

用 X 光小角散射法研究氧化铁干凝胶结构

柳 义¹, 王洪立¹, 赵 昕¹, 杨同华¹,
赵 辉², 荣利霞², 张 静², 王 俊², 董宝中²

(1. 中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413;
2. 中国科学院 高能物理研究所 同步辐射实验室, 北京 100039)

摘要:应用同步辐射 X 光小角散射法对采用溶胶-凝胶方法制备、并经过不同温度热处理的纳米氧化铁干凝胶的孔隙结构进行研究。从孔隙的大小分布、比表面和分形行为等三个方面进行分析。结果表明:氧化铁干凝胶中的孔隙呈多分散性,平均孔径大小随热处理温度的升高而增大;体系具有质量分形特征,随热处理温度的升高,分形维数增大,所拥有的分形尺度范围变窄。

关键词:小角 X 射线散射;氧化铁干凝胶;孔径分布;分形结构

中图分类号: O722 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2002)06-0539-04

Study on the Structure of Fe₂O₃ Xerogels by Small Angle X-ray Scattering

LIU Yi¹, WANG Hong-li¹, ZHAO Xin¹, YANG Tong-hua¹,
ZHAO Hui², RONG Li-xia², ZHANG Jing², WANG Jun², DONG Bao-zhong²

(1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-30, Beijing 102413, China;
2. National Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 917, Beijing 100039, China)

Abstract: Small angle X-ray scattering (SAXS) with synchrotron radiation as X-ray source is used to study the pore structure of Fe₂O₃ xerogels prepared by sol-gel procedure and then heat-treated at different temperatures. By analysing the distribution of diameters of the pores, specific surfaces and fractal behaviors in samples, the characters and mechanisms of pores growing are discussed. The results show that the pores in Fe₂O₃ xerogels are polydisperse and the structure of the pores is mass fractal. With increase in heat-treatment temperature, the average size of diameters of the pores and the dimension of fractal of Fe₂O₃ xerogels are increased, whereas the scale range possessing fractal behavior become narrow.

Key words: small angle X-ray scattering; Fe₂O₃ xerogels; distribution of pore diameter; fractal structure

收稿日期:2001-06-13;修回日期:2001-08-20

作者简介:柳 义(1962—),男,浙江临海人,博士后,中子散射专业

纳米氧化铁(Fe_2O_3)由于其独特的电学、磁学、光学性质以及在磁记录材料、电磁屏蔽材料、气敏元件等方面的广泛应用而引起人们极大的兴趣。纳米氧化铁的制备及其微结构是目前研究的热点。孔隙结构是采用溶胶-凝胶方法制备的纳米氧化铁的重要特点之一,它制约和影响材料的各种物理化学性质。因此,研究纳米氧化铁制备过程中孔隙结构的变化有助于认识纳米氧化铁理化特征的形成机理,为实现结构可控提供依据,因而,无论在学术上还是技术上都具有重要意义。

X光小角散射(SAXS)是在倒易点阵空间原点附近发生的相干散射现象,其实质在于散射体与周围介质之间存在电子密度差^[1]。SAXS适于纳米尺度范围亚微观结构的研究。本工作通过同步辐射X光小角散射法从孔隙大小分布、比表面、分形行为等三个方面对采用溶胶-凝胶方法制备得到、并经过不同温度热处理后的氧化铁干凝胶进行研究,探讨纳米氧化铁中孔隙的形成和生长过程。

1 理论

散射体结构的有关信息均包含在SAXS散射曲线中。设 h 为散射矢量, $h = 4 \sin \theta / \lambda$, 2θ 为散射角, λ 为入射X射线波长,散射强度为 $I(h)$,对 $I(h)-h$ 曲线进行一定的处理便可得到有关的结构信息。

