

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 33/18 (2006.01)

C03B 19/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480026845.2

[43] 公开日 2006年11月15日

[11] 公开号 CN 1863733A

[22] 申请日 2004.9.16

[21] 申请号 200480026845.2

[30] 优先权

[32] 2003.9.17 [33] DE [31] 10342828.3

[86] 国际申请 PCT/EP2004/010335 2004.9.16

[87] 国际公布 WO2005/026068 英 2005.3.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.17

[71] 申请人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 豪克·雅各布森

莫尼卡·奥斯瓦尔德 凯·舒马赫

马丁·莫尔特尔斯

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

高纯度的热解制备的二氧化硅

[57] 摘要

提供了金属含量低于 9ppm 的高纯度的热解制备的二氧化硅，其通过火焰水解法由金属含量低于 30ppb 的四氯化硅反应而制备。所述二氧化硅通过溶胶-凝胶法可用于生产高纯度的显示高的均一性的玻璃。所述二氧化硅可以用于生产成型制品，所述制品可以用作光学纤维丝的预成形体。

1. 高纯度的热解制备的二氧化硅，特征在于其金属含量低于 9 ppm。

2. 如权利要求 1 所述的高纯度的热解制备的二氧化硅，特征在于其具有如下的金属含量：

Li	ppb	<=	10
Na	ppb	<=	80
K	ppb	<=	80
Mg	ppb	<=	20
Ca	ppb	<=	300
Fe	ppb	<=	800
Cu	ppb	<=	10
Ni	ppb	<=	800
Cr	ppb	<=	250
Mn	ppb	<=	20
Ti	ppb	<=	200
Al	ppb	<=	600
Zr	ppb	<=	80
V	ppb	<=	5

3. 如权利要求 1 或 2 所述的高纯度的热解制备的二氧化硅的制备方法，特征在于通过高温水解在火焰中以已知的方式使四氯化硅反应以得到二氧化硅，在此所用的四氯化硅具有的金属含量低于 30 ppb。

4. 如权利要求 3 所述的高纯度的热解制备的二氧化硅的制备方法, 特征在于通过高温水解在火焰中以已知的方式使四氯化硅反应以得到二氧化硅, 在此所用的四氯化硅具有如下的金属含量:

Al	低于 1	ppb
B	低于 3	ppb
Ca	低于 5	ppb
Co	低于 0.1	ppb
Cr	低于 0.2	ppb
Cu	低于 0.1	ppb
Fe	低于 0.5	ppb
K	低于 1	ppb
Mg	低于 1	ppb
Mn	低于 0.1	ppb
Mo	低于 0.2	ppb
Na	低于 1	ppb
Ni	低于 0.2	ppb
Ti	低于 0.5	ppb
Zn	低于 1	ppb
Zr	低于 0.5	ppb

5. 如权利要求 1 所述的高纯度的热解制备的二氧化硅在生产玻璃中的用途。

6. 如权利要求 5 所述的高纯度的热解制备的二氧化硅在通过溶胶-凝胶法生产玻璃中的用途。

7. 二氧化硅玻璃, 其特征在于如下的特定性质:

-在 185 nm 和 193 nm 波长之间的光的内部透射率高于 85%,

- 在 193 nm 和 2600 nm 波长之间的光的内部透射率高于 99.5%，
- 在 2600 nm 和 2730 nm 波长之间的光的内部透射率高于 99%，
- 在 2730 nm 和 3200 nm 波长之间的光的内部透射率高于 85%，
- 没有条纹，根据 DIN ISO 10110-4 规则为 4 级或更好的材料，
- 没有带状纹，
- 在阴影图像中没有信号(没有阴影或强度变化)

根据溶胶-凝胶法使用高纯度的热解制备的二氧化硅制备所述二氧化硅玻璃，特征在于所述二氧化硅的金属含量低于 9 ppm，其中，同时实现增浓作用，通过在含痕量水的气氛中进行处理。

