

小角 x 射线散射法研究氧化硅溶胶的 制备环境依赖性^{*}

徐 耀¹⁾ 吴 东¹⁾ 孙予罕^{1)†} 李志宏²⁾ 董宝中²⁾ 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,同步辐射国家实验室,北京 100039)

(2004 年 7 月 21 日收到,2004 年 11 月 18 日收到修改稿)

根据氧化硅溶胶的不同制备环境(如老化时间、酸碱性和溶剂种类等)利用小角 x 射线散射(SAXS)技术,辅以动态光散射等方法,对氧化硅溶胶的界面性质和微结构进行比较性分析.发现在碱或酸催化下氧化硅溶胶的 SAXS 结果表现出极大差异,用低分子有机酸作催化剂不仅可以得到聚硅氧烷大分子,而且有机酸和正硅酸乙酯的酸解反应使溶胶形成内部结构很复杂的颗粒悬浮体系.溶剂极性越大,则颗粒形貌越不规则.甲酸酸解得到的溶胶颗粒的硅氧四面体形成程度是所有体系中最差的.发现了在水为溶剂时溶胶 SAXS 结果中不同寻常的正、负偏离共存情况,并给出了相应的解释.

关键词:小角 x 射线散射,氧化硅,溶胶-凝胶

PACC:6110,6140

1. 引 言

胶体化学是一门古老的学科,但自从几十年前有机硅醇盐的诞生以来,以二氧化硅颗粒的硅醇盐路线合成为起始和代表的溶胶-凝胶化学把古老的胶体化学推动到了崭新的发展阶段,溶胶-凝胶化学就此展开其众多的研究分支和丰富多彩的应用领域^[1-3].经过几十年的发展,溶胶-凝胶化学已经为多个种类的材料提供了新的技术可行性,比如,通过避免高温反应而产生稳定的非平衡材料^[4,5],分子设计^[6,7](包括形貌控制和有机/无机聚合物),纳米复合物^[2,8],多孔材料的合成和设计^[9,10],奇异的配位、价态和化学计量材料^[11,12](如激光材料和光敏材料),室温液态应用技术^[13,14](如光学涂层或电子器件涂层)等等.其中,以氧化硅为主要成分的各种改性溶胶-凝胶过程是非常重要的分支,近 20 年来已有相当大进步,研究论文不胜枚举.

虽然溶胶-凝胶科学是一个应用性很强的研究领域,但鉴于其化学基础研究涉及溶液中的化学反

应动力学^[15,16]以及胶体成核及生长理论^[17],是一个相当复杂的过程,同时由于胶体粒子尺寸处于纳米尺度,在微观结构表征方面也存在相当的难度,所以研究溶胶-凝胶过程又是极有挑战性的工作.目前,关于溶胶-凝胶科学已有专著^[18-20]和专门的杂志^[21],但以往的研究主要集中在某些特定体系所得到的产物结构和过程控制^[4-14]等,以及少量关于溶胶-凝胶过程的理论研究^[15-17],对于氧化硅溶胶或凝胶性质对制备环境(如温度、浓度、时间、酸碱性和溶剂等)的依赖性缺乏总体的评价和比较性研究.

众所周知,可以通过小角 x 射线散射(SAXS)方法获得丰富的胶体局部结构信息^[22-24].Brinker 应用 SAXS 技术研究了溶胶凝胶过程中微结构的改变,侧重于表征大分子团的尺寸和长大动力学^[25].但目前溶胶的制备倾向于在多种制备环境下形成的复杂溶胶,因此应用 SAXS 技术研究氧化硅溶胶的环境依赖性是个新的课题.所以,本论文就氧化硅溶胶的制备环境(如老化时间、酸碱性和溶剂等)不同,利用 SAXS 技术,对氧化硅溶胶的性质和微结构进行比较性的分析.

^{*} 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: yhsun@sxicc.ac.cn

2. SAXS 理论基础

任意体系的散射强度^[26]为

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

其中, 散射矢量 $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 2θ 为散射角, λ 为入射 x 射线波长, 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. 根据 Porod 定律^[27], 当 q 为大值时, 散射强度与散射矢量的积趋向于常数 K_p , 称为 Porod 常数. 分形体系的 SAXS 强度通常在散射曲线的 Porod 区呈现指数变化. 具体来说, 质量分形对应于 $I(q) \propto q^{-f_m}$, $1 \leq f_m < 3$; 表面分形对应于 $I(q) \propto q^{f_s-6}$, $2 < f_s < 3$ ^[28]. 在以上基本理论的基础上, 经过适当的变换, 可以求出溶胶颗粒平均粒径 D_0 及粒径分布、两相界面层厚度 E 、散射体体积分数 W 、两相比界面面积 S_v 、分形维数 f_m 或 f_s 等参数.

