

利用四氯化硅制备二氧化硅粉体的研究

吴明明¹, 王吉清¹, 谈 瑛², 侯清麟²

(1. 湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用省重点实验室, 湖南 株洲 412007;

2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以多晶硅副产物四氯化硅和硅酸钠为硅源, 以低浓度的非离子表面活性剂聚乙二醇和无水乙醇为添加剂成功合成了二氧化硅粉体。讨论了硅酸钠浓度、反应温度和表面活性剂的加入对二氧化硅颗粒粒径和形貌的影响。利用透射电子显微镜、扫描电子显微镜、Fourier 红外光谱仪、X 射线粉末衍射仪、激光粒度分析仪等测试工具对所制备的二氧化硅的结构、粒径、表观形貌进行了测试与表征。结果表明: 在最佳试验条件下, 可制得平均粒径为 150 nm 的二氧化硅粉体; 非离子表面活性剂的加入可使二氧化硅颗粒分散均匀; 二氧化硅颗粒粒径随硅酸钠浓度的增大而增大, 故控制硅酸钠的浓度是本实验的关键。

关键词: 二氧化硅; 硅酸钠; 四氯化硅

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)02-0025-05

Preparation of Silica Powders with Silicon Tetrachloride

Wu Mingming¹, Wang Jiqing¹, Tan Ying², Hou Qinglin²

(1. Key Laboratory of Green Packing and Biological Nanotechnology of Hunan Province, Hunan University of Technology,

Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging,

Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The silica particles were prepared by using silicon tetrachloride (a main byproduct of polycrystalline silicon production) and sodium silicate as silica precursor, low concentration of nonionic surfactant polyethylene glycol and absolute alcohol as additives. The prepared silica has been characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and laser particle size analyzer. The results showed that the silica with average size of 150nm could be obtained under optimal conditions, the silica particles could be evenly dispersed because of adding PEG into the reaction solution and the particle size of silica increased with the increase of the concentration of sodium silicate. Therefore it is important to control the concentration of sodium silicate.

Key words: silica; sodium silicate; silicon tetrachloride

0 引言

四氯化硅 SiCl_4 因对环境的污染很大而影响了多晶硅产业的发展。目前, 对多晶硅副产物 SiCl_4 的处理主

要有以下 3 种技术: 一是将 SiCl_4 氢化还原, 以生产三氯硅烷, 但目前的生产技术水平较低, 将 SiCl_4 氢化生产三氯硅烷的成本比直接合成所需成本还要高, 且转

收稿日期: 2010-11-18

基金项目: 湖南省科技计划重点基金资助项目 (2009GK2012), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目 (CX1017)

作者简介: 吴明明 (1985-), 男, 山东潍坊人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米功能材料, E-mail: sdwfwmm@163.com

通信作者: 王吉清 (1962-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学研究员, 博士, 主要从事无机非金属材料和环境工程技术方面的研究, E-mail: wjqwh2006@yahoo.com.cn

化率较低；二是将 SiCl_4 制成多种有机硅化合物，但受次生污染和消耗量的制约，该法消耗多晶硅生产过程中产生的 SiCl_4 仍有局限性；三是以 SiCl_4 为原料，采用高附加值的气相法生产二氧化硅 SiO_2 ，但生产过程中需高温、高压条件而对设备的要求较严，且需消耗大量的电能。因而，采用此法消耗的 SiCl_4 量不够大，还必须开发其他处理 SiCl_4 的技术^[1]。

