

X 射线衍射分析非晶二氧化硅结构及其物化性质的研究

王国光 水 森 岳林海*
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

研究用不同水玻璃浓度合成的 4 个非晶沉淀二氧化硅样品的物化性质、近红外、热重差热行为。并用 X 射线衍射手段分析了非晶二氧化硅的结构参数, 结果表明样品的短程有序范围在 5 ~ 6 个原子距离。最近邻配位数与最近邻原子距离的变化与样品的吸油值相一致, 一定程度上反映了样品结构的紧密程度。

关键词: 二氧化硅 非晶结构参数 XRD 热重 - 差热 近红外
分类号: O613. 72

二氧化硅因其具有高纯度、低密度、高比表面积、分散性好、表面硅醇基与活性硅烷键能形成强弱不等的氢键、光学性能和机械性能优良而广泛应用于催化剂载体、高分子复合材料、电子封装材料、精密陶瓷材料、橡胶、造纸、塑料、玻璃钢、粘结剂、高档填料、密封胶、涂料、光导纤维、精密铸造等诸多行业的产品中^[1, 2]。特别近年来, 二氧化硅在军事、通讯^[3]、电子、激光技术、生物学^[4]等领域有了越来越广泛的应用。

非晶态物质的性能、形成条件、稳定性和相变都涉及它的结构。然而, 研究非晶物质结构比较有效的手段主要为衍射法和扩展 X 射线吸收谱 (EXAFS) 法, 它们能得到类似的结构分析结果, 但是后者设备投入大, 而且计算和分析过程复杂, 还远不能达到普遍应用的程度。所以目前普遍使用的还是 X 射线、中子衍射法。用 X 射线衍射法来求 SiO_2 的结构参数, 虽已有文献有所涉及^[5, 6], 但较系统地分析沉淀二氧化硅性质并与结构参数的相关性进行讨论目前还较少见报道。

文中, 我们研究了不同水玻璃浓度合成的系列样品的物化参数并进行分析, 用 X 射线衍射获得结构参数探讨与二氧化硅一些物化性质的相关性。

1 实验部分

1.1 沉淀二氧化硅的制备

以水玻璃 (C. P., 38wt% 模数 3.08, 青岛海洋化工厂)、硫酸 (A. R., 浙江临平化工试剂厂) 为原料, 采用液相沉淀法制备二氧化硅。在一定水玻璃浓度的溶液中, 30 ~ 40℃ 搅拌下, 加入适量 NaCl 恒温 25min 后, 以 15 ~ 20 滴/秒滴速加入 20 ~ 30% 的 H_2SO_4 至反应体系的 pH 值为 11 左右。这时升温至 80 ~ 90℃, 并在该温度下继续反应直至体系 pH 值为 8 左右停止滴加。在 90 ~ 100℃ 下熟化 30 ~ 45 min, 然后陈化、抽滤、洗涤, 于 120 ~ 150℃ 干燥、过筛、包装。

在实验中, 设定水玻璃的浓度分别为 17.8%, 20.8%, 23.9% 和 26.7%, 得到 4 个不同水玻璃浓度的系列样品并简称为 a, b, c, 和 d。

1.2 物化参数的测定

粒径用 COULTER 公司 LS-230 激光粒度分析仪测定。

吸油值测定: 见文献^[7]。

比表面积测定: 采用碱液滴定法^[8]。

1.3 分析仪器

近红外分析采用 Bruker 22/N 分析仪, 在配置积分球附件后测量样品的漫反射光谱。仪器分辨率为 4cm^{-1} 。

热分析过程采用 Shimadzu 公司的 DT-30 型热分析仪, 处于 N_2 气氛的保护下。样品 SiO_2 在升温速率为 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下进行动态实验。

收稿日期: 2002-03-28。收修改稿日期: 2002-07-17。

* 通讯联系人。E-mail: ylh@mail.hz.zj.cn

第一作者: 王国光, 男, 29 岁, 博士生; 研究方向: 纳米无机材料。

X-衍射采用 X Pert MPD 全自动衍射仪, 功率为 35kV × 45mA, 选用 Cu K α 辐射。使用仪器自带 PC-APD 4.0 软件分离 K α_2 。

采用分区分步长扫描。在出现非晶峰的低衍射角区, 选用较小的发散狭缝和较小的步长。在衍射强度平滑衰减区, 选用较大的发散狭缝和较大的步长。整个测量过程计数器狭缝取中等宽度, 保持不变。

