



纳米二氧化硅的制备及应用

王晓英^{1,2}, 蔡旭¹, 洪若瑜^{1,3}, 李洪钟³

(1. 苏州大学 材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123; 2. 阿克苏诺贝尔化学品(宁波)有限公司, 浙江 宁波 315204;

3. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 浓 H_2SO_4 为酸试剂, 采用化学沉淀法制备纳米二氧化硅, 讨论 Na_2SiO_3 浓度、搅拌速度、pH 值、分散剂 Na_2SO_4 和表面活性剂聚乙二醇等因素对产物特性的影响, 并用红外光谱、透射电镜、扫描电镜和 X 射线衍射等分析手段对二氧化硅纳米颗粒进行结构和形貌表征。利用本体聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯-纳米二氧化硅复合材料, 研究纳米二氧化硅颗粒对聚甲基丙烯酸甲酯材料力学性能的增强作用以及透光度的影响。结果表明: 二氧化硅纳米粒子呈球形, 粒径在 50~100 nm 范围内、分布均匀、呈无定形; 填充纳米二氧化硅的复合材料的冲击强度和弯曲强度明显提高。

关键词: 纳米颗粒; 二氧化硅; 纳米复合材料

中图分类号: O626.43

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)03-0063-05

Preparation and Application of Silica Nano-particles

Wang Xiaoying^{1,2}, Cai Xu¹, Hong Ruoyu^{1,3},
Li Hongzhong³

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123; 2. Akzo Nobel NV(Ningbo), Ningbo 315204; 3. Institute of Processing Engineering, China Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Silica nano-particles were prepared via chemical precipitation using $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and H_2SO_4 . The effects of several technical factors on the properties of silica powders, such as Na_2SiO_3 concentrations, pH, agitation speed, dispersant Na_2SO_4 and surfactant PEG were studied. FT-IR, TEM, SEM and XRD were used to characterize the structure and morphology of the silica powders. The polymethylmethacrylate (PMMA)-silica nano-composites were prepared by in-situ bulk polymerization after silica nano-particles mixing with methylmethacrylate (MMA) monomer

through ball milling. Finally, the reinforcing effect and the transparence of PMMA slices of silica nano-particles on PMMA were also investigated. The results showed that the as-prepared SiO_2 particles were amorphous, spherical with uniform size distribution and the particles size could be controlled in the range from 50 to 100 nm. The impact strength and flexural strength of the composite materials filled SiO_2 nano-particles was improved obviously.

Key words: nano-particles; silica; nano-composites

纳米二氧化硅为无定型白色粉末, 无毒、无味、无污染, 一般表面存在羟基和吸附水, 具有粒径小、纯度高、密度低、比表面积大、分散性能好的特点, 以及优越的稳定性、补强性、触变性和优良的光学及机械性能, 广泛用于陶瓷、橡胶、塑料、涂料、颜料及催化剂载体等领域, 对一些传统产品的升级具有重要意义^[1]。纳米二氧化硅还可作为填料增强剂用于涂料、化妆品、橡胶和塑料^[2-3]。此外, 近年来在生物和医学等方面也得到了应用^[4]。

目前, 制备纳米二氧化硅的方法有很多: 采用等离子体法^[5]和化学气相沉积法 (CVD)^[6]等已成功制备纳米级二氧化硅粉末或非晶薄膜; 沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法和真空冷凝法等都可以制得纳米二氧化硅粉体。例如 Fu 等^[7]利用硅酸钠溶液在酸性条件水解制备硅溶胶, 然后加入四氢呋喃将硅溶胶从水相中转移到四氢呋喃相中, 最后分离干燥制得纳米二氧化硅。Lee 等^[8]在室温条件下在微乳液中合成纳米二氧化硅, 通过改变反应时间、表面活性剂和硅酸钠的浓度等条件, 制备了粒径分布窄、球形纳米二氧化硅。王子忱等^[9]以水玻璃为原料, 在表面活性剂作用下, 通过沉淀法制得了高比表面积的超细二氧化硅。诸多方法中, 譬如溶胶-凝胶法、微乳液法等, 虽然可以制备出具有良好分散性、高比表面积的纳米二氧化硅, 但是其能耗高、投资高、环境污染严重限制了其大规模的商品生产与应用^[10]。相对于其它制备方法方面, 化学沉淀法制备过程相对简单, 且对实验设备要求不高、能耗少、投资低, 有利于工业化生产等优点。