SiO_2 因在工业领域的广泛应用而引起了广大科学工作者的高度重视^[2-4]。目前，制备 SiO_2 的方法主要有以 SiCl_4 为原料的气相法^[5]、以水玻璃和无机酸为原料的沉淀法^[6]、以有机醇盐（如正硅酸乙酯）为原料的溶胶-凝胶法^[7]、反相胶束微乳液法等。气相法和溶胶-凝胶法制备出的 SiO_2 性能较优越，但存在原料价格昂贵、产品成本高、制备周期长、工艺复杂、能耗大等问题；微乳液法制备 SiO_2 过程中，有机物难以洗涤除去，易对环境造成污染。本文以多晶硅产业的副产物 SiCl_4 和硅酸钠为原料，采用简单的化学沉淀法制备出了理化性能较好的 SiO_2 粉末。与目前处理 SiCl_4 的主流技术相比较，该工艺流程简单，容易操作，对设备要求低，综合利用的经济效益较高，通过节省原料的使用，可降低 SiO_2 的生产成本。因此，应大力发展以 SiCl_4 为原料制备沉淀 SiO_2 的技术，并实现工业化生产，以解决国内多晶硅产业发展的副产物问题。

1 实验

1.1 仪器与试剂

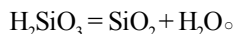
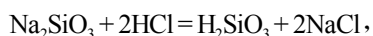
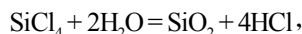
透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), JEOL H-600 型, 日本电子公司; 带有 EMAX 能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Hitachi S-3000N 型, 日本日立公司; X 射线粉末衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪, Advanced-D8 型, 德国 Bruker 公司; 激光粒度分析仪, Zetasizer Nanoseries, 英国马尔文仪器有限公司; Fourier 红外光谱分析仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Nicolet380 型, 美国热电尼高力仪器公司。

硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 四氯化硅, 工业级, 中盐湖南株洲化工集团有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市大茂试剂厂; 聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG), 分析纯, 天津市大茂试剂厂; 实验用水为超纯水 (18.2 M Ω)。

1.2 实验原理

采用化学沉淀法制备 SiO_2 的原理是: 先配制一定浓度的硅酸钠溶液, 然后将 SiCl_4 快速滴入上述溶液

中, 搅拌、反应一段时间后即可得到 SiO_2 粒子, 其反应式如下:



SiCl_4 水解生成 SiO_2 的同时会生成大量盐酸, 因溶液中有硅酸钠的存在, 产生的盐酸迅速和硅酸钠发生反应, 当体系的 pH 值达到一定值后即生成硅酸沉淀, 经过干燥脱水, 最终得到 SiO_2 。由反应式可知, 该反应硅源总理论摩尔比 $n(\text{SiCl}_4):n(\text{Na}_2\text{SiO}_3)=1:2$, 但由于先发生 SiCl_4 的水解反应, 故在 SiCl_4 利用率不变的情况下, 水解产生的盐酸和硅酸钠发生反应, 从而减少了盐酸的排放, 实现了资源的合理利用, 提高了 SiO_2 的产率。

1.3 SiO_2 的制备

首先, 配置一定浓度的硅酸钠水溶液, 室温搅拌下向其中加入一定体积的无水乙醇和少量非离子表面活性剂 PEG。待 PEG 全部溶解后, 在一定温度下将 SiCl_4 快速滴加到硅酸钠溶液中, 使用 pH 计监测溶液 pH 值的变化。当溶液 pH 值减小到 10 左右时, 溶液开始由无色变浑浊, 随着 pH 值的进一步降低, 最后形成乳白色溶液, 直至 pH 值达 7 左右, 停止滴加 SiCl_4 , 继续搅拌 1 h 后, 保持温度不变, 静置陈化 8 h。将所得沉淀过滤, 然后用去离子水反复洗涤至硝酸银检测无氯离子, 将所得滤饼放在鼓风烘箱中于 80 °C 下干燥 6 h, 再将干燥后所得到的粉末放在马弗炉中于 550 °C 条件下处理 5 h, 即可得到白色粉末状 SiO_2 产物。

1.4 表征方法

利用激光粒度分析仪测定 SiO_2 的粒径及分布。使用扫描电子显微镜对所制备颗粒的形貌进行分析, 工作电压为 20 kV。采用透射电子显微镜对颗粒的粒径进行观察, 样品先通过超声分散到无水乙醇中, 然后滴加到铜网上, 干燥后进行电镜分析。用 X 射线粉末衍射仪和红外光谱仪测试 SiO_2 粉末的结构。