8. 具有特定形状的制品，其由二氧化硅或适当地添加有添加剂的二氧化硅构成，通过如下方法在室温下模塑制得：

- 制备一以烷氧基硅或以烷氧基硅和至少一种添加元素的至少一种前驱体为原料的溶胶；
- 水解由此获得的溶胶；
- 加入胶状的高纯度的热解制备的二氧化硅，特征在于根据本发明其金属含量低于 9 ppm；
- 将所得混合物倒入预定模具中；
- 使所述溶胶胶凝并快速移走固态产物；
- 干燥所获凝胶；
- 通过在温度为 900°C-1500°C 的热处理增浓所述凝胶。

9. 如前述权利要求 8 所述的制品，其用作光学纤维丝的预成形体。

10. 如权利要求 9 所述的制品，特征在于其形状具有选自如图 1 所示的截面的截面。

11. 如权利要求 10 所述的制品，特征在于其形状具有选自如图 2 所示的截面的截面。

高纯度的热解制备的二氧化硅

技术领域

本发明涉及高纯度的热解制备的二氧化硅、其制备方法及其用途。

背景技术

由于可以以高纯度制备二氧化硅玻璃，该二氧化硅玻璃已被有利地用作多种用途，例如用作生产半导体的坩埚、电路板和石英管。二氧化硅玻璃还被用作用于化学或光电池的玻璃设备。它还可以被用于生产光导纤维。

已知以整体块的形式制备二氧化硅玻璃，例如，通过水解烃氧基硅，向该水解的溶液加入热解法二氧化硅，使所述混合物胶凝，干燥所述凝胶并烧结该干燥的凝胶而制备(US 4,681,615, US 4,801,318)。

已知的热解制备的二氧化硅可以用于已知的过程。

已知的热解二氧化硅具有的缺点是对于具有特殊纯度要求的玻璃，其仍含有过多的外来元素。

发明内容

本发明提供高纯度的热解制备的二氧化硅，其特征在于金属含量低于 9 ppm。

在本发明的优选实施方式中，所述高纯度的热解制备的二氧化硅特征在于如下的金属含量：

Li	ppb	<=	10
Na	ppb	<=	80
K	ppb	<=	80
Mg	ppb	<=	20
Ca	ppb	<=	300
Fe	ppb	<=	800
Cu	ppb	<=	10
Ni	ppb	<=	800
Cr	ppb	<=	250
Mn	ppb	<=	20
Ti	ppb	<=	200
Al	ppb	<=	600
Zr	ppb	<=	80
V	ppb	<=	5

总金属含量可以为 3252 ppb(~3.2 ppm)或更低。

在本发明的一个实施方式中, 进一步优选, 所述高纯度的热解制备的二氧化硅特征在于如下的金属含量:

Li	ppb	<=	1
Na	ppb	<=	50
K	ppb	<=	50
Mg	ppb	<=	10
Ca	ppb	<=	90
Fe	ppb	<=	200

Cu	ppb	<=	3
Ni	ppb	<=	80
Cr	ppb	<=	40
Mn	ppb	<=	5
Ti	ppb	<=	150
Al	ppb	<=	350
Zr	ppb	<=	3
V	ppb	<=	1

总金属含量可以为 1033 ppb(~1.03 ppm)或更低。

本发明还提供用于制备所述高纯度的热解制备的二氧化硅的方法，其特征在于通过高温水解在火焰中以已知的方式使四氯化硅反应以得到二氧化硅，在此所用的四氯化硅具有的金属含量低于 30 ppb。

在本发明的一个优选实施方式中，可以使用四氯化硅，该四氯化硅除四氯化硅之外，还具有如下金属含量：

Al	低于 1	ppb
B	低于 3	ppb
Ca	低于 5	ppb
Co	低于 0.1	ppb
Cr	低于 0.2	ppb
Cu	低于 0.1	ppb
Fe	低于 0.5	ppb
K	低于 1	ppb
Mg	低于 1	ppb
Mn	低于 0.1	ppb
Mo	低于 0.2	ppb