1.1 粒度(孔径)分布

多散体系的粒度(孔径)分布可由下式给出:

$$I(h) = C \int_0^\infty V(R) R^3 I_0(hR) dR \quad (1)$$

其中: C 为常数; $V(R)$ 是半径为 R 的粒子(或孔隙)集合体积占体系的粒子(或孔隙)总体积的百分比; $I_0(hR)$ 是半径为 R 的粒子(或孔隙)的归一化散射强度。

通过把实验中测得的散射强度曲线与理论散射强度曲线拟合的方法求出 $V(R)$ 。在将上式离散化后,用回归分析的方法在残差为极小时确定 $V(R_i)$ 的值。

1.2 比表面

用Porod方法计算比表面 S_p 的公式为:

$$S_p = 4P(1-P) \frac{K}{Q} \quad (2)$$

式中: K 为Porod常数; P 为孔隙率,可通过绝对强度的测定由不变量计算得到^[2,3]; Q 为不变量, $Q = \int_0^\infty h^2 I(h) dh$ 。

在确定Porod常数过程中,对于Porod定律偏离的情况,需对 K 进行校正^[4]。

1.3 分形分析

大多数随机聚集过程均产生分形结构^[5]。分形是一类无特征长度、自相似的结构,其不规则程度的定量表征参数是分形维数 D 。分形维数 D 往往与其它结构及性能参量有一定的关联,它还在一定程度上反映分形的形成机理。分形物体的X光小角散射强度在分形区可用幂律^[6,7]表示:

$$I(h) = I_0 h^{-D} \quad (3)$$

其中: $I(h)$ 为散射强度; I_0 为常数; D 为介于0~4之间的值。

当 $3 < D < 4$ 时,散射体为表面分形,其分形维数 $D_s = 6 - D$;当 $0 < D < 3$ 时,散射体为质量分形,其分形维数为 $D_m = D$ 。因此,若 $\ln I(h) - \ln h$ 曲线存在线性区域,则表明分形的存在,进而可以确定是表面分形还是质量分形。

2 实验

以氯化铁、水和醋酸按适当的摩尔比(1:1:0.05)混合,在常温下充分搅拌使其均匀混合,然后将混合溶液放入密闭容器中使其凝胶化。将凝胶分别在150、250、350、520℃下焙烧,制得不同热处理温度下的粉态氧化铁干凝胶。

实验在北京同步辐射装置小角散射实验站^[8]进行,入射X射线为近似点光源系统,波长为0.154 nm,采用成像板探测散射信号,散射角约为 $0^\circ \sim 3^\circ$ 。采用自编程序进行数据处理。对实验数据进行了本底校正。

3 结果与讨论

表1列出了经数据处理后氧化铁干凝胶在制备态(不经热处理)下和经不同温度热处理后的孔隙的平均孔径(直径) ϕ 、比表面 S_p 及质量分形维数 D_m 的实验结果。

从表1中可以看出:随着热处理温度的升

高,氧化铁干凝胶中孔隙的平均孔径不断增大。图 1 分别示出 1 # ~ 3 # 样品的孔径分布曲线。从图 1 可见:随着热处理温度的升高,曲线的峰值往大孔径处移动,且孔径分布逐渐变宽,最可几分布一般位于分布曲线的小尺度区。经更高温度热处理的其它样品的分布曲线也有类似的趋势。这些曲线分布特征说明:1) 在加热过程中,氧化铁干凝胶内部随着含碳、氢、氧等化合物有机链的逐渐断裂、消失,小粒子互相聚集,以及水蒸气的逐渐蒸发,留下大量形状不规则的孔隙,所以,热处理温度越高,孔隙的平均孔径就越大,比表面随着热处理温度的升高而减小也说明了这一点;2) 孔隙的生长是原孔隙的长大和新孔隙的产生两个随机过程的结合。处于制备态时,平均孔径较小,分布较窄,分散性较小;随着温度升高,孔隙的生长速度加快,因各个体的生长速度不一,导致分布变宽,分散性变大。图 2 示出了氧化铁干凝胶内部的孔隙体积随热处理温度升高而增大的情况。

