

溶膠凝膠法製備奈米級SiO₂顆粒之探討

Discussion of Sol-gel Preparation of Nanoscaled SiO₂ Particles

林千惠

工研院材化所(MCL/ITRI) 副研究員

本文將介紹溶膠-凝膠法製備奈米級二氧化矽顆粒，並探討其製程參數對粒徑大小之影響。由相關文獻得知，反應組成物及反應條件的改變，對二氧化矽顆粒大小及其分佈有顯著影響，尤其以催化劑的濃度對粒徑的影響最為顯著。

This study aims to explore the correlation between the preparation conditions and the size of sol-gel synthesized nanosilica (SiO₂). It was found that the size of SiO₂ nano-particles and size distribution change significantly with the composition of reactants and reaction conditions. The effect of catalyst concentration was mainly on the particle size.

關鍵字/Key Words

溶膠-凝膠(sol-gel)、奈米二氧化矽(nanosilica)

一、前言

奈米二氧化矽顆粒在工業上的應用相當廣泛，加工過的SiO₂奈米顆粒可應用在陶瓷、層析、催化和化學機械研磨、電子絕緣體、耐熱材、溼度感測器、電子及薄膜基材等產品上⁽¹⁾。

奈米二氧化矽的製備方法主要分為乾式

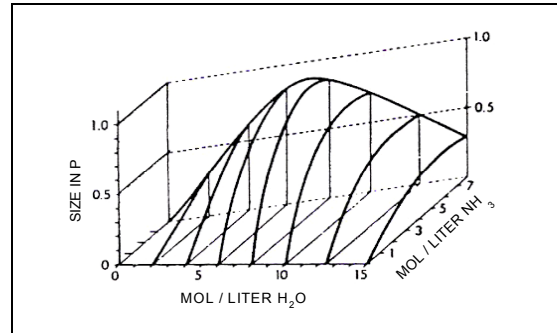
法和濕式法兩種。溶膠-凝膠法為目前製備SiO₂粒子的重要方法之一，本文將介紹如何製備奈米級SiO₂顆粒。溶膠-凝膠法^(2~7)是以無機鹽或金屬醇鹽為前驅物(precursor)，經水解縮合過程後得到所需的材料。該法最早源於1846年，由Ebelman和Graham發現利用TEOS在酸性條件下會產生玻璃態的SiO₂；1968年Stöber等人發現用氨水作為TEOS水解反應的

催化劑，可以控制SiO₂粒子的形狀和顆粒大小⁽⁸⁾；Overbeek等發現若粒子的成核作用可在短時間內實現，並接著在不存在過飽和的情況下生長，就可得到單分散的氧化物粒子。此方法的出現，使得今日有可能在材料合成初期時，即可對其形態、結構進行控制。溶膠-凝膠法的反應溫度較其它方法低，具有可控制粒徑、粒子均勻度高、純度高、反應過程易控制、副反應少並可避免結晶現象發生等優點。

二、奈米二氧化矽顆粒之製備理論

1968年Stöber、Fink和Bohn提出，利用溶膠-凝膠反應程序(sol-gel process)製備出顆粒大小在50~2,000nm範圍的二氧化矽球形顆粒，其在乙醇溶液中以TEOS為起始物，氨水為催化劑，進行水解及縮合反應而合成出單分散SiO₂大小均勻的球形顆粒⁽⁸⁾。圖一為由不同反應物濃度，所決定出之顆粒大小。

製備奈米二氧化矽顆粒可用不同的原料為起始物，藉由水解(hydrolysis)、縮合(condensation)的步驟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，而限制了產物分子的行動，所以可產生一均相的凝膠，接著再進行乾燥與鍛燒的過程，可獲得較穩固的網狀膠體物質；當其顆粒大於5~10nm以及小於100nm時，顆粒的表面能很大，很容易藉由微弱的力量就產生聚集現象，但也很容易再次被分散，因此它具有很高的比表面積、化學安定性、低膨脹係數、耐火性，以及反應性佳、低折射率與易於化學修飾表面等特性。



▲圖一 藉由0.28 M TEOS與不同濃度的氨及水在乙醇中反應後，所獲得的最終顆粒大小⁽⁸⁾

三、溶膠-凝膠法之反應機制理論

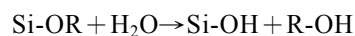
溶膠(sol)是指膠體粒子(colloid particles)分散而懸浮於液體中(圖二)，顆粒大小約為1~100nm，溶膠是一種「狀態」而不是一種物質，溶膠與溶液在某些方面有相似之處。

