



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104271507 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201380022103.1

(22)申请日 2013.04.25

(30)优先权数据

102012008175.8 2012.04.26 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/058585 2013.04.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/160388 DE 2013.10.31

(73)专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72)发明人 M·祖赫 G·舍茨 A·朗纳

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李连涛 石克虎

(51)Int.Cl.

C01B 33/18(2006.01)

C03B 19/10(2006.01)

C03C 1/02(2006.01)

C03C 12/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1558873 A, 2004.12.29, 说明书第19-20页.

CN 101426744 A, 2009.05.06, 说明书第2-6页.

JP 平2-199015 A, 1990.08.07, 全文.

US 3401017, 1968.09.10, 全文.

审查员 江帅

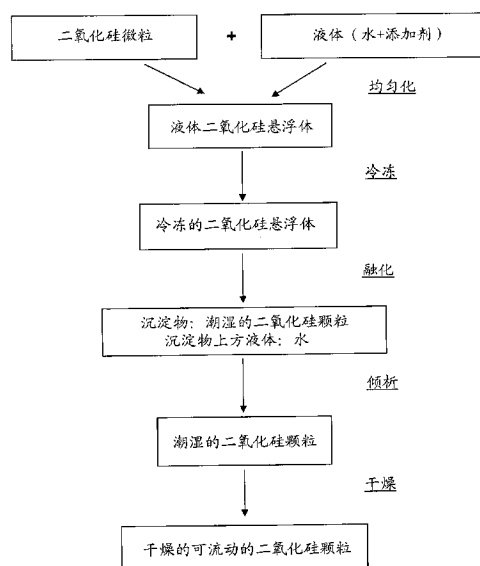
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

二氧化硅颗粒的制备方法

(57)摘要

本发明涉及通过冷冻和再融化二氧化硅悬浮体制备二氧化硅颗粒的方法,其中液体和由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物在融化过程中发生分离,倾析分离出的液体并通过干燥步骤除去沉淀物中的残余水分从而形成二氧化硅颗粒。根据本发明,包含氮氢化物形式的不含碱金属的碱的助剂被加入悬浮体中以使pH大于7。



1. 二氧化硅颗粒的制备方法,包括提供在含水液体中含有二氧化硅微粒的悬浮体,冷冻该悬浮体并除去液体,其中冷冻的二氧化硅悬浮体被融化以形成液相和由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物,除去液相并干燥沉淀物以除去残余水分,从而形成二氧化硅颗粒,其特征在于,所述悬浮体含有以氮氢化物形式存在的不含碱金属的碱添加剂用于调节pH值大于7。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于冷冻过程中悬浮体的水含量为至少30重量%,且不高90重量%。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于冷冻过程中悬浮体的水含量为至少70重量%,且不高90重量%。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于二氧化硅悬浮体的冷冻温度的范围为-5℃至-40℃。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于悬浮体的冷冻时间为至少12小时。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于氨(NH₃)或碳酸铵((NH₄)₂CO₃)或乌洛托品(C₆H₁₂N₄)或氨基甲酸铵(CH₆N₂O₂)作为氮氢化物被加入。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于向水溶液中加入适宜量的氮氢化物,确保其pH在9.5至14范围之内。

8. 如权利要求1-7任一项所述的方法,其特征在于除去液相后,由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物通过悬浮在软化水中来清洗。

9. 如权利要求1-7任一项所述的方法,其特征在于除去沉淀物中残余水分的干燥步骤是在100℃至500℃温度范围内进行。

10. 如权利要求1-7任一项所述的方法,其特征在于沉淀物在干燥过程中是移动的。

11. 如权利要求1-7任一项所述的方法,其特征在于除去液相的方法包括倾析和随后对由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物进行离心以进一步分离含水液体。

12. 如权利要求1-7任一项所述的方法,其特征在于二氧化硅悬浮体在密闭容器中冷冻。

13. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,除二氧化硅微粒之外,含水二氧化硅悬浮体中也含有掺杂物。

14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于选在下组元素的一种或多种氧化物或其前体作为掺杂物使用:Al、B、P、Nb、Ta、Mg、Ga、Zn、Ca、Sr、Ba、Cu、Sb、Bi、Ge、Hf、Zr、Ti和所有稀土金属。

