



逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

溶膠凝膠法合成單一分散之  
氧化矽奈米微球  
Sol-Gel Derived Synthesis of  
Monodispersed Silica Nanospheres

作者：廖益廷

系級：材料三甲

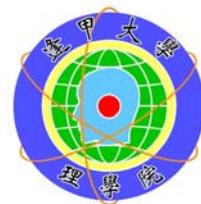
學號：D9378977

指導老師：駱榮富 教授

課程名稱：專題研究

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：95 學年度 第一 學期



## 摘 要

本實驗的目的利用溶膠-凝膠法(Sol-Gel)反應機制以 TEOS (Tetraethyl Orthosilicate)、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{EtOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  適量劑量配比與不同溫度之條件及轉速下，製備具單一尺寸( $\pm 10\%$ )與單一分散特性之次微米至奈米  $\text{SiO}_2$  微球(70~700 nm)。本實驗所合成之  $\text{SiO}_2$  微球由 TEOS(5~10 ml)的水解與縮合反應過程去探討。合成微細粒徑之  $\text{SiO}_2$  微球與添加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使用劑量(10~20 ml)、 $\text{H}_2\text{O}$ (1~5 ml)或  $\text{EtOH}$ (50~200 ml)在溶膠-凝膠系統中之使用量與反應溫度(25~80°C)及磁石攪拌轉速(100、300、500 rpm)之相互關係，並觀察各參數間合成粒徑尺寸與分佈的變化情形。由結果發現到二氧化矽顆粒的大小都會受其改變而改變；當 TEOS、 $\text{NH}_3$  的劑量減少，反應溫度增加，粒子大小會隨之變小，而隨著水的濃度增加粒子大小則會有先升後降的現象；另外，透過轉速的控制可對其尺寸作 100 nm 以內的微調；粒徑分佈方面， $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的劑量增加會得到較均一的顆粒大小。由此得知，欲合成奈米級之二氧化矽，需將 TEOS、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  的劑量降低，選擇在較高的反應溫度下進行，且不宜超過乙純的沸點(78.3°C)。本實驗中以 TEOS(5 ml)、 $\text{H}_2\text{O}$  (1 ml)、 $\text{NH}_3$  (20 ml)，並以乙醇(100 ml)當作溶劑，70°C 下反應時，可成功的合成出單一分散且局部自組裝之奈米級的二氧化矽(粒徑 70 nm)。

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

以溶膠-凝膠法所衍生之  $\text{SiO}_2$  微球屬多孔非晶質材料，其內部具有大量結晶水與  $\text{OH}^-$  離子存在，我們將使用熱分析系統如熱重分析儀 (TGA) 與示差掃描熱分析儀 (DSC) 與 X 光繞射光譜儀 (XRD)，以探討溶膠-凝膠法合成之  $\text{SiO}_2$  微球過程中於不同煅燒溫度下，熱重損失、比表面積與非晶型態與結晶型態間的相轉變情形。【1】

關鍵詞：二氧化矽 (Silica)、光子晶體 (Photonic Crystal)、膠體晶體 (Colloidal Crystal)、單一分散懸浮液 (Monodispersed Suspension)、溶膠凝膠法 (Sol-Gel)、光子能帶結構 (Photonic Band Structures)、自組裝 (Self-Assembly)

# 目 錄

摘要.....	I
目錄.....	III
第一章 緒 論 .....	1
1.1 前言.....	1
1.2 光子晶體製作技術簡介.....	4
1.3 自組裝機制與製程.....	5
1.4 研究目的及研究重點.....	8
第二章 文獻回顧與探討 .....	11
2.1 製備奈米二氧化矽的起源與及方法概述.....	11
2.2 溶膠凝膠法基本原理.....	12
2.3 粉體成核與成長機制.....	15
2.4 製備參數對單一分散之奈米二氧化矽之影響.....	19
第三章 實驗步驟與方法.....	25
3.1 製備具單一分散特性之 SiO <sub>2</sub> 次微米至奈米微球.....	25
3.2 反應物劑量比、起始劑與催化劑之劑量比控制懸浮液之配置.....	25
3.2.1 反應物劑量比的控制.....	27
3.2.2 起始劑與催化劑之劑量比控制.....	27
3.3 反應溫度以及轉速的控制.....	27
3.4 雷射粒徑分析.....	28
3.5 TGA 與 DSC 分析.....	28
3.6 BET 與 XRD 分析.....	30
第四章 結果與討論.....	31
4.1 H <sub>2</sub> O 與 TEOS 劑量比的控制.....	31
4.2 NH <sub>4</sub> OH 與 TEOS 劑量比的控制.....	35
4.3 H <sub>2</sub> O 與 TEOS 劑量比的控制.....	38
4.4 NH <sub>4</sub> OH 與 TEOS 劑量比的控制.....	41
4.5 反應溫度以及轉速的控制.....	45
第五章 結 論.....	48
參考文獻.....	50

# 第一章 緒 論

## 1.1 前 言

隨著奈米材料的蓬勃發展，奈米尺寸의各種材料也不斷的被開發設計以調變它的聲、光、電、磁等特性，以期能應用於更多元化的工業領域。除了呈現傳統材料結構及製造技術的微細化外，奈米材料特有的性質及其前瞻的製造方法，使奈米科技的發展更多元化，對於奈米科技的產業化進程起了深遠的作用。奈米二氧化矽可製備成透明多孔的氣膠(Aerogel)用為透明絕熱膜，也可當成半導體工業化學機械研磨法(CMP)中之主要研磨材料，使積體電路各層之表面平坦化。除此，奈米二氧化矽尚可添加於電子封裝材料上，或作為金屬、磁器、紙張等表面塗層材料。

由於吾人欲製備的次微米級與奈米級二氧化矽微球具備單一尺寸與單分散特性，故往後可將其利用重力沉降法、電泳自組裝法，使其形成有序排列的光子晶體結構。光子晶體的概念首先由 Sajeev John 和 Eli Yablonovitch【1】在 1987 年分別提出，意即當物質具有週期性的奈米結構，藉由陶瓷材料與孔隙間的空氣之兩種不同介電常數呈現週期性變化關係，當光波進入時，由於反射波對入射波造成干涉，阻擋某些頻率振盪之光波通過，會產生一個光子能隙 (Photonic Band

Gap; PBG)，在此能隙範圍內所屬的光線頻率皆將無法穿透。光子晶體可使光波行進做出大角度的轉彎動作，且其能量損失近乎於零，可廣泛應用於光通訊元件設備。目前光子晶體可利用機械加工、半導體微奈米製造、雷射干涉微影製造及材料的自我組織等方法製作，其中簡便且經濟的方法乃由單一直徑微球，如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或二氧化矽陶瓷微球堆積而得。但為了獲得具有適當光學特性的光子晶體，必須精密控制晶格結構、晶格常數、微球與空氣折射係數比值等因素，以進一步期望能形成具有三維方向的完全能隙的光子晶體。光子晶體結合奈米技術促使其不單光是處理微波訊息，同時將光子波長微波波長減小到紅外光(IR)及可見光(Visible)範圍，使得光子晶體應用面更為廣泛。根據巨孔洞(Macroporous)材料(100~1000 nm)之多孔結構恰巧具有改變光波在物質中的電磁特性的概念，Yablonovitch 指出具有電磁波波長尺度之週期排列之介質尺度若設計為波長之  $1/4 \sim 1/2$ ，即以遠紅外光與可見光之波長的 25~50% 估計，則該尺寸應為 80~800 nm 範圍，可使得光波在此高排列秩序的材料中傳輸行為，將宛如電子在晶體中般可被介質的空間結構、排列週期、結構形式以及介電常數所侷限。換言之，吾人不需要改變介質本身的化學結構，僅賴介質的波長尺度以及光子帶隙即能設計製造出具有不同光子特性的元件。

光子晶體雖然是個新名詞，但自然界中早已存在擁有這種性質的物質，盛產於澳洲的寶石蛋白石(Opal)即為一例【13】，如圖 1-1。蛋白石是由二氧化矽奈米球(Nano-Sphere)沉積形成的礦物，其色彩繽紛的外觀與色素無關，而是因為它幾何結構上的週期性使它具有光子能帶結構，隨著能隙位置不同，反射光的顏色也跟著變化；換言之，是光能隙在玩變彩把戲。



圖 1-1 蛋白石是礦物界的光子晶體 <http://nano.nchc.org.tw>

在生物界中，也不乏光子晶體的蹤影。以花間飛舞的蝴蝶為例如，圖 1-2，其翅膀上的斑斕色彩，其實是鱗粉上排列整齊的次微米結構，選擇性反射日光的結果。幾年前，科學家發現澳洲海老鼠的毛髮也具有六角晶格結構，為生物界的光子晶體又添一例。

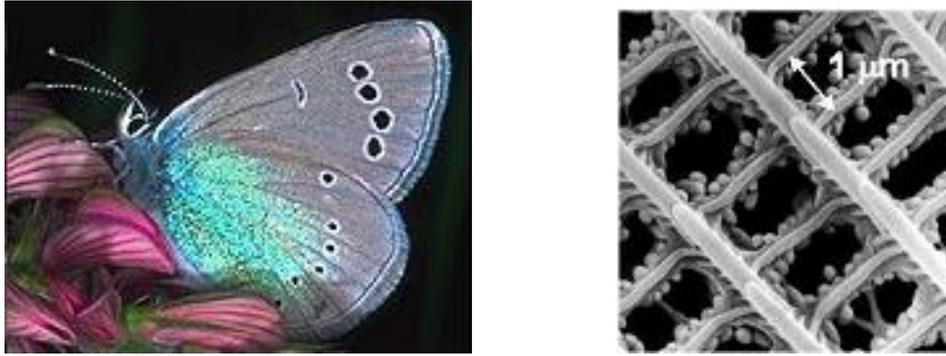


圖 1-2 翅膀鱗粉具有光子晶體結構的蝴蝶 【<http://nano.nchc.org.tw>】

## 1.2 光子晶體製作技術簡介

一般言之，製作光子晶體技術區分為兩種，(1)微影技術與(2)自組裝技術兩種【2】。使用微影技術的動機是為了實現具有週期性的結構，及材料成分之空間週期性變化，由顯影蝕刻製程製作出具有週期性折射率的晶體結構。目前使用的微影技術乃以各種能量束如電子束 (Electron Beam, EB)、原子力顯微術 (Atomic Force Microscopy, AFM)、雷射直寫 (Direct Laser-writing)，雷射干涉 (Multi-beam Laser Interference)，與X 光等手段。然此技術的優點在於製程控制及在結構設計上的精確度相當優良，並與現行半導體元件製作方式互相兼容，減少元件間互連 (Interconnection) 所衍生的困擾，光與電的訊號整合 (Integration) 亦較易達成，惟其缺點在於製作成本很高且欲獲得真實三度空間之複雜形狀光子晶體良品率並不是令人滿意。

自我組裝技術則藉由自組裝 (Self-Assembly or Self-Organization)

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

機制形成光子晶體，首先將具微米尺寸的球型高分子或氧化矽粉體加入水系或非水系溶劑之中，因粉體間電雙層之交互作用而產生單一分散膠體或懸浮液(Monodispersed Colloid or Suspension)，接著利用電泳方式(Electrophoresis)、重力沈降(Gravitational Sedimentation)與物理禁錮法(Physical Confinement)等途徑，以形成所欲獲得的 3-D 規則排列微球自組裝結構。

### 1.3 自組裝機制與製程

自組裝(Self-assembly; SA)或稱自我組織(Self-Organization)乃以膠體(Colloid)為先導物，膠體中的超微顆粒自發性地排列成規則有序的晶體結構。相較於奈米微影技術，以自組裝方法製作光子晶體的特點較為簡單、產率高、成本低。例如目前人工合成方式製作蛋白石晶體的路徑是將高分子聚苯乙烯(PS)或二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )微球，均勻分散於溶劑中，調整存在於粉體表面間之相互作用力，利用重力沈降(Sedimentation)，自然地形成規則排列的微球沈積結構。利用這種三度空間週期排列結構當做模板(Template)，以高折射率材料滲入微球之間的空隙並固化燒結，再去除或腐蝕高分子或  $\text{SiO}_2$  微球部分，以獲得反蛋白石結構(IOS)的光子晶體。為了讓我們可以一目瞭然各種途徑的自組裝製程，(參見表 1)整理出目前大家熟知的自組裝模板與

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

三維膠體陣列方法製備巨孔洞結構材料，並應用於光子晶體材料開發的一些實例。

奈米結構的自組裝體系是指通過弱的和較小方向性的非共價鍵如氫鍵、凡得瓦耳力和弱離子鍵協同作用把原子、離子或分子連接在一起並構築成一個奈米結構或奈米化圖案。奈米自組裝結構的形成條件:(a)須存在有足夠的非共價鍵或氫鍵，(b)使得自組裝系統能量有下降趨勢，否則難以形成穩定的自組裝體系。自組裝機理是透過奈米顆粒間存在的非共價力(Non-Covalent Forces)，這些較弱的吸引力包括：氫鍵(Hydrogen Bonding)， $\pi$ - $\pi$ 疊合( $\pi$ - $\pi$  Stacking)，靜電力(Electrostatic Force)，凡得瓦力(Van der Waals Force)，疏水及親水力(Hydrophobic and Hydrophilic Interactions)。

自組裝方法是利用濕化學合成(Wet Chemical Synthesis)的途徑，使膠態粒子如  $\text{SiO}_2$  或  $\text{ZnS}$ ，來自組裝組成不同晶格的光子晶體，其中粒子的直徑範圍從小於 100 nm 到數 $\mu\text{m}$ ，故可利用於可見光和近紅外線(NIR)頻段。然而自組裝方法可製作細微的有序結構，但是在光子晶體成長過程中，晶格一致性若是失控，則容易導入很多晶格缺陷，而破壞了光帶隙結構。由於膠體粒子的介電係數並不很高，因此也不易形成一全光帶隙。解決低介電係數的方法，乃在光子晶體中加入高介電材料如  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Si}$ ，再將原來晶體粒子移除，遂成為具有高介電

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

係數對比的反蛋白石結構(Inverse Opal Structure; IOS)。由於本研究著重在前導物氧化矽粉體的製備，故對於後製程並不多做著墨，值得一提的是本實驗所做的單一分散粒徑的氧化矽奈米微球已有局部自組裝效果。

