

矽溶膠之 pH 值與水熱持溫時間影響產物形貌之研究

廖芳俊^{1,*} 吳雅萍²

¹大葉大學 材料科學與工程學系

²大葉大學 醫療器材設計與材料碩士學位學程

515006 彰化縣大村鄉學府路 168 號

*liao2812@mail.dyu.edu.tw

摘要

矽溶膠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$) 是由二氧化矽微粒所組成的水溶液，亦稱為矽酸膠。其具獨特之物理及化學特性，諸如：高比表面積、粒子帶負電性、具粘著性、耐高溫膠化穩定性等，廣泛運用於鑄造業、造紙工業、光電產業等。

本研究嘗試將一般工業用途之矽溶膠，使用業界常見之水熱製程來製作出奈米等級之二氧化矽微粉。實驗乃固定 200°C 溫度，以不同 pH 值之矽溶膠液與改變水熱持溫時間為參數，探討對產物形貌影響之研究。實驗結果顯示，溶膠液 pH 值的調整的確會對水熱產物之形貌產生影響；至於持溫時間的增長，除了使反應產物之粒徑與晶構強度隨之變大與增強外，同時亦觀察到產物之形貌會由結球狀之奈米薄片，逐步轉換成為多面體之奈米晶質顆粒。

關鍵詞：矽溶膠，pH 值，水熱法，奈米級晶質粉末

Influences of pH and Hydrothermal Temperature Holding Time on the Morphology of Silica Gel

FANG-CHUN LIAO^{1,*} and YA-PING WU²

¹Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

²M.S. Program in Medical Device Design and Materials, Da-Yeh University

No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 515006, Taiwan, R.O.C.

*liao2812@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

Silica sol ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$), also known as silica gel, is an aqueous solution composed of silica particles. The characteristics of silica sol include a large specific surface area, negative particle electronegativity, strong adhesion, high temperature resistance, and stable gelation. These characteristics make silica sol highly valuable in various industries, with applications in foundries,



paper-making, and optoelectronics.

This study produced nanograde silicon dioxide micropowder from commonly used industrial silica gel by using a hydrothermal process. The effects of the silica gel solution's acidity and hydrothermal holding time on the morphology of the nanograde silicon dioxide micropowder were examined. The acidity of the silica gel solution was found to significantly influence the micropowder's morphology. Extending the holding time not only resulted in larger particles and higher crystalline intensity of the reactive products but also caused a gradual transformation from spherical nanoflakes to polyhedral nanocrystalline particles.

Key Words: silica gel, pH value, hydrothermal method, nanocrystalline powder

一、前言

已知微奈米等級之二氧化矽微粉可作為複材之改性劑與配合料、高溫黏結劑、高分子材料之強賦形填充材、玻璃鋼防腐之優質填料等。太陽能光電雖是潔淨、環保之能源再生方式，但於生產矽晶圓錠及切割製造晶圓片過程，會有大量電能損耗及有毒矽污泥之衍生。其中矽污泥雖可透過物理法、化學法或物化法等方式，進行分選分離及回收再利用。惟現今業者為能迅速有效去化大量持續累積之矽污泥，乃將分離之固型矽泥進行鹼化反應處理，轉化成鑄造殼模所需之矽溶膠 [1, 2]，惟於轉化過程會有大量氫氣的生成，故製程深具危險性外，產品之價值亦不高。因此本研究將採業界常見之水熱法，藉由高溫、高壓製程特性，將非晶質之矽溶膠轉化為具晶質特性之奈米級二氧化矽微粉，以進一步提升其經濟價值和擴展更廣泛之運用範疇。

二、實驗方法

(一) 實驗物料

研究實驗之矽溶膠液乃為產學合作廠家所提供，其概略之製造方式是先將晶圓片切割和研磨所產生的矽污泥進行物理性之固液離心分離，再取固型矽泥進行初步之鹼化加熱處理製成水玻璃。然後再將其進一步轉化為本實驗之矽溶膠液，大抵其 pH 值範圍約在 9~11 之間，圖 1 所示為廠家製作矽溶膠之概略步驟 [1]。

