

气体吸附法测定二氧化硅干凝胶的分形维数^{*}

盛永刚^{1, B)} 徐耀¹⁾ 李志宏²⁾ 吴东^{1)†} 孙予罕¹⁾ 吴中华²⁾

¹⁾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)

²⁾中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室,北京 100039)

³⁾中国科学院研究生院,北京 100039)

(2003 年 10 月 28 日收到,2004 年 7 月 15 日收到修改稿)

提出了一种方便、科学有效的利用气体吸附法测定二氧化硅干凝胶等多孔材料分形维数(表面分形维数和孔分布分形维数)的方法,不需要进行一系列的吸附/脱附实验,只需要利用单一气体的一次吸附/脱附实验得出的样品孔分布、比表面数据,与不同的标尺进行关联,即可同时获得表面分形维数和孔分布分形维数.通过误差分析和校正,保证了结果的可靠性.用上述方法测定了二氧化硅干凝胶的分形维数,以 FHH 法和 SAXS 法对所得结果进行了比较和验证,并对吸附/脱附过程所得结果的差异进行了初步分析.

关键词:分形维数,气体吸附,二氧化硅,干凝胶

PACC:6140,6555,6116

1. 引言

溶胶-凝胶方法是制备纳米、多孔材料的主要方法之一.胶体粒子生长、聚集的非线性特征决定了对溶胶-凝胶过程的任一暂态(溶胶、凝胶以及干凝胶)而言,往往存在分形特征而且其分形维数唯一,并且通常与其他结构和性能参数之间存在某种对应关系.干凝胶作为胶体体系的一个阶段,是一类重要的多孔材料,二氧化硅干凝胶是其中有代表性的一类,其表面结构和孔分布在统计意义上具有标度不变性和自相似性等分形特征以及数值唯一的分形维数,并且与其他结构和性能参数相关联.分形维数的测定方法比较多,主要有气体吸附法^[1]、小角 x 射线散射(SAXS)法^[2]和核磁共振法^[3]等.其中气体吸附法常以 N₂、CO₂、H₂O 气等为吸附质,主要应用于多孔材料比表面、孔分布等参数的测定.它操作方便,实验条件容易实现,而且拥有比较成熟的基本理论、模型以及定量化的经验公式,如 Langmuir 单分子吸附方程、BET 公式以及 Freundlich 经验公式,选择适当的模型与公式,就可以与实验符合得很好,能够得到理想的结果.因此气体吸附法广泛应用于多孔材料孔分布和比表面的测定.但是,气体吸附法在分形维

数测定方面的应用相对于传统应用还不是很多,而且大部分仅限于表面分形维数的测定,关于干凝胶分形维数的测定很少.不仅如此,现有的气体吸附法一般需要改变吸附剂或者改变吸附质粒度^[2],通过一系列气体吸附实验的比表面计算表面分形维数,这样就需要做一系列的大量气体吸附实验才能得到分形维数,工作量相对较大,同时还会引入较大的误差.

本文采用的方法是固定吸附剂和吸附质,不需要进行一系列的吸附/脱附实验,只需要利用单一气体的一次吸附/脱附实验得出的样品孔分布、比表面数据,与不同的标尺进行关联,运用计算机程序进行线性回归分析,在减少很多工作量的同时,既能够有效地减少误差,又能够系统的测定材料的表面分形维数和孔径分布分形维数.

2. 实验

2.1. 干凝胶制备

以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,按照一定配比加入水、无水乙醇、浓氨水,温和搅拌 3 h 以上,至成为均匀、稳定的一相,室温放置陈化至形成凝胶.取出

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号 20133040)和山西省自然科学基金(批准号 20031030)资助的课题.

[†] E-mail: wudong@public.ty.sx.cn; 电话(0351)2025131.