表 1 不同温度热处理后 Fe₂O₃ 干凝胶结构的变化

Table 1 Changes of structure in Fe₂O₃ xerogels heat treated at different temperatures

样品号	热处理温度/	ϕ / nm	S_p / nm ⁻¹	D_m
1 #	制备态	7.02	1.33	
2 #	150	14.6	0.96	2.12
3 #	250	25.4	0.42	2.30
4 #	350	36.7	0.19	2.62
5 #	520	72.1	0.07	2.73

图 3 示出经不同温度热处理后氧化铁干凝胶的 SAXS 的 $\ln I(h) - \ln h$ 曲线(不包括制备

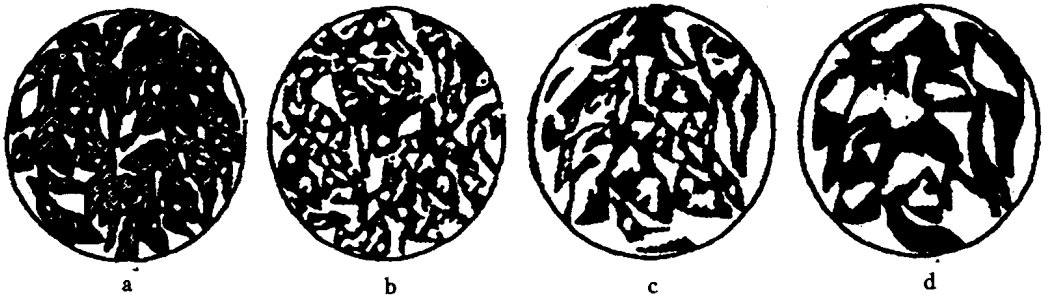


图 2 经不同温度热处理后的氧化铁孔隙结构示意图

Fig. 2 Schematic representation for the pore structure of Fe₂O₃ xerogels heat treated at different temperatures

a—150 ; b—250 ; c—350 ; d—520

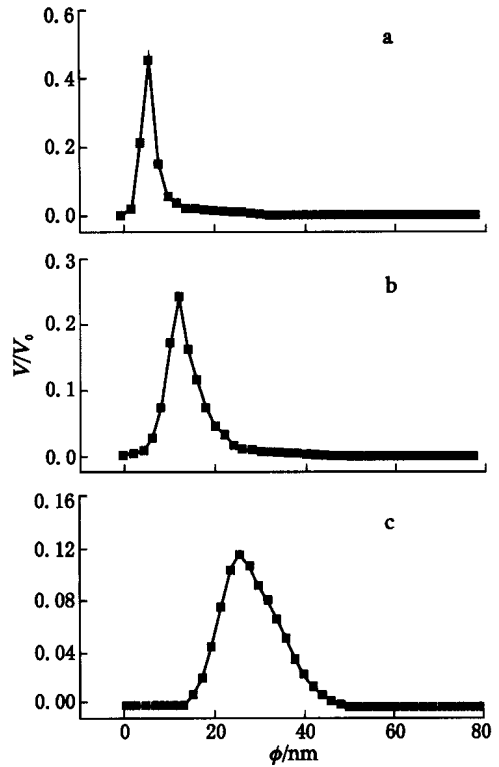


图 1 1 # ~ 3 # 样品的孔径分布

Fig. 1 Distribution of diameters of pores in sample No. 1 ~ 3

a—1 # ; b—2 # ; c—3 #

态)。从图 3 可以看出,各个样品的散射强度曲线在中间波矢区均具有明显的直线段。按小角散射理论说明样品具有分形结构特征,进一步分析表明体系具有质量分形特征,即表面和质量具有自相似性和标度不变性。随着热处理温度的升高,直线段的范围逐渐变窄,且直线的斜率也在逐步增大,即分形维数增大,说明随着热

