

# SiO<sub>2</sub>-PEG 体系的 溶胶 — 凝胶过程及物化特性 \*

孙继红 章斌 范文浩 吴东 孙予罕

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室)

**摘 要** 考察在碱性条件下 SiO<sub>2</sub> 的溶胶 — 凝胶行为, 探讨聚乙二醇 (PEG) 在凝胶化过程中对溶胶粒子的作用, 提出溶胶粒子的生长机制. PEG 的加入限制溶胶粒子自身的生长, 加剧“簇团”的团聚和交联, 在簇团的生长过程中起“导向”作用. PEG 的加入使簇团交联成为有序环状网络结构.

**关键词** 溶胶 — 凝胶 聚乙二醇 SiO<sub>2</sub> 定向合成

**分类号** O648, O631

## BEHAVIOR OF PEG IN SiO<sub>2</sub> SOL-GEL PROCESSING

SUN Jihong ZHANG Bin FAN Wenhao WU Dong SUN Yuhuan\*\*

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry,  
The Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

**ABSTRACT** The behavior of SiO<sub>2</sub> sol-gel in the basic media was investigated; the effects of PEG on sol particle were discussed and the mechanism on sol particle growth was suggested in terms of sol-gel chemistry. The addition of PEG limited particle growth but accelerated particle agglomeration. The action of PEG was similar to that of organic structure-directing agent and made the sol cluster cross-linkage ring-like network in short order.

**KEY WORDS** sol-gel, PEG, SiO<sub>2</sub>, controlled syntheses

溶胶 — 凝胶工艺是 70 年代活跃起来的一种独特的材料合成方法<sup>[1]</sup>, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体的溶胶 — 凝胶过程以及添加表面活性剂的改性工作已有大量的文献报导<sup>[2~5]</sup>. 深入研究有机大分子聚集体与在其周围形成的无机物骨架之间的相互作用, 有助于更好地理解其合成机理和定向设计合成新型低维多孔材料<sup>[6~8]</sup>. 人们曾以聚乙二醇 (PEG) 作为改性剂, 获得粒度和结构 (比表面积、孔体积、孔分布等) 可控的 SiO<sub>2</sub> 纳米材料以及具有较高抗激光损伤阈值的 SiO<sub>2</sub> 光学增透膜<sup>[9~12]</sup>. 但对 PEG 在 SiO<sub>2</sub> 溶胶 — 凝胶过程的改性机理尚未有较深的认识<sup>[13,14]</sup>. 本文以 PEG 为改性剂, 探讨 PEG 在 SiO<sub>2</sub> 溶胶 — 凝胶过程中对粒子的形成和生长过程所起的作用.

\* 国家杰出青年科学基金资助 29625307 和八六三计划新材料领域资助项目 863-416. 1997 年 7 月 14 日收到初稿; 1998 年 9 月 6 日收到修改稿

本文联系人: 孙予罕, 太原市 030001, 中国科学院山西煤炭化学研究所

\*\* To whom correspondence should be addressed

**实验** 以正硅酸乙酯(分析纯, 经二次蒸馏)、无水乙醇(分析纯, 经二次蒸馏)和水(经二次交换)为原料, 以适当浓度的氨水为催化剂, 按正硅酸乙酯: 无水乙醇: 水 = 1:40:2 的摩尔比混合, 在 60 °C 下搅拌使其均匀混合, 然后将混合溶液放入密闭容器内, 置于恒温箱 (60 °C) 中使其凝胶化。

粒度分布测试采用的仪器型号为 Couter N4 Plus(Couter Corporation USA). 取密闭恒温条件下不同陈化时间的溶胶样品进行粒度分析; TEM 分析采用的仪器型号为 H-600-2(Hitachi Ltd. Japan), 取密闭恒温条件下不同陈化时间的溶胶样品两滴, 滴于铜网上, 用透射电镜观察溶胶粒子的团聚和交联情况; 超声波振荡仪型号为 CQ50, 上海分析仪器厂生产. 取密闭恒温条件下陈化一定时间的 20ml 溶胶, 经超声波振荡 20min 后, 静置, 取不同时间的溶胶样品作粒度分析。

### 结果与讨论

**PEG 对溶胶颗粒分布的影响** 从图 1 中可以看出, 由溶胶一次粒子组成的簇团生长过程可以分为两个阶段, 即有小簇团的生长阶段和小簇团与大簇团同时并存的阶段, 这与文献一致<sup>[15]</sup>; 加入 PEG 比未加入 PEG 的溶胶簇团生长得快而且大. 对于未加入 PEG 的溶胶, 后一阶段簇团的生长过程又分为两个部分(见图 1a), 簇团粒度大小分布存在着明显的不均匀双峰分布, 陈化时间不同的溶胶样品, 双峰的最可几位置和相互比例发生有