15. 制造用于激光活性组件的光学活性材料的方法,其特征在于,使用权利要求13所述的方法制造的二氧化硅颗粒作为原料。

16. 制造干法刻蚀工艺中使用的石英玻璃的方法,其特征在于,使用权利要求13所述的方法制备的二氧化硅颗粒作为原料。

二氧化硅颗粒的制备方法

[0001] 发明技术背景

[0002] 本发明涉及一种二氧化硅颗粒的制备方法,包括提供含水液体中含有二氧化硅微粒的悬浮体,冷冻该悬浮体并除去液体,其中被冷冻的二氧化硅悬浮体被融化而形成液相和由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物,除去液相并干燥沉淀物以除去残余水分从而形成二氧化硅颗粒。

[0003] 此外,此发明还涉及该颗粒的应用。

现有技术

[0004] 在陶瓷制造工艺中,已知各种方法可以制备颗粒,也可以用于二氧化硅或其它玻璃。通常来讲,颗粒状物质都是通过从悬浮体中除去水分来制备。压力和温度条件扮演重要角色。而且,除水步骤可以通过机械作用。

[0005] DE 197 29 505 A1公开了一种制备二氧化硅颗粒的方法,其中含水二氧化硅分散体在搅拌容器中先剧烈搅拌转动而均匀化,然后在相对较低的转速下将加热到约100℃的氮气流作用于二氧化硅分散体。水分由此被除掉并在搅拌容器中得到了基本无孔的二氧化硅颗粒。该方法繁琐并且能耗较高。而且,在整个粒化过程中由于粒化工具和搅拌容器一直和二氧化硅分散体保持紧密接触,导致了引入杂质的风险。

[0006] 此外,US 3,401,017公开了特别用于橡胶或者塑料填充物的二氧化硅颜料。这种二氧化硅颜料基本是按照如下方法步骤制备:冷冻和融化二氧化硅浆料,以及除去液相后干燥二氧化硅沉淀物。根据US 3,401,017中描述的方法,二氧化硅颜料的沉淀和压缩性能得到改进,减少了干燥消耗。

[0007] JP 02-199015 A中也涉及一种冷冻含水二氧化硅浆料并随后进行干燥步骤的方法。融化的浆料中的二氧化硅颗粒沉淀和聚集之后,融化操作在一个“浓缩器”中进行。然后在一个由热空气吹风机和真空泵辅助的过滤干燥器中进行干燥。工序最后得到了一块合成石英玻璃的干燥滤饼。

[0008] 由DE 41 00 604 C1得知一种通过冷冻悬浮体制备玻璃颗粒的方法。在该方法中,通过利用玻璃研磨体使具有平均粒径的玻璃粉末在含水研磨液中分散和粉碎,从而得到了细微的玻璃颗粒。分离出研磨体之后,玻璃浆料被低温冷冻并随后冻干,冷冻的含水研磨液在高真空条件下升华蒸发。得到的玻璃颗粒具有在0.5 μ m到3 μ m范围内的平均粒径。只有在更长的研磨周期下才能得到更细微的颗粒核。