处理温度的升高,氧化铁干凝胶的分形维数逐渐增加,同时拥有分形结构的尺度范围变窄^[9]。氧化铁干凝胶在热处理过程中,孔隙的形成、生长是一种不确定的、随机的、不可逆的过程,即非线性过程,它伴随着小粒子的聚集和化合物及水份的消失、蒸发,在这个过程中,短程力的相互作用和无规则的布朗运动使得聚集体的结构各异,于是孔隙表面显得不规则和复杂。当热处理温度较低时,聚集程度较低,孔隙的平均孔径较小,表面形状结构相对简单,分形维数较小,拥有分形结构的尺度范围较广;随着热处理温度的升高,各种运动更加激烈、无序,聚集程度增大,小粒子聚集导致孔隙体积增大,表面形状结构变得粗糙、复杂,分形维数增大,拥有分形结构的尺度范围变窄。

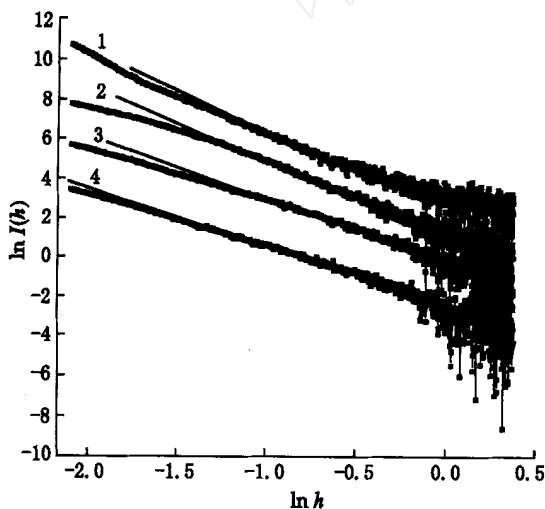


图3 经不同温度热处理后的氧化铁干凝胶的 SAXS 曲线

Fig. 3 SAXS curves of Fe_2O_3 xerogels heat treated at different temperatures
曲线沿 y 轴作适当的平移

1——520 ;2——350 ;3——250 ;4——150

4 结论

采用溶胶-凝胶方法制备出的氧化铁干

凝胶经过加热处理后,由于有机链的断裂、消失,水份的逐渐蒸发而形成形状不规则的孔隙结构。小角散射实验表明:氧化铁干凝胶中的孔隙是多分散的;随着热处理温度的升高,孔隙的平均体积不断增大,比表面不断缩小,体系的分形维数逐步增大,孔隙的表面形状越不规则,所拥有的分形结构尺度范围愈窄。

参考文献:

- [1] 裴光文,钟维烈,岳书彬. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射[M]. 济南:山东大学出版社, 1989. 386~387.
- [2] Attila B. Modification of the Structure of an Active Carbon by Heat Treatment[J]. J Appl Cryst, 1991, 24:635~637.
- [3] Cohaut N, Guet JM, Diduszko R. SAXS Investigations on the Porosity of Pitch Based Carbon Fibers[J]. Carbon, 1996, 34:674~676.
- [4] 李志宏,孙继红,吴东,等. 小角 X 射线方法测定二氧化硅干凝胶的比表面[J]. 科学通报, 2000, 45(7):706~710.
- [5] Peter W, Wijnen J G, Theo PMB, et al. Silica Gel From Water Glass: a SAXS Study of the Formation and Ageing of Fractal Aggregats[J]. J Appl Cryst, 1991, 24:759~764.
- [6] Bale HD, Schmidt PW. Small-angle X-ray Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity With Fractal Properties[J]. Phys Rev Lett, 1984, 53:596~599.
- [7] Schaefer DW, Martin J E, Wiltzius P, et al. Fractal Geometry of Colloidal Aggregates[J]. Phys Rev Lett, 1984, 52:2371~2374.
- [8] 董宝中,生文君,李高成,等. 同步辐射小角散射实验站[J]. 高能物理与核物理, 1995, 19(3):284~288.
- [9] 沈军,王珏,吴翔,等. 二氧化硅凝胶的小角 X 光研究[J]. 无机材料学报, 1996, 11:753~756.