{SAXS}(S_{BET} \cdot d_a) = N/k^2$ 就可以求出 N ^[5],其意义在于构成一个簇团的一次团聚体数量,计算得到

的 N 列在表 2.两步法获得的凝胶中 N 随着 C_1 到 C_5 增大,而共水解法的 N 基本不随样品变化.由于两步法中 MTES 聚合物将一次团聚体连接起来,因此制备时溶液 B 添加越多则一次团聚体被连接的就越多也越紧密,所以 N 和 D_{m2} 逐渐增大.而共水解法中先驱物 TEOS 和 MTES 不管以何比例混合,由于前面所说的原因,仍然由 TEOS 水解缩聚形成 SiO_2 颗粒,而 MTES 聚合物夹杂其间,使颗粒带有甲基,这样就使得一次团聚体不能紧密地继续堆积,所以 D_1 — D_5 样品的 N 基本不变、 D_{m2} 也相差很小,表现出统一的分形行为.正是因为从一次团聚体到更大尺度的簇团结构这一过程,两种方法表现出不同的特征,两步法形成的簇团更紧密,因此两步法的 D_{m2} 大于共水解法的 D_{m2} ,而且分形范围 L_{2min} — L_{2max} 尺度更小、范围更窄.

图 3 为溶胶 A、两步法合成凝胶 C_5 、共水解法合成凝胶 D_5 的透射电镜照片,非常明显, A 中 SiO_2 颗粒松散地存在,而 C_5 中由于 MTES 聚合物对一次团聚体的连接从而形成紧密的簇团, D_5 中一次团聚体形成比 C_5 疏松的网状结构.从照片可以看出两种不同方法所得到的凝胶具有不同的微观结构,从另一个侧面说明了甲基改性氧化硅凝胶的分形结构.

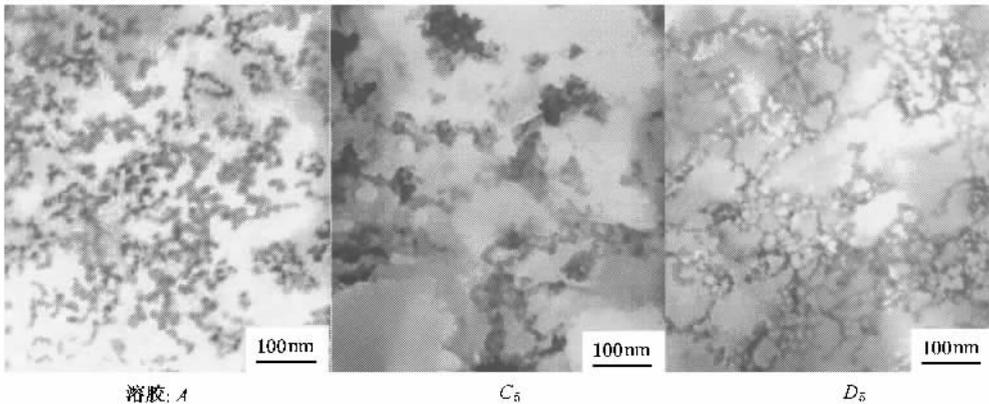


图 3 SiO_2 溶胶和两种凝胶的 TEM 照片

4. 结 论

本文以 SAXS 法研究甲基改性氧化硅凝胶的分形结构,发现在两种体系中,都存在两个尺度上的分形结构,对应分形维数 D_{m1} 和 D_{m2} ,而且 $2 < D_{m1} < 3$, $1 < D_{m2} < 2$. D_{m1} 是从 SiO_2 原生颗粒到一次团聚体尺度的分形结构,分形范围 $10 \pm 5nm$,与平均粒径 D_0

对应; D_{m2} 是从一次团聚体到簇团尺度的分形结构,分形范围对于两步法和共水解法有显著的区别,前者为 $55 \pm 25nm$,后者为 $85 \pm 34nm$.通过计算团聚指数 N ,也显示了两种方法的差别,两步法的 N 随样品而增大,共水解法的 N 不随样品而变化.由分形结构分析,辅以 TEM 照片,证实两种方法制备的甲基改性氧化硅凝胶在从原生颗粒到一次团聚体尺度

上的分形结构是相似的,但从一次团聚体到簇团尺度的分形结构大不相同.因此,利用 SAXS 研究凝胶

体系的分形特征进而了解其微观结构是有力的手段.