(二) 實驗規劃

首先對矽溶膠液進行 pH 值的檢測後，再使用 2 M 濃度之氫氧化鈉水溶液，進行溶膠液之 pH 值調整，分別調配出

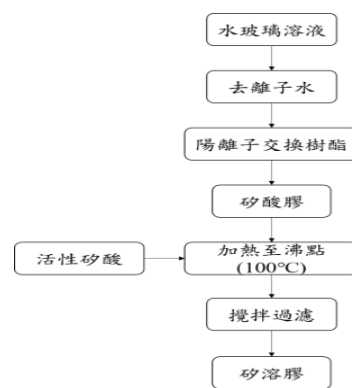


圖 1. 概略矽溶膠製作步驟 [1]

與市售量產 pH 值相近之 pH=9.89 與 pH=10.64 兩溶膠液。

接續以水熱法進行相關試驗，實驗皆以 200°C 溫度，對不同 pH 值溶膠液分別施行 24、48 及 60 小時之水熱持溫處理；再以爐冷方式降溫，俟冷卻至室溫後取出，進行水熱產物的沉澱、過濾、清洗及烘乾待用。

然後對各個參數產物進行 FE-SEM 形貌檢視觀察及 XRD 晶構強度的檢測，相關實驗流程與檢測步驟如圖 2，而水熱製程參數組合則如表 1 所示。

三、實驗結果分析與討論

基於研究目標是希望能藉由簡易之水熱製程，將價廉之矽溶膠液加以轉化處理，進而製備出具有較高經濟價值之奈米尺度的二氧化矽晶質粉末。

實驗之初，先對初始溶膠物料進行 XRD 檢測，圖 3，由峰值分布與強度觀察皆可知，此物料應屬非晶質本質。然後再對矽溶膠液進行 pH 濃度調整後，始進行接續之水熱試驗。並以固定之 200°C 溫度，分別進行 24、48 及 60 小時之



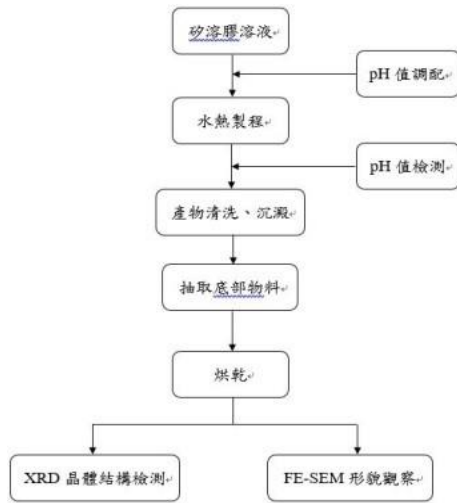


圖 2. 實驗流程及檢測步驟

表 1. 水熱製程參數組合

水熱溫度 (°C)	200
pH 值	9.89、10.64
持溫時間 (hrs)	24、48、60

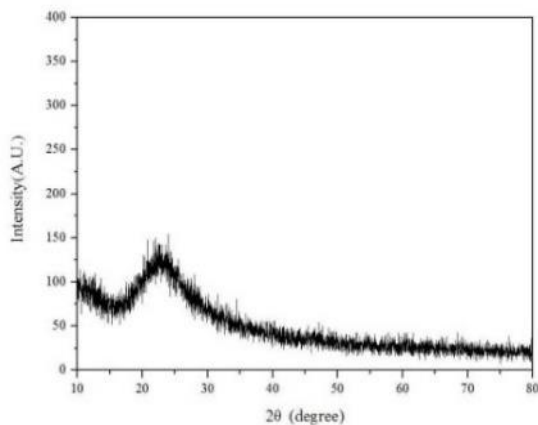


圖 3. 初始矽溶膠液之 XRD 晶構示意圖

持溫研究，據以探究溶膠液 pH 值差異與持溫時間的長短，對水熱產物之外觀形貌與晶構強度之影響情形。

(一) 水熱產物形貌觀察與平均尺寸量測

研究選用 FE-SEM 設備，進行各水熱參數產物之形貌觀察，圖 4 與圖 5 為不同 pH 值矽溶膠液之水熱產物形貌圖；至於產物平均尺寸的實際量測數據，則整理成表 2 及轉繪成圖 6，以利後續之分析比較。

