

有机溶剂纳米 SiO₂ 溶胶的制备和性能

何 为 王守绪 王慧秀 王偕恕

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

摘 要 提出了一种经济、简便、实用的制备沸点高于 100 ℃ 的有机溶剂 SiO₂ 溶胶的方法,可制备出无色、澄清、透明、浓度为 5%~10% 的有机硅溶胶,在 pH 值 6~9 范围内稳定.使用 H₃CSi(OCH₃)₃ 作为封端剂可阻止 SiO₂ 溶胶凝胶化,其作用机制在于:通过封端剂分子水解出的活性羟基,与 SiO₂ 粒子表面活性基团反应,阻断溶胶粒子的生长,使溶胶稳定性提高.以这种有机溶剂纳米 SiO₂ 溶胶作为铝电解电容器工作电解液中添加剂,可改善电容器的性能,使其耐压有较大提高.

关键词 无机非金属材料, 二氧化硅溶胶, 纳米二氧化硅, 纳米添加剂

分类号 TQ127.2, TM535

文章编号 1005-3093(2006)06-0617-04

Synthesis and application of nano organic silica sol

HE Wei* WANG Shouxu WANG Huixiu WANG Xieshu

(Dept. of Applied Chemistry, Univ. of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Manuscript received December 22, 2005; in revised form August 10, 2006.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(028)83203218, E-mail:heweiz@uestc.edu.cn

ABSTRACT An economic, simple and practical synthetic method was put forward, with which the organic solvent silica sol is synthesized with boiling point of organic solvent being higher than water. The organic silica sol synthesized is of good stability in the range of pH6~9, its appearance is colorless, clear and transparency with concentration 5%~15%. The gelatination of nano size silica sol is arrested by H₃CSi(OCH₃)₃ as a close extremity reagent. The function mechanism of close extremity reagent is that the active hydroxyls generated by hydrolysis through the molecules of close extremity reagent react with the surface active groups of SiO₂ particles, the growth of silica sol particles can be arrested and the stability of sol has been improved. The performance of aluminum electrolytic capacitor can be improved by adding nano organic silica sol to working electrolytic solution, specially, the performance of withstand voltage for aluminum electrolytic capacitor can be enhanced greatly. A new technology path for improving the performance of aluminum electrolytic capacitor has been presented.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, silica sol, nano SiO₂, nano addition

SiO₂ 溶胶(简称硅溶胶)可分为水溶剂硅溶胶和有机溶剂硅溶胶.国内外 SiO₂ 水溶胶的 pH 稳定范围为酸性 pH<4 和碱性 pH>9^[1,2].水溶剂硅溶胶已在许多领域得到了广泛的应用^[3~6].现有的有机硅溶胶制备方法,只适用于制备低沸点的有机硅溶胶,如乙醇、丙醇和异丙醇硅溶胶^[7,8],所用溶剂的其沸点都在 100 ℃ 以下.而且制备出的有机溶剂硅溶胶外观呈乳白色半透明,含水量 <7.5,只有在酸性条件下才能稳定.这种有机溶剂硅溶胶在许多领域中的应用受到了限制,例如:需无水的领域、承受温度大于 100 ℃ 的领域、惧怕酸碱腐蚀的领域等.目前,难于获

得高沸点有机硅溶胶的难点在于溶胶的稳定性,因为当制备温度升高时,溶胶中的 SiO₂ 聚合非常容易.因此,找到一种可用于特殊领域的有机溶剂硅溶胶的制备方法,有重要的科学意义与应用价值.本文提出一种新方法,使用高沸点溶剂(如 DMF、乙二醇、γ-丁酸内酯等)进行溶剂置换,用特殊封端剂稳定 SiO₂ 粒子,制备有机溶剂硅溶胶.

1 实验方法

称取一定量的硅酸钠配成一定浓度的硅酸钠溶液,先采用离子交换法生成原硅酸(H₄SiO₄),然后在 H₄SiO₄ 的聚合过程中加阻止发生凝胶化的封端剂 H₃CSi(OCH₃)₃,放置陈化后得到稳定的 SiO₂ 水溶胶.将制备出的水溶胶与一定体积的高沸点有机溶剂混合后进行蒸馏.由于水的沸点比有机溶剂的

沸点低,使用“溶剂置换法”利用两者的沸点差将混合物中的水全部置换出来,加入氨水或高级脂肪酸调节 pH 值,从而制备出无色、澄清、透明, pH 值为 6~9 的有机溶剂 SiO₂ 溶胶^[9].

