

粉石英制备高纯球形纳米 SiO₂

旦辉^{1,2}, 丁艺^{1,3}, 林金辉¹

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059;

2. 绵阳师范学院, 四川 绵阳 621000;

3. 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064)

摘要:以价格低廉天然优质粉石英矿物为基本原料,采用改进溶胶-凝胶技术,盐酸和硅酸钠溶液共滴加的方式,制备高纯球形纳米 SiO₂粉体材料。研究了体系中硅酸钠浓度及纯度、pH 值、表面活性剂及分散剂等因素对其性能的影响。制备出的高纯纳米 SiO₂粉体中 SiO₂99.97%、Al³⁺ 9×10⁻⁶、Fe³⁺ 1.04 9×10⁻⁶、Na⁺ ≤3.59 ×10⁻⁶、Cl⁻ ≤19×10⁻⁶,平均粒径在 50~80 nm。研究表明:制备的 SiO₂粉体为高纯、球形、分散度高且粒度均匀,能达到电子封装材料功能填料用高纯球形纳米二氧化硅性能指标要求。本文重点探讨原材料对其纯度的影响,团聚机理及解决团聚的措施。该方法具有成本低及易于工业化的特点。

关键词:高纯;球形;纳米 SiO₂;溶胶-凝胶法;粉石英

中图分类号:TQ127.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)05-0035-04

纳米 SiO₂粉体材料具有高介电、高耐热、高耐湿、高填充量、低膨胀、低应力、低杂质、低摩擦系数等优越性,在塑料、橡胶、涂料、电子、生物学以及医学等诸多技术领域有着非常广泛的应用前景,是当今纳米技术研究领域的一大热点。选择价格低廉的原材料,采用简单且易于工业化生产的制备技术,制备性能优异的高纯纳米 SiO₂粉体材料,具有重大的理论意义和应用价值。

目前,制备纳米二氧化硅的基本原料通常为硅酸钠或正硅酸乙酯,也有利用稻壳制备纳米二氧化硅的研究报道。制备方法可概括为固、液、气相三种方法。固相法主要有高温熔融法和机械整形法两种;气相法主要是化学气相沉积法;液相法主要有化学沉淀法和溶胶-凝胶法。Gan L M^[1]、Jal P K^[2]、Jesionowski T^[3]、丁立国^[4]、郑典模^[5]、韩静香^[6]等以硅酸钠为基本原料,采用化学沉淀法制备了均匀分散的纳米级二氧化硅。Silva C R^[7]、赵丽^[8]、郭宇^[9]、高慧^[10]等以正硅酸乙酯为基本原料,采用溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅。Liou T H^[11]、芦芳仪^[12]等以稻壳为基本原料,采用化学沉淀法制备了

纳米二氧化硅。在这些方法中,固相法和气相法原料昂贵,设备要求苛刻,成本高;液相法中化学沉淀法其缺点在于沉淀速度快,沉淀过程中硅酸根的聚合方式和速度不易控制等,从而难以获得粒度分布窄的纳米二氧化硅;与上述方法相比,溶胶-凝胶法制备的粉体材料具有纯度高、均匀性好、反应过程易于控制等特点,本研究采用优质低廉的粉石英为基本原料,大大降低了制备成本;在合成过程中,向基液中共滴定盐酸和硅酸钠溶液,能维持硅酸根聚合的微环境的稳定性,有利于制备粉体的分散性和一致性,无水乙醇、分散剂和非离子表面活性剂(PEG)能使制得的纳米 SiO₂粉体材料具有良好的分散性。

1 试验

1.1 原材料

粉石英:SiO₂含量为 99.72%,主要杂质含量 0.1% Fe₂O₃、0.13% Al₂O₃、0.04% CaO。纯碱、无水乙醇、氨水、非离子表面活性剂(PEG)均为分析纯。

1.2 水玻璃溶液的制备

首先,将天然优质粉石英用混合酸(氟硅酸及

盐酸)酸洗,除去 Fe、Al 等杂质,获得纯度极高的粉石英原料。然后,将粉石英原料与碳酸钠以 1:1 的摩尔比混合,置于马弗炉中,900~950℃下熔融反应 0.5~1h 得固体硅酸钠。最后,将制得的固体硅酸钠经煮沸溶解得到水玻璃溶液。

1.3 高纯纳米 SiO₂ 的制备

以自制的水玻璃溶液为原料,采用溶胶-凝胶技术,用共同滴加盐酸和硅酸钠溶液于基液中的方式制备高纯纳米 SiO₂。其工艺步骤如下:

