

纳米级二氧化硅玻璃粉的制备及其特性^{*}

唐新桂^{1,2)} 周歧发²⁾ 尹荔松²⁾ 张进修²⁾

(1) 广东工业大学数理系, 广州 510090; 2) 中山大学物理学系)

摘 要 采用正硅酸乙酯为前驱物, 用溶胶-凝胶法制备纳米级二氧化硅 (SiO_2) 粉, 分别用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、红外光谱仪、差热扫描量热分析仪和白度测试仪对凝胶粉随温度变化的特征进行了分析测试. 结果表明干凝胶在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 仍是无定型的 SiO_2 粉, 其粒度大小为 $40\ \text{nm}$ 左右, 白度为 92.1%.

关键词 溶胶-凝胶法, 纳米材料, 二氧化硅

分类号 TQ 174

二氧化硅 (SiO_2) 玻璃粉是一种重要的无机化工原料, 俗称白炭黑, 它可用于橡胶、农药、造纸油墨、塑料加工等行业, 也可用于微晶储存器、功能性基体材料等新型材料^[1-3]. 人们用等离子体法^[4], CVD^[5]等方法已成功制备纳米级 SiO_2 玻璃粉或非晶薄膜.

溶胶-凝胶法是一种独特的陶瓷材料合成工艺, 用此法制备的陶瓷材料具有制品纯度高、均匀性好、反应过程易于控制等特点^[6]. 在溶液或凝胶状况下即可成型为所需制品, 再在较低的温度下烧结. 该法在制备初期就进行控制, 使均匀性达到亚微米级、纳米级甚至分子级水平.

为研究掺 SiO_2 纳米玻璃粉的聚合物 PVDF 复合驻极体材料的特性, 本文采用溶胶-凝胶方法制备了 SiO_2 纳米级玻璃粉. 分别用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、红外吸收光谱仪、差热扫描量热分析仪和白度分析仪对其特性进行分析测试.

1 实 验

1.1 样品的制备

以正硅酸乙酯 (C_2H_5)₄ SiO_4 (CP) 为原料, 乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (AR) 或去离子水为溶剂, 氨水、草酸或醋酸 (AR) 为催化剂. 首先将正硅酸乙酯、乙醇、去离子水按 h 为 1: 2: 2 的配比制成清澈透明溶液; 然后将溶液升温至 $70\ ^\circ\text{C}$ 搅拌 1~2 h, 再在溶液中分别加入适量的氨水、草酸或醋酸, 继续搅拌 1 h 后形成不同配比的无色透明溶液, 以便观察不同催化剂对溶液成胶的影响; 这些溶液放在空气中几天或几星期后即成凝胶玻璃. 制备过程见图 1. 凝胶玻璃经研磨而成凝胶粉, 凝胶粉在 $60\ ^\circ\text{C}$ 干燥数小时而成干凝胶, 经不同的温度处理得到

* 广州市科委重点课题资助项目

收稿日期: 1998-03-19 唐新桂, 男, 35 岁, 讲师, 中山大学物理学系博士研究生

不同尺寸的无定型粉.



图 1 溶胶凝胶法制备 SiO_2 粉末流程图

Fig. 1 The flow diagram of preparing SiO_2 powders by sol-gel method

1.2 性能测试

用日本理学 D/max III A 型 ($\text{CuK}\alpha$) X 射线衍射仪测试确定样品的晶体结构; 用美国 Nicolet 5DX 型 FT-IR 测量了不同温度处理样品的红外吸收谱; 粉末样品由乙醇超声分散, 采用日本 JEOL, JEM 100 CX II 型 TEM (100 kV) 测量样品的形貌; 凝胶粉的差热分析采用美国 PEKIN-ELMER TGS-2 型热重分析仪及 DTA 1700 型差热分析仪; 白度分析是用日本岛津公司 UV-265FW 型白度检验仪器.

2 结果与讨论

正硅酸乙酯与水发生的水解缩聚反应慢, 为加快水解需加入催化剂, 这里通过加入醋酸、草酸或氨水来加速水解和控制凝胶玻璃粉的特性. 每种溶液由 2 份 (1 份为 10 mL) 正硅酸乙酯, 4 份乙醇, 4 份去离子水混合而成. 实验发现, 醋酸、草酸或氨水, 都可以加速水解, 区别只是速度不同, 但对凝胶的硬度和白度影响较大. 同样的混合溶液, 醋酸加得越多, 凝胶玻璃的硬度越大, 越不易磨碎, 其颜色接近石英玻璃; 而加入草酸的情况刚好相反, 但颜色为白色; 加入氨水的溶液成胶后形成灰白色的空心球状的小颗粒, 最大的粒径近似为 5 μm , 易磨碎; 若草酸和氨水都加入上述混合溶液, 则凝胶粉的白度最好, 均高于 90%. 以下研究的样品是氨水和草酸混合做催化剂制备的 SiO_2 玻璃粉, 白度测试仪测试结果表明其白度为 92.1%.