以水合硅酸钠为硅源、无机酸或有机酸为酸化剂, 利用化学沉淀法制备纳米二氧化硅已见诸多报

收稿日期: 2011-01-05。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 20876100, 20736004; 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目, 编号: 2009CB219904; 国家博士后科学基金项目, 编号: 20090451176; 科技部创新基金项目; 江苏省博士后科学基金项目; 苏州科技局项目, 编号: YJS0917, SG0978; 苏州高新区领军人才计划; 福建省闽江学者奖励计划。

第一作者简介: 王晓英 (1972-), 女, 学士, 助理工程师, 研究方向为纳米材料。

通信作者: 洪若瑜 (1966-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为纳米材料。电话: 0512-65882057, E-mail: rhong@suda.edu.cn。

道^[11-13],但是上述方法中往往需要进一步的后处理才能得到具有高分散性的纳米二氧化硅。本文中直接使用浓硫酸作为酸化剂,并在反应的过程中加入分散剂硫酸钠以及表面活性剂聚乙二醇,通过浓硫酸稀释后的放热加速并控制反应,进而制备得到具有高分散的球形纳米二氧化硅粒子,并讨论分散剂、表面活性剂等因素对产物形貌的影响,研究纳米二氧化硅粒子对聚甲基丙烯酸甲酯板材的力学性能和光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

水合硅酸钠,分析纯,无锡市亚盛化工有限公司;浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水硫酸钠,分析纯,无锡市亚盛化工有限公司;聚乙二醇(PEG)6000,分析纯,无锡市亚盛化工有限公司。

1.2 设备与分析仪器

Avatar360 型傅立叶变换红外光谱(FT-IR)仪, KBr 压片, 美国; D/Max-III C 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪, 日本理学公司; TEM-2010 型高分辨率透射电镜(TEM), 日本日立公司; HPPS5001 激光粒度分析仪, 英国 Malvern 公司; S-570 型扫描电镜(SEM), 日本日立公司; 紫外可见光吸收仪(UV-Vis), 日本日立公司; WDT-20, KCS-20 型万能试验机, 深圳凯强利试验仪器有限公司; 磁力搅拌器、分析天平、抽滤瓶、烘箱、马弗炉。

1.3 实验原理

采用沉淀法制备纳米二氧化硅,采用质量分数为 95%~98% 的浓 H_2SO_4 与 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 反应,利用浓 H_2SO_4 的放热使反应顺利进行,并且在反应过程中加入一定量的分散剂、表面活性剂,防止原生粒子的团聚,以制备高分散的纳米二氧化硅。最后将纳米二氧化硅分散到单体中,通过本体聚合的方式形成聚合物纳米复合材料。

1.4 纳米二氧化硅及复合材料的制备

纳米二氧化硅的制备:1)称取一定量 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 放入三颈瓶中,加入适量的蒸馏水使其完全溶解,然后向三颈瓶中慢慢滴加质量分数为 95%~98% 的浓 H_2SO_4 ,并同时加入分散剂 Na_2SO_4 溶液和表面活性剂 PEG6000,在反应的同时需要进行搅拌;2)在反应结束后继续滴加浓 H_2SO_4 同时加入分散剂;3)将反应的浆料在三颈瓶中熟化 1 h;4)熟化后的反应物进行抽滤洗涤,反复洗涤数次,直至检测不出 SO_4^{2-} 为止,将反应物抽滤成为粗时间,脱水的滤饼;5)将滤饼放入烘箱中 80 °C 烘干;6)把烘干的产物放入马弗炉中 450 °C 煅烧,最后将煅烧后的产物研磨成粉末。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)- SiO_2 复合材料的制