利用傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet IR-560) 测试样品红外光谱. 用经典的 Sears 的碱吸附法测定溶胶中 SiO₂ 粒子的平均粒径^[10]. 用与有机溶剂硅溶胶相同体积的水稀释后测定 pH 值.

以制备出的有机硅溶胶为添加剂,添加到铝电解电容器的工作电解液中,研究其对电容器性能的影响. 用 DDS-11A 型电导率仪 (DJS-1 型铂黑电导电极) 测定电解液电导率;用 DH9507 恒流稳压直流电源测定电解液的闪火电压;采用标准芯包 (10 μF, 400 V) 按铝电解电容器的标准制造程序制造电容器,用 YD2612 型电容测量仪测定铝电解电容器的电容和损耗 tgδ;用 YY2619A 型漏电流测量仪测试铝电解电容器的漏电流. 为了比较,同时对不添加有机硅溶胶的样品进行以上测试.

2 结果与讨论

2.1 硅溶胶的性能和封端剂的作用机制

实验中制备出的有机硅溶胶由 SiO₂ 粒子、有机溶剂和封端剂组成. 研究表明,水硅溶胶的浓度和陈化时间、加入封端剂的用量、体系的 pH 值、溶剂置换的温度等都影响有机硅溶胶的制备,其中封端剂的用量和置换温度控制最重要. 制备出的稳定的有机硅溶胶的最佳组成为: SiO₂ 粒子 5%~15%(质量分数)、有机溶剂 94.5%~83.5%、封端剂 0.5%~1.5%. 溶胶的沸点高于 100 °C,外观无色、澄清、透明,溶胶体系 pH 值在 6~9 之间,可陈放 1 年以上. 这些性能指标都是用其它方法制备出的有机硅溶胶难于达到的,其关键是本文使用了特殊的封端剂.

用经典的 Sears 的碱吸附法测定出溶胶中 SiO₂ 含量为 10% 的乙二醇硅溶胶, SiO₂ 粒子的平均粒径为 30 nm. 硅酸分子的之间聚合反应在热力学上具有自发性,为了获得稳定的硅溶胶,需要加入稳定试剂,并控制体系存在条件. 目前,由于加入的稳定试剂不同,制备出的硅水溶胶由不同的稳定条件. 采用 Na₂O、NH₃ 等作为稳定剂,多数在 pH 值 >9 的碱性条件下稳定;采用 Al₂O₃、NH₄⁺、Cl⁻ 等作为稳定剂,在 pH 值 <4 的酸性条件下稳定;在 pH 值 6~9 的范围被认为是 SiO₂ 溶胶的不稳定区^[5,6].

为了获得稳定的有机硅溶胶,关键在于控制胶粒的聚合与积聚. 以 Na₂SiO₃ 为原料,用过离子交换法制备硅溶胶,交换最先获得的是原硅酸 (H₄SiO₄) 分子,其结构如图 1 所示. 原硅酸的酸性很弱且溶于水,

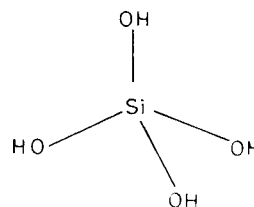


图 1 原硅酸 (H₄SiO₄) 分子的结构

Fig.1 Structure of the silicic acid

因此可以很容易获得透明溶液或硅溶胶. 但是,一个 H₄SiO₄ 分子有四个活性羟基,每一个分子都可以与周围的分子之间发生两个羟基之间的缩合反应脱去一个水分子,形成多聚硅酸(链状或环状),最终逐渐形成 SiO₂ 粒子. 如果对这种聚合过程不加控制,聚合反应不断进行下去,就会形成一个巨大的立体网状结构,产生从溶胶到凝胶的转化,并从溶液中析出,难以获得 SiO₂ 溶胶.

借鉴制备高分子材料的反应链终止方法. 加入封端剂以阻止链的进一步增长. 在结构上,硅溶胶封端剂应该是一种“两性”物质,其中只有部分基团能够与多聚硅酸表面的活性羟基反应,而另外一部分是惰性的. 以多种含有烷基的有机硅(如三甲氧基甲硅烷)作为封端剂,其阻止凝胶化效果显著. 其作用机制是,由于该化合物能水解出三个活性羟基,羟基与多聚硅酸表面的活性羟基发生反应而进入体系,在表面留下惰性甲基. 这样,一方面消耗了 SiO₂ 颗粒表面的活性羟基,阻断聚合反应进一步进行,起封端剂的功能;另一方面,封端剂中甲基在粒子表面的接入,改变了体系中胶粒表面的电荷分布、粒子间的作用力等,减弱了胶粒之间的聚合,有利于有机硅溶胶的稳定,又具有稳定剂的功能. 同时,胶粒表面的甲基具有亲油性,有利于胶粒在有机溶剂中的溶解与均匀分布,有利于制备有机溶剂硅溶胶. 封端剂水解反应式为 H₃CSi(OCH₃)₃ + 3H₂O → H₃CSi(OH)₃ + 3CH₃OH.