分散相+分散劑→溶膠

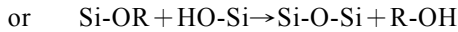
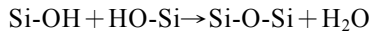
溶質+溶劑→溶液

凝膠(gel)是溶膠失去流動性後，一種富含液體的半固態物質，液體含量有時可高達99%以上，固體粒子則呈現連續的網絡體。溶膠與凝膠是兩種互有關聯的狀態，其轉變過程主要是溶膠粒子聚集成鏈的聚合過程。其粒子大小約為1~100nm左右的範圍，而每個粒子約含有 $10^3 \sim 10^9$ 個原子。因為膠體粒子很小，會發生布朗運動，使膠體粒子穩定、懸浮於溶液中而不會沈澱下來，同時粒子表面所帶的電荷會造成電雙層的作用，更增加膠體粒子在溶膠中的分散程度。溶膠-凝膠法主要利用金屬醇鹽(M(OR)_n)為前驅物經過水解和縮合反應兩個階段，可用三個化學方程式來表示。

Hydrolysis



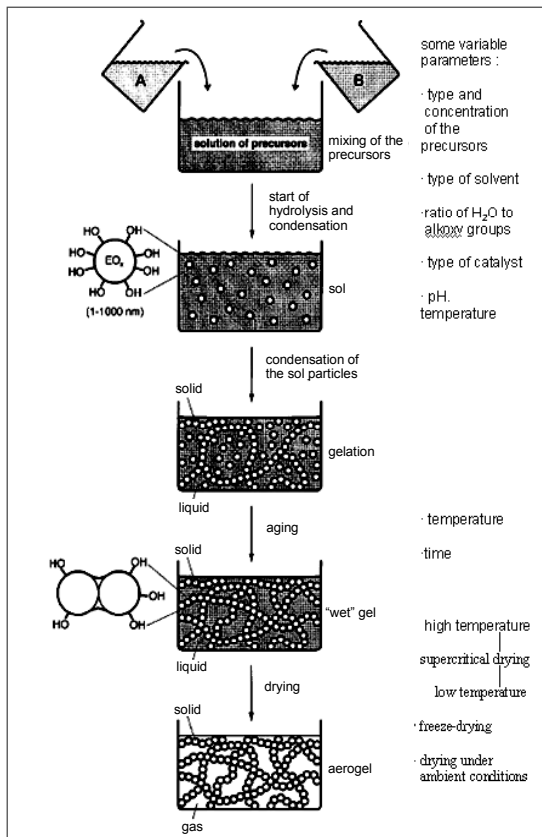
Condensation



其中R為烷系官能基，如-CH₃，-C₂H₅

(一)水解反應(hydrolysis reaction)

以溶膠-凝膠法製備奈米粒子之最佳起始反應物是矽烷氧化物，其化學式為Si(OR)₄，其中R代表烷基，此類物質大部分是易水解成氫氧化物或氧化物的有機化合物，基於此一特性，才利用該物質作為合成陶瓷體的起始物。水解反應的速率主要受反應起始物與催化劑種類及濃度的影響較明顯，溶劑和溫度的影響次之。

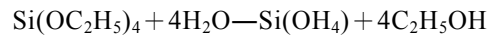


▲圖二 溶膠-凝膠之反應機制⁽⁹⁾

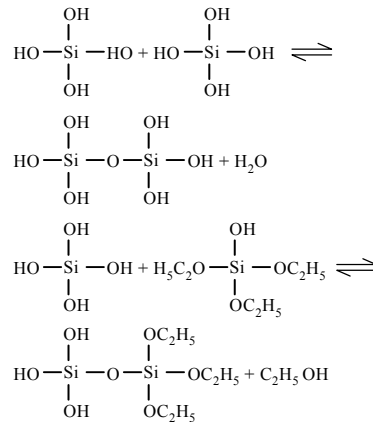
(二)縮合反應(condensation reaction)

因為矽醇鹽容易水解成氫氧化物或氧化物，因此常被誤認為是一個簡單的聚合作用，事實上實際反應情形並非想像中那麼單純。在親核性取代(nucleophilic substitution)機構中，由於烷氧基或氫氧基攻擊時的質子轉移，而造成親核性加成(nucleophilic addition)作用，含有氫氧基的矽烷氧化物，其氫氧基易繼續與其它烷氧化物中的烷氧基或氫氧基反應，形成架鏈橋(bridging oxygen)鏈狀或是網狀結構型態的大分子。TEOS的水解縮合反應分成兩步驟。

