

纳米二氧化硅的生产及应用现状

禹 坤

(淄博职业学院化学工程系, 淄博 255013)

摘 要: 介绍了纳米 SiO₂ 的生产原理、结构和特性, 并对 2 种生产原理做了比较; 综述了目前纳米 SiO₂ 在建筑业、化工、医药、特种材料、航天航空业的特种制品、农作物种子处理等方面的应用现状。

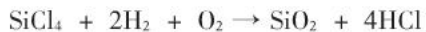
关键词: 纳米二氧化硅; 生产原理; 结构性能; 应用现状

纳米 SiO₂ 作为纳米材料中的重要一员, 它的表面带有羟基, 是超微细粉末, 粒径小于 100nm, 通常为 20~60nm, 化学纯度高, 分散性好, 比表面积大。在化学工业中, 又叫白炭黑, 是目前世界上大规模工业化生产的产量最高的一种纳米粉体材料。其产品已广泛应用于电子封装材料、高分子复合材料、塑料、涂料、橡胶、颜料、陶瓷、胶粘剂、玻璃钢、药物载体、化妆品及抗菌材料等领域。

1 生产原理和技术改性

纳米 SiO₂ 的生产, 目前采用最多的是燃烧法和沉淀法。

燃烧法又叫干法或气相法, 即无机硅或有机硅的氯化物水解法。制备过程为: 将精制的氢气、空气和硅化物蒸气按一定比例投入水解炉进行高温 (1000~1200℃) 水解, 生产二氧化硅气溶胶, 经聚集器收集二氧化硅纳米级粒子。其化学反应式如下^[1]:



气相法工艺生产的纳米 SiO₂, 又叫 SiO₂ 气凝胶, 物化性能好, 粒子大小、比表面积、表面活性等重要性质都很理想。SiO₂ 气凝胶密度低, 空隙率最高可达 98%, 其独特的纳米介孔结构使其具有许多优异的性能, 如热导率低, 声速低等。其主要性能指标^[2~4]见表 1。一般制备 SiO₂ 气凝胶多采用超临界干燥工艺, 由于超临界干燥在高于液体的临界温度和临界气压下去除湿凝胶中空隙液体, 因而可以减小毛细管压力的影响, 避免凝胶收缩和破碎发生。然而, 超临界干燥需要用到高压釜, 工艺复杂、原料昂贵、成本高, 设备要求高, 产量低, 还有一定的危险性。为尽快实现 SiO₂ 气凝胶的大规模

生产及广泛的实际应用, 研究 SiO₂ 气凝胶的常压干燥技术非常必要。最近, Schwertfeger, Lee 和赵大方等先后用三甲基氯硅烷/六甲基二硅醚和异丙醇/TMCS/己烷溶液处理水凝胶, 使溶剂交换-表面改性一步完成, 在一定程度上减小了多步溶剂交换存在的耗时、成本高等问题。在此基础上, 大连理工大学的史非等尝试了一种新的改性工艺, 即用乙醇/TMCS/庚烷溶液对 SiO₂ 气凝胶进行改性处理, 结果更有利于获得大块的低密度 SiO₂ 气凝胶^[5]。

表 1 纳米 SiO₂ 的主要技术指标

粒径 /nm	密度 /g cm ⁻³	比表面积 /m ² g ⁻¹	热导率 /W (m K ⁻¹)	声速 /m s ⁻¹
15~20	0.128~0.141	559~685	0.01	<100

沉淀法也叫湿法, 是由可溶性硅酸盐以酸分解, 得不溶性的 SiO₂。其化学反应式为:



沉淀法生产工艺, 其产量高, 工艺简单, 易形成规模生产, 但产品质量较气相法差。河北理工大学的张庆军等通过改进工艺、增加技术环节, 仍用本法制备了粒径小 (平均粒径为 35nm)、大比表面积 (表面活性能为 35.566kJ/mol)、高稳定性的纳米 SiO₂^[6]。李佳伦等改良沉淀法后, 生产的纳米 SiO₂ 可控制在 15~20nm 范围内, 含量高达 99.9%, 物化性能超过国内同类产品, 并且工艺流程短, 原料价廉易得, 设备数量少, 投资少, 投产快等。

