

國立臺灣大學工學院化學工程學系

博士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

以超重力旋轉盤反應器製備銅及氧化銅微粒

Synthesis of Copper and Copper Oxide Fine Powders  
Using a High-Gravity Spinning Disk Reactor



張名惠

Ming-Hui Chang

指導教授：戴怡德 博士

Advisor: Clifford Yi-Der Tai, Ph.D.

中華民國 100 年 6 月

June, 2011

## 誌謝

感謝恩師 戴怡德老師對我的悉心指導，老師總是花很多時間修正我的論文及引導正我寫作，又特別放任我自由發揮進行我的實驗，若我遇到困難也肯費神與我一同討論與思考解決的方向，平時也常常提供很多生活經驗供我參考與學習，老師於為人處事上都是我的最佳典範，在此向您致上最高的謝意與敬意，期待我往後的表現能夠不讓您失望。

感謝口試委員劉懷勝教授、吳乃立教授、史宗淮博士與陳昱劭學長的蒞臨指導，您們提出的許多建議使得這本論文的內容更加完備，也使我產生很多新的啟發。感謝大學時的導師萬本儒教授對我持續的關心；感謝王大銘老師、謝之真老師與小川浩平教授於我當助教期間對我都特別的關照；感謝台大化工系的老師與職員們，大家都對我十分親切與友善。感謝材料所段維新教授對我的指導與關心。

十分幸運能成為結晶實驗室的一份子，待在這裡的八年間總是開心又溫暖。回想起一開始總是在戴嘉德學長身邊跟前跟後，學長總是鉅細彌遺地指導我做實驗，若說我現在有謹慎與仔細的態度必然是承襲你而來。感謝陳致光、夏英庭、謝榮忠、簡文鎮、陳松柏等結晶實驗室的學長們對我的關心與建議。而我能順利得到學位，耀萱學妹絕對是最大功臣：當我準備資格考、準備婚姻大事、準備畢業論文而對實驗室的事情力有未逮時，學妹總是毫無怨言地一肩挑起這些重任，對我的態度永遠是溫和又友善，能有妳一直在身後支持著我，是我能放心全力衝刺的最大關鍵。感謝我的同窗林彥志，雖然我們兩人負責的實驗是完全不同方向，但在這七年裡，只要我遇到困難你總是安靜地幫忙我與陪伴我，希望我能成為像你一般話不多但是人又好的人。感謝所有可愛的學弟妹，學弟妹們各有特色，不斷給予我新的刺激與啟發，才使我某些偏執的觀念得以修正以免故步自封；相同的是大家都對於年紀稍長的我有著尊重與包容，並且同樣地熱心支持我。感謝葉士瑋、李佳鴻、施雅齡、陳正倫、郭昱緯、陳怡蒼與蘇乾元總是讓實驗室熱熱鬧鬧，謝謝你們願意帶著大家出遊，使我能有很多美好的照片可以時常回味。感謝最細心的耿佑對我的關心，感謝最龜毛的崇成使我見識到數據精確的極限。感謝小學弟冠安與我一起準備口試，孟傑則是體力無限地幫我進行實驗分析，哲宇則是幫我們解決電腦的疑難雜症；最後大家又都留下來一同整頓實驗室，體力活幾乎都是你們主動幫我分擔，從你們身上我學到了很多。感謝小學妹媛婷，最後在實驗室的日子很多事情總是麻煩妳了。感謝小學弟丁丁對我的關心。感謝最親切陽光的煥杰，聽到你的輕聲笑語總能化解我低落的心情。特別感

謝超嘴砲也最熱心的誌展，自從你畢業我就許久沒喝到我少冰半糖的珍珠紅茶了，真想念。

感謝化工系 25 號家族的全體成員。感謝最疼愛我的大寶學長黃勇翔，每次有事情你總是二話不說情義相挺，如同你說我永遠都是你學妹一般，希望你永遠都是我學長。感謝脾氣超好的李冠輝學長，與你一同在系上的時間總是得到你的照顧了。感謝學弟妹們致豫、柏丞、晟愷、子威、安軒、筱芸、正皓、洺安與侑霖，每次家聚大家都攜家帶眷的場景十分有趣，與你們相處的時光雖短卻很開心，希望這一家能永續經營下去。也感謝你們都來參加我的婚禮給我祝福。

感謝於擔任單操助教時一同共事的人們：首先感謝楊潤才大叔總是豪氣的解決我們的儀器問題，不時還提供好吃的點心讓大家品嚐；感謝廖家聯與蔡佳宏學弟的熱心帶領，也感謝張育晨、吳怡亭、林志曜、闕帝強、卓冠宏、陳鈞振對我的關心與幫忙。感謝我當助教時所帶的可愛的學弟妹們，大家總是在評鑑中給我很高的分數，對我而言是很大的鼓勵。感謝粉粒體實驗室的許曉萍學姊與胡婉柔學妹、楊林瀚與張政興學弟於實驗分析上的幫忙；感謝機械系實習工廠的林瑞陽師父老是幫我焊接儀器；感謝昆蟲系電顯室的簡維君小姐於每次拍攝照片時的親切協助，緩和了不少我們去電顯室“開獎”時的緊張。感謝蘇盛豪、呂信諺與鄭文立同學於漫長的博士班路上總是與我互相打氣與鼓勵。

感謝我的父母親一路上對我的包容與支持，每次回娘家總是看您們爭先恐後奉上特大鍋我想念的菜餚，我只需要茶來伸手飯來張口，另外還備有相當於一個月的糧食供我打包，沒看過這麼飽足的女兒賊吧！感謝姊姊嘉惠把我當寵物飼養與疼愛，總是麻煩妳多陪陪爸媽了。感謝弟弟立成總是與我相挺，也感謝亦純對我的關心。感謝孟淳的爸媽對我視如己出，每每有好康的總是不忘多我一份，也總是記得我偏愛的食物，最重要的是從不曾給我一定要去工作或生小孩的壓力；感謝馨淳妹妹對我的體諒。感謝玫瑰阿姨對我公公的照顧與陪伴。

感謝孟淳對我的珍惜與寵愛，同時你也一併尊重我所喜愛的人事物，對我帶來的麻煩總是心甘情願地吞下，得此老公我已別無所求，只希望能伴你長長久久。

在此祝福所有曾經關心我與幫助我的人。

名惠 鞠躬

## 摘要

氧化銅為重要的陶瓷材料，其用途廣泛，可用於人造雨之成核劑、塗佈於太陽能板、或作為 P 型半導體與高溫超導體之材料。將氧化銅奈米粒子分散在流體中，可製成奈米流體，以提升流體之熱傳導係數。銅則為最重要的金屬之一，由於其導電度與導熱佳，且價格上比銀、金等貴金屬更為經濟，故被廣泛用於電工業、電鍍業與半導體業，亦可作為觸媒。

文獻中製備奈米氧化銅之方法甚多，物理法最常見者為氣相凝結法，是利用電弧使銅塊材氣化成蒸氣，再使此蒸氣與較冷的液體接觸而凝固出均勻的奈米顆粒；而化學法則包括聲波化學法、溶膠凝膠法、水熱法及固相反應法等，係使用不同之化學反應製備出奈米氧化銅顆粒。銅微粒之製備方法除了電鍍法之外，以使用聯胺( $\text{N}_2\text{H}_4$ )與硼氫化鈉( $\text{NaBH}_4$ )作為還原劑之化學還原法為主，而無電鍍法則多使用甲醛作為還原劑。由以上可知，能成功製備奈米氧化銅與銅之方法甚多，但這些方法多為實驗室規模，不但常需使用對環境有害之有機化合物，而耗時、耗能且生產速率有限等缺點皆使其不利於工業化。

近年來發展出之超重力技術則可克服以上缺點。其可分為旋轉填充床與旋轉盤反應器，由於其旋轉時強大的離心力能提供高度的混合效率，因此能使反應器內各位置之過飽和度高且均勻，有助於產生粒徑小且均勻的粉體，且其有產量大、操作時間短等優點，故相當有利於放大至工業化生產。而本實驗室在以超重力系統製備微粉方面，已探討了鹽類、難溶藥物以及金屬等物系，配合結晶理論並選擇適當的操作條件後，均可得到優異的微粒化成果。

本研究以超重力旋轉盤反應器製備氧化銅與銅微粒。氧化銅方面，以硫酸銅與碳酸鈉之液-液相反應製備出氧化銅前驅物，再將之煅燒至  $500^\circ\text{C}$  生成氧化銅。在操作變數方面，發現硫酸銅濃度小於  $0.10\text{ M}$ 、轉盤轉速大於  $1000\text{ rpm}$ 、兩液體流量小於  $3.0\text{ L/min}$ 、反應 pH 值於 6 左右可得到較小的氧化銅奈米粒子。硫酸銅濃度與碳酸鈉濃度為  $0.10\text{ M}$ 、轉速  $4000\text{ rpm}$ 、兩液體流量為  $3.0\text{ L/min}$  時產能可達  $34.6\text{ kg/day}$ ，且體積平均粒徑在  $65\text{ nm}$  以下，而以場發射槍電子顯微鏡觀察為  $20\text{-}30\text{ nm}$  之球狀氧化銅粒子。以六偏磷酸鈉作為分散劑，將氧化銅製成  $\text{CuO}$ -水奈米流體，其熱傳導係數較文獻與理論計算值為高，於  $0.4\text{ vol.}\%$  時可使熱傳導係數提升  $10.8\%$ 。

銅微粒方面，利用較弱之還原劑葡萄糖或稀硝酸製備銅粒子。以葡萄糖作為還原劑時，於反應溫度約  $80^\circ\text{C}$ 、循環時間為  $15\text{ min}$ 、 $\text{NaOH}$  與  $\text{glucose}$  濃度分別



