



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201343552 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102104219

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 04 日

(51)Int. Cl. : **C01B33/193 (2006.01)**

(30)優先權：2012/02/21 德國 102012202587.1

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司(德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：朗 裘根 LANG, JUERGEN ERWIN (DE)；羅里德 哈特威格 RAULEDER,
HARTWIG (DE)；弗林斯 波多 FRINGS, BODO (DE)；潘茲 克里斯汀 PANZ,
CHRISTIAN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

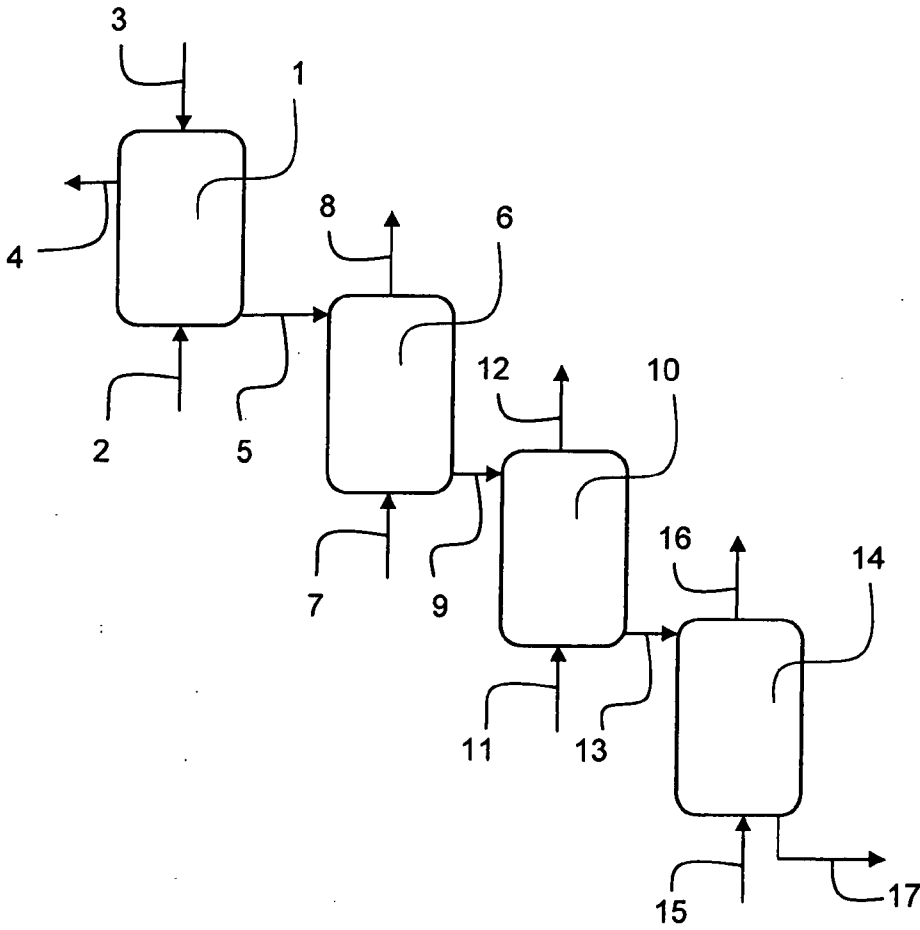
高純度 SiO₂ 之製法

PROCESS FOR PREPARING HIGH-PURITY SiO₂

(57)摘要

本發明係有關一種高純度 SiO₂ 之製法，其包含以下步驟：a.自 pH 小於 2 之酸化劑製備初始進料；b.提供矽酸鹽溶液；c.將來自步驟 b 之矽酸鹽溶液添加至來自步驟 a 之初始進料，使得形成之沉澱物懸浮液的 pH 始終保持在小於 2 的值；及 d.取出且洗滌所形成之二氧化矽；其中連續或半連續地自沉澱區取出藉沉澱所製得的二氧化矽，且於與沉澱區分離之洗滌區中加以洗滌。本發明進一步描述一種用以執行本發明方法的工廠。

圖 1



- 1：沉澱區
- 2：入口
- 3：進料管
- 4：出口
- 5：出口
- 6：第一洗滌區
- 7：入口
- 8：出口
- 9：出口
- 10：第二洗滌區
- 11：入口
- 12：出口
- 13：出口
- 14：第三洗滌區
- 15：入口
- 16：出口
- 17：出口



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201343552 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102104219

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 04 日

(51)Int. Cl. : **C01B33/193 (2006.01)**

(30)優先權：2012/02/21 德國 102012202587.1

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司(德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：朗 裘根 LANG, JUERGEN ERWIN (DE)；羅里德 哈特威格 RAULEDER,
HARTWIG (DE)；弗林斯 波多 FRINGS, BODO (DE)；潘茲 克里斯汀 PANZ,
CHRISTIAN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

高純度 SiO₂ 之製法

PROCESS FOR PREPARING HIGH-PURITY SiO₂

(57)摘要

本發明係有關一種高純度 SiO₂ 之製法，其包含以下步驟：a.自 pH 小於 2 之酸化劑製備初始進料；b.提供矽酸鹽溶液；c.將來自步驟 b 之矽酸鹽溶液添加至來自步驟 a 之初始進料，使得形成之沉澱物懸浮液的 pH 始終保持在小於 2 的值；及 d.取出且洗滌所形成之二氧化矽；其中連續或半連續地自沉澱區取出藉沉澱所製得的二氧化矽，且於與沉澱區分離之洗滌區中加以洗滌。本發明進一步描述一種用以執行本發明方法的工廠。

發明摘要

※申請案號：102104219

※申請日：102 年 02 月 04 日

※IPC 分類：C01B³³/_{1P3} (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度 SiO₂ 之製法

Process for preparing high-purity SiO₂

【中文】

本發明係有關一種高純度 SiO₂ 之製法，其包含以下步驟：

- a. 自 pH 小於 2 之酸化劑製備初始進料；
- b. 提供矽酸鹽溶液；
- c. 將來自步驟 b 之矽酸鹽溶液添加至來自步驟 a 之初始進料，使得形成之沉澱物懸浮液的 pH 始終保持在小於 2 的值；及
- d. 取出且洗滌所形成之二氧化矽；

其中連續或半連續地自沉澱區取出藉沉澱所製得的二氧化矽，且於與沉澱區分離之洗滌區中加以洗滌。

本發明進一步描述一種用以執行本發明方法的工廠。

【 英文 】

The present invention relates to a process for preparing high-purity SiO_2 , comprising the steps of

- a. preparing an initial charge from an acidifier having a pH of less than 2;
- b. providing a silicate solution;
- c. adding the silicate solution from step b. to the initial charge from step a. such that the pH of the resulting precipitate suspension always remains at a value less than 2; and
- d. removing and washing the resulting silicon dioxide;

wherein the silicon dioxide obtained by the precipitation is removed continuously or semicontinuously from the precipitation region and washed in a wash region separate from the precipitation region.