Porod 定律的适用范围是有明锐界面的理想两相体系. 事实上, 大多数体系不在此范围, 存在对定律的正偏离或负偏离. 正偏离是由材料中的热密度起伏、广角衍射在小角区的影响、粒子内电子密度的起伏等情况引起, 而负偏离来自一定的两相间界面区. 界面层厚度 E ^[29] 的计算根据公式 $\ln\{q^3 I(q)\} = \ln K - \sigma^2 q^2$, 由图 $\ln\{q^3 I(q)\} - q^2$ 中直线部分的斜率得到界面厚度参数 σ^2 , 再由 $E = (2\pi)^{-1/2} \sigma$ 求出 E .

SAXS 计算粒径分布使用 Shell-Rose 法^[30], 即假定样品中是球形散射体, 且粒径分布是连续的, 可用麦氏分布函数来描述, 分布函数中包括若干个待定参数, 通过将假定的函数拟合实验数据来加以确定. 平均粒径 D_0 为粒径的加权平均值^[31].

散射体添加分数 $W = Q_0/I_e 2\pi^2 (\Delta\rho)^2$ ^[32], 其中

$$Q_0 = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \text{ 为积分强度.}$$

两相间比界面面积 $S_v = 4W(1-W)A_c$ (Debye 法)^[30,33], A_c 为相关长度, 是有关体系疏松程度的参数.

3. 实 验

图 1 表示四个体系 SiO_2 溶胶的合成过程. 原

料: 正硅酸乙酯 (TEOS, 99.99%, 天津化学试剂厂), 无水乙醇 (EtOH, 北京化工厂), 水 (H_2O , 二次去离子), 浓氨水 (NH_4OH , 浓度 $15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 太原化肥厂), 乙酸 (HAc, 分析纯, 天津化学试剂厂), 甲酸 (HFa, 分析纯, 天津化学试剂厂). 其中路线 (1) 和 (2) 分别为碱催化和酸催化的乙醇体系, H_2O 与 TEOS 的摩尔比为 2:1, 溶胶浓度为折合 SiO_2 质量含量 3%, 催化剂浓度可变. 路线 (3) 为甲酸酸解 (acidolyze) 的乙醇体系, 路线 (4) 为酸或碱催化的水体系, 溶胶浓度均为折合 SiO_2 质量含量 3%. 所制备的样品见表 1, 所有样品经过不同条件的老化 (aging).

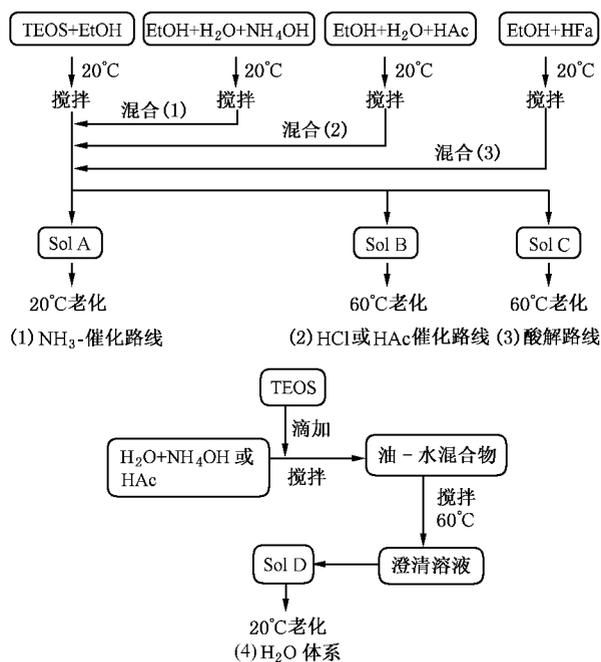


图 1 醇体系和水体系 SiO_2 溶胶合成路线

表 1 四种合成路线制备 SiO_2 溶胶样品列表

	路线 (1)	路线 (2)	路线 (3)	路线 (4)	
样品	[NH ₃] / $10^4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	样品 [HAc] / $10^4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	样品 [TEOS] [HFa]	样品 pH	
A1	6.96	B1	21.4	C1 1:2	D1 10
A2	3.48	B2	8.56	C2 1:4	D2 7
A3	1.74	B3	4.28	C3 1:8	D3 3
A4	0.872	B4	1.07		
A5	0.348				