备:1)量取一定量的单体甲基丙烯酸甲酯(MMA),向其加入少量已制得的二氧化硅纳米颗粒,将混合体系放入行星式球磨机中研磨若干小时;2)取出后向体系中加入少量引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),在搅拌条件下控温 80~85 °C 进行预聚,当体系出现黏稠状态时停止加热,并迅速撤去加热装置,并使体系在冷水中冷却降温,反应暂时停止,防止暴聚;3)灌模后,在 40 °C 条件下反应较长时间,待转化率达到 90% 以上,然后升温至 100 °C 使反应完全。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为纳米二氧化硅的红外光谱。图上有 5 个主要的吸收峰,其中 3 424、1 637 cm^{-1} 两个吸收峰可能是 Si—OH 的振动峰^[14],第三个吸收峰在 1 098 cm^{-1} 处,是 Si—O—Si 键的伸缩模式^[15];吸收峰 4 和 5 分别是 SiO_2 (~809 cm^{-1})和 SiO_2 (~472 cm^{-1})的振动模式^[15]。在红外光谱图中没有发现 C—H 和 C—C 等键的伸缩振动峰,这说明了在所得的样品中没有聚乙二醇。这是因为聚乙二醇在 450 °C 的高温下被氧化分解生成水和二氧化碳。

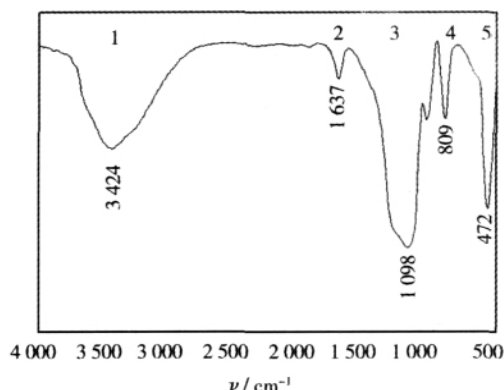


图 1 纳米二氧化硅的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of silica nano-particles

2.2 XRD 分析

图 2 是 450 °C 煅烧后的纳米二氧化硅 X 射线衍

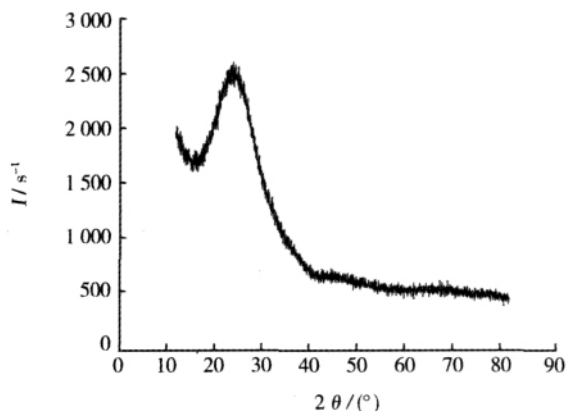


图 2 450 °C 处理后纳米二氧化硅的 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD pattern of silica nano-particles calcined at 450 °C

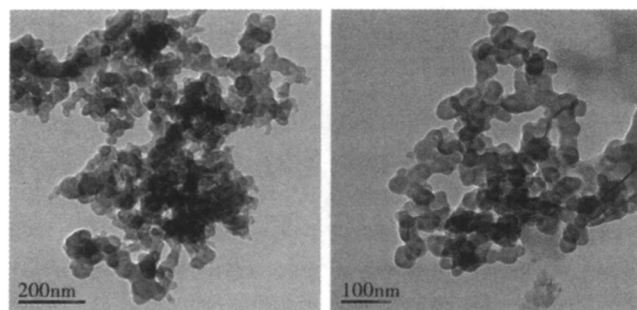
射图。可以看出:衍射图谱中仅在 $2\theta=24^\circ$ 左右的低衍射角区出现一个非晶衍射峰,可知所得二氧化硅样品为无定型非晶态结构。随后衍射强度逐渐平滑衰减,强度略有一些波动。在 $2\theta=40^\circ$ 之后衍射强度起伏就很小,属于平滑区。