整个测量过程为: 在 6 ~ 20° 的非晶峰区选用 0.5° 的发散狭缝, 0.1° 的步长。在 20° ~ 75° 衍射强度平缓衰减区, 选用 1° 的发散狭缝和 0.2° 的步长。在 75° ~ 150° 的平滑区, 选用 3° 的发散狭缝和 0.6° 步长。为了使每个测量数据点的累积计数达到 10⁴ 数量级的脉冲记数, 在每个测量点停留的时间均为 30 秒。在更换发散狭缝的两个区之间均设置了 2 ~ 3° 的重叠测量区。使得能通过计算不同狭缝宽度之间的比例系数而将不同发散狭缝测量区的衍射强度归一化为相同条件下的衍射强度数据。

2 相关理论

实验测量的衍射强度 $I(2\theta)$ 经过扣除空气散射、偏振因数和吸收因数的影响、非相干散射和多重散射的贡献后为 $I_r(2\theta)$ 。然后进行衍射强度的坐标转换和标准化处理得到 $I(s)$ 。如式 (1), (2), (3) 进行原子分布函数的计算。

$$\begin{aligned} \text{RDF}(r) &= 4\pi r^2 \rho_a(r) \\ &= 4\pi r^2 \rho_a + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s [I(s) - 1] \sin(sr) ds \quad (1) \end{aligned}$$

$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho_a + rG(r) \quad (2)$$

$$g(r) = 1 + \frac{G(r)}{4\pi r \rho_a} \quad (3)$$

式中 $\text{RDF}(r)$ 为原子密度分布函数, $g(r)$ 为双体分布函数, $G(r)$ 为约化径向分布函数, $I(s)$ 为经过坐标变换和标准化处理得到的干涉强度函数。 $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, ρ_a 为平均原子密度, 可由物质的密度

计算得到。如果是多原子组分的物质, 那么 $I(s)$ 则为各组成元素的干涉强度函数的加权平均。

从上面这些计算得到的原子密度分布函数、约化径向分布函数和双体分布函数就可以获得表征非晶态结构的最重要的 3 个参数, 即: 最近邻原子的平均距离、最近邻原子的配位数和有序畴尺寸^[9]。

3 结果与讨论

3.1 物化参数的测定与热分析

从表 1 数据看, 在水玻璃浓度为 17.8 ~ 20.8% 范围内, 吸油值随浓度的增大而增加, 但当浓度大于 20.8% 以后, 吸油值随着浓度的增大而明显减小。图 1 所示左边为粒径与水玻璃浓度, 右边所示为比表面积与水玻璃浓度的关系。在图中两者与水玻璃浓度的关系恰好相反, 当粒径比较小的时候, 比表面积比较大, 反之亦然。使用激光粒径分析仪, 其值基本上应为二次颗粒的粒径。比表面积分析采用的是碱液滴定方法, 分析值主要反映的为二氧化硅微粒的外表面, 因此比表面积基本上由二次颗粒的粒径决定。

水玻璃浓度与粒径的关系比较复杂, 粒径随着反应物初始浓度 C_0 的变化先增加, 在 C_0 为 20.5% 时达到一个最大值, 随后又减小, 在 C_0 约为 23.5% 时

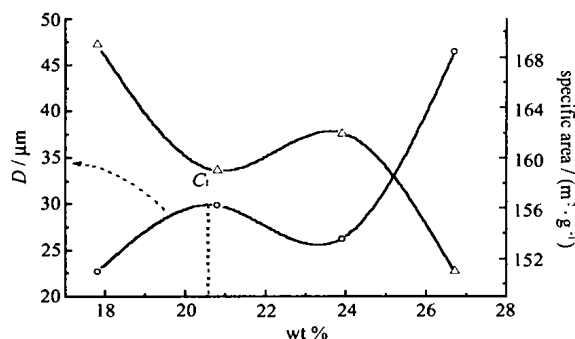


图 1 水玻璃浓度与比表面积和粒径的关系

Fig. 1 Relation of concentration (wt%) of water glass vs specific area and particle size

表 1 二氧化硅系列样品的物化参数与热分析参数

Table 1 Physico-Chemical and Thermal-Analytical Parameters of Silicas

parameters	a	b	c	d
concentration of water glass/wt%	17.8	20.8	23.9	26.7
oil absorption/(mL · g ⁻¹)	2.13	2.30	1.86	1.54
specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	169	159	162	151
particle size/μm	22.69	29.84	26.29	46.43
content of adsorbed water/%	7.9	4.9	6.7	3.8
apparent activation energy/(kJ · mol ⁻¹)	35.2	60.6	52.3	71.6