2 结果与讨论

2.1 硅酸钠浓度对粒径的影响

在 SiO_2 的合成过程中发现, 保持其它反应条件不变时, 体系中硅酸钠浓度的变化会影响 SiO_2 颗粒粒径的大小。硅酸钠浓度过小易形成溶胶而得不到所需的产品, 而硅酸钠的浓度过大则易形成凝胶, 图 1 为硅酸钠浓度分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 mol/L 时所制得 SiO_2 粉体颗粒粒径的变化情况。从图 1 中可看出, 当硅酸钠的浓度小于 0.2 mol/L 时, 所得 SiO_2 的粒径随硅酸钠浓度的增大而减小; 当硅酸钠的浓度大于 0.2 mol/L 时, 所得 SiO_2 的粒径随硅酸钠浓度的增大而增大。由此看

出,要制得粒径较小的产品,所用硅酸钠浓度必须控制在一定的范围内。且实验结果表明,硅酸钠的浓度为0.2 mol/L时所制得的SiO₂粉体的平均粒径达最小值。

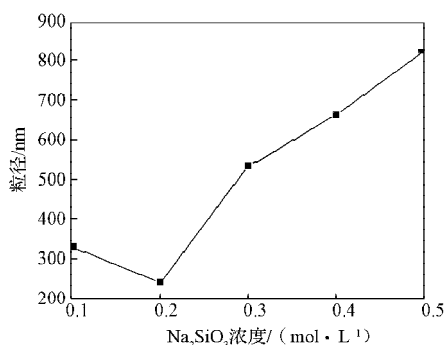


图1 硅酸钠浓度对粒径的影响

Fig. 1 The effect of sodium silicate concentration on the particle size

2.2 反应温度对粒径的影响

保持其他反应条件不变,分别在30,40,50,60,70和80℃条件下进行合成反应,所得温度对粒径的影响结果如图2所示。

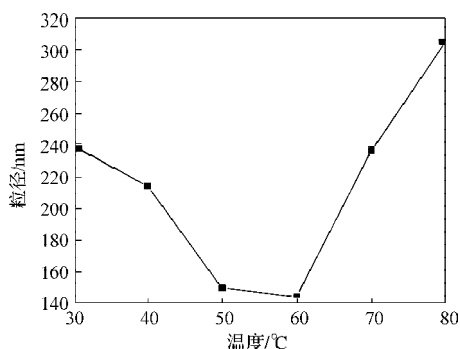


图2 温度对粒径的影响

Fig. 2 The effect of temperature on particle size

从图2中可看出,随着反应温度的升高,SiO₂的粒径先减小后增大,反应温度在50~60℃时粒子的平均粒径最小。

笔者在实验过程中发现,随着pH值的不断降低,反应溶液首先由无色变浑浊,最后形成乳白色沉淀,温度越高,沉淀出现的时间越短,对产物的粒径影响越显著。产物的成核速度可由如下公式计算^[8]:

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{KT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{KT}\right]$$

式中: J 为成核速度, J_0 为开始成核速率, ΔG_D 为扩散活化自由能的变化, ΔG^* 代表临界成核自由能的变化, K 为玻兹曼常数, T 为反应温度。

由上式可看出,若反应温度升高,则产物的成核速率增加,新核生成速度大于核生长速度,加之低温下粒子的表面能低和粒子之间发生团聚的可能性小,

故温度较低时升高温度得到的SiO₂粒子粒径较小。但随着温度的进一步升高,一方面, SiCl₄ 水解反应常数增大,体系pH值降低加快;另一方面,硅酸根粒子和胶体粒子的布朗运动加剧,从而使胶粒间碰撞的频率增加,形成沉淀的时间缩短,容易形成凝胶。温度升高使反应体系中乙醇挥发过快,减小了粒子间的空间位阻作用,导致粒子凝聚构成粒径较大的二次粒子。因此,必然存在一使颗粒的平均粒径达最小值的温度范围,从图2可看出,这个温度范围为50~60℃。