表 1、利用模板與 3 D 膠體陣列製備巨孔洞結構材料之實例【2】

模板	多孔材料	前驅物	模板去除方式及結果	文獻
高分子球	聚氨酯(PU), 聚丙烯酸酯(PMMA)共聚物 Au Ni, NiO SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, WO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , Y <sub>0.043</sub> Zr <sub>0.957</sub> O <sub>2</sub> , AlPO <sub>4</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 乙 烯 基 (Vinyl) 或 氰 基 (Cyano)官能基矽酸鹽	UV 固化預聚物 (NOA, SK-9) 金奈米粉體 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni Snowtex ZI, Snowtex OI TiO <sub>2</sub> 奈米粉體 金屬醇氧化物, 金屬 氯化物	溶劑萃取獲得有序結構 溶劑萃取獲得部分有序結構 煅燒後獲得部分有序結構 煅燒後獲得有序結構 煅燒後獲得有序結構 煅燒或溶劑萃取獲得有序或 部分有序結構	【27, 28】 【29】 【30】 【30,31】 【32~41】
SiO <sub>2</sub> 膠體	有機高分子 碳 Ni, Cu, Ag, Au, Pt CdS, CdSe CdSe	有機單體 熱固型酚醛樹脂, CVD 無電鍍在金奈米 粉體 CdSO <sub>4</sub> , SeO <sub>2</sub> CdSe 奈米粉體	HF 蝕刻獲得有序或部分有 序結構 HF 蝕刻獲得有序結構 HF 蝕刻獲得有序結構 HF 蝕刻獲得有序結構 HF 蝕刻獲得有序結構	【35,42 ~45】 【46】 【43】 【47】 【48】
乳膠模板 (Emulsion Templates)	聚 丙 烯 醯 胺 (Polyacrylamide) SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=CHCONH <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> C=CHCONH <sub>2</sub> ) CH <sub>2</sub> 金屬醇氧化物	乾燥後為無序結構 乾燥並煅燒後獲得無序結構	【49】 【49,50】

(逢甲大學材料科學系陶瓷實驗室整理)

## 1.4 研究目的及研究重點

本計畫研究的動機即嘗試開發一低成本、可量產的方法，大量製作二氧化矽粉體，並且探討製程控制變因對於二氧化矽微結構的改變，期望尋求一穩定製程後，合成出較品質良好的氧化矽粉體，且利用溶膠-凝膠製程技術則可以在較低粘度溶液中，形成充分分散之補強性SiO<sub>2</sub>奈米微粒子，本研究計劃欲將以溶膠-凝膠法單所製得的分散SiO<sub>2</sub>微球應用於奈米科技研發工作之中，它可發揮到下列高科技之應用如：

- (a)分析檢測標準物質，用於校正測量尺寸之各種儀器；
- (b)依不同需求之內核材料而包覆不同結構的殼層(Core-Shell)材料；
- (c)做為自組裝蛋白石結構；
- (d)為高科技平台之光子晶體、光功能奈米薄膜、光電器件等基本材料；
- (e)為防偽材料(Anti-counterfeiting)，大幅增加仿製的困難度；
- (f)球形SiO<sub>2</sub>微粉可作為環氧塑封料及半導體積體電路的填充料。

將各種利用合成氧化矽粉體的研究成果做比較，溶膠-凝膠法乃利用金屬醇鹽或無機鹽經水解直接形成溶膠或經解凝形成溶膠(高分子

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

和微粒分散的膠體)，然後使溶質聚合凝膠化，再將凝膠乾燥，熱分解(Pyrolysis)，去除有機成分，最後得到無機奈米材料。溶膠-凝膠法的化學均勻性好、純度高、顆粒細、膠粒尺寸小於100 nm、並且可容納不溶性或不沉澱組成，使其均勻地分散在含不產生沉澱組分的溶液中，經凝膠化(Gelation)，不溶性成分可自然地固定在凝膠體系中，不溶性組成顆粒愈細，體系化學均勻性愈佳。利用溶膠-凝膠法(Sol-Gel)來製備奈米級的有機-無機混成材料是一種具有前瞻性的製備方法。化學法合成氧化矽粉體的優點在於它具有成本低、步驟簡單、再現性佳以及能製作較大量的氧化矽粉體。其優點詳列如下：

- (1)在低溫合成可大幅降低升溫設備成本；
- (2)所需之儀器設備少；
- (3)有機與無機物的比例可依材質所需而自由調整；
- (4)產物容易達成均一性等特性；
- (5)容易精確控制薄膜結構，如孔隙率、比表面積等；
- (6)易在表面積大之基材上覆蓋。

然而溶膠-凝膠法仍有其困難須克服(1)在乾燥過程中因溶劑蒸發所產生的收縮現象，易使產物發生龜裂情形；(2)易產生微細孔洞；(3)所用之有機溶劑會汙染環境。因此實驗過程須小心謹慎，以避免不必要的情形發生。

若是以Hui Cao【2】教授的理論，則以粉體所堆疊而成的光子晶體可應用於與粒徑數量級相當的波長範圍之電磁波訊號傳遞，未來可使用在光傳輸及無線通訊的領域。一般而言，乾燥過程中凝膠結構之收縮率變化情形較巨，是製程上常遭遇之問題。茲將本實驗的研究目的及重點整理歸納為以下諸點方向：

1. 將 TEOS (ACROS; 型號 A0139346)、EtOH、H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>OH (日本試藥; 型號 PL04891)之最佳配比調配出，並討論各種配比對合成微粒之粒徑影響，例如 H<sub>2</sub>O 與 TEOS 劑量體積比的控制、NH<sub>4</sub>OH 與 TEOS 劑量配比的控制等。
2. 經由反應時間之精確控制，以研究攪拌速度對微球造成的影響。
3. 探討溫度對粒徑大小影響，並製作出次微米至奈米尺寸的SiO<sub>2</sub>微球。
4. 我們將利用熱分析系統如熱重分析儀(TGA)與示差掃描熱分析儀(DSC)與X光繞射光譜儀(XRD)以探討溶膠-凝膠法合成之SiO<sub>2</sub>微球過程中於不同煅燒溫度下，熱重損失、比表面積與非晶型態與結晶型態間的相轉變情形。

吾人將利用溶膠凝膠法(Sol-Gel)綜合上述參數，製備出一系列具單一尺寸與單一分散特性之SiO<sub>2</sub>微球，並觀察其合成粒徑與分佈的變化情形；並對其物理性質做分析。

## 第二章 文獻回顧與探討

### 2.1 製備奈米二氧化矽的起源與及方法概述

二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )的發現者首推Ebelman and Graham兩位學者(1946)【3】，以TEOS為起始原料完成的製作。在1960年起，溶膠-凝膠法逐漸被化學家們重視並專注於反應的現象，接著固體觸媒的應用研究和商業化研究展開持續的進行。

一般而言，製備奈米二氧化矽和傳統二氧化矽一樣，可由不同的起始原料合成，而其程序多半以簡易的溶膠-凝膠反應程序(Sol-Gel Process)來進行，藉由水解(Hydrolysis)、縮聚合(Polycondensatio)的方式來合成多孔性的奈米二氧化矽。其中，矽烷氧化物先經由水解產生中間產物，再經逐步縮合反應形成三度空間的網狀結構而限制了分子的行動，所以可產生一均相的凝膠樣品，再接著進行乾燥與鍛燒的過程，則可獲得較強硬的網狀膠體產物；若依其合成時所使用的原料不同，二氧化矽產品在物理表面特性上將有明顯的不同，當二氧化矽顆粒小於 100 nm 時，顆粒的表面能會變大，很容易藉由微弱的力量就產生聚集的現象，但也很容易再次的被分散打開來，此外，在奈米尺度下，它也具有高的比表面積、化學安定性、低膨脹係數、耐火性、反應性佳和低折射率等特性。

$\text{SiO}_2$  的合成為將 Tetraethoxysilane (TEOS)水解並用氨水催化。文獻中【5】利用控制催化劑氨水的體積可以得到均一粒子大小範圍從 120-650 nm 的粉體粒子。本實驗透過溫度的精準控制，已成功製得單一分散粒徑的氧化矽奈米微球。

## 2.2 溶膠凝膠法基本原理

根據Jirgensons及Stranmanis【4】的定義：溶膠(Sol)是指膠體粒子(Colloid Particles)分散而懸浮於液體中，其顆粒大小約為1~100 nm；而凝膠(Gel)則為一網狀交聯結構物，其平均分子鏈長度超過數 mm，而孔洞大小平均約在數  $\mu\text{m}$ 左右。

膠體粒子均勻安定的分散於一連續相中，因為分散粒子很微小，故可忽略其重力效應，粒子以微布朗擴散(Brownian Diffusion)混亂運動方式懸浮於溶液中，兩相間以較短範圍作用力(Short-range Forces)維繫著，如凡得瓦爾(Van der Waals Force)吸引力或表面電荷作用力。凝膠(Gel)是則較無明確的定義，主要是溶膠之前驅物(Precursors)經化學反應，黏度突然大幅增加形成似果凍般之半固體分子結構；其形成原因乃是由於溶膠中，液體溶劑持續揮發作用，膠體粒子濃度增加，粒子間不穩定地互相碰撞而再聚合，而形成二次元、三次元、多次元再互相交聯，分子量因此變為相當大。在微觀上的觀察會發現，在液相溶液中當兩膠體粒子彼此接近時，會有數種相互作用力(Interactions)共同決定此二粒子是否會發生連結凝聚(Aggregation)的現象，這些相互作用力主要包括；凡得瓦爾吸引力(Van der Waals Attractive Forces)、電性相斥作用力(Electrical repulsion)、溶合力(Solvation faces)等。

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

溶膠凝膠法主要包含五個程序【5】：

1. 水解與聚縮合反應(Hydrolysis and condensation)
2. 凝膠化(Gelation)
3. 時效(Aging)
4. 乾燥(Drying)
5. 熱處理(Heat treating)

溶膠凝膠法所應用到的前驅物種類有烷氧化物(Alkoixde)、有機鹽類(Organics Salts)、無機鹽類(Inorganic Salts)、金屬氧化物(Metal Oxide)等多種。其選擇必須考慮許多因素，包括普遍性、價格、金屬含量、對水的敏感性、分解溫度及活性。如較高的金屬含量及低有機物含量製作出來的成品因體積收縮較小，較不易破裂。目前就溶膠凝膠法來說，大多選擇金屬烷氧化物當作前驅物，故本實驗是以TEOS為前驅物(Precursor)，用水為水解劑，以醇為溶劑來製備無機高分子化合物。主要包含水解反應(Hydrolysis)和聚縮合反應(Polycondensation)兩個階段，可用三個化學方程式來表示：

Hydrolysis



Polycondensation



溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

or



其中R為烷系官能基，如-CH<sub>3</sub>，-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。在溶液中之前驅物進行水解反應(Hydrolysis)形成微小粒子而變成分散之膠體顆粒，膠體顆粒在經一連串的聚縮反應(Polycondensation)，交鏈在一起，而得到網狀結構，就形成凝膠(圖2-2)，而凝膠所需的時間又與烷氧基的鏈長成正比。

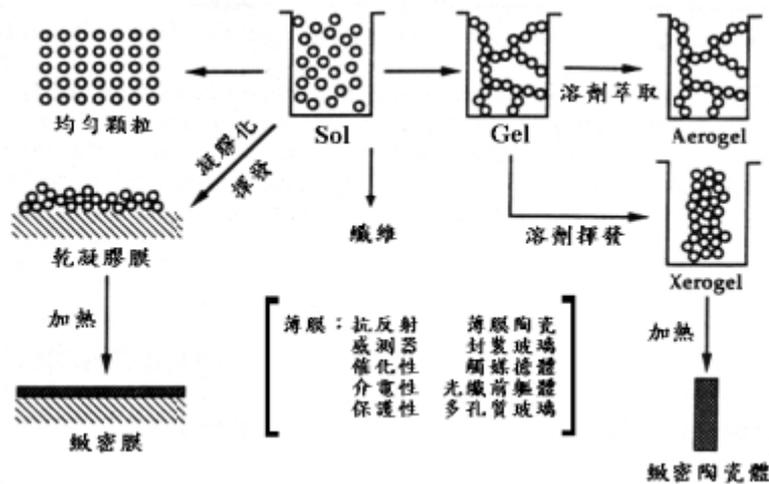


圖2-2 溶膠凝膠製程及產物。

水解反應(Hydrolysis)：

反應物Silicon Alkoxide【3】加水混合後，在酸或鹼催化下進行水解反應，產生均勻分散的膠體溶液(Sol)。

而產生了矽烷醇(Silanols, -Si-OH)和醇類(R-OH)。在Brinker(1988)

【3】的文獻中提到，水解反應的程度和速率的快慢，主要是受反應起始原料和觸媒種類及濃度的影響較為重要，溶劑和溫度的影響則次

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

之。1991年Matsuyama【3】等人將 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 分別在酸性(HCl)和鹼性( $\text{NH}_4\text{OH}$ )條件下進行水解，發現以HCl當催化劑兩天後 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 消失，產生多種寡聚物。可知反應於酸或鹼的條件下，會對水解和縮合有著決定性的影響。

聚縮合反應(Polycondensation)：

經由水解所得之產物(Silanols,  $-\text{Si}-\text{OH}$ )，其氫氧基會繼續與其它矽烷氧化之氧基或氫氧基進行水縮合和醇縮合反應，生成矽氧烷鍵( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ )，並形成架橋氫鍵釋出醇類或水，形成直鏈狀、網狀結構或團聚粒子，如方程式(2)和(3)所描述，根據學者Iler(1979)【3】所指出聚縮合反應會產生三個階段的反應機制：

1. 聚合單體形成核團粒子
2. 核團粒子的成長
3. 在粒子和粒子之間產生凝聚使成為粒子鏈，然後形成架橋相互穿接成為網狀結構，達到凝膠狀態。

## 2.3 粉體成核與成長機制

單一分散(Monodispersed)【6, 7】的粒子是指大小，形狀和分布皆均一的固體粒子。在以往文獻中提出許多單一分散粉體的製備方法。在許多研究中有利用沈澱的方式來製備出粉體粒子。此類方法對於粉

