

TMOS 硅源一步法制备 SiO₂ 气凝胶微结构与光散射率的关系

刘明放, 杜艾, 吴帅, 孙巍, 李铁民, 沈军, 周斌

(同济大学 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用溶胶凝胶法, 以正硅酸甲脂 (tetramethyl orthosilicate, TMOS) 为硅源、甲醇为溶剂, 利用碱催化“一步法”, 结合乙醇超临界干燥制备了密度分别是 95、110、135 和 165 mg/cm³ 的 SiO₂ 气凝胶。运用小角 X 射线散射 (small-angle X-ray scattering, SAXS) 分析 SiO₂ 气凝胶的微结构, 并测量各密度样品 635 nm 波长的 90° 方向光散射率, 针对不同密度样品分别研究了光散射率与微结构的关系。研究表明: 随着初始溶剂用量的增加, 密度 (ρ)、质量分形维数 (D_m) 随之减少, 而初级粒子 (a) 与次级粒子 (d) 尺寸在增大, 这可能是在初始溶剂用量增加的情况下, 因为原料 TMOS 初始浓度降低, 导致相分离方式由成核主导向生长主导转变; 此外分别从初级粒子、次级粒子的角度考虑, 对散射率进行分析得出 635 nm 光与气凝胶的相互作用主要是与次级粒子结构的不相干 Rayleigh 散射, 且光散射的数值与二级结构内的体分形维数、初级粒子尺寸、次级粒子尺寸均有关。

关键词: SiO₂ 气凝胶; SAXS; 光散射

中图分类号: TQ427

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-140-05

气凝胶是一种由原子团簇交联而形成的、具有独特多级分形的纳米多孔网状结构材料, 并在空隙中充满气态分散介质的高分散固态介质^[1]。与固体性质不同, 由于气凝胶具有超高的孔隙率, 其密度和自由焓介于液态和气态之间, 所以也被认为是一种新的物质状态^[2]。SiO₂ 气凝胶是其中最具有代表性的一种气凝胶材料, 1931 年首次被 Kilster 成功制备^[3], 其后近几十年来一直受到国内外研究学者的广泛关注^[4-7]。

因为 SiO₂ 气凝胶具有透明度高、密度可调范围广等优异的特点, 在无损捕获高速粒子和原位分析方面得到应用^[8-11]。早在 1997 年美国国家航空航天局 (NASA) 便采用单一密度的 SiO₂ 气凝胶进行星际高速粒子捕获, 并在地面实验室采用多种手段对粒子进行分析^[12,13]。高透明度的 SiO₂ 气凝胶使得高倍光学显微镜观察被捕获的粒子和运动轨迹成为可能。

然而在制备高透明度 SiO₂ 气凝胶时, 透明度却很难控制。一般情况下, 经过超临界干燥制得的 SiO₂ 气凝胶呈现透明或半透明乳白色, 在自然光下略呈泛蓝色。可归结于多孔纳米网络结构有较强的 Rayleigh 散射作用^[14]。符合 Rayleigh 散射一般规律, 即散射强度与体积元内的散射体数目成正相关规律, 样品密度越

大散射越强。最近研究正硅酸甲脂 (tetramethyl orthosilicate, TMOS)、甲醇碱催化“一步法”制备的样品时, 却发现其散射比与密度成反相关, 推测这一现象可能与这类 SiO₂ 气凝胶具有独特的微观结构有关。

为了揭示这类材料独特的散射特性, 本研究拟采用 TMOS 作为前驱体、甲醇为溶剂, 通过碱催化“一步法”获得湿凝胶, 老化后用乙醇替换, 再结合乙醇超临界干燥获得二氧化硅气凝胶块体。通过调节 TMOS 与甲醇的配比获得密度分别为 95、110、135 和 165 mg/cm³ 的样品, 运用小角 X 射线散射 (small-angle X-ray scattering, SAXS) 对这 4 种密度二氧化硅气凝胶的微结构进行研究。在测试分析获得样品宏观密度 (ρ)、二级结构内的体分形维数 (D)、初级颗粒大小 (a)、次级粒子大小 (d) 的基础上, 着重推导研究这些材料参数与 Rayleigh 散射 90° 方向散射率之间的关系, 给出关于这类气凝胶材料微观结构对散射特性的影响机制。

