



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113307275 A

(43) 申请公布日 2021.08.27

(21) 申请号 202110244316.5

(22) 申请日 2021.03.05

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区八一路  
299号

(72) 发明人 袁良杰 黄荷 王师宇 严诗婷

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 李欣荣

(51) Int. Cl.

C01B 33/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种大颗粒高纯、超高纯结晶二氧化硅的制备方法,首先以粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的非晶态二氧化硅粉末为原料,再经过水热法或高温处理得到结晶二氧化硅。本发明所得结晶二氧化硅粒度分布范围为 $45\sim 400\mu\text{m}$ ,杂质元素总含量低于 $20\text{ppm}$ 或 $30\text{ppb}$ ,采用简单可控的制备工艺人工合成大颗粒高纯、超高纯结晶二氧化硅,可为解决高新科技领域大颗粒高纯、超高纯结晶二氧化硅材料不足的现状提供新方法。

1. 一种高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 以粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的非晶态二氧化硅粉末为原料,加入矿化剂溶液,混合均匀得反应溶液;

2) 在密封条件下,将所得反应溶液加热进行水热反应;

3) 自然冷却至室温,进行水洗、过滤、干燥,即得所述高纯结晶二氧化硅颗粒。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述非晶态二氧化硅为高纯非晶态球形二氧化硅,其粒径为 $50\mu\text{m}$ 以上,比表面积为 $150\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ ,杂质元素总含量小于 $20\text{ppm}$ 或 $30\text{ppb}$ 。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述高纯非晶态球形二氧化硅以高纯水玻璃、高纯四氯化硅或高纯有机硅为原料进行水解制得。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述高纯结晶二氧化硅颗粒的粒径为 $45\sim 400\mu\text{m}$ ,杂质元素总含量小于 $20\text{ppm}$ 或 $30\text{ppb}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述矿化剂溶液为硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液,其浓度为 $0.03\sim 0.5\text{mol/L}$ ,pH值为 $9.8\sim 11.5$ ;所述非晶态二氧化硅与矿化剂溶液的固液比为 $1:(5\sim 18)$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述非晶态二氧化硅与矿化剂溶液的固液比为 $1:(11\sim 14)$ ,硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液的pH值为 $10\sim 10.5$ 时,得方石英晶型二氧化硅晶体;所述非晶态二氧化硅与矿化剂的固液比为 $1:(8\sim 11)$ 时,硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液的pH值为 $11\sim 11.5$ 时,得石英晶型结晶二氧化硅。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述水热反应温度为 $240\sim 260^\circ\text{C}$ 时得方石英晶型二氧化硅晶体;所述水热反应温度为 $250\sim 260^\circ\text{C}$ 时,得石英晶型结晶二氧化硅。

8. 一种高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的非晶态二氧化硅粉末置于石英坩埚内,密封,加热进行煅烧,冷却至室温,即得高纯结晶二氧化硅颗粒。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述非晶态二氧化硅为高纯非晶态球形二氧化硅粉,其粒径为 $50\mu\text{m}$ 以上,比表面积为 $150\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ ,杂质元素总含量小于 $20\text{ppm}$ 或 $30\text{ppb}$ ;高纯结晶二氧化硅颗粒的粒径 $D_{50}$ 为 $45\sim 400\mu\text{m}$ ,杂质元素总含量小于 $20\text{ppm}$ 或 $30\text{ppb}$ 。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述煅烧温度为 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ ,时间为 $1\sim 4\text{h}$ 。

## 一种高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料合成技术领域,具体涉及一种高纯、超高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法。

### 背景技术

[0002] 结晶二氧化硅材料在集成电路、石英玻璃和电子材料等众多技术高新领域,以及光学、光纤、航空、军事工业等领域都有越来越重要的作用。随着我国高品位天然水晶矿的不断开采,产量和质量重复性都逐渐降低,而超高纯石英提纯技术被部分国家垄断控制,使得我国对高纯石英原料的进口加剧。