纳米 SiO₂ 的生产, 目前还推出了一些新的生产工艺和技术。吉林大学的王子忱教授^[7]发明了从稻壳中提取纳米 SiO₂。使用稻壳为原料生产出高比表面积炭, 得到比表面超过 3500 m²/g 的产品, 具有超强吸附, 是普通活性炭吸附能力的 3~4 倍。再如以硅灰石

作者简介: 禹坤 (1963~), 女, 大学本科, 副教授, 主要从事普通化学、高分子化学的教学、研究与管理。

为原料生产纳米二氧化硅的方法,其方法显著特点是由矿石一步到位生产纳米二氧化硅,具有工艺简单、流程短、能耗低,质量稳定,生产成本低的优点。

2 纳米 SiO₂ 的结构及基本性质

纳米 SiO₂ 为无定型白色粉末,是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料。呈絮状和网状的准颗粒结构,为球形状^[8]。单个的纳米 SiO₂ 粒子因表面作用能强,彼此接触团聚,形成二次结构,这种聚集结构可能存在硬团聚和软团聚,软团聚可以在剪切力作用下,再次被分散成一次结构,但硬团聚则是不可逆的,只能使纳米 SiO₂ 的粒子越来越大,而无法将其再次分散开来。气相法生产的纳米 SiO₂,结构比较紧密,一次结构的内部构成具有相对的物理和化学稳定性,成分基本保持不变。而沉淀法生产的纳米 SiO₂ 则因其结构疏松,存在毛细管现象,空气易侵入,一次结构的内部易被空气氧化,最后形成硬团聚,造成使用性能下降,甚至失去纳米粒子的特性。纳米 SiO₂ 像其它纳米材料一样,表面都存在不饱和的残键以及不同键合状态的羟基,表面因缺氧而偏离了稳态的硅氧结构^[9],故纳米二氧化硅的分子简式可表示为 SiO_{2-x} (x 为 0.4~0.8),其主要技术指标如表 2。正因如此,纳米 SiO₂ 才具有很高的活性,产生许多特别的诸如光学屏蔽等性质,而具有很广泛的用途。

表 2 SiO₂ 纳米的主要技术指标

参数	比表面积 /m ² g ⁻¹	粒径 /nm	摇实密度 /g m ⁻³	SiO _{2-x} /%	杂质含量 /%
指标	640±50	10±5	<0.15	>99.9	C1 <0.028, 常见金属 <0.001

3 纳米 SiO₂ 的应用

3.1 橡胶、塑料和涂料

橡胶是一种伸缩性优异的弹性体,但其综合性能并不令人满意,生产橡胶制品过程中通常需在胶料中加入炭黑来提高强度、耐磨性和抗老化性,但由于炭黑的加入使得制品均为黑色,且档次不高。而纳米 SiO₂ 作为补强剂,在普通橡胶中添加少量的纳米 SiO₂ 后,产品的强度、耐磨性和抗老化性等均达到或超过传统高档橡胶制品,而且能生产出色彩新颖、性能优异的新一代

橡胶制品,如纳米 SiO₂ 改性的橡胶材料,并且可以保持颜色长久不变。彩色轮胎的侧面胶的抗折性能由原来的 10 万次提高到 50 万次以上,有望在不久的将来,实现国产汽车、摩托车轮胎的彩色化。

利用纳米 SiO₂ 透光性好、粒度小,可以使塑料变得更加致密。在聚苯乙烯塑料薄膜中添加纳米 SiO₂ 后,不但提高其透明度、强度、韧性,而且防水性能和抗老化性能也明显提高。在普通塑料聚氯乙烯中添加少量纳米 SiO₂ 后生产出的塑钢门窗硬度、光洁度和抗老化性能均大幅提高,综合性能达到国内先进水平。利用纳米 SiO₂ 对普通塑料聚丙烯进行改性,现主要技术指标(吸水率、绝缘电阻、压缩残余变形、挠曲强度等)均达到或超过工程塑料尼龙 6 的性能指标,实现了聚丙烯铁道配件替代尼龙 6 使用,产品成本大幅下降,其经济效益和社会效益十分显著。