少量凝胶,室温空气干燥 72 h 制备成干凝胶,标号为 sg002-1.保持 TEOS、水、及浓氨水的配比不变,调整无水乙醇的量,使反应物初始浓度分别为 sg002-1 的 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 以相同制备方法和外界条件,制备成溶胶,继而陈化相同的时间后干燥制得干凝胶 sg002-2, sg002-3, sg002-4, sg002-5.

2.2. 气体吸附/脱附实验

将干凝胶研细,在 77.35K 下,用 Tristar 3000 型吸附/脱附装置对干凝胶样品 0.1g 左右进行 N_2 吸附/脱附实验.

2.3. 用自编程计算分形维数

运用计算机语言,采用最小二乘法,利用吸附/脱附数据,分别进行一元线性回归.为了提高分形维数计算的准确性与科学性,消除实验测定中可疑数据对计算结果的影响,在程序中增加了对偏差的考察,即如果某一数据的偏差超过设定值,则计算程序将自动将这一数据删除,重新进行计算直到所有数据的偏差都符合要求为止,最后计算出分形维数.

3. 气体吸附法测定分形维数原理

3.1. 目前比较常用的方法^[2]

3.1.1. 固定吸附质

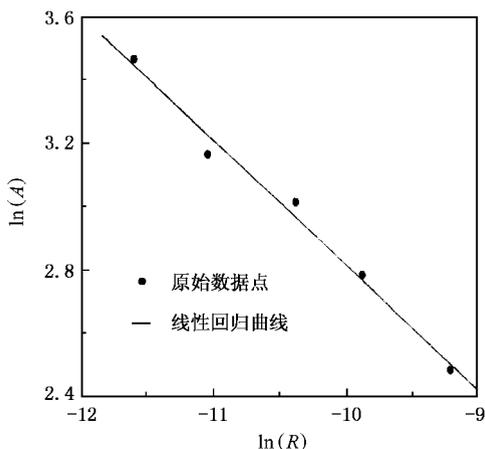


图 1 固定吸附剂线性回归示意图^[4]

当固定吸附质时,选用几何上相似的直径 d ($d = 2R$) 可变的吸附剂颗粒时分子数率表面积 A (即比表面积) 与 R 的关系为 $A \cdot R^{D-3}$. 两边取对数可得:

$\ln A = (D - 3) \ln R + C$. 通常用 N_2 , CO_2 等作吸附质,表面积用 BET 法, D-P 法确定,作 $\ln A - \ln R$ 图,通过斜率 K 可求得表面分形维数 $D = K + 3$, 如图 1 所示.

气体吸附装置基于基本原理及仪器设备的原因,对待测样品规定了尺度大范围,吸附剂颗粒的尺度变化是有限的,而且理想的分形体是不存在的,实际材料只有在一定的尺度范围内才具有自相似性和标度不变性,而且不同材料其具有分形特征的尺度范围不同,规律性不强,这样在对样品的数据进行线性回归分析时,可疑数据的取舍将十分困难,很大程度上要依赖经验,因而此方法由于人的主观原因引入的误差比较大.对样品用同一气体吸附质进行一系列吸附、脱附实验虽然烦琐,也是可以实现的,因此该方法是目前应用较多的方法.

3.1.2. 固定吸附剂

当固定吸附剂时,选取几何上相似的从大到小的吸附质时有: $n \sim \delta^{-D/2}$. 式中 n 为单分子层吸附的分子摩尔数 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), δ 为吸附质的有效截面积 (nm^2), 由此分子数率表面积 A (即比表面积) 可写为 $A = n\delta \sim \delta^{(2-D)/2}$, 由上式可得

$$\ln n = -D/2 \ln \delta + C, \ln A = (1 - D/2) \ln \delta + C.$$

由此可以看出,只要测定出不同吸附质分子的有效截面积 δ 和比表面积 A , 可从 $\ln n - \ln \delta$, $\ln A - \ln \delta$ 曲线的斜率求出表面分形维数 D , 示意图与固定吸附质方法类似,可以得到分形维数 D 为 $D = -2K_n$ 或者 $D = 2(1 - K_a)$, 其中 K_n 和 K_a 分别是 $\ln n - \ln \delta$ 和 $\ln A - \ln \delta$ 曲线的斜率.