[0003] 大颗粒高纯结晶二氧化硅是石英材料加工的原料,通过人工制备的方法可以得到稳定可靠的产品。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种大颗粒高纯、超高纯结晶二氧化硅的制备方法,以大颗粒高纯、超高纯非晶态二氧化硅为原料,经水热或高温处理得到结晶二氧化硅,所得结晶二氧化硅具体为方石英晶型和石英晶型等,且涉及的工艺简单,操作方便,绿色环保。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的一种技术方案为:

[0006] 一种高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 1) 以粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的非晶态二氧化硅粉末为原料,按一定固液比加入矿化剂溶液,混合均匀得反应溶液;

[0008] 2) 在密封条件下,将所得反应溶液加热进行水热反应;

[0009] 3) 自然冷却至室温,进行水洗(至粉体呈中性)、过滤,干燥,即得所述高纯结晶二氧化硅颗粒。

[0010] 上述方案中,所述非晶态二氧化硅可选用高纯非晶态球形二氧化硅等,其粒径 $D_{50}$ 为 $50\mu\text{m}$ 以上,比表面积为 $150\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ ,杂质元素总含量小于小于 $20\text{ppm}$ 或 $30\text{ppb}$ 。

[0011] 上述方案中,所述高纯非晶态球形二氧化硅的粒径 $D_{50}$ 为 $50\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0012] 上述方案中,所述高纯结晶二氧化硅颗粒的粒径为 $45\sim 400\mu\text{m}$ ,杂质元素总含量小于 $20\text{ppm}$ 。

[0013] 上述方案中,所述高纯非晶态球形二氧化硅以高纯水玻璃、高纯四氯化硅或高纯有机硅为原料进行水解制得。

[0014] 上述方案中,所述矿化剂溶液为硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液,其浓度为 $0.03\sim 0.5\text{mol/L}$ (硼砂和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的总浓度)。

[0015] 上述方案中,所述非晶态二氧化硅与矿化剂溶液的固液比为 $1:(5\sim 18)$ 。

[0016] 优选的,所述非晶态二氧化硅与矿化剂溶液的固液比为 $1:(11\sim 14)$ ,硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液的pH值为 $10\sim 10.5$ 时,适用于方石英晶型二氧化硅晶体的生长;所述非晶态二氧化硅与矿化剂的固液比为 $1:(8\sim 11)$ 时,硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液的pH值为 $11\sim 11.5$ 时,适用于

石英晶型结晶二氧化硅的生长。

[0017] 更优选的,所述非晶态二氧化硅与矿化剂的固液比为1:13,硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液的pH值为10.2时,适用于方石英晶型二氧化硅晶体的生长。

[0018] 优选的,所述非晶态二氧化硅与矿化剂的固液比为1:9时,硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液的pH值为11.2时,适用于石英晶型结晶二氧化硅的生长。

[0019] 上述方案中,所述方石英晶型二氧化硅晶体的水热反应温度为240-260℃;石英晶型结晶二氧化硅的水热反应温度为250-260℃。

[0020] 优选的,水热温度为250℃时更适用于方石英晶型结晶二氧化硅的生长;水热温度为260℃时更适用于石英晶型结晶二氧化硅的生长。

[0021] 优选的,步骤3)中所述水洗过程采用超纯水,超纯水电阻率>18.25兆欧。

[0022] 本发明还提供了另一种超高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,包括如下步骤:将粒径50 $\mu\text{m}$ 以上的非晶态二氧化硅粉末置于石英坩埚内,密封,加热进行煅烧,冷却至室温,即得高纯结晶二氧化硅颗粒。

[0023] 上述方案中,所述非晶态二氧化硅可选用高纯非晶态球形二氧化硅等,其粒径 $D_{50}$ 为50 $\mu\text{m}$ 以上,比表面积为150~600 $\text{m}^2/\text{g}$ ,杂质元素总含量小于20ppm或30ppb。

[0024] 上述方案中,所述高纯非晶态球形二氧化硅的粒径 $D_{50}$ 为50~150 $\mu\text{m}$ 。

[0025] 上述方案中,所述高纯非晶态球形二氧化硅以高纯水玻璃、高纯四氯化硅或高纯有机硅为原料进行水解制得。

[0026] 上述方案中,所述高纯结晶二氧化硅的粒径 $D_{50}$ 为45~400 $\mu\text{m}$ ,杂质元素总含量小于20ppm或30ppb。

[0027] 上述方案中,所述煅烧温度为1300~1500℃,时间为1~4h。

[0028] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0029] 1) 本发明以纯度较高的非晶态球形二氧化硅为原料,可有效克服以矿石作为原料时矿石中的杂质难以去除及对成品质量带来影响等问题;

