

溶胶-凝胶法制备惯性约束聚变靶材料研究

倪星元, 周斌, 吴广明, 沈军, 王珏

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

摘要: 本文主要介绍用 sol-gel 法制备具有纳米结构的 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 材料。这些材料的孔洞率和比表面积甚高(孔洞率为 80% ~ 99.8%, 比表面积为 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$), 孔洞尺寸和体积密度极小(典型的孔洞尺寸为 1 ~ 100 nm, 最低体积密度为 $10\ \text{kg}/\text{m}^3$); 折射率 n 在 1.1 ~ 1.9 范围内可调, 并在相当大的范围具有很好的光谱选择性; 材料的耐温特性良好, 可耐温 500 以上。这些结构和性能特点有可能为惯性约束聚变研究扩展了靶材料选择的范围。此外, 就制备过程中前驱体的选择、水解度和催化剂的影响、凝胶过程和后处理工艺对材料结构特性的影响进行了讨论。

关键词: 溶胶-凝胶法; 纳米材料; 惯性约束聚变

中图分类号: O648.15; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2002)04/05-0301-04

Study on Inertial Confinement Fusion Target Material With Sol-gel Method

NI Xing-yuan, ZHOU Bin, WU Guang-ming, SHEN Jun, WANG Jue

(*Phol Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Nano-structure material SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 is prepared by sol-gel method. There are many excellent properties such as high porosity (80% ~ 99.8%) and inner surface ($1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$), small porosity (1 ~ 100 nm) and low density ($10\ \text{kg}/\text{m}^3$) for nano-structure material. The refraction index is 1.1 ~ 1.9. In the paper, the preparation of inertial confinement fusion target material by sol-gel method is briefly reviewed and the effects of hydrolysis degree, precursor, catalyst on micro-structure is discussed.

Key words: sol-gel method; nano-materials; inertial confinement fusion

溶胶-凝胶(sol-gel)法是一种制备新材料的好方法,所制备的材料具有许多奇异现象和性质^[1,2],这为惯性约束聚变(ICF)研究扩展了材料选择的范围。

sol-gel法是将前驱体与特定的催化剂及溶剂以一定的配比混合,并进行反应,通过控制反

应温度和速度,在溶胶中形成无序、枝状、具有连续网络结构的胶质颗粒。后续的凝胶过程主要是通过通过对溶胶加温和加压等使溶胶凝聚,并形成具有一定特性的多孔固体或薄膜材料^[3,4]。例如,采用诸如超临界干燥等特殊工艺可以制备具有纳米量级的多孔结构材料^[5]。

收稿日期:2001-08-25;修回日期:2001-10-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59802007,69978017);“863”激光技术青年科学基金资助项目(2001-12)

作者简介:倪星元(1952—),男,浙江宁波人,高级工程师,电子材料专业

这些纳米材料的结构特征导致产生了在普通材料中难以看到的量子效应及其它特异的表面和界面效应^[6]。

ICF 研究对材料选择的要求是非常高的^[7]。利用 sol-gel 法制备的材料所具有的这些效应和其它特性有可能对 ICF 靶的物理研究或高效泵浦激光的形式、激光传输及光束质量的提高等方面起到重要作用。