The present invention further describes a plant for performing the present process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----------|---------|
| 10：第二洗滌區 | 11：入口 |
| 12：出口 | 13：出口 |
| 14：第三洗滌區 | 15：入口 |
| 16：出口 | 17：出口 |
| 1：沉澱區 | 2：入口 |
| 3：進料管 | 4：出口 |
| 5：出口 | 6：第一洗滌區 |
| 7：入口 | 8：出口 |
| 9：出口 | |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度 SiO_2 之製法

Process for preparing high-purity SiO_2

【技術領域】

本發明係有關高純度 SiO_2 之製法。本發明進一步有關一種用以執行本發明方法的工廠。

【先前技術】

電子組件（尤其是光電伏打電池）的製造中之重要成本因素是所需高純度矽之費用。是故，已極盡努力在不昂貴的情況下製得具所需純度的矽。其中一種相對平價之方法係詳述於 WO 2010/037694 中。此方法中， SiO_2 在光電弧爐中藉碳還原成金屬矽。所使用之起始物質一般為與碳源組合之 SiO_2 模塑物。

就此目的而言， SiO_2 可藉洗滌製程加以純化。經純化之 SiO_2 一般係經研磨，隨後與碳源摻合，例如醣，且緊壓入模型中。存在於模塑物中之醣隨後可焦解產生碳，以得到可在光電弧爐中被還原成矽的模塑物。

自先前技術得知之高純度矽製法已展現良好之性質走勢。然而，仍然的需要改善此等方法。對於前文詳述問題之一態樣，製備高純度二氧化矽係一項特別的挑戰。

就先前技術而言，本發明所針對之問題是提供一種可以簡單且平價方式執行之製備高純度二氧化矽（ SiO_2 ）的方法。更特別的是該方法是要於用以純化二氧化矽之工廠中長期執行，而沒有任何中斷系統的需要。

特別之問題是提供一種可極高速地執行的方法。此外，該方法要可在最少製程步驟數目下執行，且此等步驟需簡易且可再現。

此外，該方法之執行不會危害環境或人類健康，故可實質的停用有害健康之物質或可能有害環境之化合物。

此外，所使用之進料應可極平價的製得或獲得。

此外，將提供一種具有特別高強度之二氧化矽模塑物。

其他未詳細提及的問題可由發明說明、實施例及申請專利範圍之整體內容清楚明白。

藉由申請專利範圍第 1 項所述之方法可解決此等問題及未明確陳述但可以顯而易見之方式自本發明所討論之關連推導或由彼顯而易見的其他問題。對此方法之適當修飾係由附屬項且回頭參考申請專利範圍第 1 項來加以保護。

【發明內容】

本發明因而係有關一種高純度 SiO_2 之製法，其包含以下步驟：

- a. 自 pH 小於 2 之酸化劑製備初始進料；
- b. 提供矽酸鹽溶液；

c. 將來自步驟 b 之矽酸鹽溶液添加至來自步驟 a 之初始進料，使得形成之沉澱物懸浮液的 pH 始終保持在小於 2 的值；及

d. 取出且洗滌所形成之二氧化矽；

其特徵在於：

連續或半連續地自沉澱區取出藉沉澱所製得的二氧化矽，且於與沉澱區分離之洗滌區中加以洗滌。

本發明方法可簡易且平價的執行。同時，尤其可將因純化所造成之雜質減至最少。

此外，該方法可在長期純化二氧化矽之工廠中實施，而沒有任何中斷系統的需要。

而且，該方法可於極高速度執行。此外，該方法可在極少製程步驟下執行，且此等步驟簡易且可再現。

此外，該方法之執行不會危害環境或人類健康，故可實質的停用有害健康之物質或可能有害環境之化合物。

此外，所使用之進料通常可平價的製得或獲得。

在特別之本發明具體實施例中，提供可產生特別穩定之模塑物之二氧化矽。

本發明方法係用以製備高純度二氧化矽 (SiO_2)。特別地，可使用藉本發明方法製得之二氧化矽來作為用以製備金屬矽的原料。此外，藉本發明方法製得之二氧化矽可用以生產 SiO_2 模塑物，該模塑物有利於金屬矽之製備及進一步加工有關且為熟習此技術者所熟知的組份之製造。

術語"二氧化矽"在本發明內文中亦意指可包含游離及/

或結合水的水性組成物。此外，此等組成物中亦可存在少量自該製備或純化源生之物質。在本發明上下文中，特別應參考高純度二氧化矽必需符合的要求，以便可以使用於要用之用途。

根據本發明之待純化之二氧化矽可例如藉由沉澱反應自含矽酸鹽溶液（例如水玻璃）製得。

溶於水相之二氧化矽（特別是完全溶解的二氧化矽）的較佳沉澱方式較理想的是以酸化劑進行。溶於水相中之二氧化矽與酸化劑反應後（溶於水相中之二氧化矽較佳係添加於酸化劑中）得到沉澱物懸浮液。

一項重要的製程特色係於二氧化矽製備之各個不同製程步驟期間控制二氧化矽及含有二氧化矽的反應介質之 pH。

此較佳態樣中，初始進料及添加（較佳係逐滴添加）有溶於水相之二氧化矽（尤其是水玻璃）的沉澱物懸浮液必需始終為酸性。"酸性"被理解為 pH 低於 6.5，尤其是低於 5.0，較佳係低於 3.5，更佳係低於 2.5，且根據本發明係低於 2.0 至低於 0.5。在此方面，控制 pH 以使得 pH 不會有太大變化而無法得到可再現之沉澱物懸浮液為目標。若固定或實質固定 pH 是目標，則該 pH 應僅展現正/負 1.0 之變化範圍，尤其是正/負 0.5，較佳係正/負 0.2。

在本發明特佳具體實施例中，初始進料及沉澱物懸浮液之 pH 始終保持低於 2，較佳係低於 1，更佳係低於 0.5。另外亦較佳的情況是酸相對於鹼金屬矽酸鹽溶液的

存在量始終是明顯過量，以使得沉澱物懸浮液在任何時候的 pH 皆低於 2。

在不受限於特定理論下，可假設極低 pH 可確保二氧化矽表面上有效地不含帶負電之游離 SiO 基團，麻煩之金屬離子可能結合於二氧化矽表面。

在極低 pH 下，該表面出乎意料的實際上帶正電，使得金屬陽離子被二氧化矽表面所排斥。若此等金屬離子隨後被洗出，只要 pH 極低，就可因此防止其累積於本發明二氧化矽表面上。若二氧化矽表面呈正電荷，則可額外地防止二氧化矽粒子附聚而形成雜質會累積的孔穴或間隙。

此情況下，此種電荷分離之性質使得二氧化矽（若移動的話）根據 Maxwell 氏電動力學規則產生電流信號，因此可以簡易方式由外部（不接觸的方式）偵測及/或測定二氧化矽品質。

特佳者是用以製備經純化二氧化矽（尤其是高純度二氧化矽）的製備方法，其包含以下步驟：

- a. 自 pH 小於 2 之酸化劑製備初始進料，較佳係小於 1.5，更佳係小於 1，最佳係小於 0.5；
- b. 提供矽酸鹽溶液，特別有利的是將黏度設定於用以製備藉沉澱純化之氧化矽的特定黏度範圍內，較佳者尤其是黏度 0.001 至 1000 Pas，可根據製程藉由其他製程參數進一步加寬此黏度範圍-如下文所詳述；
- c. 將來自步驟 b 之矽酸鹽溶液添加至來自步驟 a 之

初始進料，使得形成之沉澱物懸浮液的 pH 始終保持低於 2 之值，較佳係低於 1.5，更佳係低於 1，且最佳係低於 0.5；及

- d. 取出並洗滌所得之二氧化矽，洗滌介質具有低於 2 之 pH，較佳係低於 1.5，更佳係低於 1，且最佳係低於 0.5。

在此方法之第一特佳變型中，較佳者係用以製備經純化氧化矽（尤其是高純度二氧化矽）的沉澱方法係以低黏度至中黏度的矽酸鹽溶液執行，使得步驟 b 可修改如下：

- b. 提供黏度為 0.001 至 0.3 Pas 之矽酸鹽溶液

在此方法之第二特佳變型中，較佳者可為用以製備經純化氧化矽（尤其是高純度二氧化矽）的沉澱方法係以高黏度至極高黏度的矽酸鹽溶液執行，使得步驟 b 可修改如下：

- b. 提供黏度為 0.2 至 10000Pas 之矽酸鹽溶液

前文詳述之不同變化類型中，步驟 a 中，在沉澱容器中自酸化劑或酸化劑及水製備初始進料。水以蒸餾水或去礦質水較佳。品質可藉簡易之電導係數測量法根據已知標準（例如 DIN）來偵測或決定。

在本發明方法的所有變化型式中，不只是前文詳述之特佳具體實施例，所使用之酸化劑可為有機或無機酸，以礦物酸為佳，更佳者為濃縮或稀釋形式之鹽酸、磷酸、硝酸、硫酸、氯磺酸、硫醯氯、過氯酸、甲酸及/或乙酸或

