

二氧化硅多孔介质气凝胶和干凝胶的 分形结构研究^{*}

沈 军 王 珏 吴 翔

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(1995 年 7 月 14 日收到)

二氧化硅多孔介质气凝胶和干凝胶的结构用小角 X 射线散射进行了研究. 实验表明, 用一步法制备的各种气凝胶全部具有分形结构. 而干凝胶和用两步法制备的气凝胶没有分形结构. 实验还证明干凝胶由尺度较大的球形颗粒组成.

PACC: 6110; 8100

1 引 言

关于二氧化硅多孔介质的分形行为的研究已经有许多报道^[1-3], 目前比较一致的观点是纳米多孔的二氧化硅气凝胶具有比较典型的分形结构^[2-4]. 然而这些报道所涉及的气凝胶均是由正硅酸甲酯(TMOS)为原料制备的. 二氧化硅气凝胶的制备原料可以不同, 制备方法也可以有多种, 因此所得到的气凝胶的结构也有差异^[5,6]. 本文以正硅酸乙酯(TEOS)为原料, 用一步法^[7]和两步法^[8]制备了各种不同催化条件、不同密度的气凝胶, 还制备了对应的干凝胶^[5], 部分样品还进行了加热氧化处理, 加热温度为 600 ℃, 用小角 X 射线散射研究了这些样品的结构特性, 得到了一些感兴趣的结果.

2 实 验

实验选用的一步法样品分别在酸性、中性和碱性催化条件下获得. 两步法制备的样品只有一种催化条件, 即先在酸性条件下使 TEOS 形成部分水解部分缩聚的氧化硅先驱体, 然后在碱性条件下完成水解缩聚反应, 形成二氧化硅醇凝胶. 醇凝胶经超临界干燥(以液态 CO₂ 作为干燥介质)变为气凝胶^[9]. 干凝胶是不使用超临界干燥获得的样品, 密度要比相应的气凝胶大数倍乃至数十倍, 在进行测试时, 所有样品均切割成 3—5 mm 厚的薄片. 小角 X 射线散射采用日本理学 D/max-RB, 用旋转铜靶 K α 线, 波长为 0.154 nm.

^{*} 国家自然科学基金及中国工程物理研究院科学技术基金资助的课题.

3 结果与讨论

图 1 是一些一步法制备的样品的小角 X 射线散射曲线, 图中 A, N, B 分别表示酸性、中性和碱性条件下制备的样品, 数字是其密度值(单位 kg/m^3), O 表示加热氧化处理过的样品. 由图 1 可见, 除样品 A105, N102 外, 其他样品的曲线都能分成三个区域^[10]. 在大波矢区域, 散射强度 I 随波矢 q 的增加衰减加快, 满足 $I \propto q^{D_s-6}$, 这时散射反映的是胶体颗粒的表面情况, D_s 是表面分形维数. 当胶体颗粒表面是光滑的, 即有 $D_s=2$. 当表面毛糙且具有面分形结构时, 一般有 $2 < D_s < 3$. 在中间波矢区域, 散射反映的是气凝胶立体网络结构的信息. 当具有分形结构时, $I \propto q^{-D}$, 这里 D 即是分形维数(一般 $1 < D < 3$). 在小波矢区域, 散射强度趋于饱和(接近一定值), 而小波矢区域反映的是大尺度范围的信息, 这说明材料在大尺度范围内是均匀的. 三个区域之间的两个拐点分别与气凝胶的平均胶体颗粒尺度 a (大波矢端)和关联长度 ξ (小波矢端)相对应. 这里的胶体颗粒指结构均匀的小团簇, 关联长度 ξ 与最大分形团簇的尺度相当, 一般在 ξ 尺度以上, 可认为材料是均匀的. 分形结构只存在于尺度 a 与 ξ 之间, ξ/a 值的大小反映了材料拥有分形结构尺度范围的大小.