2.3 TEM 分析

在制备的过程中发现:如果希望得到粒径较小、振实密度较低的产品,则反应物 Na_2SiO_3 浓度必须控制在一定的范围之内。如 Na_2SiO_3 浓度过小,则易形成溶胶;而浓度过大,则易形成凝胶。沈钟等^[16]认为硅酸含羟基多(还有水分子结合其中),结构复杂,分子极性较小,溶解度极微,故其凝结速度远大于定向速度,因而极易生成无定型结构的凝胶状沉淀。而硅酸凝胶是由硅酸聚合成硅溶胶,硅溶胶再经胶凝形成硅酸水凝胶。通过实验发现:在一定温度和 pH 值下,当 Na_2SiO_3 的浓度较小时,形成的硅酸溶胶较稀,硅溶胶凝较慢,将有利于形成粗大的晶核。另外,可能由于硅溶胶的胶凝不完全,体系中仍有大量的硅溶胶存在,致使硅溶胶中结合的水比较多。根据氢键和化学键作用理论^[17]可知:在后续的干燥过程中很容易形成硬团聚;在酸试剂足够量时,当 Na_2SiO_3 的浓度较大时,形成的硅酸溶胶浓度大,胶凝速度快,则所成凝胶中的晶核细小。

图3是在加有表面活性剂 PEG6000 和分散剂 Na_2SO_4 、搅拌速度为 100 r/min、pH 值为 5、 Na_2SiO_3 的浓度分别为 0.1、0.5 mol/L 条件下制备的纳米二氧化硅颗粒的 TEM 图像。比较图 3(a)和(b)可知:随着 Na_2SiO_3 浓度的变化,产物的粒径也随之有较大的变化,当 Na_2SiO_3 的浓度为 0.1 mol/L 时,产物的粒径为 400 nm 左右;改变 Na_2SiO_3 的浓度为 0.5 mol/L,产物的粒径为 50 nm 左右,并且分散比较均匀。