1 实验

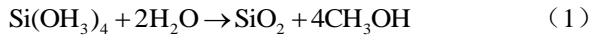
采用传统的碱催化“一步法”, 利用溶胶-凝胶法, 以正硅酸四甲脂 (TMOS) 为前驱体, 甲醇和水为原料, 氨水作为催化剂, 将反应物充分混合搅拌均匀。

收稿日期: 2017-08-30

基金项目: 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项 (2017YFA0204600); 国家自然科学基金 (51472182)

作者简介: 刘明放, 男, 1991 年生, 硕士生, 同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092, 电话: 021-65986071, E-mail: liumfsmile@126.com

其中 TMOS、甲醇与稀氨水溶液（氨水质量分数为 0.25%）的体积比为 1:x:1（x=2, 4, 6, 8）。溶液中进行水解和缩聚反应，总的反应表示如下：



经充分水解后获得的 SiO₂ 溶胶倒入模具中。脱模前，为使凝胶二氧化硅骨架中未反应的醇盐基团继续发生水解和缩聚反应，以保证骨架的完整性，当凝胶形成后通常进行 3~5 d、30 °C 的老化过程以利于提高干燥后凝胶的力学强度。此外，由于使用乙醇超临界（260 °C/9 MPa），在超临界前需要用乙醇对醇凝胶中甲醇溶剂进行充分替换。

小角 X 射线散射（SAXS）测试装置为 NanoSTR，德国 Bruker-AXS。其中 X 射线光源：Cu 靶，电压 50 kV，电流 0.6 mA，粉体测试，测试时间 900 s。

90°方向散射率测量：光源为 635 nm、激光功率可调的激光，样品 90°方向放置精度为 100 nW 光电倍增管，所测的光强功率为散射光功率；为尽可能避免界面反射影响，样品主光路出射方向放置精度为 0.1 mW 的光电倍增管，所测的光强功率为入射光功率。调节功率大小（30~230 mW），依次测量不同密度的 90°方向散射率（散射率定义为 I_s/I_0 ， I_s 是散射光功率， I_0 是入射光功率）后取均值。

2 结果与讨论

2.1 小角 X 射线散射（SAXS）

图 1 是 TMOS 与甲醇不同配比所制备的 4 个不同密度 SiO₂ 气凝胶样品的分形拟合图。图 1 中，各密度气凝胶的小角 X 光散射图曲线按其斜率变化情况分成不同区域。利用直线对其斜率进行拟合并将数据整理得出表 1。表 1 给出了样品编号、密度以及 SAXS 测试获得的反映材料微观结构特征参数的相关信息。

在图 1 中，4 个样品散射矢量在 0.005 nm 起至 q_G 附近区域散射强度趋于常数，分形体系的 SAXS 结果通常是散射曲线的 Porod 区域或过渡区呈现指数变化， q_G 至 q_p 区间及 q_p 区间的分形维数可以通过 SAXS 曲线的斜率（ α ）计算得出。图中箭头所示位置分别是 q_G 和 q_p 。

根据气凝胶的指数关系，对强度 $I(q)$ 与散射波矢 q 作 $I(q)$ - q 双对数曲线，拟合直线的斜率为 $-\alpha$ ，若 $1 \leq \alpha < 3$ ，则其对应质量分形的 $I(q) \propto q^{D_m}$ 规律，其中 $1 \leq D_m < 3$ ， D_m 越大，体系越致密，单位体积内所包含的质量就越大；若 $2 < \alpha < 3$ ，则其对应表面分形的 $I(q) \propto q^{D_s}$ 规律，其中 $2 < D_s < 3$ ， D_s 越大，其表面越复杂粗糙，反之则表面越光滑。

表 1 给出了 4 种样品的 SAXS 分析分形结构的结果。其中 D_m 、 D_s 分别表示散射体的质量分形维数和表面分形维数。气凝胶一般由表面分形 D_s ，线度为 a 的胶体颗粒组成，这些颗粒又以硅氧键相互连接，从