从含有封端剂的乙二醇有机硅溶胶的 IR 图谱(图 2)中可见,主要出现的是乙二醇的吸收峰,与使用的溶剂是乙二醇是一致的. 溶质的量相对较少,且 Si—O—Si 键的特征吸收峰 (1090~1020 cm⁻¹; 625~480 cm⁻¹) 与溶剂的部分吸收峰位置重叠而被掩蔽. 但是试样 IR 图谱与标准的乙二醇图谱与不含封端剂的硅溶胶图谱比较,在 1548 cm⁻¹ 处出现了一个较明显的吸收峰,该吸收峰的出现与封端剂的加入,形成部分 —Si—O—Si—CH₃ 结构有关. 另外,本文采用三乙氧基甲硅烷作为封端剂,突破了 pH 值

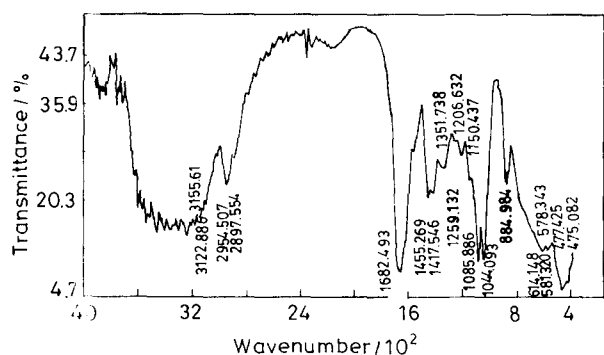
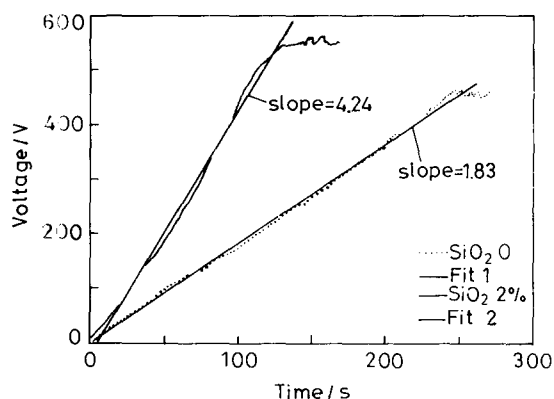


图 2 有机硅溶胶 IR 图谱

Fig.2 Infrared spectra of organic silica sol

图 3 SiO₂ 乙二醇溶胶电解液闪火电压测试过程中的电压 - 时间曲线Fig.3 V-t curve of spark voltage of SiO₂ ethylene glycol sol electrolytic solution

6~9 这个 SiO₂ 溶胶的不稳定区, 制备出在 pH 值在 6~9 范围内稳定的 SiO₂ 溶胶, 佐证了封端剂稳定硅溶胶的作用机理。

2.2 有机硅溶胶对铝电解电容器性能的影响

铝电解电容器的电极材料是多孔高纯铝质材料, 铝单质和氧化铝具有两性, 这要求其工作电解液的 pH 值应在 7 左右, 所以本文制备的有机硅溶胶可以作为工作电解液的添加剂。在铝电解电容器工作电解液中加入 2% 的纳米有机硅溶胶, 电导率为 1835 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 比未加有机硅溶胶的样品的 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 提高约 2%。加入有机硅溶胶也提高了工作电解液的闪火电压 (图 3)。

纳米 SiO₂ 溶胶的加入提高了体系的电导率, 有利于体系电荷的传导和对电极表面的去极化作用。同时, 添加的纳米 SiO₂ 颗粒具有较好的电催化性能, 能提高电容器阳极铝箔表面铝氧化的反应速度, 从而提

高了阳极表面 Al₂O₃ 膜的修补速度, 使闪火电压得到提高 [11]。

电容器的损耗和漏电流是电容器的重要性能指标。采用标准芯包 (10 μF , 400 V), 按照铝电解电容器的标准制造程序各制造一组电容器, 1~6 号未加纳米 SiO₂ 溶胶 (表 1), 7~12 号加入 2% 纳米 SiO₂ 溶