- [1] Peter W J G Wijnen , Theo P M Beelen , Kees P J Rummens , Han C P L Saeijs and Rutger A Van Santen 1991 *J. Appl. Cryst.* **24** 759
- [2] Matejka L , Plestil J and Dusek K 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **226** 114
- [3] Li Z H , Gong Y J , Zhang Y , Wu D , Sun Y H , Wang J , Liu Y and Dong B Z 2001 *Chin. Phys.* **10** 429
- [4] Brinker C J and Scherer G W 1990 *SOL-GEL SCIENCE :The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (San Diego :Academic) p97
- [5] Zarzycki J 1990 *J. Non-Cryst. Solids* **121** 110
- [6] Keefer K D and Schaefer D W 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2376
- [7] Craievich A F 1987 *J. Appl. Cryst* **20** 327
- [8] Marliere C , Despetis F , Etienne P and Phalippou J 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **285** 148
- [9] Marliere C , Despetis F , Etienne P and Phalippou J 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **285** 175
- [10] Vollet D R , Donatti D A and Ibanez Ruiz A 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **288** 81
- [11] Knoblich B and Gerber Th 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **296** 81
- [12] Debye P and Bueche A M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 518
- [13] Li Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 775 [in Chinese] 李志宏 2000 物理学报 **49** 775]
- [14] de la Rosa-Fox N and Esquivias L 1990 *J. Non-Cryst. Solids* **121** 211
- [15] Porod G 1982 *Small Angle X-Ray Scattering*(London :Academic) p17
- [16] Li Z H , Wu D , Sun Y H , Wang J and Dong B Z 2000 *Chinese Science Bulletin* **45** 706 [in Chinese] 李志宏、吴东、孙予罕、王俊、董宝中 2000 科学通报 **45** 706]
- [17] Pei G W , Zhong W L and Yue S B 1989 *X-Ray Diffraction of Monocrystal , Polycrystal and Noncrystal Matter*(Jinan :Shangdong University Press) 386 (in Chinese) [裴光文、钟维烈、岳书彬 1989 单晶、多晶和非晶物质的 x 射线衍射(济南 :山东大学出版社) 第 386 页]
- [18] Huang S T 1990 *Theory of X-Ray on Solids*(II)(Beijing :Higher Education Press) 318 (in Chinese) [黄胜涛 1990 固体 X 射线学 (二)(北京 :高等教育出版社) 第 318 页]

Two fractal structures of methyl-modified Silica gels by SAXS^{*}

Xu Yao Li Zhi-Hong Fan Wen-Hao Wu Dong Sun Yu-Han

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

Wang Jun Dong Bao-Zhong

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

(Received 23 April 2002 ; revised manuscript received 11 June 2002)

Abstract

With tetraethoxysilane[$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS] and methyltriethoxysilane[$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, MTES] as precursors , two kinds of methyl-modified silica gels were prepared by the two-step method and co-hydrolysis method. The gels were tested at the small angle x-ray scattering(SAXS) Station of Beijing Synchrotron Radiation Facility(BSRF). We calculated the average particle diameter and the special surface area between the two phases. On the basis of these data the fractal characters of gels were analyzed , and two fractal structures were found in all the samples. The two fractal dimensions indicated two fractal structures on two scales , i. e. , from primary SiO_2 particles to first-aggregates and from first-aggregates to clusters. Aided by transmission electronic microscop(TEM) we confirmed the two different microstructures of the gels prepared using the two different methods. It can be said that SAXS is a powerful technique to study microstructures of gel systems by studying its fractal structure.

Keywords : methyl-modified gel , silica , SAXS , fractal structure

PACC : 6110 , 6140

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.20133040).

[†] Correspondent E-mail : wudong@public.ty.sx.cn