图 1 中的中性与酸性样品, 低密度的 A105 与 N102 在很大的波矢范围满足 $I(q) \propto q^{-D}$, 其中 $D \approx 2.5$, $\log I$ 对 $\log q$ 的这种线性关系一直维持到实验所测得最大 q (约 1.2 nm^{-1}), 这说明该气凝胶的胶体颗粒尺度 a 小于 0.8 nm , 超出了探测范围. 而 $\log I$ 对 $\log q$ 的这种线性关系在小波矢端维持到 $q \approx 0.065 \text{ nm}^{-1}$, 由此得到它们的关联长度 $\xi \approx 15 \text{ nm}$, 因此 $\xi/a > 18$. 对于密度较大的 A208 和 N210, 曲线在 0.08 nm^{-1} 到 1 nm^{-1} 的区域也能以 $D \approx 2.5$ 来拟合. 由曲线在大小波矢端的两个拐点可得到该样品的胶体的平均颗粒度 a 和关联长度 ξ 分别约为 1 nm 和 13 nm , 这里 $\xi/a \approx 13$. 显然, 密度越低, 材料拥有分形结构的尺度范围越广. 中性条件制备的样品与酸性条件制备的样品结构特性基本相同.

对于碱性条件下制备的样品 B67 和 B109, 情形就大不一样, 它们拥有分形结构的尺度范围大大缩小了 ($\xi/a \approx 5$), 且分形维数 $D \approx 1.7$, 其组成的胶体颗粒尺度 a 约为 2 nm . 在大波矢区域 ($q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$), 两个样品的散射强度均满足 $I(q) \propto q^{-4}$, 即 $D_s = 2$, 说明胶体颗粒的表面是光滑的(Porod 定律)^[11].

图 1 还显示, 加热氧化过的样品与未处理过的样品在小波矢区域以及整个分形区域, 散射曲线几乎完全一样; 但在大波矢区域, 氧化处理过的样品散射强度随散射波矢的增加衰减加快, 满足 $I(q) \propto q^{-4}$, 这可由图 2 清楚地看到. 图 2 中的曲线 $q^3 I(q)$ 在 $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 附近均有一个极大, 这标志着曲线从 $q^3 I(q) \propto q^{3-D}$ ($D < 3$) 的分形区域到反映粒子表面情况的 $q^3 I(q) \propto q^{3-\delta}$ ($\delta > 3$) 区域的渡越, 式中 δ 是描述表面情况的参量. 氧化处理过的样品具有 $\delta = 4$, 即 $I(q) \propto q^{-4}$ ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$), 所以氧化处理过的样品表面很光滑. 而未经处理的样品 $\delta \approx 3.2$, 即 $D_s = 6 - \delta \approx 2.8$, 所以未处理的样品胶体颗粒表面很粗糙, 且表面分形维数 $D_s \approx 2.8$. 显然加热氧化去除了原胶体粒子表面的一 C_2H_5 残余基团, 形成新的硅氧键, 同时还使胶体粒子表面的原子发生重整, 从而使粒子表面变光滑. 但加热氧化处理没有改变材料的分形结构, 没有改变胶体颗粒度的大小.

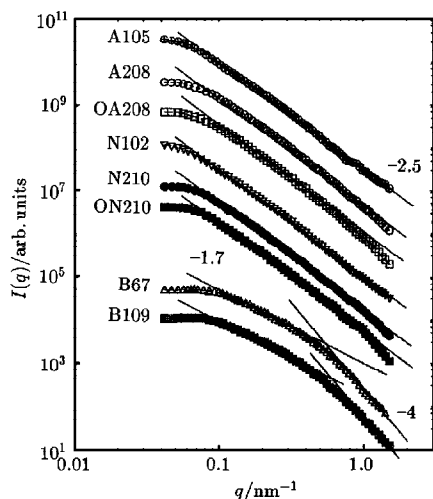


图 1 8 个典型样品的小角 X 射线散射曲线(曲线沿 y 轴作了适当平移)

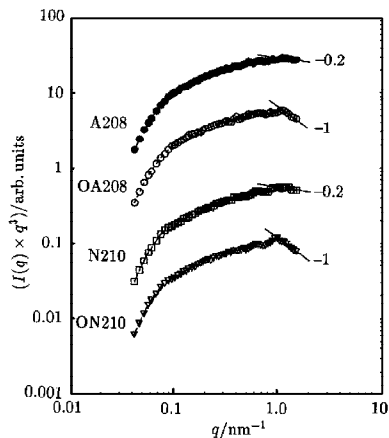


图 2 样品经氧化前后的小角 X 射线散射对比

图 3 是密度相近的某两步法制备的样品 T101 与一步法制备的样品 N102 的小角散射对比, 这里 T 表示两步法. 显然两步法样品的散射强度曲线, 在中间波矢区域没有指数衰减规律, 曲线的斜率发生连续变化. 因此材料不具备自相似结构, 即没有分形行为. 在小波矢端, 散射强度与一步法样品一样, 趋于饱和; 在大波矢端, 散射强度慢慢趋于指数衰减, 说明其胶体颗粒表面具有面分形结构. 由图 3 中曲线的斜率可推知 $D_s \approx 3$, 说明胶体颗粒表面的粗糙度相当高.

