

小角 X 射线散射方法测定二氧化硅干凝胶的比表面

李志宏^① 孙继红^① 吴东^{①*} 孙予罕^① 柳义^② 生文君^② 董宝中^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中国科学院北京高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039. *联系人, Email: wudong@public.ty.sx.cn)

摘要 应用同步辐射小角 X 射线散射方法测试了不同制备条件下二氧化硅干凝胶的孔隙结构, 发现了散射曲线对 Porod 定理和 Debye 散射理论的遵守与偏离(正偏离和负偏离)的各种情况. 在遵守 Porod 定理和 Debye 散射理论的情况下, Porod 方法和 Debye 方法所得的比表面比较接近. 在偏离 Porod 定理和 Debye 散射理论的情况下, 提出了相应的比表面计算方法, 所得结果同样取得了较好的一致性.

关键词 小角 X 射线散射 二氧化硅干凝胶 比表面

用溶胶-凝胶方法制备的二氧化硅(SiO_2)凝胶大都具有丰富而复杂的孔隙结构, 对凝胶进行一定的加工处理, 孔隙结构发生变化, 可制得各种结构和性能的材料. 比表面是这类多孔材料的重要物理参数之一, 它制约和影响材料的各种物理化学性能.

小角 X 射线散射方法(SAXS)是研究多孔材料孔隙结构的有效方法之一^[1], 它具有制样简单、适用范围宽等优点, 如不管所研究样品是干态还是湿态, 也不管其内孔隙是开孔还是闭孔, SAXS 都适用. 采用同步辐射作 X 射线源, 强度高, 可提高实验的分辨率, 缩短实验时间.

Porod 定理和 Debye 散射理论是 SAXS 的两大支柱^[2]. 应用 Porod 方法和 Debye 方法计算散射体系的比表面, 目前还仅限于具有明锐界面的严格的两相体系^[2~4]. 对于偏离这两种理论即两相界面弥散或存在微电子密度起伏的散射体系, 本文提出了计算比表面的相应的 Porod 方法和 Debye 方法, 从而使 SAXS 可适用于测定各种多孔材料的比表面. 本文采用模糊强度数据直接解析方法^[5].

1 比表面计算方法

SAXS 实验的直接参量就是散射强度及其对应的散射角度或散射矢量. 在长狭缝准直条件下, 设 h 为散射矢量, $h = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ 为散射角度, λ 为入射 X 射线波长, 模糊散射强度为 $I(h)$, 比表面的计算有 Porod 方法和 Debye 方法, 本文相应标记为 S_p 和 S_D .

1.1 Porod 方法

Porod 方法计算比表面的公式如下^[4]:

$$S_p = 4P(1-P) \frac{K}{Q}, \quad (1)$$

式中 K 为 Porod 常数; 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^[6,7]; Q 为不变量, 计算如下:

$$Q = \int_0^{\infty} hI(h)dh. \quad (2)$$

Porod 方法计算比表面的关键是确定 Porod 常数 K . 若以 $\ln[h^3 I(h)]$ 对 h^2 作图, 通常可出现如图 1 所示的 3 种情况.

(1) 无偏离. 这是散射遵守 Porod 定理的结果, 如图 1 中曲线 1 所示, 即在大波矢区域散射曲线的走向应该遵守 h^{-3} (长狭缝准直)的规律. 也就是说, $\ln[h^3 I(h)]$ 在大角域应该呈现恒定的值 $\ln K$, K 即为 Porod 常数. 这对应于所研究体系中的两相间具有明锐的相界面, 且每一相都具有均一电子密度时的情形. 即

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \left\{ \ln [h^3 I(h)] \right\} = \ln K. \quad (3)$$

(2) 负偏离. 如图 1 中曲线 2 所示, $\ln[h^3 I(h)]-h^2$ 在高角区呈现斜率为负的直线, 称为对 Porod 定理的负偏离. 造成负偏离的主要因素是两相间界面模糊, 存在弥散的过渡层(界面层). 此时可用下式拟合负偏离而求得 Porod 常数 K [5,8]:

$$\ln [h^3 I(h)] = \ln K - s^2 h^2, \quad (4)$$

式中 s 为界面厚度参数.