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

體製備環境以及條件有詳細的描述。包括 pH 值、濃度、溫度、時間、鹽類的種類等。這些反應條件都會影響到所合成粉體的特性(形狀、大小，粒徑分佈，結晶性)。對於粉體形成機構缺乏完整的解釋。根據以往的研究，La Mer、E. Matijevic 及 C. J. Serna【8~10】等人曾對固體粒子的形成機構提出數種理論系統。

當固體粒子要從在溶液中析出形成第二相時，第一階段要先發生的成核(指的是最初凝聚相的生成)。接著這些最初形成的粒子再逐漸成長至最終大小。因此許多製備的方法以及形成理論，就針對這兩部份為對象加以發展。

(A) 成核部份：

Matijevic 等人曾經研究過數十種粉體的合成方法，利用控制成核的方法來達成製備單一分佈粉體，分為三種類型：

a. 強制水解型(Forges Hydrolysis)：

利用金屬鹽類在某特定溫度下持溫或熟化數十小時，利用金屬離子的水合物，經過去氫(Deprotonation)形成氫氧化物(可能是沈澱物或溶液中的溶質)，然後再反應形成金屬的氧化物產物。因為反應環境 pH 些微的變化會導致生成不同組成、不同形態的產物。故藉著精確地控制熟化溫度和溶液 pH 值等實驗條件，便可以控制溶液中過飽和度的適度釋放來調整粒子成核和成長。

b. OH控制釋放型(Controlled Release of OH Ion) :

利用尿素、甲胺、HMT(六亞甲基胺)等作為沈澱劑，利用該化合物在經過高溫加熱後才會產生分解反應，緩慢放出 $\text{NH}_3$ 離子，同時生成OH離子。所以利用控制溫度和反應物濃度兩種方式來調整離子的生成速度，製備出不同形態的碳酸氫氧化物或氫氧化物。

c. 有機金屬分解型(Decomposition of Organicmetallic Compound) :

主要分為兩類，一種是利用有機金屬醇鹽，經水解反應形成粉體；另外就是利用金屬離子和有機物形成可溶性的錯合物後，以調整溫度來控制錯合物分解釋出金屬離子的速度。金屬離子經過一連串反應生成氧化物或氫氧化物微核。這些微核再經過成長步驟至最終大小。

(B) 成長部份：

La Mer在他合成硫磺粒子的系統中提出粒子成核成長的理論。他認為單一分散的粒子的形成過程中，第一步先使溶液達到過飽和濃度；第二步再利用反應、加熱的方式，使溶質析出形成微核。假設所有粒子都是同一時間、個別地、短時間內形成微核，然後溶質的分子再經過溶液、固體分子表面的擴散進入核種內，使成長至最終大小。此理論合理解釋了均一球型硫磺粒子的生成。但是在後續的研究中發現此模型只適用於少數的例子，在多數粒子合成系統中，粉體是由更小的成長單位經過凝聚的步驟而生成如圖 2-3。沒有規則的凝聚

過程會產生不同形態的粉體粒子，所以要生成單一分佈的粒子，有規則的凝聚過程是必需的。

另外，在Serna【11】等人的研究報告亦提出了一可能機制，他們認為在許多系統中固體粒子不是單純以最小單位在溶液中擴散作為唯一成長方式。他們認為成核與成長並不是完全分為兩階段、而是陸續發生。同時粒子在經過成核後，不是經過溶質在溶液中擴散至固體表面而成長，而是以一次粒子經由凝聚的方式成最終的固體粒子(圖2-3)。

學者Zhao【3】等人亦提出，膠體粒子的產生可能在水解反應時就有存在，而成核作用(Nucleation)在聚縮合反應中因為較微小的膠體粒子彼此碰撞並結合形成較穩定的核團粒子(Cluster)。所產生的核團假設均為球狀，穩定的核團會因粒子聚集或碰撞數目的增加而逐漸使核團成長、變大形成更大的膠體核團，此階段稱之為核團粒子的成長(Particles Growth)。學者Zhao等人提出，膠體粒子的產生可能在水解反應時就有存在，而成核作用(Nucleation)在聚縮合反應中因為較微小的膠體粒子彼此碰撞並結合形成較穩定的核團粒子(Cluster)。所產生的核團假設均為球狀，穩定的核團會因粒子聚集或碰撞數目的增加而逐漸使核團成長、變大形成更大的膠體核團，此階段稱之為核團粒子的成長(Particles growth)。而推動核團粒子繼續成長的驅動力，則是來

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

自核團半徑增加而隨之減少的整體自由能(Gibbs free energy,  $\Delta G$ )。此概念將在後文做深入探討。

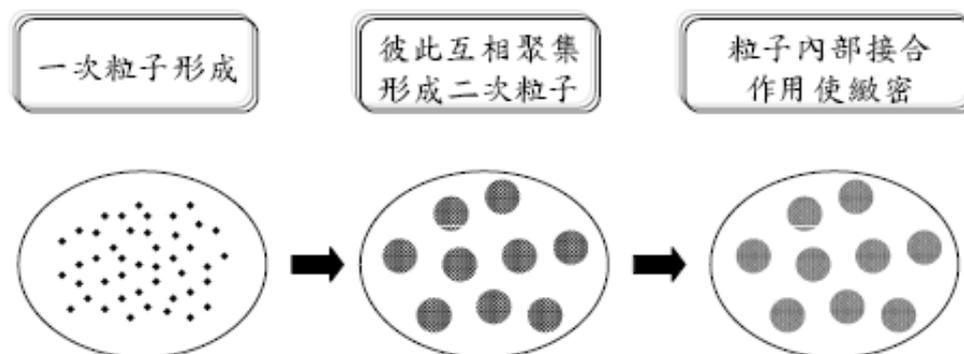


圖2-3 等向凝聚型之粒子成長模型圖

而整個成核、成長過程受反應條件影響很大，所以接著就對製備參數方面來做討論。

## 2.4 製備參數對單一分散之奈米二氧化矽之影響

以溶膠-凝膠的程序來製備奈米矽膠，其粒徑和粒徑的分散度會受到許多物理或化學參數所影響。

這些參數可區分為二部分：

### 1. 組成方面(Composition)

起始原料濃度、水的比例、催化劑的濃度、溶劑的種類

### 2. 反應方面(From Start up to Gel Formation)

反應溫度、反應時間

上列這些參數對製備奈米二氧化矽具有重大的影響，因此有許多

學者仍進行製備參數探討的研究工作，以期能製備出粒徑小且分散度好的材料。

### 1. TEOS濃度的影響

TEOS是主要形成奈米二氧化矽的前趨物(Precursor)，Satoh【3】等人(1997)利用不同TEOS量觀察對粒徑的影響，實驗結果顯示，TEOS的量增加時，會因為較多的成長物質而使粒子停留在成核區較久，促成粒子形成較大的顆粒，且超過一定濃度的TEOS會導致粒子聚集的發生。

### 2. 水比例的影響

從水解反應式中可以知道水量的增加可促進水解的進行，欲合成粉末時水與醇鹽的比例，一般都超過化學計量值，而這裡可以分成二部份來討論，Kim【3】等人(2002)在低濃度水的條件下對水的添加量作改變，若稍微增加水的用量，便會加快水解反應速率，因此其在成核區所占的面積相對縮小，所合成之最終二氧化矽粒徑因而變大。反之，若使用水的濃度遠超過需要量，其不只造成水解速率變大也使溶劑極性的改變，短時間內形成較多的核體，成核區之面積因此大幅增加，在相同濃度 TEOS 的條件下，形成核點之數目變多，最終合成出的二氧化矽粒子的粒徑因而相對變小。綜合以上所言可知水在

低濃度時二氧化矽粒徑會隨水量的增加而變大，而水在高濃度時會隨水量的增加而減小。

### 3. 催化劑的濃度

製備二氧化矽可以酸性或鹼性的催化劑當作觸媒，根據原料的不同採用不同的催化劑，主要有酸(HCl、HNO<sub>3</sub>、草酸等)、和鹼(NH<sub>4</sub>OH, NaOH 等)。當用 TEOS 合成 SiO<sub>2</sub> 細粉時，Iler 【3】提出製備在鹼性的環境下(pH=7~11)或在二氧化矽的等電點(pH=2)條件下，較易合成出穩定分散的粒子，相關文獻理論指出為了防止細小粉體黏聚(防止自然發生)可利用下述兩種方法：

- (1)使粉體表面帶電，調整水容易之 pH 值只要值大於(小於)該粉體顆粒之等電點(isoelectiric point)，則表面帶負電(正電)。氧化矽等電點=2，故可利用靜電排斥力防止粉體凝聚，以維持介穩的(Gel)。
- (2)加入界面活性劑(類似肥皂結構)，造成立體障礙，使親水基吸附在微小粉體上，可防止粉體難以黏聚，以維持介穩的(Gel)。

二氧化矽在鹼性時表面充滿了負電荷，粒子會因電荷相斥的效應，降低聚集的產生，故許多學者都採用氨水這類的鹼性觸媒當作合成二氧化矽奈米粒子的催化劑，故本實驗也選用氨水做為催化劑。

以下分別對酸鹼催化劑做探討：

以鹼作為催化劑時，水解過程以水縮聚為主，水解迅速。由於大

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

量 OH 離子基團的存在，在聚合的高分子端部迅速成爲終結基團，使高分子鏈的生長停止。因此水解的產物爲均勻、細小的球狀膠體粒子。非常重要的一點是，這些粒子具有良好的分散性，這與用 HCl 等作爲催化劑明顯不同。Matsoukas(1988)【3】的文中提到氨水對於反應過程中影響的不僅是水解速率，就連縮合速率也受到很大的影響，當加入較高濃度之氨水，會促進水解及縮合反應，因此較高之氨水濃度，造成較快的反應動力，其反應中間物  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}$  雖會增加較快，然而當其達到過飽合區域其反應中間物之消耗也相對變快，因此所形成之核點數目相對減少，所以最終會形成較大的粒徑。換句話說，所合成之二氧化矽粒子其粒徑會隨氨水濃度的增加而增加。

此外，文獻指出當以 HCl 作爲催化劑時，形成堅硬的粒子團聚，這些團聚後的粒子既不易粉碎，又不易重新溶膠，因而不適於製備粉末。但一般來說，用 HCl 作爲催化劑時，所形成的溶膠基本粒子的粒度非常小，因而也可以在此時加入鹼提高 pH 值，使溶膠粒子產生沈澱。這樣就結合了低 pH 和高 pH 值的優點，可以得到奈米級、有良好分散性的粉末。

#### 4. 溶劑的種類

溶劑的加入主要是避免在水解反應初期時，液相間不均勻的情形，由於反應中間物之過飽合程度會被溶劑之極性所影響，因此會

直接影響到反應過程中溶液所能容許之反應中間物的濃度，然而，反應中間物由於含有不同程度之水解情況，無法直接量測不同之反應中間物其在溶液中之飽和程度。Li 【3】 等人(2003)提到，根據膠體穩定性的DLVO(由Derjaguim, Landau, Verwey, Overbeek四人名字之字首命名)理論可知，膠體間存在著凡德瓦爾力的吸引作用力，但是當膠體相互接近時，又會因雙電層的重疊而產生排斥作用力，故膠體間的穩定性取決於之間吸引力與排斥力的相對大小，其靜電斥力也使粒子間的距離增加，當超過了凡德瓦爾力的距離時，也就減少了核體群集的機會，因而形成較小的顆粒。Chou 【3】 等人(2003)也從原理上的角度說明，TEOS經由水解反應後，其所鍵結之官能基由原先之乙氧烷基改為氫氧基取代之，由此可知水解越完全之反應中間物其對於極性溶劑之溶解度越高。所以溶劑之極性越高其成核面積越大成核數目相對越多，因此所合成之二氧化矽粒子其粒徑相對越小，可看出所合成之二氧化矽之粒徑隨溶劑極性指數增加而減小。

## 5. 反應溫度

在製備過程中，反應溫度對二氧化矽粒子大小也具有一定的影響，Tan 【3】 等人(1987)將操作溫度定於 $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $60^{\circ}\text{C}$ ，觀察粒徑大小的變化，在低溫( $-20^{\circ}\text{C}$ )時，水解速率減慢，粒子需要較長的時間才能達到過飽合區，使得過飽合區的成核數量較少，也就形成了相對較

大顆的粒子；另外，Kim(2002)【3】將實驗反應溫度控制在 $15^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 之間，發現隨溫度的上升，粒子成長有被抑制的情形，作者說明當溫度的上升，會促進成核速率，而高成核速率會阻止核體的成長，小粒子因而形成；上述都說明了反應溫度愈高，可形成的粒子愈小。

## 6. 反應時間

前趨物混入的那一時刻，反應就開始進行，單體會因到達成過飽合區而形成核體，隨著反應時間的增加，核體會因彼此間的聚集而形成小的二氧化矽粒子，當時間愈久，核體會愈完全的與小粒子聚集，進而使粒子成長為較大的二氧化矽顆粒，直到 TEOS 完全反應和溶液濃度再次達到飽和狀態時，才終止粒子的成長，也就是隨反應時間的增加，粒子成長的愈大顆也愈完全，從 Zhao 【3】等人(1995)的實驗中就可看出此趨勢。

## 第三章 實驗步驟與方法

本研究為利用 Sol-Gel 方法以 TEOS 合成單一尺寸與單一分散之  $\text{SiO}_2$  次微米至奈米微球，實驗流程如圖 3-1 所示。以下各節將針對此製程中的每一實驗步驟詳加說明。

### 3.1 製備具單一分散特性之 $\text{SiO}_2$ 次微米至奈米微球

本實驗以 Sol-Gel 反應機制製備  $\text{SiO}_2$  次微米球。由於 TEOS 與  $\text{H}_2\text{O}$  無法互溶，是故吾人選擇可使兩者互溶之 EtOH 作為混合劑，實驗步驟主要為改變 TEOS(ACROS; 型號 A0139346)、EtOH、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ (日本試藥; 型號 PL04891)以分注器控制劑量比及反應溫度，進而合成吾人所需之次微米級單一分散  $\text{SiO}_2$  球粉。

### 3.2 反應物劑量比與起始劑與催化劑之劑量比控制

$\text{SiO}_2$  的合成為將起始劑 Tetraethoxysilane (TEOS)反應劑去離子水水解並用催化劑氨水催化。透過其起始劑、催化劑、反應劑量控制。可以得到均一粒子大小且尺寸範圍從 120-700 nm 的粉體粒子。

