

大粒径纳米二氧化硅的制备技术

许念强 顾建祥 罗 康 郑松保

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘 要 介绍了一种制备大粒径、高浓度硅溶胶的工艺方法, 研究了硅溶胶生产中影响纳米二氧化硅粒径的增长因素。结果表明, 纳米二氧化硅粒径的平均大小、粒度分布受 pH 值、温度、杂质离子浓度等诸多因素的影响, 控制条件处于最佳状态有利于二氧化硅粒径均匀提高。

关键词 硅溶胶, 纳米二氧化硅, 大粒径, 制备

中图分类号 TQ 127.2

文献标识码 A

文章编号 1000-6613(2004)07-0747-04

硅溶胶系无定形二氧化硅聚集颗粒在水中均匀分散形成的胶体溶液, 其胶粒大小一般为 1 ~ 100 nm, 工业上常用硅溶胶的粒径大小为 10 ~ 50 nm。由于硅溶胶中二氧化硅颗粒表面含大量羟基, 具有较大的反应活性, 经过表面改性又能与有机聚合物混溶, 因此被广泛用于涂料、精密铸造、耐火材料、造纸、石油化工、电子等各个行业。

粒径作为硅溶胶产品中的关键指标之一, 不但影响着产品的浓度、稳定性、色泽, 还直接影响到产品的功能。粒径小于 15 nm 的硅溶胶产品浓度一般只能达到 30%, 用于普通化工行业, 价格低廉; 而粒径大于 20 nm 的硅溶胶产品浓度则可以达到 40% 甚至 50% 以上, 此产品广泛用于金属表面处理、防腐、石化、半导体元件抛光等行业, 每吨价格均在万元甚至数万元以上。然而, 目前国内绝大多数硅溶胶生产企业只能生产粒径在 8 ~ 12 nm、浓度在 20% ~ 30% 的普通硅溶胶产品。二氧化硅粒径偏小、均匀性差等问题一直是制约国内企业生产多功能、高质量硅溶胶产品的主要因素。国内有不少科学研究工作者对硅溶胶的制备进行了研究^[1~5], 在一定程度上制得了硅溶胶产品, 但所得产品大多仍存在二氧化硅粒径较小、分布不均匀、浓度偏低等问题。作者着重对硅溶胶中纳米二氧化硅粒径的增长因素进行了研究, 这对实现生产大粒径、高浓度、多功能的硅溶胶产品具有现实意义。

1 纳米二氧化硅的制备

1.1 制备工艺

普通硅溶胶的常用制备工艺如下: 将市售水玻璃稀释并与阳离子交换树脂进行交换, 得到活性硅酸; 将硅酸用碱液处理至碱性, 再将该碱性的硅酸溶液进行加热缩合反应并浓缩, 制得普通的碱性硅溶胶。然而, 这样制得的硅溶胶的纳米二氧化硅颗

粒粒径小, 一般为 8 ~ 12 nm, 产品的浓度也低, 二氧化硅的质量分数一般只能达到 30%。个别采用高温高压法生产的硅溶胶的二氧化硅平均粒径能达到 15 ~ 20 nm, 质量分数基本上能达到 35%, 但颗粒的大小分布极不均匀, 色泽浑浊, 产品的用处并不大; 而且该方法对设备性能要求高, 生产成本大, 存在严重的安全隐患。

作者通过对传统硅溶胶的制备工艺进行了一系列改进, 并经过小试实验和中试实验, 成功地制备了粒径大、均匀性高的纳米二氧化硅, 其硅溶胶产品浓度可高达 40%, 产品的稳定性、色泽均得到了提高。主要制备工艺如下。

(1) 市售约 25% 的水玻璃用去离子水稀释, 然后与强酸性阳离子树脂进行离子交换, 制得活性硅酸, 该硅酸 pH 值一般为 2 ~ 3。

(2) 用强酸(盐酸、硫酸、苯甲酸等)将上步所得酸性溶胶调节至 pH 值为 1.0 ~ 1.5, 陈化 24 ~ 48 h。

(3) 将上步陈化后的硅酸溶胶与强碱性阴离子树脂进行离子交换, 交换后的 pH 值为 5 ~ 6, 将该溶液立即再进行阳离子树脂交换, pH 值为 2.5 ~ 4.0。