表 1 未添加纳米 SiO₂ 溶胶的电容器 425 V 老练后电参数

Table 1 Electrical parameters for electrolytic capacitor without addition nano silica sol after 425 V tacting

No.	Capacitance C/ μF	tg δ /%	Leak current/ μA
1#	10.73	5.1	5.3
2#	11.01	5.36	4.3
3#	10.74	5.42	4.6
4#	10.89	5.33	4.4
5#	10.57	5.3	4.2
6#	10.82	5.31	3.8
Average	10.79	5.31	4.3

表 2 添加纳米 SiO₂ 溶胶的电容器 425 V 老练后电参数

Table 2 Electrical parameters for electrolytic capacitor with addition nano silica sol after 425 V tacting

No.	Capacitance C/ μF	tg δ /%	Leak current/ μA
7#	10.8	4.72	3.8
8#	10.62	5.2	4
9#	10.58	4.92	3.9
10#	10.53	4.95	4
11#	10.9	4.87	3.8
12#	10.8	4.54	4.2
Average	10.71	4.86	4

胶 (表 2)。

从表 1 和表 2 可以看出, 在工作电解液中加入了 2% 纳米 SiO₂ 溶胶制造出的铝电解电容器 (7~12 号) 的性能, 在电容标准值 (C(μF))、损耗 (tg δ (%)) 和漏电流 ((μA)) 等性能指标都优于未加纳米 SiO₂ 溶胶的样品 (1~6 号)。在工作电解液中未加纳米 SiO₂ 溶胶的无法承受 500 V 电压, 全部爆壳损坏; 而添加了纳米 SiO₂ 溶胶的电容器完好无损。虽然漏电流有所增大, 但仍在合格产品的范围之内。这充分说明, 纳米 SiO₂ 溶胶的加入有助于阳极铝箔氧化膜瑕疵的修复, 提高了铝电解电容器的耐压能力。

3 结 论

使用溶剂置换方法, 以硅酸钠为原料、 $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ 作为封端剂, 可获得 5%~15% SiO_2 (质量分数)、沸点高于 100 °C 的有机硅溶胶. 外观无色、澄清、透明, 溶胶体系 pH 值在 6~9 之间, SiO_2 颗粒的平均粒径 30 nm, 溶胶可稳定陈放 1 年. 封端剂阻止 SiO_2 溶胶凝胶化, 其作用机制是消耗 SiO_2 粒子表面的活性羟基. 以该溶胶作为铝电解电容器工作电解液的添加剂, 可使电容器的耐压提高 10%.

参 考 文 献

- 1 J.L.Hong, S.H.Moon, *Journal of Colloid and Interface Science*, **270**(2), 406(2004)
- 2 WANG Zixin, ZHAO Bing, *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, **5**, 34(2003)
(王自新, 赵 冰, *化学推进剂与高分子材料*, **5**, 34(2003))
- 3 C.P.Charles, *Adv. Chem. Ser.*, **234**, 581(1994)
- 4 HUO Yuqiu, ZHAI Yucun, *Material Guide*, **9**(17), 138(2003)
(霍玉秋, 翟玉村, *材料导报*, **9**(17), 138(2003))
- 5 S.K.Gunter, W.Dieter, *Microporous and Mesoporous Materials*, **51**, 91(2002)
- 6 H.X.Feng, R.M.Wang, Y.F.He, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **159**, 25(2002)
- 7 G.W.Sears, *Journal of Analytical Chemistry*, **28**(10), 1981(1956)
- 8 Tasiki, Keiko, Hanada, Yasuyoski, Yokoyama, Takafumi, Method of preparing a propanol sol of silica, US Patent 5902226(1999)
- 9 HE Wei, WANG Shouxu, WANG Xieshu, TANG Xi-anzhong, A nano organic silica sol and its synthetic method. Chinese patent 200510020927.2 (2005)
(何 为, 王守绪, 王偕恕, 唐先忠, 中国发明专利 200510020927.2 (2005))
- 10 Brekau, Rosenow. Process for producing low-salt silica sol dispersions in low-boiling alcohols, US Patent 5885485 1999
- 11 WANG Shouxu, WANG Huixiu, WANG Xieshu, *Electronic Components & Materials*, **24**(4), 39(2005)
(王守绪, 王慧秀, 王偕恕, *电子元件与材料*, **24**(4), 39(2005))