(1)按氨水浓度 1.0mol/L,无水乙醇浓度 2.4mol/L,PEG 用量 2.0g/L 配制基液,滴加盐酸调节基液 pH 值在 9±0.2 范围。

(2)在恒温水浴条件下,将浓度为 2.4 mol/L 的盐酸溶液和浓度为 0.2mol/L 水玻璃溶液一起缓慢滴加到基液中,并调节盐酸和水玻璃溶液的滴定速度,使 pH 值维持在 9±0.2,同时强力搅拌,逐步形成硅凝胶粒子悬浮液。

(3)将硅凝胶粒子悬浮液在 80℃ 恒温熟化 2~3h,过滤,并用热蒸馏水洗涤滤饼(SiO₂)数次,待检测不出 Cl⁻ 为止。该步骤对于制备高纯二氧化硅非常关键,洗涤必须充分,以保证 Cl⁻ 被尽可能洗净。

(4)将滤饼 60℃ 烘干,在 550℃ 煅烧 0.5h 去除表面活性剂等易分解物质即制得高纯球形纳米 SiO₂。

1.4 SiO₂ 成分测试

纯度测试:称取 1g 二氧化硅样品置于已经恒重的铂金坩埚中,滴加 5 滴硫酸润湿,加氢氟酸 5mL,将坩埚置于低温电炉上蒸干,加入 10mL 氢氟酸蒸干,于 900℃ 电阻炉内烧至恒重。根据以下公式可计算出二氧化硅的纯度:

$$\text{SiO}_2(\%) = 100 - (M_2 - M_1) \times 100 / M$$

式中: M_2 —— 挥发后残渣与坩埚的总重量

M_1 —— 坩埚的重量

M —— 样品的重量

为减小测试误差,同一样品测试 3 次,取其平均值为最终结果。

杂质含量的测试:称取 1g 石英置于已经恒重的铂金坩埚中,滴加 5 滴硫酸润湿,加氢氟酸 5mL,将坩埚置于低温电炉上蒸干,取下再加 10ml 氢氟酸蒸干,加 10mL 盐酸,在电炉上低温加热数分钟后移入 50mL 的容量瓶待测,采用等离子体发射光谱仪进行杂质元素测试。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

本文制备纳米二氧化硅的化学成分为:SiO₂99.97%、Al³⁺9×10⁻⁶、Fe³⁺1.04×10⁻⁶、Na⁺≤3.5×10⁻⁶、Cl⁻≤1×10⁻⁶。其指标超过了国标 SJ/T10675-1995 电子及电器工业用硅微粉性能指标,达到或部分超过国外同类产品日本东芝、隆森、信越球形硅微粉和美国大规模集成电路、超大规模集成电路电子封装材料用硅微粉的技术要求。

2.2 XRD 分析

产品 XRD 图谱见图 1,制备的高纯球形纳米 SiO₂ 在 2θ 为 10°~35° 范围内出现一个弥散的衍射峰,未见结晶质 SiO₂ 衍射峰,表明为无定形结构。

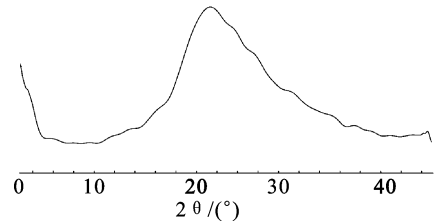


图 1 高纯球形纳米 SiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of high purity spherical nano-SiO₂

2.3 SEM 分析

SEM 分析结果表明(图 2a),经 550℃ 煅烧后得到的纳米二氧化硅粒子呈球形,平均粒径在 50~80 nm,粒径均一,分散性较好。图 2b 为未添加 PEG 制得的纳米二氧化硅团聚较严重,有块状出现。

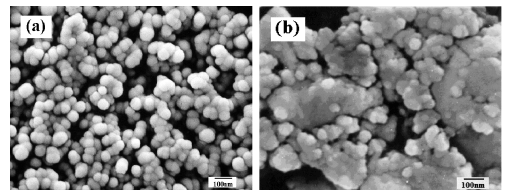


图 2 高纯球形纳米 SiO₂ 的 SEM 图

Fig. 2 SEM picture of high purity spherical nano-SiO₂

2.4 原材料对纳米 SiO₂ 纯度的影响

要获得较高纯度纳米 SiO₂, 硅源的选择是关键。传统方法通常采用工业水玻璃为基本原料,工业水玻璃杂质含量较高,而以粉石英为基本原料自

制水玻璃杂质含量很低。自制水玻璃与工业水玻璃杂质离子含量见表1。从表1可以看出,自制水玻璃的杂质含量远远低于工业级水玻璃的杂质含量。

以自制水玻璃制得的纳米 SiO₂ 与以工业级水玻璃制得的纳米 SiO₂ 的杂质离子含量对比见表2。结果表明,以工业级水玻璃为基本原料制得的纳米 SiO₂ 杂质含量远高于电子级要求;由自制水玻璃制得的纳米 SiO₂ 具有较高的纯度,能达到电子级纯度要求。