為 1.0 M 與 0.1 M、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  濃度為 0.02 M 時，添加兩倍銅重量之 PVP(poly vinylpyrrolidone)可得到最小的粒子，約 100-300 nm，晶貌為多面體。另外，於旋轉盤反應器製備出的粒子小於以攪拌槽製備者。硝酸還原法方面，反應可於常溫下進行且可以連續式操作。其中添加六偏磷酸鈉作為反應物  $\text{Cu}_2\text{O}$  之分散劑，而以 1.1 g/L 之 PVP 作為副添加劑時可得到類球狀、大小約 100-300 nm 的銅粒子，產率為 79.2 %。硝酸濃度小於 0.32 M 時，反應速率會變慢使產率下降；超過 0.64 M 時，則因氧化力增強會產生部分的氧化銅( $\text{CuO}$ )。將硝酸還原法產生之含銅廢液回收後，可於旋轉盤反應器中與氫氧化鈉或碳酸鈉反應，將之再製成氧化銅。

關鍵字：銅、氧化銅、超重力技術、旋轉盤反應器、奈米粒子



## Abstract

Copper(II) oxide is an important ceramic material that has many applications, such as ice nucleating agent for artificial rain, coating on solar panel, p-type semiconductor, and high-temperature superconductor. Copper oxide nanoparticles can be dispersed into fluids to become nanofluids, which can enhance the thermal conductivity of fluids. Copper is one of the most important metals, which is widely used in electric industry, electroplating, and semiconductor because of it is cheaper than other noble metals such as silver and gold. It can be also used as a catalyst.

There are many methods for preparing copper oxide nanoparticles, and the most common physical one is the gas-condensation method, in which copper raw material is evaporated by a high-temperature arc and then the vapor is condensed by contacting with cold liquid to become uniform nanoparticles. The chemical synthetic methods including sonochemical, sol-gel, hydrothermal, and solid-state method, are to synthesize copper oxide via various chemical reactions. For preparing fine particles of copper, besides the electroplating method, most chemical reduction methods using hydrazine and sodium borohydride as reducing agents, and formaldehyde is also used as reducing agent for the electroless copper deposition. Although these methods are available for producing copper oxide and copper particles, most of the synthesizing methods stay in the laboratory, and toxic organic compounds are usually used. Moreover, the problems associated with energy-consumption, time-consumption, and slow production rate make them difficult to apply in industry.

The high-gravity technique (HiGee) has been developing in recent years, and it can overcome the problems illustrated above. Two types of equipment, i.e., the rotating packed-bed reactor (RPBR) and spinning disk reactor (SDR), have been applied in this regard. As the packed-bed or disk is rotating, the high centrifugal force can be generated and thus a uniform and high supersaturation through micromixing is achieved. As a result, small and uniform particles can be obtained. Moreover, the short operating time and mass production rate are also advantageous to scale-up for industrial production. In our laboratory, powders of several chemicals including salts, drugs, and metals have been investigated, and they were all successfully micronized using high-gravity technique by applying crystallization theories and choosing

optimal operating variables.

The aim of this research is to synthesize fine powder of copper oxide and copper using a spinning disk reactor. For synthesizing copper oxide, the precursors of copper oxide were first prepared in a continuous mode through a liquid-liquid reaction using copper(II) sulfate and sodium carbonate as reactant. Then, the precursor particles were calcined up to 500°C to obtain copper oxide nanoparticles. Among the effects of operating variables, smaller copper oxide particles were obtained under reactant concentrations lower than 0.1 M, rotation speed higher than 1000 rpm, flow rates of reactant solutions lower than 3.0 L/min, and pH of slurry around 6. As the reactant concentrations were both 0.1 M, rotation speed was 4000 rpm, and flow rates were both 3.0 L/min, a production rate of 34.6 kg CuO/day can be achieved. The volume mean size of the product particles was smaller than 65 nm and the primary particle size was 20-30 nm observed under a field emission gun scanning electron microscope. Finally, a CuO-water nanofluid was prepared using sodium hexametaphosphate as the dispersant. The effective thermal conductivity of the nanofluid prepared in this study was higher than that reported in literature and that by theoretical calculation. The best result in the improvement of thermal conductivity was 10.8% when the solid content was 0.4 vol.%.

For preparing copper fine powders, weak-reductant glucose or dilute nitric acid was used as the reducing agent. As glucose was used, the smallest copper particles were obtained under the temperature of 80°C, recycle time of 15 min, weight ratio of PVP/Cu=2. The concentrations of Cu(OH)<sub>2</sub>, NaOH, and glucose were 0.02 M, 1.0 M, and 0.1 M, respectively. The morphology of copper particles were polyhydal and the size was around 100-300 nm. Furthermore, the size of copper particle synthesized using an SDR was smaller than that using a stirred tank. As nitric acid was used as the reducing agent, continuous operating mode can be used, and the reaction can proceed at room temperature. Sodium hexametaphosphate was added for dispersing the reactant, Cu<sub>2</sub>O. Spherical copper particles with size around 100-300 nm can be obtained with PVP(polyvinylpyrrolidone) as the co-additive in a concentration of 1.1 g/L PVP, and the yield was 79.2 %. When the concentration of nitric acid was lower than 0.32 M, the yield of copper particles decreased because of the slower reaction rate. However, as the concentration of nitric acid was higher than 0.64 M, the copper

oxide was obtained because of a higher oxidation ability. Finally, the waste solution containing copper(II) ions, which was produced from nitric reduction process, can be recycled to react with NaOH or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to produce copper oxide particles using the SDR.

Keywords: copper, copper oxide, high-gravity technique, spinning disk reactor, nanoparticles



## 目錄

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 中文摘要                        | I    |
| 英文摘要                        | III  |
| 目錄                          | VI   |
| 圖索引                         | VIII |
| 表索引                         | XVII |
| 第一章 緒論                      | 1    |
| 第二章 文獻回顧                    | 5    |
| 2.1 氧化銅之性質、應用與製備方法          | 5    |
| 2.2 銅之性質、應用與製備方法            | 13   |
| 2.3 奈米流體                    | 20   |
| 2.3.1 奈米流體的製備與應用            | 20   |
| 2.3.2 奈米流體的熱傳增進機制           | 24   |
| 2.3.3 奈米流體熱傳導係數相關理論         | 27   |
| 2.3.4 奈米流體熱傳導係數之量測原理        | 28   |
| 2.4 結晶動力學                   | 30   |
| 2.4.1 溶解度積與過飽和度             | 30   |
| 2.4.2 結晶方式                  | 32   |
| 2.4.3 混合效率對結晶成核的影響          | 34   |
| 2.5 超重力系統                   | 37   |
| 2.5.1 超重力系統的起源              | 37   |
| 2.5.2 超重力系統簡介               | 39   |
| 2.5.3 超重力系統應用於粉體微粒化         | 41   |
| 第三章 實驗原理與方法                 | 49   |
| 3.1 實驗藥品                    | 49   |
| 3.2 實驗設備與實驗方法               | 51   |
| 3.2.1 氧化銅粒子及其前驅物之製備         | 51   |
| 3.2.2 以葡萄糖還原法製備銅粒子          | 54   |
| 3.2.3 以硝酸還原法製備銅粒子           | 60   |
| 3.3 產物分析                    | 64   |
| 3.3.1 分析儀器                  | 64   |
| 3.3.2 以 X 光繞射圖譜分析銅之混合物各成份比例 | 65   |
| 3.3.3 分散方法與粒徑量測             | 68   |
| 3.4 奈米流體的製備與分析              | 69   |
| 3.4.1 氧化銅奈米流體之製備            | 69   |
| 3.4.2 奈米流體之熱傳導係數量測與預測       | 69   |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 第四章 以旋轉盤反應器製備氧化銅奈米粒子      | 71  |
| 4.1 反應物濃度效應               | 71  |
| 4.2 流量效應                  | 77  |
| 4.3 轉盤轉速效應                | 80  |
| 4.4 反應 pH 值效應             | 82  |
| 4.5 氧化銅及其前驅物性質分析          | 84  |
| 4.6 氧化銅奈米流體性質分析           | 90  |
| 4.6.1 氧化銅懸浮液之界面電位         | 90  |
| 4.6.2 氧化銅奈米流體之熱傳導係數分析     | 92  |
| 第五章 以旋轉盤反應器製備銅微粒          | 96  |
| 5.1 葡萄糖還原法                | 96  |
| 5.1.1 常溫下葡萄糖還原法之可行性       | 96  |
| 5.1.2 以燒杯實驗尋找反應條件         | 98  |
| 5.1.3 旋轉盤反應器中循環式操作之保護劑效應  | 101 |
| 5.1.4 操作模式效應              | 105 |
| 5.1.5 旋轉盤反應器中兩階段式操作之保護劑效應 | 110 |
| 5.2 硝酸還原法                 | 112 |
| 5.2.1 添加劑效應               | 112 |
| 5.2.2 添加 NaHMP 時，副添加劑效應   | 116 |
| 5.2.3 硝酸濃度效應              | 119 |
| 5.2.4 反應副生成物銅(II)離子之回收    | 122 |
| 5.3 葡萄糖還原法與硝酸還原法之結果比較     | 124 |
| 第六章 結論                    | 126 |
| 參考文獻                      | 128 |

