

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20620081151597

UDC\_\_\_\_\_

硅涂层制备耐酸群青蓝的研究

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

硅涂层制备耐酸群青蓝的研究

Preparation of Acid-Resisting Ultramarine Blue by Silica

Coating Process

刘 苗

指导教师姓名: 黎四芳 副教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2011 年 9 月

论文答辩时间: 2011 年 9 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 9 月

刘 苗

指导教师: 黎四芳 副教授

厦 门 大 学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（      ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于      年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（      ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

## 摘要

群青蓝是一种具有浓厚、鲜亮的红相蓝色的无机矿物颜料，色调艳丽、清新，具有极好的耐光性、耐碱性及耐热性能。然而其存在着致命的缺陷——不耐酸性水溶液的腐蚀，即使是在有弱酸雨的自然环境中，其颜色也会渐渐暗淡许多。这就大大限制了群青蓝在塑料制品和涂料等方面的应用，因此提高群青蓝颜料耐酸性能的研究具有重要的意义。

本文主要研究了四种不同的二氧化硅包膜法，即二氧化硅密沉积（DSC）、溶胶-凝胶法（Sol-gel）、无机硅+有机硅（DSC+（Sol-gel））、有机硅+无机硅（（Sol-gel）+DSC）包膜法，在群青蓝颗粒表面包覆硅涂层的应用。运用同步热分析、XPS、FT-IR、紫外-可见吸收光谱、氮气吸脱附表征、SEM 等分析表征手段对所制备的二氧化硅包膜群青样品进行表征，以分析测定群青蓝颜料颗粒表面组成成分、表面结构、表面形貌以及其对光的响应等物理化学性质。

采用新的两步二氧化硅包膜法，即无机硅+有机硅包膜法，可在群青蓝颜料粒子表面制备出形貌完整的二氧化硅薄膜。对比于传统的两步包膜法，即有机硅+无机硅包膜，新的两步包膜法所制备的二氧化硅薄膜光滑且致密，所得群青蓝样品具有更加优良的耐酸性能，可在  $\text{pH}=1$  的盐酸水溶液中长时间浸泡不退色，耐酸等级为十。无机硅+有机硅包膜法所制得的群青蓝在耐酸性能以及二氧化硅薄膜的形貌方面均优于现有最好的耐酸群青产品（英国 Holliday Pigments: Premier XAR 系列）。

通过对二氧化硅密沉积法成膜条件的考察与优化，本研究确立了群青蓝颜料粒子采用二氧化硅密沉积进行二氧化硅包膜的最佳制备方法：硅酸钠与群青蓝的质量比为 3.79；料浆固液比（群青蓝：反应液体积（g/ml））为 3:50；成膜温度为  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；成膜溶液的  $\text{pH}$  值为 9.5；沉积时间为 3 h。运用该法所制备的群青蓝样品的耐酸等级为八，可满足工业化应用的需求，具有很强的经济应用前景。

**关键词：**群青蓝；颜料；硅涂层；耐酸性能；两步二氧化硅包膜法

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Ultramarine is a nontoxic inorganic pigment with a blue to purplish pink hue, and it consists of silicate, alumina, and sodium oxide plus sulfur. It is widely used as a colorant for plastics, rubbers, coatings, and cosmetics. However, in contact with acid, the pigment is rapidly decomposed and discolored. In practice, there are many circumstances under which the pigment may come into contact with acids such as acid rain, fruit juices, carbonated water, and acidic compositions during product processing. Therefore, producing acid-resisting ultramarine pigments for these applications has received much interest.

The coloration of ultramarine that has a cage-cavity structure is attributed to its special crystal lattice and the location of the sodium polysulfide in the cavity, and the sensitiveness to acids is also due to this structure, so it is impossible to make acid-resisting ultramarine by changing its interior construction. To obtain acid-resisting ultramarine, attempts have been made through coating the surfaces of ultramarine particles with transparent SiO<sub>2</sub> films to protect them from the corrosion of acids.