由于用作吸附质的气体的极性不同,同时化学吸附不同所造成的影响有时可能会很大,得到的数据需要校正,而且用作吸附质的气体种类不多,可供线性回归分析计算分形维数的数据较少,所以计算过程的误差比较大,再加上气体吸附法本身最大可以造成 $\pm 10\%$ 的误差,这样,不同吸附质的吸附/脱附实验之间存在的误差也比较大,那么用上述方法测定、计算得来的分形维数,由于方法本身所限,其准确性和可靠性就不会很好.该方法需要将样品用不同气体吸附质进行一系列吸附、脱附实验,就现有实验室条件来看,较难实现,因此目前实际应用该方法计算分形维数的很少.

3.1.3. 基于 FHH 模型的方法

Pfeifer 等^[5]根据 FHH 吸附模型得到了利用吸附剂单一的吸附等温线来测定其分形维数的方法,其

公式为

$$\ln N = C + (D_s - 3) \ln \left(\ln \left(\frac{1}{X} \right) \right),$$

其中 N 是吸附的分子数, X 是相对压力, D_s 是表面分形维数. 该方法的优点是不需要考虑吸附质的选择, 适用于不同的吸附质; 然而, 用不同吸附质测定得来的分形维数值会互相矛盾.

3.2. 改进的方法

针对现有方法误差较大和操作烦琐以及实现难度大的问题, 本文从增加回归分析数据和减少实验次数两方面来解决, 同时用计算机程序代替人工工作图进行线性回归分析, 力求准确、精确地测定干凝胶的分形维数, 从而有效地刻画干凝胶等多孔材料的精细结构.

气体吸附/脱附实验能够给出干凝胶等多孔材料的孔容及比表面与孔径的对应关系, 利用比表面或者孔容以及孔在统计意义上的自相似性, 可以得到孔分布函数, 孔径可以看作标尺, 忽略小于标尺的贡献, 可以得到对应标尺的测量结果. 根据分形的基本定义^[6], 公式推导如下.

对于任何一个有确定维数的几何体, 若用与它相同维数的“尺”去量度, 则可以得到一确定的数值 N ; 若用低于它维数的“尺”去量度, 结果为无穷大; 若用高于它的“尺”去量度, 结果为零. 其数学表达式为 $N(r) \propto r^{-D_a}$ ^[6], 同时, 由于 $N(r) = A(r)r^2$, $N(r) \propto P(r)$, 则有

$$A(r)r^2 \propto r^{-D_a} \quad (\text{即 } A(r) \propto r^2 \cdot r^{-D_a}), \quad (1)$$

$$P(r) \propto r^{-D_p}, \quad (2)$$

式中 A 为总比表面, P 为累计分布函数, r 为标尺(孔半径), D_a , D_p 分别为表面分形维数和孔分布分形维数. 将(1)(2)式两边取对数, 则得

$$\ln(A) = (2 - D_a) \ln(r) + C, \quad (3)$$

$$\ln(P) = -D_p \ln(r) + C. \quad (4)$$

(3)式与 Neimark^[7,8]从热力学角度由 Kiselev 方程导出的公式一致, (4)式与文献[6]的结果一致. 这样, 根据(3)(4)式, 通过线性关系作图: $\ln(A) - \ln(r)$ 和 $\ln(P) - \ln(r)$ 就可以得到表面分形维数($D_a = 2 - K_a$)和孔分布分形维数($D_p = -K_p$). 比表面与标尺 r 的线性回归($\ln A - \ln r$)示意图如图 2. 经计算机程序处理后的线性回归示意图如图 3. 由于进行线性回归所利用的数据接近 20 组, 并且在计算机程序中设定偏差上限, 可以将可疑数据除去, 从而可以有效降