## 圖索引

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Fig. 2.1  | The standard X-ray diffraction pattern of CuO. (JCPDS 05-0661)  | 8  |
| Fig. 2.2  | The standard X-ray diffraction pattern of Cu <sub>2</sub> O. (JCPDS03-0892)   | 8  |
| Fig. 2.3  | TEM images of copper oxide embedded in poly(vinyl alcohol): (a)sample A synthesized in 10%water-DMF; (b)sample A after growth in pristine polymer. (Vijayakumar et al., 2001) | 9  |
| Fig. 2.4  | (a)FESEM image of the shuttle-like CuO aggregates and (b)typical SEM image of the CuO aggregates made by nanocrystals. (Zhang et al., 2006)                                   | 9  |
| Fig. 2.5  | TEM images of copper oxide nanorods synthesized by solid-state reaction: (a)overall image; (b)a single copper oxide nanorod. (Wang et al., 2004)                              | 9  |
| Fig. 2.6  | SEM image of a 10-layer CuO thin film. (Oral et al., 2004)  | 10 |
| Fig. 2.7  | Scanning electron micrographs of copper oxide synthesized under reaction temperature are (a)60 °C and (b)30 °C. (Kim et al., 2002)  | 10 |
| Fig. 2.8  | Scanning electron micrographs of copper oxide calcinated at (a)100 °C and (b)500 °C. (Kim et al., 2002)   | 10 |
| Fig. 2.9  | TEM images of the CuO nanorods obtained by the SLPAD method after aging for (a)30min and (b)1 week.(Yao et al., 2005)   | 11 |
| Fig. 2.10 | TEM images of the (a)Cu (b)Cu <sub>2</sub> O products obtained by the SLPAD method after aging for 30 min. (Yao et al., 2005)   | 11 |
| Fig. 2.11 | (a)The lower and (b)higher magnification SEM images of CuO nanotube array film. (Zhang et al., 2006)  | 11 |
| Fig. 2.12 | SEM image of (a)CuO nanoflowers grown on copper foil; (b)a typical CuO nanoflower. (Zhang et al., 2006)   | 12 |
| Fig. 2.13 | Schematic diagram of SANSS. (Lo et al., 2005)   | 12 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Fig. 2.14 | TEM image of CuO nanoparticles synthesized by SANSS method. (Lo et al., 2005)   | 12 |
| Fig. 2.15 | Standard X-ray diffraction pattern of Cu. (JCPDS 03-1015)   | 16 |
| Fig. 2.16 | Relation between plating condition and deposition rate: (a)bath temperature; (b)pH value. (○)CHOCOOH bath and (●)HCHO bath. (Honma & Kobayashi, 1994)   | 16 |
| Fig. 2.17 | Electron microscopy patterns of copper metallic particles synthesized in Cu(AOT) <sub>2</sub> , NaAOT water isooctane reverse micelles at various water contents: (a)w = 3 and (b)w=10. [AOT] = 0.1 M, [Cu(AOT) <sub>2</sub> ] = 0.01 M; [N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] = 0.03 M. (Lisiecki and Pileni, 1995) | 16 |
| Fig. 2.18 | Transmission electron micrographs of Cu nanoparticles with variable mole ratios of water to surfactant: w = (a)5; (b)10; (c)15; (d)20; (e)30. (Qiu et al., 1999)  | 17 |
| Fig. 2.19 | TEM image of copper nanostructures modified by PVP: (a)nanoparticles under 2wt.% PVP concentration; (b)copper 1D array nanoparticles wrapped in PVP were achieved by adding the copper nanoparticles into a diluted system.(Liu et al., 2003)   | 17 |
| Fig. 2.20 | TEM photographs of Cu nanoparticles prepared with different molar ratio of PVP to CuSO <sub>4</sub> : (a)3.6; (b)7.2; (c)135; (d)270. (Zhu et al. 2004)   | 18 |
| Fig. 2.21 | The relationship between the molar ratio and copper grain sizes. (Zhu et al., 2004)   | 18 |
| Fig. 2.22 | TEM of copper nanoparticles obtained in (a)n-heptane and (b)n-octane. (Song et al., 2004)   | 19 |
| Fig. 2.23 | Representative TEM micrograph of the copper nanoparticles. The Cu*/toluene sample is shown. (Ponce and Klnbuade, 2005)  | 19 |



|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Fig. 2.24 | TEM micrographs of Cu nanoparticles obtained at $\text{Cu}^{2+}$ :CTAB mole ratio: (a)1:0.25; (b)1:30, and the size distributions are shown in (c) and (d), respectively. (Athawale et al., 2005)   | 19 |
| Fig. 2.25 | Experimental apparatus of VEROS method. (Akoh et al., 1978)   | 22 |
| Fig. 2.26 | Enhanced thermal conductivity of oxide nanofluids system. (Lee et al., 1999)  | 23 |
| Fig. 2.27 | The flow observation of the bubbles growth during the boiling of (a)water and (b)nanofluid under 1 atm with heat flux of $42,000 \text{ W/m}^2$ . (簡欣堂，2004)  | 23 |
| Fig. 2.28 | Modes of energy transport in nanofluids. The first mode is collision between base fluid molecules; the second mode is the thermal diffusion in nanoparticles suspended in fluids; the third mode is collision between nanoparticles~not shown; and the fourth mode is thermal interactions of dynamic or dancing nanoparticles with base fluid molecules. (Jang and Choi, 2004) | 26 |
| Fig. 2.29 | Effect of needle-like nanoparticle rotation. (Jwo et al., 2007)   | 27 |
| Fig. 2.30 | Schematic diagram of transient hot-wire apparatus for measuring thermal conductivities of nanofluids. (A/D=analog-to-digital) (Lee et al.,1999)   | 29 |
| Fig. 2.31 | Experimental apparatus of steady-state parallel plate method.(徐健力，2002)   | 29 |
| Fig. 2.32 | Different stability for the electrolyte $\text{A}_a\text{B}_b$ in a pA—pB diagram. In the different areas the following phenomenon may be studied kinetically: dissolution, seed growth, heterogeneous nucleation and growth. (Reproduced from Nielsen and Toft, 1984)  | 31 |
| Fig. 2.33 | Solubility-supersolubility diagram showing various methods for crystallization. (Tai et al., 2002)  | 33 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Fig. 2.34 | Segregation index ( $X_s$ ) of different types of mixer. RPB means rotating packed-bed. (陳昱劭, 2004)   | 35 |
| Fig. 2.35 | Dependence of the segregation index ( $X_s$ ) on the rotational speed in RPB-2 and the SDR. Liquid flow rate: (a)260 mL/min; (b)900 mL/min. (Chen et al., 2006) | 36 |
| Fig. 2.36 | Sherwood flooding correlation. (Sherwood et al., 1938)  | 38 |
| Fig. 2.37 | Instruments and methods of process intensification. (Stankiewicz and Moulijn, 2000)   | 38 |
| Fig. 2.38 | Simple structure of rotating packed-bed reactor. (陳昱劭, 2004)  | 40 |
| Fig. 2.39 | Simple structure of spinning disk reactor. (陳昱劭, 2004)  | 40 |
| Fig. 2.40 | Schematic of experimental setup. (Chen et al., 2000)  | 44 |
| Fig. 2.41 | TEM of (a)calcium carbonate; (b)aluminum hydroxide fibrils; (c) $\text{SrCO}_3$ produced by HGRP. (Chen et al., 2000)   | 44 |
| Fig. 2.42 | SEM micrograph of needle-like $\text{CaCO}_3$ particle under different $\text{CO}_2$ flow rate: (a)50 L/h; (b)200 L/h. (Wang et al., 2004)                      | 44 |
| Fig. 2.43 | Schematic of spinning disk reactor (Cafiero et al., 2002)   | 45 |
| Fig. 2.44 | SEM images of (a) $\text{CaCO}_3$ and (b) $\text{BaCO}_3$ synthesized by HiGee technique. (戴嘉德, 2007)   | 45 |
| Fig. 2.45 | (a)TEM micrographs and (b)particle size distribution of AgI produced by Hige method. (李誌展, 2010)  | 45 |
| Fig. 2.46 | FEG-SEM micrographs of (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and (b) $\text{MgO}$ produced by Hige method. (張名惠, 2005)   | 46 |
| Fig. 2.47 | TEM image of copper oxide nanofluid synthesized with rotating packed-bed reactor. (李嘉甄等, 2006)  | 46 |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Fig. 2.48 | Reactor for preparing nanoparticles. (施瑞虎等，2006)   | 46 |
| Fig. 2.49 | TEM images of silver nanoparticles with (a)PVP or (b)HPMC as the protecting agent by continuous operation. (郭昱緯，2008)  | 47 |
| Fig. 2.50 | SEM micrographs of SMZ: (a)sample as received, (b)produced by Higee method. (李佳鴻，2007)   | 47 |
| Fig. 2.51 | (a)Schematic diagram of the SDR and (b)the circular liquid distributor. (Chen et al., 2010)  | 47 |
| Fig. 2.52 | SEM micrographs of (a)PAS (p-aminosalicylic acid) and (b)GBM (glilbenclamide) produced by HiGee technique. (王耀萱，2010)  | 48 |
| Fig. 2.53 | (a)SEM image of benzoic acid nanoparticles under HCl flow rate of 400 L/h; (b)influence of HCl flow rate on the mean particle size of benzoic acid.(Chen et al., 2004) | 48 |
| Fig. 2.54 | SEM image of (a)commercial and (b)nanosized cephadrine. (Zhong et al., 2005)   | 48 |
| Fig. 3.1  | (a)Experimental apparatus of continuous operation mode; (b)operating pattern of the spinning disk reactor.   | 53 |
| Fig. 3.2  | Experimental setup of small-scale test of copper reduction.  | 56 |
| Fig. 3.3  | (a)Experimental apparatus of high temperature operation mode; (b)the appearance of the far-infrared heater related to the spinning disk reactor.                       | 57 |
| Fig. 3.4  | (a)Positions of thermometers assembled in the high-temperature spinning disk reactor; (b)changes of temperature with time at different positions of reactor.           | 58 |
| Fig. 3.5  | Operating diagram for copper preparation with (a)recycle mode and (b)two-stage mode.   | 59 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Fig. 3.6  | SEM micrograph of $\text{Cu}_2\text{O}$ purchased from 日本林純藥工業株式會社.   | 62 |
| Fig. 3.7  | Flowchart of copper preparation using nitric acid as reductant.   | 62 |
| Fig. 3.8  | Flowcharts of the copper recovery process: (a)method 1 and (b)method 2.   | 63 |
| Fig. 3.9  | XRD patterns of standard sample of (a) $\text{Cu}_2\text{O}$ ; (b) $\text{Cu}$ ; (c) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; (d)mixture of 60 wt% $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and 40% $\text{Cu}_2\text{O}$ .   | 66 |
| Fig. 3.10 | Calibration curve of XRD peak intensity ratio to weight ratio of standard: (a) $\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{Cu}$ mixture; (b) $\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mixture. (■) $\text{Cu}$ ; (◆) $\text{Cu}_2\text{O}$ ; (▲) $\text{Cu}(\text{OH})_2$      | 67 |
| Fig. 3.11 | Thermal properties analyzer. (Decagon, KD2)   | 70 |
| Fig. 3.12 | Measurement of thermal conductivity using the thermal properties analyzer. (Decagon, KD2)   | 70 |
| Fig. 4.1  | Effect of reactant concentration on volume mean size (◆) and number mean size (■) of $\text{CuO}$ nanoparticles. Other fixed operating conditions: $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]=1$ , $N=4000\text{rpm}$ , $L_1=L_2=0.2\text{ L/min}$ . | 73 |
| Fig. 4.2  | (a)Differential and (b)cumulative particle size distribution of $\text{CuO}$ under different concentrations of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .  | 74 |
| Fig. 4.3  | FEG-SEM micrographs of $\text{CuO}$ nanoparticles under different concentrations of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : (a)0.1 M; (b)0.2 M; (c)0.4 M.   | 75 |
| Fig. 4.4  | XRD patterns of $\text{CuO}$ nanoparticles under different concentrations of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .  | 76 |
| Fig. 4.5  | Effect of reactant flow rate on volume mean size (◆) and number mean size (■) of $\text{CuO}$ nanoparticles.  | 79 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Fig. 4.6  | Cumulative particle size distribution of CuO under different reactant flow rate of tank 1 ( $L_1$ ).  | 79 |
| Fig. 4.7  | Effect of disk rotation speed on volume mean size (◆) and number mean size (■) of CuO nanoparticles.  | 81 |
| Fig. 4.8  | Cumulative particle size distribution of CuO nanoparticles under different solution pH.   | 83 |
| Fig. 4.9  | TGA analysis of CuO precursor for Run 080124a.  | 85 |
| Fig. 4.10 | XRD patterns of (a)precursor sample of Run 080124a calcined under different temperatures; (b)JCPDS#10-0399 for $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ; (c) JCPDS# 05-0661 for CuO.                          | 86 |
| Fig. 4.11 | FT-IR pattern of (a)the precursor of Run 080124a; (b) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ reported by Nyquist & Kagel (1971).   | 87 |
| Fig. 4.12 | FEG-SEM micrographs of (a)precursor (b)CuO particles of Run 080124a.  | 88 |
| Fig. 4.13 | TEM micrographs of (a)precursor (b)CuO particles of Run 080124a.  | 88 |
| Fig. 4.14 | CuO particle size distribution of Run 080124a on volume basis (◆) and number basis (■).   | 89 |
| Fig. 4.15 | The zeta potential of CuO dilute suspensions at different pH values: (a)without additive and (b)with NaHMP added.   | 91 |
| Fig. 4.16 | TEM micrograph of CuO in CuO-water nanofluid.   | 94 |
| Fig. 4.17 | Comparison of effective thermal conductivities measured in this study and that reported in the literature: (■) this study, (◆) Jwo et al. (2007), (▲) Hung (2005), and calculated values from Eq. 2.2 (--). | 95 |
| Fig. 4.18 | Number mean size of CuO particles in CuO-water nanofluid under different CuO content.   | 95 |