Na	低于 1	ppb
Ni	低于 0.2	ppb
Ti	低于 0.5	ppb
Zn	低于 1	ppb
Zr	低于 0.5	ppb

具有所述低的金属含量的四氯化硅可以根据 DE 100 30 251 或根据 DE 100 30 252 制备。

制备所述热解二氧化硅的主要方法,其中由四氯化硅和氢气与氧气混合反应开始,已知于 Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4th edition, Vol. 21, pp. 464 et seq. (1982)。

根据本发明的二氧化硅的金属含量在 ppm 范围内或以下(ppb 范围)。

根据本发明的热解制备的二氧化硅可以广泛地用于各种玻璃生产方法中,例如溶胶-凝胶法。所述溶胶-凝胶法已知于 US 4,681,615 和 US 4,801,318。

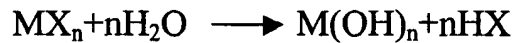
根据本发明的热解制备的二氧化硅有利地适合用于生产具有优异光学特性的特种玻璃。由本发明的二氧化硅生产的玻璃在低 UV 光谱中具有特别低的吸收。

本发明进一步涉及通过溶胶-凝胶法制备的高均一性的 SiO₂ 玻璃。

术语“溶胶-凝胶”定义了大量广泛的过程,即使有关其过程细节或所用试剂是不同的,其特征都在于以下常用的操作:

-制备一前体的溶液或悬浮液,所述前体由元素(M)的化合物形成,该元素(M)的氧化物构成了最终的玻璃制品;

-在酸或碱催化下水解在所述溶液或悬浮液中的所述前体以形成按如下反应式所示的 M-OH 基团



其中 X 通常是醇残基, n 是元素 M 的化合价, 醇盐 $\text{M}(\text{OR})_n$ 可以由元素 M 的可溶盐如氯化物或硝酸盐代替, 高纯度的热解制备的二氧化硅特征在于金属含量低于 9 ppm。所获的混合物, 即溶液或胶状悬浮物被命名为溶胶;

-按下述反应式缩聚 M-OH 基团



该反应需要几秒至几天的时间, 取决于溶液组成和温度, 在该步骤中形成基质, 根据具体情况, 被称为醇凝胶, 水凝胶, 或更普遍一些, 凝胶;

-干燥凝胶直至形成多孔整体块, 在该步骤中, 通过简单的控制蒸发除去溶剂, 而所述简单的控制蒸发决定形成所谓的干凝胶, 或通过高压釜中的萃取除去所述溶剂, 而所述在高压釜中的萃取决定形成所谓的气凝胶, 所获的物体块是多孔玻璃, 其表观密度为具有相同组成的氧化物的理论密度的 10%至约 50%, 干燥的凝胶可以应用于工业等;

-通过在某一温度, 通常通过在 800°C-1500°C 范围内的处理使干燥的凝胶增浓, 该处理取决于凝胶的化学组成和前述步骤的过程参数, 在该步骤中在控制的气氛下多孔凝胶变浓, 直到获得具有理论密度的玻璃氧化物或陶瓷规整氧化物, 其线性收缩率等于约 50%。

最终的增浓使得所获的玻璃产品具有好的特性, 但是没有光学均一性以使透射光波阵面在不变形的情况下通过所述材料。

本申请人发现在增浓阶段进行在控制的气氛下的合适处理, 可以获得没有条纹(streak)和带纹状(strip)的最终玻璃产品, 此产品特征在于几乎完全的均一性。

因此, 本发明的目的是特征在于具有下述特定性质的二氧化硅玻璃:

- 在 185 nm 和 193 nm 波长之间的光的内部透射率高于 85%，
- 在 193 nm 和 2600 nm 波长之间的光的内部透射率高于 99.5%，
- 在 2600 nm 和 2730 nm 波长之间的光的内部透射率高于 99%，
- 在 2730 nm 和 3200 nm 波长之间的光的内部透射率高于 85%，
- 没有条纹，根据 DIN ISO 10110-4 规则为 4 级或更好的材料，
- 没有带状纹，
- 在阴影图像中没有信号(没有阴影或强度变化)