[0030] 2) 本发明采用人工合成的方法,解决了目前天然高品质石英矿供应不足的现状,具有显著的环境效益;

[0031] 3) 本发明得到的大颗粒超高纯结晶二氧化硅粒径>45 $\mu\text{m}$ ,可用于相关高新技术领域,解决了目前合成石英粒径太小的现状。

[0032] 4) 本发明所述水热合成工艺中,采用的矿化剂不仅可以在较低温度下促进难溶的二氧化硅溶解,还具有一定的缓冲作用,有利于晶体的缓慢持续生长;涉及的工艺简单,反应条件温和(最高温仅有260℃),不引入新的杂质,绿色环保。

[0033] 5) 本发明所述高温处理合成工艺中,操作简单,耗时较短,可用于工业大规模生产。

## 附图说明

[0034] 图1为(a)实施例1所得方石英晶型结晶二氧化硅的扫描电镜图,(b)实施例3所得石英晶型结晶二氧化硅的扫描电镜图,(c)高温处理所得方石英晶型结晶二氧化硅的扫描电镜图。

[0035] 图2为(a)实施例1所得方石英晶型结晶二氧化硅的X射线衍射谱图,(b)实施例3所

得石英晶型结晶二氧化硅的X射线衍射谱图。

[0036] 图3为实施例4中 (a) 原料高纯非晶态二氧化硅的红外光谱图; (b) 成品高纯结晶二氧化硅的红外光谱图。

### 具体实施方式

[0037] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0038] 以下实施例中,采用的高纯非晶态球形二氧化硅以高纯水玻璃为原料室温条件下(30℃)进行水解制得,包括如下步骤:配制醇水溶液,向其中加入高纯水玻璃得乳白色悬浮液,搅拌均匀后再滴加酸性沉淀剂(HCl或H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)调节所得反应体系的pH值至3-4,2min内保持稳定,促进水玻璃水解为硅酸,然后进一步沉淀得到大颗粒的SiO<sub>2</sub>非晶产物(高纯非晶态球形二氧化硅),其粒径在50~150μm范围内可调,比表面积在150~600m<sup>2</sup>/g范围内可调,杂质元素总含量小于20ppm。

[0039] 所述高纯非晶态球形二氧化硅的制备过程中,醇水溶液的用量占有所有原料用量的60-80wt%;醇(无水乙醇等)、水体积比为1:2。

[0040] 以下实施例中,采用的硼砂-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>缓冲溶液的浓度为0.05mol/L。

[0041] 实施例1

[0042] 一种超高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0043] 称取D<sub>50</sub>为120μm,比表面积为150m<sup>2</sup>/g,总金属杂质含量小于20ppm的高纯非晶态球形二氧化硅3.0g,将其置于100ml聚四氟乙烯水热罐内,再加入pH为10.2的硼砂-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>缓冲溶液39g,将水热罐放入釜体,密封放入高温炉内加热到250℃,然后自然冷却到室温,再将釜体打开,用超纯水清洗取出的粉体至中性,过滤,于120℃烘箱内干燥,即得所述超高纯结晶方石英粉末。

[0044] 本实施例所得产物的扫描电镜图和X射线衍射谱图分别见图1(a)和图2(a),结果表明,本实施例所得产物为结晶二氧化硅。且经测试,本实施例所得产物的粒度分布45~400μm,金属杂质含量低于10ppm。

[0045] 实施例2

[0046] 一种超高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0047] 称取D<sub>50</sub>为50μm,比表面积为600m<sup>2</sup>/g,总金属杂质含量小于20ppm的高纯非晶态二氧化硅3.0g,将其置于100ml聚四氟乙烯水热罐内,再加入pH为11.2的硼砂-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>缓冲溶液39g,将水热罐放入釜体,密封放入高温炉内加热到260℃,然后自然冷却到室温,再将釜体打开,用超纯水清洗取出的粉体至中性,过滤,于120℃烘箱内干燥,即得所述超高纯结晶石英粉末。