溶胶样品的 SAXS 测试在北京同步辐射装置 4B9A 束线小角 x 射线散射站进行, 储存环电子能量约为 22.2 GeV, 平均束流强度为 60 mA, 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,散射强度进行空白和样品吸收的校正.对溶胶样品进行了透射电子显微镜观察(H600, Hitachi)利用动态光散射法(N4-plus, Coulter)测量了溶胶簇团大小分布变化情况,利用氮气物理吸附法测量了凝胶的孔结构(ASAP2000, Micro-meritics).

4. 结果与讨论

4.1. 溶胶-凝胶过程及颗粒形貌

溶胶 A2 的颗粒 TEM 照片见图 2,该体系为著名的 Stöber 反应体系^[34],可见颗粒为规则的单分散球

形颗粒.

不同 HAc 量作用下溶胶的生长过程特点具有一定的特殊性.样品 B2—B4 形成颗粒,而 B1 不能形成颗粒,保持透明状态直至凝胶.而且乙酸含量越低,凝胶时间就越长,B1—B4 的凝胶时间分别为 43, 83, 115 和 184 天.通过气相色谱对没有形成颗粒悬浮体系的 B1 进行成分分析(图未列出),发现形成了聚硅氧烷大分子溶胶,这和文献报道的结果相同^[35—38].用 DLS 方法对形成了颗粒的溶胶体系 B2—B4 进行粒径分布测量,发现颗粒为三峰分布(图未列出),TEM 照片显示大小不均匀的簇团(如图 2 中 B3).这些结果与无机酸催化下溶胶的生长规律大不相同^[39].

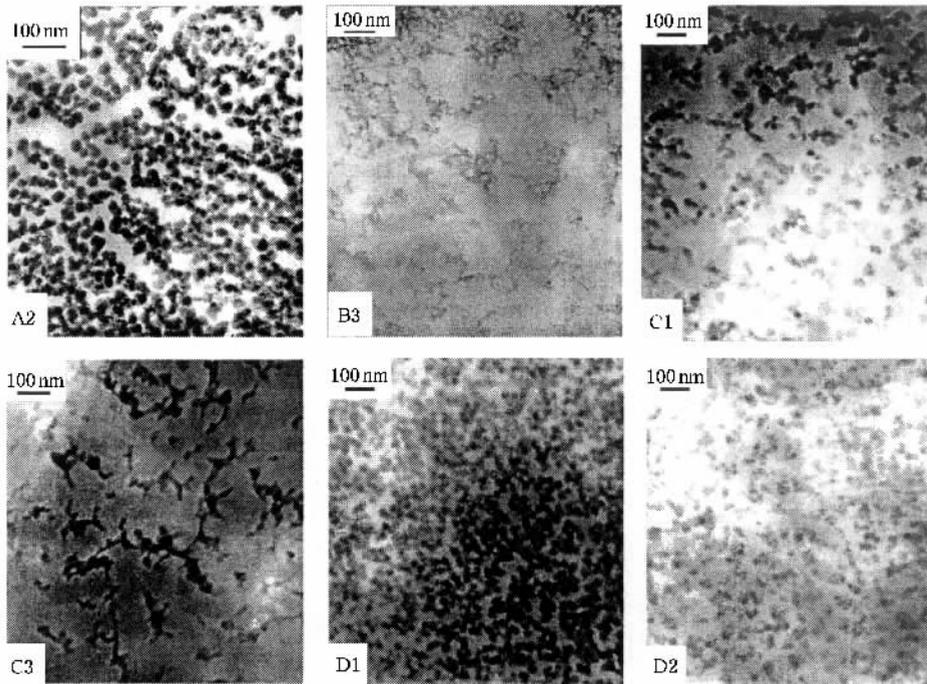
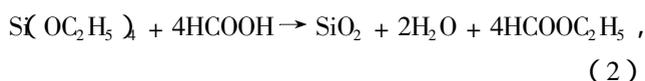


图 2 路线(1)—路线(4)制备 SiO₂ 溶胶的 TEM

在甲酸酸解体系中不加水,靠加热条件下的酸解反应制备 SiO₂ 溶胶^[40],反应式如下:



从图 2 所示的 TEM 照片看出,醇体系中不同甲酸量的酸解 SiO₂ 溶胶颗粒形貌具有渐变规律,C1 还具有较好的颗粒分散性,而 C3 的分散性差,同时颗粒的交联度增加,颗粒的形状也越来越不规则.