我国是涂料生产和消费大国,但当前国产涂料普遍存在着性能方面的不足,诸如悬浮稳定性差、触变性差、耐候性差、耐洗刷性差等,致使每年需进口大量高质量的涂料。在涂料中,纳米 SiO₂ 可提供防结块、防流挂、乳化、硫化性、消光性、支持性、悬浮、增稠、触变性等功能,成功地实现了纳米 SiO₂ 在涂料中的应用,这种纳米改性涂料一改以往产品的不足,经检测其主要性能指标除对比率不变外,其余均大幅提高,如外墙涂料的耐洗刷性由原来的 1000 多次提高到 10000 多次,人工加速气候老化和人工辐射暴露老化时间由原来的 250h(粉化 1 级、变色 2 级)提高到 600h(无粉化,漆膜无变色,色差值 4.8),此外涂膜与墙体结合强度大幅提高,涂膜硬度显著增加,表面自洁能力也获得改善。在四川省科技厅的资助下,廖辉伟等研究了以改性硅溶胶为基料的水性涂料,该涂料具有一定环境协调能力,其固化性膜过程可吸收一定的 CO₂,成本低,综合性能佳,应用适宜范围广大^[9]。

3.2 树脂基复合材料

有机树脂可以制造各种各样的复合材料,随着材料产业界对树脂性能的要求越来越高,纳米 SiO₂ 在传统树脂改性应用应运而生,只要能将纳米 SiO₂ 颗粒充分、均匀地分散到树脂材料中,完全能达到全面改善树脂基材料性能的目的。纳米 SiO₂ 改性的树脂材料,制作的玻璃钢制品,因纳米颗粒与有机高分子产生接枝和键合作用,使材料韧性增加,可克服玻璃钢本身的硬度较低、耐磨性较差的缺点,提高拉伸强度和冲击强度以

及耐热性能:对环氧树脂材料的强度、韧性、延展性均大幅度提高。纳米 SiO_2 可以强烈地反射紫外线,它加入到环氧树脂中可大大减少紫外线对环氧树脂的降解作用,从而达到延缓材料老化的目的。由于纳米 SiO_2 的高流动性和小尺寸效应,使材料的耐磨性大大增强。

3.3 陶瓷与颜料

氧化物陶瓷进入规模生产以来,其研究朝着高纯超细的方向发展,在一定程度上改善了陶瓷性能和微观结构。在95瓷里添加少量的纳米 Al_2O_3 可以使陶瓷更加致密,强度和抗冷热疲劳等性能大幅提高。近几年来,又采用2相粒子固相共溶、注入以及弥散等复合技术,可以进一步影响和改善氧化物陶瓷性能,用纳米 SiO_2 代替纳米 Al_2O_3 添加到95瓷里,既可以起到纳米颗粒的作用,同时它又是第2相的颗粒,不但提高陶瓷材料的强度、韧性,而且提高了材料的硬度和弹性模量等性能,其效果比添加 Al_2O_3 更理想。利用纳米 SiO_2 复合陶瓷基片,不但提高了基片的致密性、韧性和光洁度,而且烧结温度大幅降低,主要性能指标均达到甚至超过美国、日本等国生产的产品。此外,纳米 SiO_2 在陶瓷过滤网、刚玉球等陶瓷产品中应用效果也十分显著。

有机颜(染)料虽具有鲜艳色彩和很强的着色力,但一般耐光、耐热、耐溶剂和耐迁移性能往往不及无机颜料。通过添加纳米 SiO_2 对有机颜料进行表面改性处理,不但使颜料抗老化性能大幅提高,而且亮度、色调和饱和度等指标也均出现一定程度的提高,性能可与进口高档产品相媲美,极大地拓宽了有机颜料的档次和应用范围。