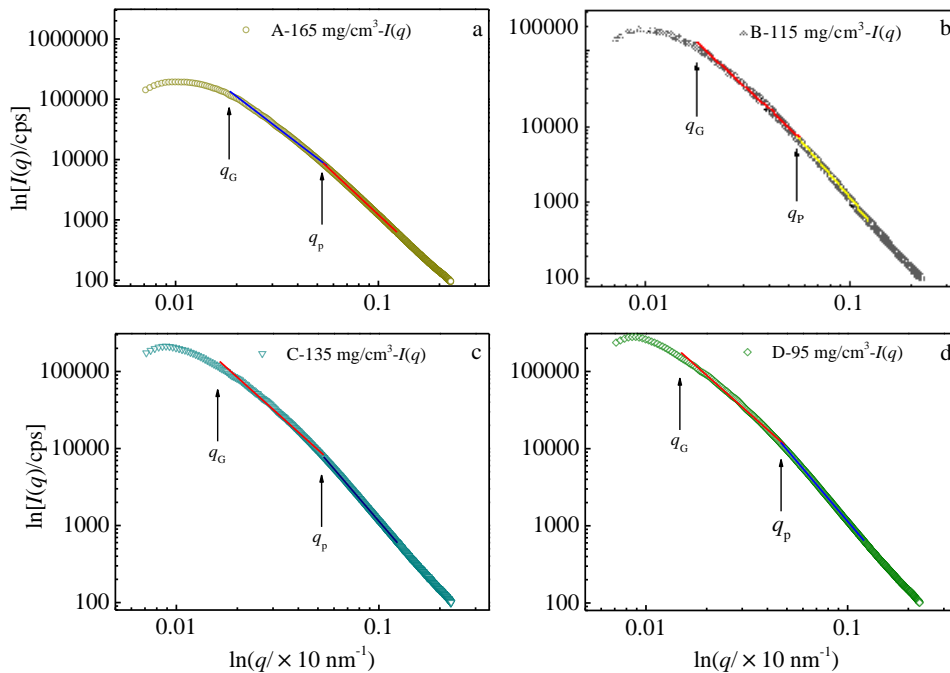


图 1 不同密度 SiO₂ 气凝胶的分形拟合图

Fig.1 Fractal fitting isotherms of SiO₂ aerogels with different densities: (a) 165 mg/cm³, (b) 115 mg/cm³, (c) 135 mg/cm³, and (d) 95 mg/cm³

表 1 各样品编号、密度、配比及 SAXS 相关数据

Table 1 Number, density, proportion and relevant data of SAXS

Sample No.	Density/mg cm ⁻³	TMOS:CH ₃ OH	Line shrinkage/%	q _G /nm ⁻¹	d/nm	q _P /nm ⁻¹	a/nm	d/a	D _m	D _s
A	165	1:2	10	0.185	5.408	0.544	1.838	2.94	2.57	2.86
B	135	1:4	14	0.178	5.624	0.541	1.850	3.04	2.46	2.93
C	110	1:6	16	0.164	6.113	0.533	1.875	3.26	2.36	2.93
D	95	1:8	22	0.149	6.693	0.482	2.053	3.34	2.33	2.92

而形成分形网络。d/a 表明材料满足分形特征的范围，其值越大，表明材料满足分形特性的范围越大。

从表 1 的计算结果看，TMOS 硅源一步法制备的二氧化硅气凝胶样品 (A-D) 表面分形 D_s 的值均接近 3，且数值随着密度减小而逐渐增大，说明表面逐渐粗糙。但样品 D (TMOS 与甲醇配比为 1:8) 出现反常；在质量分形特性方面，对于样品 A-D 来说，随着 TMOS 初始浓度的减小，质量分形维数 D_m 随之减小，即说明单位体积内所含质量减小，且体系结构逐渐疏松化。由于低密度样品 D 在乙醇超临界过程收缩较大，进而导致其质量分形维数较大。

结果表明，从样品 A 到样品 D，原料 TMOS 在反应体系中的初始浓度依次降低，样品初级粒子和二级团簇的尺寸增大，体分形维数 (D_m) 减小，而初级尺寸内的表面分形维数 (D_s) 增大。这说明随着原料 TMOS 初始浓度降低，相分离方式由成核主导向生长主导转变，导致初级粒子 (核) 和次级粒子的尺寸增大，次级粒子的径向不均匀性增大 (体分形维数减小)。初级粒子增大也说明胶核存在生长过程，将导致胶核更加粗糙，使得表面分形维数增大。值得注意的是，表面分形维数并非单调变化，而是在 1:8 配比时有反常现象，可能是由于湿凝胶状态骨架纤细，在干燥时存在毛细管张力作用，导致该浓度样品收缩较严重，可能增大了面分形维数。