由 TEOS 在水体系中制备 SiO₂ 溶胶研究的不多,最主要的原因是 TEOS 不溶于水,虽然可以利用

酸催化剂大大加快 TEOS 的水解,但形成的聚合物溶胶很快就会凝胶,除非这就是要达到的目的,对于合成稳定的颗粒溶胶这非常不合适.本文考察了三个酸碱性条件下(pH = 10, 7 和 3)制备的水体系 SiO₂ 溶胶,发现酸性溶胶的凝胶时间只有不超过 4 天,不形成颗粒,而碱性溶胶的凝胶时间远较酸催化更长,大约 200 天,中性溶胶则变化很慢,但碱性和中性都可以形成溶胶颗粒(图 2 中 D1 和 D2).

4.2. 溶胶界面的空间演化

表 2 所列为醇体系 NH₃ 催化 SiO₂ 溶胶 A4 在不

同生长时间下的 SAXS 测量计算结果,包括平均界面厚度(E),体系中散射体含量(W),散射强度(I_0),散射体平均弦长度^[41]($L_p = A_c/(1 - W)$),间隙平均弦长度^[41]($L_s = A_c/W$)等,其中存在关系^[41] $1/A_c = 1/L_s + 1/L_p$, A_c 称为相关距离.这些物理量对应的实际含义如下.当入射的 x 射线穿过样品时,将散射体和散射体间隙分割成许多有限长度的线段,称为“弦”(如图 3 所示), L_p 和 L_s 分别表示在散射体中的弦长度平均值和在散射体间隙中的弦长度平均值, A_c 表示散射体的空间相关程度.可以从 L_p 和 L_s 的大小变化大致判断溶胶中颗粒的生长情况,颗粒长大则 L_p 增加, L_s 相应减小.

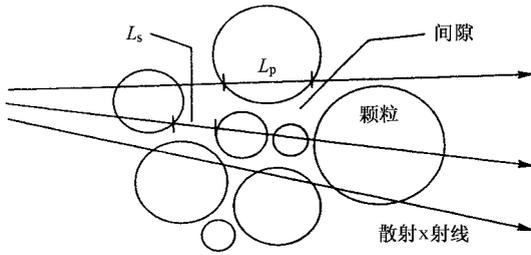


图 3 “弦”长度示意

表 2 醇体系 NH_3 催化 SiO_2 溶胶 SAXS 结果随时间的变化

时间/天	L_p/nm	L_s/nm	E/nm	$W/\%$	$I_0/\text{arb. units}$	f_1	分形类型	f_2	分形类型
7	5.4	192.31	2.23	2.2	45.90	2.81	表面	1.01	质量
14	7.96	132.92	1.97	5.0	120.28	2.64	表面	1.03	质量
21	8.03	65.12	1.85	5.0	122.85	2.64	表面	1.06	质量
28	12.17	55.82	1.70	6.6	188.20	2.33	表面	1.13	质量
34	12.44	36.11	1.67	9.7	289.96	2.18	表面	1.14	质量
71	18.85	30.74	1.62	10.2	296.72	2.15	表面	1.43	质量

L_p : 散射体平均弦长度; L_s : 间隙平均弦长度; E : 界面厚度; W : 散射体体积分数; I_0 : 散射强度; f_1 和 f_2 : 分形维数.

从表 2 可以看出,随陈化时间的延长, L_p 逐渐增大,而 L_s 逐渐减小,说明颗粒在逐渐长大,颗粒间隙减小.随着水解和缩聚反应的推进,颗粒表面的未水解基团或未缩聚基团逐渐减少,所以界面厚度 E 也随之减小.由于颗粒的长大,不断有原来可溶性的硅源从溶剂中析出成为颗粒的一部分,因此散射体含量 W 会越来越大,而且散射强度 I_0 也越来越大.从图 4 中路线(1)的分形曲线可以看出,分形曲线包括两段线性区域,在图中标为 f_1 和 f_2 区,分别对应

分形维数 f_1 和 f_2 .随陈化时间的延长,具体的分形维数值列于表 2.可见 f_1 随陈化时间延长而明显减小, f_2 却同步增加. f_1 是由初生颗粒的分形结果所引起,为表面分形, f_2 是由初生颗粒的分形交联所引起,为质量分形. f_1 减小说明初生颗粒的表面越来越光滑, f_2 增加说明颗粒交联得越来越致密.