(3) 正偏离. 如图 1 中曲线 3 所示, $\ln[h^3 I(h)]-h^2$ 在高角区呈现斜率为正的直线, 称为对 Porod 定理的正偏离. 造成正偏离的主要因素是两相体系中的某一相的电子密度不均匀, 其内存在微小尺寸的微电子密度不均匀区(即微电子密度起伏, 也称热密度起伏) [8,9]. 经对实验数据的拟合得出下式, 用模糊数据计算 Porod 常数 K :

$$\ln [h^3 I(h)] = \ln K + s^2 h^2, \quad (5)$$

其中 s 为与微电子密度不均匀区尺度相关的参数.

根据实际散射体系的上述 3 种情况的 Porod 行为, 分别应用(3)、(4)或(5)式求出 Porod 常数 K 后, 代入(1)式即可求出比表面 S_p .

1.2 Debye 方法

Debye 方法计算比表面 S_D 是以相关距离为基础的 [2,4]:

$$S_D = \frac{4P(1-P)}{A_c}, \quad (6)$$

式中 P 为孔隙率; A_c 为相关距离, 是不均匀性大小的一种量度. 与 Porod 定理相对应, 实际体系对 Debye 散射理论也存在如图 2 所示的遵守与偏离的现象.

(1) 无偏离. 如图 2 中曲线 1 所示, 即在相当宽的散射矢量范围内, $I(h)^{-2/3}-h^2$ (长狭缝准直)呈一直线. 这对应于严格的两相体系的 Debye 散射行为. 即 [3]

$$I(h)^{-2/3} = C^{-2/3} + C^{-2/3} A_c^2 h^2, \quad (7)$$

式中 C 为常数, A_c 为相关距离. 用(7)式拟合散射强

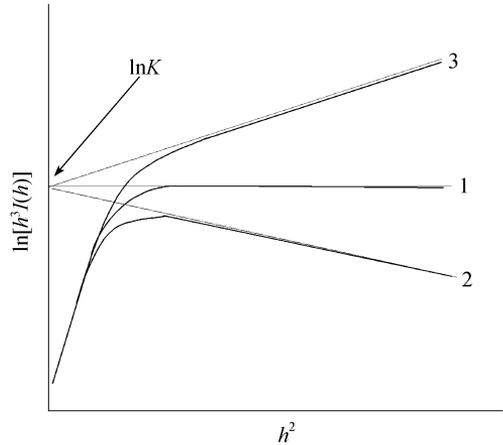


图 1 Porod 定理及其偏离

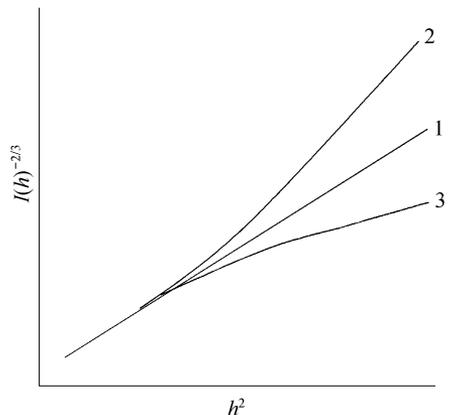


图 2 Debye 散射图

度即求得 A_c .

(2) 负偏离. 散射强度对 Debye 散射理论的负偏离如图 2 中凹面向上的曲线 2 所示. 造成这种负偏离的主要因素同样是两相间界面模糊, 存在弥散的过渡层(界面层). 此时 $I(h)^{-2/3} \cdot h^2$ 仅在零散射矢量(或散射角)附近很小的范围内呈近似直线, 在此范围内用(7)式对散射强度进行拟合而求得 A_c .

(3) 正偏离. 散射强度对 Debye 散射理论的正偏离如图 2 中凹面向上的曲线 3 所示. 这也主要是由于体系中某一相内存在微电子密度不均匀区(即微电子密度起伏). 此时 $I(h)^{-2/3} \cdot h^2$ 也仅在零散射矢量(或散射角)附近很小的范围内呈近似直线, 在此范围内用(7)式对散射强度进行拟合而求得 A_c .

将以上所得 A_c 值代入(6)式即可求出比表面 S_D .