3.4 密封胶、粘结剂

密封胶、粘结剂是量大、面广、使用范围宽的重要产品。它要求产品粘度、流动性、固化速度达最佳条件。我国在这个领域的产品比较落后,高档的密封胶和粘结剂都依赖进口。国外在这个领域的产品已经采用纳米材料作改性剂,而纳米 SiO_2 是首选材料,它主要是在纳米 SiO_2 表面包敷一层有机材料,使之具有憎水性,将它添加到密封胶中很快形成一种硅石结构,即纳米 SiO_2 小颗粒形成网络结构抑制胶体流动,加快固化速度,提高粘结效果。由于纳米 SiO_2 颗粒尺寸小从而也增加了产品的密封性和防渗性。

3.5 电子封装材料

有机物电致发光器件(OELD)是目前新开发研制的一种新型平面显示器件,具有开启和驱动电压低,且

可直流电压驱动,可与规模集成电路相匹配,易实现全彩色化,发光亮度高等优点,经表面活性剂处理后的纳米 SiO_2 ,充分分散在OELD器件前驱体中,可快速固化,使OELD器件密封性能得到显著提高,增加OELD器件的使用寿命。

3.6 抗菌材料和化妆品

舟山明日纳米公司利用纳米 SiO_2 大比表面积、表面多介孔结构和超强的吸附能力以及奇异的理化特性,将 Ag^+ 等功能离子均匀地设计到纳米 SiO_2 表面的介孔中,并实施稳定,成功开发出高效、持久、耐高温、广谱抗菌的纳米抗菌粉(粒径只有70nm左右),不但填补国内空白,而且主要技术指标均达到或超过日本同类产品。经检测,当纳米抗菌粉在水中的浓度仅为0.315%时,对革兰氏阳性代表菌种与革兰氏阴性代表菌种的抗菌能力就可非常明显地表露出来,抑菌圈出现2~3mm,且随着纳米抗菌粉在水中浓度的增加,抑菌圈明显增大。据测定,水中含 Ag^+ 为0.01mg/L,就能完全杀灭水中的大肠杆菌,并能保持长达90d内不繁衍出新的菌丛。山东省小鸭集团技术工艺中心的李增录工程师已成功地将纳米抗菌粉应用于搪瓷釉料中,使该集团生产出具有防霉、抗菌功能的滚筒洗衣机。经山东省卫生防疫部门检测,其抗菌率高达99%以上。纳米抗菌粉在搪瓷釉料中使用条件较为苛刻,需在碱性较强的液体中和高温(900℃左右)烧瓷后仍保持很强的抗菌性能,这是其它抗菌粉望尘莫及的。上海天邦公司的吴吉生高级工程师将纳米抗菌粉添加在内墙涂料中,生产出了具有长久抗菌防霉功能的内墙涂料,产品十分畅销。上海恒源祥公司目前已将纳米抗菌粉用在妇女内裤洗涤剂、羊毛、羊绒洗涤剂、洗洁精、洗手液中,经卫生防疫部门检测,其抗菌性能十分显著。工程塑料国家工程研究中心李毕忠教授课题组在纳米抗菌粉的母粒化技术、抗菌塑料等方面进行了适用化的研究开发,并率先在海尔集团抗菌系列家电产品的塑料部件中推广应用,这为我国抗菌制品赶超日本、欧美等工业发达国家奠定了良好的基础。可以预见,随着人们健康意识的增强,纳米抗菌粉将逐渐被相关企业 and 广大民众所接受。

对于化妆品来说,要求对紫外线屏蔽能力强,最好是既能防护紫外中波对人体的危害,亦能对紫外长波起防护作用。实质上,紫外屏蔽包括2方面:一是前面所述对紫外线的吸收,另一方面是对紫外线的反射,目

前世界上从紫外反射性能角度开发的抗紫外剂还未见报道。在防晒产品中以往多使用有机物为紫外线吸收剂,但是存在诸如为了尽可能保护皮肤不接触紫外线而提高添加量之后,会增加发生皮肤癌以及产生化学性过敏等问题,而纳米 SiO_2 为无机成分,易于与化妆品其它组分配伍,无毒无味,不存在上述问题,且自身为白色,可以简单地加以着色,尤其可贵的是纳米 SiO_2 反射紫外能力强、稳定性好,被紫外线照射后不分解,不变色,也不会与配方中其它组分起化学反应。纳米 SiO_2 的这些突出特点为防晒化妆品的升级换代奠定了良好的基础。目前,上海邦仕科技发展有限公司和上海达华日用化学品厂已成功地在染发铜油梳、铜油膏和防晒霜等产品中应用纳米 SiO_2 ,使得该类产品的性能获得显著提高。