(a)水解反應式：



(b)縮合反應式：



四、奈米二氧化矽顆粒之成核成長機制

1950年La Mer和Dineger⁽¹⁰⁾就已經利用溶液中濃度隨時間的變化曲線，來解釋均勻分散膠體的形成。二氧化矽顆粒的成長機制主要可分為三個階段，第一階段為誘導期(induction time)，在合成初期，溶液中會慢慢

的有顆粒出現；當溶液濃度隨著時間慢慢增加到最小臨界過飽合濃度(minimum critical supersaturation; C_{min}^*)時，則核體開始出現，此時就進入了第二個階段，稱為成核期(nucleation period)，接著溶液濃度會達到近乎於最大臨界過飽合濃度，新的核體就停止生成，溶液濃度開始下降，當濃度低於最小臨界過飽合濃度時，第三階段開始進行，粒子開始聚集成長，直至平衡溶解度(C_s)反應才終止。圖三和圖四可看出粒子成核、成長的機制，而整個成核、成長過程受反應製程參數的影響很大。

五、奈米二氧化矽顆粒之製備參數探討

影響奈米二氧化矽顆粒的製備參數，主要有反應組成物含量(起始物、觸媒、溶劑之濃度)及反應條件(時間、溫度)，這些參數對反應結果有很大的影響。

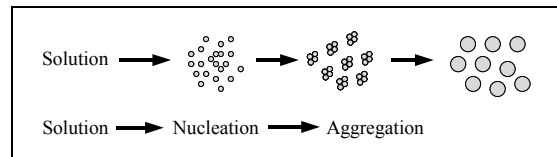
(一) TEOS濃度的影響

TEOS是形成奈米二氧化矽顆粒的前驅物，1997年Sato等人⁽¹¹⁾於文獻中提到，從一系列實驗中發現粒徑隨TEOS濃度增加而變大(圖五)；又如圖六之電子顯微鏡影像所呈現的，固定氨濃度為 1mole/dm^3 、水濃度為 11mole/dm^3 時，改變TEOS濃度由 0.05mole/dm^3 到 0.40mole/dm^3 時，粒徑也呈現變大的趨勢；2002年Kim等人⁽¹²⁾，利用批次和半批次的方法製備二氧化矽奈米粒子，發現半批次方法所製備出的奈米粒子較小，粒徑也都會隨著TEOS的濃度增加而增加(圖七)。當TEOS濃度提高時，粒子停留在成核區的時間較短，粒子數量較少，到達成長區時由於粒子

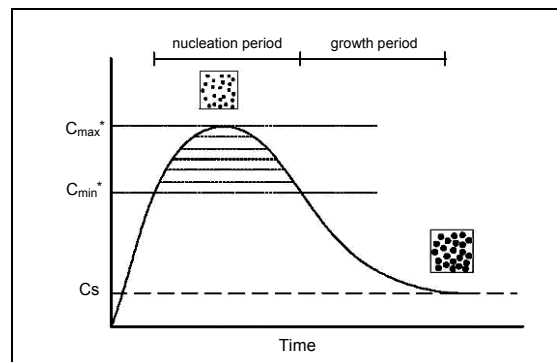
數目少，所以會形成較大的顆粒；TEOS濃度降低時則相反。

(二) 催化劑濃度的影響

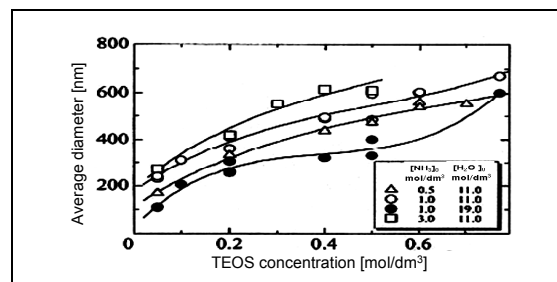
製備奈米二氧化矽顆粒可利用酸性或鹼性的催化劑當作觸媒，在酸性的環境下矽烷的水解速率快，縮合速率慢；相反的，在鹼性的環境中則矽烷的水解速率慢，縮合速率快。將系統的pH值分為3個區域來討論： $\text{pH} \leq 2$ 、 $\text{pH} 2 \sim 7$ 及 $\text{pH} \geq 7$ ，1979年Iler⁽¹³⁾提出在 $\text{pH}=2$ 附