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

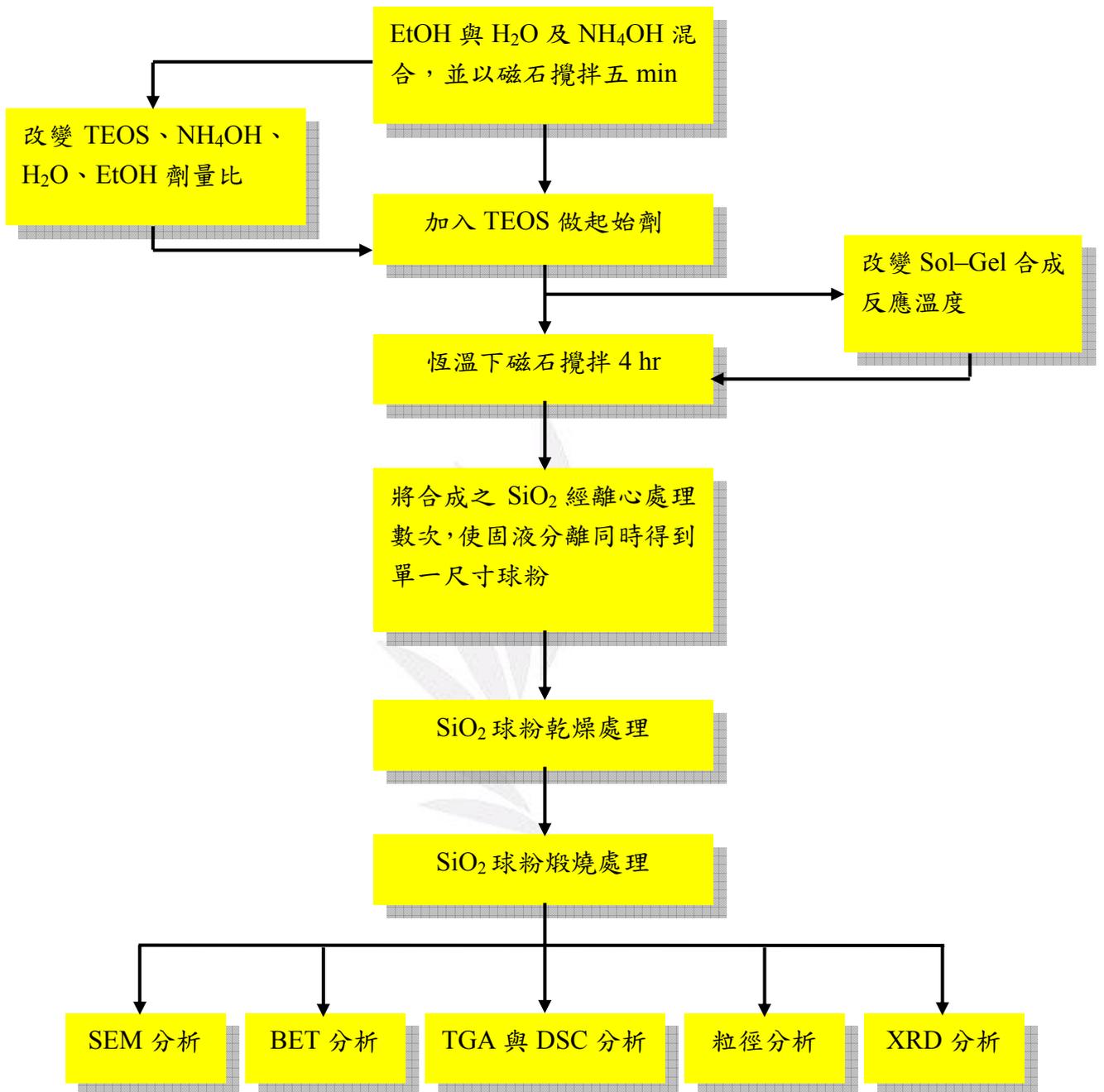


圖 3-1 利用 Sol-Gel 法，分別以 TEOS 做起始劑，EtOH 做溶劑，H<sub>2</sub>O 做反應劑，NH<sub>4</sub>OH 做催化劑合成次微米級至奈米級單一分散 SiO<sub>2</sub> 球粉流程圖。

### 3.2.1 反應物劑量比的控制

吾人於室溫下固定 EtOH (50 ml)與 NH<sub>4</sub>OH (5 ml)，改變反應劑 H<sub>2</sub>O 劑量配比(5 ~ 20 ml)置入水浴，經由磁石攪拌器攪拌十分鐘之後再分別將起始劑 TEOS (2.5 ~ 10 ml)加入上述之混合溶液中反應四小時。

### 3.2.2 起始劑與催化劑之劑量比控制

同 3.2 步驟於室溫下固定 EtOH (50 ml)與 H<sub>2</sub>O (5 ml)，改變催化劑 NH<sub>4</sub>OH 劑量配比(2.5 ~ 10 ml)置入水浴，經由磁石攪拌器攪拌十分鐘之後再分別將起始劑 TEOS (2.5 ~ 10 ml)加入上述之混合溶液中反應四小時。吾人亦固定 EtOH(50 ml)、TEOS(5 ml)，改變 H<sub>2</sub>O(5 ~ 20 ml)、NH<sub>4</sub>OH (2.5 ~ 10 ml)以及固定 H<sub>2</sub>O(5 ml)、NH<sub>4</sub>OH(5 ml)改變 EtOH(30 ~ 90 ml)、TEOS (2.5 ~ 10 ml)觀察在不同起始劑、反應劑、催化劑以及 EtOH 劑量所合成粒徑與分佈的變化情形。

### 3.3 反應溫度以及轉速的控制

藉由控制反應溫度進行合成 SiO<sub>2</sub> 球粉實驗中，吾人取 100 ml EtOH、1 ml 去離子水、20 ml NH<sub>4</sub>OH 置入水浴中經由磁石攪拌 20 min 使上述混合溶液達到所調控合成 SiO<sub>2</sub> 溶劑反應溫度(25~ 80°C)，最後

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

加入 5 ml TEOS 劑量反應四小時；我們使用溫控化學液相合成反應裝置(如圖 2)精確控制反應溫度，試圖克服微球不易達到非常窄粒徑分布範圍或是 SiO<sub>2</sub> 微球尺寸無法到達奈米級範圍(<100 nm)的問題控制攪拌速度進行合成 SiO<sub>2</sub> 球粉實驗中，吾人取 50 ml EtOH、1 ml 去離子水、10 ml NH<sub>4</sub>OH 置入水浴中經由磁石攪拌 20 min 使上述混合溶液達到所調控合成 SiO<sub>2</sub> 溶劑反應溫度 80°C，最後加入 2.5 ml 並調整轉速(100、300、500 ml)TEOS 劑量，並待其反應四小時。

### 3.4 雷射粒徑分析

吾人對上述 3.1 – 3.3 節所合成之單一分散 SiO<sub>2</sub> 球粉以離心機\*離心三次，離心時間 15 min，方可獲得固液分離與去除催化劑之效果。再將取得之 SiO<sub>2</sub> 球粉進行雷射粒徑分析，以觀察粒徑與其粒徑分布情形。

### 3.5 TGA/DSC 分析【1】

將所獲得之 SiO<sub>2</sub> 球粉經由 60 °C 乾燥 3 day 後，取適當重量之球粉進行熱重損失分析實驗以升溫速率 10°C/min 升溫至 1000°C 並觀察重量損失變化情形；並且使用示差掃描熱分析儀以 10 °C/min 的升溫速

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

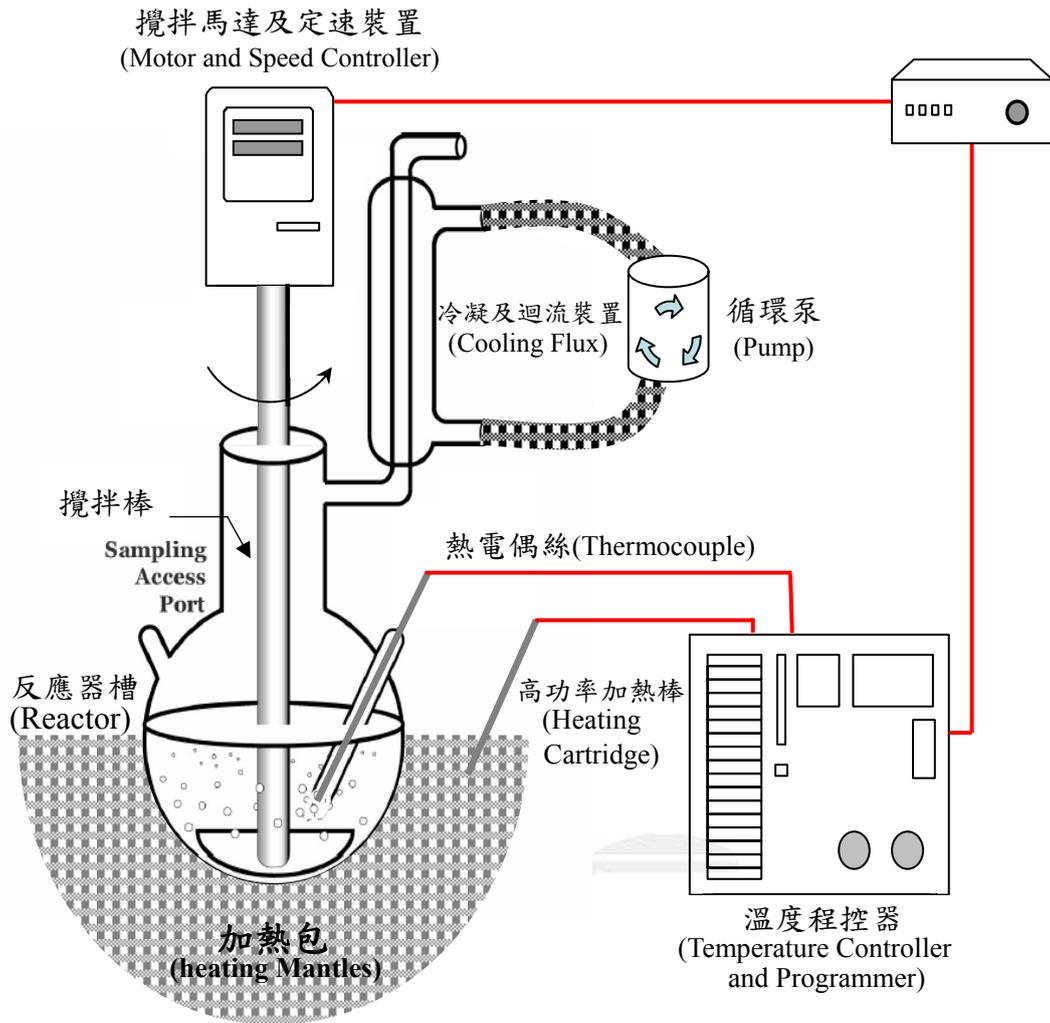


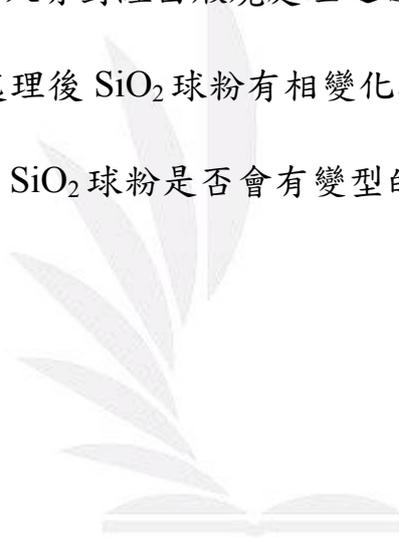
圖3-2 溶膠凝膠製備單分散氧化矽微球之實驗裝置示意圖

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

率升溫至 200°C 進而求得 SiO<sub>2</sub> 球粉的玻璃轉換溫度(Tg)。

### 3.6 BET 與 XRD 分析【1】

吾人將所製備之 SiO<sub>2</sub> 球粉分別以升溫速率 10°C/min 進行煅燒處理 (室溫下、200°C、400°C、600°C、800°C、900°C、1050°C)。將所煅燒過之 SiO<sub>2</sub> 進行 BET 測試以觀察不同段燒條件下，SiO<sub>2</sub> 球粉比表面積變化情形；同時吾人亦對經由煅燒處理之 SiO<sub>2</sub> 球粉進行 XRD 分析以觀察是否在煅燒處理後 SiO<sub>2</sub> 球粉有相變化現象；並且以 SEM 觀察不同的煅燒條件下，SiO<sub>2</sub> 球粉是否會有變型的情況發生。



## 第四章 結果與討論

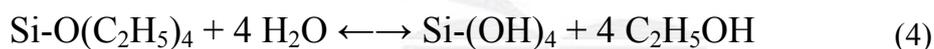
本實驗利用 Sol-Gel 反應機制分別改變 TEOS、NH<sub>4</sub>OH、H<sub>2</sub>O、EtOH 及其反應溫度，進而合成具單一分散之 SiO<sub>2</sub> 次微米至奈米微球 (70~700 nm)，(如圖 4-1)。

### 4.1 H<sub>2</sub>O 與 TEOS 劑量比的控制

固定 EtOH : NH<sub>4</sub>OH (50 ml : 5 ml) 且分別改變 H<sub>2</sub>O (5 ~ 20 ml) 與 TEOS (2.5 ~ 10 ml) 劑量比，隨著 H<sub>2</sub>O 劑量的增加，所產生之單分散 SiO<sub>2</sub> 粒徑有明顯縮小的趨勢。

以 Sol-Gel 法利用 TEOS 合成 SiO<sub>2</sub> 次微米球的過程中，將有兩個反應步驟的發生，分別為水解反應 (hydrolysis) 以及縮合反應 (condensation)，其反應式如下【12】：

水解反應—



縮合反應—



由上述反應式不難發現，當 H<sub>2</sub>O 劑量增加時，將促進水解反應，因此理論上縮合的反應速率亦會加快，所獲得 SiO<sub>2</sub> 粒徑應該有明顯變大的趨勢。事實卻非如此，由於 H<sub>2</sub>O 劑量的增加，當 H<sub>2</sub>O : TEOS