[0009] 技术目的

[0010] 在所述粒化方法基础上,本发明的目的是阐述一种二氧化硅颗粒的制备方法,以特别简单和经济的方式获得高纯度的细小颗粒。

[0011] 此外,本发明的目的在于阐述该颗粒的合适用途。

[0012] 发明概述

[0013] 基于以上所述的方法,根据本发明使悬浮体包含以氮氢化物的形式的不含碱金属的碱添加剂以调控pH值大于7,由此即可达成以上目的。

[0014] 根据本发明的方法,含水二氧化硅的悬浮体,亦称二氧化硅浆料,先盛放于容器中,如塑料瓶,然后低温冷冻,继而再在室温融化。当制备二氧化硅悬浮体时,根据本发明以氮氢化物的形式的不含碱金属的碱添加剂被加入悬浮体中。该添加剂导致pH被调至大于7,达到使二氧化硅颗粒周围的水合物层被破坏的效果,由此,悬浮体获得稳定性,一种非常均匀的浆料也可以保持数个小时。在这个后处理阶段中,没有二氧化硅聚集体从二氧化硅悬浮体中沉积到容器底部。在冷冻和融化各自过程中,原始的二氧化硅微粒将聚集并以细小的颗粒沉积于容器底部。在由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物上方是作为基本澄清的液相的原始悬浮体的液体,即含有氮氢化物添加剂的水。因此,液体可以通过如倾析、抽吸或者离心容易地除去。剩余的是作为沉淀物的潮湿的二氧化硅颗粒,其只需经过干燥步骤以除去剩余水分。得到的具有最大大约700 μm 粒径的二氧化硅颗粒相对较软,所以可以很容易地分解成细微的颗粒核。不需采用进一步粉碎的措施,所得粒化二氧化硅颗粒也能使用。进一步发现,通过向二氧化硅浆料中加入氮氢化物,所得二氧化硅颗粒的颗粒分布有利地偏向较小的粒径,即可以使粗体含量最小化。

[0015] 粒化不需要搅拌工具或其它机械辅助装置。浆料的冷冻和融化可以在同一容器中进行,并在其中进行浆料的均匀化,从而使与其它成分的接触污染的风险降至最低。因此,本发明的方法特别适用于生产高纯度的、掺杂和无掺杂的二氧化硅颗粒。

[0016] 该生产二氧化硅颗粒的工艺简单、快速并且可靠。

[0017] 融化过程中沉淀物和液相明显的相分离可能是由于在冰-水相变过程中强烈的体积改变导致。二氧化硅浆料首先呈现为一种胶体悬浮体,其稳定性通过在二氧化硅微粒表面形成离子覆盖层的方式得以实现。只有通过长时间静置含水二氧化硅悬浮体才能产生沉淀物,然后一般会形成有些坚固的“二氧化硅饼”,但并不是细微颗粒。可以想象,根据本发明的方法,冷冻过程中形成的大块树枝状冰晶会破坏在二氧化硅微粒表面上的离子覆盖层,因此改变了二氧化硅微粒的聚集倾向和流动性能。在融化过程中,二氧化硅微粒能够更容易地彼此分离,或者由于凝聚力的显著减弱,他们将会凝集在一起成为很容易就沉淀的小颗粒。

[0018] 本发明的一个有利实施方案在于,冷冻过程中悬浮体水含量为最少30重量%,不超过90重量%,优选至少70重量%。这相当大的水含量确保了二氧化硅微粒具有好的润湿,让大块的冰晶能够在悬浮体融化的过程中发挥其作用。此外,在二氧化硅悬浮体的制备过程中,水确保了均匀的悬浮。由于高水含量的悬浮体中的单个二氧化硅微粒彼此距离较远,所以通过掺杂物很好地分布可以实现均匀的掺杂。此外,固体含量相对较低的二氧化硅悬浮体产出更细微的颗粒。

[0019] 此外,二氧化硅悬浮体在 -5°C 至 -40°C 范围内冷冻被证明是有利的。该温度范围能够合适的兼顾产率和能耗。在仅稍稍低于 0°C 的温度下,完全冷冻二氧化硅悬浮体的冷冻过程耗费很长时间,该方法将变得低效。冷冻温度低于 -40°C 当然可以,但是设备耗费相应很高,而本发明方法的效率却并没有提高。冷冻悬浮体的时间优选是至少12小时,该时长能够被整合至标准工业化制造程序中。

[0020] 通过加入氮氢化物,优选以氨(NH_3)、碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)、乌洛托品($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)或氨基甲酸铵($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$)形式,悬浮体的pH能够被调控至大于7,优选在12到14之间,这样在添加掺杂物时,有利于其均匀分布。以上提到的助剂可以帮助破坏二氧化硅微粒周围的水合物层,

从而使悬浮体稳定。当掺杂物被加入时,他们就能很好地附着于二氧化硅微粒上并分散于悬浮体之中。

[0021] 加入1-2体积%的氮氢化物,优选浓氨水,是有积极作用的。

[0022] 结果表明,在静置悬浮体中,周围温度保持20℃至100℃范围对融化过程是有利的。在更高的温度下,一部分含水液体将会蒸发,从而向干燥步骤中引入过渡相,在单个情形中可能是有利的。