图4为无表面活性剂或分散剂制备的纳米二氧化硅颗粒的 TEM 图像。实验条件:搅拌速度为 100 r/min、pH 值为 5,其中图4(a)中的颗粒是在加分散剂



(a) 无 PEG

(b) 无 Na_2SO_4

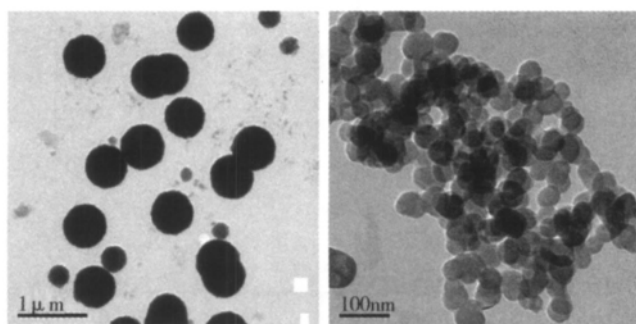
图4 无表面活性剂或分散剂时制备的纳米二氧化硅颗粒的 TEM 图像

Fig. 4 TEM images of silica nano-particles obtained without PEG or Na_2SO_4

Na_2SO_4 但未加表面活性剂 PEG6000 的条件下制备的,图4(b)中的颗粒是加表面活性剂 PEG 但是未加分散剂 Na_2SO_4 条件下制备的。比较图3(b)、图4(a)和(b)可以看出:图4(a)、(b)中颗粒的团聚比较严重,分散性明显没有图3(b)中加有表面活性剂聚乙二醇和分散剂 Na_2SO_4 的好。导致这种结果的原因有两点:1)在反应液中加入适量的无机电解质 Na_2SO_4 作为分散剂,带进的阳离子能减弱静电作用,在二氧化硅原生粒子周围形成一个扩散双电层,双电层外壳带正电的阳离子之间相互排斥力大于胶粒之间的范德华引力时,促进胶体溶液中 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粒子互相分散呈稳定状态^[18];2)纳米级颗粒前驱物微粒受范德华力作用很易发生团聚,由于体系内表面活性剂的存在,这些核粒被高度分散在混合体系中,在酸化反应过程中,随着酸化剂的不断加入,反应体系碱性不断降低,低聚态硅酸根离子和单硅酸根离子会在一个个分散的核粒上发生沉积,使核粒不断长大,并通过聚结过程与周围的核心粒发生团聚。此时,表面活性剂已吸附在核粒的表面,亲水基朝外,憎水基朝里,包覆在核粒的表面形成空间阻挡层,使核粒之间的团聚不易发生,从而起到分散颗粒的作用,有利于纳米粒子的形成。

2.4 SEM 分析

图5(a)、(b)是在加表面活性剂 PEG6000 和分散剂 Na_2SO_4 ,且 Na_2SiO_3 的浓度为 0.5 mol/L、pH 值为 5、搅拌速度分别为 30、100 r/min 下制备的纳米二氧化硅颗粒的 SEM 图像。图5(c)为搅拌速度为 100 r/min、pH 值为 3 条件下制备的纳米二氧化硅颗粒的 SEM 图像。可以看出:搅拌速度对纳米二氧化硅颗粒的粒径和分散状态具有较大的影响。图5(a)中二氧化硅纳米粒子的团聚比较严重,并且粒径分布不均匀;图5(b)中的二氧化硅纳米颗粒的分布比较均匀,团聚现象不明显,这与 TEM 分析的结果是一致的。从图5



(a) $c(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

(b) $c(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$

图3 不同硅酸钠浓度下制得的纳米二氧化硅颗粒的 TEM 图像

Fig. 3 TEM images of silica nano-particles obtained at different concentration of Na_2SiO_3

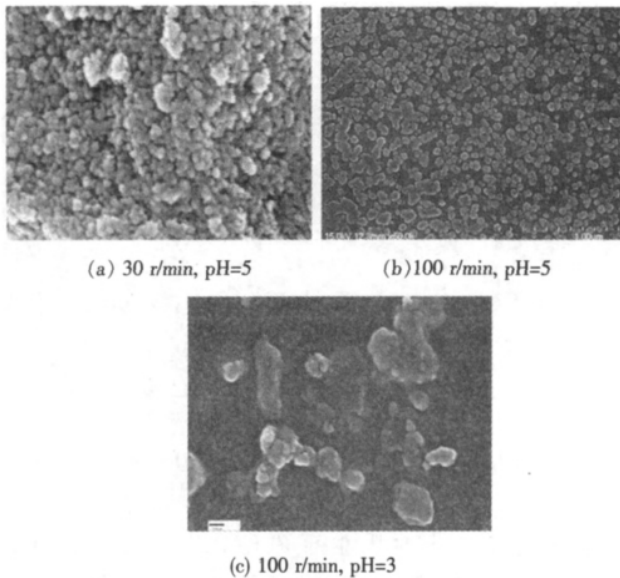


图 5 不同 pH 值及搅拌速度下制备的纳米二氧化硅颗粒的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of silica nano-particles obtained at different pH and agitation speed