时有极小值, 然后随水玻璃浓度的增加而持续上升。二氧化硅的粒径是制备过程中水合二氧化硅从溶液中析出沉淀时的成核速率与生长速率的相对大小而决定的^[10]。在初始浓度 C_0 低于转变浓度 C_1 的时候, C_0 的提高并没有使得成核数目发生大的变化, 而主要消耗于粒子的生长, 因而较低浓度下粒径较大。当 C_0 高于 C_1 的时候, 过饱和度的增大使得成核速率迅速增大, 而生长速率相对变化不大, 因而粒径反而减小。当 C_0 不断增加, 成核速率达到其极限, 则进一步提高 C_0 又将使粒径增大。

如图 2 所示为浓度系列样品在 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的热重和差热曲线。从热重曲线看, 在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 之前有较大程度的失重可能为二氧化硅样品表面吸附水, 在差热曲线上有相应的较大吸热峰, 而此后曲线较为平坦, 失重较慢可能是二氧化硅表面的相邻硅羟基逐渐缩合失水所导致的。在不同热分析阶段, 不同水玻璃浓度样品的失重率有较大的不同, 这些差别列在表 1 中。

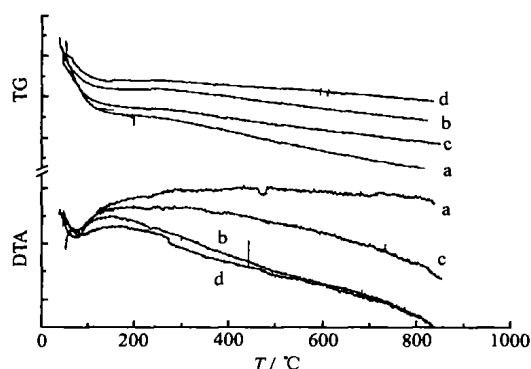


图 2 浓度系列(a)17.8% (b)20.8% (c)23.9% (d)26.7%的 SiO_2 的热重和差热曲线

Fig. 2 TG and DTA curves for silica prepared at different concentrations

i. e.: (a)17.8%, (b)20.8%, (c)23.9% and (d)26.7%

为讨论上述问题, 我们对二氧化硅吸附水的脱附动力学进行了研究^[11], 图 3 所示为用 masterplot 方法对样品 b 脱附水机理分析, 从图中可见, 最接近的脱附机理为 f_3 。图 4 为 $\ln(g(\alpha)/T^2)$ 与 T^{-1} 作图, 用 Coats and Redfern 方法来求活化能, 得到的结果列在表 1 中。从表中可见, 吸附水失重率、表观活化能的变化趋势与粒径、比表面积的变化都有着相同的规律性, 那就是粒径越小的, 比表面积越大的, 吸附水失重率就大, 表观活化能就越小。

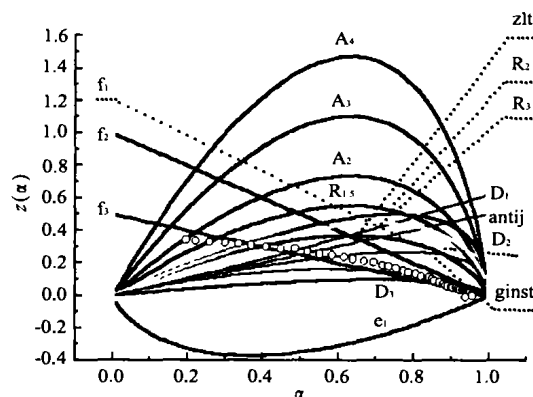


图 3 二氧化硅样品 (b)20.8% 的 masterplot 曲线

Fig. 3 Masterplot curves for silica sample prepared at concentration of (b) 20.8%

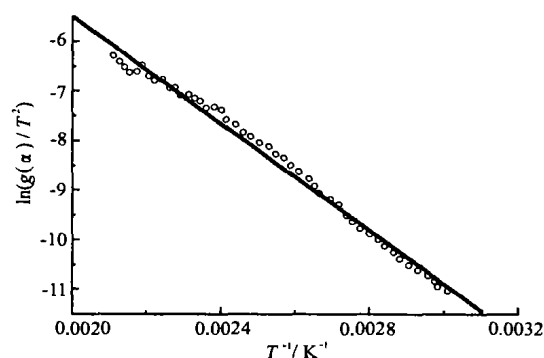


图 4 二氧化硅样品(b)的 $\ln(g(\alpha)/T^2)$ 与 T^{-1} 作图

Fig. 4 $\ln(g(\alpha)/T^2)$ vs T^{-1} for silica sample prepared at concentration of (b) 20.8%