Four different methods including dense silica coatings (DSC), Sol-gel, DSC+(Sol-gel) and (Sol-gel)+DSC were used to prepare silica coated ultramarine blue. Simultaneous DSC-TGA, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, UV-vis, nitrogen isothermal adsorption and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the composition of elements, surface structure, and morphology on the coating films.

Acid-resisting ultramarine blue pigment was prepared by a novel two-step silica coating process which is dense silica coatings followed by a sol-gel process. Uniform, smooth, and dense silica films on the irregular particles of ultramarine pigment were obtained via novel two-step coatings. Acid resistance of the silica-coated ultramarine blue was evaluated by immersing the pigment in 10 wt% hydrochloric acid. The silica-coated ultramarine blue prepared by the novel two-step process shows the 10th grade of acid resistance, which exhibits much higher acid resistance than that by dense liquid, sol-gel, and conventional two-step coatings.

The silica coated ultramarine blue prepared by dense silica coatings was also studied in this thesis. The best acid resistance for the coated ultramarine blue reached

the eighth grade under the following conditions: silica adding rate of 4 g/h, solid content of 3:50 g/ml in the slurry , pH of 9.5 and coating time of 3 h under 90 °C. This can meet the product quality requirement of industrial production and has good economical application.

**Key Words:** Ultramarine blue; Pigment; Silica film; Acid resistance; Two-step silica coatings

厦门大学博硕士学位论文摘要库



目录

摘 要.....	I
<b>第一章 文献综述</b> .....	1
<b>1.1 前言</b> .....	1
<b>1.2 群青蓝的结构与性质</b> .....	1
<b>1.3 群青蓝的应用</b> .....	2
<b>1.4 改善群青蓝耐酸性能的研究</b> .....	3
<b>1.5 二氧化硅薄膜的制备方法</b> .....	3
1.5.1 液相沉积法 (Liquid Phase Deposition, LPD).....	3
1.5.1.1 液相沉积法的原理.....	4
1.5.1.2 液相沉积二氧化硅薄膜法的研究进展.....	4
1.5.2 二氧化硅密沉积 (Dense Silica Coatings, DSC).....	6
1.5.2.1 密沉积法的原理.....	7
1.5.2.2 群青蓝颜料二氧化硅密沉积的研究进展.....	8
1.5.3 溶胶凝胶法 (Sol-gel).....	10
1.5.3.1 溶胶-凝胶法制备 SiO <sub>2</sub> 薄膜的反应机理.....	11
1.5.3.2 溶胶-凝胶法制备 SiO <sub>2</sub> 薄膜的研究进展.....	12
1.5.4 粒子微胶囊化.....	13
1.5.4.1 群青蓝颜料粒子的微胶囊化研究进展.....	13
<b>1.6 二氧化硅包膜技术的优势及存在的问题</b> .....	14
<b>1.7 本文研究的意义及主要内容</b> .....	15
<b>第二章 实验部分</b> .....	17

<b>2.1 实验试剂及原材料</b> .....	17
<b>2.2 实验仪器</b> .....	17
<b>2.3 二氧化硅包膜群青蓝的制备</b> .....	19
2.3.1 二氧化硅密沉积 (DSC) .....	19
2.3.2 溶胶-凝胶法 (Sol-gel) .....	19
2.3.3 两步法二氧化硅包膜.....	19
<b>2.4 分析检测方法</b> .....	20
2.4.1 同步热分析 TGA/DSC (SDT).....	20
2.4.2 X 射线扫描微探针电子能谱分析 (XPS) .....	21
2.4.3 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析 .....	21
2.4.4 紫外—可见透射固相光谱分析.....	22
2.4.5 氮气等温吸脱附表征.....	23
2.4.5.1 BET 吸附比表面积的测定.....	24
2.4.5.2 介孔表面的孔分析.....	25
2.4.6 扫描电子显微镜 (SEM) 分析 .....	26
2.4.7 群青蓝耐酸性能评价.....	26
<b>第三章 结果与讨论</b> .....	28
<b>3.1 前言</b> .....	28
<b>3.2 群青蓝样品的表征</b> .....	28
3.2.1 群青蓝的热分析研究.....	28
3.2.2 群青颜料颗粒表面薄膜成分分析.....	30
3.2.3 群青蓝颜料的红外光谱 (FT-IR) 分析 .....	33
3.2.4 群青颜料的紫外-可见固相透射光谱分析 .....	35
3.2.5 群青蓝颜料颗粒度及氮气吸脱附表征.....	37