前述酸之混合物。特佳者是前述無機酸。極特佳者係使用鹽酸，較佳係 2 至 14 N，更佳係 2 至 12 N，再更佳係 2 至 10 N，特佳係 2 至 7 N，且極特佳係 3 至 6 N；磷酸，較佳係 2 至 59 N，更佳係 2 至 50 N，再更佳係 3 至 40 N，特佳係 3 至 30 N，且極特佳係 4 至 20 N；硝酸，較佳係 1 至 24 N，更佳係 1 至 20 N，再更佳係 1 至 15 N，特佳係 2 至 10 N；硫酸，較佳係 1 至 37 N，更佳係 1 至 30 N，再更佳係 2 至 20 N，特佳係 2 至 10 N。極特佳者係使用濃硫酸。

酸化劑可使用一般稱為 "工業級 (technical grade)" 的純度。熟習此技術者明瞭所使用之稀釋或未稀釋的酸化劑或酸化劑混合物應挾帶最低量之不會保持溶於進入製程之沉澱物懸浮液的水相中之雜質。在任一情況下，酸化劑應不具有任何會在酸性沉澱過程中與氧化矽一起沉澱的雜質，除非其可藉由添加之錯合劑或藉由控制 pH 而保持在沉澱物懸浮液中，或可以稍後之洗滌介質洗出。

已用於沉澱之酸化劑可與亦使用於例如步驟 d 洗滌濾渣者相同。

在此方法之較佳變化型式中，在步驟 a 中，不僅酸化劑，過氧化物亦添加至初始進料中，過氧化物在酸性條件下導致鈦 (IV) 離子呈黃色/橘色。更佳係過氧化氫或過氧二硫酸鉀。反應溶液之黃色/橘色使得在洗滌步驟 d 期間可極明確的察覺純化程度。

此因已發現鈦明確的構成在 pH 高於 2 時易附著於二

氧化矽的極持久雜質。已發現當黃色在 d 階段中消失時，所純化之氧化矽（尤其是二氧化矽）通常已達到理想純度，自此時起可以蒸餾水或去礦質水洗滌二氧化矽，直至達到中性 pH 的二氧化矽。為達到此種過氧化物指示劑功能，亦可在步驟 b 而不是步驟 a，將過氧化物添加至水玻璃，或在步驟 c 中以第三物流方式添加。基本上，亦可僅在步驟 c 後且在步驟 d 前或在步驟 d 期間添加過氧化物。

較佳者特別是在步驟 a 或 b 中添加過氧化物，因為此情況下可在指示劑功能外附帶的滿足其他的功能。在不受縛於特別理論下，可假設某些雜質-尤其是含碳者-藉由與過氧化物反應而氧化並自反應溶液移除。其他雜質藉氧化轉化成具有較佳溶解度且因而可洗出之形式。本發明沉澱方法因此具有優勢，不需要進行煨燒步驟，但此步驟當然可為選項。

本發明方法之所有變化型式中，溶於水相之二氧化矽可較佳的為矽酸鹽水溶液，更佳係鹼金屬及/或鹼土金屬矽酸鹽溶液，最佳係水玻璃。該等溶液可於市面上購得，藉著將固體矽酸鹽液化製得，自二氧化矽及碳酸鈉製得，或例如直接自二氧化矽及氫氧化鈉及水於高溫下經由水熱法製得。水熱法因為可導致更清潔的沉澱二氧化矽而可能優於鈉鹼法。水熱法中之一缺點是可得到之模數的範圍受限；例如， SiO_2 對 Na_2O 的模數最高達 2，較佳模數為 3 至 4；此外，水熱法之後的水玻璃通常需於沉澱之前濃縮。通常，熟習此技術者明瞭水玻璃本身之製造。

於一備擇型式中，鹼金屬水玻璃（尤其是鈉水玻璃或鉀水玻璃）任意地經過濾，且隨之（若需要）濃縮。用以移除固體不溶成份之水玻璃或溶解的矽酸鹽水溶液之過濾可藉由本身係熟習此技術者已知之方法且使用熟習此技術者已知之裝置來進行。

所使用之矽酸鹽溶液較佳係具有 1.5 至 4.5 之模數（即金屬氧化物對二氧化矽的重量比），較佳係 1.7 至 4.2，更佳係 2 至 4.0。

製造可使用於本發明之 SiO_2 組成物的沉澱方法不需使用鉗合劑或離子交換劑管柱。亦可免除用以煨燒經純化之氧化矽的煨燒步驟。因此，本發明沉澱方法遠較先前技術方法簡易且較不昂貴。本發明沉澱方法之另一優點是可使用習用裝置執行。

在沉澱前使用純化矽酸鹽溶液的離子交換劑及/或酸化劑並非必要，但對於矽酸鹽水溶液的品質而言可能是適合的。因此，鹼性矽酸鹽溶液亦可根據 WO 2007/106860 預先處理，以預先使硼及/或磷含量減至最少。為達此目的，鹼金屬矽酸鹽溶液（溶有氧化矽之水相）可以過渡金屬、鈣或鎂、鉬鹽或經鉬酸鹽修飾之離子交換劑處理，以使磷含量減至最少。沉澱之前，根據 WO 2007/106860 方法，鹼金屬矽酸鹽溶液可供應至本發明之在酸性條件（尤其是 pH 低於 2）下的沉澱操作。然而，較理想的是在本發明方法中使用在沉澱前尚未以離子交換劑處理之酸化劑及矽酸鹽溶液。

在特定具體實施例中，根據 EP 0 504 467 B1 方法，矽酸鹽溶液可在實際酸性的本發明沉澱之前以矽溶膠形式預處理。為達此目的，明確的將 EP 0 504 467 B1 整體揭示內容併入本發明文件中。藉 EP 0 504 467 B1 揭示方法製得之矽溶膠較佳係在根據 EP 0 504 467 B1 方法處理後再次完全溶解，之後提供至本發明酸性沉澱以得到本發明之純化的氧化矽。

矽酸鹽溶液較佳係於酸性沉澱之前具有約至少 10 重量%或更高之二氧化矽含量。

較佳係用於酸性沉澱之矽酸鹽溶液，尤其是鈉水玻璃，具有 0.001 至 1000 Pas 之黏度，較佳係 0.002 至 500 Pas，尤其是 0.01 至 300 Pas，特佳係 0.04 至 100 Pas（於室溫，20°C）。矽酸鹽溶液之黏度可較佳地於 10 1/s 剪切速率下測量，溫度較佳係 20°C。

沉澱方法第一較佳變化型式之步驟 b 及/或 c 中，提供黏度為 0.001 至 0.3 Pas，較佳係 0.001 至 0.2 Pas，更佳係 0.002 至 0.19 Pas，尤其是 0.01 至 0.18 Pas 且特佳是 0.04 至 0.16 Pas 且極特佳係 0.05 至 0.15 Pas 之矽酸鹽溶液。矽酸鹽溶液之黏度可較佳地於 10 1/s 剪切速率下測量，溫度較佳係 20°C。亦可使用數種矽酸鹽溶液之混合物。

沉澱方法第一較佳變化型式之步驟 b 及/或 c 中，提供黏度為 0.2 至 1000 Pas，較佳係 0.3 至 700 Pas，更佳係 0.4 至 600 Pas，尤其是 0.4 至 100 Pas 且特佳是 0.4 至 10

Pas 且極特佳係 0.5 至 5 Pas 之矽酸鹽溶液。矽酸鹽溶液之黏度可較佳地於 10 1/s 剪切速率下測量，溫度較佳係 20°C。

沉澱方法之兩較佳變化型式的主要態樣之步驟 c 中，將來自步驟 b 之矽酸鹽溶液添加至初始進料，二氧化矽因而沉澱。此處應確定始終存在過量之酸化劑。矽酸鹽溶液因此係以一種使得反應溶液之 pH 始終小於 2，較佳係小於 1.5，更佳係小於 1，再更佳係小於 0.5 且特佳是 0.01 至 0.5 之方式添加。若需要，則可另外添加酸化劑。反應溶液溫度在添加矽酸鹽溶液期間藉由加熱或冷卻沉澱容器而保持在 20 至 95°C，較佳係 30 至 90°C，更佳係 40 至 80°C。

