

溶胶凝胶法制备 SiO_2 工艺

张 锐, 秦丹丹, 王海龙, 许红亮

(郑州大学材料科学与工程学院, 河南 450002)

摘 要:以正硅酸乙酯(TEOS)为主要原料,乙醇为溶剂,盐酸或氨水等为催化剂可制得硅酸凝胶.探讨了溶胶凝胶反应的机理及催化剂、水、溶剂及反应温度等对胶凝时间、凝胶的黏度、结构等的影响.采用先酸性后碱性的两步 Sol-Gel 法可大大缩短胶凝时间.

关键词:溶胶凝胶; SiO_2 ; 正硅酸乙酯

中图分类号: TB 321 **文献标识码:** A

0 引言

SiO_2 作为典型的无序介孔材料,由于其巨大的内表面积和均匀的孔尺寸,使其在催化和分离科学方面有重要的应用.介孔尺寸使处理更大的分子或基团成为可能,并在电子、光学及微观力学等方面有着巨大的应用前景.特别是近期介孔固体用作人工异质组装体系的载体,即异质纳米颗粒(或分子)组装在介孔固体的孔内,形成介孔复合体,开发各种新型的功能和用途^[1].

纳米级二氧化硅是近年来才开始被注意、并正在逐步被研究开发的一类新型材料.纳米二氧化硅因其黏合力强,比表面积大,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、光导纤维、喷墨打印纸等领域.因而纳米二氧化硅的制备和应用研究引起众多科技工作者的关注. SiO_2 粉体的制备通常有两种方法:一种是沉淀法,一种是溶胶凝胶法.虽然化学气相沉积(CVD)法可制得纯度高、分散性好、粒径小的纳米二氧化硅,但生产过程中能源消耗大、成本高.而溶胶凝胶法由于反应条件温和,且在材料合成的早期就可对其形态结构进行控制,反应物可在短时间内达到分子级的均匀程度^[2],已成为制备纳米二氧化硅最重要的方法之一.

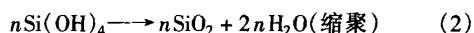
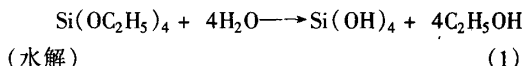
溶胶-凝胶(Sol-Gel)法是一种在低温下通过化学方法制备杂化材料的重要手段.通过溶胶

-凝胶法能制备出各种优良的线型、膜状及粉状材料.其工艺特点是:无机化温度低、化学计量容易控制、成膜面积大、成本低、易于成型、工艺简单、节省能源^[3].利用溶胶进行涂膜处理可制备特殊的材料,该工艺所能达到的超薄、高温稳定性、复合组分分子级水平的均匀性是其它方法无法替代的.因此被越来越多地被应用于各种新材料的制备,受到材料工作者的极大重视.目前已有很多关于用溶胶凝胶法制备 SiO_2 复合材料的报道. SiO_2 有望包裹在 SiC 基体上制成优良的边界层陶瓷电容器,而关于这方面的研究还很欠缺.作者总结了溶胶凝胶法制备 SiO_2 的基本方法及影响因素,旨在为这一领域的深入研究提供资料.

1 溶胶-凝胶基本原理及工艺

Sol-Gel 技术是指金属有机物或无机化合物经过溶胶-凝胶化和热处理形成氧化物或其他固体化合物的方法,是 SiO_2 粉体制备中最常用的方法.具体的讲就是以硅醇盐或硅卤化物为原料,以醇作为共溶剂,加入酸或碱溶液作为催化剂,通过硅醇盐或硅卤化物的水解、缩聚,形成 SiO_2 凝胶.

采用正硅酸乙酯(TEOS)为原料,典型的 Sol-Gel 法(一步法)反应为

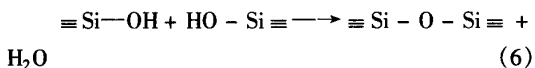
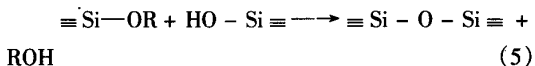
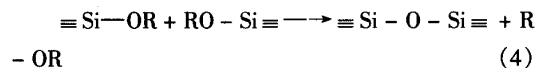
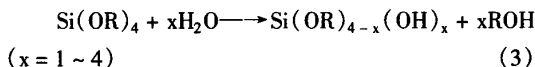


收稿日期:2006-04-30;修订日期:2006-06-06

基金项目:河南省杰出青年基金资助项目(512002200)

作者简介:张 锐(1967-),男,河南淮阳人,郑州大学教授,博士,主要从事无机非金属材料及相关复合材料方面的研究.