图 2 为凝胶粉的 X 射线衍射图. 60°C 处理 24 h 干凝胶粉和 300°C 处理 1 h 时的粉末, 1200°C 热处理 1 h 的粉末仍是一个大包属非晶无定型结构, 随着热处理温度的升高, 波包

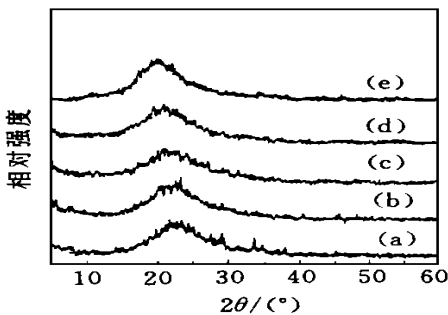


图 2 SiO_2 粉末的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of SiO_2 powders

(a) gel; (b) 300°C ; (c) 600°C ;
(d) 900°C ; (e) 1200°C 热处理 1 h



图 3 SiO_2 粉末的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of SiO_2 powders

的中心移动, 2θ 角减小.

图 3 为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 的玻璃粉 SiO_2 的放大 10 万倍的 TEM 照片. 从分散开来的颗粒可知, 显球型, 粒径大约为 40 nm.

图 4 为不同热处理的 SiO_2 粉末的红外吸收谱, 图 4 (a) 中的 $3\ 479\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 651\ \text{cm}^{-1}$ 是反对称 H—O 伸缩振动和 H—O—H 的弯曲振动吸收峰^[7]; $1\ 082\ \text{cm}^{-1}$ 是 Si—O—Si 的反对称伸缩峰, $962\ \text{cm}^{-1}$ 是由 Si—OH 的弯曲振动引起的; $800\ \text{cm}^{-1}$ 和 $463\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰对应与 Si—O 键的对称伸缩振动.

随着热处理温度的升高, Si—O—Si 的反对称伸缩峰向高波数移动, 处理温度从 $60\ ^\circ\text{C}$ 到 $750\ ^\circ\text{C}$, 波数由 $1\ 082\ \text{cm}^{-1}$ 到 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$, 高达 $18\ \text{cm}^{-1}$, 见图 4 (c); 当热处理温度高于 $350\ ^\circ\text{C}$ 时, Si—OH 的弯曲振动峰消失, 这是因为处理温度升高, Si—OH 通过缩合生成了 Si—O—Si 键, 从而加强了其反对称伸缩振动, 引起向高波数移动. 高温处理的样品仍有水峰, 是因为 SiO_2 粉末具有多空结构, 易吸附空气中的水分.

图 5 为 SiO_2 干凝胶末的 DTA 和 TG 曲线, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气流速 $45\ \text{mL}/\text{min}$. $94\ ^\circ\text{C}$ 的吸热峰, 从 $40\ ^\circ\text{C}$ 开始至 $136\ ^\circ\text{C}$ 并伴有 8.6% 左右的失重, 表明 SiO_2 粉吸附的水分蒸发引起的. $159\ ^\circ\text{C}$ 的放热峰和 $186\ ^\circ\text{C}$ 的吸热峰并伴有 10.0% 左右的失重归于有机物的燃烧和分解氧化反应. $300\ ^\circ\text{C}$ 以前失重达 20%, $300\ ^\circ\text{C}$ 以上几乎没有什么失重发生. 而文献 [8] 报道 $150\ ^\circ\text{C}$ 以前失重达 60%, 出现严重的失重及体积收缩现象.