---

3.2.6 群青蓝的扫描电镜 (SEM) 分析 .....	39
<b>3.3 四种包膜工艺所得群青颜料耐酸性能的差异 .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 成膜条件对二氧化硅密沉积薄膜的影响 .....</b>	<b>43</b>
3.4.1 硅酸钠用量对群青蓝耐酸性能的影响 .....	44
3.4.2 料浆固液比对群青蓝耐酸性能的影响 .....	45
3.4.3 成膜温度对群青蓝耐酸性能的影响 .....	46
3.4.4 成膜溶液 pH 值对群青蓝耐酸性能的影响 .....	47
3.4.5 沉积时间对群青蓝耐酸性能的影响 .....	48
<b>第四章 结 论 .....</b>	<b>50</b>
<b>参 考 文 献 .....</b>	<b>52</b>
<b>攻读硕士学位期间发表的学术论文 .....</b>	<b>60</b>
<b>致 谢 语 .....</b>	<b>61</b>

## Table of contents

<b>Abstract</b> .....	III
<b>Chapter 1 Literature review</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Structure and properties of ultramarine blue</b> .....	2
<b>1.3 Application of ultramarine blue</b> .....	2
<b>1.4 Development of acid-resisting ultramarine blue</b> .....	3
<b>1.5 Methods for the preparation of silica film</b> .....	3
1.5.1 Liquid phase deposition.....	3
1.5.1.1 Principle of liquid phase deposition.....	4
1.5.1.2 Development of silica film prepared by liquid phase deposition.....	4
1.5.2 Dense silica coatings.....	6
1.5.2.1 Principle of dense silica coatings.....	7
1.5.2.2 Development of silica film prepared by dense silica coatings.....	8
1.5.3 Sol-gel.....	10
1.5.3.1 Principle of Sol-gel.....	11
1.5.3.2 Development of silica film prepared by Sol-gel.....	12
1.5.4 Particle Microencapsulation .....	13
1.5.4.1 Development of silica coated ultramarine blue prepared by Particle Microencapsulation.....	13
<b>1.6 Advantages and disadvantages of silica coating</b> .....	14
<b>1.7 Research contents and its significance</b> .....	15
<b>Chapter 2 Experimental section</b> .....	17
<b>2.1 Materials</b> .....	17
<b>2.2 Experiment apparatus</b> .....	17
<b>2.3 Preparation of silica coated ultramarine blue</b> .....	19
2.3.1 Dense Silica Coatings.....	19
2.3.2 Sol-gel.....	19