具体的过程可用以下方程来描述^[4]



在室温下(4)、(5)的缩合反应速度很慢,(6)的反应速度较快.但在较高温度下(4)、(5)反应应以明显速度进行.所以,要使体系在低温下生成足够的 Si-OH 以便缩合反应以一定的速度进行,应将体系中的含水量提高到一定程度.为了加快反应速度,应适当提高体系的温度或加入催化剂(如盐酸或氨水).

硅醇盐的水解机理已为同位素¹⁸O 所验证^[5].即水中的氧原子与硅原子进行亲核结合:

$(\text{RO})_3\text{Si}-\text{OR} + \text{H}^{18}\text{OH} \longrightarrow (\text{RO})_3\text{Si}-^{18}\text{OH} + \text{ROH}$.在酸催化条件下, H^+ 首先进攻 TEOS 分子中的一个 -OR 集团并使之质子化,造成电子云向该 -OR 集团偏移,使硅原子核的另一侧面空隙加大并呈亲电子性,负电性较强的 Cl^- 因此得以进攻硅离子(其中 Cl^- 离子也起到了催化作用),使 TEOS 水解;在碱性条件下, OH^- 直接对硅原子发动亲核进攻,并导致电子云向另一侧的 -OR 集团偏移,致使该集团的 Si-O 键削弱而断裂,完成水解反应.

凝胶的制备方法大体可分为两种,即一步法和两步法.一步法:按一定比例称量出 TEOS、 H_2O 、乙醇(EtOH),在一定的温度下混合均匀,调节 pH 值或加入其他添加剂,继续搅拌至溶液黏度变大,放置形成凝胶.按 pH 值不同可分为酸催化法和碱催化法.二步 Sol-Gel 法中第一步首先将 TEOS 与 EtOH 及部分化学计量的 H_2O (约 1/4)混合搅拌,在酸性条件下,让醇盐部分水解部分缩聚,形成浓聚二氧化硅.第二步将剩余水加入,调节 pH 值,在碱性条件下进一步完全水解缩聚形成凝胶.

最后进行洗涤、干燥、煅烧得到 SiO_2 粉体.

2 影响因素

在溶胶到凝胶的转变过程中,催化剂的浓度、 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ 摩尔比、干燥控制化学添加剂(DC-CA)的加入、胶凝过程凝胶的变化情况、温度等对

凝胶的结构和性质影响很大.

2.1 催化剂的影响

目前起催化作用的试剂有质子酸(HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 、 HF 、 H_3PO_4 等)、碱(NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、盐(CaCl_2 等). $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 水解、缩聚反应速率随 pH 的变化如图 1 所示^[6].

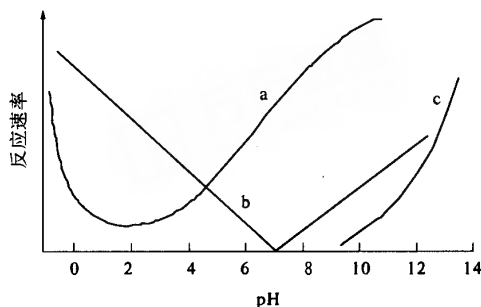


图 1 水解、缩聚反应速率随 pH 值变化的关系

a—聚合;b—水解;c—溶解

Fig.1 Rate dependence of hydrolysis and condensation of $\text{Si}(\text{OR})_4$ on pH

由图 1 可以看出,水解速率随溶液的酸碱度增加而加快,缩聚反应速率则在中性、碱性或强酸性溶液中较快,在 $\text{pH}=2$ 处有一极小值.因此通过控制 pH 值,采用先在酸性条件下后在碱性条件下的两步法,使水解和缩聚反应快速的进行,可大大节约时间.

另外催化剂不同,催化机理也不同,往往产生结构和形态各异的水解产物,因而黏度变化速率也不同.即使是同一类质子酸作催化剂,由于其阴离子半径不同也会对水解速率产生较大影响.一般当酸量增大时,溶胶黏度值增加.pH 值较大的溶胶,在陈化过程中黏度增长速率减慢.当用氨水和稀氢氧化钠催化时,黏度增长速率快,胶凝时间急剧缩短.当碱性很强时,易形成粒子沉淀.因此制 SiO_2 玻璃纤维时必须采用酸作催化剂,碱催化的溶胶一般不具备拉丝性.制 SiO_2 陶瓷膜时也采用酸作催化剂及胶溶剂,pH 值在 3~4 之间. SiO_2 玻璃制备时,所需 pH 值较大,若用 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作催化剂,可在几秒内凝胶,节省了工艺时间,得到的产品质量也较好.

2.2 水的影响

在 TEOS 的水解过程中,水直接参加了反应,水的用量对溶胶-凝胶时间有较大的影响.保持其它条件不变,考察水的用量对凝胶时间的影响,得到图 2^[7].