根据溶胶-凝胶法使用高纯度的热解制备的特征在于金属含量低于 9 ppm 的二氧化硅制备上述二氧化硅玻璃，并同时实现增浓作用，通过在含痕量水的气氛中进行处理。

本发明的另一目的涉及制品，特征在于其特定的形状，其由二氧化硅或适当地添加有添加剂的二氧化硅构成，并通过溶胶-凝胶过程在室温下模塑获得。特别地，本发明涉及如下制品，其具有的形状基于最终用途进行选择并通过在溶胶-凝胶步骤中运用合适的模具而获得。所述形状使所述制品可以用于许多领域，特别是制备用于切割为光学纤维丝的预成形体。

根据上述的溶胶-凝胶步骤，可以通过将溶胶倾倒入合适的模具上制备相应材料的整体块，或通过将溶胶倾倒入合适的基质上制备膜，或制备光学纤维的预成形体。

对于制备后者，已知所述纤维广泛应用于电信领域，其由中心部分，即所谓的“核芯”和包围核芯的涂层，通常命名为“外壳”的部分所组成。核芯和外壳之间约 0.1%至 1%的折射率之差使得光被限制在核芯中。通过核芯和外壳不同的化学组成可以获得上述的折射率之差。

即使评价多种组合，最常见的一种是由掺杂有氧化锗的二氧化硅 ($\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$)形成的玻璃核芯和包围其的玻璃 SiO_2 外壳组成。最广泛

使用的光学纤维是单模的，其特征在于仅允许一个光学通道。所述纤维通常具有直径为 4-8 μm 的核芯和外径为 125 μm 的外壳。

评价纤维质量最重要的参数是相关的光衰减(optical fading out)，其主要是归因于光吸收和扩散机制，并以分贝每千米[dB/km]计量。

正如技术人员所熟知的，UV 衰减主要是归因于存在于纤维核芯中的阳离子(如过渡金属阳离子)吸收，而 IR 衰减主要是归因于可能存在于玻璃中的-OH 基团吸收。具有在 UV 和 IR 之间的中间波长处的光衰减主要是归因于折射率波动导致的扩散现象，由于玻璃的非均一性，纤维结构的缺陷如核芯-外壳接触面的不完善，纤维气泡或破损、或在生产过程中进入纤维的杂质而使得折射率波动。

通过将预成形体的温度控制为约 2200 $^{\circ}\text{C}$ 而制备光学纤维。预成形体是纤维制备中的中间体，通过分别相应于最终纤维的核芯和外壳的内部芯棒(internal rod)和外部涂层而形成。涂层和芯棒之间的直径比等于最终纤维的外壳和核芯的直径比。在此及后，术语“芯棒”和“核芯”将分别用来指代预成形体和最终纤维的内部，而术语“外壳”既用来指代预成形体的外部又用来指代纤维的外部。

已知用于可商购获得的光学纤维的预成形体的外壳是通过根据对从气相的基本化学沉积过程(更广泛已知为“化学气相沉积”或其同义词“CVD”)的改进而制备的。所有从 CVD 衍发的过程普遍利用包含氧气(O_2)和四氯化硅(SiCl_4)或四氯化锗(GeCl_4)的气相混合物进入氧氢焰中以按如下反应式制备 SiO_2 和 GeO_2 ：



由此生成的氧化物可以以颗粒的形式沉积在圆柱形载体上，所述圆柱形载体随后被移去，或者沉积在二氧化硅圆柱形载体的内表面上，所述二氧化硅圆柱形载体随后加工以形成最终纤维的外壳。