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

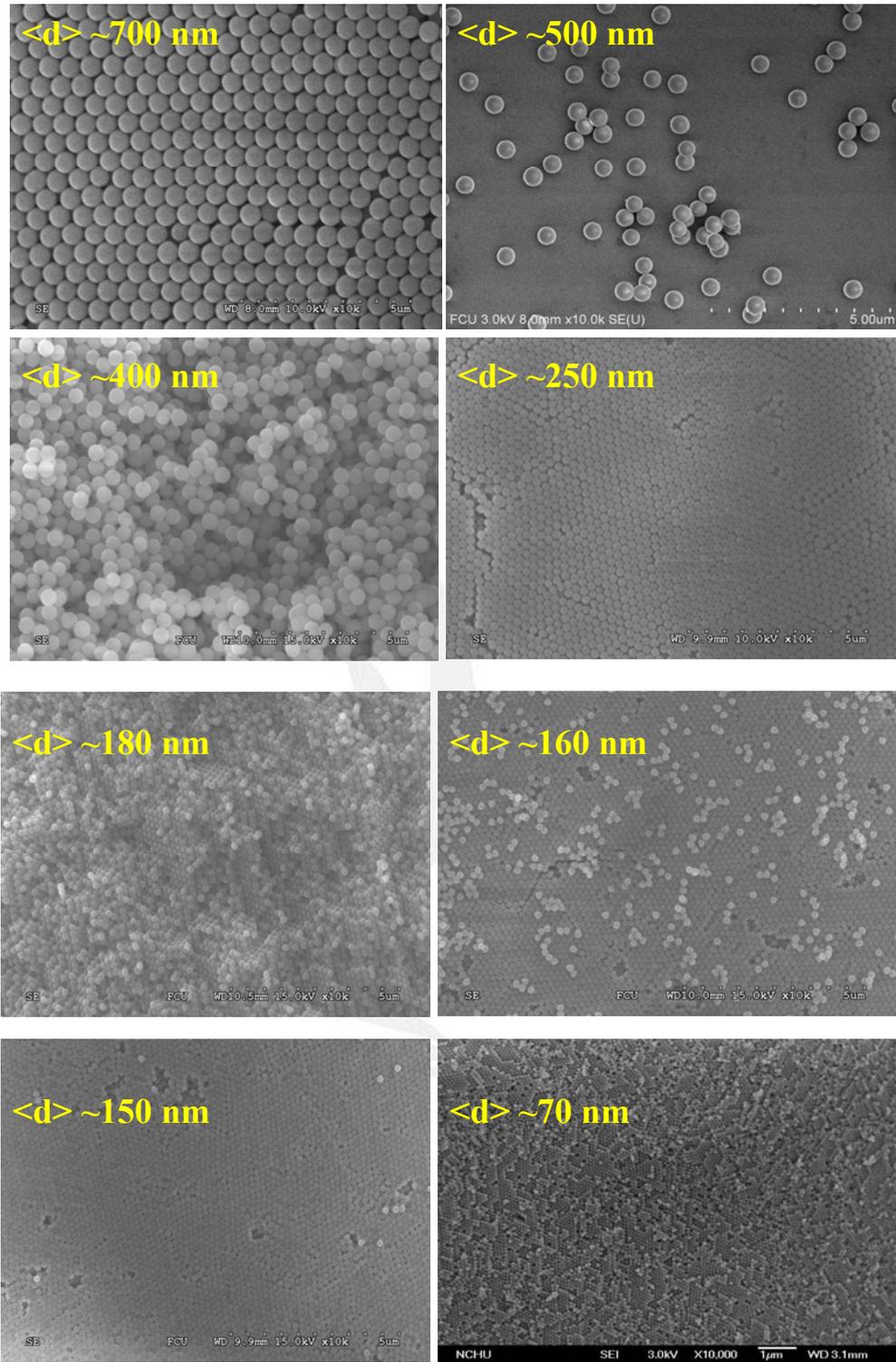


圖 4-1 以Sol-Gel技術，於不同參數所合成之次微米至奈米級(70~700 nm)的SiO<sub>2</sub>球粉的SEM照片

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

大於 4 時，將導致矽醇濃度降低，既使水解反應速率加快，然影響  $\text{SiO}_2$  粒徑大小的主因以不再是水解的速率而是矽醇濃度降低，即隨  $\text{H}_2\text{O}$  劑量的增加， $\text{SiO}_2$  粒徑有縮小的趨勢。

吾人發現，當 TEOS 劑量增加時  $\text{SiO}_2$  粒徑有明顯變大的傾向，根據上述之反應式亦可獲得以下結論：隨著 TEOS 劑量的增加，會加速水解反應，造成矽醇濃度的增加，進而使縮合反應更快，以致於當 TEOS 劑量越高時，所產生的  $\text{SiO}_2$  平均粒徑有變大的現象。

由 SEM 顯微圖像中吾人發現，利用 Sol-Gel 方式製作單一分散之  $\text{SiO}_2$  粉體，其形狀呈現球型態，且由 SEM 圖像以及粒徑分析儀檢測

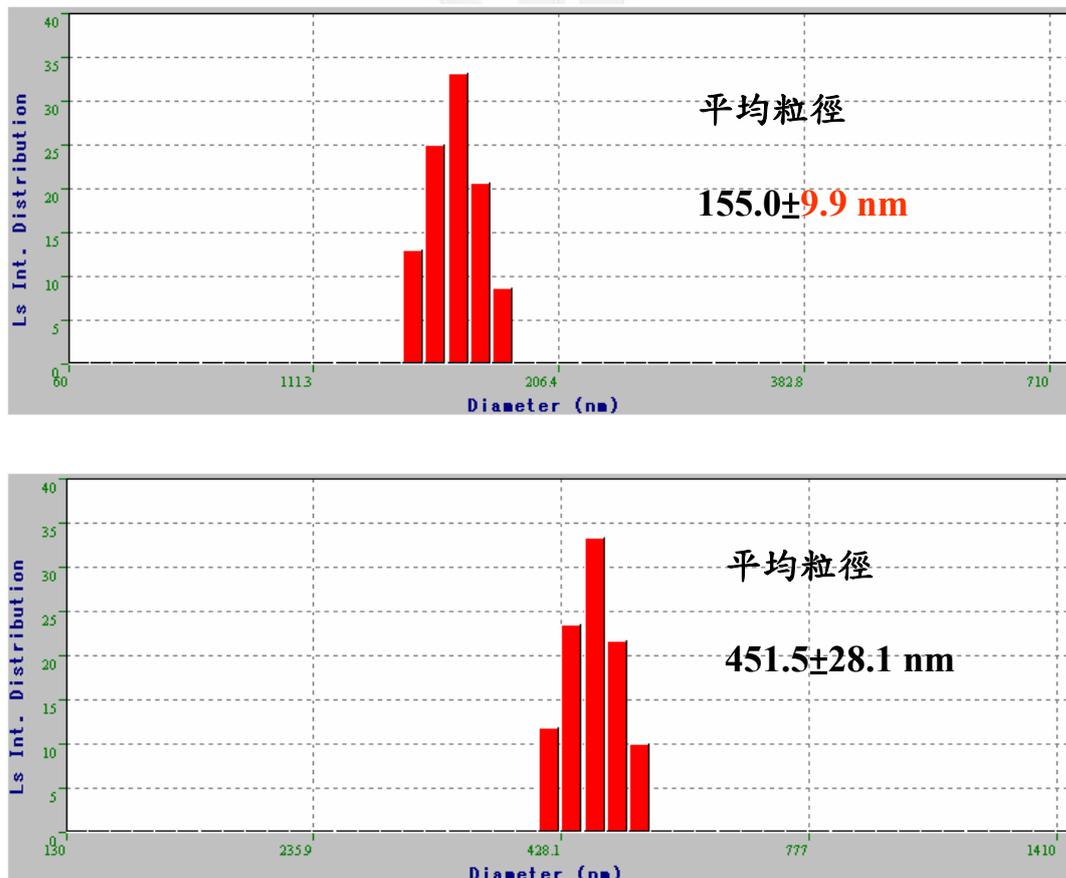


圖 4-2 雷射粒徑分佈圖

，發現其粒徑範圍極為狹窄。以材料觀點，根據成核成長動力學理論，固化須經過兩個步驟—成核(nucleation)以及成長(growth)。當固體於液體中形成時，將有一個能量差值的存在，稱之為體積自由能(volume free energy) $\Delta F_v$ 。然而，所形成的固體以及液體間有個界面，稱之為表面自由能(surface free energy) $\sigma$ 。胚的形成所產生之總自由能差，等於體積自由能的減少量與表面自由能的增加量之總和，而其中又以球型具有最低的總自由能差，因此反應式如下所示：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (6)$$

其中  $\frac{4}{3}\pi r^3$  為半徑  $r$  的球型胚體體積， $4\pi r^2$  為球型胚體的表面積。自由能的總改變量將取決於胚的尺寸(圖 4-3)，當  $r > r^*$  時，成長反應發生。當  $r < r^*$  時，所形成的核將因  $\Delta G > 0$  時為熱力學不穩定狀態，矽醇單體所形成的胚體將因成核成長動力學理論回溶於溶劑系統中。從另一種能量的觀點來看，任何次微米或奈米微球，因為種表面積大(面缺陷)，造成總表面能大(因為缺少表面的鍵結)，故總自由能大，變的不穩定，必須降低總表面積，故次微米或奈米粉體必須彼此黏聚(agglomerate)。由上述可知水解與縮合反應對實驗有絕對的影響。

再根據擴散熱力學理論中，由於界面能的作用，大顆粒之單位體積自由能較小顆粒之體積自由能小，由此自由能差觀點，可發現大顆粒將持續成長，小顆粒將慢慢縮小，直至顆粒  $\gamma_2 < \gamma^*$  而完全溶解如圖

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

4-4 所示。此即為為何 Sol-Gel 法可製作粒徑範圍極窄小的驅動力。值得一提的是，當反應溶劑所進行的合成時間增加時而粒徑分布範圍會越狹窄，此正好符合擴散熱力學理論中，大顆粒隨時間的增加而成長，小顆粒卻因時間的增加而縮小直至消失。

## 4.2 NH<sub>4</sub>OH 與 TEOS 劑量比的控制

在此實驗，吾人於室溫下固定 EtOH (50 ml) 與 H<sub>2</sub>O (5 ml)，改變催化劑 NH<sub>4</sub>OH 與起始劑 TEOS 劑量配比進行 Sol-Gel 法合成 SiO<sub>2</sub> 球粉。由結果得知，當催化劑量越高，所合成反應出之 SiO<sub>2</sub> 球粉粒徑越大。TEOS 的水解與縮合反應【12】，經由化學動力學得知其水解反應速率關係式【1】如下：

$$\frac{d[TEOS]}{dt} = -k_H^* [H_2O] [OH^-] [TEOS] \quad (7)$$

其中  $k_H^*$  為水解常數。經由上式，可得到一結果，即矽醇的水解反應和 NH<sub>4</sub>OH 的濃度有關。同時，根據 Okkerse【1】指出，縮合速率反應式表示如下：

$$v(t) = k_2 [OH^-] [C]^2 \quad (8)$$

C 為低分子矽酸濃度，式中指出縮合速率正比於  $[OH^-]$  與矽酸濃度平方；因此當 NH<sub>4</sub>OH 劑量越高時，則水解以及縮合速率會增加，使所合成之 SiO<sub>2</sub> 微球粉粒徑有明顯增加的趨勢。

吾人亦固定 EtOH (50 ml)、TEOS (5 ml)，改變 H<sub>2</sub>O(5 ~ 20 ml)、

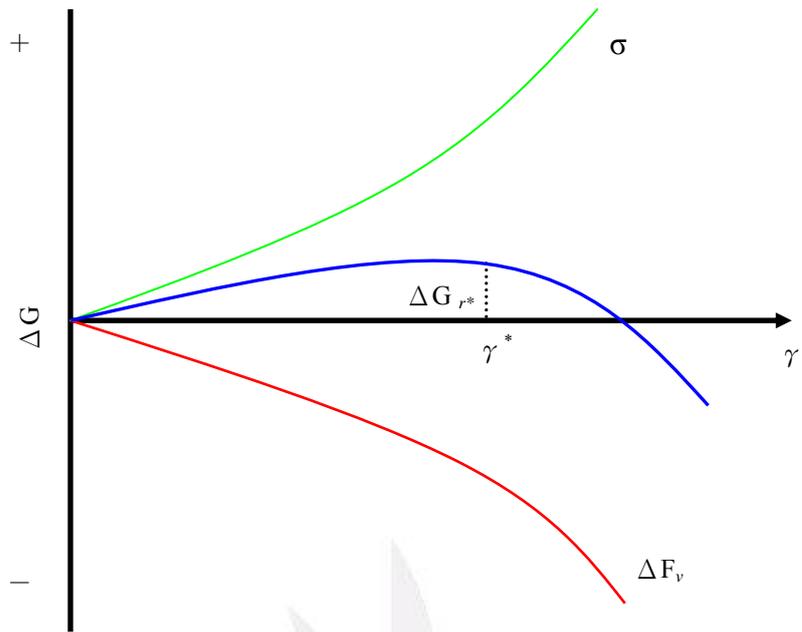


圖 4-3 液體系統中所生成之固體核胚，隨其半徑( $r$ )的增減與總自由能變化量之關係。

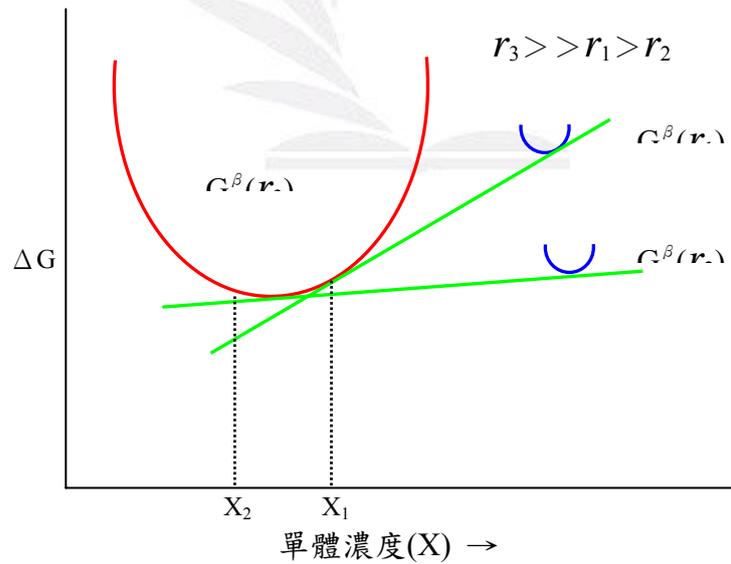


圖 4-4 大顆粒成長與小顆粒逐漸縮小至消失殆盡之擴散自由能的變化情形。

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

$\text{NH}_4\text{OH}$  (2.5 ~ 10 ml)，進而觀察粒徑變化趨勢。經由上述 4.1 與 4.2 結果，當  $\text{H}_2\text{O}$  劑量越多時，將導致矽醇濃度的降低，造成  $\text{SiO}_2$  微球粉粒徑變小；然而當  $\text{NH}_4\text{OH}$  劑量越多時，將使水解以及縮合速率加速，因而使  $\text{SiO}_2$  微球粉粒徑變大。根據(7)反應速率方程式，吾人了解  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  會增加水解速率，然而由(8)方程式不難發現，矽醇濃度對縮合反應的影響將遠大於  $[\text{OH}^-]$  影響。