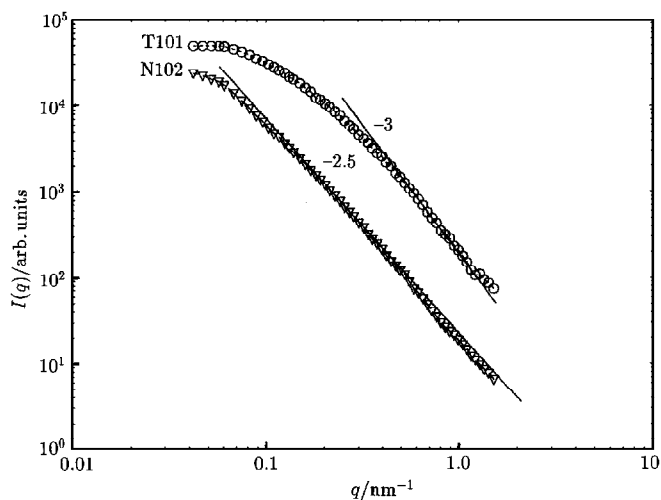


图 3 两步法制备的样品(T101)和密度相近的一步法样品(N102)的小角 X 射线散射对比

图 4 是某干凝胶与气凝胶 N102 的小角散射曲线对比. 干凝胶在制备过程中不采用超临界干燥, 在干燥过程中, 溶剂在凝胶的纳米孔洞中形成巨大的毛细管收缩力, 使纤维的凝胶网络收缩到一块^[9]. 因此干凝胶要比相应的气凝胶密度大得多, 硬度也高, 空洞率则大大减少. 作为比较, 图 4 也画出了与该干凝胶对应的气凝胶 N102 的散射曲线. N102 气凝胶除使用超临界干燥外, 其他制备条件与该干凝胶一样. 由图 4 可见, 干凝胶的散射强度曲线几乎没有反映其立体结构的中间波矢区域. 直接由小波矢端的饱和区域过渡到