基于 CVD 的过程适合于制备具有 0.2 dB/km 最小衰减的光学纤维(对于波长为 1.55 μm 的透射光), 该过程是本领域技术的基础。

即使关于所得纤维的性能, 这些制备方法是令人满意的, 但其生产率有限从而导致生产成本增加。

还已知的是, 在热处理以获得干燥的凝胶的完全增浓期间, 可以对其进行化学纯化。所述处理可以利用干燥的凝胶的孔隙率以在气相中进行冲洗操作以除去存在于凝胶中的有机杂质, 所述有机杂质的存在是由于有机金属前驱体(如前述的 TMOS 和 TEOS)和水、连接于凝胶网络结构中的阳离子上的羟基、或不期望的金属原子而导致的。

一般, 通过在低于 900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度, 特别是在 350 $^{\circ}\text{C}$ 至 800 $^{\circ}\text{C}$ 将氧化性气氛(氧气或空气)通入干燥的凝胶中进行煅烧而实现有机杂质的去除。

水, 羟基和不期望的金属的去除是通过将 Cl_2 , HCl , 或 CCl_4 , 与惰性气体如氮气或氦气的最终混合物, 在约 400 $^{\circ}\text{C}$ 至 800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度通入凝胶孔中而进行的。

最后的操作通常是冲洗处理, 用惰性气体如氮气, 氦气或氩气从凝胶孔中全部去除氯气或含氯气体。在这些处理最后, 凝胶增浓至成为相应的玻璃, 通过在氦气气氛下, 在高于 900 $^{\circ}\text{C}$, 通常高于 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下, 加热以完全增浓(在此及后, 这种状态也被称为“理论密度”)。

上述处理非常适合于纯化凝胶以使得所获玻璃适合于广泛应用(通常用以制备光学或机械部件)。然而, 已发现这些处理导致气体化合物存在于最终的玻璃中。在温度范围为 1900 $^{\circ}\text{C}$ -2200 $^{\circ}\text{C}$ 下处理该玻璃以抽取纤维丝时, 这些痕量的气体化合物增加了会变为断裂起始点的微观气泡, 从而导致纤维断裂, 因此所述已知的过程不适合于制备光学纤维。

本发明可以制得适合于光学纤维丝的预成形体, 且没有上述缺点, 该纤维具有等同于且有时优于通过 CVD 技术获得的纤维的特性。

而且,从广义的角度本发明涉及具有与最终用途相关的期望形状的制品的制备,其由二氧化硅或由适当地添加有添加剂的二氧化硅构成,所述制品包括上述光学纤维预成形体,而且还包括液体安全容器,用于化学实验室中的透明(或不透明)设备,容器,和更普遍的,用于各种装备的透明的产品。

因此,本发明涉及特定形状的制品,其由二氧化硅构成,或由适当地添加有添加剂的二氧化硅构成,并在室温下根据包括下述操作的方法模塑制备:

-制备一以烷氧基硅或以烷氧基硅和至少一种添加元素的至少一种前驱体为原料的溶胶;

-水解由此获得的溶胶;

-加入胶状的高纯度的热解制备的二氧化硅,根据本发明其特征在于金属含量低于 9 ppm;

-将所得混合物倒入预定模具中;

-使所获溶胶胶凝并快速移走固态产物;

-干燥所获凝胶;

-通过在温度为 900°C-1500°C 的热处理增浓所获凝胶。

优选的烷氧基硅是原硅酸四甲酯和原硅酸四乙酯。当加入一种或多种添加剂时,尽管根据最终用途由本领域技术人员选择,但优选周期表中 IIIa, IVa, Va, IIIb, IVb, Vb 族的元素。尽管模具也是由本领域技术人员选择,但也根据最终制品的用途进行选择。本发明的举例并不限制本发明,关于光学纤维预成形体可参见图 1 中所示的截面,关于其它可能的应用可参见图 2。

在上述溶胶-凝胶步骤中,所有的操作直到模塑都是在室温下进行,可以在超临界(ipercritical)或次临界条件下进行凝胶的干燥。

实施例

实施例 1(对比例)