(b)、(c)还可以看出:pH 值对产物的粒径和团聚有着较大的影响。当反应液的 pH 值为 5 时,所形成的纳米粒子的颗粒分散性最均匀;而 pH 为 3 时产物团聚的现象比较严重。这可能是 pH 值变化影响着硅酸的聚合速度,而聚合速度影响着产物的分子量,从而影响二氧化硅的粒径和团聚。pH 值对硅酸的聚合过程的影响比较复杂,降低 pH 值会加快聚合反应速度,聚合速度过大会使凝胶的生成速率过大,而产生团聚和大粒径现象。

2.5 粒径分布表征

图 6 是不同条件下制备二氧化硅颗粒的粒径分布图。图中 1 和 2 两峰分别表示加分散剂和表面活性剂以及未加分散剂和表面活性剂的粒径分布曲线。可以看出:在加分散剂和表面活性剂情况下的二氧化硅颗粒平均粒径仅为 50 nm 左右,而未加分散剂和表面活性剂的情况下,二氧化硅颗粒平均粒径为 400 nm 左右。产生上述粒径增大的主要原因是:没有加入分散剂和表面活性剂,导致初始粒径为 50 nm 左右的原

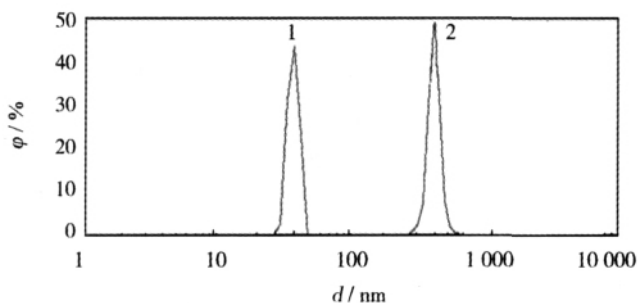


图 6 纳米二氧化硅颗粒的粒径分布图

Fig. 6 Particle size distribution of nano-particles suspended in water

生纳米粒子发生团聚,成为直径为 400 nm 甚至更大的聚团。而加入分散剂和表面活性剂的二氧化硅颗粒比较稳定,不容易团聚。

2.6 PMMA-SiO₂ 复合材料的冲击弯曲强度

图 7、8 分别为 PMMA-SiO₂ 复合材料的冲击强度和弯曲强度图。由两图可以清楚地看出:填充二氧化硅颗粒的复合材料的冲击强度和弯曲强度都得到提高,显示了二氧化硅颗粒在提高聚合物机械性能方面的重要作用,而且冲击强度和弯曲强度都随着二氧化硅颗粒添加量的增加而增大。由于纳米二氧化硅是一种活性填料,表面呈现出絮状和准颗粒结构,表面存在不饱和的残键,以及异类键和不同状态的羟基,表面活性高,具有一定的相容性。活性表面能与高分子链相结合形成一种交联结构,随着颗粒添加量的增加,复合体中加交联点亦在增加,当一根分子链受到应力时,可通过交联点将应力分散传递到其它分子链上。复合材料在受到冲击和弯曲应力后,二氧化硅颗粒填料能吸收一部分冲击能量,起到阻尼作用,从而提高材料的冲击强度和弯曲强度,比

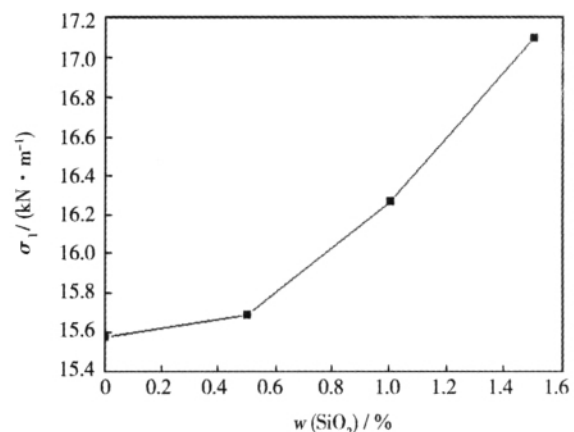


图 7 PMMA-SiO₂ 复合材料的冲击强度

Fig. 7 Impact strength of PMMA-SiO₂ composite materials with different content of silica