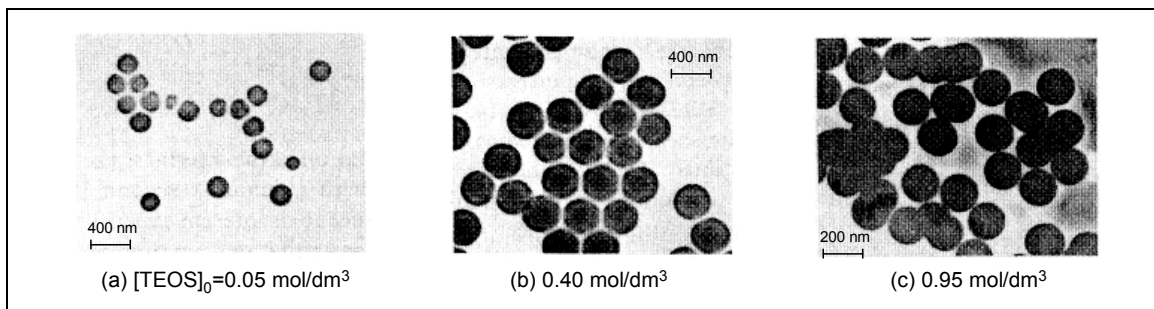
▲圖三 奈米二氧化矽顆粒形成機制



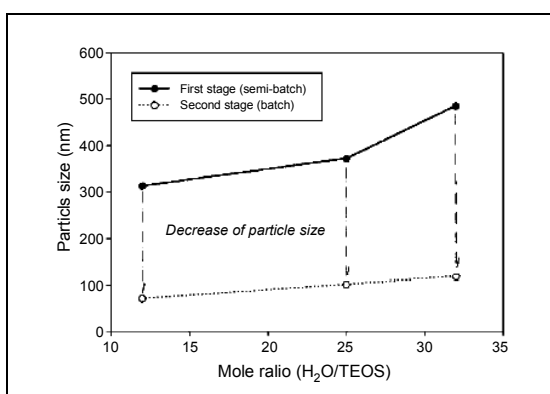
▲圖四 奈米二氧化矽顆粒之成核成長La Mer and Dineger(1950)⁽¹⁰⁾



▲圖五 以平均粒徑作為TEOS濃度之函數圖⁽¹¹⁾



▲圖六 改變不同TEOS濃度時其矽烷顆粒之顯微影像⁽¹¹⁾



▲圖七 不同H₂O/TEOS莫耳比對粒徑大小之影響⁽¹²⁾

近是系統的零電點(point of zero charge), 因此形成一個特別穩定的區域, 凝膠時間也非常長。當pH為2~7時, 系統所生成的顆粒容易因碰撞而聚集; 而在鹼性的環境下(pH=7~11), 較易合成出穩定分散的粒子, 因二氧化矽在鹼性環境下表面充滿了負電荷, 粒子會因電荷相斥的效應, 降低聚集的產生(圖八), 故一般都採用氨水等鹼性觸媒當作合成二氧化矽奈米顆粒的催化劑。1988年Matsoukas⁽¹⁴⁾的文獻中提到, 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 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$ 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。即使使用不同的溶劑(圖九), 固定TEOS濃度為0.087mole/liter, 改變不同之氨水濃度, 其粒徑仍然隨著氨水的濃度增加而增加。即氨水濃度愈高, 則所合成之二氧化矽顆粒之粒徑愈大(表一)。

(三)溶劑的濃度

在溶膠-凝膠過程中, 因矽烷和水之間的相溶性低, 故選擇恰當的溶劑將有助於反應的進行, 在製備過程中溶劑具有以下兩種目的。

1. 增加均勻性: 由於矽烷氧化物的黏性較大, 故於反應進行中加入溶劑, 將有助於反應之均勻性;
2. 改變反應速率: 除了矽烷氧化物之烷基大小會影響反應速率外, 起始物的濃度也是一重要因素。當起始物濃度降低, 會導致水解或縮合速率變慢, 所以添加不同之溶劑, 亦可用來控制水解縮合之速率。而水解及縮合反應對反應物的性質及結構有直接的影響, 因此在製程中溶劑量的多寡為一重要因素。