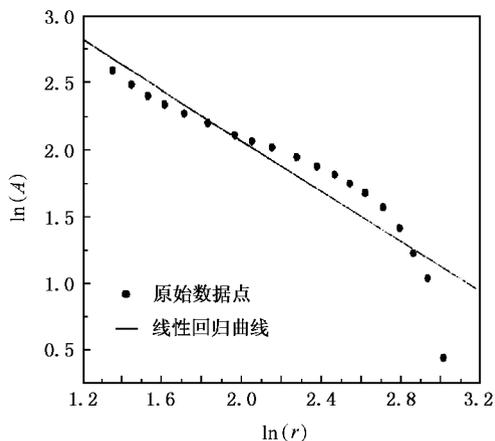


图 2 本方法线性回归示意图

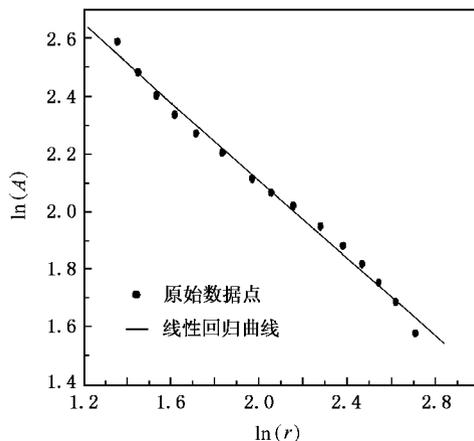


图 3 计算机程序处理后的线性回归示意图

低测定过程的误差, 同时由于分形维数计算所使用的数据来自同一吸附/脱附实验, 可以最大限度降低气体吸附法本身存在的误差的交叉影响. 而且, 仪器以特定气体吸附质(如 N_2)测定吸附剂的吸附性能时, 会根据气体的特性选择最佳的吸附模型和计算公式得到吸附剂的各项吸附数据, 而不是对所有气体吸附质使用同一公式进行计算, 有效地降低了误差.

4. 结果与讨论

4.1. N_2 吸附/脱附实验数据

材料表面的吸附是化学吸附、拟化学吸附、物理吸附和毛细管冷凝现象的综合结果^[9], 存在单分子层化学吸附, 而脱附则不受单分子层化学吸附的影响, 但是存在脱附滞后现象, 因此要对吸附与脱附过

程进行综合考察.

干凝胶样品 sg002-1, sg002-2, sg002-3, sg002-4, sg002-5 用 Tristar 3000 型 N_2 吸附/脱附装置进行 N_2 吸附/脱附实验, 以 BJH 方法(利用相对压力的变化跟吸附量的关系测定比表面与孔分布的方法, Barrett, Joyner, Halena 对这一方法进行了改进和总结)得到吸附/脱附数据. 气体吸附实验是通过改变

相对压力来对孔容和比表面进行统计的, 不同的相对压力对应着一定的孔径范围, 这样就得到了孔径分布与孔容、比表面的对应数据. 表 1 和表 2 分别为样品 sg002-1 的吸附和脱附数据, 其中前 6 列数据直接通过仪器测定、输出, 第 7 列是通过公式 $p_i = (\hat{A}_i/r^2) \sum (\hat{A}_i/r^2)$ 或 $p_i = (v_i/r^3) \sum (v_i/r^3)$ 计算得到, 而第 8 列是由 $P = \sum p_i$ 得到.