2.3 表面活性剂的影响

PEG作为非离子表面活性剂,在无水状态下呈锯齿形,水合状态下呈曲折形,分子式中虽存在一OH基团,但该基团只位于长键分子的两端,当吸附在胶粒表面时,既可阻止胶粒的长大,又可起到两胶粒之间的连接作用,在溶液中通过长链的相互缠绕可形成一个相互交叉的网状结构^[9]。在SiO₂的制备过程中,当SiO₂粒子在溶液中形成后,由于颗粒很小,表面能高,颗粒之间很容易发生团聚。当在反应体系中添加PEG后,PEG吸附在SiO₂颗粒的外面,亲水的极性基露在外面,亲油的非极性基朝里,在SiO₂粒子表面形成包裹层以阻止粒子之间的接触,同时增大粒子间距,产生空间位阻效应。这样,不仅阻止了颗粒继续生长,而且使颗粒之间的团聚不易发生,从而使颗粒处于分散状态,保持了溶液的稳定性。但PEG的加入量应控制在一定范围内,加入的量过少不能在粒子表面形成包裹层,得不到颗粒较小的白色沉淀,故PEG的用量要达到最低临界胶束浓度,才能起到破坏凝胶的作用,制备出颗粒较小的沉淀。

在其他条件不变的情况下,改变PEG在硅酸钠溶液中的浓度,考察其对SiO₂颗粒的影响,最终确定 $m(\text{PEG})=2.0\%$ 。图3为未添加PEG和 $m(\text{PEG})=2.0\%$ 时样品的SEM图。

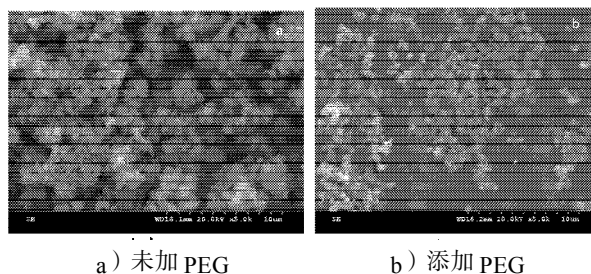


图3 SiO₂颗粒的SEM图

Fig. 3 The SEM micrograph of SiO₂ particles

从图3中可清楚地看到,未添加PEG的样品中, SiO₂颗粒的团聚现象严重,粒径分布不均匀,从几百纳米到几微米不等。而添加了PEG的样品中, SiO₂颗粒分布较均匀,团聚现象不明显,说明PEG的添加阻止了

粒子的团聚,同时改变了粒子的粒径。

2.4 SiO₂ 的表征

2.4.1 XRD 分析

图4为经过煅烧后样品的XRD图,从图中可看出,在 $2\theta=23^\circ$ 附近出现了一个较宽的衍射峰,而未出现其他尖锐的晶体衍射峰,这表明所制得的样品为无定形结构的SiO₂粉体。