将 500 kg/h 具有如表 1 所示组成的 SiCl_4 在约 90°C 下蒸发, 并转移至已知设计的燃烧器的中心管中。另外将 $190 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的氢气和含有 35 体积%氧气的 $326 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的空气引入至该管中。该气体混合物被引燃并在水冷燃烧器的火焰管中燃烧。另外将 $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的氢气引入至围绕中心喷嘴的夹套喷嘴中, 以防止过热(baking-on)。而且, 另外地, 将具有通常组成的 $250 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的空气引入至火焰管中。反应气体被冷却后, 通过过滤器和/或旋风分离器从含氢氯酸的气体中分离热解二氧化硅粉末。所述热解二氧化硅粉末在脱酸化装置中与水蒸气和空气反应以除去粘附的氢氯酸。金属含量如表 3 所示。

实施例 2(实施例)

将 500 kg/h 具有如表 2 所示组成的 SiCl_4 在约 90°C 下蒸发, 并转移至已知设计的燃烧器的中心管中。另外将 $190 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的氢气和含有 35 体积%氧气的 $326 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的空气引入至该管中。该气体混合物被引燃并在水冷燃烧器的火焰管中燃烧。另外将 $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的氢气引入至围绕中心喷嘴的夹套喷嘴中, 以防止过热。而且, 另外地, 将具有通常组成的 $250 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的空气引入至火焰管中。反应气体被冷却后, 通过过滤器和/或旋风分离器从含氢氯酸的气体中分离热解二氧化硅粉末。所述热解二氧化硅粉末在脱酸化装置中与水蒸气和空气反应以除去粘附的氢氯酸。

金属含量如表 3 所示。

表 1: SiCl₄ 组成, 实施例 1

Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Ti	Zn	Zr
ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
18	140	86	<0.1	2.7	0.4	280	14	-	1.4	-	200	0.6	250		

表 2: SiCl₄ 组成, 实施例 2

Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Ti	Zn	Zr
ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
<1	<30	<5	<0.1	<0.2	<0.1	<0.5	<1	<1	<0.1	<0.2	<1	<0.2	<0.5	<1	<0.5