表1 自制硅酸钠与工业级硅酸钠杂质离子含量

Table 1 Chemical composition of self-preparation sodium silicate and industrial sodium silicate

指标	Fe ³⁺ /×10 ⁻⁶	Al ³⁺ /×10 ⁻⁶
工业级硅酸钠	1256	2423
自制硅酸钠	15	12

表2 用自制硅酸钠制得的 SiO₂ 与用工业级硅酸钠制得的 SiO₂ 杂质离子含量

Table 2 Chemical composition of nano-silica prepared from self-preparation sodium silicate and industrial sodium silicate

指标	Fe ³⁺ / ×10 ⁻⁶	Al ³⁺ / ×10 ⁻⁶	Na ⁺ / ×10 ⁻⁶	Cl ⁻ / ×10 ⁻⁶
SiO ₂ 工业级硅酸钠制	1260	560	180	15
SiO ₂ 自制硅酸钠制	1.04	9	3.5	1

2.5 纳米 SiO₂ 粉体分散性的影响因素

2.5.1 分散剂

选择适当的电解质作为分散剂,使纳米粒子表面吸引异电荷离子形成双电层,通过双电层之间库仑排斥作用使粒子之间发生团聚的引力大大降低,实现纳米颗粒分散的目的。在不同 pH 值的溶液中,纳米 SiO₂ 粒子可带正电、负电或电中性。当合成 pH 值较高时,粒子表面形成 Si-O⁻ 键,使粒子表面带负电;当合成 pH 值较低时,粒子表面形成 Si-OH₂⁺,从而使粒子表面带正电;当合成 pH 值处于中间时,纳米 SiO₂ 颗粒表面形成 Si-OH 键,颗粒为电中性。表面电荷为正时,因纳米 SiO₂ 粒子吸引 Cl⁻ 等阴离子而呈中性;表面电荷为负时,粒子就吸引 Na⁺、NH₄⁺ 等离子达到电中性的目的。在本研究中,引入氨水作为分散剂,为体系提供氨离子正电荷;盐酸可向体系提供氯离子负电荷。氨水和盐酸形成氯化铵电解质,氯化铵与氨水又形成缓冲体系,氯化铵

电离出大量的 NH₄⁺ 和 Cl⁻ 增加了颗粒表面的电荷,使纳米 SiO₂ 粒子表面吸引异电荷离子形成双电层,通过双电层间的库仑排斥作用使颗粒之间的引力大大降低,降低团聚现象,从而保证纳米 SiO₂ 颗粒的有效高的分散性。

2.5.2 非离子表面活性剂

因制品为纳米级粉体,前驱物微粒受范德华力作用很容易发生团聚,为了抑制小颗粒间的团聚现象,在制备过程中添加分散剂和表面活性剂是非常关键的。在凝胶的制备过程中添加非离子表面活性剂后,活性剂分子覆盖包裹着胶粒,产生了空间位阻效应^[15]。这层高分子膜的屏蔽作用使 Zeta 电位降低,从而使胶体处于均匀分散状态。非离子表面活性剂,可以影响和调控 SiO₂ 溶胶-凝胶中颗粒分布、物化特性和网络结构等^[16]。其原因是非离子表面活性剂具有包裹颗粒和连接颗粒的作用,前者限制了单颗粒的长大,后者使颗粒集结形成簇团。表面活性剂吸附或修饰在固体表面,其长分子链可提供空间位阻屏障,防止固体颗粒再度团聚。

图2a 添加 PEG 为 2g/L 时制得的纳米二氧化硅 SEM 照片,由图可以看出其颗粒分散均匀。而图2b 是未加 PEG 制得的纳米二氧化硅 SEM 照片,由图可见该试样团聚较严重,有块状出现,均为球形小颗粒团聚所致。这主要是因为加入 PEG 后,一方面由于 SiO₂ 粒子对表面活性剂分子的吸附,降低了 SiO₂ 粒子对 OH⁻ 离子的吸附程度,同时又降低了界面能,减弱了自聚过程;另一方面,PEG 分子将 SiO₂ 粒子包裹起来,使 SiO₂ 粒子间因带相同电荷而导致静电斥力的增大,阻碍 SiO₂ 粒子间团聚的产生,从而获得分散性好的纳米 SiO₂ 粉体。

2.5.3 其他因素

除以上影响因素外,洗涤、过滤、烘干及煅烧过程对纳米 SiO₂ 粒子分散性也有较大影响。在洗涤及过滤过程中,由于多次洗涤,胶体中吸附或包裹的非离子表面活性剂会被洗出,从而增加了纳米 SiO₂ 粒子间的接触,易产生再团聚。因此,在洗涤过程中补充 PEG 显得尤为必要,补充的 PEG 可防止再团聚现象。烘干条件及方式与分散性息息相关,烘干温度越高粉体产生团聚的可能性越大,但并不是越低越好,需考虑效率。烘干方式当然是冷冻干燥较好,但从节约成本及工业化思路出发,采用鼓风干燥箱干燥,由于洗涤时补充 PEG 的作用,同样获得了