---

2.3.3 Two-step silica coatings.....	19
<b>2.4 Analysis methods.....</b>	<b>20</b>
2.4.1 Simultaneous DSC and differential thermal analysis.....	20
2.4.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	21
2.4.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	21
2.4.4 UV-Vis Analysis.....	22
2.4.5 Isothermal adsorption and desorption of N <sub>2</sub> .....	23
2.4.5.1 Measurement of specific surface area.....	24
2.4.5.2 Pore diameter analysis.....	25
2.4.6 Scanning Electron Microscope (SEM).....	26
2.4.7 Evaluation of acid resistance of ultramarine blue.....	26
<b>Chapter 3 Results and discussion.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Characterization of ultramarine blue.....</b>	<b>28</b>
3.2.1 Thermoanalysis of ultramarine blue pigment.....	28
3.2.2 Composition of the surface on ultramarine blue.....	30
3.2.3 FT-IR analysis of ultramarine blue.....	33
3.2.4 UV-Vis analysis of ultramarine blue.....	35
3.2.5 Particle size and Isothermal adsorption and desorption of N <sub>2</sub> analysis of ultramarine blue.....	37
3.2.6 SEM analysis of ultramarine blue.....	39
<b>3.3 Difference in acid resistance of the samples prepared by four methods.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Effect of conditions of the film formation by dense silica coatings.....</b>	<b>43</b>
3.4.1 Effect of dosage of Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> on the acid resistance of ultramarine blue.....	44
3.4.2 Effect of solid-to-liquid ratio on the acid resistance of ultramarine blue.....	45
3.4.3 Effect of temperature on the acid resistance of ultramarine blue.....	46
3.4.4 Effect of pH on the acid resistance of ultramarine blue.....	47

3.4.5 Effect of the deposition time on the acid resistance of ultramarine blue.....	48
<b>Chapter 4 Conclusion.....</b>	<b>50</b>
<b>Reference.....</b>	<b>52</b>
<b>List of Publications .....</b>	<b>60</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>61</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## 第一章 文献综述

### 1.1 前言

群青是一种蓝色的无机矿物颜料，色调艳丽、清新，具有浓厚、鲜亮的红相蓝色（C. I. 颜料蓝 29）。主要成分为双硅酸铝、钠盐以及其他一些硫化物或硫酸盐，可用分子式  $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$  表示，其结构近似于天然矿物天青石[1-4]。

在 19 世纪以前，唯一可用来制造群青的原料天青石一直稀有而且贵重，只在智利和阿富汗有丰富的矿藏。这种被视做宝石的矿物通常被伟大的艺术创作而保存下来[5]，其中最著名有图坦卡蒙的纯金面具和泰姬玛哈陵的室内装饰。尽管那时候的天青石的昂贵程度高过黄金，文艺复兴时期的画家们仍然选择群青作为耶稣基督和圣母玛丽亚的衣服的颜色。1824 年，法国政府出高价给任何能够发现天青石替代物的人，最终法国颜料家 Jean Baptiste Guimet 在 1828 年赢得此奖项。自从合成群青的方法在 18 世纪早期被人们发现，群青立刻被广泛应用[6-8]。至今也没有发现任何其他颜料可以创造出同样饱满、鲜明及醒目的蓝色。

群青具有极好的耐光性、耐碱性及耐热性能，然而其存在着致命的缺陷——不耐酸性水溶液的腐蚀，即使是在有弱酸雨的自然环境中，其颜色也会渐渐暗淡许多。这大大限制了群青蓝在塑料制品和涂料等方面的应用，因此人们一直寻找各种方法来改善群青蓝颜料的耐酸性能。

### 1.2 群青蓝的结构与性质

群青蓝是以高岭石、碳酸钠和硫磺为主要原料，经高温煅烧而形成的具有方钠石结构的无机矿物颜料[3]。其三维构造为密堆积的削角八面体—— $\beta$  笼形骨架结构  $(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})^{3-}$ ，生色团多硫化物（ $\text{NaS}_3$  和  $\text{NaS}_2$ ）位于笼腔内，且以蓝生色团  $\text{S}^3$ [9-11]为多数，含少量黄生色团  $\text{S}^2$ [12-17]，如图 1-1 所示。