當矽酸鹽溶液以液滴形式進入初始進料及/或沉澱物懸浮液時，得到具有特佳過濾性之沉澱物。較佳具體實施例中，因而要謹慎的使矽酸鹽溶液於液滴形式下進入初始進料及/或沉澱物懸浮液。此可藉由例如將矽酸鹽溶液以逐滴添加方式導入初始進料而達成。此可包括提供計量設備於初始進料/沉澱物懸浮液之外側且/或浸入初始進料/沉澱物懸浮液中。

在第一特佳變化型式中，即是使用低黏度水玻璃的方法中，已發現特別有利的是將初始進料/沉澱物懸浮液設定於移動中，例如藉由攪拌或泵動循環，使得在由沉澱容器半徑的一半 \pm 5 cm 及在反應表面下方 10 cm 之反應溶液的表面所界定的區域中測量之流速係 0.001 至 10 m/s，較

佳係 0.005 至 8 m/s，更佳係 0.01 至 5 m/s，極特別 0.01 至 4 m/s，特佳係 0.01 至 2 m/s 且極特佳係 0.01 至 1 m/s。

在不受縛於特定理論下，可假設因為低流速，所有進入之矽酸鹽溶液在進入初始進料/沉澱物懸浮液之後的瞬間僅相當低程度的被擾亂。此種現象造成進入之矽酸鹽溶液液滴或矽酸鹽溶液流的外殼層在雜質可被封包於粒子內部之前快速膠凝。初始進料/沉澱物懸浮液之流速的最佳選擇因而使得所得產物之純度得以改善。

藉由最佳流速與導入極實質上液滴形式之矽酸鹽溶液的組合，可再次增強此效果，故沉澱方法之一較佳的具體實施例係其中於一流速下將液滴形式矽酸鹽溶液導入初始進料/沉澱物懸浮液，而該流速係在由沉澱容器半徑的一半 ± 5 cm 及在反應表面下方 10 cm 之反應溶液的表面所界定的區域"d"中測量之流速，該流速為 0.001 至 10 m/s，較佳係 0.005 至 8 m/s，更佳係 0.01 至 5 m/s，極特別 0.01 至 4 m/s，特佳係 0.01 至 2 m/s 且極特佳係 0.01 至 1 m/s。依此方式，亦可得到具有極佳過濾性的二氧化矽粒子。相反地，在初始進料/沉澱物懸浮液中存有高流速之方法中，額外地形成極細粒子。

在沉澱方法之另一較佳具體實施例中，即，當使用高黏度水玻璃時，逐滴添加矽酸鹽溶液之結果亦為具有良好過濾性的特純沉澱物。在不受縛於特別理論下，可假設矽酸鹽溶液之高黏度連同 pH 在步驟 c 後造成具有良好過濾

性之沉澱物，且僅有極低濃度（若有）之雜質摻入二氧化矽粒子內部腔洞內，因為高黏度使逐滴添加之矽酸鹽溶液實質保持液滴形式，表示在液滴表面開始膠凝/結晶之前液滴不會細密分布。所使用之矽酸鹽溶液可較佳的為前文詳細定義之鹼金屬及/或鹼土金屬矽酸鹽溶液，較佳係使用鹼金屬矽酸鹽溶液，特佳係使用矽酸鈉（水玻璃）及/或矽酸鉀溶液。亦可使用二或更多種矽酸鹽溶液之混合物。鹼金屬矽酸鹽溶液具有鹼金屬離子可藉洗除而輕易移除的優點。黏度可例如藉由將市售矽酸鹽溶液濃縮或藉由將矽酸鹽溶於水中而加以調整。

如前文所說明，適當的選擇矽酸鹽溶液黏度及/或攪拌速度，因為得到具有特定形狀之粒子，使得粒子的過濾性得到改善。因此，較佳係經純化之氧化矽粒子，尤其是二氧化矽粒子，較佳具有 0.1 至 10 mm 之外徑，更佳係 0.3 至 9 mm 且最佳係 2 至 8 mm。本發明第一個特定具體實施例中，此等二氧化矽粒子具環狀，即，中間有洞，因此形狀等同於小型花托，本文亦稱為"甜甜圈"。環狀粒子可呈現實質圓形或較橢圓形狀。

本發明沉澱方法之第二明確具體實施例中，此等二氧化矽粒子具有等同於"香菇頭"或"水母"之形狀。換言之，不是前述"甜甜圈"狀粒子的孔洞，在環狀基本結構之中間中有一層二氧化矽（薄的較佳，即較環狀部分薄），一側彎曲，且跨經該"環"內部開口。若將此等粒子曲面朝下的放在地上且由上方垂直往下看，則該粒子會對應於具有彎

曲基部、較實心（即較厚）上緣及彎曲區中稍薄基部的盤子。

在不受縛於特別理論下，可假設初始進料/反應溶液中之酸性條件連同矽酸鹽溶液之逐滴添加不僅造成初始進料/沉澱物懸浮液之黏度及流速，亦使矽酸鹽溶液液滴與酸接觸之表面立即開始膠凝/沉澱，同時因為液滴在反應溶液/初始進料中移動之結果，造成液滴變形。根據反應條件，在液滴移動較慢的情況下，明顯的形成"香菇頭"形粒子；相對的，若液滴移動較快，則形成"甜甜圈"形粒子。

自沉澱物懸浮液之其餘組份取出沉澱後得到之二氧化矽。根據本發明，此係連續或半連續的進行。

"半連續的"意指在規則時間間隔下，將沉澱製得之二氧化矽輸送至洗滌區，於此處進行洗滌。此情況下，可繼續進行沉澱反應。

例如，沉澱可進行至沉澱二氧化矽已於沉澱容器中達到最小高度，之後將一部分沉澱之二氧化矽輸送至洗滌區。

連續法中，二氧化矽持續地輸送至洗滌區，此情況下，二氧化矽沉澱亦可進行直到沉澱容器中二氧化矽沉澱至最小高度。同時，二氧化矽可較佳地以固定速率添加。

此處可藉機械裝置進行輸送，例如藉由刮刀，此情況下，沉澱之二氧化矽係經由可任意關閉之孔口輸入洗滌區。亦可任意地，使用常離心機以進行移出。

在沉澱容器中，此情況下可形成上清液，可藉溢流而任意的移除。

將沉澱物輸送至洗滌區後，將其洗滌，應以適當之洗滌介質確保洗滌開始時之洗滌介質的 pH 小於 2，較佳係小於 1.5，更佳係小於 1，再更佳係 0.5 且特佳是 0.01 至 0.5。

洗滌介質可較佳的包含有機及/或無機水溶性酸，例如前述酸或反丁烯二酸、草酸、甲酸、乙酸或熟習此技術者已知之其他有機酸，若其無法以高純度水完全移除，則其本身亦不會造成經純化之氧化矽的污染。因此，通常，較佳係所有的有機水溶性酸，尤其是由元素 C、H 及 O 構成，同時作為酸化劑及洗滌介質兩者，因此其本身不會造成後續還原步驟的污染。較佳係步驟 a 及 c 所使用之酸化劑或其混合物係於稀釋或未稀釋形式下使用。

若需要，洗滌介質可亦包含水與有機溶劑之混合物。適當之溶劑係高純度之醇，諸如甲醇或乙醇。任何可能之酯化皆不干擾後續之還原成矽。

水相較佳係不含任何有機溶劑，諸如醇類及/或任何有機聚合物物質。

本發明方法中，一般並非絕對要在該沉澱物懸浮液中或在純化期間添加鉗合劑。話雖如此，然本發明亦函蓋一種將金屬錯合劑諸如 EDTA 添加至沉澱物懸浮液或添加至洗滌介質以使酸可溶性金屬錯合物安定化之方法。因此，可任意添加鉗合試劑於洗滌介質，或使沉澱的二氧化矽在