首先觀察 pH=9.89 產物之 20,000 倍 FE-SEM 圖得知，圖 4(A)、4(B)與 4(C)，各持溫時間產物皆為層層堆疊交錯之片狀結構，大抵外觀形貌具一致性。藉由對局部放大圖的觀察，圖 4(A')、4(B')與 4(C')，發現於片狀結構上緣皆有不規則條狀物的生成附著，且隨持溫時間的增長，條狀物數量逐漸減少、片狀結構之厚度也有增厚的趨勢。

而於 pH=10.64、持溫 24 小時之水熱產物亦呈片狀結構，惟較 pH=9.89 水熱反應產物之厚度明顯為厚，且未於片狀產物上緣發現任何條狀物的存在，圖 5(A)與 5(A')。當持溫時間增長至 48 小時，原先厚片狀產物轉變成為多面體之顆粒狀結構，圖 5(B)與 5(B')；且隨持溫時間的持續增加，顆粒產物之尺寸有著明顯成長變大的情形，如圖 5(C)與 5(C')所示。

綜合比較不同 pH 值矽溶膠之水熱產物形貌發現，持溫時間的長短似乎並非影響產物外觀形貌之主要因素，反而是 pH 值之差異影響較為顯著。實驗觀察結果顯示，溶膠液之 pH 值越大、較易生成顆粒狀產物；反之 pH 值越小、則易出現高孔隙、高表面積之奈米片狀結構產物。

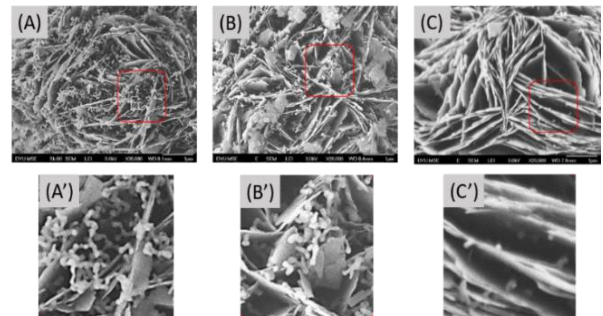


圖 4. pH = 9.89 水熱產物 FE-SEM 形貌圖

(A)(A') 24 hrs ; (B)(B') 48 hrs ; (C)(C') 60 hrs

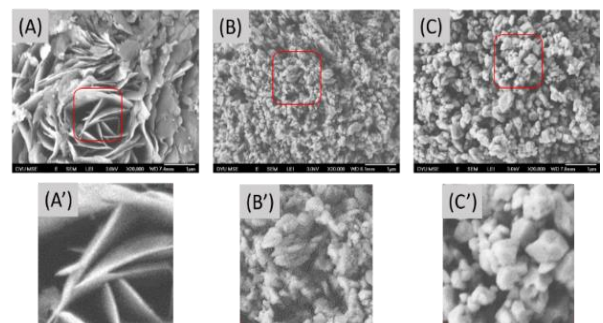


圖 5. pH = 10.64 水熱產物 FE-SEM 形貌圖

(A)(A') 24 hrs ; (B)(B') 48 hrs ; (C)(C') 60 hrs



表 2. 各參數產物平均尺寸與形貌彙整表

水熱溫度	200°C	
pH 值	9.89 (產物形貌)	10.64 (產物形貌)
持溫時間		
24 hrs	24.5 nm (片狀)	28.4 nm (片狀)
48 hrs	27.6 nm (片狀)	62.2 nm (顆粒狀)
60 hrs	29.5 nm (片狀)	82.1 nm (顆粒狀)

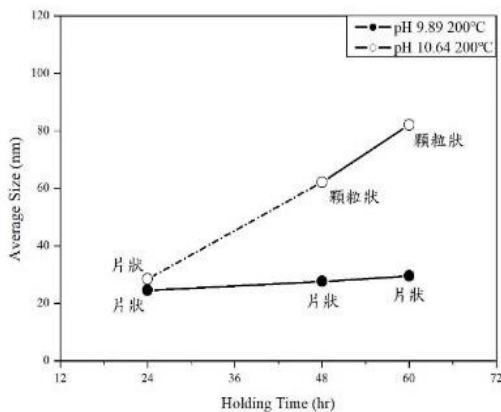


圖 6. 不同 pH 值，持溫時間對產物平均尺寸關係圖

接續觀察圖 6 曲線，藉矽溶膠液 pH 值調整的水熱試驗結果，發現 pH 值高低差異確實會影響產物之外觀形貌與平均尺寸。對 pH = 9.89 溶膠液而言，大抵隨持溫時間的增長，產物之片狀形貌並無太大的差異，惟厚度有逐步增厚的趨勢。而於 pH = 10.64 溶膠液，經 24 小時持溫生成之產物仍為片狀結構，惟厚度明顯較 pH = 9.89 產物來得稍厚些；且發現經 48 小時持溫，產物之形貌將由片狀轉變成為多面體顆粒狀，且顆粒之平均尺寸會隨著持溫時間的增長、而呈顯著成長的現象。