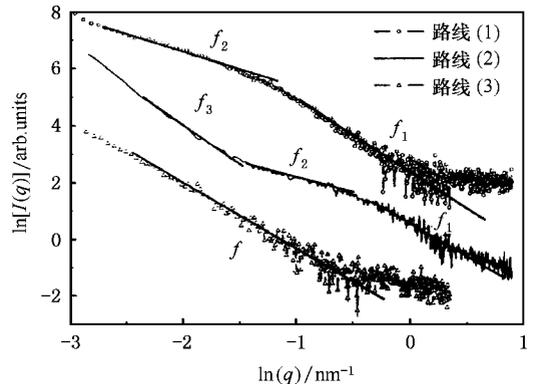


图 4 路线(1)—路线(3)的分形曲线

Bonkari 等人^[17]通过原位 SAXS 技术对相似体系的溶胶过程进行了实时研究,认为从 TEOS 水解开始直到颗粒大量形成,体系经历了以下几个阶段.1)成核期:并非联结于 Si 原子上的所有乙氧基一次性全部水解掉,当部分水解的单体浓度达到某临界值,成核开始,最初的结构是聚合物状的,在 Si 上存在未水解的乙氧基,此时为质量分形.2)转化期:随水解的进行, Si 上未水解的乙氧基由于颗粒内致密化而去除,直到聚合物状的核结构上的大多数内部可利用位置被填充,水解转向在外表面上的可利用位置继续,此时散射主要来自外部依然是随机结构的界面,因此转为表面分形.3)成长期:在转化期中形成的颗粒表面上的可利用位置被大多数占据之后,表面的粗糙度降低,越来越光滑,直到表现为无分形.此后的水解主要是新的未完全水解 TEOS 的加入,即颗粒的长大.

本文对溶胶颗粒分形行为的研究,由于设备所限,不能观察到成核期,但对转化期的实验结果与 Boukari^[17]的分析是相符的.区别在于,他认为颗粒长大会出现无分形的状态,但本实验结果说明,非但没有无分形的现象出现,而且出现普遍的大尺度分形现象(即 f_2 区域的分形),这只能解释为初生颗粒的交联形成簇团.由于陈化时间的延长簇团越来越致密导致 f_2 越来越大,也是容易理解的.

4.3. 醇体系碱、酸催化 SiO₂ 溶胶的 SAXS 差异

图 5 中路线(1)和路线(2)所示为 NH₃ 催化和 HAc 催化 SiO₂ 溶胶的 Porod 曲线,分别表现出明显的负偏离和正偏离.负偏离是大多数溶胶体系的共同特征,由此可以推算界面厚度.而正偏离现象在溶胶体系中并不多见,尤其是颗粒溶胶体系.目前普遍认为^[42,43],多孔材料中的微孔会造成一定的 Porod 正偏离,这里的正偏离似乎表明颗粒中微孔的存在.通过氮气吸脱附实验结果(此处未详细列出)的比较,NH₃ 催化 SiO₂ 干凝胶具有典型的中孔分布,没有微孔存在,而 HAc 催化 SiO₂ 干凝胶中孔和微孔都有,而且中孔分布有相当的宽化,也不太规则.

图 4 中路线(2)HAc 催化 SiO₂ 溶胶的分形曲线与其它体系迥然不同,出现了三个线性区域,对应三个分形范围,分形维数分别是 $f_1 = 2.62$, $f_2 = 1.02$ 和 $f_3 = 2.94$ 均为质量分形.由公式^[44] $\Delta L = 2\pi/q_{\min} - 2\pi/q_{\max}$ 可以计算三重分形特征下的分形结构范围, f_1 , f_2 和 f_3 分别对应于空间尺度 2.82—7.52 nm, 12.53—23.76 nm 和 40.36—89.83 nm.可以设想 f_1 对应最小的初生颗粒,正如 Benkari 等人^[17]的分析,为质量分形; f_2 对应于初生颗粒堆积构成微孔的松散结构,分形维数小; f_3 对应大尺度上的簇团结构,一般也是按照质量分形的方式形成.与 DLS 方法得到的颗粒三峰分布相比,前者似乎是三重分形特征的具体表现.从该体系的 SAXS 散射体大小分布(图略)中看不出有尺寸很大的散射体存在,而最可几大小为 5.2 nm,这似乎与其分形特征和 DLS 颗粒分布矛盾,实际上由于 x 射线的强穿透性,SAXS 测得的散射体尺寸分布为最小的初生颗粒(5.2 nm 恰好为 f_1 分形范围的中心),所以反映不出簇团的大小,而簇团的信息恰恰可以由分形曲线表示.