包含鉗合試劑之具有對應之 pH 小於 2，較佳小於 1.5，更佳小於 1，再更佳 0.5 且特佳是 0.01 至 0.5 之洗滌介質中攪拌。然而，使用酸性洗滌介質之洗滌較佳係在移除二氧化矽沉澱物後且未執行任何進一步的步驟前下立即進行。

亦可添加過氧化物以進行顏色標記，作為不需要之金屬雜質的"指示劑"。例如，氫過氧化物可添加至沉澱物懸浮液或洗滌介質中，以藉由顏色確認鈦雜質之存在。標記通常亦可使用其他在後續還原過程中不會造成麻煩的有機錯合劑。此等通常是所有基於元素 C、H 及 O 之錯合劑；元素 N 可適當的亦存在於錯合劑中，例如用以形成氮化矽，在後來的製程中再次有利地分解。

洗滌係持續到二氧化矽具有所需純度。此可例如藉由洗滌懸浮液含有過氧化物且目測不再展現任何黃色而得到確認。若本發明沉澱方法在不添加過氧化物（與 Ti (IV) 離子形成黃色/橙色化合物）下執行，則可在每個洗滌步驟取出小量洗滌懸浮液試樣且與適當之過氧化物摻合。此操作持續至所取得之試樣在添加過氧化物後於目測下不再展現黃色/橙色。此情況下，應確定洗滌介質之 pH 到此時應小於 2，較佳係小於 1.5，更佳係小於 1，再更佳係 0.5 且特佳是 0.01 至 0.5，經純化之氧化矽，尤其是二氧化矽，因而亦然。

依此方式洗滌及純化之二氧化矽較佳係進一步以蒸餾水或去礦質水洗滌，直至所得二氧化矽之 pH 介於 0 至 7.5 範圍內，且/或洗滌懸浮液之電導係數係小於或等於

100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，較佳係小於或等於 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，更佳係小於或等於 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。此時之 pH 可更佳係在 0.5 至 4.0 範圍內，較佳係 0.6 至 3.5，尤其是自 0.7 至 3.0，更佳係 1.0 至 2.5。此處亦可使用含有有機酸之洗滌介質。此可確定黏附於二氧化矽之任何麻煩之酸殘留物皆已充分移除。

此洗滌操作可較佳的在第二或更進一步之洗滌區中進行。是故，執行該製程時，可提供至少兩個洗滌區，待洗滌之二氧化矽係連續或半連續地通過進入該等洗滌區，第一洗滌區中所使用之洗滌介質具有較第二洗滌區中使用的洗滌介質低的 pH。在本發明上下文中，待洗滌之二氧化矽可藉前文詳述方法輸送至第二或更進一步之洗滌區。

較佳配置中，導入用以洗滌二氧化矽之洗滌介質，通經該二氧化矽，流速較佳係 0.001 至 100 m/s，較佳係 0.001 至 30 m/s，特佳係 0.005 至 20 m/s，尤其較佳係 0.01 至 15 m/s，極特別，較佳係 0.1 至 10 m/s，明確的說，較佳係 0.5 至 7 m/s 且極特佳係 2 至 5 m/s。依此方式，二氧化矽粒子亦能具有極佳過濾性。相反地，在高流速下，該初始進料中另外形成極細粒子，此等粒子造成雙峰曲線，在後來的步驟中模塑時，特別有利於模塑物之穩定性。

而且，用以洗滌二氧化矽之洗滌介質之體積流速相對於待洗滌之二氧化矽之體積的比例可較佳的在 1 至 1000 範圍中，更佳係在 2 至 100 且特佳是在 3 至 10 範圍中。

此外，洗滌較佳可使用高剪切進行，此情況下，沉澱

所得之二氧化矽粒子的平均粒徑減低至少 10%，較佳係 30%，更佳係至少 50%。在本發明上下文中，平均粒徑可例如根據 ISO 13320-1 (1999), Particle size analysis-Laser diffraction methods-Part 1: General principles) 測定，較佳係以體積平均表示。

執行該製程時，洗滌區可具有較佳最多 3 m 之高度，更佳係最多 2 m。此配置尤其有利於執行其中沉澱之二氧化矽於高速率下進行洗滌的情況，較佳係達成粒徑的縮小。

前文詳述之洗滌方法較佳參數可適用於（若為串級執行此步驟）例如 2、3 或更多階段，單一階段，較佳係稍後洗滌階段，更佳係最後洗滌階段，至少 2 或更多洗滌階段或所有洗滌階段。

較佳具體實施例中，該洗滌可藉由將洗滌介質自下方朝向於狹窄篩籃中的沉澱物流動而進行。

移除可藉習用措施進行，此等措施係熟習此技術者所充分熟知，諸如過濾、傾析、離心及/或沉降，其限制條件為此等措施不會使經酸沉澱經純化之二氧化矽的純度再度變低。

執行本發明方法之工廠在下文中參考示意圖加以說明，但不限制本發明。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示用以執行本發明方法之工廠。

【實施方式】

圖 1 顯示具有沉澱區 1 之工廠，沉澱物係經入口 2 導入該區內。所示配置中，沉澱物係自底部導入該沉澱區 1 內，沉澱物具有小於 2 之 pH。經由另一進料管 3，自頂部導入矽酸鹽溶液，可建立前文所詳述之流速，例如，經由將沉澱物添加至沉澱區 1。同時，如前文所詳述般，形成固體二氧化矽粒子。經出口 4 自沉澱區取出過量沉澱物。所沉澱之二氧化矽粒子經由出口 5 自沉澱區 1 連續或半連續的輸送至第一洗滌區 6。因此，沉澱區 1 可包含刮板或類似之內部構件，但此等構件必需不會造成沉澱之二氧化矽的污染。是故，此等內部構件尤其是刮板係由自二氧化矽製備矽的過程中取出的材料製得，因此可被容受。此等內部構件未顯示於示意圖 1 中。

輸送至第一洗滌區 6 之二氧化矽粒子係以洗滌介質洗滌，洗滌介質之流速及體積較佳係根據前文詳述之參數加以選擇。在本發明上下文中，該洗滌介質較佳係具有小於 2，較佳係小於 1 之 pH。此外，可添加過氧化物作為顏色標記，以測量二氧化矽純度。在本發明上下文中，可調整二氧化矽之滯留時間，使得二氧化矽在輸送至第二或第三洗滌區之前不包含可由過氧化物測量出的鈦含量。在圖 1 所示之具體實施例中，洗滌介質經入口 7 自底部導入第一洗滌區 6 內，經出口 8 自第一洗滌區 6 之上方區域取出。

在第一洗滌區 6 中純化之二氧化矽粒子經出口 9 輸送

至第二洗滌區 10 內，圖 1 所示工廠之第一洗滌區 6 同樣可包含用以達此目的之內部構件，未出示於圖中。在圖 1 所示之具體實施例中，洗滌介質經入口 11 自底部導入第二洗滌區 10 內，經出口 12 自第二洗滌區 10 之上方區域取出。第二洗滌區 10 中洗滌介質之 pH 可較佳的高於第一洗滌區 6 中所使用之洗滌介質的 pH。同時，洗滌介質之流速及體積可較佳的根據前文詳述之參數加以選擇。

在第二洗滌區 10 中純化之二氧化矽粒子經出口 13 輸送至第三洗滌區 14 內，圖 1 所示工廠之第二洗滌區 10 同樣可包含用以達此目的之內部構件，未出示於圖中。在圖 1 所示之具體實施例中，洗滌介質經入口 15 自底部導入第三洗滌區 14 內，經出口 16 自第三洗滌區 14 之上方區域取出。第三洗滌區 14 中洗滌介質之 pH 可較佳的高於第二洗滌區 10 中所使用之洗滌介質的 pH。同時，洗滌介質之流速及體積可較佳的根據前文詳述之參數加以選擇。