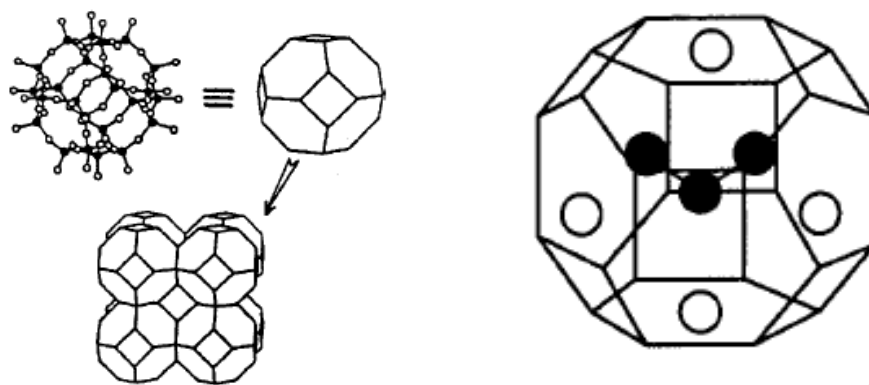


图 1-1 由  $\beta$  笼组成的方钠石结构(左)和  $\beta$  笼的内部构造 (右)

**Fig.1-1 Sodalite structure composed of  $\beta$  cages (a) and blue chromophore  $S_3^-$  (●)encapsulated in the  $\beta$  cages and surrounded by four sodium cations (○) (b).**

群青蓝具有极好的耐热性能 ( $>350\text{ }^\circ\text{C}$ ), 无色相迁移, 不溶解于有机溶剂或水中, 分散性能、耐光性能俱佳。折射率接近 1.5, 该值与油漆、塑料的折射率相似, 可在这些介质中呈现出透明的蓝色。

然而群青蓝颜料不耐酸性水溶液的腐蚀, 即使是在极稀的无机酸溶液或是酸性气氛中。稀的  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液可迅速破坏群青特有的晶格结构, 随着  $\beta$  笼形骨架的破裂及生色团的流出, 群青独有的鲜亮饱满的蓝色逐渐褪为灰白色, 并伴随着有硫化氢气体产生[18]。

### 1.3 群青蓝的应用

群青蓝的用途十分广泛, 可用在塑料、涂料、合成树脂、油墨、橡胶、建筑、纸张、洗涤剂、绘画颜料、化妆品等多种行业中。其中作用有以下几点:

(1) 提白和调色 群青蓝能消除白色制品中的黄色色光; 在灰、黑等色中掺入群青蓝, 可使颜色柔和有光泽。例如为了让电冰箱的内饰显得更白, 很多冰箱制造商利用群青来校色, 从而达到“蓝光增白”的效果。另外群青还广泛应用于洗衣增白剂, 纸张的调色(增白)等。

(2) 着色 使用群青蓝制成蓝色制品。如用在蓝色橡胶、工程塑料、合成树脂、油墨、涂料、油漆及化妆品中; 特别是油画色彩中, 群青蓝是必不可少的一种颜色。依据群青良好的热稳定性, 很容易分散于塑料并且完全不溶解。与其他的有机颜料不同, 群青在聚烯烃中保持本身的空间稳定性, 不会导致塑料产品扭曲变形。且由于群青本身就是透明的颜料, 它可以在透明的聚合物中创造出极



其醒目的“水晶蓝”效果。

(3) 其他用途 天然群青不仅具有捕获二氧化碳的功能[19-20]，还可以用作全氟化碳树脂的防老剂，氢化裂解催化剂及从海水中吸附铀等。

## 1.4 改善群青蓝耐酸性能的研究

自从 1953 年有文献报道对群青蓝颜料进行改性处理以来[21]，大量文献报导都集中在研究改变群青粒子的表面形貌方面，即通过在其颜料颗粒表面均匀地包覆上一层透明而致密  $\text{SiO}_2$  膜层，来保护群青蓝颜料颗粒的晶格结构不被酸性水溶液腐蚀而遭到破坏，从而来提高群青蓝的耐酸性能[4]。

由于颜料所具有的独特的蓝色来源于群青蓝特殊的  $\beta$  笼形骨架结构及位于笼腔内的多硫化钠导致发色，所以试图通过改良群青蓝的内部晶格结构来使其获得优良的耐酸性能是不可行的。只有对群青颜料进行表面改性处理，才是解决其遇酸即褪色该难题的唯一方法。