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| Fig. 5.1 | XRD patterns of Run 051024 product under different time: (a)30 min; (b)1 day; (c)10 days. Positions corresponded to (×) Cu <sub>2</sub> O and (O) Cu are marked.  | 97  |
| Fig. 5.2 | Changes of product composition with time of small-scale test: (a)Run 051216-1 with pH=11.1, 80°C; (b)Run 051216-2 with pH=12.6, 80°C; (c)Run 051216-3 with pH=13.2, 80°C; (d)Run 051216-4 with pH=13.2, 60°C; (e)Run 051216-5 with pH=13.4, 80°C, and Cu <sub>2</sub> O as reactant.  | 100 |
| Fig. 5.3 | FEG-SEM micrographs of copper particles synthesized using SDR in recycle operation mode: (a),(b)without protecting agent; (c),(d)with gelatin added; (e),(f)with PVP added. Other operating conditions are listed in Table 5.2.   | 103 |
| Fig. 5.4 | Copper particle size distribution of Run 071022 on volume basis (◆) and number basis (■).   | 104 |
| Fig. 5.5 | SEM micrographs of copper particles synthesized using SDR of (a),(b)recycle operation mode and (c),(d)two-stage operation mode..  | 107 |
| Fig. 5.6 | SEM micrographs of (a)Cu <sub>2</sub> O and (b)Cu particles of Run 071114 synthesized using two-stage mode; (c)Cu <sub>2</sub> O and (d)Cu particles of Run 071115 synthesized in stirred-tank with CuSO <sub>4</sub> solution added to NaOH solution; (e)Cu <sub>2</sub> O and (f)Cu particles of Run 071119 synthesized in stirred-tank with NaOH solution added to CuSO <sub>4</sub> solution. | 109 |
| Fig. 5.7 | SEM micrographs of (a)Cu <sub>2</sub> O and (b)Cu particles of Run 071114 with PVP/Cu=2; (c)Cu <sub>2</sub> O and (d)Cu particles of Run 071129 with PVP/Cu=8; (e)Cu <sub>2</sub> O and (f)Cu particles of Run 071203 with starch/Cu=2.   | 111 |
| Fig. 5.8 | XRD patterns of copper particles of (a)Run 080822a without additive; (b)Run 080821b with PEG added; (c)Run 080822b with NaHMP added; (d)Run 080827a with SDS added (e)Run 080827b with PEI added.   | 114 |

- Fig. 5.9 SEM micrographs of copper particles of (a)Run 080822a without additive; (b)Run 080821b with PEG added; (c)Run 080822b with NaHMP added; (d)Run 080827a with SDS added; (e)Run 080827b with PEI added. 115
- Fig. 5.10 SEM micrographs of copper particles using different types of co-additive: (a)PEI=0.22 g/L; (b)KI=2.2 g/L; (c)starch= 2.2g/L; (d)PVP=1.1 g/L; (e)SDBS=1.1 g/L; (f)SDBS=2.2 g/L. 118
- Fig. 5.11 XRD patterns of the product of (a)Run 090706 and (b)Run 090713. 120
- Fig. 5.12 SEM micrographs of copper particles of Run: (a)081223; (b)090205; (c)090206; (d)090209; (e)081208; (f)081220; (g)090706; (h)090713. 121
- Fig. 5.13 Copper oxide particles synthesized by using the waste solution of Run 081220. (a)&(b)FEG-SEM micrographs of Run 081220-1; (c)SEM micrographs of Run 081220-2 and (d)Run 081220-3. 123
- Fig. 5.14 FEG-SEM micrographs of copper particles of (a)&(b)Run 071022 in Table 5.3 using glucose as reductant and (c)&(d)Run 081220 in Table 5.8 using nitric acid as reductant. 125

## 表索引

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Table 4.1 | Effects of reactants concentration on volume mean and number mean particle size of CuO nanoparticles.   | 73  |
| Table 4.2 | A comparison of crystallite size of CuO nanoparticles determined by the method based on Debye-Scherrer formula using the XRD patterns and by the dynamic light scattering analyzer under different reactant concentrations. | 76  |
| Table 4.3 | Effect of reactant flow rate on CuO particle size.  | 78  |
| Table 4.4 | Effect of disk rotation speed on CuO particle size.   | 81  |
| Table 4.5 | Effect of pH value on CuO particle size.  | 83  |
| Table 4.6 | The pH value and zeta potential of the nanofluids with various solid contents tested in this experiment.  | 94  |
| Table 5.1 | Operating condition of small-scale test of copper reduction.  | 99  |
| Table 5.2 | Effects of protecting agent on copper particle size and yield.  | 102 |
| Table 5.3 | Effect of operation mode on copper particle size.   | 107 |
| Table 5.4 | Effect of operation mode on Cu <sub>2</sub> O and Cu particle size.   | 108 |
| Table 5.5 | Effects of protecting agent on Cu <sub>2</sub> O and Cu particle size.  | 110 |
| Table 5.6 | Effects of additive on copper crystallite size and yield.   | 113 |
| Table 5.7 | Effects of co-additive on the yield of copper particles.  | 117 |
| Table 5.8 | Effects of concentration of nitric acid on the yield of copper particles.   | 120 |
| Table 5.9 | Reaction conditions of CuO preparation with the waste solution of Run 081220 copper reduction.  | 123 |



Table 5.10 Comparison of operating condition and result of copper 125  
reduction by glucose and nitric acid.