(4) 将上步所得溶液用碱液 (NaOH、KOH 等碱液) 进行调节, 使 pH 值为 7.5 ~ 10.0。

(5) 将上步所得溶液分批、逐步加入到高压反应釜内, 搅拌加热至沸腾温度, 控制分批加入速度及反应时间, 可制得相应粒径大小的纳米二氧化硅; 将该步反应制得的粗品进一步精制处理, 然后进行超滤浓缩, 制得所需浓度的硅溶胶。

1.2 产品指标

通过以上步骤, 成功得到了浓度达到 40% (质量分

收稿日期 2004-01-16; 修改稿日期 2004-03-29。

基金项目 中科院知识创新工程所级开发项目资助课题。

第一作者简介 许念强 (1977—), 男, 助理工程师, 主要从事纳米二氧化硅材料的开发研究。E-mail xnxq1977@sina.com。

表 1 实验产品与 NYACOL 公司产品技术指标的对比

产品	SiO ₂ 质量 分数/ %	Na ₂ O 质量分数 / %	粒径/ nm	pH 值(25)	黏度(25) / mPa·s	密度(25) / g·cm ⁻³	色泽	稳定期 / h	冰点 /
NYACOL 公司产品	39.0 ~ 40.0	< 0.1	20 ~ 24	9.0 ~ 9.5	< 20	1.28 ~ 1.30	半透明	> 720	0
自制 NSL - 40	39.0 ~ 40.0	< 0.1	20 ~ 30	9.0 ~ 9.5	5 ~ 20	1.28 ~ 1.30	半透明	> 720	0
普通硅 溶胶	29.0 ~ 31.0	< 0.5	8 ~ 12	9.0 ~ 10.5	4 ~ 11	1.20 ~ 1.21	半透明	> 360	0
测试方法	固形物法	离子选择 性电极	SEM 电镜扫描	pHS 型酸度剂	NDJ - 1 旋转 式黏度剂	比重计法	室温观 察	80 烘箱中 快速老化法	冰箱观 察

“NSL - 40”指实验产品的牌号。

数)的硅溶胶,通过产品指标分析及扫描电镜进行观察,发现包括粒径大小、均匀性在内的各项指标基本上都能达到法国 NYACOL 公司产品的指标要求,结果如表1及图1所示。

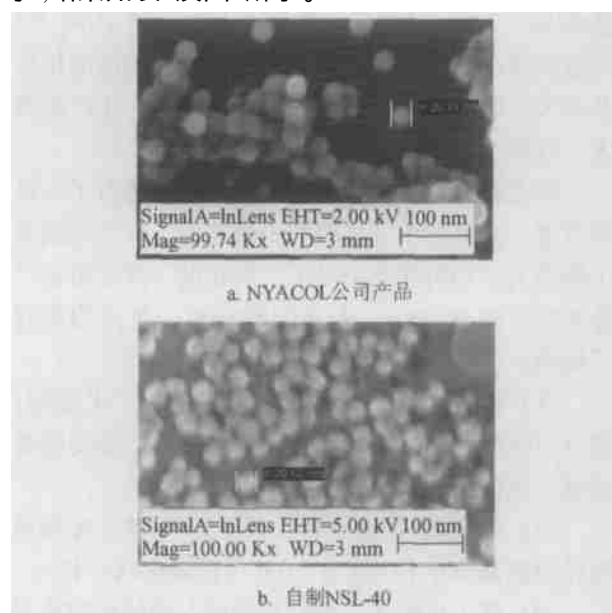


图 1 自制 NSL - 40 与国外产品的 SEM 比较

关系见图 2。从图 2 可以看出,在其他各条件相同的情况下,硅溶胶中纳米二氧化硅的平均粒径随着反应体系 pH 值的升高而逐渐降低。在同一反应温度下, pH 值越低,平均粒径越大,但由于在 pH 值低于 8.5 以下的区域容易发生凝胶事故,因此在硅溶胶生产中, pH 值宜保持在 9.0 以上。在温度低于 100 和高于 150 时,二氧化硅颗粒的平均粒径受 pH 值变化的影响较大,表现为曲线上各点的斜率的绝对值较高;而在 120 ~ 130 区域内,颗粒的平均粒径受 pH 值的影响相对较弱。显然,在能够保证不发生凝胶事故的前提下,可尽量使 pH 值接近中性区域,以获得更大颗粒的硅溶胶产品。