分散性较好的纳米 SiO₂ 粉体。煅烧温度也会对其分散性产生一定影响,煅烧温度不宜过高,通过煅烧试样性能对比分析,550℃煅烧获得的分散性较好。

4 结 论

采用溶胶凝胶技术,采取盐酸和硅酸钠溶液共滴加的方式,以天然优质粉石英为原料制备出的纳米 SiO₂ 纯度为 99.97%,呈球形,粒径为 50~80nm,分布均一,分散性好,呈无定形结构。该方法具有成本低,操作简单及易于工业化生产的特点。

参考文献:

- [1] Gan L M, Zhang K, Chew C H. Preparation of silica nanoparticles from sodium orthosilicate in inverse microemulsions [J]. *Colloids and Surfaces*, 1996, 1101: 99-206.
- [2] Jal P K, Sudarshan M, Ssha A, Sabita Patel, et al. Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 240(2): 173-178.
- [3] Teofil Jesionowski. Characterization of silicas precipitated from solution of sodium metasilicate and hydrochloric acid in emulsion medium [J]. *Powder Technology*, 2002, 127: 56-65.
- [4] 丁立国, 张密林, 安丽娟. 化学沉淀法合成纳米 SiO₂ [J]. *化学工程师*, 2004, 101(2): 63-64.
- [5] 郑典模, 苏学军. 化学沉淀法制备纳米 SiO₂ 的研究 [J].

- 南昌大学学报(工科版), 2003, 25(2): 39-41.
- [6] 韩静香, 余利娟, 翟立新, 刘宝春, 等. 化学沉淀法制备纳米二氧化硅 [J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(3): 681-685.
 - [7] Cesar R. Silva and Claudio Airoidi. Acid and base catalysts in the hybrid silica sol-gel process [J]. *Journal of colloid interface science*, 1997, 195(2): 381-387.
 - [8] 赵丽, 余家国, 程蓓, 等. 单分散二氧化硅球形颗粒的制备与形成机理 [J]. *化学学报*, 2003, 61(4): 562.
 - [9] 郭宇, 吴红梅, 尹桂丽. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅 [J]. *天津化工*, 2005, 19(1): 34-35.
 - [10] 高慧, 杨俊玲. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅 [J]. *化工时刊*, 2010, 24(4): 16-18.
 - [11] Liou T H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 364(3): 313.
 - [12] 卢芳仪, 卢爱军. 高纯二氧化硅的研制 [J]. *上海化工*, 2000(16): 18-19.
 - [13] 刘云旭. 新型材料及其应用 [M]. 华中理工大学出版社, 1990.
 - [14] 张军, 宋守志, 盖国胜. 高纯超细电子级球形石英粉研究 [J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(1): 48.
 - [15] 许珂敬, 许煜汾. 化学沉淀法制备多孔纳米 SiO₂ 粉末 [J]. *材料研究学报*, 1999, 13(4): 434-436.
 - [16] 刘程, 江小梅. 表面活性剂应用大全 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1992.

Preparation of High-purity Spherical Nano-SiO₂ from Powder Quartz

DAN Hui^{1,2}, DING Yi^{1,3}, LIN Jin-hui¹

- (1. Mianyang Normal University, Mianyang, Sichuan, China; 2. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: High-purity spherical nano-SiO₂ powder was prepared from low-price high-quality powder quartz by sol-gel method and the way of simultaneous addition of hydrochloric acid and sodium silicate solutions. The effects of concentration and purity of sodium silicate, the dosage of ammonia, pH, surfactant and dispersing agent on the performance of nano-SiO₂ powder were investigated. The purity of SiO₂ powder was analyzed and the nano-SiO₂ was also characterized by XRF, XRD and SEM. The chemical composition of the nano-SiO₂ powder was: 99.97wt% SiO₂, 9×10^{-6} Al³⁺, no more than 1.04×10^{-6} Fe³⁺, no more than 3.5×10^{-6} Na⁺, no more than 1×10^{-6} Cl⁻ and no more than 1×10^{-6} SO₄²⁻. The results of the study show that the nano-SiO₂ which was prepared in this study was highly pure spherical, highly dispersed and uniform in particle size. The performance of nano-SiO₂ can satisfy the requirement of functional filler of electronic packaging materials. This paper was focused on the influence of the purity of raw material on the purity of nanometer SiO₂, the mechanism and method of aggregation reduction.

Key words: High-purity; Sphericity; Nano-SiO₂; Sol-gel Method; Powder Quartz