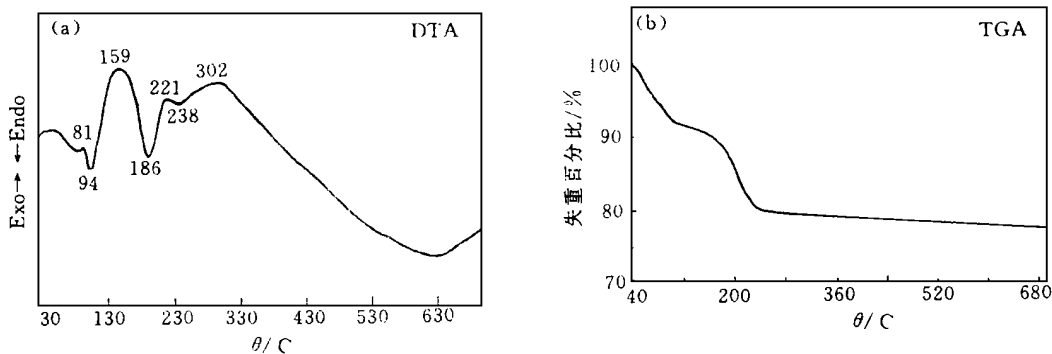


图 5 SiO_2 凝胶粉的 DTA 和 TGA 曲线

Fig. 5 DTA and TGA curves of the SiO_2 gel powder

3 结 论

用溶胶-凝胶法制备出 SiO_2 粉末, 通过加入不同催化剂, 可控制成胶时间和粉末的白度. 用氨水做催化剂可得到多孔和高比表面的样品; 选草酸和氨水做催化剂可得高白度的样品. XRD 结果说明制得的 SiO_2 粉末为无定型的. 由 TEM 图可见粒度分布均匀, 显球状,

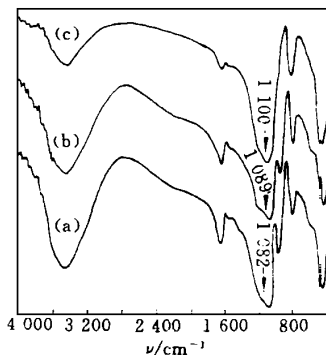


图 4 SiO_2 粉末的红外吸收谱
Fig. 4 Infrared spectra of the samples of SiO_2 powders

(a) gel; (b) $350\ ^\circ\text{C}$;
(c) $750\ ^\circ\text{C}$ 热处理 1 h

粒径近似为 40 nm. IR结果表明高温处理的凝胶中 Si—OH 通过缩合生成了 Si—O—Si 键, 从而加强了其反对称伸缩振动, 引起红移, 凝胶样品经高温处理后为 SiO₂粉.

参 考 文 献

- 1 王子枕, 王莉玮, 赵敬哲, 等. 沉淀法合成高比表面积超细 SiO₂. 无机材料学报, 1997, 12 (3): 391- 396
- 2 Zhou Q F, Zhang Q Q, Zhang JX, et al. Preparation and optical properties of TiO₂ nanocrystalline particles dispersed in SiO₂ nano-composites. Materials Letters, 1997, 31: 39- 42
- 3 鲍希茂, 宋海智. 硅基发光材料研究进展. 材料研究学报, 1997, 11 (6): 601- 611
- 4 Wu X L, Tong S, Liu X N, et al. X-ray diffraction study of alternating nanocrystalline silicon/amorphous silicon multilayers. Appl Phys Lett, 1997, 70 (7): 838- 840
- 5 Awaji N, Ohkubo S, Nakanishi T, et al. Thermal oxide growth at chemical vapor deposited SiO₂/Si interface during annealing evaluated by difference X-ray reflectivity. Appl Phys Lett, 1997, 71 (14): 1954- 1956
- 6 杨南如, 余桂郁. 溶胶凝胶法简介. 硅酸盐通报, 1992 (2): 56- 63
- 7 Tatsumisago M, Tsutomu M. Preparation of proton-conducting amorphous films containing dodecamolybdophosphoric acid by the sol-gel method. J Am Ceram Soc, 1989, 72 (3): 484- 486
- 8 曾庭英, 刘剑波, 邱勇, 等. 纳米级 SiO₂玻璃材料制备技术研究. 功能材料, 1997, 28 (3): 268 ~ 277

Preparation and Characterizations of Nanometer Silica Glass Powders

Tang Xingui* Zhou Qifa Yin Lisong Zhang Jinxiu

Abstract Using tetraethylorsilicate as precursor, ethanol and deionized water as solvents, SiO₂ nanometer powders were prepared by sol-gel method and characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, FT-IR spectrometer and differential scanning calorimetry analyzer. The results show that the SiO₂ powders heated at 1 200 °C for 1 h are amorphous. The average size of the powders is about 40 nm, and the whiteness is 92.1%. On the other hand, with the increasing calcine temperature, the 962 cm⁻¹ band of Si—OH bent vibration was disappeared, and the shift of the band of Si—O—Si anti-symmetrical stretch vibration from 1 082 to 1 100 cm⁻¹

Keywords sol-gel method, nanometer materials, SiO₂

* Department of Mathematics and Physics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China