## 1.5 二氧化硅薄膜的制备方法

二氧化硅薄膜具有折射率低 ( $n=1.458$ )、光透过率高、抗侵蚀能力强以及良好的介电性质。通过对各种制备方法、制备工艺的开发和不同组分配比对所制得  $\text{SiO}_2$  薄膜性能影响的研究，制备出具有优良性能的透明  $\text{SiO}_2$  薄膜的工作已经取得了很大进展。目前制备二氧化硅薄膜的方法很多，运用于微粒基材类包膜的方法主要有液相沉积法 (LPD)、密沉积法 (DSC)、溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 和粒子微胶囊化技术。由于相关文献对这四种二氧化硅包膜技术的研究已较为深入，现已形成了各自公认的成膜理论模型。

### 1.5.1 液相沉积法 (Liquid Phase Deposition, LPD)

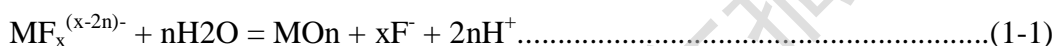
液相沉积法是近年来在湿化学法中发展的一种成膜方法，1988年Nagayama [22] 首次报导。用此法只需在适当反应液中浸入基片，在基片上就会沉积出氧化物或氢氧化物的均一致密的薄膜，成膜过程不需热处理，不需昂贵的设备，操作简单，对环境影响较小，被称为soft-process（柔性过程）。因此越来越受到世人的关注，尤其是在制备功能性氧化物薄膜中得到了广泛的应用。

### 1.5.1.1 液相沉积法的原理

液相沉积法的原理是通过液相中原子或分子的自身作用或者是通过加入某些可以与原料反应的物质，驱动成膜物质沉积在基片上形成薄膜。

液相沉淀法[22-36]是从金属氟化物 $[MF_n]^{m-n}$ 的水溶液中生成氧化物薄膜的方法，通过添加水、硼酸（ $H_3BO_3$ ）或者金属 Al 使金属氟化物缓慢水解。其中水直接促使生成氧化物， $H_3BO_3$  和 Al 作为氟离子的捕获剂，促进水解，从而使金属氧化物沉积在基体表面。该法要求对水解反应以及溶液的过饱和度有很好的控制。另外，薄膜的形成过程是在强酸性的溶液中进行的。

金属氟化物的加水分解平衡反应是[37]：



为使溶液中形成更为稳定的络合物，向溶液中加入氟离子消耗剂金属铝、硼酸等，使式的化学平衡向右移动：



由于  $H_3BO_3$  或金属 Al 的加入消耗了非配位的  $F^-$  离子，促使水解反应 (1-1) 进行。通常选用  $H_3BO_3$  为氟离子捕获剂，因为  $H_3BO_3$  不仅可以作为氟离子捕获剂，而且它与 HF 反应生成的  $H_2O$  又可以推动 (1-1) 式向右进行。因为水溶液中物质移动的平均自由程很短，故析出的金属氧化物能不拘表面积、表面形状而在与溶液接触的基体表面均匀地析出，形成氧化物成膜。

### 1.5.1.2 液相沉积二氧化硅薄膜法的研究进展

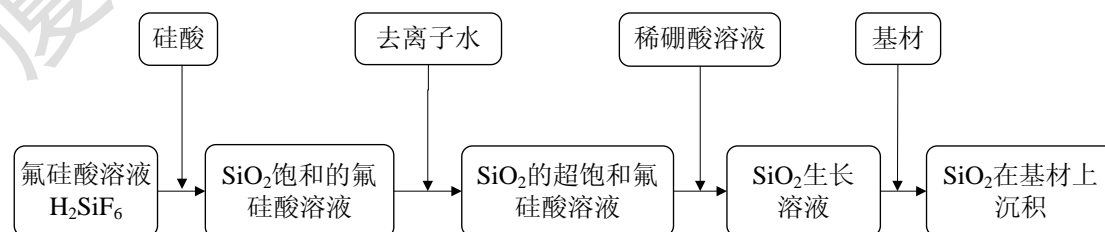


图 1-2 液相沉积法在基质表面进行  $SiO_2$  沉积的工艺流程示意图[38]

Fig. 1-2 Sequences for preparation of LPD silica coatings on matrixes.