[0048] 经测试,本实施例所得产物为结晶二氧化硅,其粒度分布45~400μm,金属杂质含量19ppm。

[0049] 实施例3

[0050] 一种超高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0051] 称取D<sub>50</sub>为80μm,比表面积为350m<sup>2</sup>/g,金属杂质总含量小于20ppm的高纯非晶态二

氧化硅3.0g,将其置于100ml聚四氟乙烯水热罐内,再加入pH为11.2的硼砂- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液27g,将水热罐放入釜体,密封放入高温炉内加热到260℃,然后自然冷却到室温,再将釜体打开用超纯水清洗取出的粉体至中性,过滤,于120℃烘箱内干燥,即得所述超高纯结晶二氧化硅颗粒。

[0052] 本实施例所得产物的扫描电镜图和X射线衍射谱图分别见图1(b)和图2(b),结果表明,本实施例所得产物为结晶二氧化硅,其粒度分布45~400 $\mu\text{m}$ ,金属杂质含量18ppm。

[0053] 实施例4

[0054] 一种超高纯结晶二氧化硅颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0055] 称取 $D_{50}$ 为110 $\mu\text{m}$ ,比表面积为270 $\text{m}^2/\text{g}$ ,金属杂质总含量小于30ppb的非晶态二氧化硅粉末20g置于100ml石英坩埚内,盖好盖子,放入高温炉内,设置温度升为1400℃,高温煅烧4h,冷却至室温后取出粉体,得到结晶二氧化硅。

[0056] 图3为本实施例(a)所用原料高纯非晶态二氧化硅的红外光谱图;(b)成品结晶二氧化硅的红外光谱图。且经测试,本实施例所得产物的粒度分布为45~400 $\mu\text{m}$ ,金属杂质含量30ppb。

[0057] 对比例1

[0058] 一种高纯二氧化硅颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0059] 称取 $D_{50}$ 为60 $\mu\text{m}$ ,比表面积为550 $\text{m}^2/\text{g}$ ,总金属杂质含量小于20ppm的高纯非晶态二氧化硅3.0g,将其置于100ml聚四氟乙烯水热罐内,再加入pH为11.2的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液39g,将水热罐放入釜体,密封放入高温炉内加热到250~260℃,然后自然冷却到室温,再将釜体打开,用超纯水清洗取出的粉体至中性,过滤,于120℃烘箱内干燥,即得最终产物。

[0060] 经测试,本对比例所得产物为非晶二氧化硅,并未得到本发明所述结晶方石英;其粒度分布45~400 $\mu\text{m}$ ,金属杂质含量16ppm。

[0061] 上述实施例仅是为了清楚地说明所做的实例,而并非对实施方式的限制。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变化或者变动,这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举,因此所引申的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