表 1 样品 sg002-1 BJH 吸附数据

孔径范围 2R/0.1nm	平均孔径 2r/0.1nm	孔容 v(cc/g)	总孔容 V(cc/g)	孔比表面 \hat{A} (sq. m/g)	总孔比表面 A(sq. m/g)	孔径分布 函数 p	累计分布 函数 P
1100.2—971.4	1027.6	0.071913	0.071913	2.799	2.799	8.86×10^{-6}	8.86×10^{-6}
971.4—782.3	856.1	0.176977	0.248889	8.269	11.069	3.77×10^{-5}	4.66×10^{-5}
782.3—679.3	723.3	0.108126	0.357015	5.979	17.048	3.82×10^{-5}	8.48×10^{-5}
679.3—571.7	615.9	0.144617	0.501632	9.392	26.439	8.27×10^{-5}	1.66×10^{-4}
571.7—467.6	508.8	0.145652	0.647284	11.450	37.889	1.48×10^{-4}	2.14×10^{-4}
467.6—380.4	414.6	0.111081	0.758366	10.716	48.605	2.08×10^{-4}	4.22×10^{-4}
380.4—323.4	347.1	0.071329	0.829695	8.221	56.826	2.28×10^{-4}	6.50×10^{-4}
323.4—270.0	291.6	0.066450	0.896145	9.115	65.941	3.58×10^{-4}	1.01×10^{-3}
270.0—218.8	238.7	0.063179	0.959323	10.587	76.528	6.21×10^{-4}	1.63×10^{-3}
218.8—170.9	188.6	0.060904	1.020227	12.920	89.448	1.21×10^{-3}	2.84×10^{-3}
170.9—126.9	141.9	0.057371	1.077598	16.175	105.624	2.68×10^{-3}	5.52×10^{-3}
126.9—104.1	112.9	0.033164	1.110763	11.745	117.369	3.08×10^{-3}	9.60×10^{-3}
104.1—85.2	92.5	0.030855	1.141617	13.341	130.710	5.21×10^{-3}	1.48×10^{-2}
85.2—60.1	67.7	0.050982	1.192599	30.116	160.826	2.20×10^{-2}	3.68×10^{-2}
60.1—46.9	51.5	0.035010	1.227610	27.182	188.008	3.42×10^{-2}	7.10×10^{-2}
46.9—37.9	41.2	0.031721	1.259330	30.825	218.833	6.07×10^{-2}	1.32×10^{-1}
37.9—31.5	33.9	0.029155	1.288485	34.383	253.216	1.00×10^{-1}	2.32×10^{-1}
31.3—25.9	28.0	0.035642	1.324127	50.935	304.151	2.17×10^{-1}	4.49×10^{-1}
25.9—20.8	22.5	0.047161	1.371288	83.659	387.810	5.52×10^{-1}	1.00

由表 1 和表 2 可以看出, 样品 sg002-1 属于多孔材料, 它具有比较大的比表面和复杂的孔结构, 孔径主要分布于 2—10nm 之间, 属于靠近微孔的中孔材料, 而且越接近微孔分布越多, 说明其表面非常粗糙, 结构非常复杂. 样品 sg002-2, sg002-3, sg002-4, sg002-5 的吸附/脱附实验(数据在此未列出)表明, 它们都具有与样品 sg002-1 类似的结构, 同样主要分布于 2—10nm 之间, 也是一种中孔材料, 只是较小中孔(靠近微孔)所占的比例依次减小, 这说明二氧化

硅干凝胶表面随着溶胶中二氧化硅浓度的减少, 其粗糙和复杂程度也在降低.

4.2. 分形维数计算结果

4.2.1. 本文方法计算的结果

利用(3)和(4)式, 将样品 sg002-1, sg002-2, sg002-3, sg002-4, sg002-5 的吸附和脱附数据分别代入, 输入计算机程序, 得出分形维数结果及相关参数如表 3.