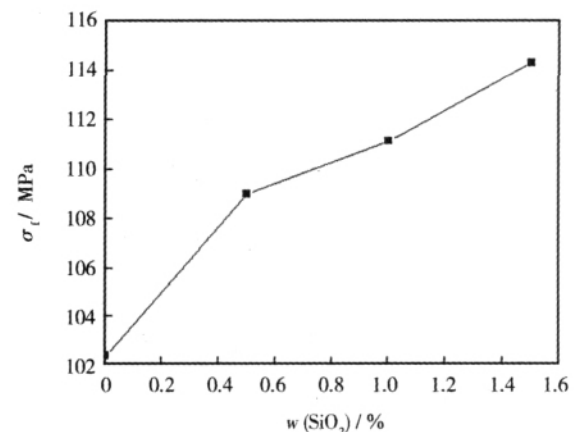


图 8 PMMA-SiO₂ 复合材料的弯曲强度

Fig. 8 Flexural strength of PMMA-SiO₂ composite materials with different content of silica

直接利用硅溶胶填充的复合材料^[7]在力学性能上有了较大的提高。

2.7 PMMA-SiO₂ 复合材料的 UV-Vis 分析

图9是不同SiO₂含量的PMMA-SiO₂复合材料的UV-Vis谱图。可以看出;在可见光区,填充颗粒材料的复合材料的吸光度随SiO₂含量的增加呈上升趋势,其中SiO₂质量分数为0.5%时,PMMA-SiO₂复合材料的吸光度的变化不大;当SiO₂质量分数为1.5%时,对PMMA-SiO₂复合材料的吸光度有较大影响。当SiO₂质量分数为1.0%时,对复合材料的力学性能有良好的效果,透光度相对于溶胶-凝胶法制备的复合材料^[10]没有明显的降低。

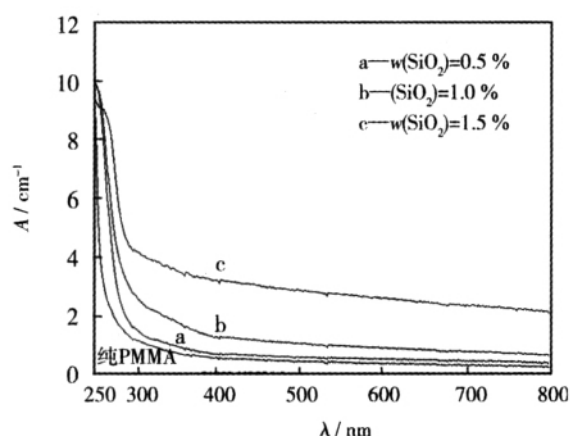


图9 不同SiO₂含量的PMMA-SiO₂复合材料的UV-vis谱图

Fig. 9 UV-Vis spectra of PMMA-SiO₂ composite materials with different content of silica

3 结论

以Na₂SiO₃·9H₂O为硅源,浓H₂SO₄为酸试剂,聚乙二醇为表面活性剂,Na₂SO₄为稳定剂,采用化学沉淀法制备了二氧化硅纳米颗粒。通过纳米二氧化硅颗粒的制备和表征得到如下结论:

1)硅酸钠的浓度、表面活性剂、分散剂、搅拌速度、pH值都对其纳米颗粒的粒径和团聚有较大的影响。本文中在加表面活性剂和分散剂、硅酸钠的浓度为0.5 mol/L、搅拌速度为100 r/min、pH值为5的条件下制备的纳米二氧化硅的粒径为50 nm左右,分散性较好。