1 溶胶-凝胶法制备材料的工艺过程

sol-gel 法制备材料的过程如图 1 所示。

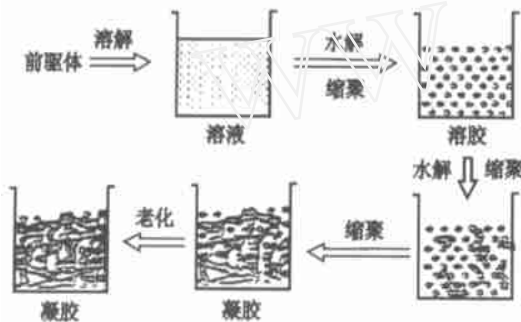


图 1 Sol-gel 法制备材料的工艺过程

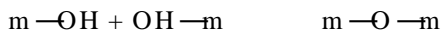
Fig. 1 Process of sol-gel method

前驱体以一定的比例均匀溶解于特定溶剂中,经过适当的搅拌形成分布均匀的溶液。本文中涉及的前驱体是可溶于醇的金属醇盐,它们分别为正硅酸乙酯 (TEOS)、钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 和氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),分别用以制备对应的 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 纳米材料。在催化剂及合适的温度等条件下溶液发生水解和缩聚反应,使原始颗粒和基团在反应中形成一种很好的分散体系,即所谓“溶胶”。

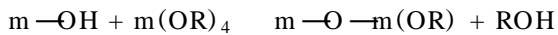
水解反应为:



缩聚反应为:



或



这里: m 为 Si、Ti、Zr 的四价金属离子; OR 为醇羟基。

经过水解、缩聚反应的溶胶,在进一步加温和其它条件的作用下,各分散体的粘度增大,颗粒或基团发生聚集,成为网状聚集体。这种情

况发展到一定程度后,原来液态的溶胶逐渐成为带有一定弹性的固体胶块,即凝胶。凝胶体中具有大量充满溶剂的孔洞,用一定的方法可将溶剂替换成为空气,并仍保持原有的特点,由此获得了具有高孔洞率、高比表面、低密度、孔洞尺寸为纳米量级的固体材料。也可采用涂布、浸镀或辊镀等方法将溶胶制成薄膜再进行特定条件的后处理,完成凝胶过程,由此获得具有类似结构的薄膜材料,而同时具备了薄膜的许多特性。

2 讨论

2.1 前驱体的选择和溶胶的配制

前驱体(源材料)是决定最终获得何种材料的基本前提。根据 ICF 实验要求,选择了 TEOS、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体。这些前驱体经 sol-gel 法加工获得的材料将可能适用于 ICF 研究。

以 TEOS 为前驱体可制备低密度、高比表面的 SiO_2 材料,最低密度可达 10 kg/m^3 ,比表面 $506 \text{ m}^2/\text{g}$,材料中的孔径分布较为均匀,平均孔径尺寸 10 nm 。

SiO_2 材料良好的均匀性、低密度及很好的掺杂吸附能力在 ICF 靶的物理研究中将具有广泛的应用前景。可将 SiO_2 制成壳层均匀、同心度高、直径可控的微球壳^[8]。因其具有大量纳米尺寸的孔洞,能均匀、有效吸附氘气燃料构成低温冷冻靶,有利于节约驱动能,提高聚变产额;另外,还可利用 SiO_2 材料的低密度特性将其包裹在靶球外面保护靶球,使等离子实现‘软着陆’^[9]。

以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为前驱体制备的 TiO_2 材料具有上述同样的纳米结构特性。与 SiO_2 材料的最大不同是折射率最高达 1.9,而 SiO_2 的折射率最低为 1.1。这一特性非常重要,它可提高驱动激光功率,包括提高固体激光整体转化效率或提高驱动激光的传输效率。

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体制备的 ZrO_2 纳米结构材料除了具有上述两种材料共有的特性外,它的折射率也较高,可达 1.6 左右。 ZrO_2 最突出的优点是耐高温,500 下的折射率仍可保持为 1.585。应用于 ICF 研究中,这一特性预期将有助于提高激光损伤阈值。

除了前驱体外,配制溶胶还需加入水、催化剂和溶剂。由于使用的前驱体是醇溶性的,所以,这里选择的溶剂基本上是醇类,也可采用一些脂类溶剂。

2.2 水解度和催化剂的影响

水在溶胶-凝胶过程中是必要的反应物质,其用量对反应过程有重要影响。过程开始时,水解反应很快,水极容易被消耗。进一步反应,则消耗缩聚反应产生的水,由此使缩聚反应较早发生;同时,水促使溶剂脱离,使固体含量增加。为此,若加大水量,水解速度可加快,OR基团较少,聚合物交联度提高,粘度降低,得到的材料较为致密和均匀,收缩程度、孔洞率和孔径较小,且不易开裂。