表 2 样品 sg002-1 BJH 脱附数据

孔径范围 2R/0.1nm	平均孔径 2r/0.1nm	孔容 v(cc/g)	总孔容 V(cc/g)	孔比表面 A'(sq.m/g)	总孔比表面 A(sq.m/g)	孔径分布 函数 p	累计分布 函数 P
885.1—771.6	820.4	0.016846	0.016846	0.821	0.821	4.74×10^{-6}	4.74×10^{-6}
771.6—698.1	731.1	0.023400	0.040246	1.280	2.102	9.30×10^{-6}	1.40×10^{-5}
698.1—624.8	657.2	0.036366	0.076613	2.213	4.315	1.99×10^{-5}	2.39×10^{-5}
624.8—488.8	539.0	0.113777	0.190389	8.431	12.746	1.13×10^{-4}	1.37×10^{-4}
488.8—365.1	408.5	0.249722	0.440111	24.450	37.196	5.69×10^{-4}	7.06×10^{-4}
365.1—279.5	310.5	0.352853	0.792964	45.462	82.658	1.83×10^{-3}	2.54×10^{-3}
279.5—193.9	220.7	0.264256	1.057220	47.895	130.553	3.82×10^{-3}	6.36×10^{-3}
193.9—146.3	163.0	0.098997	1.156217	24.292	154.845	3.55×10^{-3}	9.91×10^{-3}
146.3—112.0	124.2	0.059753	1.215970	19.246	174.091	4.84×10^{-3}	1.48×10^{-2}
112.0—95.7	102.4	0.028737	1.244708	11.226	185.317	4.16×10^{-3}	1.89×10^{-2}
95.7—74.0	81.7	0.037173	1.281881	18.202	203.519	1.06×10^{-2}	2.95×10^{-2}
74.0—58.1	63.8	0.029609	1.311489	18.555	222.074	1.77×10^{-2}	4.72×10^{-2}
58.1—44.9	49.5	0.029402	1.340892	23.763	245.837	3.77×10^{-2}	8.49×10^{-2}
44.9—36.2	39.4	0.024688	1.365580	25.085	270.922	6.27×10^{-2}	1.48×10^{-1}
36.2—29.5	32.0	0.025688	1.391268	32.157	303.079	1.22×10^{-1}	2.70×10^{-1}
29.5—24.4	26.3	0.025850	1.417117	39.322	342.401	2.21×10^{-1}	4.91×10^{-1}
24.4—19.9	21.5	0.032617	1.449735	60.691	403.092	5.10×10^{-1}	1.00

表 3 样品 sg002-1—sg002-5 的分形维数计算结果(本文方法)

项目	表面分形维数	有效数据数	平均标准偏差/ 10^{-2}	孔分布分形维数	有效数据数	平均标准偏差/ 10^{-2}	
sg002-1	吸附	2.9034	15	3.95	2.4177	15	1.82
	脱附	2.6509	11	1.98	1.7405	11	4.40
sg002-2	吸附	2.8369	16	2.81	2.4244	15	3.91
	脱附	2.6278	12	2.85	1.7687	12	4.56
sg002-3	吸附	2.7759	17	4.31	2.4671	12	4.14
	脱附	2.5559	13	2.80	1.8166	10	6.07
sg002-4	吸附	2.7631	18	4.07	2.4295	12	4.48
	脱附	2.4864	13	1.69	1.8981	10	7.01
sg002-5	吸附	2.6388	18	2.69	2.4876	12	4.23
	脱附	2.4570	14	4.03	1.8704	10	7.66

在表 3 中,样品 sg002-1,sg002-2,sg002-3,sg002-4,sg002-5 的吸附和脱附数据分别进行计算,并按同一参数一一对应进行比较,表面分形维数值是按照(3)式计算得到的,分布分形维数值是按照(4)式计算得到的,有效数据数是指在计算机程序计算过程中,将标准偏差超过指定数值的数据取消后剩下的进行线性回归分析的数据组数,平均标准偏差即为

所有有效数据标准偏差的平均值。

4.2.2. 本文吸附过程计算结果与以 Pfeifer 的 FHH^[5]方法及 SAXS^[2,11,12]方法计算结果的对照

FHH 方法前已述及,在此不再赘述.根据 sg002-1—sg002-5 的小角 x 射线散射曲线,参照文献[2,11,12]描述的方法即可以计算其表面分形维数.FHH 方法和 SAXS 方法计算表面分形维数的结果如表 4.