2)将合成的纳米二氧化硅颗粒添加到PMMA中形成复合材料,从研究中可以发现填充纳米二氧化硅的复合材料其冲击强度和弯曲强度有着明显的提高。

3)将所得纳米二氧化硅颗粒分散在MMA单体中制备PMMA-SiO₂复合材料的过程中,当掺入SiO₂的质量分数不大于1%时比较合适,小于此值时能确保

吸光度都比较小,高于1.5%时,透光度明显下降。

参考文献(References):

- [1] 张密林,丁立国,景晓燕,等. 纳米二氧化硅的制备、改性与应用[J]. 化学工程师, 2003, 99(6): 11-31
- [2] RYAN R, RAVICHANDRA S, IYIA M, et al. Nano-crystalline ultra-high surface area magnesium oxide as a selective base catalyst[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 1 663-1 666
- [3] CHOUHARY V R, RANE V H, GADRE R V. Influence of precursors used in preparation of MgO on its surface properties and catalytic activity oxid ative coupling of methane[J]. J Catal, 1994, 145: 300-311
- [4] 黄渝鸿,许映霞,万昌秀,等. 纳米材料在生物医学中的应用[J]. 化学新型材料, 2002, 30(2): 9-12
- [5] WU X L, TONG S, LIU X N, et al. X-ray diffraction study of alternating nanocrystalline silicon/amorphous silicon multilayers[J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(7): 838-840
- [6] AWAJI N, OHKUBO S, NAKANISHI T, et al. Thermal oxide grow that chemical vapor deposited SiO₂/Si interface during annealing valuated by difference X-ray reflectivity[J]. App Phys Lett, 1997, 71(14): 1 954-1 956
- [7] FU H P, HONG R Y, ZHANG Y J, et al. Preparation and properties investigation of PMMA/silica composites derived from silicic acid[J]. Polym Adv Tech, 2008, 20(2): 84-91
- [8] LEE S G, JANG Y S, PARK S S, et al. Synthesis of fine sodium-free silica powder from sodium silicate using w/o emulsion[J]. Mater Chem Phys, 2006, 100: 503-506
- [9] 王子忱,王莉玮,赵敬哲,等. 沉淀法合成高比表面积超细SiO₂[J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 391-396
- [10] SMITH D M, STEIN D, ANDERSON J M, et al. Preparation of low-density xerogels at ambient pressure[J]. J Non-crystalline Solids, 1995, 186: 104-112
- [11] JESIONOWSKI T, ZURAWSKA J, KRYSZTAFKIEWICZ A. Surface properties and dispersion behaviour of precipitated silicas[J]. J Mater Sci, 2002, 37: 1 621-1 633
- [12] LI Z J, SHEN X Q, YAO H C, et al. Preparation of ultrafine silica powders[J]. J Mater Sci Lett, 2002, 21: 995-997
- [13] 胡庆福,李国庭,王金国,等. CO₂沉淀法制备高补强白炭黑[J]. 现代化工, 2000, 25(6): 31-33
- [14] CHEN Q W, LIX G, ZHANG Y H, et al. Ferroelectric properties of porous silicon[J]. Adv Mater, 2002, 25(3): 10-11
- [15] GOLE J L, DUDLE F P, GRANTIER D, et al. Evidence for origin of porous silicon photoluminescence: a surface bound oxyhydride-like emitter[J]. Phys Rev. B. 1997, 56(3): 2 137-2 140
- [16] 沈钟,赵振国,王国庭. 胶体与表面化学[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 38-142
- [17] 杨建广,唐谟堂,杨声海,等. 湿法制备纳米ATO粉体团聚的形成及消除方法[J]. 中国涂料, 2004, 38(7): 33-39
- [18] 吴雪文,张海波,韩团辉,等. 传统沉淀法制白炭黑的研究进展[J]. 无机盐工业, 2006, 38(4): 9-10
- [19] 陶华锋,张林,王金凤,等. 溶胶凝胶法制备PMMA/SiO₂杂化材料[J]. 强激光与粒子束, 2006, 18(2): 223-226