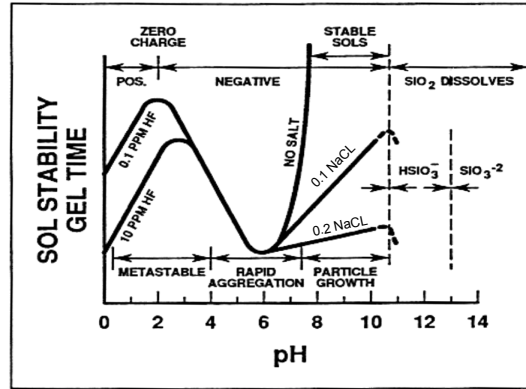
2003年ZHAO, Li等人⁽¹⁵⁾提出在其它相同條件下, 利用4種不同溶劑(甲醇、乙醇、丙

醇、丁醇)來製備SiO₂顆粒，發現甲醇溶劑所製備的SiO₂顆粒其粒徑較小，丁醇溶劑製備的SiO₂粒徑較大(表二)；且甲醇和乙醇製備的SiO₂顆粒分散性較好，丙醇和丁醇溶劑製備的SiO₂則有嚴重的團聚現象(圖十(b)(c))。由於甲醇、乙醇、丙醇、丁醇4種溶劑具有不同的介電常數(dielectric constant：甲醇=32.6；乙醇=24.3；丙醇=20.1；丁醇=17.8)，而介電常數會影響SiO₂顆粒在成核過程中的聚集情形。由於甲醇的介電常數較大，在成核成長過程中粒子間的靜電斥力大於凡德瓦爾力，此斥力阻止了核體聚集成大顆粒，而形成小粒子。相反地，因丁醇介電常數較小，所合成出的SiO₂顆粒較大，且文獻中也多以乙醇當作溶劑。根據膠體穩定性的DLVO理論(由Derjaguin、Landan、Verwey、Overbeek等人於20世紀初發展了關於溶膠穩定性的理論，稱DLVO理論)，膠體之間存在著凡德瓦爾力的吸引力作用，而當膠體在相互接近時，又因雙電層的重疊而產生排斥力作用，膠體的穩定性則取決於之間吸引力與排斥力作用的相對大小。

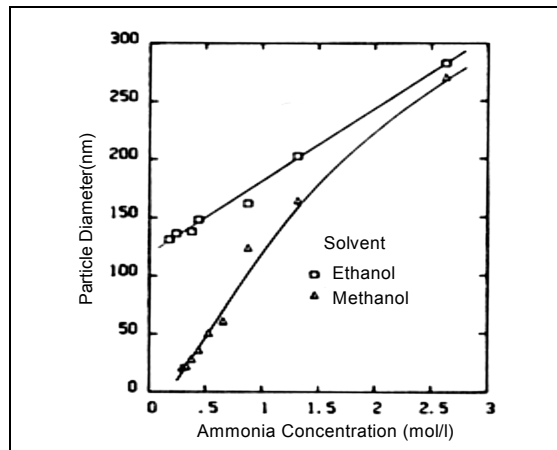
2002年Daniela C.L.等人⁽¹⁶⁾也提出改變不同乙醇濃度對粒徑大小會有影響，當乙醇濃度提高其粒徑會變小，如表三及圖十一~圖十四所示。

(四)反應溫度

反應溫度對二氧化矽顆粒大小亦具有一定程度之影響，1987年Tan⁽¹⁷⁾在文獻中提出，將反應溫度設定於-20℃~60℃之間，觀察粒徑大小的變化，由不同溫度及不同類型之溶劑所獲得之SiO₂顆粒，在20℃化學反應發生