由图 2 可知:当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS}) < 18$ 时,凝

胶时间随水量的增加而缩短;到 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS}) = 18$ 时,凝胶时间变得最短;当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS}) > 18$ 后,过量的水使液体混合不均匀而出现分层现象,所得溶胶-凝胶中混有白色絮状沉淀,沉淀的生成促使 TEOS 的水解和缩聚反应速度减慢,聚合度降低,所以凝胶时间也随之增加。

在 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2O 体系中,随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 摩尔比 R_o 的增大,聚合物分子尺寸增大, SiO_2 含量增高,聚合物结构经二维网络向三维空间网络过渡。当 $R_o < 2$ 时, SiO_2 含量 $< 78\%$,此时主要形成线性聚合物;当 $R_o < 6$ 时, SiO_2 含量 $< 87\%$,此时形成具有二维网络结构的聚合物;只有当 $R_o > 10$ 时, SiO_2 含量才有可能达到 90% 以上,即形成具有三维网络结构的聚合物。正硅酸乙酯完全水解所需要的 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 比为 4,但在实际生产中,为了提高反应速度,一般 R_o 要远大于 4。

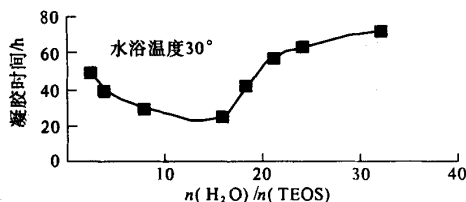


图2 水的用量对凝胶时间的影响

Fig.2 The effect of water on sol-gel rate

2.3 溶剂的影响

通常 Sol-Gel 法都以乙醇为溶剂,使不互溶的 TEOS 与 H_2O 能在同相中反应,但由于乙醇是 TEOS 的水解产物,大量乙醇的存在影响反应的进行,乙醇的蒸发也会造成凝胶在干燥过程中破裂,故考虑其他溶剂,例如乙二醇,或者加入 DCCA 与乙醇一起作溶剂,可使凝胶不易出现龟裂。常用的 DCCA 有甲酰胺、甘油、草酸等。在制 SiO_2 玻璃纤维时, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{TEOS}$ 摩尔比常选择在 1 左右,制无载体膜时,摩尔比在 2 左右;而溶胶用于涂膜时, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{TEOS}$ 摩尔比范围较宽,一般在 2~10 范围内。当溶胶黏度过大时,可用乙醇做稀释剂。

2.4 其他因素

其他因素如反应温度、陈化等均可对凝胶产生一定影响。反应温度过低时,由于 TEOS 的反应速度过缓,导致凝胶时间较长甚至于无法形成溶胶;反应温度高于某一临界值时,凝胶时间缩短,所形成的凝胶中含有大量的 SiO_2 沉淀,这是因为分子间的热运动加剧促使反应速度加快造成的。因此,要选用适宜的水解温度。另外陈化温度越高,水解和缩聚速率越快,因而可缩短时间。

3 溶胶-凝胶工艺应用、研究现状

古代中国人做豆腐可能是最早的且卓有成效地应用 Sol-Gel 过程。现代溶胶-凝胶技术的研究始于 19 世纪中叶,利用溶胶和凝胶制备单组分化化合物,1864 年, J. J. Ebelmen^[8] 发现 SiCl_4 与乙醇混合后在湿空气中水解并形成了凝胶,利用但未引起注意。W. Geffcken^[9] 利用金属醇盐的水解和胶凝化制成了氧化物薄膜,从而证实了这种方法的可行性,但直到 1971 年德国学者 H. Dislich^[10] 利用 Sol-Gel 成功开发出多组分玻璃之后, Sol-Gel 法才引起科学界的关注,并开始广泛应用于各种新材料的制备。80 年代以来成为溶胶-凝胶科学技术发展的高峰时期。