[0023] 为了加快融化进程,可以用微波作用于冷冻的二氧化硅浆料。低功率的微波放射作用会缩短融化时间。

[0024] 在含有可溶性杂质的悬浮体中,结果表明当聚集的二氧化硅微粒沉淀物在除去液相后用软化水悬浮的方式进行清洗是有利的。这些杂质,例如以盐的形式,可以被轻易除去。清洗操作可以容易地实现,因为当水倾倒在沉淀物上时,会形成二氧化硅悬浮体,其中的二氧化硅微粒会快速下沉并再次形成沉淀物。所以,清洗操作可在短时间内甚至重复多次。

[0025] 对于为了除掉沉淀物中残余水分的干燥过程,选择温度范围100℃至500℃更有利。普通的干燥箱可以覆盖该温度范围,所以对于干燥过程中所需的设备没有很高的要求。原则上,可以向连续炉的干燥段输送由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物。相对室温提升的温度可以使沉淀物迅速干燥而得到期望的二氧化硅颗粒。

[0026] 为了进一步优化干燥步骤,实验表明,沉淀物的机械运动例如轻微震动该盛有二氧化硅颗粒的容器可以起到积极效果。

[0027] 通过过滤使残留水分最小化对于干燥沉淀物是有帮助的。

[0028] 为了进一步优化干燥工艺,由聚集的二氧化硅微粒组成的沉淀物在除去水相后,可以通过离心进一步除水。因为离心操作可以在几分钟内除去沉淀物中包含的液体,所以缩短了干燥时间。而且,在离心过程中,液体中极少量的悬浮微粒将很好地沉降,使固液分离得到优化。

[0029] 本发明的一个有利实施方案在于,二氧化硅悬浮体的冷冻和再融化在密闭容器中进行。该措施避免了在冷冻和融化过程引入杂质的可能性。

[0030] 更有利的在于,除二氧化硅微粒外,含水二氧化硅悬浮体也含有掺杂物。

[0031] 本发明的方法也特别适用于在掺杂物分布均匀度要求很高的情况下制备掺杂二氧化硅颗粒。该技术通常应用于光学行业。例如用于无源光学光波导体的石英玻璃,激光玻璃和滤光玻璃。

[0032] 就此而论,实验也证明,使用选自下列元素的一种或多种氧化物或其前体,例如氯化物或氟化物作为掺杂物是有利的:Al、B、P、Nb、Ta、Mg、Ga、Zn、Ca、Sr、Ba、Cu、Sb、Bi、Ge、Hf、Zr、Ti和所有稀土金属。

[0033] 由于掺杂物的数量和均匀分布度对于所述应用来说极其重要,所以本发明所述的基于冰冻粒化的方法会特别适用,因为某些可能会破坏选用掺杂物的效果的杂元素的引入的风险被最小化。

[0034] 根据本发明的方法所得的二氧化硅颗粒的区别特征在于其颗粒粒径在小于或等于700μm范围内。这些颗粒很软,并且仅仅在轻微的压力下就可以分解为更小体积的聚集体。该性质在后续工艺中可能是有益的,因为在压碎该软质颗粒核过程中,颗粒可以被更彻

底的混合。

[0035] 根据本发明的方法所得的二氧化硅颗粒特别适合作为原料用于激光活性组件的光学活性材料,例如纤维激光器、杆状激光器或者盘形激光器。此外,这种二氧化硅颗粒适合作为原料用于滤光玻璃,或者用于制造熔化硅用的石英玻璃坩埚的合成内层。除此之外,作为根据本发明的方法制备的二氧化硅颗粒的用途还有用于半导体产业的干法刻蚀工艺的石英玻璃组件的制备。如果将掺杂物加入二氧化硅悬浮体中,就可能存在这些特定用途。颗粒中掺杂物的均匀分布也得以保持,由此可以实现优化的进一步加工。

具体实施方式

[0036] 参照具体实施例和附图来更加详细地介绍本发明,其中

[0037] 图1是包含方法步骤的流程图以解释根据本发明制备二氧化硅颗粒;和

[0038] 图2是制备的二氧化硅颗粒的筛分分析。

[0039] 实施例1

[0040] 为了制备二氧化硅颗粒,在可密闭的塑料容器(例如带有盖子的PTFE瓶)中制备二氧化硅聚集体形式的离散型二氧化硅微粒在软化水中的悬浮体。向二氧化硅悬浮体中滴加浓氨水,至pH为9.5。浆料中的二氧化硅聚集体的平均粒径为约 $10\mu\text{m}$,其中包含着粒径在5nm至100nm的范围的二氧化硅初级微粒。