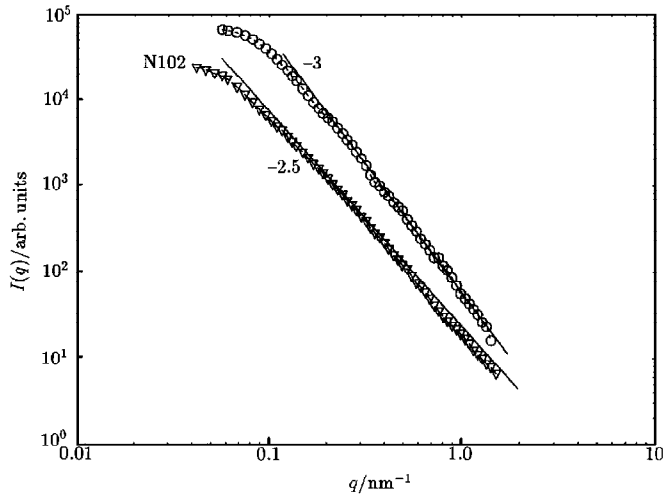


图 4 某干凝胶和气凝胶(N102)的小角 X 射线散射对比 ○为干凝胶, △为气凝胶

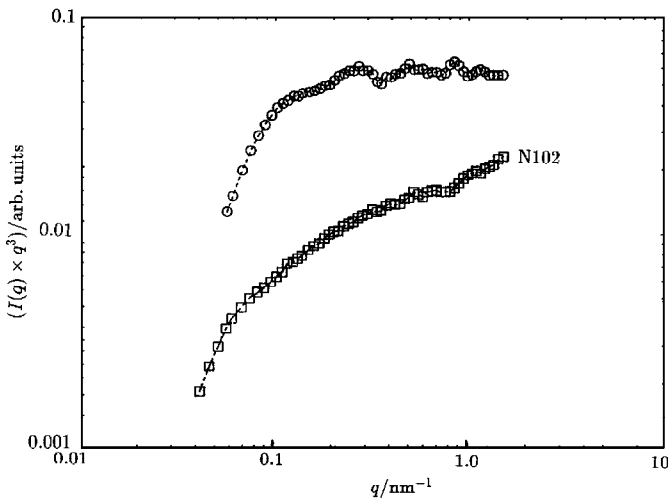


图 5 某干凝胶和气凝胶(N102)的 $I(q)q^3$ - q 对比 ○为干凝胶, △为气凝胶

大波矢端反映胶体颗粒表面状况的区域. 因此干凝胶的胶体颗粒基本上是紧密堆积在一起的, 没有分形结构, 这可由高分辨率扫描电子显微镜直接观察到^[9]. 由散射曲线大小波矢区域间的拐点可估算出胶体颗粒的平均尺度约为 10 nm. 对于干凝胶也可认为 $\xi/a \approx 1$, 所以干凝胶的关联长度与其粒子尺度相当. 而相应的气凝胶 N102, 粒子尺度小于 0.8 nm, 关联长度约为 15 nm. 显然干凝胶的粒子是在干燥过程中, 由大量小胶体颗粒团聚而成. 由图 4 还可看出, 干凝胶的散射强度曲线在大波矢区域有振荡行为, 振荡重叠在接近满足指数 $I \propto q^{-3}$ 衰减的直线上. 这一现象可由 $I(q)q^3$ 与 q 的双对数图(图 5)上比较清晰地看到. 散射强度的振荡现象证明胶体颗粒的形状为球形^[12,13], 满足 $I \propto q^{-3}$ 衰减, 说明胶体颗粒的表面也具有面分形结构, 且 $D_s \approx 3$, 可见表面也是相当粗糙的.

4 结 论

1) 以正硅酸乙酯为源,用一步法制备的气凝胶均具有分形结构,而使用两步法制备的气凝胶不具备分形结构。

2) 用一步法制备的气凝胶,结构特性与制备条件密切相关,碱性条件下制备的分形维数小,胶体颗粒大且表面光滑.中性和酸性条件下制备的分形维数大,胶体颗粒小且表面粗糙.加热氧化处理能使胶体颗粒表面变光滑。

3) 干凝胶由颗粒度较大的球形粒子紧密堆积而成。

- [1] 冯 端等,物理学进展,11(1991),127.
- [2] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, E. Courtens, *Phys. Rev.*, **B37**(1988),6500.
- [3] D. W. Scheafer, K. D. Keefer, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986),2199.
- [4] E. Courtens, R. Vacher, *Z. Phys.*, **B68**(1987),355.
- [5] Jun Shen, Jue Wang, Bin Zhou, Xiang Wu *et al.*, Control of Structure of TEOS-Derived Silica Aerogels. 4th Int. Symp. Aerogels, (Berkeley/California, U. S. A., 1994).
- [6] 沈 军、王 珏、吴 翔,材料科学与工程,12(3)(1994),1.
- [7] 沈 军、王 珏等,无机材料学报,10(1)(1995),69.
- [8] T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**(1992),44.
- [9] 沈 军、王 珏、周 斌,物理,24(1995),299.
- [10] 沈 军、王 珏、吴 翔,物理,23(1994),483.
- [11] G. Porod, *Kolloidz.*, **124**(1951),83.
- [12] M. Foret, J. Pelous, R. Vacher, J. Marignan, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**(1992),133.
- [13] M. Foret, J. Pelous, R. Vacher, J. Marignan, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**(1992),382.

STUDY ON FRACTAL STRUCTURE OF POROUS SILICA: AEROGELS AND XEROGELS

SHEN JUN WANG JUE WU XIANG

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

(Received 14 July 1995)

ABSTRACT

Porous materials silica aerogels and xerogels were obtained through a sol-gel process from TEOS. Samples derived from different preparation circumstances were investigated via small-angle X-ray scattering. The power-law dependence of the scattered intensity, a characteristic of fractal structures, was observed for all the one-step aerogels. While for the xerogels and aerogels derived from a two-step sol-gel process, the power-law dependence of the scattered intensity was not observed. The xerogels are found to consist of a number of large spherical particles which were densely packed together.

PACC: 6110; 8100