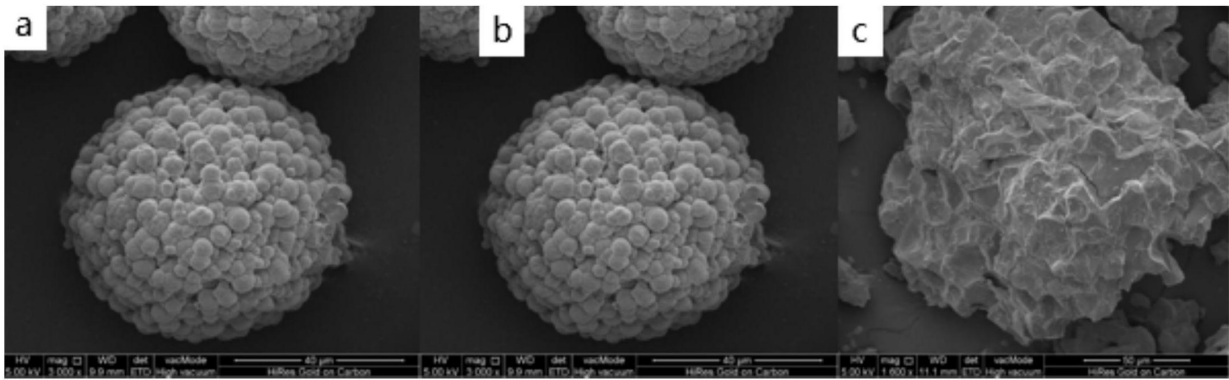


图1

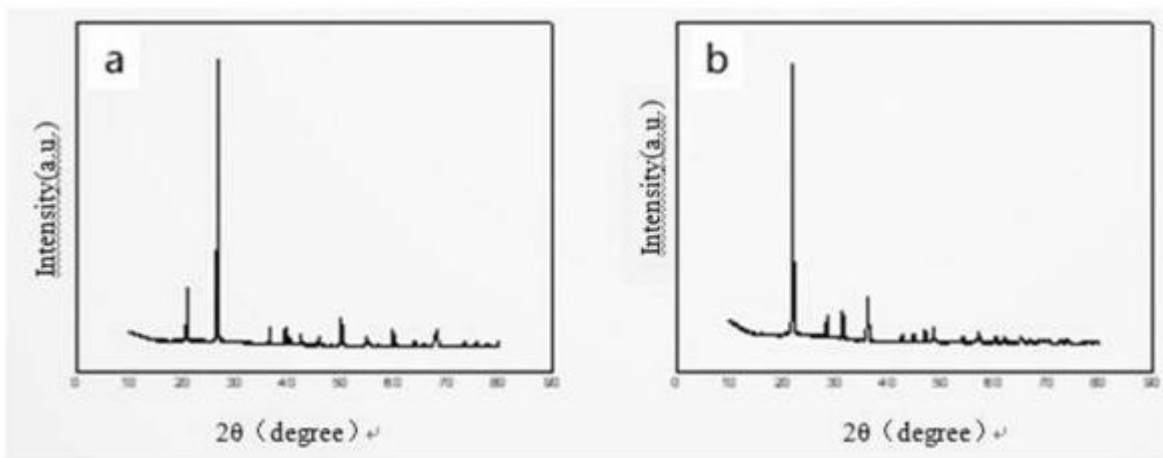


图2

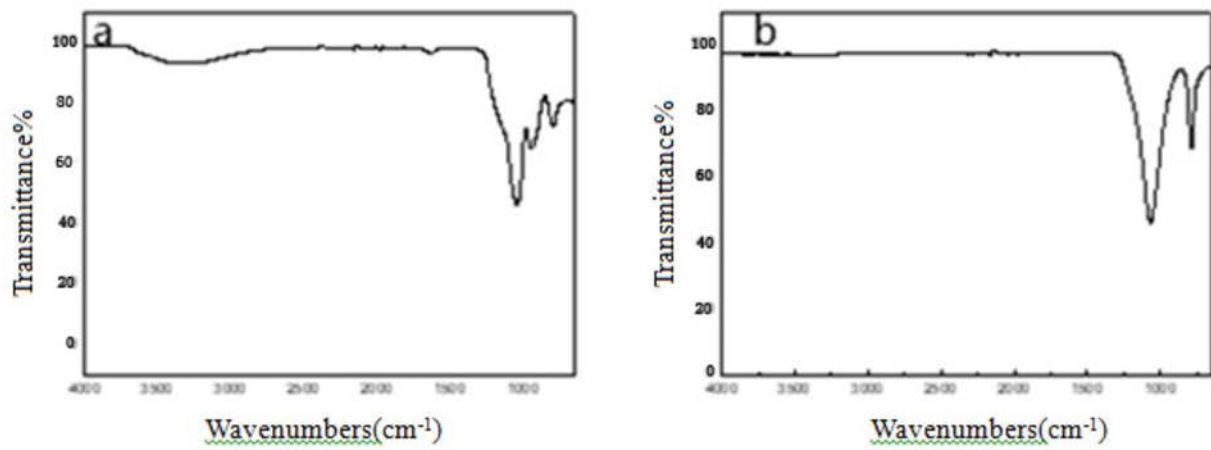


图3