表 4 样品 sg002-1—sg002-5 的分形维数计算结果
(本文方法, FHH 法及 SAXS 法)

	sg002-1	sg002-2	sg002-3	sg002-4	sg002-5
本文方法	2.9034	2.8369	2.7759	2.7631	2.6388
FHH 法	2.6953	2.6847	2.6624	2.6591	2.6416
SAXS 法	2.95	2.85	2.80	2.72	2.53

4.3. 讨 论

结合表 3 和表 4 的表面分形维数结果可以看出,由本文的方法计算出的二氧化硅干凝胶的分形维数值与用 SAXS 法测定和计算的结果符合得很好,而 FHH 法测定的分形维数值由于单一模型所限,在不同吸附模式的临界状态下所得结果不很理想.

对样品的分形维数结果比较发现,五个样品的吸附/脱附表面分形维数和孔径分布分形维数都大于其拓扑维数^[10](拓扑维数就是几何对象的经典维数,在一般情况下,点是 0 维,线是 1 维,面是 2 维,体是 3 维,拓扑维数是不随几何对象形状变化而变化的整数维数.表面拓扑维数为 2,分布拓扑维数为 0),说明两个干凝胶样品都具有分形特性.在一定标度内具有自相似性和标度不变性.样品 sg002-1, sg002-2, sg002-3, sg002-4, sg002-5 的反应条件一样,配方也是相同的,其差别在于溶胶的浓度不同.样品 sg002-2, sg002-3, sg002-4, sg002-5 反应物的初始浓度分别是 sg002-1 的 1/2, 1/3, 1/4, 1/5.样品 sg002-1, sg002-2, sg002-3, sg002-4, sg002-5 的吸附、脱附的表面分形维数依次减小,说明反应体系初始浓度的增加使胶体的分形生长过程更复杂,得到结构更复杂的分形体.这是因为初始反应物浓度的增加会增加反应物分子之间的相互作用,提高反应速率,使溶胶-凝胶过程加速,从而形成具有更为复杂的分形结构的凝胶.由于二氧化硅的缩聚过程是一个体型缩聚过程,这种浓度的改变对于最终形成的凝胶的结构影响较大,因此在分形维数上表现得比较明显.五个样品的孔分布分形维数相差不大,说明形成的多孔材料的结构极为相似.

从所得分形维数结果特点来看,无论吸附还是脱附,表面分形维数的标准偏差基本上都略小于孔分布分形维数的标准偏差,符合误差传递理论,无论表面分形维数还是孔分布分形维数,吸附和脱附过

程的分形维数值虽然略有偏差,但是都比较接近,而且有一定的规律,即脱附的分形维数值都略小于吸附的分形维数值,说明误差主要是由吸附和脱附过程的差异所引起的系统误差.其原因很可能是由于单分子化学吸附和脱附滞后引起的,脱附过程存在脱附滞后更合理些,这样就掩盖了一部分复杂的分形结构,测得的分形维数值要比实际的偏小.

表 3 的结果还发现,吸附过程数据有效数据数均多于脱附过程.这可能是由脱附滞后现象引起的,气体的脱附过程过于缓慢,将使仪器对有些少量脱附气体检测不出,使检测出的数据比实际的偏小,从而给脱附过程带来格外的误差.这说明以本实验的配方、方法制得的二氧化硅干凝胶在通过 N^2 吸附/脱附实验测定分形维数中,吸附过程的数据能更好地进行线性回归分析,更好地反映其复杂的分形结构,更深层次的解释有待于进一步的研究.说明吸附和脱附过程各有其特点和优、缺点,具体应用要综合考虑吸附质、吸附剂等实际情况(主要考虑极性和化学性质),最好是进行全吸附实验(包括吸附和脱附)进行综合考察.