4 种样品具有分形尺寸范围随着密度的降低而增加，这是因为：一是线度 a 的颗粒长度相差并不明显，二是随密度的减小网络随之疏松，d 值增大。

2.2 散射率与微结构的关系

1908 年，Gustav Mie 通过电磁场的 Maxwell 方程组，解出关于光散射的严格解 (Mie 散射理论)，它适用于任何成分，得出了任意粒径均匀粒子的散射定律^[15,16]。这一严格的光散射解是一个多级数学表达式，其级数的第 1 项相当于 Rayleigh 公式。当微粒越小时，两者计算所得的散射强度数值相差越小。

2.2.1 散射率与微结构关系的基本假设

鉴于 SiO₂ 气凝胶的内部不均匀结构主要在 50 nm 以内，且粒子数浓度小，光散射极有可能是不相干散

射且 Rayleigh 散射的可能性较大。

考虑到 SiO₂ 气凝胶纳米量级的微粒，其前后散射趋于相等且对称分布，当入射光进入多粒子无序体系中，被各个粒子散射后，难以满足光的干涉条件，所以 N 个粒子散射后的光强可以叠加。即

$$I_s(\theta) = N \frac{\pi^4 d^6}{8S^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) I_0 \quad (2)$$

其中，θ 是散射角，I_s(θ) 是 θ 方向上的散射光强；I₀ 是入射光强，d 是散射粒子的直径；S 是观察者与粒子之间的距离；m 是分散相与分散介质两者折射率比值；若定义粒子浓度 ρ 为粒子数 N 与所占空间 V 的比值，定义散射率是 I_s/I₀ 即相同位置的散射光功率与入射光功率的比值，如表 2 所示，密度分别为 95、110、135 mg/cm³ 的 SiO₂ 气凝胶样品散射率与样品密度成反比，也就是说与粒子数浓度 ρ 成反相关的变化规律。因而，需要考虑气凝胶不同级次的粒子尺寸 Rayleigh 散射的散射率与微结构关系。

对于上述猜测，散射率应该与 Rayleigh 公式中散射体的 d 值有关：主要影响因素可能是一级粒子线度或二级粒子线度。为此，先进行如下的推导和计算。

由 (1) 式变换后得，

$$\frac{I_s}{I_0} = \alpha N d^6 \quad (3)$$

其中：

$$\alpha = \frac{\pi^4}{8S^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (4)$$

在同一体系中，可认定 α 为常数。则

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{N d^6}{I_s / I_0} \quad (5)$$

根据上述公式，若将 SAXS 结果中不同的粒子尺寸带入 (5) 式后结果是定值，则证明 Rayleigh 公式的散射体 d 值即与该尺寸的粒子有关。接下来对不同

表 2 不同密度样品的 90° 方向散射率

Table 2 Scattering rate in 90° direction of samples with different densities

Density/mg cm ⁻³	I _s /I ₀
135	0.01339
110	0.01736

95	0.03732
----	---------

微结构参数分别进行计算和分析验证。

2.2.2 散射率与微结构关系的验证

(1) 散射体 d 值是线度为 a 初级粒子的假设。

密度为 ρ 的粒子数 N 散射体体积元内, 其质量与

初级粒子的比值即 $N = \frac{\rho}{\frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3 \rho_{sa}}$, 则由 (5) 式得:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{Na^6}{I_s/I_0} = \frac{3a^6 \rho}{2\pi\rho_{sa}} \Big/ \frac{I_s}{I_0} \quad (6)$$