粒径、比表面积在一定程度上反映了粒子外表面的结构情况而吸油值则综合反映了结构的紧密程度, 结构越紧密, 吸油值越小。从表看, 系列样品按照 b, a, c, d 的顺序结构上的紧密度增加。

3.2 近红外分析

表 2 为浓度系列二氧化硅样品近红外谱图的峰位归属。在谱图上出现主要是表面硅羟基和结构、表面水的羟基峰。如在 1400nm (O-H 伸缩振动二级倍频) 左右的较宽的峰。图 5 为该系列样品在 1400nm 左右的位置上峰位的微分图谱。在图上, 随着比表面积的增加, 吸光度逐渐增强, 说明其表面羟基的含量逐渐增加, 与 3.1 的结论是一致的。

3.3 非晶二氧化硅 XRD 结构分析^[9]

图 6(A) 为浓度系列样品的 XRD 图谱, 从图中看, 非晶衍射峰基本上都出现在 22.5° 左右的低衍射角区。随后衍射强度逐渐平滑衰减, 强度略有一些波动。在衍射角 80° 之后衍射强度起伏就很小, 属于

表 2 二氧化硅表面的近红外峰位归属^[12]

Table 2 Ascription of near IR Peaks for Silica Surface

position / nm	ascription	peak profile
2205	O-H stretching prima multiple frequency	median strong and broad
1857 ~ 2307	O-H in-plane tertiary multiple frequency (4ν)	slightly weak and broad
1400	O-H stretching secondary multiple frequency	slightly weak and broad
near 1220	another combination frequency for water	weak and broad

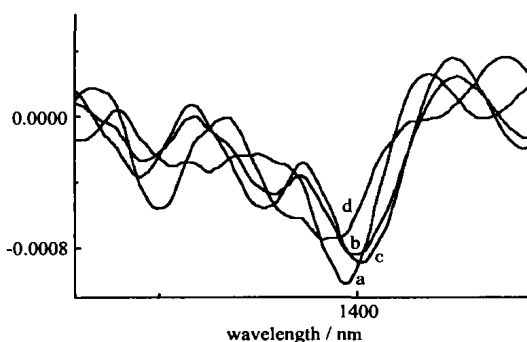


图 5 浓度系列(a)17.8%, (b)20.8%, (c)23.9%, (d) 26.7%的SiO₂在1400nm左右的近红外微分谱图

Fig. 5 First derivative NIR spectra at 1400nm for silica prepared at different concentrations
i. e. : (a)17.8%, (b)20.8%, (c)23.9% and (d)26.7%

平滑区。图 6(B)是样品按照式(1), (2)计算得到的约化径向分布函数图。图 6(C)为双体分布函数图, 当原子距离大于 8.5 Å 后, $g(r)$ 逐渐趋向于 1。这个数据即为近程有序的有序畴尺寸^[9]。第一个最强峰位置即第一壳层原子分布密度最大的地方, 其数值反映了硅氧键键长。由于 RDF 波动较小, 所以采用原子密度分布函数 $RDF - 4\pi r^2 \rho_0$ 与 r 作图, 如图 6(D)所示。其第一个峰的位置约 1.61 Å 与硅氧键的键长很接近, 而第二个峰约 2.8 Å 的位置可能是四面体氧氧之间的间距。从上图中得到的浓度系列样品的结构参数如表 3。

在表 3 中, 4 个样品的最近邻原子距离与文献中报道的 α 晶体二氧化硅的键长 1.60 ± 0.03 Å 很接近, 在这里反映了 Si-O 键键长的信息。最近邻原子平均距离在一定程度上说明了非晶物质结构的紧

密程度, 原子之间距离越大, 结构越疏松, 反之, 则越紧密。我们认为吸油值能较综合地反映结构的紧密程度, 在物化参数 3.1 部分也说明了这一点。由表中得到的最近邻平均原子距离的数据表明, 其结构的紧密程度按照 b, a, c 和 d 的顺序增加, 在 3.1 物化参数部分得到样品的吸油值则按此顺序减小。4 个样品的有序畴尺寸的差别不大, 从表中看在 8.55 ± 0.03 Å, 结合最近邻原子距离的数据, 可计算得近程有序范围大约在 5 ~ 6 个原子距离, 显示了非晶态结构的主要特点。