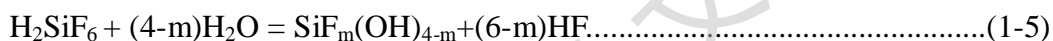
以 SiO<sub>2</sub> 膜为例[22, 35], 采用液相沉积法对基质表面进行二氧化硅薄膜沉积工艺的具体流程见图 1-2:

制备 SiO<sub>2</sub> 膜时通常使用 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的水溶液为反应液, 在溶液中溶入过饱和的 SiO<sub>2</sub> (以 SiO<sub>2</sub>、硅胶或硅酸的形式加入), 溶液中的反应是:

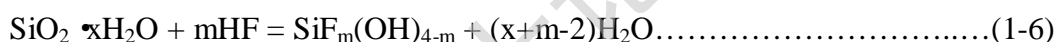


实验中一般采用三种办法使 SiO<sub>2</sub> 从溶液中析出到基片上: 加 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Al 或 H<sub>2</sub>O。H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 Al 与 HF 反应分别形成 BF<sup>4-</sup> 或 AlF<sub>3</sub>, 消耗反应液中的 HF, 推动 (1-4) 式的平衡向右移动, 于是有更多 SiO<sub>2</sub> 形成。加水也能使反应 (1-4) 向右移动, 从而有利于 SiO<sub>2</sub> 析出。

有些研究人员提出, 在 (1-4) 式的反应中, 事实上存在中间物种 SiF<sub>m</sub>(OH)<sub>4-m</sub> 在反应液中出现, 它决定了 LPD 法对 SiO<sub>2</sub> 的析出, 相应的反应是:



加入硅酸使溶液中出现了另一反应:



反应(1-6)消耗 HF 促使中间物种 SiF<sub>m</sub>(OH)<sub>4-m</sub> (m<4) 的形成, 同样, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 或 Al 的加入也能促进中间物种 SiF<sub>m</sub>(OH)<sub>4-m</sub> 的形成。SiF<sub>m</sub>(OH)<sub>4-m</sub> 与基片或溶液中的物质反应使溶液中形成 SiO<sub>2</sub>。相应的成膜的沉积反应是:



上面的反应表明液相沉积法只能在表面有-OH 的基片上形成, 基片表面状况极大地影响着析出过程。将基片用适当浓度和碱度的氨水处理, 有利于-OH 的产生从而可促进 SiO<sub>2</sub> 薄膜的形成。由于基片上单位面积的 Si-OH 键的数量是常数, 独立于基片的表面积和反应液的体积, 所以薄膜的生长是表面控制的, 以单位时间内薄膜厚度的增加来表征的薄膜的生长速率是恒定的。通过控制反应液的各物质的浓度、反应时间、反应温度可得到与其厚度的薄膜。

Huang C.J.等[39]将液相沉积工艺进行了改良, 并应用到了对超大规格的集成电路板表面进行二氧化硅薄膜沉积的领域。该工艺通过对基材薄片进行表面预处理, 即浸入 HF 溶液中, 使得只含有 Si 元素的基材表面获得大量的 Si-H 键, Si-H 基团在超纯水中可迅速水解生成 Si-OH, 这样就可可在硅片上采用液相沉积法得到二氧化硅薄膜, 预处理步骤不仅加快了硅片表面二氧化硅的液相沉积速率,