其中, ρ_{sa} 是 SiO₂ 气凝胶的骨架密度, 一般为常数。则

$\frac{1}{\alpha\rho_{sa}}$ 计算结果如表 3 所示, 并非是定值常数, 且三者

偏差较大, 故认为 Rayleigh 公式中散射体 d 值与线度为 a 的初级粒子没有直接关系。

(2) 散射体 d 值是由线度为 a , 分形维数为 D 的线度为 d 次级粒子的假设。

对于分形结构 (图 2), 其次级粒子的密度 ρ_s 的大小与距离 r 满足 $\rho_s(r) \propto r^{D-3}$ 且 $\rho_s(r=\frac{a}{2}) = \rho_{sa}$, 则 ρ_s 为:

$$\rho_s = \rho_{sa} \left(\frac{a}{2}\right)^{3-D} \cdot r^{D-3} \quad (7)$$

那么次级粒子的质量 (m_s) 为:

$$m_s = \int_{\frac{a}{2}}^{\frac{d}{2}} \rho_{sa} 4\pi r^2 dr + \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 \rho_{sa} \quad (8)$$

计算得:

$$m_s = \pi\rho_{sa} \left[4\left(\frac{a}{2}\right)^{3-D} \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^D - \left(\frac{a}{2}\right)^D}{D} + \frac{a^3}{6} \right] \quad (9)$$

设次级粒子的平均密度是 $\bar{\rho}_s$, 则

表 3 假设一相关参数及计算结果

Table 3 Assuming 1, related parameters and results of the calculation

$\rho/\text{mg cm}^{-3}$	a/nm	I_s/I_0	$[1/(\alpha\rho_{sa})]/\times 10^7$
135	1.850	0.01345	2.60
110	1.875	0.01727	1.90
95	2.053	0.03732	1.05

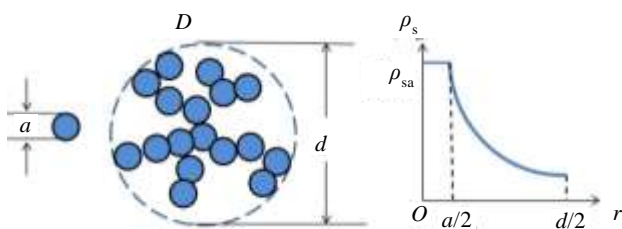


图 2 初级粒子与次级粒子的分形结构图

Fig.2 Primary particles and secondary particles of fractal structure

$$\bar{\rho}_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3} = \frac{6\rho_{sa} \left[4\left(\frac{a}{2}\right)^{3-D} \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^D - \left(\frac{a}{2}\right)^D}{D} + \frac{a^3}{6} \right]}{d^3} \quad (10)$$

那么, 此假设条件下宏观密度为 ρ 的粒子数 N 散射体体积元内:

$$N = \frac{\rho}{\bar{\rho}_s \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3} = \frac{\rho}{\pi\rho_{sa} \left[4\left(\frac{a}{2}\right)^{3-D} \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^D - \left(\frac{a}{2}\right)^D}{D} + \frac{a^3}{6} \right]} \quad (11)$$

由 (5) 式得出结果如表 4 所示, 其中 110 与 135 mg/cm³ 样品最终计算值较为接近, 基本认为是常数; 而密度为 95 mg/cm³ 样品, 由于其体积收缩严重, 且散射比较其他两样品高出近 2 倍, 故数值偏差较大。

通过以上推导与计算, 证明了 TMOS、甲醇“一步法”所制备的 SiO₂ 气凝胶在不相干 Rayleigh 散射公式中散射体 d 值与由初级粒子 (大小为 a), 分形维数为 D 的次级粒子 (大小为 d) 有关。

表 4 假设二相关参数及计算结果

Table 4 Assuming 2, related parameters and the results of calculation

$\rho/\text{mg cm}^{-3}$	a/nm	d/nm	D	$[1/(\alpha\rho_{sa})]/\times 10^9$
135	1.850	5.624	2.46152	5.15
110	1.875	6.113	2.36416	4.71
95	2.053	6.693	2.33275	2.53

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法, 利用 TMOS、甲醇为原料, 通过碱催化“一步法”及乙醇超临界制备了密度分别为 95、110、135 和 165 mg/cm³ 系列密度的 SiO₂ 气凝胶试样。利用 SAXS 分形数据分析 SiO₂ 气凝胶的微结构, 结合各样品的 90°方向光散射率研究其构效关系。