3.7 药物载体

随着当前城市生活垃圾的大幅增长以及环境污染的日趋严重,加大消灭“四害”的力度、预防疾病的传播已十分迫切。在树干上涂刷石灰、向垃圾箱喷洒药水已作用不大,现在大城市已采用喷涂中枢神经麻醉药类杀虫剂来消灭蚊子、苍蝇、蟑螂等昆虫类害虫,但这些杀虫剂多从国外进口,价格较高,喷涂后有效期较短(只有1个月)。现广州市爱委会高级工程师周兵采用纳米 SiO_2 为载体吸附该类杀虫剂,起到了很好的缓释效果,据测定,其喷涂后有效期长达1a以上。

3.8 其它

在光学领域的应用。纳米微粒应用于红外反射材料主要是制成薄膜和多层膜来使用。纳米微粒的膜材料在灯泡工业上有很好的应用前景。高压钠灯以及各种用于拍照、摄影的碘弧灯都要求强照明,但是灯丝被加热后69%的能量转化为红外线,这就表明有相当多的电能转化为热能被消耗掉,仅有一少部分转化为光能来照明,同时,灯管发热也会影响灯具的寿命,如何提高发光效率,增加照明度一直是亟待解决的关键问题。纳米微粒的诞生为解决这个问题提供了一个新的途径。20世纪80年代以来,科研技术人员用纳米 SiO_2 和纳米 TiO_2 微粒制成了多层干涉膜,总厚度为微米级,衬在灯泡罩的内壁,结果不但透光率好,而且有很强的红外线反射能力。据专家测算同种灯光亮度下,该种灯具与传统的卤素灯相比,可节约15%的电能^[11]。

新型有机玻璃添加剂。飞机的窗口材料常用的是有机玻璃,当飞机在高空飞行时,窗口材料经紫外线辐

射易老化,造成透明度下降。为解决此问题,上海华东理工大学郭卫红博士利用纳米 SiO_2 极强的紫外反射性能,在有机玻璃生产过程中加入表面修饰后的纳米 SiO_2 ,生产出的产品抗紫外线辐射能力提高1倍以上,抗冲击强度提高80%。

4 结束语

由于纳米材料这种高新技术产品在过去一直停留在科研院所的实验室阶段,而且以制备方法和结构性性能研究居多,材料没有形成批量,产品应用研究不足。纳米 SiO_2 的中试成功为加速应用研究和迅速转化为生产力提供了物质条件。现在,纳米 SiO_2 应用于各相关领域的研究局面已全面展开,并已在上述诸多领域中获得成功应用。相信各行业的生产企业只要在实际应用中,通过必要的化学和机械分散手段将纳米 SiO_2 软团聚体颗粒充分、均匀地分散在基材中,完全可以提高传统材料的各项性能指标,并创造出性能优异的新一代功能型材料。

参考文献

- 徐国财, 张立德. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002. 88 ~ 89
- 陈一民, 谢凯, 洪晓斌, 等. 自疏水溶胶-凝胶体系制备疏水 SiO_2 气凝胶. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 1150 ~ 1162
- 陈一民, 赵大方, 谢凯, 等. 制备条件对疏水 SiO_2 气凝胶结构和性能的影响. 硅酸盐学报, 2005, 33(6): 728 ~ 730
- 杨儒, 张广延, 李敏, 等. 超临界干燥制备 SiO_2 气凝胶粉体及其性质. 硅酸盐学报, 2005, 33(3): 282 ~ 284
- 史非, 王立久, 刘敬肖. 纳米介孔 SiO_2 气凝胶的常压干燥制备及表征. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 964 ~ 967
- 张庆军, 莫文玲, 王占乐. 沉淀法制备纳米白炭黑的结构及性质的研究. 硅酸盐通报, 2005, 24(4): 120 ~ 121
- 王子忱. 用稻壳可加工纳米二氧化硅. 中国高新技术产业导报, 2005-10-14
- 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2002. 14 ~ 15, 20 ~ 23, 197 ~ 200
- 谭惠民. 高分子新材料丛书——超支化聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2005. 80 ~ 81
- 廖辉伟, 童云, 车明霞. 改性无机高分子溶胶外墙涂料. 化工新型材料, 2005, 33(9): 68
- 刘吉平, 廖莉玲. 无机纳米材料. 北京: 科学出版社, 2003. 44 ~ 45