胶凝法为纳米材料的制备提供了一种可行的方法,李茂琼等^[11] 采用溶胶凝胶法并在 600 °C 烧结晶化,制备了纳米二氧化硅,其平均粒径 20 nm,外观形状呈球形,且热稳定性良好。由于溶胶凝胶技术在控制产品的成分及均匀性方面有其独特地优越性,在复合材料的制备中具有广阔的应用前景。在光学方面,何静^[12] 采用溶胶-凝胶法制备了不同 Si/Ti 比的 TiO_2 - SiO_2 双组分膜,结果表明:适量 SiO_2 的引入,显著提高了 TiO_2 薄膜的光催化活性, Si/Ti 比为 0.2 时薄膜的光催化活性为最佳。 SiO_2 引入 TiO_2 薄膜后,生成了 Ti-O-Si 玻璃相和无定形 SiO_2 ,这两种物相聚集在 TiO_2 晶界周围,有效地阻止了 TiO_2 的晶粒长大,提高了锐钛矿相向金红石相的转变温度,使复合薄膜经过 500 °C 热处理后,只有锐钛矿相存在,有利于薄膜的光催化活性的提高;黄祥卉^[13] 以硝酸铁和正硅酸乙酯分别作为氧化铁和 SiO_2 的前驱体,通过溶胶-凝胶工艺制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 磁性纳米复合粉体。另外,采用该技术制备的金属与陶瓷复合材料,也具有许多独特的性能,同时还能制成各种研磨材料和仿生材料等。它必将能在未来的众多高科技领域中得到越来越广泛的应用。

但溶胶凝胶法也存在着许多不足之处,如:参数的控制极为困难,难以实现大型工艺化生产,原材料极为昂贵;若采用金属醇盐和其它有机物为原料,在生产过程中污染严重,且许多物质为有毒物质,对健康有害;处理过程时间较长,制品易产生开裂;若烧成不够完善,制品中会残留细孔及 OH^- 或 C,后者使制品带黑色。这些因素都限制着它的发展,这些问题都有待于进一步解决。

4 结束语

催化剂、水、溶剂及反应温度等均会对胶凝时间、凝胶的黏度、结构等产生一定的影响,因此要选用合适的配比以满足不同的需求.此研究旨在为用溶胶凝胶法将 SiO_2 包裹在 SiC 基体上制成边界层陶瓷电容器作指导,但关于这方面的研究尚有许多工作要做.虽然溶胶凝胶法制备 SiO_2 的工艺已经相当成熟,但由于材料中残余气孔率较高,会极大地增加电容器的介质损耗,因此如何采取适当的工艺控制(如改变水解条件或制订合适的干燥制度及通过适当的热处理等)改变 SiO_2 的形态,降低气孔率,并且使之与 SiC 之间形成良好的界面,从而降低介质损耗仍是一个亟待解决的难题.

参考文献:

- [1] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] PAN Q X, PAN H H, CHEN J H. Sol - Gel technology and preparation of nano sized materials [J]. Mater Res, 2001, 15(12): 40 ~ 42.
- [3] 瞿继卫, 张良莹, 姚 焘, 等. 溶胶 - 凝胶法制备 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的研究[J]. 功能材料, 1998, 29(3): 284 ~ 286.
- [4] 干福喜. 现代玻璃科学技术(下册): 特种玻璃工艺[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 390 ~ 419.
- [5] 陈兴明, 朱世富, 赵北君, 等. $\text{HCl} - \text{NH}_3$ 双组分催化正硅酸乙酯快速制备 SiO_2 气凝胶[J]. 现代化工, 2003, 23(S1): 147 ~ 150.
- [6] 沈 军, 王 珏, 吴 翔. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(3): 1 ~ 5.
- [7] 汪 萍, 王 军, 高 四. 含镍的 SiO_2 溶胶 - 凝胶的制备[J]. 有机硅材料, 2004, 18(5): 5 ~ 8.
- [8] BRINKER C J, SCHERER G W. Sol - Gel science—the physic and chemistry of Sol - Gel processing[M]. Academic press. INC, 1990.
- [9] 黄传真, 艾 兴, 侯兴刚, 等. 溶胶-凝胶法的研究和应用现状[J]. 材料导报, 1997, 11(3): 8 ~ 13.
- [10] DISLICH H. New routes to multicomponent 'Oxide Glasses'[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1971, 10(6): 363 ~ 370.
- [11] 李茂琼, 项金钟, 胡永茂, 等. 纳米 SiO_2 的制备及性能研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2002, 24(6): 445 ~ 448.
- [12] 何 静, 汪伟辉, 于 云, 等. TiO_2 - SiO_2 双组分膜结构与光催化性能的研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(3): 713 ~ 719.
- [13] 黄祥卉, 陈振华. $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 纳米复合粉体的制备[J]. 无机材料学报, 2005, 20(3): 685 ~ 691.

Preparation of SiO_2 Sol - Gel

ZHANG Rui, QIN Dan-dan, WANG Hai-long, XU Hong-liang

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Tetraethylorthosilicate (TEOS) was used as source material and hydrochloric acid or ammonia was used as catalyst to prepare SiO_2 . The mechanism of sol - gel process was discussed. The deterrent factors such as catalyst, water and ethanol on reaction rate, viscosity, and structure of the gel were reviewed. The two - step sol - gel process can increase the reaction rate.

Key words: Sol - Gel; SiO_2 ; Tetraethylorthosilicate