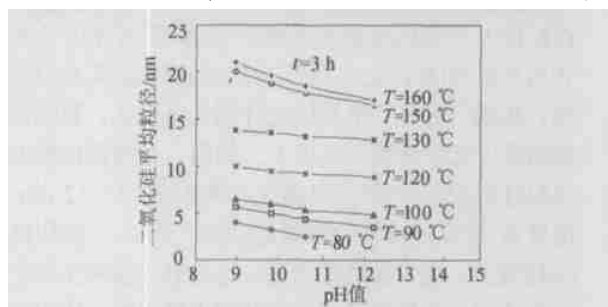


图 2 pH 值对二氧化硅平均粒径增长的影响

2 纳米二氧化硅的增长因素研究

为获得影响纳米二氧化硅增长的因素,作者从硅溶胶的制备工艺条件进行考虑,研究了在不同 pH 值、反应温度、杂质离子浓度下,纳米二氧化硅平均粒径的增长及其粒度分布情况,研究结果见图 2 ~ 图 6。图中所涉及的二氧化硅平均粒径大小是采用标准 NaOH 溶液滴定硅溶胶粒子表面羟基基团的方法测定的;所涉及二氧化硅粒度分布及均匀性情况分别采用激光粒度仪和 SEM 扫描电子显微镜测定。

2.1 pH 值对二氧化硅平均粒径增长的影响

不同温度下纳米二氧化硅平均粒径与 pH 值的

2.2 温度对二氧化硅平均粒径增长的影响

二氧化硅平均粒径与反应体系温度的关系见图 3。从图 3 中可以看出,在体系 pH 值一致的前提下,随着反应体系的温度升高,二氧化硅平均粒径也逐渐变大。并且,在温度低于 100 和高于 150 时,二氧化硅平均粒径受到温度的影响均较弱;温度为 100 ~ 140 时,二氧化硅平均粒径与反应温度几乎成线性关系,随着温度的升高,二氧化硅的平均粒径迅速增大。从曲线上可大致看出,在 pH = 8.5 时,分别在 160 和 90 反应 3 h,前者所得二氧化硅平均粒径几乎是后者的 4 倍。显然,提高反应温度(及增加反应体系压力)将有利于纳米二氧化硅平均粒径的提高。而提高温度就意

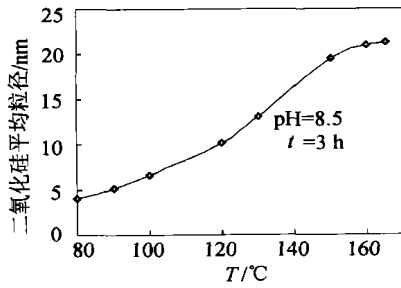


图 3 温度对二氧化硅平均粒径的影响

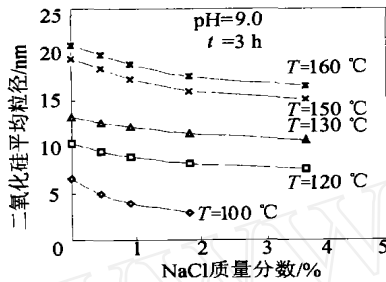


图 4 电解质盐浓度对二氧化硅平均粒径的影响

味着增加反应体系的压力，因此，对设备性能的要求将提高，投资也将增加。

2.3 电解质盐浓度对二氧化硅平均粒径增长的影响

不同温度下电解质盐浓度对二氧化硅平均粒径的影响关系见图 4。由图 4 可以看出，电解质盐浓度也对大粒径硅溶胶的生产过程起明显的负面影响。在同一温度下，随着电解质盐含量的增加，二氧化硅平均粒径将逐渐减小，并且，在温度低于 100