2 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($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 简称 PEG)、脂肪醇聚氧乙烯醚($\text{C}_{11 \sim 15}\text{H}_{22 \sim 30}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 简称 AEO)和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}$, 简称 EPE)为改性剂, 氨水为催化剂, 通过水解和缩聚反应制得 SiO_2 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.

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 $2q$ 约为 $0 \sim 3^\circ$. 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^[5], 但不进行狭缝准直的校正.

表 1 二氧化硅干凝胶样品制备条件

编号	添加剂	添加量/%	老化时间/d	焙烧温度/ $^\circ\text{C}$
1	EPE-81	0.7	7	450
2	EPE-81	0.4	7	450
3	AEO-3	5.0	7	450
4	PEG-200	5.0	7	600
5	AEO-15	5.0	7	450
6	AEO-9	5.0	30	450
7	AEO-9	2.0	7	450
8	EPE-61	0.7	7	450
9	AEO-9	10.0	7	450

3 结果与讨论

SAXS 测试结果如表 2 所示, 图 3 和 4 分别示出了 3 个典型样品(1, 4, 7 号)的 Porod 图和 Debye 图.

由表 2 可看出, 孔隙率介于 0.14 ~ 0.46 之间, 比表面介于 $80 \sim 150 \text{ m}^2/\text{cm}^2$ 之间, 证明二氧化硅干凝胶为多孔性材料. 依制备条件的不同, 对 Porod 定理和 Debye 散射理论呈现出遵守与偏离的不同效应, 这反映了固体基质微结构上的不均匀性. 同一样品的 Porod 行为和 Debye 行为是相对应的, 即对两理论的遵守与偏离是一致的, 这与两理论基础是相符的. 本文仅关心不同散射效应时的比表面的测定. 从图 3 和 4 可以清楚地看出, 当散射体系(如 1 号样品)遵守 Porod 定理时, 也遵守 Debye 散射理论, $I(h)^{-2/3} \cdot h^2$ 几乎在整个测量范围内呈直线, 此时 Porod 方法和 Debye 方法所得比表面比较接近. 当散射体系对 Porod 定理呈负偏离或正偏离

时

对

表 2 SAXS 结果

样品	Porod 行为	Debye 行为	P	A_g/nm	K	$S_p/m^2 \cdot cm^{-3}$	$S_D/m^2 \cdot cm^{-3}$
1	无偏离	无偏离	0.454	10.89	2.90	91.0	101.3
2	无偏离	无偏离	0.380	9.19	2.71	102.6	107.1
3	无偏离	无偏离	0.361	8.96	2.73	103.0	111.2
4	负偏离	负偏离	0.375	11.16	3.01	84.1	119.8
5	负偏离	负偏离	0.449	8.44	3.09	117.3	108.4
6	负偏离	负偏离	0.406	8.70	3.02	110.8	114.4
7	正偏离	正偏离	0.180	3.95	2.70	149.6	140.8
8	正偏离	正偏离	0.146	4.27	2.35	116.8	127.5
9	正偏离	正偏离	0.178	5.23	2.49	112.0	130.1
标准偏差						$\pm 5\%$	$\pm 7\%$