在计算分形维数的计算机语言程序中,设定了可调的偏差上限,某一数据点的偏差超过该值即视为无效,予以删除.这样进行处理不是否定实验数据,而是对可疑数据进行修正,因为实际材料不是理想的分形体,不会完全符合分形理论公式,需要修正.这样,可以根据实际情况调整偏差上限,对数据进行修正,从而保证分形维数计算结果的准确性.

5. 结 论

本文基于气体吸附法,利用单一气体的一次吸附/脱附实验(代替一系列实验)得出的样品孔分布、比表面数据,与不同的标尺进行关联,同时获得了表面分形维数和孔分布分形维数,并将所得表面分形维数与其他方法进行比较,证明了该方法的可靠性和准确性.

溶胶-凝胶过程是一个非常复杂的非线性过程,分形几何可以对其各个阶段的复杂结构进行深刻描述,通过分布分形维数有望将溶胶和凝胶联系起来,找到结合点和规律性,实现对溶胶-凝胶过程的细致、深入的研究.

- [1] Pier R C *et al* 2003 *Langmuir* **19** 348
- [2] Patricia T *et al* 2003 *Langmuir* **19** 2623
- [3] Kalumbu M *et al* 1996 *Clays and Clay Minerals* **44** 677
- [4] Wang R J *et al* 1997 *J. BaoTou University of Iron & Steel Technology* **16** 188 [in Chinese] 王荣杰等 1997 包头钢铁学院学报 **16** 188]
- [5] Pfeifer P *et al* 1989 *J. Phys. Rev. Lett.* **62** 1997
- [6] Zhang J Z 1995 *Fractal* (Beijing : Tsinghua University Press) p112 [in Chinese] 张济忠 1995 分形 (北京 : 清华大学出版社) 第 112 页]
- [7] Bendida S *et al* 1996 *Langmuir* **12** 2872
- [8] Alexander V N *et al* 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 6011
- [9] Desai R *et al* 1992 *Can. J. Chem. Eng.* **70** 699
- [10] Zhang J Z 1995 *Fractal* (Beijing : Tsinghua University Press) p55 [in Chinese] 张济忠 1995 分形 (北京 : 清华大学出版社) 第 55 页]
- [11] Xu Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 44 [in Chinese] 徐 耀 等 2003 物理学报 **52** 44]
- [12] Wang L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 160 [in Chinese] 王 理 等 2004 物理学报 **53** 160]

Determination of fractal dimensions of silicon dioxide xerogel by means of gas-adsorption *

Sheng Yong-Gang^{1)B)} Xu Yao¹⁾ Li Zhi-Hong²⁾ Wu Dong¹⁾ Sun Yu-Han¹⁾ Wu Zhong-Hua²⁾

¹⁾ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

²⁾ National Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

³⁾ Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(Received 28 October 2003 ; revised manuscript received 15 July 2004)

Abstract

Analysis of the structure of most irregular porous materials has recently been developed on the basis of the concepts of fractal geometry. The geometry enables general statements about so-called irregular structures to be made in terms of a few well-defined mathematical ideas, e. g. self-similarity and scaling, and a few mathematical parameters, e. g. fractal dimension. Gas adsorption is an ideal tool for characterization of the pore structure of xerogels and other porous materials. In this short paper, a simple and effective method to determine the fractal dimension of xerogels is presented. Instead of carrying out a series of gas adsorption/desorption experiments with various gases, only one gas adsorption/desorption experiment using a kind of gas is needed here. By studying the relations between the scaling and the data of pore size distribution and specific surface area, both surface fractal dimension and pore distribution fractal dimension can be easily derived. The reliability of the results is realized by performing error analysis and correction. The effectivity of the method is tested by experimental N₂ adsorption/desorption data of silica xerogels prepared with sol-gel routine.

Keywords : fractal dimension, gas-adsorption, silicon dioxide, xerogel

PACC : 6140, 6555, 6116

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20133040) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 20031030).