4.4. 有机酸催化作用和酸解作用的竞争

参考反应(2),HAc 也可以和 TEOS 直接进行酸解反应,反应产生的水反过来可以水解 TEOS,因此有机酸催化溶胶具有一定的特殊性.纯粹就其酸催化作用来说,在水存在时,产物是可溶性的聚合物大分子,而非颗粒.除此之外,在一定的加热条件下,TEOS 与 HAc 的酸解产生极小的颗粒核,这些颗粒核能否进一步生长形成颗粒,要看体系中 HAc 的含量.如果酸性较强,催化作用占主导地位,在水解作

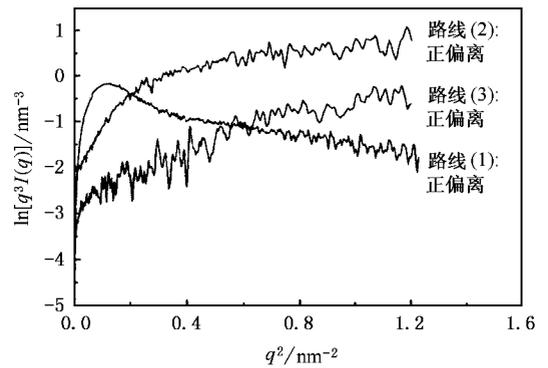


图 5 路线(1)~路线(3)制备 SiO₂ 溶胶的 Porod 负偏离和正偏离

用下颗粒核将按照酸催化的机理缩聚成聚合物大分子,不能形成颗粒.如果酸性较弱,颗粒核就有机会进一步生长为颗粒.因此酸解反应和酸催化作用是相互竞争的关系.图 5 中路线(3)所示的 Porod 正偏离与路线(2)极为相似,虽然前者使用的是 HFa,而后者使用的是 HAc,但足以表明二者产生正偏离的机理是一致的,注意到如果对路线(2)制备的溶胶在室温下老化就不会产生颗粒,所以正是加热状态下的酸解作用产生了 SiO₂ 颗粒核,并在 SAXS 结果中表现出对 Porod 的正偏离.所以,虽然共同的机理产生了颗粒核,但能否长大取决于随后酸解作用和酸催化作用的竞争.图 4 中路线(3)酸解体系溶胶的分形曲线与路线(2)酸催化体系的分形曲线形状差别很大,前者只有一个分形区域,对应于维数 2.8 的质量分形,可见溶胶颗粒是很致密的,这可以从图 2 中 B3 和 C1, C3 的 TEM 得到明显的比较.从分形特征的区别可以说明两种体系溶胶颗粒的生长过程是不同的,路线(3)体系是持续的酸解—生长,而路线(2)体系则存在一些变数.

4.5. 水体系中正、负偏离共存的特殊情况

图 6 中曲线 H_N 为水作溶剂时 NH₃ 催化溶胶的 Porod 曲线,很明显,在 $q^2 = 0.25$ 处出现了弯曲,左边斜率为负,表现为负偏离;而右边斜率为正,表现为正偏离.这与醇体系的现象非常不同,在醇体系中,要么是负偏离,要么是正偏离(见图 5).可以认为在该水体系中既存在负偏离,又存在正偏离.由 SAXS 法计算得到的散射体尺寸分布中最可几尺寸为 1.32 nm,这和 TEM 结果(图 2 中 D1, 大约 15 nm)差距很大.与 H_N 对应的分形曲线(图略)显示质量分形维数 $f_N = 2.39$,图中线性范围对应尺寸为 4.74

nm—12.04 nm 的分形结构,是由最小的初生颗粒(1.32 nm)组成的二次颗粒,由于初生颗粒尺寸很小且在水体系的大量羟基作用下彼此交联紧密,因此在二次颗粒中存在微孔,从而产生正偏离,而簇团的溶剂化又使体系出现负偏离。