## 第一章 緒論

氧化銅(cupric oxide)為重要的銅氧化物，其用途廣泛，可用製陶瓷、釉料、電池、除草劑與殺蟲劑，亦可用於人造雨之成核劑與塗佈於太陽能板等。近年來，由於電子工業的蓬勃發展，氧化銅亦被發現可作為 P 型半導體之材料或高溫超導體；而於奈米科技方面，可將奈米氧化銅分散在用於熱交換之工作流體中，作為奈米流體以增加熱傳效能。而銅(copper)則為人類最重要金屬之一，其為紅色且具有明亮金屬光澤，由於其導電度與導熱度佳，且價格上比銀、金等貴金屬更為經濟，故被廣泛用於電工業、電鍍業與半導體工業。奈米銅亦可作為觸媒，可用於 Ullmann 縮合反應、酚類(phenol)的氧化反應、烷基硫醇(alkanethiol)的氧化反應等。奈米銅亦可用在奈米流體，使熱交換器之熱傳效能增加。所以奈米氧化銅及奈米銅之製備成為熱門之研究課題。(Mark et al., 1978; Oral et al., 2004; Lee et al., 1999; 柯清水, 1998)

文獻中製備奈米氧化銅之方法，可分為物理法與化學法：物理法最常見者為氣相凝結法(Lo et al., 2005)，是利用電弧使塊材氣化成蒸氣，再使此蒸氣與較冷的液體接觸而凝固出均勻的奈米顆粒；而化學法則包括聲波化學法(Vijayakumar et al., 2001)、溶膠凝膠法(Oral et al., 2004)、水熱法(Zhang et al., 2006)及固相反應法(Wang et al., 2004)等，係使用不同之化學反應由下而上(bottom-up)製備出奈米顆粒。由以上可知，能成功製備奈米氧化銅之方法甚多，但這些方法多為實驗室規模，不但常需使用對環境與人體有害之有機溶劑，而耗時、耗能且生產速率有限等缺點皆使其不利於工業化。而銅微粒之製備方法除了電鍍法之外，文獻中以化學還原法為主，由於銅之還原電位較銀、金等金屬低(Douglas, et al., 1992)，故需要施加較高的能量(Figlarz et al., 1985)，或使用較強的還原劑如聯胺( $\text{N}_2\text{H}_4$ )與硼氫化鈉( $\text{NaBH}_4$ )才能使反應較為迅速(Lisiecki and Pileni, 1993; Song et al., 2004; Chou et al., 2005)，以製備出粒徑較小且均勻的微粒；若使用無電鍍法還原銅，則多使用甲醛作為還原劑(Duffy et al., 1983)。由以上可知，銅微粒之化學還原方法使用之反應物與溶劑，大多數對環境之影響甚大，需要更進一步之改進。

奈米流體(nanofluid)係指將奈米粉體分散在工作流體(working fluids)如水或乙二醇中，以提升流體之熱導度、比熱與電導度等，以增加熱傳效能。製備奈米流體方法的主要依步驟分為兩種：單一步驟法(one-step method)與二步驟法(two-step method)。單一步驟法是直接在工作流體內生成奈米顆粒，再以離心或濃縮等程序控制其固含量，此法優點為步驟簡單，而且通常不需要添加劑，而缺

點為奈米粒子的固含量、粒徑等控制不易；相反的，二步驟法則是以化學合成法或其他方法合成奈米顆粒後，再依所需的固體量將其再分散回流體中，此法優點為奈米粒子的固含量、粒徑較容易控制，但大部分再分散時都需要添加分散劑，並需要攪拌或超音波裝置輔助(Lee et al., 1999；洪忠仁，2005)。Akoh et al.(1978)將磁性粉體如鐵、鈷、鎳蒸入矽油中，再將之分離出來，可得粒徑約 2.5nm 之粉體，其缺點為產物會團聚，且只能使用低蒸汽壓流體。Choi and Eastman(2001)使用氣相法製備出 18nm 之奈米銅與氧化銅，將之分散在水中，發現含 4 Vol.% 奈米氧化鋁與氧化銅可使流體之熱傳導係數提升約 20 % 以上，含 5 Vol.% 銅可提升約 40 %，但此方法缺點為生產速度較慢，且奈米粒子於流體內的團聚情形仍較嚴重等。李嘉甄等(2006)以超重力旋轉填充床製備金屬氧化物如氧化鐵、氧化鋅等奈米粒子之有機相流體，以氧化銅為例，可得到平均粒徑 10 nm 以下之氧化銅奈米流體，測得其熱傳導係數較原始載液提升 10% 以上。洪忠仁(2005)以真空潛弧法(Submerged arc nanoparticle synthesis system, SANSS)製備氧化銅奈米流體，將之應用於空調系統之儲冷冰球，發現奈米粒子的添加可改善水在儲冷結冰時的過冷現象，以提升儲冰效能。

要製備奈米流體，最主要的步驟就是製備懸浮於其中的奈米粒子，而如前所述，製備奈米粒子的方法很多但各有其優缺點，而無一完美者，故新方法不斷被開發，超重力技術(HiGee technique)亦屬於其中之一，為製程強化(process intensification)的重點項目。超重力技術依反應器之形式分為旋轉填充床(rotating packed-bed reactor, RPBR)與旋轉盤反應器(spining disk reactor, SDR)，是利用填充床或旋轉盤高速旋轉產生強大的離心力，其離心加速度可達數百倍之地球重力加速度，在此超重力加速度下，液體的流速較快，液膜變薄，氣液平衡會更快速達成，混合程度更佳；於結晶方面，由於系統達到微觀混合的時間較成核引發時間短，因此能使反應器內各位置之過飽和度均勻，有助於產生粒徑小、分佈窄的粉體。Chen et al.(2000)首先使用旋轉填充床應用於結晶方面，可製備出奈米級之碳酸鈣、碳酸鋁與氫氧化鋁粉體；發現此系統能有效加強質傳速率及縮短微觀混合時間，不但可使產物粒徑小、分佈窄，且其有產量大、操作時間短等優點。Cafiero et al.(2002)利用旋轉盤反應器製備出次微米級之硫酸鋇沉澱，並且說明此裝置不需以強大的動力即可達到極佳的混合效果，並可控制盤面的溫度，容易清洗且對於高黏度流體也不會產生阻塞的現象，可應用範圍非常廣泛。

本實驗室在應用超重力系統製備奈米粒子方面已累積了多年經驗，探討之物系包含了鹽類、金屬氧化物、金屬、難溶藥物等。鹽類方面，Tai and Tai(2005)

首先以二氧化碳氣體與氫氧化鈣漿液進行半批式反應製備出 50-70 nm 之碳酸鈣粉體，也發現在低氫氧化鈣濃度、高液體流量且最終漿液酸鹼度低於 pH 7 的操作條件下，能夠得到較小的碳酸鈣顆粒；若與旋轉盤反應器進行比較，則旋轉盤反應器能夠製備更小的碳酸鈣顆粒。Tai et al.(2006)使用旋轉盤反應器進行半批式之二氧化碳與氫氧化鋇漿液的氣-液反應，製備出長約 500 nm，直徑約 80 nm 之棒狀的碳酸鋇粉體，並且探討了各操作變數對產物粒徑的影響，發現在高轉速、低液體流量與較低氫氧化鋇濃度時可得到平均粒徑較小的粉體，並且指出添加六偏磷酸鈉(sodium hexametaphosphate,  $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ )可使碳酸鋇粉體穩定分散，但添加太多會使棒狀碳酸鋇粒子溶解形成類球狀(戴嘉德，2007)。李誌展(2010)利用超重力旋轉盤以連續式的方法製備奈米碘化銀，以液-液反應沉澱法進行操作，可得到小於 200 nm 的碘化銀粒子。金屬氧化物方面：張名惠(2005)以連續式液-液反應製備出 50-80 nm 之氫氧化鎂奈米粉體，並將之煅燒成為 30-70 nm 氧化鎂奈米粉體，其中探討了反應物液體流量、反應物濃度與旋轉盤轉速對氫氧化鎂粒子粒徑的影響，發現在低液體流量、高反應物濃度、高轉速的情況下可得到平均粒徑較小的粒子，並且探討使用旋轉盤反應器與旋轉填充床反應器的差異，發現使用旋轉盤反應器時，液體流量上升會造成氫氧化鎂平均粒徑變大，但在旋轉填充床反應器則會有相反的結果(Tai et al., 2007)。在奈米金屬方面，王耀萱(2006&2010)使用旋轉盤反應器，利用對環境危害小的反應物葡萄糖，與保護劑如 PVP 或 starch，開發了奈米銀的綠色製程，不但生產速率較使用傳統結晶槽快，且奈米銀的粒子可維持在小於 10 nm，而且將銀粒子再分散至含 SDS 之水中可使之穩定懸浮超過 50 天。本實驗室利用本物系進行了各種不同的操作方式，如：模擬超重力設備串聯、改良循環式等操作，並將之規模放大，以得到產率最高與粒徑最小的產品，在發展商業化製程應有很大的潛力。郭昱緯(2008)則繼續比較三種保護劑(澱粉、PVP、HPMC)在連續式製備銀粉方面的結果，發現利用 PVP 能得到最小約 10 nm 左右之銀粒子，產能可達到 34 kg/day(Tai et al., 2008, 2009b,c)。在藥物方面，李佳鴻(2007)首先以連續式操作、反溶劑沉澱法製備難溶藥物 SMZ(sulfamethoxazole)藥物微粒，可得到約 1-5  $\mu\text{m}$  的再結晶藥，且超重力再結晶藥的溶解速率也比原料藥快很多。王耀萱(2010)以酸鹼中和法製備 PAS(p-aminosalicylic acid)與 GBM(glilbenclamide)藥物，發現以超重力系統製備之再結晶藥物其溶解速率皆較原料藥快，且當使用較大的盤面(50 cm)配合環狀的液體進料器可使流體所受之離心力加大且避免混合不均，可得到較小的粒子。

由以上結果顯示，超重力裝置展現出優異之微粒化結果，且其產量大而操作

方便，因此本研究欲利用此裝置之優點，並參考以往經驗，繼續將其應用範圍擴大。於金屬氧化物方面，本實驗選用之物系為氧化銅，先以超重力系統製備出其前驅物(precursor)，再將之煅燒成氧化銅，希望能製備出粒徑小且產量大的奈米氧化銅粒子，並將之應用於奈米流體中，以提升流體之熱傳導係數。金屬方面則選用性質與銀相近、但還原電位較銀為低之銅，希望能使用對環境影響較小之弱還原劑葡萄糖，配合使用高溫超重力系統，製備出粒徑較小之銅微粒；另一方法為使用硝酸作為還原劑，於超重力系統中使銅(I)離子被還原為銅沉澱，此反應雖同時產生銅(II)離子，但可將之再回收製成氧化銅。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 氧化銅之性質、應用與製備方法