与水解和缩聚同时发生作用的还有催化剂的催化作用。一般分为酸性催化和碱性催化。以 SiO_2 材料为例,酸性催化以 HCl 为催化剂,在过程中,烷基形成醇而易于脱离,产生四价络合物,得到的产物是链状胶体粒子,表面平整,结构较为致密(图 2a);碱性催化则以氨水为催化剂,碱性催化易形成五价的中间过渡产物,使 $\text{Si}-\text{OR}$ 键变长,作用减弱,化学反应的活化性增加,水解、缩聚反应速度加快,从而易形成网状结构。形成的颗粒较大,表面粗糙(图 2b)。

催化条件不仅对过程产生影响,对结果的影响也是极其明显的。图 3 显示了不同催化条件下材料折射率的变化情况。折射率的变化从

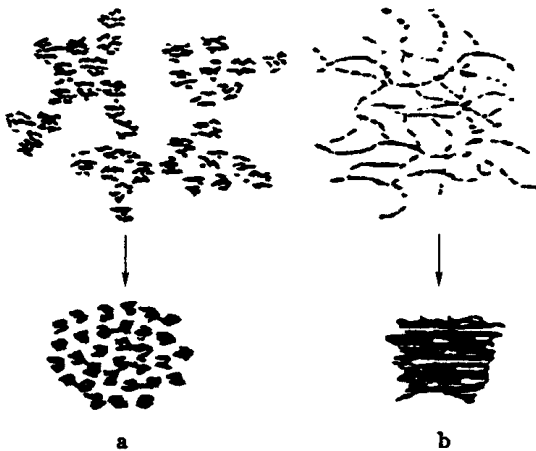


图 2 催化剂对 sol-gel 结构的影响

Fig. 2 Effect of catalyst on structure of sol-gel
a——酸性催化;b——碱性催化

本质上反映了材料结构的变化。在酸性条件下,硅酸单体的慢缩聚反应将形成聚合物状的硅氧键,得到弱交联、低密度的凝胶,凝胶老化时,易在相邻分支之间产生新的硅氧键,导致网络收缩,折射率提高;在碱性催化条件下,硅酸单体水解后迅速缩聚生成相对致密的凝胶颗粒,这些颗粒相互联接,很快形成网状凝胶,凝胶孔洞率较高,网络相对稀疏,折射率较低。

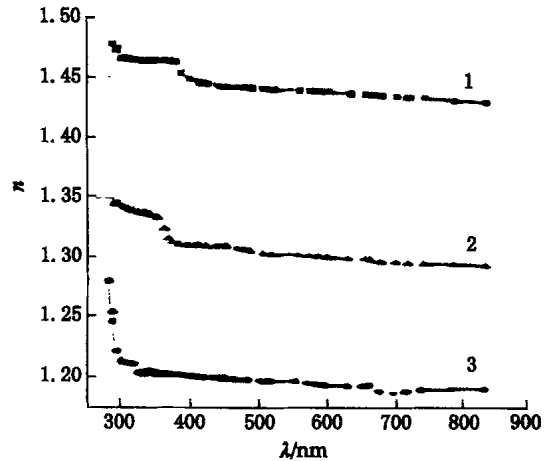


图 3 催化条件对 SiO_2 薄膜折射率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst condition on the refractive index of SiO_2 film

1——酸催化;2——先酸后碱两步催化;3——碱催化

2.3 凝胶及后处理

用 sol-gel 法制备材料的凝胶过程对材料的最终性能起着绝对重要的作用。凝胶过程有相当部分已在溶胶过程中发生。为了使凝胶过程进行完全,后处理是必要的。

后处理有超临界干燥等多种方法,对薄膜材料主要采用热处理。

在一定温度和时间作用下,后处理使材料完成凝胶和干燥,并对结构和性质发生作用。对 sol-gel 薄膜,溶胶通常被涂布到基底材料上,形成一层溶胶薄膜,在后处理过程中进行凝胶。