2) 随着初始原料 TMOS 浓度的降低, 密度和质量分形维数随之减小, 初级粒子、次级粒子随之增大, 这可能是随着 TMOS 初始浓度降低, 相分离方式由成核主导向生长主导转变所致。

3) 结合 SAXS 分析得出的微观结构数据, 通过 Rayleigh 公式及部分推导, 证明 635 nm 光与 SiO₂ 气凝胶的相互作用主要是与次级粒子的不相干 Rayleigh 散射, 并且光散射率数值与构成次级粒子的初级粒子大小、体分形维数以及最终次级粒子的大小均有关。

参考文献 References

[1] Shen Jun(沈 军), Wang Jue(王 钰), Wu Xiang(吴 翔).

- Materials Science and Engineering*(材料科学与工程)[J], 1994, 12(3): 1
- [2] Du Ai, Zhou Bin, Zhang Zhihua *et al. Materials*[J] 2013, 6(3): 941
- [3] Kistler S S. *Nature*[J], 1931, 127(3211): 741
- [4] Gurav J L, Jung I K, Park H H *et al. Journal of Nanomaterials*[J], 2010, 2010(24) : 3
- [5] Dorcheh A S, Abbasi M. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 199 (1): 10
- [6] Pierre A C, Pajonk G M. *Chemical Reviews*[J], 2002, 102(11): 4243
- [7] Fricke J, Tillotson T. *Thin Solid Films*[J] 1997, 297 (1): 212
- [8] Jones S M, Flynn G. *Meteoritics & Planetary Science*[J], 2011, 46(9): 1253
- [9] Burchell M J, Graham G, Kearsley A. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*[J], 2006, 34: 385
- [10] Leroux H, *Meteoritics & Planetary Science*[J], 2012, 47(4): 613
- [11] Ebel D S, Downen M R. *Meteoritics & Planetary Science*[J], 2009, 44(10): 1445
- [12] H \ddot{a} rz F, Zolensky M E, Bernhard R P *et al. Icarus*[J], 2000, 147(2): 559
- [13] Tsuchiyama A, Nakamura T, Okazaki T *et al. Meteoritics & Planetary Science*[J], 2009, 44(8): 1203
- [14] Sheng Jun(沈 军), Wang Jue(王 珏), Wu Xiang(吴 翔). *Journal of Tongji University(Natural Science)*(同济大学学报, 自然科学版)[J], 1996, 24(1): 76
- [15] Xiang Jiansheng(项建胜), He Junhua(何俊华). *Journal of Applied Optics*(应用光学)[J], 2007, 28(3): 363
- [16] Hu Cheng(胡 澄). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Suzhou: Soochow University, 2007

Relationship Between Microstructure and Light Scattering of TMOS-Derived SiO₂ Aerogel via One-Step Sol-Gel Method

Liu Mingfang, Du Ai, Wu Shuai, Sun Wei, Li Tiemin, Shen Jun, Zhou Bin

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The SiO₂ aerogel samples were obtained by a one-step sol-gel route and ethanol supercritical dried method. A silicon oxide precursor, tetramethyl orthosilicate (TMOS) was dissolved in methanol and hydrolyzed. Using ammonia as a catalyst and methanol as solvent, SiO₂ aerogels with the density of 95, 110, 135, 165 mg/cm³ were prepared. Combining with 635 nm wavelength laser and 90° direction scattering of samples, the microstructure-property relationship was studied by analyzing the results of small angle X-ray scattering. The results show that with the increase of initial solvent, density (ρ) and mass fractal dimension (D_m) decrease, while the primary particles (a) and secondary particles (d) increase. The reason may be that the phase separation is changed from the nucleation-dominated to the growth-dominated WHEN initial concentration of TMOS decreases. In addition, the primary or secondary particles were assumed as the scatterer. It is revealed that interaction between the aerogels and the light is irrelevant Rayleigh scattering, and the main scattering take place on the secondary particles. The scattering is determined by the secondary structure, including the fractal dimension (D), the size of primary particles (a), and the size of secondary particles (d).

Key words: SiO₂ aerogel; SAXS; light scattering

Corresponding author: Du Ai, Ph. D., Associate Professor, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China, Tel: 0086-21-65986071, E-mail: duai@tongji.edu.cn