吾人更進一步，固定  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  改變  $\text{EtOH}$ 、 $\text{TEOS}$  劑量，觀察合成粒徑變化趨勢。由結果發現，當  $\text{EtOH}$  劑量增加時，粒徑亦隨之縮小。利用勒沙特列原理可解釋其發生原因；由(4)可得知反應生成物為  $\text{EtOH}$ ，因此當  $\text{EtOH}$  量越多時，將會抑制水解反應，而所產生的矽醇濃度亦會因此而降低，進而由(8)式可發現，縮合速率變慢，最後所得結果將是  $\text{SiO}_2$  微球粉粒徑變小的趨勢反應。

根據熱力學的觀點，化學反應傾向於往自由能最低的方向移動，此時粉體呈現球型。當吾人取(100、200 ml) $\text{EtOH}$ 、1 ml 去離子水、20 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  置入水浴中經由磁石攪拌 20 min 使上述混合溶液達到所調控合成  $\text{SiO}_2$  溶劑反應溫度  $25^\circ\text{C}$ ，最後加入 5 ml  $\text{TEOS}$  劑量反應四小時。我們發現當在  $\text{TEOS}/\text{EtOH}$  比( 5/100 )溶劑 100 ml 可製作出棒狀結構(如圖 4-5)，乃因為  $\text{TEOS}$  為黏稠狀液體，故必須添加含有部分醇之溶劑，目的為增加金屬醇鹽在水中之溶解度，職事之故，在

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

100 ml 的乙醇明顯劑量太少，故水解縮合反應並不完全進行的結果。

### 4.3 反應溫度以及轉速的控制

藉由控制反應溫度進行合成  $\text{SiO}_2$  球粉實驗中，吾人取 100 ml EtOH、1 ml 去離子水、20 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  置入水浴中經由磁石攪拌 20 min 使上述混合溶液達到所調控合成  $\text{SiO}_2$  溶劑反應溫度 ( $25^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ )，最後加入 5 ml TEOS 劑量反應四小時。我們發現升溫  $80^\circ\text{C}$  TEOS/EtOH 比 (5/100)，此時已達乙醇的沸點 ( $78.3^\circ\text{C}$ )，在合成過程中因乙醇的揮發對反應溶液產生劇烈的擾動導致合成之  $\text{SiO}_2$  呈蝌蚪狀，如圖 4-6；故往後在單一分散特性的製備  $\text{SiO}_2$  奈米微球時最高溫度為  $70^\circ\text{C}$ 。在  $70^\circ\text{C}$  時，已成功製造出內層有局部自組裝之單一分散粒徑 70 nm 的氧化矽奈米微球，並將  $70^\circ\text{C}$  所合成出之奈米粉體滴於矽晶片上觀察之。

$\text{SiO}_2$  微球粉平均粒徑隨著合成反應溫度的上升而逐漸呈現縮小的趨勢；根據化學鍵結理論， $[\text{OH}^-]$  提供電子的能力小於  $\text{OR}^-$ ，因此形成  $\text{Si}-\text{OH}$  時所釋放的能量將會小於打斷  $\text{Si}-\text{OR}$  時所需之能量，由此可知水解反應為吸熱反應。同理可知，縮合所形成的鍵結所釋放之能量，將會大於化學鍵結斷裂所需之能量，如此可獲得一結論即縮合反應為放熱反應。從化學反應式(4)與(5)可獲得一訊息，TEOS 的水解應

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微粒

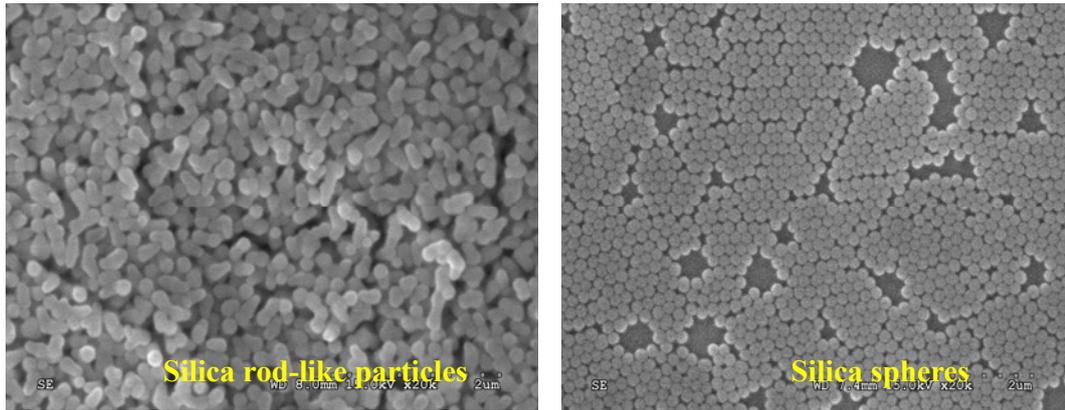


圖 4-5 棒狀氧化矽與球型氧化矽的 SEM 照片

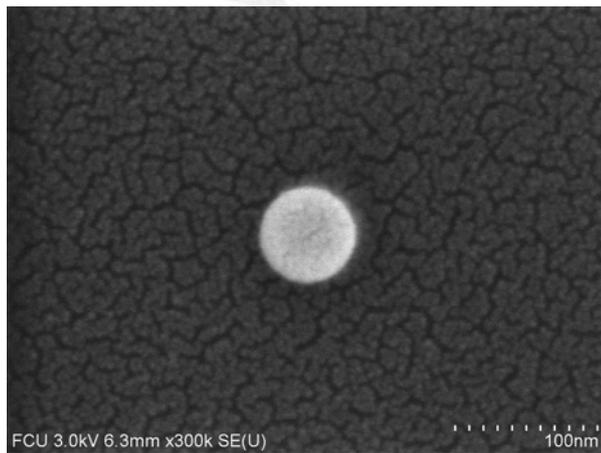
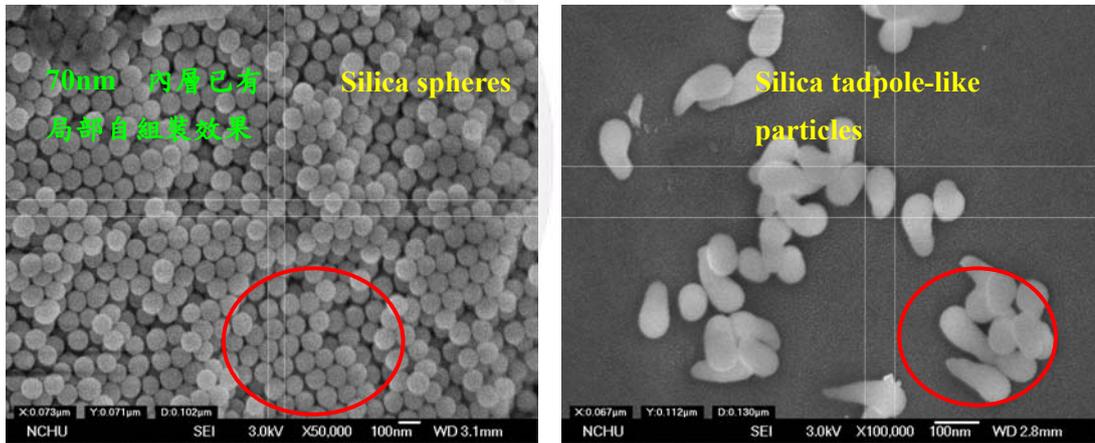


圖 4-6 70°C 與 80°C 的 SEM 照片與滴在矽晶片上的奈米粉體

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

屬於吸熱反應(Endothermic)，因此在高溫下傾向於加速水解反應，同時因水解速率的增加，單位時間內矽醇濃度也隨之增加。

根據(7)及(8)式，矽醇濃度的增加，理應當縮合反應亦會越快，但由上述化學鍵結理論可得知縮合反應為放熱反應。因此在較高溫反應溫度下將傾向於抑制縮合反應，即  $\text{SiO}_2$  成核成長速率減緩，因而造成在較高反應溫度下進行  $\text{SiO}_2$  合成時將獲得較小的粒徑。由此當吾人需較大  $\text{SiO}_2$  粒徑時可藉由降低合成反應溫度獲得之。

攪拌速度進行合成  $\text{SiO}_2$  球粉實驗中，吾人取 50 ml EtOH、1 ml 去離子水、10 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  置入水浴中經由磁石攪拌 20 min 使上述混合溶液達到所調控合成  $\text{SiO}_2$  溶劑反應溫度  $25^\circ\text{C}$ ，最後加入 2.5 ml TEOS 劑量並調整轉速(100、300、500 ml)，並待其反應四小時可發現。透過轉速的控制，可對其尺寸進行 100 nm 以內的微調，其尺寸隨轉速上升而變小，如圖 4-7。

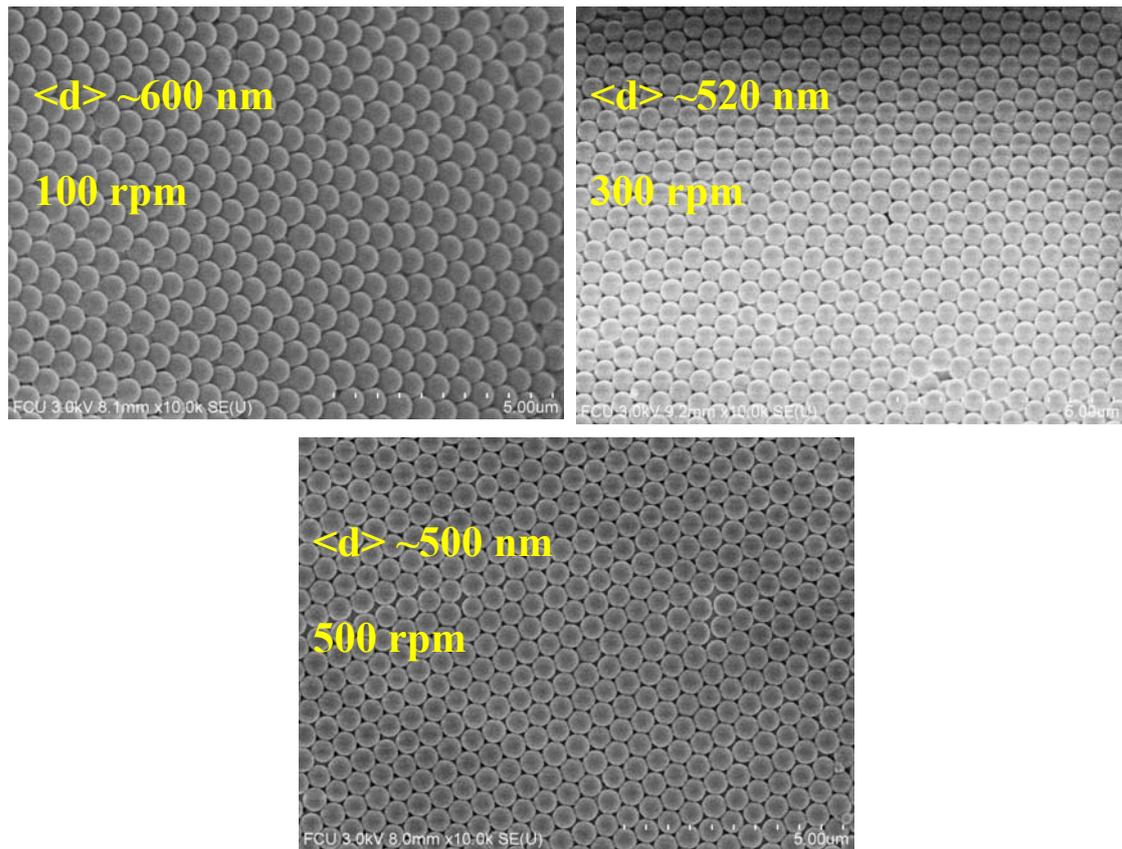


圖 4-7 調整攪拌轉速(100、300、500 ml)，發現可於 100 nm 內做小幅變化

#### 4.4 TGA 與 DSC 分析【1】

吾人於室溫下使用 Sol-Gel 方式以 EtOH 50 ml、H<sub>2</sub>O 5 ml、NH<sub>4</sub>OH 10 ml 及 TEOS 5 ml 等參數，合成平均粒徑約 475.3 nm 之 SiO<sub>2</sub> 球粉。將所得 SiO<sub>2</sub> 球粉 Sol-Gel 溶劑，經由離心機 3500 rpm 離心三次使之固液分離，經由 60 °C 乾燥 3 天。最後所獲得之 SiO<sub>2</sub> 球粉取 32.4330 mg 以 10°C/min 升溫速率升溫至 1000°C，進而觀察隨著溫度增加時，SiO<sub>2</sub> 球粉重量損失情形，其結果顯示於圖 4-8。同時，亦取 17.1500 mg 之 SiO<sub>2</sub> 球粉進行 DSC 測試，圖如 4-9 所示。