所純化之二氧化矽可經由出口 17 自工廠取出。為輸送該等粒子，第三洗滌區 14 同樣可包含內部構件。

前文詳述之洗滌介質及沉澱物可藉習用方法加以純化並重複使用。特定配置中，第三洗滌區 14 之出口 16 可連接至第二洗滌區 10 之入口 11。此外，第二洗滌區 10 之出口 12 可連接至第一洗滌區 6 之入口 7。此配置使得洗滌介質可於特別有經濟價值的方式下使用。

所得經純化之二氧化矽，尤其是高純度二氧化矽，可經乾燥，且進一步加工以將自組型 SiO_2 組成物調整成具

有下文詳述之較佳比例的水。

令人驚異的是，本發明方法可產生二氧化矽組成物，可在無任何較大複雜度下取出高比例之水。例如，可留置水性 SiO_2 以達到水之部分移除。水含量可令人驚異的呈現如下文描述之充分自組型 SiO_2 材料的值。

進一步乾燥可藉熟習此技術者已知之所有製程及裝置進行，例如帶式乾燥機、階式乾燥機、鼓式乾燥機等。

用以執行本發明方法之工廠具新穎性，因而亦形成本發明標的的一部分。

較佳工廠具有至少一個沉澱區，連接至矽酸鹽溶液之儲集容器，使得存在於儲集容器中之矽酸鹽溶液可自上方導入沉澱區，及至少一個洗滌區，沉澱區包含內部構件，較佳係至少一個刮板，可將固體輸送至沉澱區內，此固體可以受控方式自該區通過進入洗滌區內。

此外，該工廠可包含至少兩個排列成串級形式之洗滌區，此等區彼此連接使得固體可自第一洗滌區輸送至第二洗滌區。

令人驚異的是，經由本發明方法，可以特別簡易且有經濟效率之方式製得二氧化矽，且此二氧化矽可以特別簡易方式轉化成任何形狀之 SiO_2 模塑物。可藉本發明方法製得之二氧化矽亦形成本發明標的之一部分。

在本發明上下文中，較佳二氧化矽值得注意的是具有寬幅粒徑分布。此外，該二氧化矽可具有雙峰或多峰型粒徑分布。粒徑分布可較佳的根據 ISO 13320-1 (1999)，

Particle size analysis-Laser diffraction methods-Part 1: General principles) 測定。

本發明二氧化矽可令人驚異的成形為特別牢固、安定之成形體。

在本發明上下文中，二氧化矽可俱備黏合劑且依習用方式壓縮成模塑物。令人驚異的是，該二氧化矽亦可為自組型系統，由此自組型二氧化矽構成之自由流動水性 SiO_2 組成物可倒入模具內。該水性自組型 SiO_2 組成物較佳係具有在 0.1 至 4.0 範圍內之 pH，較佳係 0.2 至 3.5，尤其是 0.5 至 3.0，更佳係 1.0 至 2.5。

此情況下，自由流動的水性 SiO_2 組成物可導入具有所需尺寸之模具中且依任何所需方式分布。例如，該導入可手動或以機器使用分布器單元進行。經充填之模具可施以振動，以達到該水性 SiO_2 組成物在模具中快速且均勻的分布。

術語 " SiO_2 組成物" 意指包含 SiO_2 而有不同比例之自由及/或結合水之組成物，唯二氧化矽縮合程度本身對此組成物並不重要。是故，術語 " SiO_2 組成物" 亦包括具有 SiOH 基團之化合物，一般亦可稱為聚矽酸 (polysilicic acids)。

較有利於使用之水性 SiO_2 組成物係自組型組成物。術語 "自組型" 表示適用於本發明方法之水性 SiO_2 組成物可逆向的自固化狀態轉化成自由流動狀態。同時，較佳係不會發生有任何明顯程度之持續性相分離，因而巨觀評估中

之水基本上為均勻的分佈在 SiO_2 相中。然而，本文中應強調的是在微觀層面上當然存有兩個相。自由流動狀態意指在本發明內文中，水性 SiO_2 組成物具有較佳最高 30 Pas 之黏度，更佳係最高 20 Pas 且特佳是最高 7 Pas，此係在製造組成物之後即刻（約在取樣後 2 分鐘）使用旋轉流變儀（在介於 1 及 200 [1/s] 之間的剪切速率下操作）於約 23°C 測得。在 10 [1/s] 剪切速率下，以約 3 分鐘時間進行導入。接著使用得自 Thermo Haake 之 Rheostress 黏度計以葉片轉子 22（直徑 22 mm，5 葉片）在 1 至 2.2×10^6 Pas 的測量範圍內測定，黏度則為約 5 Pas。在 1 [1/s] 剪切速率且其他設定值相同下測量，測得黏度為 25 Pas。

水性 SiO_2 組成物在較佳係至少 30 Pas，更佳係至少 100 Pas 的起始黏度下處於固化態。此值係使用在旋轉流變儀之葉片轉子在約 23°C 及 10 [1/s] 剪切速率下開始後 1 秒的流變儀測得的黏度值。

較佳係固化水性 SiO_2 組成物可藉成形剪切力作用下液化。為達此目的，可使用熟習此技術者熟知之習用方法及裝置，例如具有適當之工具幾何用以導入剪切力的混合器、攪拌單元或磨機。較佳裝置包括強力混合器（Eirich）、連續混合器或環形床混合器，例如得自 Lödige；具有混合單元之攪拌容器，較佳係具有斜葉或齒盤；但亦可為磨機，尤其是膠體磨機或其他使用不同寬度之環形間隙及不同速度之轉子-定子系統。另外適用的有

以超音波為主之裝置及工具，尤其是超音波發生器，較佳係具有曲狀激發器之超音波來源，容許以特別簡易或界定方式將剪切力導入 SiO_2 -水組成物內，造成其液化。特別有利的是此處工具不會產生特別之磨蝕。此超音波配置較佳係以非線性範圍操作。在本發明此態樣中水性 SiO_2 組成物之液化所使用的裝置通常視液化所需之剪切力而決定。令人驚異之優點尤其可藉由剪切速率（以該工具之圓周速度記錄）在 0.01 至 50 m/s 範圍內之裝置達成，尤其是 0.1 至 20 m/s 範圍內，更佳係於 1 至 10 m/s 範圍內。若為超音波液化，則此速率可相當可能的達到音速之範圍。進行剪切所經歷的時間係視連續方法之剪切速率而定，可較佳的為 0.01 至 90 分鐘範圍內，更佳係 0.1 至 30 分鐘範圍內。

為將水性 SiO_2 組成物固化，可較佳的留置至少 0.1 分鐘，較佳至少 2 分鐘，尤其是 20 分鐘，更佳係至少 1 小時。本文中之用語"留置"較佳係指該組成物不暴露於任何剪切力下。此外，固化可例如藉由能量輸入，較佳係加熱或添加添加劑而進行或加速。此情況之添加劑可為熟習此技術者所熟知之所有交聯劑，例如矽烷，尤其是官能性矽烷，此情況下，在不限制本發明的情況下，例如，TEOS（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ；四乙氧基矽烷），其可有利地以平價且超高純度取得。添加劑亦可為帶來 pH 升高之物質，例如升高至較佳係在 2.5 至 6.5 範圍內之值，更佳係 2.5 至 4，例如鹼性化合物，其可有利的使用氨水溶液，此較佳係於

模具鑄造後添加。

較佳之固化的水性 SiO_2 組成物可具有在 2 至 98 重量 % 範圍內之水含量，尤其是 20 至 85 重量 %，較佳係 30 至 75 重量 %，更佳係 40 至 65 重量 %。自由流動之 SiO_2 組成物的水含量可在相同範圍內。

在特定配置中，具有相對低水含量之 SiO_2 組成物可與具有較高水含量之 SiO_2 組成物混合，以達到前文詳述之水含量。用於此目的之 SiO_2 組成物並非必然是自組型組成物，但其可個別地具有此性質。