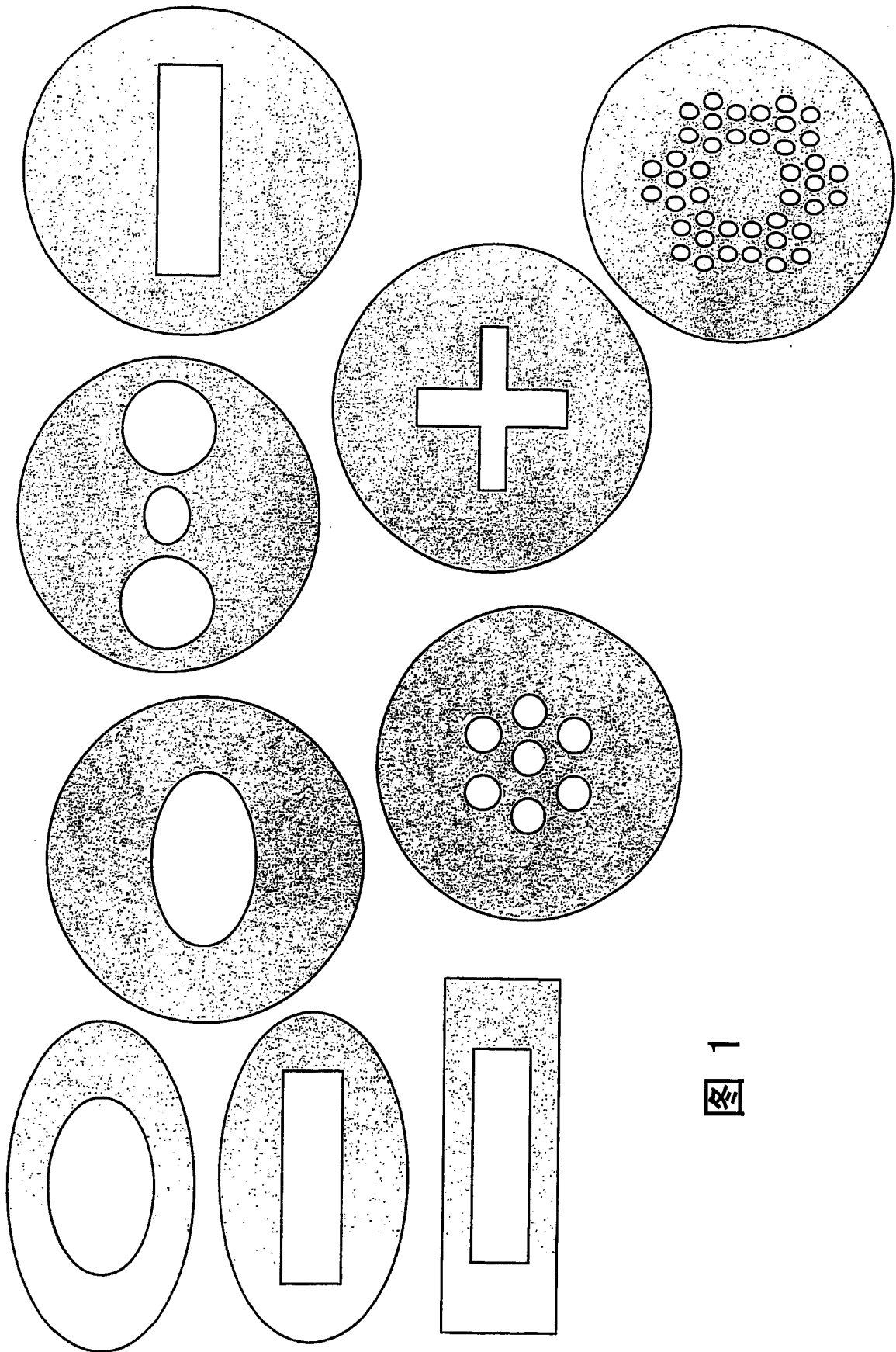
表 3: 二氧化硅金属含量(ppb)

[ppb]	实施例2a		实施例2b		实施例1
					对比例 Aerosil® OX50
Li	0.8	< = 10	0.5	< = 1	< 100
Na	68	< = 80	49	< = 50	< 1000
K	44	< = 80	46	< = 50	10
Mg	10	< = 20	10	< = 10	< 200
Ca	165	< = 300	89	< = 90	190
Fe	147	< = 800	192	< = 200	< 100
Cu	3	< = 10	< 3	< = 3	< 100
Ni	113	< = 800	79	< = 80	< 200
Cr	47	< = 250	37	< = 40	< 100
Mn	3	< = 20	2	< = 5	< 100
Ti	132	< = 200	103	< = 150	5600
Al	521	< = 600	350	< = 350	780
Zr	3	< = 80	< 3	< = 3	< 100
V	0.5	< = 5	< 0.5	< = 1	< 500
	Σ 1257 ppb = 1.26 ppm	Σ 3255 ppb = 3.2 ppm	Σ 964 ppb = 0.96 ppm	Σ 1033 ppb = 1.03 ppm	Σ 9080 ppb = 9.08 ppm

测量方法

分析所获的热解制备的二氧化硅的金属含量。将样品溶解在主要含有 HF 的酸溶液中。

SiO_2 与 HF 反应, 形成 $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。 SiF_4 蒸发, 留在酸中的完全是待测的金属。用蒸馏水稀释各个样品并通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)在 Perkin Elmer Optima 3000 DV 中以内部标准进行分析。值的误差是由样品改变、光谱干涉和测量方法的限制造成的。较大元素具有相对误差为 $\pm 5\%$, 而较小元素具有相对误差为 $\pm 15\%$ 。