# 溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

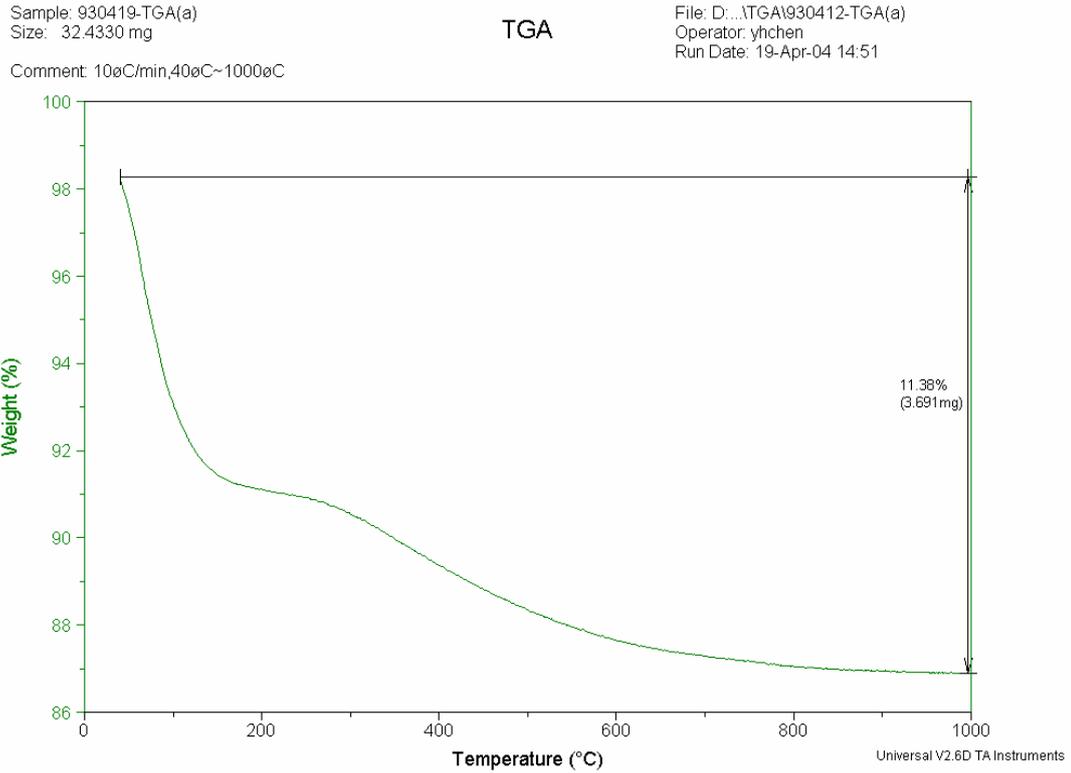


圖 4-8 以 Sol-Gel 法製備之  $\text{SiO}_2$  微球粉進行熱重分析分析之曲線圖。

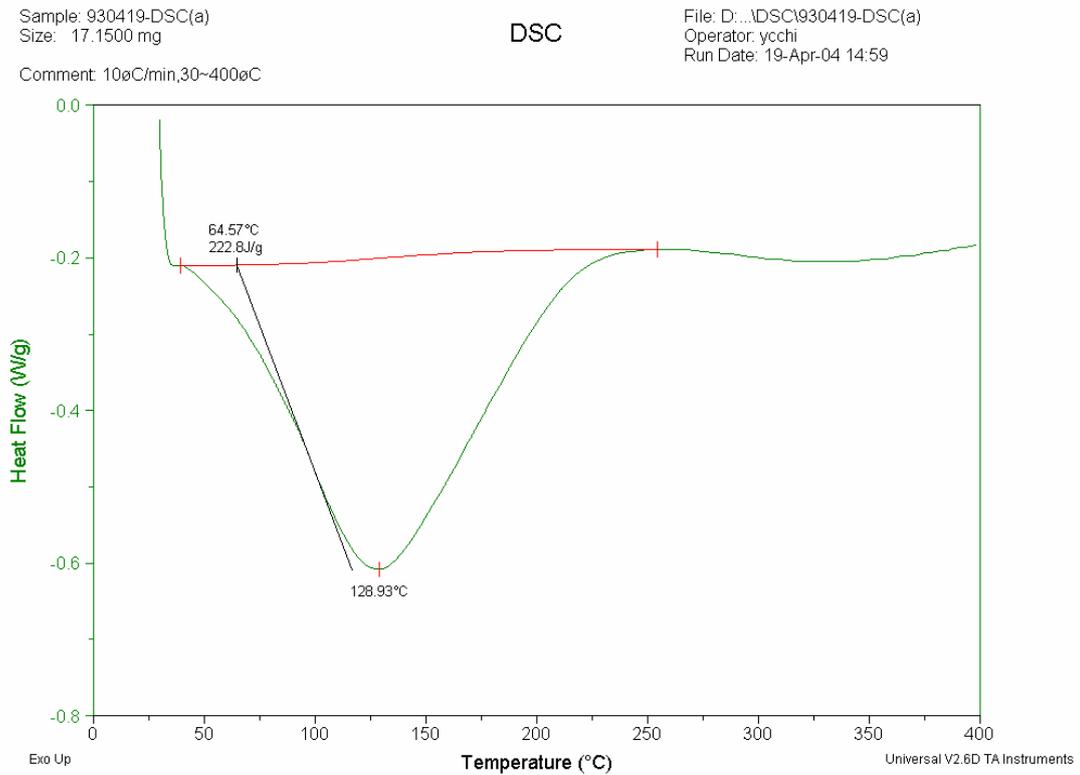


圖 4-9 以 Sol-Gel 法製備之  $\text{SiO}_2$  微球粉進行熱差分析分析之曲線圖。

由兩圖結果比較之，吾人發現當溫度在 60~140°C 範圍內，粉體重量損失速率急速增加；相同在此範圍內由 DSC 測試發現吸熱速率迅速增加，直至 130°C 後，其吸熱反應反轉為大量放熱行為。吾人知道一般粉體於空氣環境下，會吸收空氣中的水分；進行 TGA/DSC 測試，主要由於在 60~140°C 此溫度範圍內，粉體表面的水分為脫離粉體表面產生蒸發，因而會有大量吸熱的反應發生，也因此在此溫度範圍內重量損失的現象極為迅速，但當 140~250°C 卻反而有放熱反應發生，主要是因為粉體表面的水分已被蒸發完畢，是以粉體不再大量吸收外來熱能，提供水分的蒸發。

吾人亦選用平均粒徑約 236.8 nm 之 SiO<sub>2</sub> 微球粉進行 TGA/DSC 分析，觀察 SiO<sub>2</sub> 微球粉粒徑大小對 TGA 與 DSC 測試的影響。由許多文獻中可得知，相同單位重量之粉體，粉體粒徑越小，其總比表面積越大，粉體表面吸收水分的量也越多。

其結果如圖 4-10、11 所示，在 30~130°C 溫度的溫度範圍，粒徑約 475.3 nm 之 SiO<sub>2</sub> 微球粉其重量損失為總重量損失比例的一半；相同溫度下，粒徑約 236.8 nm 之 SiO<sub>2</sub> 微球粉其熱種損失為總重量損失比例亦約為一半左右並無相差太大，然而由 DSC Heat Flow 速率所測得之值發現粒徑較大之 SiO<sub>2</sub> 微球粉其吸收熱量的速率(222.8 J / g)略低於粒徑較小之 SiO<sub>2</sub> 微球粉(236.18 J / g)，此差異主要為粒徑小的

# 溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

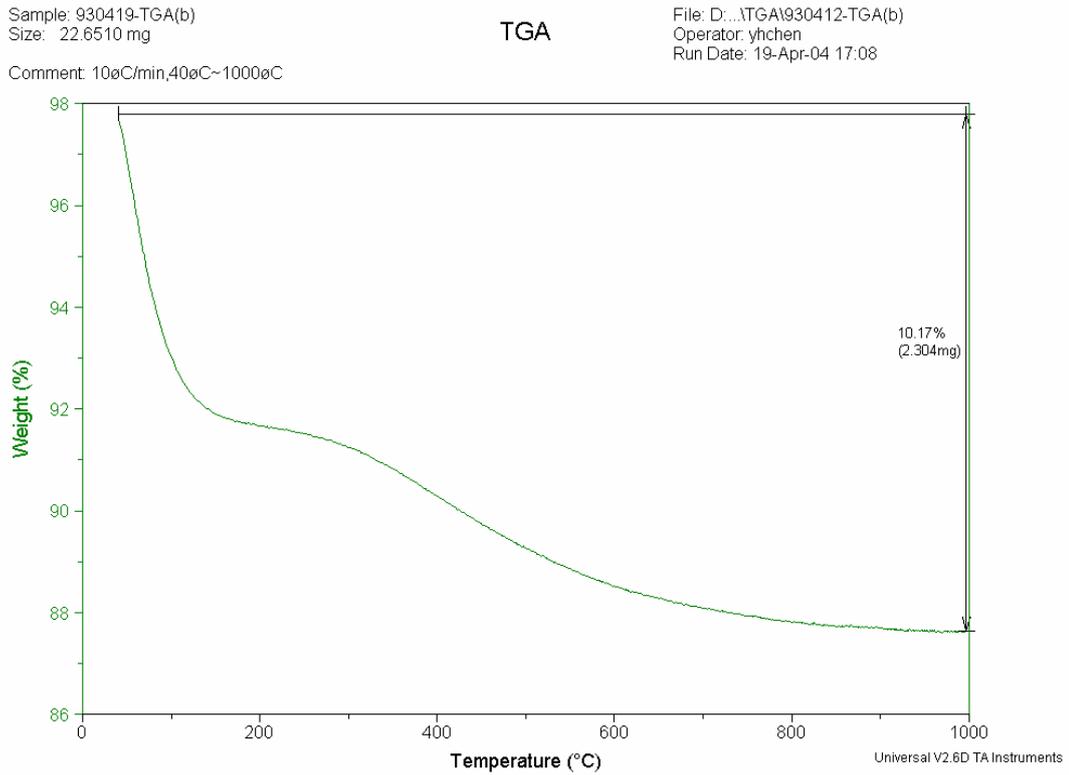


圖 4-10 以 Sol-Gel 法製備之 SiO<sub>2</sub> 微球粉進行熱重分析分析之曲線圖。

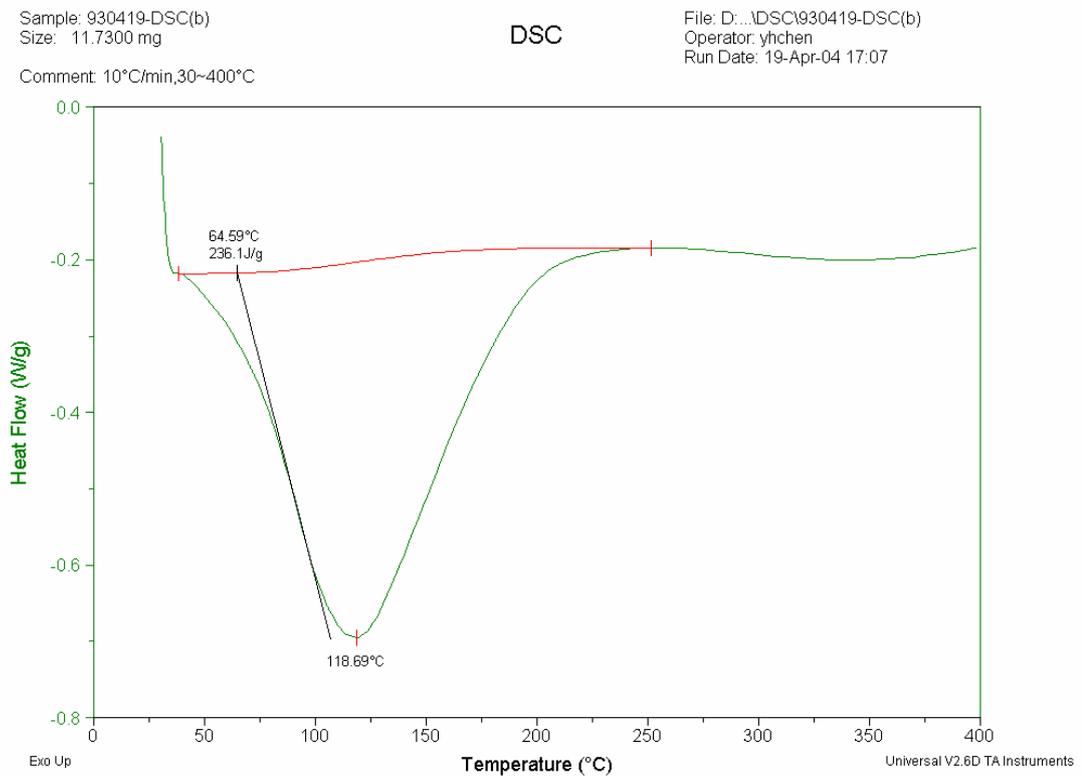


圖 4-11 以 Sol-Gel 法製備之 SiO<sub>2</sub> 微球粉進行熱差分析分析之曲線圖。

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

SiO<sub>2</sub> 微球粉其總比表面積吸收水分會較粒徑大的 SiO<sub>2</sub> 微球粉來的多。然而無論粒徑大小與否，從圖 4-8 ~ 4-11，發現到一現象，即隨著溫度的增加重量損失亦隨之增加。從圖中發現當溫度達 300°C 有另一階段的熱重損失現象。文獻指出，由 Sol-Gel 法所合成之單一分散之 SiO<sub>2</sub> 球粉，為一多孔型非晶結構，SiO<sub>2</sub> 微球粉內部具有大量之孔隙。因此吾人推論其內部可能含有大量水分，導致當溫度達 300°C 有另一階段的熱重損失現象。

#### 4.5 XRD 與 BET 測試【1】

由 DSC 中並未發現 SiO<sub>2</sub> 球粉之玻璃轉換溫度(Tg)，因此將於吾人選用平均粒徑 517.9 nm 之 SiO<sub>2</sub> 球粉於 60 °C 乾燥 3day，經由高溫熱處理爐進行煅燒動作，以觀察在不同煅燒溫度(未進行煅燒、200、400、600、800、900、1050 °C)，SiO<sub>2</sub> 球粉之相變化情形。