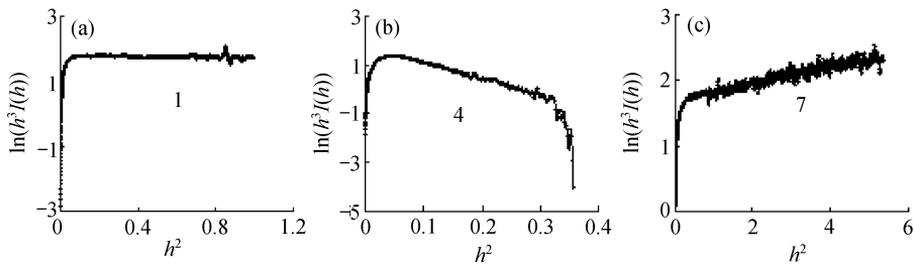


图 3 凝胶 Porod 图

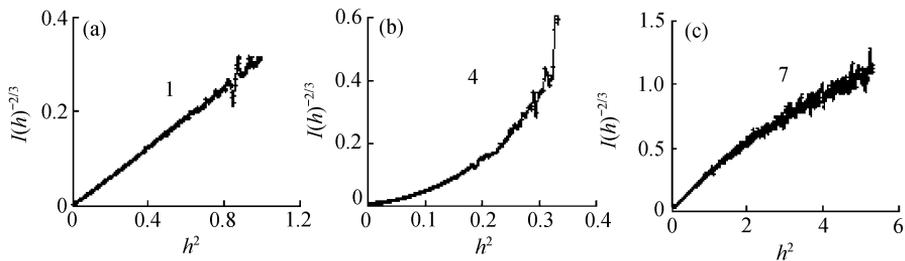


图 4 凝胶 Debye 图

Debye 理论也呈现出相应的偏离效应, $I(h)^{-2/3}-h^2$ 仅在很小的角度范围内呈线性, 在高角区则成向上翘的曲线(如 4 号负偏离)或向下凹的曲线(如 7 号正偏离). 当然随样品的不同, SAXS 所能测的角度(亦即矢量)范围是不一样的, 这里所讨论的 $I(h)^{-2/3}-h^2$ 的线性范围是相对于其本身的整个测量范围而言的. 如对 1, 4 和 7 号样品, $I(h)^{-2/3}-h^2$ 的线性范围占其本身整个测量范围的分数分别约为 0.73, 0.16 和 0.38. 当呈偏离(正或负)效应时, 根据前述原则导出 K 和 A_g , 进而计算出比表面 S_p 和 S_D . 由表 2 看出, 在偏离时, Porod 方法和 Debye 方法所得出的比表面数值也非常接近, 这说明了本文所述方法的有效性. S_p 和 S_D 数值上的差别主要是由于测量数据在高角区和小角区尤其是高角区的截止效应造成的, 采用外推法^[10]计算不变量 Q 必然会产生一定的误差. 相比之下, 计算比表面的 Debye 法并不需要完全的散射曲线, 即不会受截止效应的影响.

由以上讨论可以看出, 不管散射体系中两相界面是否尖锐、两相电子密度是否均一, Porod

方法和 Debye 方法都可以用于比表面的计算,而且所测比表面基本是一致的,从而使 SAXS 成为检测多孔材料比表面的一种方便而有效的方法.

致谢 本工作为国家杰出青年基金(批准号:29625307)和国家自然科学基金(批准号:29973057)资助项目.

参 考 文 献

- 1 李志宏, 吴 东, 孙予罕. SAXS 在多孔材料研究中的应用(II). SAXS 应用. 煤炭转化, 1999, 22(增刊): 93 ~ 98
- 2 裴光文, 钟维烈, 岳书彬. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射. 济南: 山东大学出版社, 1989. 386 ~ 445
- 3 Brown D S, Warner F P, Wetton R E. Surface areas of fillers in polymers by small-angle X-ray scattering. *Polymer*, 1972, 13(12): 575 ~ 578
- 4 黄胜涛. 固体 X 射线学(二). 北京: 高等教育出版社, 1990. 318 ~ 384
- 5 朱育平. 小角 X 射线散射的测试方法和数据处理方法. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集, 1995, 8(2): 149 ~ 155
- 6 Attila B. Modification of the structure of an active carbon by heat treatment. *J Appl Cryst*, 1991, 24: 635 ~ 637
- 7 Cohaut N, Guet J M, Diduszko R. SAXS investigations on the porosity of pitch based carbon fibres. *Carbon*, 1996, 34: 674 ~ 676
- 8 Koberstein J T, Morra B, Stein R S. The determination of diffuse-boundary thickness of polymers by small angle X-ray scattering. *J Appl Cryst*, 1980, 13: 34 ~ 45
- 9 张 明, 孟繁玲, 孟昭富. 小角 X 射线散射研究碳纤维基体微结构. 吉林大学自然科学学报, 1997, 1: 66 ~ 68
- 10 孟昭富, 王煜明. 小角 X 射线散射技术研究非晶合金回火过程中结晶-非晶两相系统比内表面. 中国科学, A 辑, 1990, (11): 1224 ~ 1228

(1999-09-02 收稿, 2000-01-29 收修改稿)