氧化銅(copper(II) oxide 或 cupric oxide)，分子式  $\text{CuO}$ ，天然礦物稱為黑銅礦(tenorite)，分子量 79.57，棕黑色無定形粉末，比重 6.40，熔點  $1206\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。溶於酸類，不溶於水，由碳酸銅或硝酸銅灼燒而得。其晶體結構屬於單斜晶系(monoclinic)(Donnay and Ondik, 1972)，其 X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)圖譜(JCPDS 05-0661)如 Fig. 2.1 所示。將銅通以氧氣煅燒至  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  可得氧化銅；硝酸銅或鹼式碳酸銅燃燒亦可得到氧化銅；而氫氧化銅只要些微加溫就會轉變為氧化銅。氧化銅之用途廣泛，可用製人造絲、陶瓷、釉料、電池、綠色玻璃、石油除硫劑、除草劑與殺蟲劑等，亦可用於人造雨之成核劑；而太陽能板表面塗佈的氧化銅薄層能使紅外線穿透但反射其他短波長光；印刷電路板(printed circuit board, PCB)之含銅蝕刻廢液也會製成氧化銅再利用(Kim et al., 2002)。吸附劑方面，氧化銅可用於吸附半導體工業產生的毒氣如  $\text{PH}_3$ ，反應後會被還原為零價銅或氧化亞銅，同時產生  $\text{PO}_4^{3-}$ (李文智，2006)。氣體感測(Gas sensor)方面：高溫時氧化銅與二氧化碳反應會生成碳酸銅，故氧化銅與鈦酸鋇壓片煅燒後可作為二氧化碳之偵測劑；與  $\text{SnO}_2$  混合可作為  $\text{H}_2\text{S}$  之偵測劑。氧化銅可作為 P 型半導體之材料，band gap 為 1.3-1.7 eV；近年來，氧化銅亦被發現可作為高溫超導體與奈米流體。(Mark et al., 1978；Brauer, 1965；O'Neil, 2006；柯清水，1998；Oral et al., 2004)

除了  $\text{CuO}$  之外，氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )亦是重要的銅氧化物，由於其常在製備氧化銅或銅的實驗中伴隨得到，且本研究亦會利用其作為反應起始物，故將之基本性質介紹如下：氧化亞銅(copper(I) oxide 或 cuprous oxide)，紅棕色結晶性粉末，比重 5.76~6.09，熔點  $1235\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸點  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，溶於酸及鹼類，不溶於水，用於製紙、紅玻璃、紅搪瓷等。氧化亞銅之天然礦物稱為赤銅礦(cuprite)，其晶體結構屬於立方晶系(cubic)(Donnay and Ondik, 1972)，其 XRD 圖譜如 Fig. 2.2 所示(JCPDS 03-0892)。將氧化銅煅燒至  $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$  可得到氧化亞銅；或用銅鹽溶液加弱還原劑與氫氧化鈉可得到。常作為乙烯之氯化反應之觸媒，亦可作為殺真菌劑、潤滑油之抗氧化劑與一氧化碳之吸收劑。廣用於分析化學，如斐林試劑(Fehling's solution)與本氏液(Benedict's solution)皆是以藍色的銅(II)離子溶液與樣品產生紅色  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉澱來檢驗出醛與還原糖。(Mark et al., 1978；Brauer, 1965；O'Neil, 2006；柯清水，1998)

由於氧化銅之用途廣泛，若將之製成奈米顆粒，則可使光電等各方面之性質

更有效提升(Hayashi, 1987; Gleiter, 1989)。文獻中製備奈米氧化銅之方法，可分為物理法與化學法：物理法除了由上而下(top-down)將大顆粒的塊材研磨成微小顆粒外，最常見者為氣相凝結法(gas-condensation)，是利用高溫或高能量使塊材氣化成蒸氣，再使此蒸氣與較冷的液體接觸而凝固出均勻的奈米顆粒；化學法之種類甚多，包括聲波化學法(sonochemical)、溶膠凝膠法(sol-gel)、水熱法(hydrothermal)等，係使用不同之化學反應由下而上(bottom-up)製備出奈米顆粒。以下介紹文獻中發表之製備方法與研究結果。

Vijayakumar et al.(2001)以聲波化學法(sonochemical)於 PVA(poly(vinyl alcohol)-matrix 中製備氧化銅，於 90 °C 下將硝酸銅與 HMT(hexamethylene-tetramine)反應，或於 1.5 atm 之 Ar 下以醋酸銅與 DMF(dimethylformamide)反應，反應時間為 90 min 至 3 h，可製備出 10nm 左右之奈米氧化銅粒子，其穿遂式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)照片如 Fig. 2.3(a)所示，之後可繼續成長成次微米級的紡錘狀粒子，如 Fig. 2.3(b)所見。其中提出了超音波會使溶液產生數千°C 的氣泡，高能量會使水分解出 H 與 OH 基，最後與銅離子反應產生 CuO；而反應溶劑有越低的黏度、越高的表面張力與越低的蒸氣壓時，此反應會有較佳的結果。

Zhang et al.(2006)以水熱法(hydrothermal)製備奈米氧化銅粒子，以醋酸銅( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )與 NaOH 作為反應物，CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)作為添加劑，於 120 °C 下反應 12 h，先產生  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  再脫水成 CuO。其製備出之氧化銅為數  $\mu\text{m}$  的梭形(shuttle-like)聚集體，由奈米氧化銅顆粒有規則地聚集成數百至數千 nm，Fig. 2.4 為其場發射槍電子顯微鏡(field emission gun electron microscope, FESEM)之照片，由 Fig. 2.4(b)上可清楚看到表面的氧化銅奈米顆粒。而若將此反應之銅離子來源以硫酸銅或硝酸銅取代，則皆無法得到梭形的粒子，推測可能是因解離後之陰離子不同，會影響到反應之進行。

Wang et al.(2004)以固相反應法(solid-state reaction)製備棒狀之奈米氧化銅粒子，方法是將  $\text{Cu}(\text{OAC})_2$  與  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  固態研磨 30 min，之後於 310 °C 下產生球形 CuO 粒子；或將  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  與 NaOH 研磨，反應產生棒狀之氧化銅。製備出之 CuO 之後亦可與 KCl 或 LiCl 進行固態研磨數小時，高溫處理後則可產生棒狀之奈米氧化銅。反應中添加非離子型界面活性劑 NP9，可製備出形狀較完整，且顆粒較小之奈米氧化銅棒，如 Fig. 2.5 所示。

Oral et al.(2004)使用類似溶膠凝膠法(sol-gel)來製備氧化銅薄膜，其反應物使用醋酸銅溶於 isopropanol 及 diethanolamine，再加入 poly(ethylene glycol)及水，

攪拌產生氧化銅之前驅物(precursor)。接著將其旋轉塗佈(spin coating)在玻璃片上，經過 600 °C annealing 之後，可得到氧化銅之薄膜，Fig. 2.6 中為基材上成長出十層膜之照片，可看出其單一層厚度約 80 nm。而溶劑與高分子的添加量不同時，基材表面氧化銅之顆粒大小會不同，所量測到的薄膜之 band gap 也會不同。

Kim et al.(2002)將印刷電路板(printed circuit board, PCB)工業的含銅蝕刻廢液回收再製成氧化銅。一般蝕刻廢液中主成份為  $\text{CuCl}_2$  及  $\text{HCl}$ ，其含銅量高達 10-15 wt%，且  $\text{pH} < 1$ ，將其加入過量的 33-50 wt%之濃  $\text{NaOH}$  溶液，於 30-60 °C 下反應，並於 50-80 °C 下 aging，再將產物於 300-500 °C 下煅燒，可得到不同形狀之氧化銅顆粒，此酸鹼中和反應會產生大量的熱。若反應溫度超過 40 °C 則可製備出片狀之氧化銅，如 Fig. 2.7(a)；若反應溫度低於 40 °C 則會產生針狀之氧化銅，如 Fig. 2.7(b)。此外，高溫煅燒會使針狀之氧化銅粒子轉為類球狀，如 Fig. 2.8 所示。

Yao et al.(2005)以 SLPAD 法(solid-liquid phase arc discharge)製備出均勻的棒狀氧化銅，方法是以  $\text{Cu}$  電極棒與  $\text{NaNO}_3$  溶液接觸，並通以電流產生電弧，產生之銅顆粒於不含添加劑的情況下會迅速被氧化成  $\text{CuO}$ ；aging 之後可得到均勻的氧化銅棒狀顆粒，隨 aging 時間越長所得之粒子越大。Fig. 2.9(a)為 aging 30 分鐘之氧化銅顆粒，大小約 1-2nm；Fig. 2.9(b)為 aging 一週後之氧化銅，其棒狀粒子大小約為  $3 \times 16$  nm。若於反應中分別加入 ascorbic acid 及  $\text{N}_2\text{H}_4$ ，可將氧化銅還原為  $\text{Cu}_2\text{O}$  與  $\text{Cu}$  奈米粒子，如 Fig. 2.10(a)、(b)分別為 aging 30 分鐘後的  $\text{Cu}_2\text{O}$  與  $\text{Cu}$  奈米粒子。