此外，固化的水性 SiO_2 組成物值得注意的是較佳 pH 小於 5.0，較佳係小於 4.0，尤其是小於 3.5，較佳係小於 3.0，更佳係小於 2.5。

可藉由 pH 大於 0，較佳係大於 0.5，更佳係大於 1.0 之固化的水性 SiO_2 組成物提供令人驚異的優點。固化的水性 SiO_2 組成物之 pH 可藉由使用所得之自由流動 SiO_2 組成物使之液化而測定。此處可使用習用測量法，例如適於測量 H^+ 離子濃度者。

可藉本發明方法製得且特別是自組型 SiO_2 組成物形式之經純化之二氧化矽在較佳態樣中，可具極高純度。

較佳的純二氧化矽之特色是藉 IPC-MS 且以熟習此技術者已知之試樣製備測得下列的含量：

- a. 鋁含量小於或等於 1000 ppm，較佳係介於 100 ppm 及 0.0001 ppm 之間，更佳係介於 10 ppm 及 0.0001 ppm 之間；

- b. 硼含量小於 10 ppm 至 0.0001 ppm；
- c. 鈣含量小於 8 ppm，較佳係介於 2 ppm 及 0.0001 ppm 之間；
- d. 鐵含量小於或等於 50 ppm，較佳係介於 10 ppm 及 0.0001 ppm 之間；
- e. 鎳含量小於或等於 10 ppm，較佳係介於 5 ppm 及 0.0001 ppm 之間；
- f. 磷含量小於 10 ppm 至 0.0001 ppm；
- g. 鈦含量小於或等於 10 ppm，較佳係小於或等於 1 ppm 至 0.0001 ppm；
- h. 鋅含量小於或等於 8 ppm，較佳係小於或等於 1 ppm 至 0.0001 ppm；
- i. 錫含量小於或等於 20 ppm，較佳係小於或等於 3 ppm 至 0.0001 ppm.

較佳的高純度二氧化矽之特色為前述雜質（a-i）之總和小於 1000 ppm，較佳係小於 100 ppm，更佳係小於 10 ppm，再更佳係小於 5 ppm，特佳係介於 0.5 及 3 ppm 之間且極特佳係介於 1 及 3 ppm 之間，且偵測極限區中之純度可為各元素之目標，尤其是金屬元素。ppm 之數值係以重量計。

雜質之決定係藉 ICP-MS/OES（感應耦合光譜-質譜/光學電子光譜）及 AAS（原子吸收光譜）執行。

為製得可與碳化合物接觸以自彼處得到金屬矽之 SiO_2 模塑物，可例如鑄造尺寸適用於光電弧爐中的片粒形狀。

此等片粒較佳係不具有任何轉彎及邊緣，以使侵蝕減至最少。適當之片粒可（尤其是）具有圓角之圓柱形，更佳係直徑為 25 至 80 mm，再更佳係 35 至 60 mm，長度對直徑（L/D）比較佳係 0.01 至 100，尤其是 0.1 至 2，更佳係 0.5 至 1.2。此外，較佳的片粒可為具有圓形邊緣之截頭圓錐，或半球之形式。SiO₂ 模塑物之尺寸較佳係在 0.001 至 100 000 cm³ 之範圍中，尤其是 0.01 至 10 000 cm³，更佳係 0.1 至 1000 cm³，特佳係 1 至 100 cm³，尤其是對 500 kW 爐而言。尺寸直接視製程制度而定。模具可根據製程及技術態樣加以調整，例如在碎石或礫石形式下，當經管線供料時，較佳者係沉砂型煤。在直接添加時，礫石可能較有利。

對於用以製造模塑物之鑄造模具並未有任何特別之要求，唯其使用應不會使任何雜質進入 SiO₂ 模塑物內。例如，適當之鑄造模具可自耐高溫純聚合物（聚矽氧，PTFE、POM、PEEK）陶瓷（SiC, Si₃N₄）、任何形式的石墨、具適當之高純度覆層的金屬及/或石英玻璃製得。特佳具體實施例中，使模具分段，使得脫模特別容易。

較佳具體實施例中，大型模具此時可轉而由各式各樣的材料製得，例如由耐高溫純聚合物（聚矽氧，PTFE，POM，PEEK）構成的織物狀編織物或篩網、陶瓷（SiC, Si₃N₄）、碳纖維、所有形式的石墨、具適當之高純度塗層之金屬纖維及/或石英玻璃及/或與玻璃纖維及/或碳纖維的組合。另外特佳具體實施例中，模具分段，使得特別容

易藉拆解而脫模。彈性耐熱性材料（例如依類似尼龍襪之方式）在此特別可接受連續製程。

水蒸汽及/或液水通過編織物之高滲透性相當程度的改善模塑物之乾燥特徵。模具之織物特徵出乎意料地亦造成一些性質，例如，若為管狀模具，則在乾燥操作期間可能有鑄造模塑物之無應力收縮，使得特別容易在無裂紋下脫模。

在模塑之後，藉鹼性添加劑及/或藉乾燥將固化的水性 SiO_2 組成物安定化。為達此目的，已充填之鑄造模具在無添加劑添加或添加添加劑之後，可輸送至乾燥器內，使用例如電、熱風、蒸汽、IR 射線、微波或此等加熱方法之組合來加熱。此時可使用習用裝置，例如帶式乾燥器、分階乾燥器、轉鼓乾燥器，連續的或分批的進行乾燥。

較有利情況是 SiO_2 模塑物可乾燥至使得可自鑄造模具非破壞性的脫模之水含量。是故，於鑄造模具中乾燥時，可執行至水含量降至低於 60 重量%，尤其是低於 50 重量%，更佳係低於 40 重量%。

乾燥至低於所述值之水含量的操作較佳係在 SiO_2 模塑物脫模之後，該情況下可使用前文詳述之乾燥器。

令人驚異之優點特別是乾燥後， SiO_2 模塑物具有在 0.0001 至 50 重量%範圍內之水含量，較佳係 0.0005 至 50 重量%，尤其是 0.001 至 10 重量%，更佳係 0.005 至 5 重量%，藉由一般熟習此技術者已知的熱重法（IR 濕度測量

儀)。

在標準條件(即標準壓力)下,該固化的水性 SiO_2 組成物可較佳的在 50°C 至 350°C 範圍中的溫度下乾燥,較佳係 80 至 300°C ,尤其是 90 至 250°C ,更佳係 100 至 200°C 。

進行乾燥之壓力可在寬幅範圍內,故該乾燥可於減壓下或高壓下執行。因經濟因素,較佳可為在環境壓力或標準壓力(950 至 1050 mbar)乾燥。

為增加經乾燥的 SiO_2 模塑物之硬度,可熱固結或燒結。此可例如於習用工業用爐(例如豎爐或微波燒結爐)中分批執行,或連續的在例如推式爐或豎爐中進行。

燒結的熱固結係於 400 至 1700°C 範圍內之溫度下進行,尤其是 500 至 1500°C ,較佳係 600 至 1200°C ,更佳係 700 至 1100°C 。

熱固結或燒結之歷經時間係視溫度、 SiO_2 模塑物之所需密度及(若適當)所需硬度而定。熱固結或燒結可較佳地執行 5 小時,較佳係 2 小時,更佳係 1 小時。

具有前述一般尺寸的經乾燥及/或經燒結的 SiO_2 模塑物可具有例如至少 10 N/cm^2 之壓縮強度(以斷裂力表示),較佳係高於 20 N/cm^2 ,且尤其是經燒結 SiO_2 模塑物可展現至少 50 或甚至至少 150 N/cm^2 的壓縮強度,在每個情況下使用針對壓縮強度試驗的配置之壓力試驗法而測量。