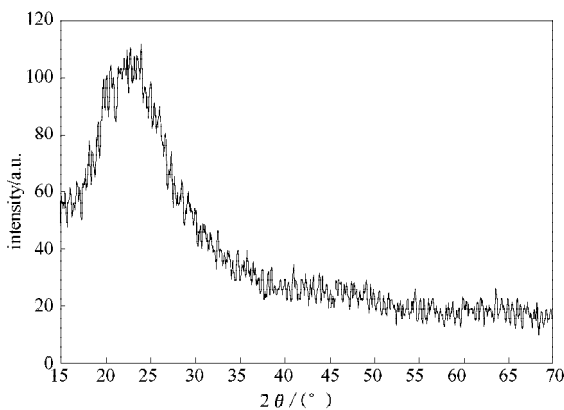


图4 SiO₂的XRD图

Fig. 4 XRD pattern of SiO₂

2.4.2 红外分析

图5中的曲线a和b所示分别为SiO₂粉末于550℃煅烧前、后的红外图谱。

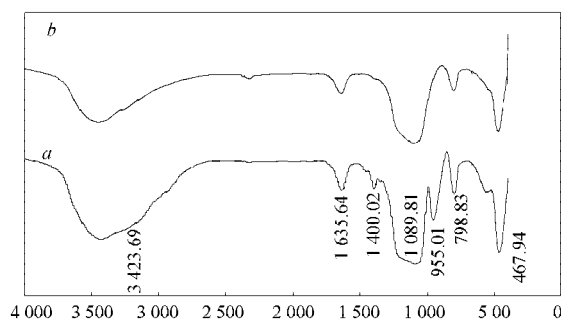


图5 煅烧前、后SiO₂粉体的红外图谱

Fig. 5 FTIR spectra of silica powder before calcination and after calcination

从图5可以看出,曲线a在1089.81,955.01,798.93和467.94 cm⁻¹处有吸收峰,这是SiO₂的特征吸收峰。这是因为所得产品经洗涤至硝酸银检测无氯离子的存在,同时当接触到水的时候Si—Cl很容易被水解为Si—OH^[10]。其中,1089.81和798.93 cm⁻¹处的吸收峰分别对应于Si—O键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,467.94 cm⁻¹处的吸收峰对应于Si—O键的弯曲振动,955.01 cm⁻¹处的吸收峰对应于Si—OH的弯曲振动。3423.69 cm⁻¹处是硅羟基和结合水的O—H键的伸缩振动吸收峰,1635.64 cm⁻¹处是SiO₂表面物理吸附水

的弯曲振动吸收峰。这些峰值与SiO₂的标准红外光谱图相一致,而1400.02 cm⁻¹处是表面活性剂PEG中C—O键的伸缩振动吸收峰。从图5中曲线b可以看出,在955.01 cm⁻¹附近的吸收峰基本消失,这可能是因为在煅烧过程中Si—OH之间脱水缩合形成了Si—O—Si键;在1400.02 cm⁻¹附近的吸收峰也消失,说明吸附在SiO₂表面的表面活性剂PEG在高温煅烧后被除去。由于SiO₂粉末粒度较细,表面活性大,易吸附空气中的水分,因此,高温处理后,样品的红外谱图中仍含有水分子的吸收峰。

2.4.3 形貌与粒径分析

图6和7分别为浓度为0.2 mol/L的硅酸钠,温度为60℃,表面活性剂PEG的浓度 $m(\text{PEG})=2.0\%$,煅烧温度为550℃条件下制得的SiO₂粉末的TEM照片和粒径分布图。

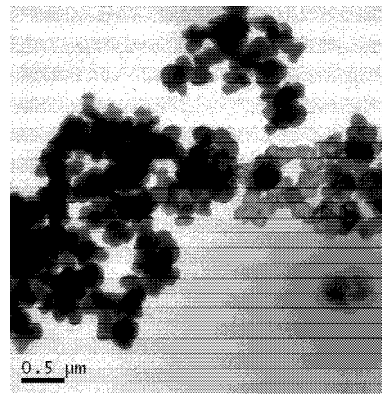


图6 SiO₂粉体的TEM图

Fig. 6 TEM photograph of SiO₂

从图6可看出,所制得的SiO₂粉末是由近似球形的SiO₂颗粒聚集成的,粒径分布较窄,由于样品为非晶态,部分粒子通过团聚和短颈相互连接,微结构呈絮状和网状的准颗粒结构^[11]。