Zhang et al.(2006)將  $\text{NaOH}$  溶液與銅片反應生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  奈米管陣列，反應時間為 6-15 小時，其中添加 ammonium peroxydisulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )。接著可將此前驅物於  $\text{N}_2$  下燒至 180 °C 形成  $\text{CuO}$  奈米管陣列，如 Fig. 2.11 所示，其中奈米管之管徑約 100-500 nm；或將之浸入苯，於壓力釜中燒至 170 °C，亦可得到  $\text{CuO}$  之奈米管陣列。另外，以銅片浸入  $\text{NaOH}$  水溶液，添加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，於壓力釜中維持在 100 °C 12 小時，可得到由厚 50 nm、直徑約 100-500 nm 片狀奈米  $\text{CuO}$  堆疊而成之花狀團聚體，大小約 5  $\mu\text{m}$ ，如 Fig. 2.12 所示。

Xu et al.(1999)以固態研磨法製備氧化銅奈米粒子，方法是直接將  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{NaOH}$  以莫耳比 2：5 直接混合並研磨 30 分鐘，可得到以 XRD 圖譜計算之一次粒子大小約 12 nm 之奈米氧化銅粒子，而隨時間越長，氧化銅會長成多面體的粒子。

Lo et al.(2005)以真空潛弧法(submerged arc nanoparticle synthesis system,



SANSS)製備奈米氧化銅粒子，其實驗裝置圖參考 Fig. 2.13，此方法是將銅棒浸入水中，通以高能量產生 6000-12000 °C 之電弧，使之生成銅蒸氣，遇水蒸氣則被氧化成氧化銅顆粒，分散在未被加熱的水中，形成氧化銅之懸浮液，其製備出之針狀氧化銅粒子長約 80-90 nm，如 Fig. 2.14 所示。

由以上可知，能成功製備奈米氧化銅之方法甚多，但這些方法多半耗時耗能且生產速率緩慢，而且有些方法需使用對環境與人體有害之有機溶劑，這些缺點皆不利於工業上之量產，故於本研究中所使用的方法會避免這些缺點。

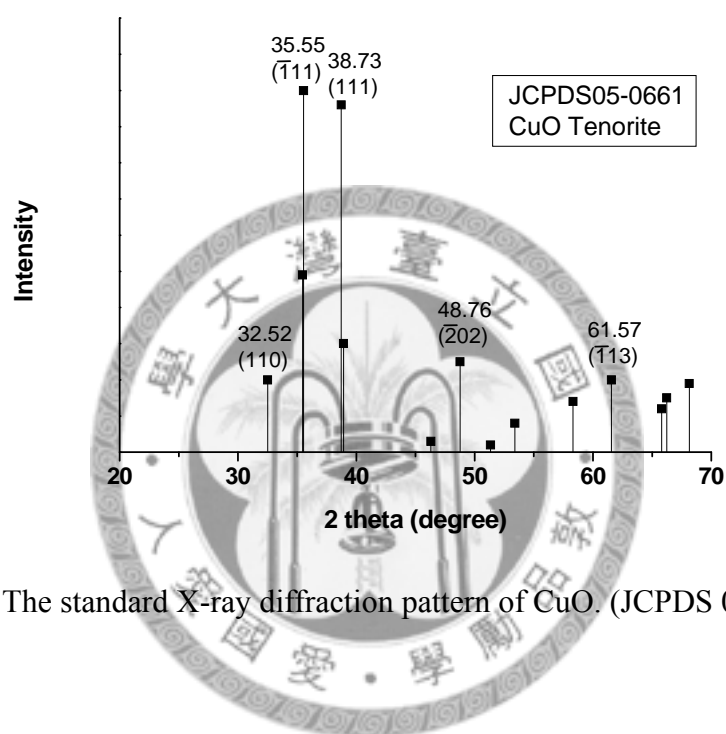


Fig. 2.1 The standard X-ray diffraction pattern of CuO. (JCPDS 05-0661)

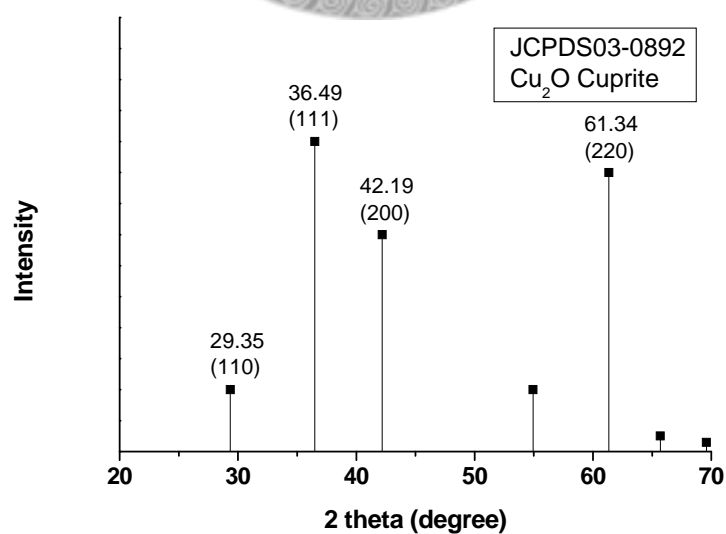


Fig. 2.2 The standard X-ray diffraction pattern of Cu<sub>2</sub>O. (JCPDS03-0892)

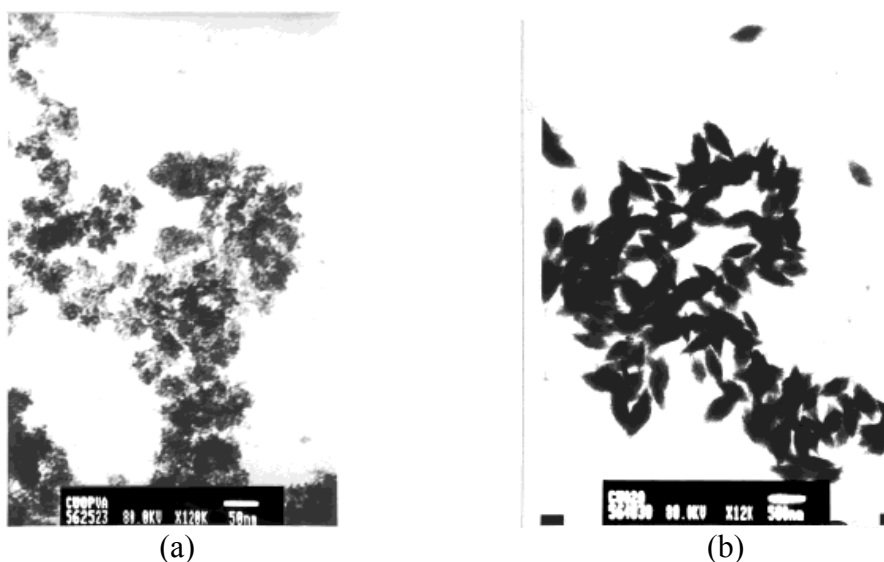


Fig. 2.3 TEM images of copper oxide embedded in poly(vinyl alcohol): (a) sample A synthesized in 10% water-DMF; (b) sample A after growth in pristine polymer. (Vijayakumar et al., 2001)

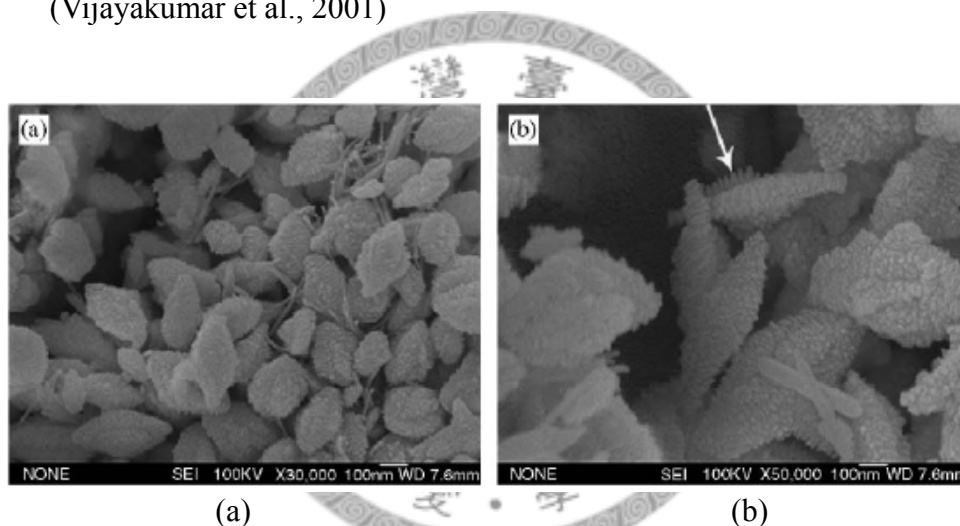


Fig. 2.4 (a) FESEM image of the shuttle-like CuO aggregates and (b) typical SEM image of the CuO aggregates made by nanocrystals. (Zhang et al., 2006)

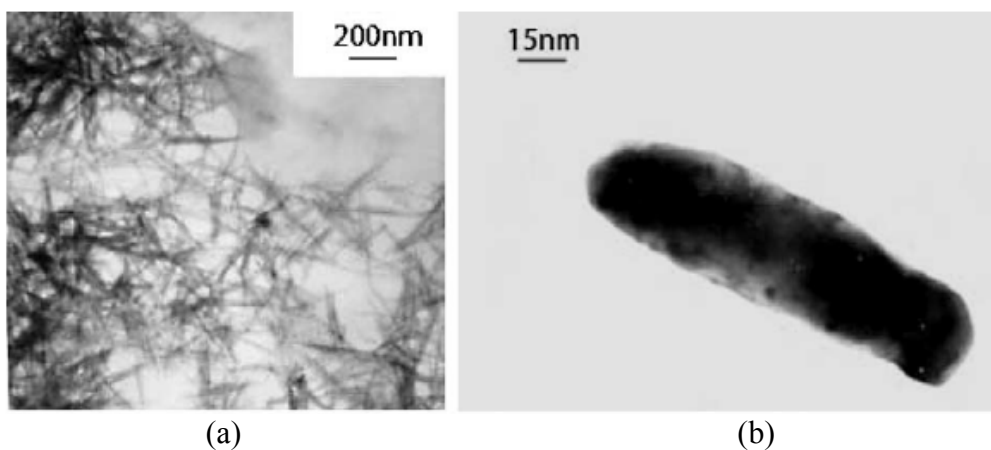


Fig. 2.5 TEM images of copper oxide nanorods synthesized by solid-state reaction: (a) overall image; (b) a single copper oxide nanorod. (Wang et al., 2004)