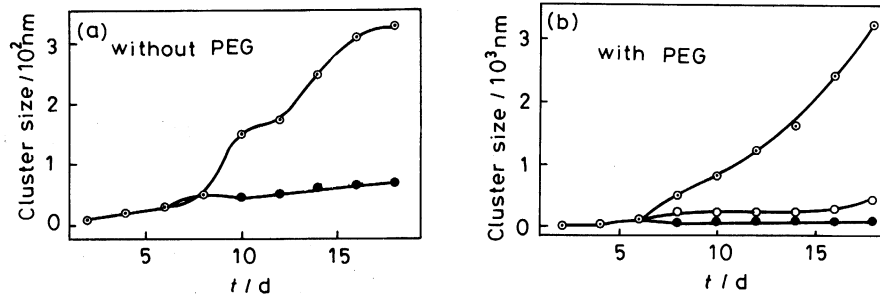


图 1 溶胶簇团平均粒径与陈化时间  $t$  的关系

Fig.1 Sol cluster size vs ageing time  $t$  (○: large cluster; ●: small cluster)

规律的变化, 随着陈化时间的延长, 溶胶的两种簇团分支均有增长的趋势, 即存在粒度增长较快的分支和粒度增长较慢的分支. 加入 PEG 的溶胶, 与未加入 PEG 的溶胶簇团生长规律不同, 后一阶段簇团生长过程可分为三部分, 使簇团的粒度分布的不均匀性更加明显(见图 1.b), 符合 Ostward 熟化机理<sup>[16]</sup>.

图 2 表明, 溶胶体系经超声波振荡 20min 后, 溶胶中簇团粒度先明显变小, 然后增大. 由于超声波振荡, 最初簇团被分散, 胶体质点和介质之间的界面增加, 界面能也大大增加<sup>[17]</sup>, 根据体系的能量最低原理, 超声一停止, 体系中的溶胶质点立即相互结合使得体系能量降低, 这些大量的具有丰富表面羟基的小簇团迅速团聚或交联, 形成比未经超声波振荡更大的簇团, 加速了凝胶化过程。

**PEG 对溶胶簇团结构的影响** 图 3 给出 PEG 改

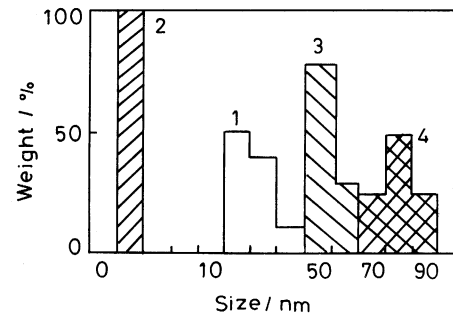


图 2 超声波振荡对溶胶的粒度分布的影响

Fig.2 Effects of ultrasonic vibration on the particle size distribution of sols. (1) before vibration; (2) 1min; (3) 3min; (4) 7min

性前后溶胶结构的变化规律. 在溶胶形成早期, 加入 PEG 与未加入 PEG 的溶胶中溶胶粒子是相互独立和分散的, 粒子大小仅为几个纳米左右, 说明溶胶的早期是溶胶粒子的产生过程<sup>[15]</sup>; 经过一段陈化时间, 未加入 PEG 的溶胶粒子形成的交联结构是无序的 (见图 3a), 簇团粒度大小分布不均匀; 在加入 PEG 的溶胶中, 颗粒间的交联逐步有序化, 形成链状或环形的网络结构 (见图 3b), 同时也存在粒度大小分布不均的簇团, 这与上述粒度分析结果相一致 (见图 1b). 这表明 PEG 参与并修饰了 TEOS 的溶胶 — 凝胶过程. 一方面, PEG 在对溶胶颗粒

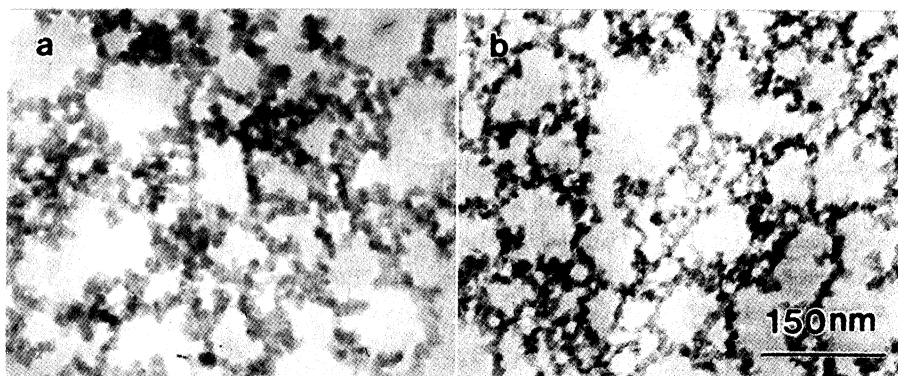


图 3 溶胶结构变化规律的 TEM 照片. (a) 未加 PEG; (b) 加 PEG

Fig.3 TEM photograph of the sol structure. (a) without PEG; (b) with PEG addition