由圖 4-12 發現在 900 °C 以下的煅燒溫度並不會造成 SiO<sub>2</sub> 球粉的相變化情形，然而當煅燒溫度達到 1050 °C 時，可由 XRD 發現吾人所製備的 SiO<sub>2</sub> 球粉由非晶相變化成結晶相，吾人判斷原因可能在於當煅燒溫度達到 1050 °C 左右時，SiO<sub>2</sub> 球粉內部的水分完全蒸發完畢，以至於屬非晶質特性之 SiO<sub>2</sub> 球粉內部存在著大量外來熱能，導致於在如此高的煅燒溫度(900 ~ 1050°C 的溫度區間內)下，急速的產生相

變化，由非晶相變成結晶相的  $\text{SiO}_2$  球粉。

吾人進一步以 BET 觀察在不同煅燒溫度下  $\text{SiO}_2$  球粉的比表面積變化情形，其結果呈現於圖 4-13。由 BET 試驗所獲得之數據中，吾人發現，隨著溫度的增加其比表面積亦隨之減少，然而減少的原因可能有二：(1)  $\text{SiO}_2$  球粉屬多孔質材料，因溫度增加而使  $\text{SiO}_2$  內部造成原子擴散，而使之比表面積縮小。(2) 可能  $\text{SiO}_2$  之間因高溫下造成球與球之間原子的擴散行為，最後導致  $\text{SiO}_2$  球粉之間的熔融與團聚現

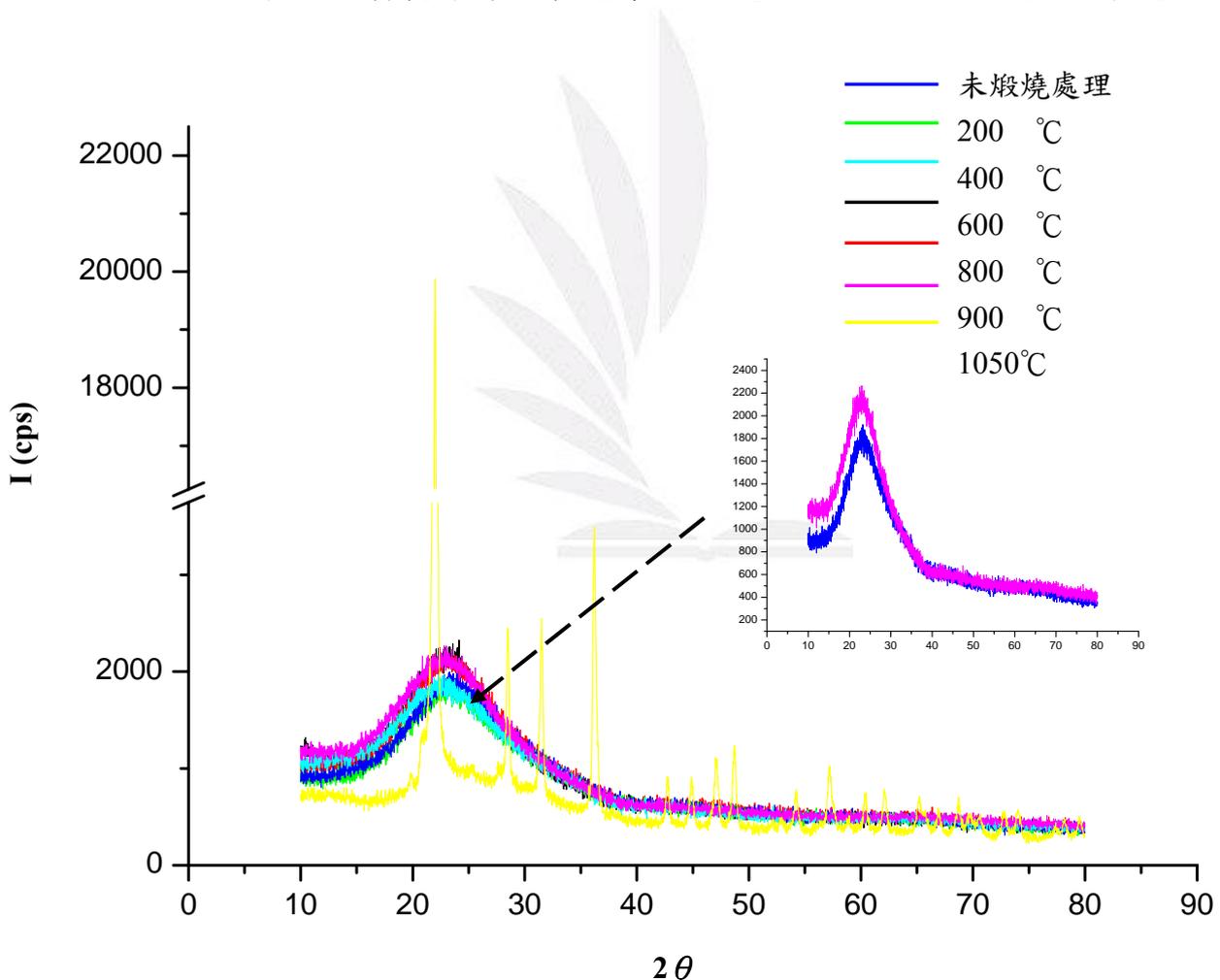


圖 4-13  $\text{SiO}_2$  微球粉進行不同溫度煅燒處理，所得 XRD 曲線圖。

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

象，而使之平均粒徑變大。因此吾人將不同煅燒處理之  $\text{SiO}_2$  微球粉  $\text{SiO}_2$  進行雷射粒徑分析儀檢測，其結果顯示於圖 4-15。由圖發現隨著下降的趨勢，此可能符合上述第一點，隨著煅燒溫度的增加而使  $\text{SiO}_2$  球粉發生體積的收縮。但反觀在  $800^\circ\text{C}$  之後其平均粒徑卻有大幅增加的趨勢，因此在  $800^\circ\text{C}$  之後會有球粉團聚的現象發生，且由雷射分析儀所得之結果發現其分布情形極為寬廣。

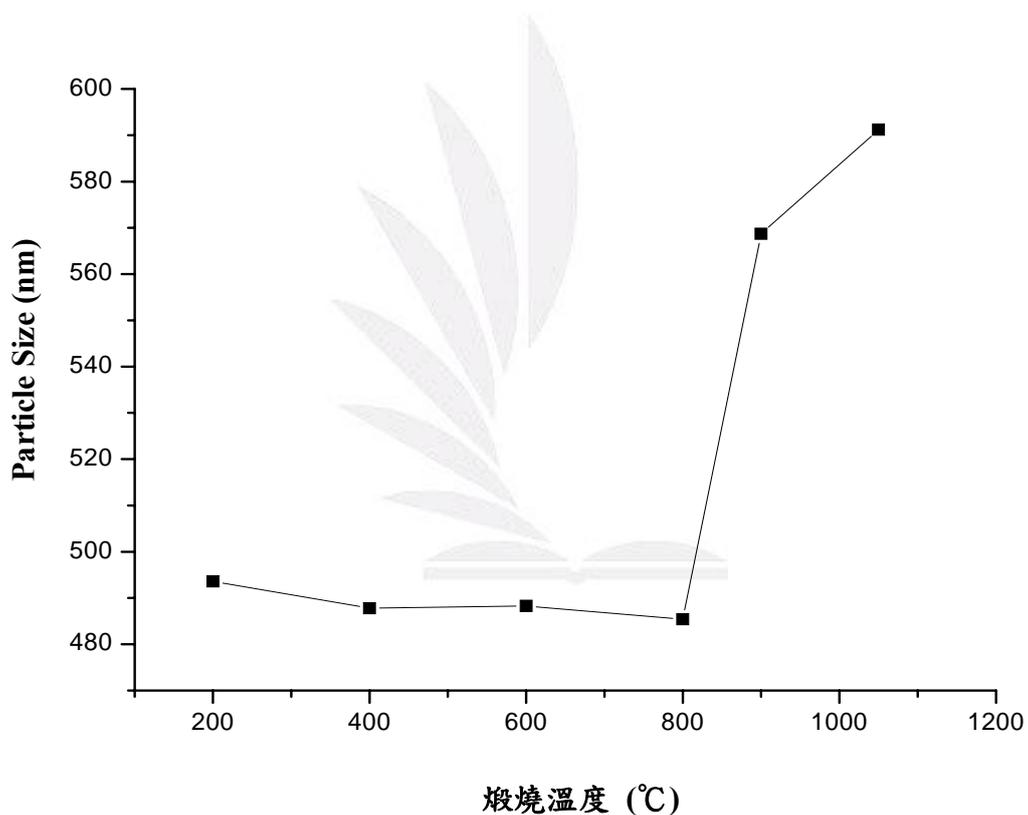


圖 4-14  $\text{SiO}_2$  次微米球於不同煅燒溫度處理後，經由雷射粒徑分析儀所得之平均粒徑分布曲線圖。

## 第五章 結 論

本研究利用溶膠凝膠法配合不同的製備參數合成出均一粒徑的氧化矽粉體，實驗中也嘗試調變一些參數並探討其製備參數對二氧化矽之粒徑和其粒徑分佈的影響情形，茲將本實驗所獲得重要的實驗結果提出如下之結論：

1. 吾人經由 Sol-Gel 法成功合成出次微米至奈米級尺寸範圍之  $\text{SiO}_2$  微球，其具有高真圓度、單一粒徑與單分散特性，使其可經由自組裝排列行為而形成規則有序之光子晶體結構。
2. 合成之  $\text{SiO}_2$  微球的平均粒徑尺寸可透過 TEOS、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  之添加量及合成溫度的改變，可有效地合成單一尺寸與單分散之次微米至奈米級  $\text{SiO}_2$  微球( 70~700 nm ) 。
3. 隨著 TEOS、 $\text{NH}_4\text{OH}$  添加量的增加， $\text{SiO}_2$  微球粒徑變大，TEOS 濃度越高合成粒徑越大，但粒徑分布範圍太廣， $\text{NH}_4\text{OH}$  則可使粒徑分布更窄。
4. 透過攪拌轉速的控制發現可對微球尺寸於 100 nm 內作微調。

研究中先以不同 TEOS、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  的濃度、不同溶劑及不同反應溫度和反應的時間作討論，發現到不論是反應組成或是反應條件的改變，對二氧化矽粒子的大小和分佈都會造成影響，其中顆粒的大小

溶膠凝膠法合成單一分散之氧化矽奈米微球

會因為反應時間的增長而成長的愈完全，且最後趨於平衡不再改變其大小。然而，粒子的大小也會隨著 TEOS、NH<sub>3</sub> 的濃度的減少、反應溫度的升高而跟著變小。在 H<sub>2</sub>O 含量方面，則隨其量的增加而使粒徑有先升後降的趨勢，而粒子的大小會因為溶劑的介電常數值的增加而變小，粒徑分佈方面，H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 的含量增加會使粒子大小較均一。故若欲合成奈米級的粒子，需將 TEOS、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 的濃度降低，反應溫度選擇在較高的溫度下進行，且不宜超過乙醇的沸點 (78.3°C)；此外，也不宜選用介電常數較低的溶劑；本實驗中以 TEOS(20 ml)、H<sub>2</sub>O(1 ml)、NH<sub>3</sub>(20 ml)，以乙醇(100 ml)當作溶劑，60°C 下反應時，可成功的合成出單一分散且局部自組裝之奈米級的二氧化矽(粒徑 70 nm)。

依循孕核成長動力學原則了解，SiO<sub>2</sub> 形狀為球形時具有最低的自由能，並且由大顆粒成長與小顆粒縮小直至消失之擴散熱力學行為，以形成單一尺寸之 SiO<sub>2</sub> 微球。控制粒徑分佈的三個參數(H<sub>2</sub>O 濃度、NH<sub>3</sub> 濃度和反應溫度)對粒徑大小的影響都相當的顯著，其中，NH<sub>3</sub> 的含量對粒徑分佈則有較為明顯的效應。

本研究已利用溶膠凝膠法(Sol-Gel)之參數最佳化過程，製作出一系列具單一尺寸與單一分散特性之 SiO<sub>2</sub> 微球，相信對提升吾人在溶膠-凝膠技術研究與開發領域上做出貢獻。

## 參考文獻

1. 黃苡睿, “電泳自組裝技術製作氧化矽微球之三維結構光子晶體,” 碩士論文, 逢甲大學材料科學所 (2003).
2. 駱榮富, “單分散微球之電泳自組裝技術製作三維反蛋白石結構光子晶體,” NSC-94-2216-E-035-021 報告 (2005).
3. 王惠君, “以回應曲面法探討溶膠-凝膠法製備奈米二氧化矽之參數影響,” 碩士論文, 中原大學化工研究所 (2004).
4. B. Jirhennsons, M. E. Straumanis, “Colloid Chemistry,” McMillan Co. New York (1962).
5. 陳慧英, 黃定加, 朱秦億, “溶膠凝膠法在薄膜製備上之應用,” 化工技術, 第 80 期, 11 月 (1999).
6. Shani Ross, “Sedimentation of Crystals in Hard-Sphere, Monodisperse Colloidal Suspensions,” Howard University. Washington. (2003).
7. Younan Xia, Byron Gates, “Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications,” Advanced Materials (2000).
8. M. P. Morales, T. Gonzalez Carreno, and C. J. Serna, “Formation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monodispersed particles in solution,” J. Mater. Res., 7[9], 2538-2545 (1992).
9. Manuel Ocana, Rodriguez Clemente, and Carlos J. Serna, “Uniform Colloidal Particles in Solution: Formation Mechanisms,” Adv. Mater., 7[2], 212-216 (1995).
10. Egon Matijevic, “Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides -A Fascinating Field of Colloid Science,” J. Acc. Chem. Res., 14, 22-29 (1981).
11. Manuel Ocana, Rodriguez Clemente, and Carlos J. Serna, “Uniform Colloidal Particles in Solution: Formation Mechanisms,” Adv. Mater., 7[2], 212-216 (1995).
12. 蔡宏欣, “奈米/次微米級高分子複合乳膠顆粒的製備,” 碩士論文, 台灣大學材料科學研究所 (2002).
13. NanoScience 奈米科學網, 網址: <http://nano.nchc.org.tw>
14. 陳俊光, “以溶凝膠法合成 PMMA/氧化矽複合材料的光譜、熱性質、與型態分析,” 碩士論文, 中山大學材料科學研究所 (2003).