SiO_2 模塑物之密度可配合終端用途。通常, SiO_2 模塑

物可具有在 0.6 至 2.5 g/cm^3 之範圍內的密度。若為高溫燒結，甚至可達到 2.65 g/cm^3 之密度（石英玻璃密度）。在用以製備金屬矽的 SiO_2 模塑物之情況，於一可能具體實施例中，為了確保稍後導入之碳源（例如二氧化矽）的良好且均勻接觸，目的係較佳為本體內部表面積高的非晶型結構。本發明之此態樣中，較佳 SiO_2 模塑物係具有在 0.7 至 2.65 g/cm^3 範圍內的密度，尤其是 0.8 至 2.0 g/cm^3 ，較佳係 0.9 至 1.9 g/cm^3 ，更佳係 1.0 至 1.8 g/cm^3 。如所說明，密度係基於該模塑物的密度，因此測試亦包含模塑物之孔隙容積。

此外，用以製備金屬矽的較佳 SiO_2 模塑物在壓縮前之比表面積可在 20 至 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內。在熱壓縮後，比表面積較佳在 50 至 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍中，更佳係於 100 至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍中，且特佳是在 120 至 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍中，以上係藉 BET 方法測量。 SiO_2 模塑物之氮比表面積（以下稱為 BET 表面積）係根據 ISO 9277 以多點表面積決定。所使用之測量儀器為 Micromeritics 之 TriStar 3000 表面積測量儀。BET 表面積一般係於液態氮飽和蒸汽壓的分壓範圍 0.05 – 0.20 內決定。試樣係藉由例如在 Micromeritics 的 VacPrep 061 脫氣器中於低壓下在 160°C 加熱試樣歷經一小時而製備。

另一具體實施例中， SiO_2 模塑物可較佳的具有較高密度，較佳係至少 2.2 g/cm^3 之密度，更佳係至少 2.4 g/cm^3 。此具體實施例可用於例如製造坩堝，其中金屬矽

係藉定向固化而加以純化。

乾燥的模塑物（例如片粒）之密度及比表面積可經由（尤其是） SiO_2 鑄造材料之剪切輸入量、pH、溫度及/或水含量來加以控制。在對等水含量下，可例如隨著剪切輸入量之增加而增加片粒密度。此外，密度可經由 SiO_2 組成物之 pH 及固體含量加以調整，固體含量的降低係與密度之降低有關。對模塑物之密度或孔隙度之更明顯的影響可在後續燒結步驟中達成。關於此點，最高燒結溫度特別具重要性，於此溫度下之保持時間亦然。隨著燒結溫度及/或保持時間之升高，模塑物可能達到較高的密度。

根據最終用途，該 SiO_2 模塑物可進一步加工。較佳具體實施例中，燒結後之 SiO_2 模塑物可與碳化合物接觸。為達此目的，所使用之純碳來源可為一或多種純碳來源，任意的為混合物，天然來源之有機化合物、醣、石墨（活性碳）、焦炭、木炭、煙灰、碳黑、熱黑、熱解醣，尤其是熱解糖。碳源，尤其是片粒型，可例如藉熱鹽酸溶液處理而純化。此外，可在本發明方法中添加活化劑。活化劑可符合反應起始劑、反應加速劑或碳源之目的。活化劑為純碳化矽、滲有矽之碳化矽及具有碳及/或氧化矽基質之純碳化矽，例如包含碳纖維之碳化矽。

就加載量而言， SiO_2 模塑物可具有所提及之碳化合物，較佳係碳黑（技術級碳黑；工業級碳黑），尤其是熱黑、燈黑或藉碳黑專家已知之 Kvarner 製程處理之碳黑；及/或醣，更佳係一或多種單-或雙醣。此等碳化合物可經

由此等碳化合物之溶液及/或分散液而導入。較佳係多孔性 SiO_2 模塑物（較佳具有前述數值範圍之密度及/或比表面積）可經包含至少一種醣及/或碳黑的水性組成物浸滲。為改善組成物進入多孔體內之吸收性，可預先暴露於減壓下或暴露真空下，以移除存在於孔隙中之氣體。之後，所得 SiO_2 模塑物（俱備有至少一種碳化合物）可調至高於 500°C 之溫度，以使碳化合物熱解。

本發明另一態樣中， SiO_2 模塑物可用於製造坩堝，其中金屬矽可藉定向固化而純化。此等坩堝一般具有多層結構，最外層確保機械安定性。此層可例如自石墨形成。另一層提供金屬矽與支撐層之間的化學分隔。此另一層較佳係由二氧化矽形成，其可更佳的俱備有 Si_3N_4 層。

前文詳述之可藉本發明方法製得的模塑物具新穎性且同樣可形成本發明的一部分標的。

前文詳述的 SiO_2 模塑物較佳係使用於製備金屬矽的方法中，可使用於例如製造太陽能電池。

冶金及太陽能矽之定義係常識。例如，太陽能矽具有大於或等於 99.999 重量%的矽含量。

用以製備金屬矽之方法的進一步步驟及特徵特別於 WO 2010/037694 中有詳細說明。此方法中， SiO_2 在光電弧爐中藉碳還原產生金屬矽。所使用之起始物質一般為 SiO_2 模塑物與碳源之組合。是故，2009 年 9 月 28 日於歐洲專利局申請之公開案 WO 2010/037694（申請案編號 PCT/EP2009/062387）為揭示的目的其內容以引用方式納

入本申請案。

【符號說明】

10：第二洗滌區

11：入口

12：出口

13：出口

14：第三洗滌區

15：入口

16：出口

17：出口

1：沉澱區

2：入口

3：進料管

4：出口

5：出口

6：第一洗滌區

7：入口

8：出口

9：出口

申請專利範圍

1. 一種高純度 SiO_2 之製法，其包含以下步驟：

- a. 自 pH 小於 2 之酸化劑製備初始進料；
- b. 提供矽酸鹽溶液；
- c. 將來自步驟 b 之矽酸鹽溶液添加至來自步驟 a 之初始進料，使得形成之沉澱物懸浮液的 pH 始終保持在小於 2 的值；及
- d. 取出且洗滌所形成之二氧化矽；

該方法的特徵為：

連續或半連續地自沉澱區取出藉沉澱所製得的二氧化矽，且於與沉澱區分離之洗滌區中加以洗滌。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該洗滌係於高剪切下進行，如此藉沉澱法製得之二氧化矽粒子的平均粒度被減低至少 30%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該洗滌區係採用串級形式，如此以提供至少兩個洗滌區，待洗滌之二氧化矽係連續或半連續地通過進入該等洗滌區。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中一部分洗滌介質至少短時間的具有低於 2 之 pH。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中提供至少兩個洗滌區，待洗滌之二氧化矽係連續或半連續地通過進入該等洗滌區，第一洗滌區中所使用之洗滌介質具有較第二洗滌區中使用的洗滌介質低的 pH。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中第二洗滌區

所使用之洗滌介質具有在 0.5 至 4 範圍中之 pH。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該洗滌區具有最大為 2m 之高度。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中用以洗滌二氧化矽之洗滌介質係以 0.001 至 100 m/s 之流速通經該二氧化矽。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中用以洗滌二氧化矽之洗滌介質的體積流速相對於待洗滌二氧化矽之體積的比值係於 1 至 1000 範圍內。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中經洗滌之水性二氧化矽應保留靜置，以達成水之部分移除。

11. 一種用以執行如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法的工廠，其中該工廠具有至少一個連接至矽酸鹽溶液之儲集容器的沉澱區，使得存在於儲集容器中之矽酸鹽溶液可以自上方引入沉澱區，及至少一個洗滌區，此沉澱區包含內部構件，較佳係至少一個可將固體輸送至沉澱區內的刮刀，此固體可於受控方式下自該區通過進入洗滌區。

12. 如申請專利範圍第 11 項之工廠，其中該工廠包含至少兩個排列成串級形式之洗滌區，此等區彼此連接使得固體可自第一洗滌區輸送至第二洗滌區。

13. 一種可藉由如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法製得的二氧化矽。

14. 如申請專利範圍第 13 項之二氧化矽，其中該二

氧化矽係具有寬幅粒度分布。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之二氧化矽，其中該二氧化矽係具有雙峰或多峰之粒度分布。

圖式

圖 1