1
图

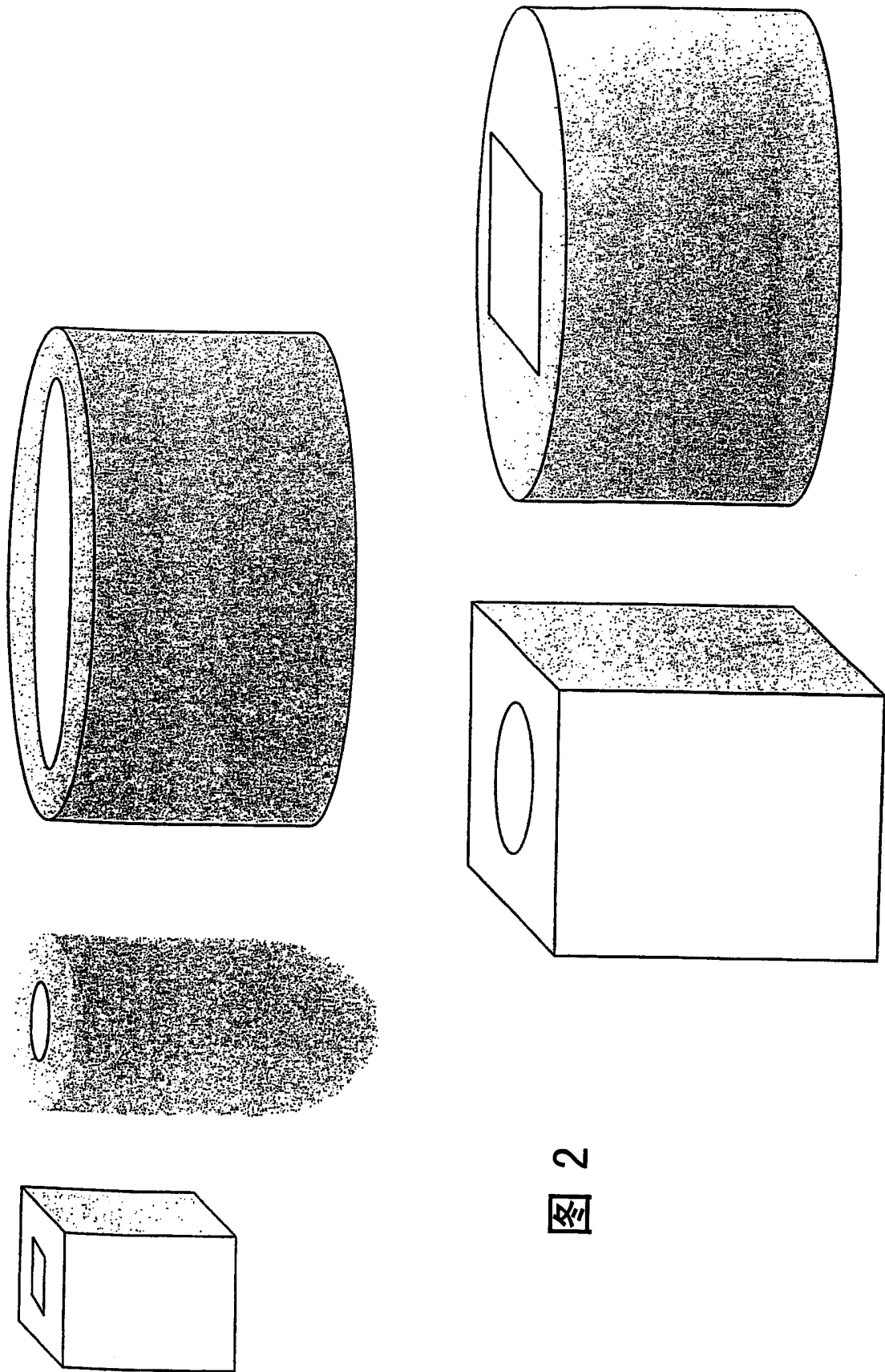


图 2