[0041] 二氧化硅悬浮体中固体物质含量为12重量%。为使其均匀分布,二氧化硅悬浮体经数小时的彻底搅拌,最终得到稳定的均匀分布的二氧化硅悬浮体。盛有悬浮体的瓶子用盖子或合适的箔封闭,然后在 -18°C 的冷冻箱中低温冷冻过夜。为了融化,从冷冻箱中取出盛有冷冻的二氧化硅悬浮体的容器,并在室温下使其融化。

[0042] 融化过程中,聚集的二氧化硅微粒以沉淀物的形式从水中分离出来,因此沉淀物出现在容器的下半部分,其上方是基本澄清的液体形式的水。

[0043] 然后倒掉液体。沉淀物中的残留水分通过在 120°C 的干燥箱中对沉淀物进行干燥而被蒸发出去。通过例如轻微震摇盛有湿润沉淀物的容器可以加快干燥进程。

[0044] 另一个加快干燥进程的方法在于,将由聚集的二氧化硅微粒组成的潮湿沉淀物放入离心机中。根据重量和离心机功率,以500rpm转速进行约5分钟得到几乎完全干燥的二氧化硅颗粒。除非残余水分对颗粒的后续加工很有帮助,可以通过短时间稍微加热的方式将其除去。

[0045] 图2展示了根据DIN 66165-2的方法制得的颗粒与根据比较实施例2中制得的二氧化硅颗粒相比的筛分分析结果。绘制相对百分含量M(基于总质量的重量%)对应以 μm 为单位的二氧化硅颗粒粒径D的图表。曲线A表示了残留水分大约40%条件下,根据本发明制得的二氧化硅颗粒的颗粒分布情况,对比通过冷冻制粒而不在初始二氧化硅悬浮体中加氮氢化物制得的二氧化硅颗粒(曲线B)。可以发现,以本发明方法制得的二氧化硅颗粒有相当一部分粒径在 $300\mu\text{m}$ 到 $600\mu\text{m}$ 之间,然而,以不向二氧化硅浆料中添加氮氢化物的方法制得的二氧化硅颗粒中有很大部分超过 $800\mu\text{m}$ 的粗颗粒。

[0046] 向二氧化硅浆料中加入氮氢化物对最终二氧化硅颗粒的微粒分布很有影响,它更利于更小粒径颗粒的生成,从而减少了产生的粗颗粒含量。粒径分布在整体上更宽和更均匀。这证明了本发明的方法适用于生产特别细微的二氧化硅颗粒。

[0047] 根据本发明所制得的二氧化硅颗粒适用于高纯度石英玻璃的制造生产。

[0048] 实施例2

[0049] 从实施例1中的含水二氧化硅悬浮体开始,以滴加浓氨水的方式调整该浆料pH至9.5。然后,向均匀化的碱性二氧化硅悬浮体在持续搅拌下以溶解的形式和通过时间控制滴加 AlCl_3 和 YbCl_3 的含水掺杂物溶液而导入掺杂物。

[0050] 如实施例1中所述,掺杂的浆料被冷冻和再融化。如此,融化过程中固体形成沉淀物,上部是含氨液体,其中液体经过倾析。沉淀物中包含由氨和掺杂物反应生成的氯化铵(NH_4Cl)。氯化铵既可以在相当高的干燥温度下升华也可以清洗除掉。清洗操作中,向沉淀物上加软化水,潮湿的颗粒在很短时间内会再次沉降形成沉淀物,再通过倒掉上层液体就可以除去溶解的铵盐。二氧化硅微粒经过了最初的冷冻和融化过程之后,无论它们是否掺杂,二氧化硅微粒都极易聚集沉积,所以在需要的情况下清洗操作可以多次重复进行,且并不费时。

[0051] 因此,所得颗粒特别适用于由激光活性组件的光学活性材料构成的构件的深加工,例如,纤维激光器,或者用于制造干法刻蚀工艺使用的石英玻璃。

[0052] 对比实施例1

[0053] 实施例1中的二氧化硅悬浮体不冷冻,而是保持静置几天。二氧化硅微粒和含水液体没有分离。为了除去水分,将浆料在干燥箱中 120°C 条件下干燥24小时。