和高于 150 时，二氧化硅平均粒径受电解质盐浓度的影响最为显著。因此在硅溶胶生产中，为了尽可能地提高二氧化硅颗粒的平均粒径，应尽量避免体系中含过多的杂质离子。

3 温度对纳米二氧化硅的粒度分布及均匀性影响

从上面的分析可知，提高反应体系的温度和压力将有利于硅溶胶中纳米二氧化硅平均粒径的提高。但另一方面，作为硅溶胶产品重要指标之一的二氧化硅颗粒的均匀性、分散性会因为压力、温度的升高而受到很大的影响。对相同 pH 值、反应时间，不同反应温度下的硅溶胶分别用激光粒度仪进行粒度分布测定(见图 5)和扫描电子显微镜(SEM)进行均匀性观察(见图 6)。从图 5 可以看出，在 100 下，反应得到的二氧化硅颗粒分布极其均匀，表现为很强的尖峰，但二氧化硅的粒径明显偏小；当反应温度为 120 及 130 时，二氧化硅颗粒的大小得到提高，但其均匀性也逐渐变差，图中表现为一宽峰；当压力、温度进一步升高，反应时间加长，反应体系中可能出现单分散体的纳米二氧化硅颗粒的聚集团簇现象，形成超大的团聚体硅溶胶颗粒，颗粒直径甚至超过 100 nm，在较低粒径范围出现单分散体的粒径分布峰，在较高粒径范围出现了团聚体颗粒的粒径分布峰。通过电子显微镜对硅溶胶中二氧化硅颗粒的均匀性观察，结果如图 6。由图 6 可明显看出，在其他条件相同时，反

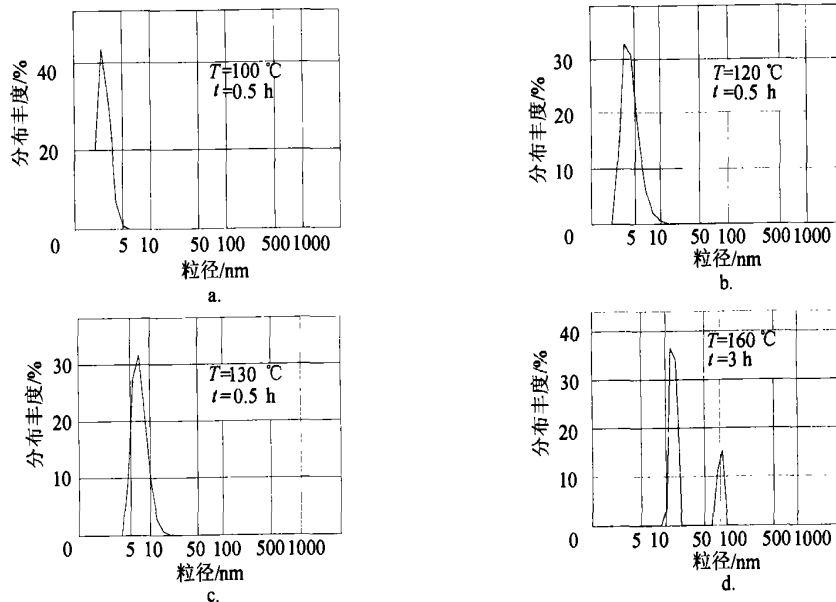


图 5 二氧化硅在不同温度下的粒度分布

应温度越低,则颗粒的均匀性、分散性越好;温度高时,颗粒的均匀性、分散性都较差。在 $\text{pH}=9.0$ 时,分别在 120 和 160 下反应 3 h,前者得到的硅溶胶中二氧化硅粒径基本上处于 12~18 nm,且颗粒的分散性好,产品透明度高;后者却有着很宽的粒度分布,小的颗粒只有几纳米,大的颗粒却能达 40 nm 以上,且分散性很差,颗粒间的团聚现象严重。并且,从自制产品中可以清楚地看到,随着反应温度的升高,所得产品的色泽也逐渐变差,出现颜色偏白、产品浑浊透光度偏低现象,最终产品的稳定性也受到很大的影响。