Production of Nano - SiO₂ and Its Present Applications

Yu Kun

(Dept. of Chemical Engineering, Zibo Vocational College, Zibo 255013)

Abstract: In this paper the production principle, structure and characteristics of nano - SiO₂ were studied, its present state of applications in construction, chemical engineering, pharmaceutical industries, special materials, special aerospace products, as well as in the seed treatment of crops was also summarized.

Keywords: nano - SiO₂; production principle; structure and characteristics; present state of application

征稿启事

欢迎订阅 2006 年《硅酸盐通报》

双月刊 邮发代号: 24 - 142 ISSN 1001—1625 CN 37—1335/TQ

《硅酸盐通报》是由中国硅酸盐学会主办、山东工业陶瓷研究设计院承办的国家级核心期刊,被美国《化学文摘》、中国学术期刊(光盘版)、万方数据 - 数字化期刊群收录,在硅酸盐行业具有重大的影响。国内外公开发行,双月刊,大 16 开,28.00 元/册,全年定价 168.00 元

内容涉及

(1) 国家政策、法规,最新国内外学术动态、研究方向及研究成果;(2) 业界名人,着重介绍在本行业取得重大成就和突出贡献的科技从业者;(3) 有关玻璃、搪瓷、水泥、陶瓷、建筑材料、耐火材料、人工晶体及其它新型无机非金属材料 and 交叉学科等领域的专题论文、综合评述、研究工作快报;(4) 交流、推广科研和生产中的技术改进及革新成果;(5) 介绍硅酸盐及其边缘学科新的实验技术、仪器、设备和对现有实验技术的革新和改进。

涵盖的读者群

非金属材料研究机构、高等院校和生产企业的管理决策人员和技术人员;相关的政府管理部门、投资机构、信息咨询机构的管理人员和工作人员;应用企业的管理人员、技术人员和采购人员。

地 址:淄博市张店区柳泉路西三巷五号《硅酸盐通报》编辑部 邮 编:255031

电 话:0533 - 3597701, 3597423

E - mail: bccs@zoomber.com; gsyt123@126.com http://gsyt.chinajournal.net.cn

迎订阅 2006 年《现代技术陶瓷》

季刊 ISSN 1005—1198 CN 37—1226/TQ

《现代技术陶瓷》是由山东工业陶瓷研究设计院主办的全国性建材科技期刊,山东省优秀期刊。被中国学术期刊(光盘版)、万方数据 - 数字化期刊群、中文科技期刊数据库收录,是实用性、可视性很强的刊物。国内外公开发行,季刊,大 16 开,48 页,8.00 元/册,全年定价 32.00 元。

内容涉及

结构陶瓷、功能陶瓷、陶瓷纤维、复合材料以及各种工业陶瓷、建筑卫生陶瓷、特种耐火材料等方面的基础理论研究、应用技术开发和技术经济信息。介绍和评述国内外现代技术陶瓷的新工艺、新设备、新技术、新产品及新的发展动态。

涵盖的读者群

非金属材料研究机构、高等院校和生产企业的管理决策人员和技术人员;相关的政府管理部门、投资机构、信息咨询机构的管理人员和工作人员;应用企业的管理人员、技术人员和采购人员。

地 址:淄博市张店区柳泉路西三巷五号《现代技术陶瓷》编辑部 邮 编:255031

电 话:0533 - 3597701, 3597423

E - mail: xdjstc@126.com; act@zoomber.com

http://xdtc.chinajournal.net.cn