[0054] 得到一块坚硬的“二氧化硅饼”,用研钵手工研磨成易碎的粗颗粒。此外,由于使用研钵处理,存在更高的将污染物引入二氧化硅颗粒中的风险。

[0055] 对比实施例2

[0056] 在可密闭的塑料容器中,例如带盖的PTFE瓶,在软化水中制成含有以二氧化硅聚集形式存在的离散型二氧化硅微粒的含水二氧化硅悬浮体。然后,不加入氮氢化物,将二氧化硅悬浮体放进冷冻箱中冷冻。在室温下融化过程中,聚集的二氧化硅微粒以沉淀物的形式从水中分离出来,所以沉淀物出现在容器的下半部分,沉淀物上方是基本澄清的液体形式的水。

[0057] 然后将液体倒掉。沉淀物中残留的水分可以通过在 120°C 的干燥箱中干燥沉淀物而蒸发出去。

[0058] 不含氮氢化物添加剂的二氧化硅浆料会生成相对较硬的二氧化硅颗粒,其局部也会出现一些小团块。如图2的曲线B的颗粒分析所示,粒径约 $800\mu\text{m}$ 至大于 $1000\mu\text{m}$ 的粗微粒占相当大的部分,其比例可达65%,这与添加作为氮氢化物的氨水的二氧化硅浆料为原料所制得的颗粒作比较(图2,曲线A)。