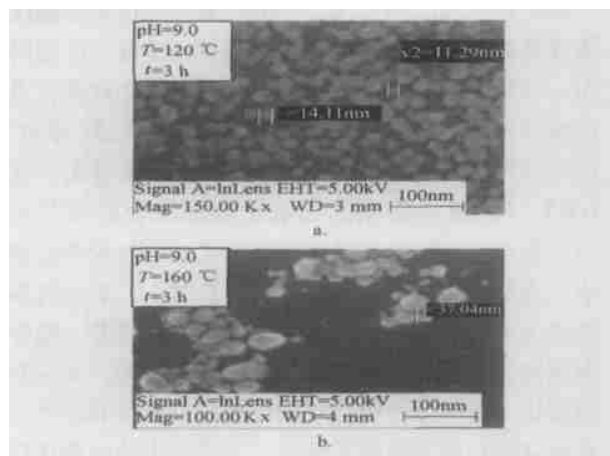


图 6 二氧化硅在不同温度下的 SEM 图

硅溶胶是由活性硅酸分子在碱催化剂条件下发生缩合反应形成的,表面含有大量活性羟基基团的纳米颗粒。按照胶体化学的 Stern 双电层稳定理论,硅溶胶粒子表面具有紧密吸附层(Stern 层)和扩散层,扩散层与液体内部的电位差(电位)是硅溶胶形成单分散稳定体系的关键^[7],也是阻碍颗粒之间进一步团聚,增加硅溶胶粒径的主要力量。

在二氧化硅颗粒的增长过程中,小颗粒表面大量的活性羟基基团,以及颗粒自身活跃的布朗运动有力地推动着小颗粒之间的进一步缩合反应,聚集成更大的二氧化硅纳米颗粒;另一方面,颗粒表面

所带负电荷所产生的电位又阻碍着小颗粒之间的进一步靠近,两种力量之间的对比结果将直接影响着硅溶胶中二氧化硅颗粒的最终粒径。反应体系 pH 值的升高有利于颗粒表面羟基解成带负电的氧负离子(O^{2-}),这将使得扩散双电层的电位升高,不利于小颗粒之间发生缩聚反应。当溶液中的电解质含量增加时,二氧化硅颗粒将对电解质离子进行范氏吸附^[7],将阴离子吸附进入紧密层,使得扩散双电层的电位得到增强,阻碍了硅溶胶颗粒之间的团聚。增加反应体系的压力和温度,一方面向颗粒间的缩合反应提供了所需能量,加剧了颗粒自身的布朗运动,增加了颗粒间的碰撞机会,有利于颗粒间反应的顺利进行,另一方面,由于反应温度的提高,反应速度加快,在小颗粒二氧化硅来不及全部缩合反应完全时,将同时增加大颗粒之间进一步发生团聚缩合的可能性,因此,在高温高压反应体系中将出现明显的颗粒不均匀现象。

4 结 论

上面的研究结果表明,对水热法制备硅溶胶的工艺来说,提高反应温度有利于提高颗粒的平均粒径,但不利于提高颗粒的均匀性。低 pH 值、低杂质离子含量、适当的温度、压力和反应时间条件下,有利于二氧化硅颗粒的均匀增长。把握好反应温度、粒径及其颗粒均匀性、分散性之间的关系,对制备均匀性高、分散性好的大粒径硅溶胶有很好的帮助。

参 考 文 献

- 董耀雄. [J]. 化工进展, 1989, 8 (3): 45~49
- 冯斌. [J]. 贵州化工, 1996, (2): 27~29
- 谢万茂. [J]. 天津化工, 1992, (1): 29~30
- 胡圣祥. [J]. 广东化工, 1995, (1): 13~15
- 芦胎春, 李再耕. [J]. 耐火材料, 1995, 29 (6): 326~328
- 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学. [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1997
- 周祖康等. 胶体化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1978

Preparation of Nanon Silicon Dioxide of Large Particle Size

Xu Nianqiang, Gu Jianxiang, Luo Kang, Zheng Songbao
(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract This study provides a method for the preparation of high concentration silica sol of large particle size. The growth factors of the grain diameter of nanon silicon dioxide particle in preparation of silica sol were investigated. It was showed that the average diameter and distribution of nanon silicon dioxide particle were affected by some conditions, including pH value, temperature and salt concentration. And it is crucial to control said conditions in optimization for the uniform growth of the grain diameter of silicon dioxide particle.

Key words silica sol, nanon silicon dioxide, large particle size, preparation

(编辑 郑宇印)