原子密度分布函数 $RDF(r)$ 曲线沿着 $4\pi r^2 \rho_0$ 曲线上上下下震荡。平均最近邻配位数与其第一峰面积有关, $n = 2 \int_{r_0}^{r_p} 4\pi r^2 \rho(r) dr$, 式中 r_0 和 r_p 分别为第一峰低 r 侧峰值为零处的对应 r 值和峰位对应的 r 值。从表 3 看, 平均最近邻配位数在 2 左右。如果是单个的四面体结构, 那么其平均配位数应该为 1.6, 而随着共用顶点氧原子的四面体结构的增加, 其平均配位数将逐渐增加。如果是四面体结构共用氧原子的长程有序二氧化硅, 那么其平均配位数应该在 2.7 左右。从表中看, 有几个样品的近程有序范围内的平均配位数在 2 以上, 其中样品 d 的平均配位数为 2.61, 与 2.7 比较接近, 说明制备得到的沉淀二氧化硅在有序畴尺寸范围内可能是以超过共用一个氧原子的形式结合在一起形成高聚体或者也有可能在某些位置存在氧原子的缺陷。在一定程度上, 平均近邻配位数也反应了样品结构的紧密程度, 从表中的数据看, 平均近邻配位原子数的数值按照 b, a, c, d 的次序而增大, 这个顺序与在前面的分析中从最近邻原子距离数据得到的结构紧密程度是一致的, 也与

表 3 浓度系列样品的结构参数

Table 3 Structural Parameters for Samples with Different Water Glass Concentrations

structural parameters	a	b	c	d
mean number of coordination	2.26	1.86	2.34	2.61
distance of nearest adjacent atoms / Å	1.59	1.63	1.59	1.58
ordering domain / Å	8.54	8.52	8.58	8.53

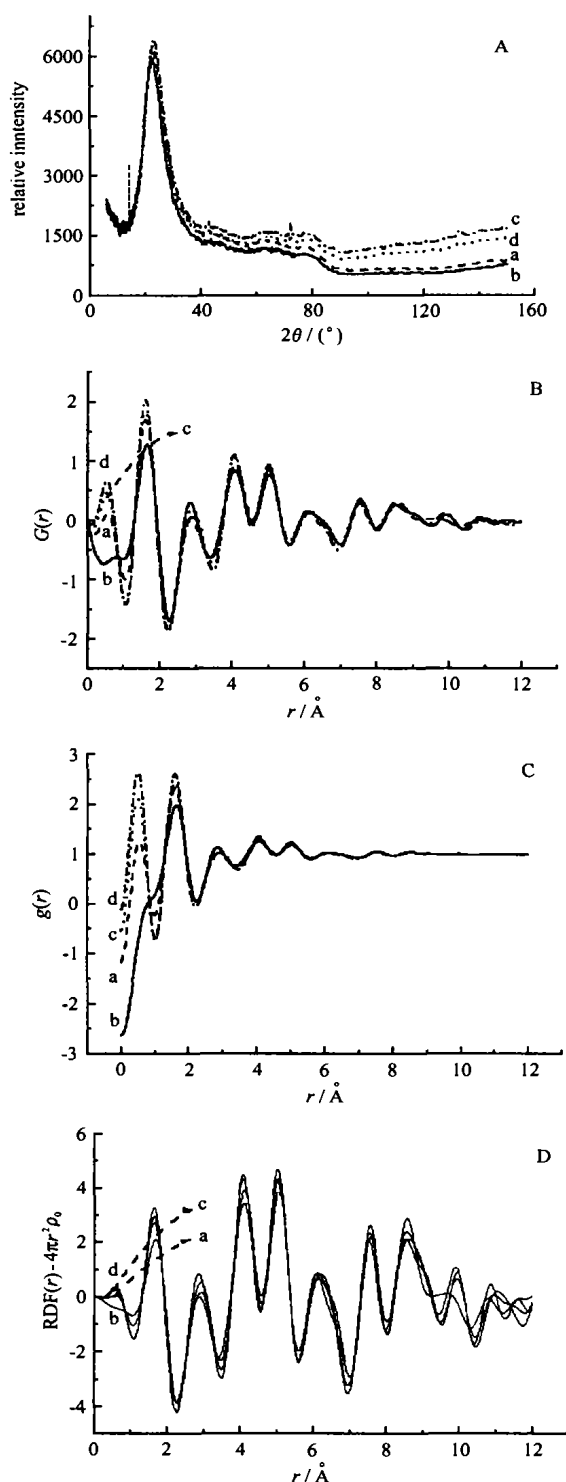


图 6 (A)样品的 X 射线衍射图谱, (B) 约化径向分布函数 $G(r)$ 与 r , (C) 双体分布函数 $g(r)$ 与 r , (D) $\text{RDF}(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ 与 r 的关系