表面进行包覆的同时限制了 TEOS 的水解缩聚行为, 使 TEOS 的水解缩聚速度减慢. 因此, 与未加入 PEG 的溶胶水解缩聚行为相比较, 在相同条件下, TEOS 的不完全水解使溶胶中不断有小颗粒 (即产物粒子) 生成. 小颗粒生成后, 表面立即被 PEG 所包覆; 另一方面, 由于表面羟基的作用, PEG 又促进了被包覆的小颗粒之间的团聚, 形成小簇团. 由于布朗运动, 这些小簇团相互碰撞或渗透, 形成大簇团, 逐步形成三维网络的凝胶结构, 迅速凝胶化. PEG 在溶液中以链状结构存在<sup>[18]</sup>, TEOS 水解缩聚行为产生的溶胶粒子则以 PEG 的这种结构“搭架”, 逐步形成有序的一环状结构, 说明 PEG 不仅对颗粒表面有包覆作用, 而且对溶胶中簇团的交联起到“导向”作用. 但是, 这种结构是靠较弱的分子间范德瓦尔斯力或桥氧键结合, 很容易打开. 从 TEM 分析发现, 经过透射电子束的照射, 加 PEG 的溶胶颗粒表面的一层“包膜”被逐渐“剥落”, 且溶胶质点颗粒之间的连接“网络”也逐步断开, 如图 4 所示. 这说明被 PEG 包覆的颗粒表面的溶剂化层可以在透射电子束的照射下被“蒸发”而消失.

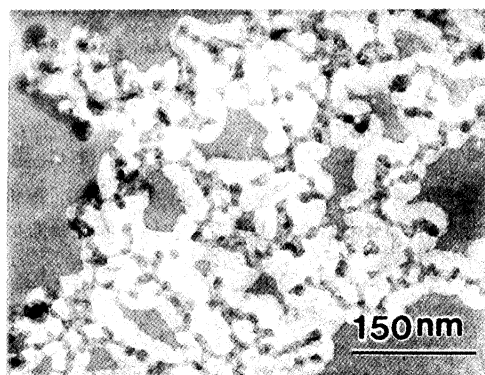


图 4 透射电子束对 PEG 改性后溶胶颗粒表面的作用

Fig.4 Effects of transmission electron beam on the particle surface modified by PEG

## 结 论

1. 在碱性条件下, 溶胶在凝胶化过程中颗粒的生长分为三个过程, 即: 溶胶粒子的形成与生长、小簇团的生长和大簇团的生长、凝胶化. 超声波振荡可以加速溶胶—凝胶化过程.

2. PEG 的加入, 一方面限制了溶胶粒子本身的生长, 另一方面又促进了经 PEG “包覆”的粒子簇团之间的团聚和交联, 使簇团颗粒间的交联有序化, 逐步形成环状网络结构. 这种交联在透射电镜电子束的作用下削弱, 甚至消失.

## 参 考 文 献

- 1 Dislich, *Angewandte Chemie*, **10**, 363(1971)
- 2 L.L.Hench, J.K.West, *Chem. Rev.*, **90**, 33(1990)
- 3 S.Wallace, L.L.Hench, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, **10**, 47(1984)
- 4 A.Julbee, C.Balzer, J.M.Barthez, C.Guizard, A.Larbot, L.Cot, *J.of Sci. & Tech.*, **4**, 89(1995)
- 5 A.Monnier, F.Schuth, Q.Huo, D.Kumar, D.Margolese, R.S.Maxwell, G.D.Stucky, M.Krishnamurty, P.Petroff, A.Firouzi, M.Janicke, B.F.Chmelka, *Science*, **261**, 1299(1993)
- 6 严东生, *基础教育*, **5**, 9(1997)
- 7 徐如人, *中国科学基金*, **2**, 79(1997)
- 8 齐利名, 马季铭, *化学通报*, **5**, 1(1997)
- 9 J.H.Sun, W.H.Fan, D.Wu, Y.H.Sun, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **118**, 617(1998)
- 10 汤加苗, 朱从善, 范文浩, 吴 东, 孙子罕, *材料研究学报*, **12**(1), 79(1998)
- 11 孙子罕, 吴 东, 孙继红, 范文浩, 徐 耀, 中国专利, 98106594. X(1998)
- 12 王莉玮, 赵敬哲, 王子忱, 张丽华, *中国颗粒学会首届年会论文集* (北京, 清华大学, 1997) p.137
- 13 D.Ravaine, A.Seminel, Y.Charouillot, M.Vincens, *J.Non-Cryst. Solids*, **82**, 210(1986)
- 14 M.S.W.Vong, N.Bazin, P.A.Sermon, *J.Sol-Gel. Sci. & Tech.*, **8**, 499(1997)
- 15 C.J.Brinker, G.W.Scherer, *Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of S-G Processing* (Academic Press, INC.,1990) p.102
- 16 周祖康, 顾惕人, 马季铭, *胶体化学基础* (北京, 北京大学出版社, 1987), p.265
- 17 王相田, 胡黎明, 顾 达, 胡 英, *化学通报*, **5**, 13(1995)
- 18 沈 钟, 王果庭, *胶体与表面化学* (北京, 化学工业出版社, 1991) p.316