而且得到了更加优质的薄膜，薄膜的折射率高达 1.47。

### 1.5.2 二氧化硅密沉积 (Dense Silica Coatings, DSC)

二氧化硅密沉积(Dense silica coatings)现已广泛应用于粉体材料的表面改性，例如在  $\text{TiO}_2$  粉末颗粒表面包覆上一层致密的二氧化硅薄层，可以抑制其本身具有的光催化降解性能，选择性沸石的表面易起催化作用促进不期望的反应进行，改善填料在塑料制品的基质中的分散性能等均可利用到  $\text{SiO}_2$  密沉积技术。1959 年 Iler[40]在其发表的一篇关于在二氧化钛表面包覆二氧化硅膜层的专利中首次对该工艺过程进行了详细的描述。图 1-3 为在二氧化钛粉末颗粒表面沉积二氧化硅膜层的工艺流程图。

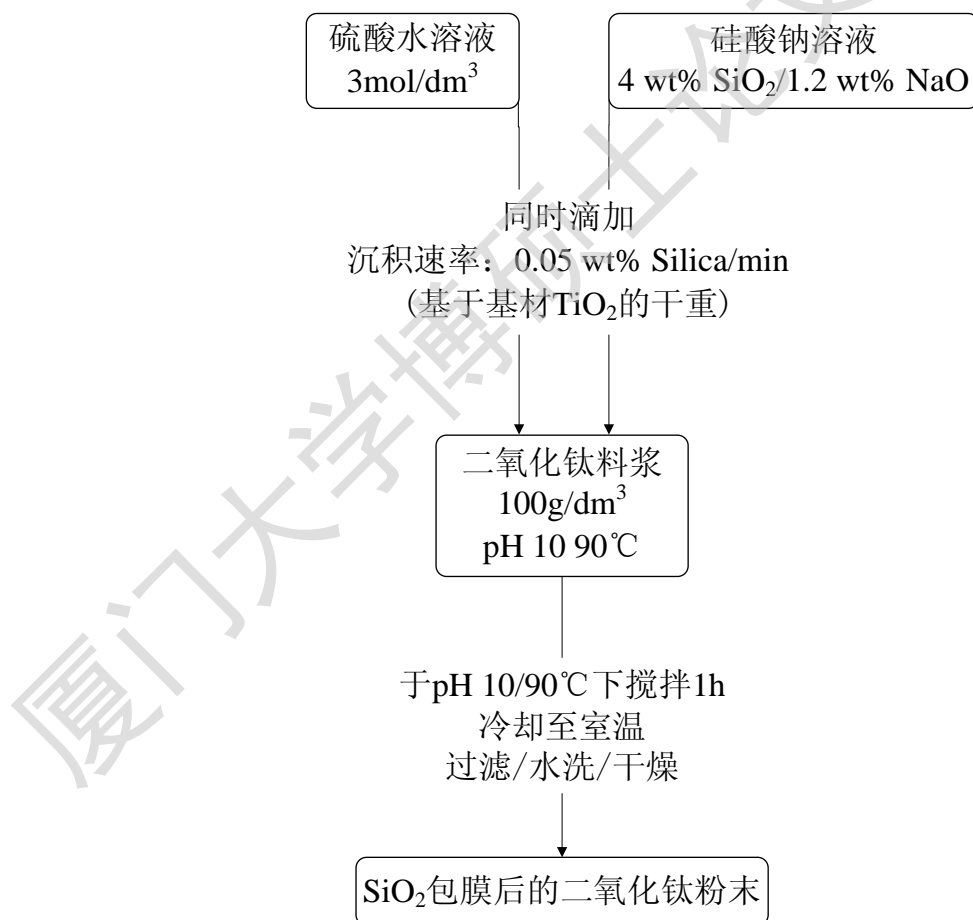


图 1-3 二氧化钛颗粒表面  $\text{SiO}_2$  密沉积的工艺流程示意图

Fig. 1-3 Sequences for preparation of Iler DS coatings on titania particles.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库