Fig. 6 (A)X-ray diffraction patterns of precipitate silica, (B)normalized radial distribution function $G(r)$ vs r , (C)distribution function $g(r)$ vs r , (D)relation of $\text{RDF}(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ vs r

吸油值数据相吻合。

4 结 论

(1) 水玻璃浓度与比表面积、吸油值和粒径之间存在着有规律的变化。随着水玻璃浓度的增加, 比表面积呈现下降趋势, 并与粒径呈现相反的关系。吸油值综合反映样品结构紧密程度。

(2) 近红外分析结果表明二氧化硅表面羟基的数量随着比表面的增加而增多。吸附水失重率的变化与比表面和表面羟基的变化也相吻合。对脱附机理的研究表明样品的脱水遵循 f_3 , 样品的脱附活化能的变化与粒径、比表面积的关系也与前面的讨论吻合。

(3) 从 X 射线衍射得到了样品的非晶结构参数。有序畴尺寸表明近程有序的范围约在 5 ~ 6 个原子距离。硅氧键长和最近邻配位数的变化表明样品结构紧密程度的不同。样品的结构紧密程度是内部孔径和外部表面的综合体现, 与吸油值的变化趋势相一致。

参 考 文 献

- [1] Pajonk G. M. *Appl. Catal.*, **1991**, **72**, 217.
- [2] Bittner E. W., Bockrath B. C., Solar J. M. *J. Catal.*, **1994**, **149**, 206.
- [3] Lu X. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **145**, 207.
- [4] Kim K., Jang K. Y., Upadhye R. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, **78**, 1987.
- [5] Ennas G. M., Medda P., Musinu A., Piccaluga G., Pinna G. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **150**, 65.
- [6] Wright A. C., Hulme R. A., Grimley D. I., Sinclair R. N., Martin A. W., Price D. L., Galeener F. L. *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, **129**, 213.
- [7] LE Cui-Di (乐翠娣), HUANG Lan-Fen (黄兰芬), QIAO Wei-Jiang (乔惟将) *Huaxue Shijie (Chinese Chem. World)*, **1991**, **4**, 149.
- [8] Evans R. C., Translated by HU Yu-Cai (胡玉才), DAI Huan (戴 寰), XING Min (新 民) *Introduction to Crystal Chemistry (结晶化学导论)*, Beijing: People's Educational Publishing House, **1981**, p231.
- [9] LI Shu-Tang (李树棠) *Experimental Technique of X-ray Diffraction (X 射线衍射实验方法)*, Beijing: Metallurgical Industry Press, **1993**, p114.
- [10] ZHOU Zu-Kang (周祖康) *Foundation for Colloidal Chem-*

- istry(胶体化学基础), Beijing: Publishing House of Beijing University, 1987, p13.
- [11] YUE Lin-Hai(岳林海), SHUI Miao(水 森), XU Zhu-De(徐铸德) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Universities)*, 2000, 21(10), 1555.
- [12] LU Wan-Zheng(陆婉珍), YUAN Hong-Fu(袁洪福), XU Guang-Tong(徐广通) *Modern NIR Spectrum Analysis Technology*(现代近红外光谱分析技术), Beijing: Publisher of Chinese Petroleum and Chemicals, 1995, p14.

Structural Studies by X-ray Diffraction and Physico-Chemical Properties of Non-crystalline Silica

WANG Guo-Guang SHUI Miao YUE Lin-Hai*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

The physico-chemical parameters, near infra-red and TG-DTA behavior of the non-crystalline silica prepared by the varied initial water glass concentrations were systematically investigated. The structural parameters were obtained by X-ray diffraction technique and the results showed that the short range order was within 5 ~ 6 atoms. The variations of nearest coordination number and Si-O bond length, which in some degree reflected the structural compactness, were in accordance with the oil index.

Keywords: silica structural parameters of non-crystalline material XRD TG-DTA near IR