为了验证这个假设,将 NH_3 催化下的碱性 SiO_2 溶胶用盐酸酸化至 $\text{pH} = 3$,再对溶胶进行 SAXS 测试和计算,分析其正、负偏离情况的变化和分形特征的变化。图 6 中曲线 H_{NA} 为酸化后的 Porod 曲线,可以发现酸化后负偏离区域向右扩大,而正偏离区域减少。对应于 H_{NA} 酸化后的分形曲线(图略)也说明分形特征明显改变,分形维数增加至 $f_{\text{NA}} = 2.54$ (质量分形,其分形范围与酸化前的 f_{N} 一致),说明二次颗粒更致密了,颗粒内的空隙减小,所以正偏离区域减少。这个变化可以用图 7 形象表示,当散射体中沿任意方向的结构尺寸小于短竖线指示的尺寸(即图 6 中正、负偏离转化位置)时,SAXS 探测到的是正偏离,如果大于这个尺寸,则探测到的是负偏离。由于

酸化的影响在溶胶中产生一些微妙的变化,表现为正、负偏离转化位置的改变。由此足见在水体系溶胶中,酸碱性的改变对于溶胶颗粒的微结构影响很大。



图 7 水体系 NH_3 催化 SiO_2 溶胶酸化前后正、负偏离区域变化(箭头所指散射体的结构尺度增大方向)

5. 结 论

综合分析以上四种体系 SiO_2 溶胶的颗粒大小分布、颗粒形貌、界面特性、分形特征以及正偏离/负偏离等等微观信息,可以对氧化硅溶胶性质的制备环境依赖性得出几个普遍的规律。TEOS 所处的溶剂极性越大,则颗粒形貌越不规则;用低分子有机酸作催化剂不仅可以得到聚硅氧烷大分子,而且有机酸和 TEOS 可以发生酸解反应,使溶胶的内部结构更复杂;甲酸酸解得到的溶胶颗粒的硅氧四面体形成程度是所有体系中最差的,所以单纯的酸解体系不能制备出好的 SiO_2 溶胶;在水为溶剂时,溶胶的 SAXS 结果表现出不同寻常的正、负偏离共存的情况,并给出了相应的解释。所以,根据目标产物的特殊性质要求,可以在多种 SiO_2 溶胶制备环境中进行选择,使之最适合要求或适合进一步的改性要求,这对以氧化硅为基体的材料制备是重要的。

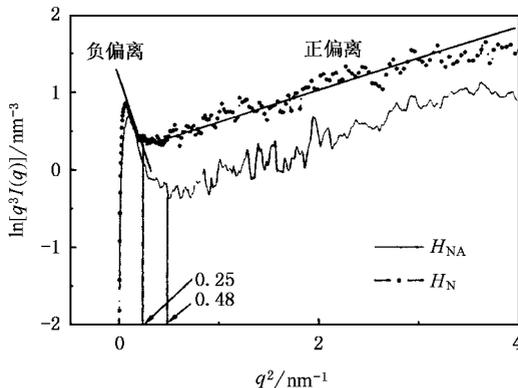


图 6 水体系 NH_3 催化 SiO_2 溶胶的 Porod 曲线:负偏离和正偏离共存

[1] Eusworth M W and Gin D L 1999 *Polymer News* **24** 331
 [2] Schmidt H *et al* 2000 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19** 39
 [3] Judeinstein P and Sanchez C 1996 *J. Mater. Chem.* **6** 511
 [4] Mackenzie J D and Bescher E P 1998 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** 371
 [5] Park O H *et al* 1999 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **16** 235
 [6] Schmidt H 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **73** 681
 [7] Chen W C *et al* 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 2999
 [8] Chaker J A *et al* 2000 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19** 137
 [9] Dultsev F N and Vasilyeva L L 1999 *Thin Solid Films* **353** 108
 [10] Kuraoka K *et al* 2000 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19** 515
 [11] Boilot J P *et al* 1998 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **519** 227

[12] Sung D H *et al* 1996 *J. Mater. Sci.* **31** 2443
 [13] Eo Y J *et al* 1998 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** 409
 [14] Haas K H *et al* 1999 *Thin Solid Films* **351** 198
 [15] Pohl E R and Osterholtz F D 1985 *Molecular Characterization of Composite Interfaces*(New York :Plenum) p157
 [16] Keefer K D 1984 *Better Ceramics Through Chemistry*(New York : Mat. Res. Soc.) p15
 [17] Bonkari H *et al* 2000 *J. Colloid & Interface Sci.* **229** 129
 [18] Brinker C J and Scherer G W 1990 *Sol-Gel Science*(New York : Academic Press)
 [19] Klein L C 1988 *Technology for Thin films , Fibers , Preforms , Electronics and Speciality Shapes*(Park Ridge :Noyes Publications)