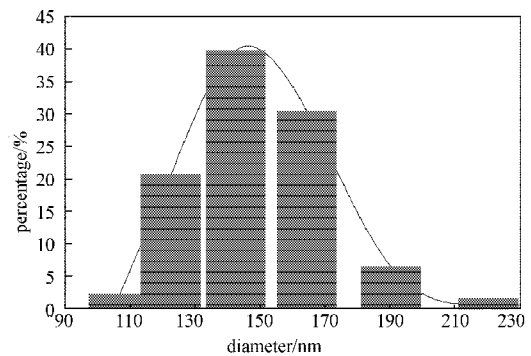


图7 SiO₂的粒径分布图

Fig. 7 Diameter distribution of SiO₂

图7的粒径分布图表明,所制得的SiO₂颗粒的粒径大部分在150 nm左右。

3 结论

1) 在醇水混合溶剂中,以聚乙二醇为表面活性剂, SiCl_4 和硅酸钠为硅源,通过沉淀法可制得平均粒径为 150 nm、近似球形的 SiO_2 颗粒。在其他条件不变的情况下, SiO_2 颗粒粒径随硅酸钠溶液浓度的增大而增大;反应温度对 SiO_2 颗粒的粒径也有较大的影响,PEG 的加入不会改变 SiO_2 的结构,且使得 SiO_2 的颗粒粒径分布更均匀。较理想的反应条件是:硅酸钠浓度为 0.2 mol/L,反应温度为 60°C,PEG 的浓度以 2.0%~3.0% 为宜。

2) 样品的 XRD 谱图证明,所制得的 SiO_2 粉末为无定形结构;样品的 IR 图谱进一步验证了所制备的样品为 SiO_2 ;由样品的 TEM 图可见,所制备的样品粒径分布均匀,呈颗粒状。

参考文献:

- [1] 陈涵斌,李育亮,印永祥.四氯化硅转化技术的现状与发展趋势[J].氯碱工业,2009,45(4):27-30.
Chen Hanbin, Li Yuliang, Yin Yongxiang. The Present Situation and Development Trend of Conversion Technology of Silicon Tetrachloride[J]. Chlor-Alkali Industry, 2009, 45(4): 27-30.
- [2] Sadasivan S, Rasmussen D H, Chen F P, et al. Preparation and Characterization of Ultrafine Silica[J]. Colloid and Surface A, 1998, 132(1): 45-52.
- [3] Suci C V, Iwatsubo T, Deki S. Investigation of a Colloidal Damper[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 259(1): 62-80.
- [4] Flikkema E, Bromley S T. A New Interatomic Potential for Nanoscale Silica[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 378(5/6): 622-629.
- [5] 段先健,王跃林,杨本意,等.一种高分散纳米二氧化硅的制备方法:中国,CN02149782.6[P].2003-06-11.
Duan Xianjian, Wang Yuelin, Yang Benyi, et al. Preparation Method of Highly Dispersed Nanosilica: CN, 02149782.6[P].2003-06-11.
- [6] 王子忱,王莉玮,赵敬哲,等.沉淀法合成高比面积超细 SiO_2 [J].无机材料学报,1997,12(3):391-396.
Wang Zichen, Wang Liwei, Zhao Jingzhe, et al. Preparation of Ultrafine SiO_2 Powders with Large Specific Surface Area[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(3): 391-396.
- [7] Stber W, Fink A, Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.
- [8] 魏苗菊.二氧化硅胶体颗粒的制备及其形成机理的研究[D].上海:华东师范大学,2007.
Wei Miaoju. A Study on Synthesis of Silica Colloidal Crystals and Its Formation Mechanism[D]. Shanghai: East China Normal University, 2007.
- [9] 李素英,钱海燕,叶旭初.液相沉淀法制备超细白炭黑的改性研究[J].材料导报,2007(增刊3):269-271.
Li Suying, Qian Haiyan, Ye Xuchu. Study on the Modification of Superfine Amorphous Silica by Liquid-Phase Preparation Method[J]. Materials Review, 2007(S3): 269-271.
- [10] Hair M L, Hertl W. Chlorination of Silica Surfaces[J]. J. Phys. Chem., 1973, 77(17): 2070-2075.
- [11] 骆锋,阮建明,万千.纳米二氧化硅粉体的微乳液制备及表征[J].粉末冶金材料科学与工程,2004,9(2):93-98.
Luo Feng, Ruan Jianming, Wan Qian. Preparation and Haracterization of Nano-Sized SiO_2 Particles by Microemulsion Method[J]. Materials Science and Engineering of Power Metallurgy, 2004, 9(2): 93-98.

(责任编辑:廖友媛)