以 TiO_2 为例,溶胶薄膜中存在有大量溶剂和部分未及水解和缩聚的基团,在允许的温度范围内对其进行后处理时,随着溶剂的挥发和反应的完成,薄膜中产生孔洞,形成一个类似多孔的高分子聚合物网状薄膜。图 4a 示出了含量为 3% 的 TiO_2 薄膜在 80 下后处理过程中

膜厚和折射率的变化情况。随着后处理时间延长,薄膜收缩,折射率提高,说明薄膜进一步致密化。从图 4b 可看出:在固定后处理时间条件下,改变后处理温度对薄膜特性的影响。随着温度升高,薄膜厚度降低,即薄膜收缩,折射率增加,薄膜致密化。

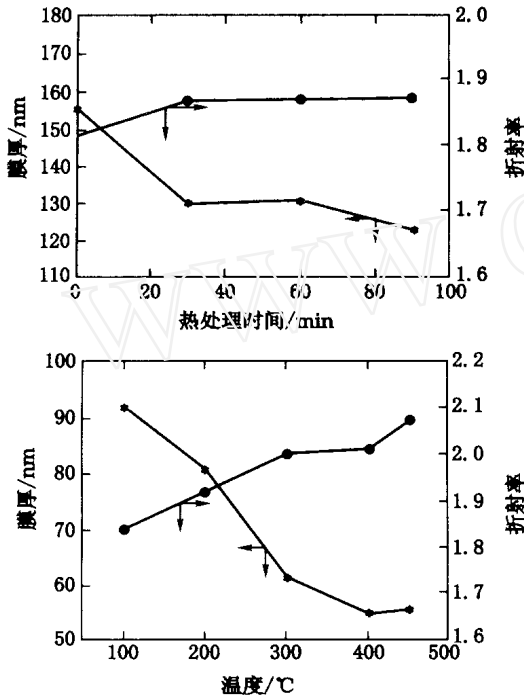


图 4 后处理时间(a)和温度(b)对薄膜厚度及折射率的影响

Fig. 4 Evolvement of film thickness and refractive index with different heat treatment time(a) and temperature(b)

3 结束语

以正硅酸乙脂、钛酸丁脂和氢氯化锆为先驱体,采用 sol-gel 法制备 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 材料时,通过调节催化过程和后处理条件,能够获得纳米结构和特异性能。这种材料有望为 ICF 提供新的靶材料。

参考文献:

- [1] Zarzycki J. Past and Present of Sol-gel Science and Technology[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 1997, 8:17~22.
- [2] Uhlmann DU, Teowee G. Sol-gel Science and Technology: Current State and Future Prospects [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 1998,13:153~162.
- [3] 丁星兆,何怡贞,董远达. 溶胶-凝胶工艺在材料科学中的应用[J]. 材料科学与工程,1994,2:1~8.
- [4] 丁子上,翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展[J]. 硅酸盐学报,1993,5:443~449.
- [5] Fricke J, Emmerling A. Aerogels—Recent Progress in Production Techniques and Novel Applications[J]. J Sol-gel Sci Technol, 1998, 13:299~303.
- [6] Hrubesh LW. Aerogel Applications [J]. J Noncryst Solids, 1998,22:335~342.
- [7] 王珏,沈军. 有机气凝胶和碳气凝胶的研究和应用[J]. 材料导报,1994,4:54~57.
- [8] Jang KY, Kim K. Evaluation of Sol-gel Processing as a Method for Fabricating Spherical-shell Silica Aerogel Inertial Confinement Fusion Targets[J]. J Vac Sci Technol A, 1992,10:1152~1154.
- [9] 李云生. 辐射驱动内爆动力学及对制靶的基本要求[A]. ICF 制靶技术及工艺讨论会论文集[C]. 宁波:国家高技术 863-416 主题专家组, 1996. 1~12.