- [20] Klein L C 1994 *Sol-Gel Optics : Processing and Applications* (Dordrecht :Kluwer Academic Publishers)
- [21] *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (Dordrecht : Kluwer Academic Publishers)
- [22] Peter W J G Wijnen *et al* 1991 *J. Appl. Cryst.* **24** 759
- [23] Matejka L *et al* 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **226** 114
- [24] Krakovsky I *et al* 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **231** 31
- [25] Brinker C J 1982 *J. Non-Cryst. Solids* **48** 47
- [26] Debye P and Bueche A M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 518
- [27] Porod G 1951 *Kolloid-Z* **83** 124
- [28] Keefer K D and Schaefer D W 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2376
- [29] Li Zh H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 775 (in Chinese) 李志宏 2000 物理学报 **49** 775]
- [30] Huang Sh T 1990 *Theory of X-Ray on Solids*(Ⅱ)(Beijing :Higher Education Press) p318 (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]
- [31] Guo Ch L and Huang Y H 1991 *Journal of Inorganic Materials* **6** 336 (in Chinese) 郭常霖、黄月鸿 1991 无机材料学报 **6** 336]
- [32] Meng Zh F 1996 *Theory and Application of Small Angle x-Ray Scattering*(Changchun :Jilin Science and Technical Press) p73 (in Chinese) 孟昭富 1996 小角 x 射线散射理论及应用(长春 :吉林科学技术出版社) 第 73 页]
- [33] Li Zh H ,Gong Y J ,Wu D ,Sun Y H and Dong B Zh 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1128(in Chinese) 李志宏、巩雁军、吴东、孙予罕、董宝中 2001 物理学报 **50** 1128]
- [34] Stöber W *et al* 1968 *J. Colloid Interface Sci.* **26** 62
- [35] Zhang Z Y and Wakabayashi H 1998 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **12** 153
- [36] Capozzi C A *et al* 1992 *Mater. Lett.* **15** 130
- [37] Wada M *et al* 1992 *Phys. Chem. Glasses* **33** (2) 56
- [38] Sumio S *et al* 1986 *J. Non-Cryst. Solids* **82** 224
- [39] Huang W L *et al* 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **258** 234
- [40] Panitz J C and Wokaun A 1997 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **9** 251
- [41] Porod G 1982 *Small Angle X-Ray Scattering*(London :Academic press) p17
- [42] Li Z H ,Gong Y J ,Wu D and Sun Y H 2001 *Surf. Interface Anal.* **31** 897
- [43] Craievich A F 1987 *J. Appl. Cryst.* **20** 327
- [44] Marliere C ,Woignier T and Dieudonne P 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **285** 175

Dependence of silica sol properties on synthesis situation studied by SAXS *

Xu Yao¹⁾ Wu Dong¹⁾ Sun Yu-Han^{1)†} Li Zhi-Hong²⁾ Dong Bao-Zhong²⁾ Wu Zhong-Hua²⁾

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

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

(Received 21 July 2004 ; revised manuscript received 18 November 2004)

Abstract

The properties of silica sol , such as the interface characteristics and microstructure , were comparatively studied by small angle x-ray scattering (SAXS) assisted by dynamic light scattering. Four synthesis routes were adopted to relate the properties of silica sol with the synthesis situation. Very big difference of SAXS results was found between the base-catalyzed and the acid-catalyzed silica sols with ethanol used as solvent. Under the acid-catalysis of low molecule-weight organic acid , not only were polysiloxane macromolecules obtained , particle suspension of silica was also produced with complicated inner structures of particles. With ethanol or water as solvent , it was found that the silica particle would become more irregular in morphology with more polarity of solvent. The formation of Si-O tetrahedron was more difficult in the acidolysis of tetraethoxysilane by formic acid than in the other hydrolysis routes. An interesting co-existing of positive deviation and negative deviation from Porod 's law was found in the silica sol with water solvent , and a detailed explanation has been given. Many nano-scaled structural difference among these different synthesis situations were revealed , which was difficult to be recognized by the experimental methods other than SAXS.

Keywords : SAXS , silica , sol-gel

PACC : 6110 , 6140

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

† Correspondent . E-mail : yhsun@sxicc. ac. cn