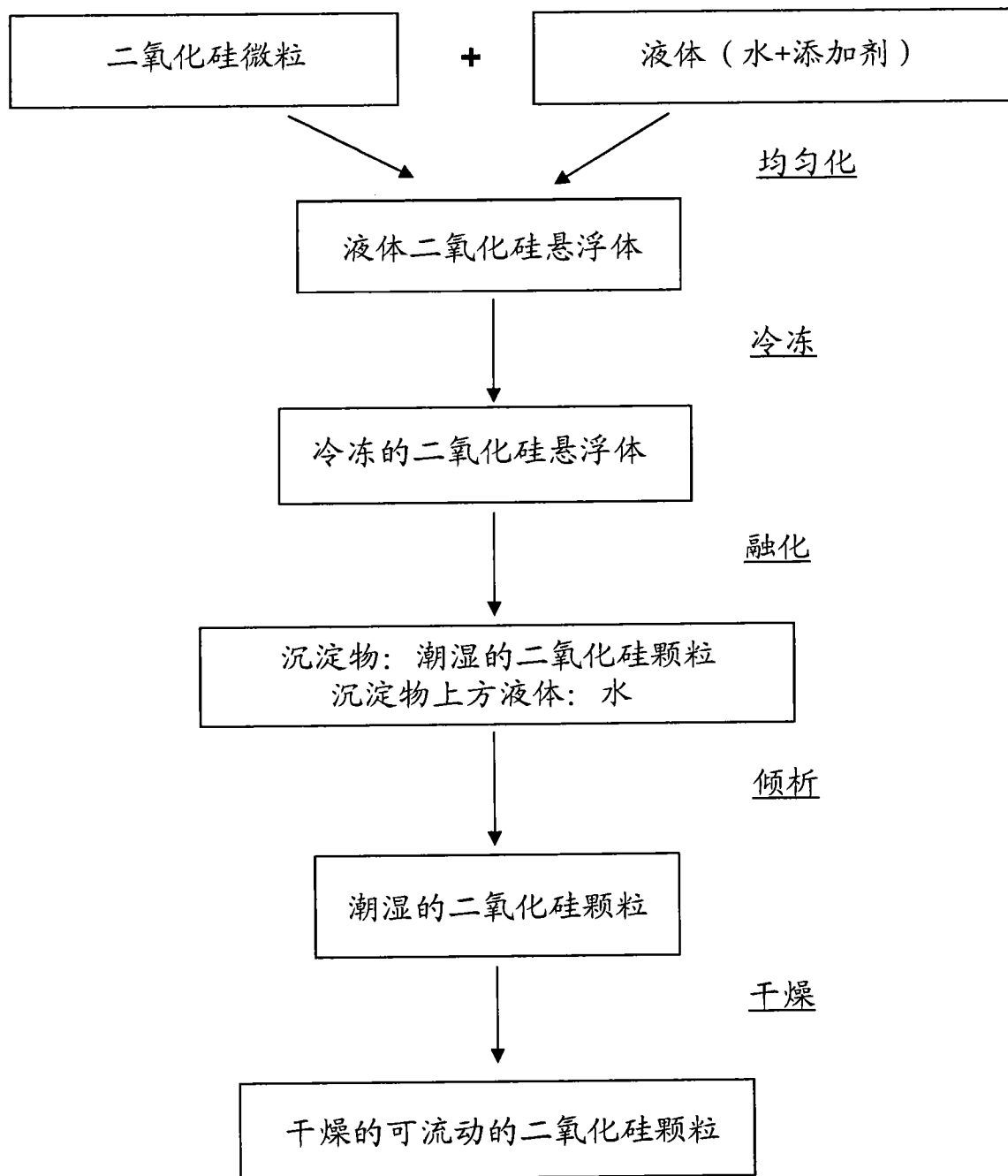


图1

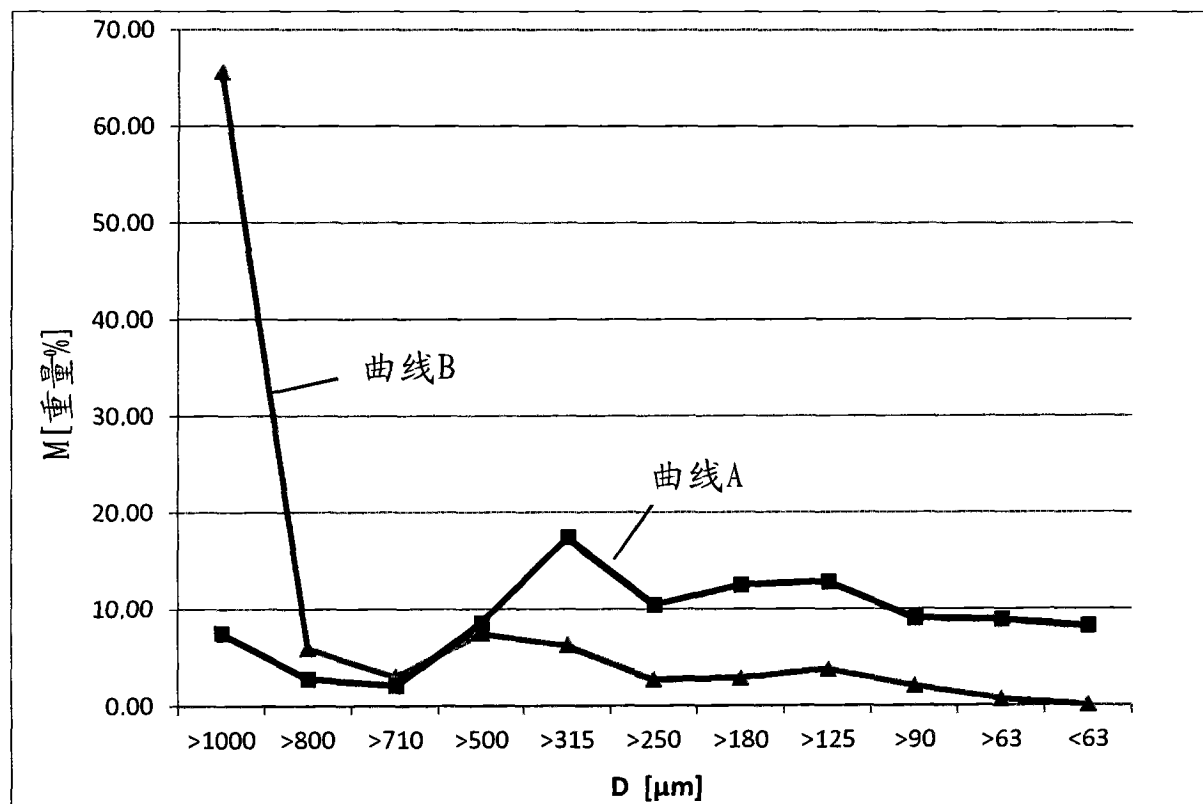


图2