▲圖八 pH值對顆粒穩定度之影響⁽¹³⁾



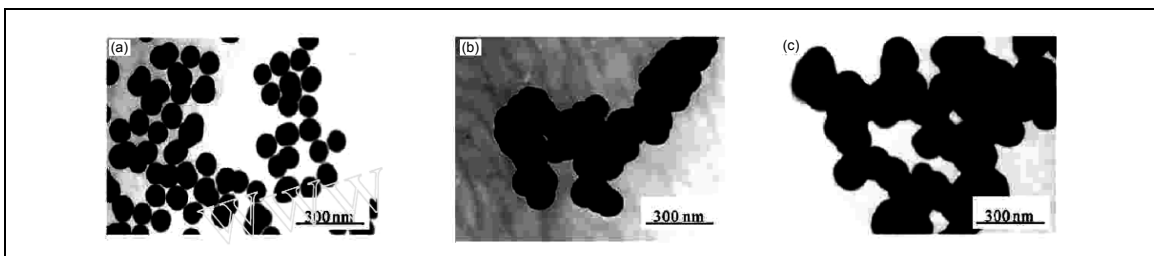
▲圖九 改變不同的氨濃度對粒徑大小之影響⁽¹⁴⁾

▼表一 氨濃度對二氧化矽球形顆粒大小的影響 (溶劑為乙醇)⁽¹⁵⁾

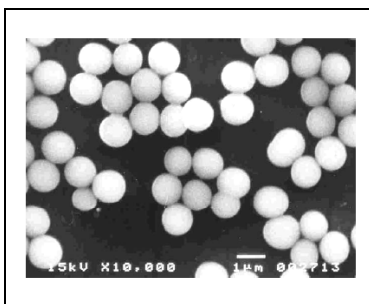
No.	t/°C	[NH ₃]/(mol·L ⁻¹)	[H ₂ O]/(mol·L ⁻¹)	[TEOS]/(mol·L ⁻¹)	Diameter/(±5)nm
01	25	0.25	4.0	0.2	42
02	25	0.50	4.0	0.2	50
03	25	0.75	4.0	0.2	61

▼表二 溶劑對二氧化矽顆粒大小的影響⁽¹⁵⁾

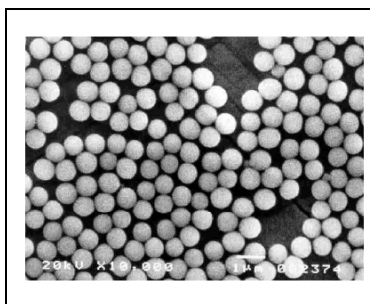
No.	t/°C	[NH ₃]/(mol·L ⁻¹)	[H ₂ O]/(mol·L ⁻¹)	[TEOS]/(mol·L ⁻¹)	Solvent	Diameter/(±5)nm
07	25	0.75	4.0	0.2	Methanol	55
08	25	0.75	4.0	0.2	Ethanol	61
09	25	0.75	4.0	0.2	n-Propanol	83
10	25	0.75	4.0	0.2	n-Butanol	108



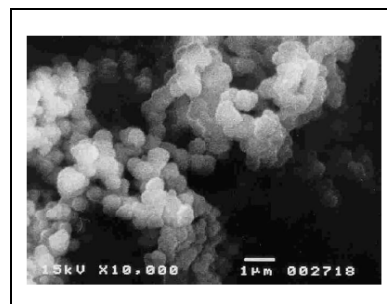
▲圖十 在不同溶劑中二氧化矽球形顆粒的TEM影像⁽¹⁵⁾(a)甲醇；(b)丙醇；(c)丁醇



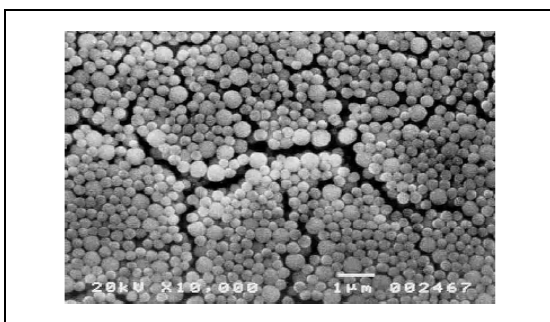
▲圖十一 由溶液A所得之SiO₂顆粒



▲圖十二 由溶液B所得之SiO₂顆粒



▲圖十三 由溶液D所得之SiO₂顆粒



▲圖十四 由溶液E所得之SiO₂顆粒

▼表三 不同比例所獲得之二氧化矽顆粒⁽¹⁶⁾

Sample	TEOS	NH ₄ OH	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
A	1	4	16	6
B	1	4	16	24
C	1	1	4	6
D	1	10	4	6
E	1	10	4	60
F	1	10	40	60

前，其中2個實心的符號代表在40°C時氨已經使水-乙醇混合物被飽和，由圖十五可看出平均粒徑隨溫度升高而變小。另外2002年Kim等人⁽¹⁸⁾將反應溫度控制在15°C~70°C之間，發現隨溫度的上升，粒子成長有被抑制的情形，以下兩點可說明此現象：(1)當溫度較高時，會使平衡溶解度(C_s)增加，而在粒子成長時期，達到平衡溶解度時，反應就停止，粒子也不再成長了，這表示溫度的上升造成粒子可成長的時間縮短，所形成的粒子也就相

對比較小；(2)當溫度增加，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；故反應溫度愈高，可形成的粒子愈小。

(五)反應時間

由奈米二氧化矽顆粒之成核成長(圖四)可看出，當加入前驅物的那一刻，反應就開始進行，小粒子慢慢產生，當到達過飽和區時形成核體，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，當反應時間愈久，核體會愈完全與小粒子聚集，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，粒子成長得愈大顆也愈完全，從圖十六之SEM影像可看出此趨勢。