(二) 水熱產物晶體結構檢測

接續以 XRD 進行各參數產物之晶體結構分析，圖 7 和圖 8。首先觀察比對圖 7，200°C、pH = 9.89，經 24、48 及 60 小時持溫產物 XRD 圖，發現片狀產物之峰值角度皆符合標準 α -石英晶體，且知 26.6° 為 (101) 晶格平面之主峰值角度，故以此峰值角度之強度值做為各參數產物晶體強度之比對基準。得知於此溫度、pH 值，增長水熱持溫時間，產物之晶體強度會有持續增強的趨勢 (320→470→1150)。

圖 8 所示則為 pH = 10.64 矽溶膠，亦於 200°C、分別經 24、48 及 60 小時持溫產物 XRD 圖。於 24 小時持溫產物屬

厚片狀結構，但於 48 小時已轉變成為顆粒狀，且不論產物形貌為片狀亦或是顆粒狀，其峰值角度亦皆符合標準之 α -石英晶體，同時其主峰值強度(晶體強度)亦隨持溫時間增長而呈現迅速增高 (990→1350→2850 的現象，表示此類水熱產物之晶體結晶性將更為明顯增強。

綜合實驗上述結果分析得知，各參數產物無論是呈片狀或顆粒狀形態，皆為標準之 α -石英晶體。且產物之晶體強度，將隨著水熱持溫時間的增長，會有持續增強的趨勢。

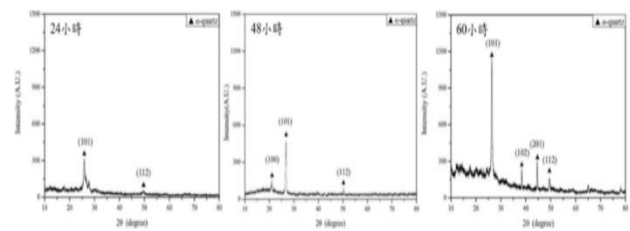


圖 7. pH = 9.89 矽膠液之水熱產物晶體 XRD 檢測圖

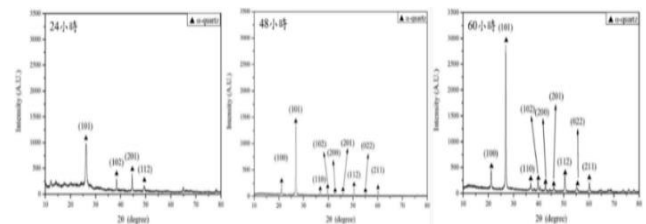


圖 8. pH = 10.64 矽膠液之水熱產物晶體 XRD 檢測圖

四、結論

1. 觀察兩 pH 值矽溶膠液之水熱產物，發現持溫時間的長短似乎並非影響產物外觀形貌之主要因素，反而是受 pH 值之影響較為顯著。
2. 經 XRD 檢測結果顯示，水熱產物無論是片狀亦或是顆粒狀，皆為標準 α -石英奈米等級的晶體；且產物之晶體強度，將隨水熱持溫時間的增長，皆有持續增強的趨勢。
3. 觀察產物之 FE-SEM 圖得知，片狀產物之外觀形貌會因持溫時間的增長，而產生逐步轉變的情形，似乎最終會以多面體晶質顆粒狀形態呈現。

參考文獻

1. 周文嘉 (民 98)，製備二氧化矽溶膠之物性探討與參數最



適化研究，國立高雄應用科技大學碩士論文。

2. Ma, X., J. Yang, H. W. Ma, C. J. Liu and P. Zhang (2015)
Synthesis and Characterization of Analcime using Quartz
Syenite Powder by Alkali-hydrothermal Treatment.
Microporous and Mesoporous Materials, 201, 134-140.

收件：112.11.22 修正：112.12.19 接受：113.02.06