六、TEOS之水解動力學

1968年Stöber等人利用溶膠-凝膠法，以TEOS在鹼性催化下，醇為溶劑，進行水解縮合反應形成高度分散的球形二氧化矽顆粒，得到的單分散顆粒在光學系統及薄膜光學領域上有重要的應用。2004年Liu等人提到⁽²⁰⁾，通過Si NMR研究Stöber反應水解和縮合的動力學，得到了TEOS在鹼性條件下決定速率步驟的水解速率方程式：

$$r = k_h [\text{TEOS}] [\text{NH}_3]^{0.457} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{0.051} \quad (20)$$

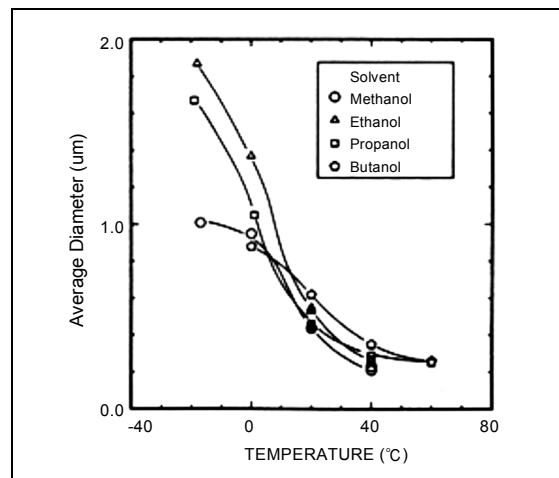
速率常數：

$$k_h = 7.32 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-0.5} \cdot \text{dm}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1} (T=25^\circ\text{C}) \quad (20)$$

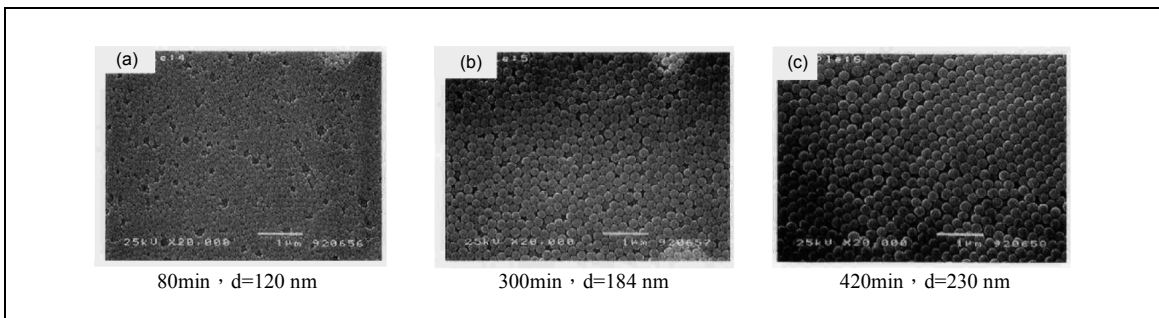
結果顯示，溫度升高，所有反應的速率均變快；水量的改變，對反應速率幾乎沒有影響，而催化劑的用量對水解和縮合速率影

響最大。由Zhao Ruiyu等人⁽²¹⁾於文獻中提到，即至目前為止的結論是，TEOS在氨催化下的水解反應為親核取代反應，當過量的水存在時，TEOS的反應為一級反應，但由於實驗方法及條件不同，所得到的水解動力學數據多為零散的實驗點，無法比較，因此弄清楚TEOS水解速率與催化劑濃度的關係，就是反應動力學研究的核心。所以由實驗結果得知，影響水解反應的因素有溫度、氨濃度、水濃度，而水解速率常數 k' 是溫度、氨濃度、水濃度的函數，即 $k' = f(T, [\text{NH}_3], [\text{H}_2\text{O}])$ ⁽²¹⁾

假設表現速率常數 k' 與溫度、氨濃度、水濃度的關係為 $k' = A \exp(-E_a / RT) [\text{NH}_3]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta$ ⁽²¹⁾



▲圖十五 由不同溫度及不同類型之溶劑所製備之SiO₂顆粒⁽¹⁷⁾



▲圖十六 不同反應時間之SiO₂顆粒的SEM影像⁽¹⁹⁾

▼表四 表現水解速率常數 k' 的計算值與文獻值比較表

T(°C)	人名(年代)	催化劑 (mol·L ⁻¹)	H ₂ O (mol·L ⁻¹)	TEOS (mol·L ⁻¹)	溶劑 (mol·L ⁻¹)	k'	反應速率式
25	Liu et al.	NH ₃ (0.045,0.18)	4, 8	1.0	甲醇 (12.5,20.0)	註一	$-\frac{\partial[\text{TEOS}]}{\partial t} = K_h[\text{TEOS}][\text{N}_3\text{H}]^{0.457}[\text{H}_2\text{O}]^{0.051}$
25-45±0.1	Zhao (1995)	NH ₃ (0.5-0.2)	6.0-15.0	0.22	無水乙醇		$-\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = 15.75 \exp(-22053.9/RT) [\text{NH}_3]^{1.02} [\text{H}_2\text{O}]^{1.42} [\text{TEOS}]$
25	Matsoukas (1987)	1.2-1.6	3.2	0.0087	甲醇, 乙醇		$\frac{dM_1}{dt} = K^1(C - M_1) M_1^0$

[註一] : $K_h = 7.32 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-0.5} \cdot \text{dm}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$

進行三元非線性回歸得：

$$k' = 15.75 \exp(-22053.9 / RT) [\text{NH}_3]^{1.02} [\text{H}_2\text{O}]^{1.42} \quad (21)$$

最後可得到一個完整的水解動力學方程式：

$$-\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = 15.75 \exp(-22053.9 / RT) [\text{NH}_3]^{1.02} [\text{H}_2\text{O}]^{1.42} [\text{TEOS}] \quad (21)$$

此方程式之意義為：(1)可提供製備單分散顆粒的條件依據，其可在已知反應條件下計算出水解速率，也可在要求的水解速率和部份反應條件下計算出其它的反應參數；(2)通過此方程式可用文獻中不同之實驗參數算出水解速率常數 k' ，並與文獻的實驗值對照；(3)驗證由理論推導出的水解動力學方程式(表四)。

七、結論

當以氨水作為製備奈米級二氧化矽顆粒之催化劑時，隨著氨水濃度的增加，二氧化矽粒徑明顯變大。若TEOS及氨水之濃度減少而反應溫度增加時，二氧化矽顆粒會隨之變小。故今後若要合成奈米級二氧化矽粒子，需降低TEOS含量及氨水的濃度，並選擇較高之反應溫度。

參考資料

- G. Herbert, J. Eur. Ceram. Soc. 14, 205 (1994).
- J. Schmitt, G. Decher and W. Dressick, J. Adv. Mater. 9, 61 (1997).
- L.L. Hench and J.K. West, Chem. Rev. 90, 30 (1990).
- X. Chu, W.I. Chung and L.D. Schmidt, Am. Ceram. Soc. Bull. 79, 777 (1996).
- G. Zhang and M. Liu, Mater. Sci. 34, 3213 (1999).
- V. Luca, S. Djajanti and R. F. Howe, J. Phys. Chem. B 102, 10650 (1998).
- L.P. Ferroni and G. Cerrato, Nanotechnology 10, 90 (1999).
- W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968).
- N. Husing and U. Schubert, Angew. Chem. Int. Ed. 37, 22 (1998).
- V.K. La Mer and R.H. Diniger, J. Am. Chem. Soc. 72, 4847 (1950).
- T. Satoh, M. Akitaya, M. Konno and S. Saito, J. Chem. Eng. Jpn. 30, 759 (1997).
- K. D.Kim and H. T. Kim, J. Sol-Gel Sci. Technol. 25, 183 (2002).
- R. K. Iler, The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry (1979).
- T. Matdoukas and E. Gulari, J. Colloid Interface Sci. 124, 252 (1988).
- L. Zhao, J. Yu, B. Cheng and X. J. Zhao, Acta Chim. Sinica 61, 562 (2003).
- Daniela C. L. Vasconcelosa, Wagner R. Camposb, Vanderley Vasconcelosb and Wander L. Vasconcelos, Mater. Sci. Eng., A 334, 53 (2002).
- C. G. Tan, B. D. Bowen and N. Epstein, J. Colloid Interface Sci. 118, 290 (1987).
- K. S. Kim, J. K. Kim and W. S. Kim Ceram. Int. 28, 187 (2002).
- K. D. Kim and H. T. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 85, 1107 (2002).
- R. I. Liu, Y. Xu, Z. H. Li, D. Wu and Y. H. Sun, Acta Chim. Sinica 62, 22 (2004).
- R. Y. Zhao, P. Dong and W. G. Liang, Acta Phys.Chim. Sinica 11, 612 (1995).