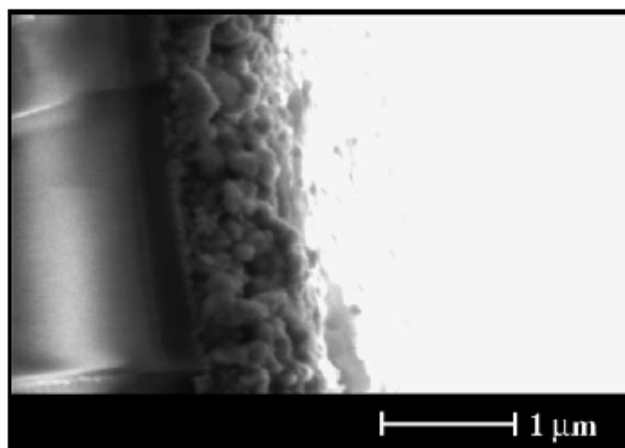
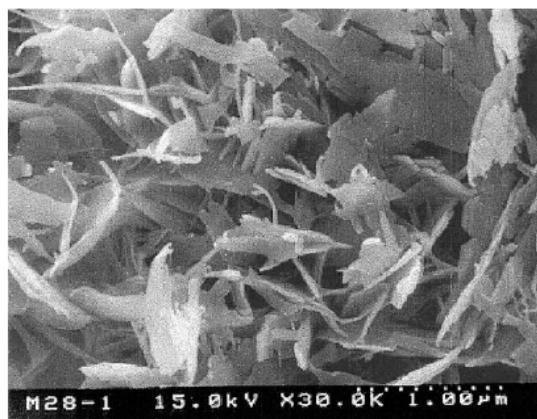
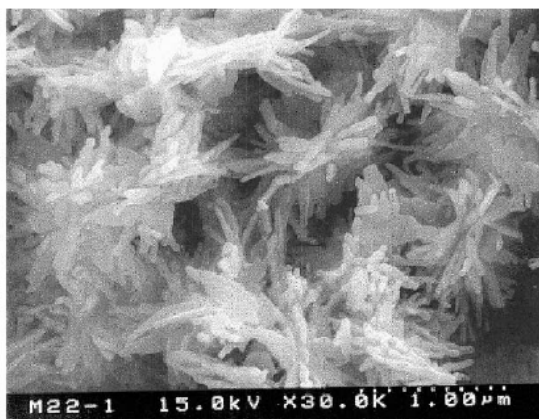


Fig. 2.6 SEM image of a 10-layer CuO thin film. (Oral et al., 2004)

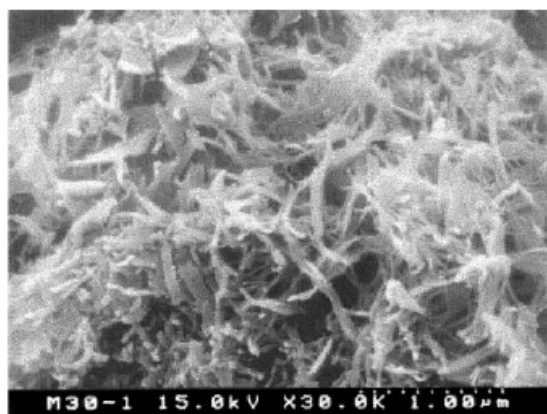


(a)

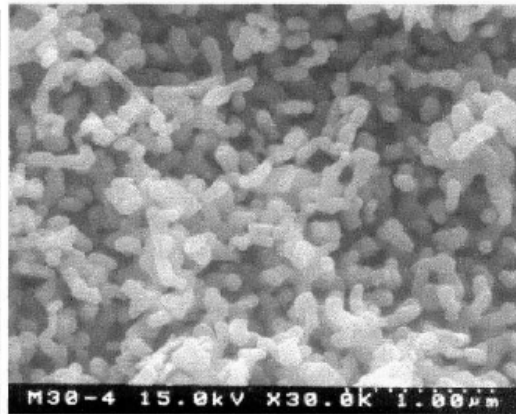


(b)

Fig. 2.7 Scanning electron micrographs of copper oxide synthesized under reaction temperature are (a)60 °C and (b)30 °C. (Kim et al., 2002)



(a)



(b)

Fig. 2.8 Scanning electron micrographs of copper oxide calcinated at (a)100 °C and (b)500 °C. (Kim et al., 2002)

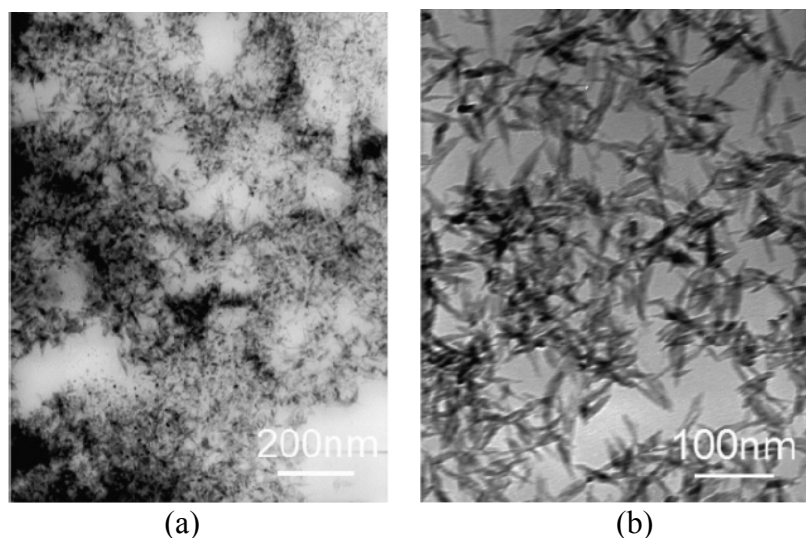


Fig. 2.9 TEM images of the CuO nanorods obtained by the SLPAD method after aging for (a)30min and (b)1 week.(Yao et al., 2005)

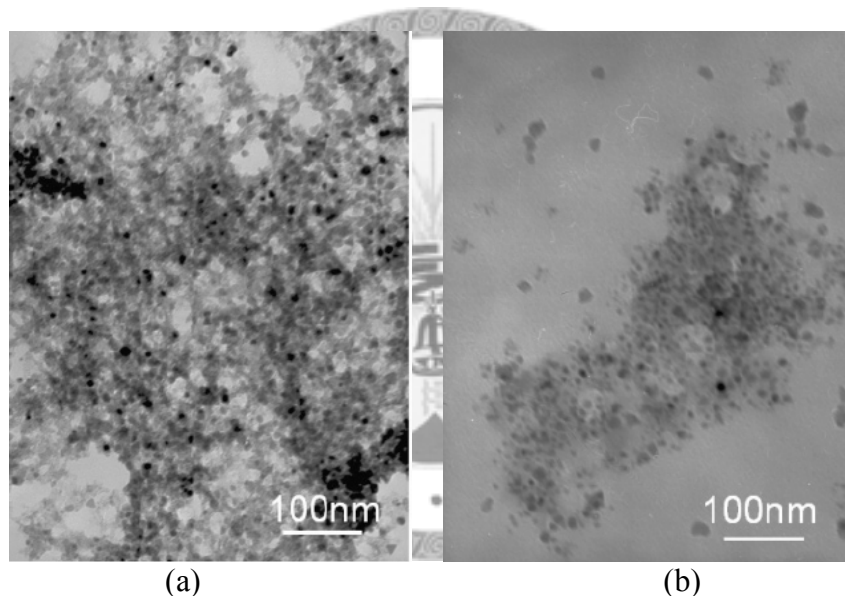


Fig. 2.10 TEM images of the (a)Cu (b)Cu<sub>2</sub>O products obtained by the SLPAD method after aging for 30 min. (Yao et al., 2005)

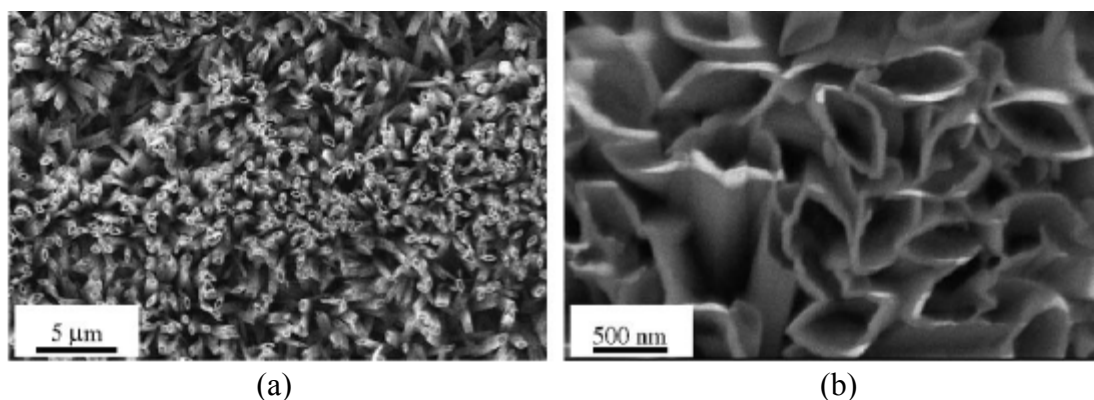
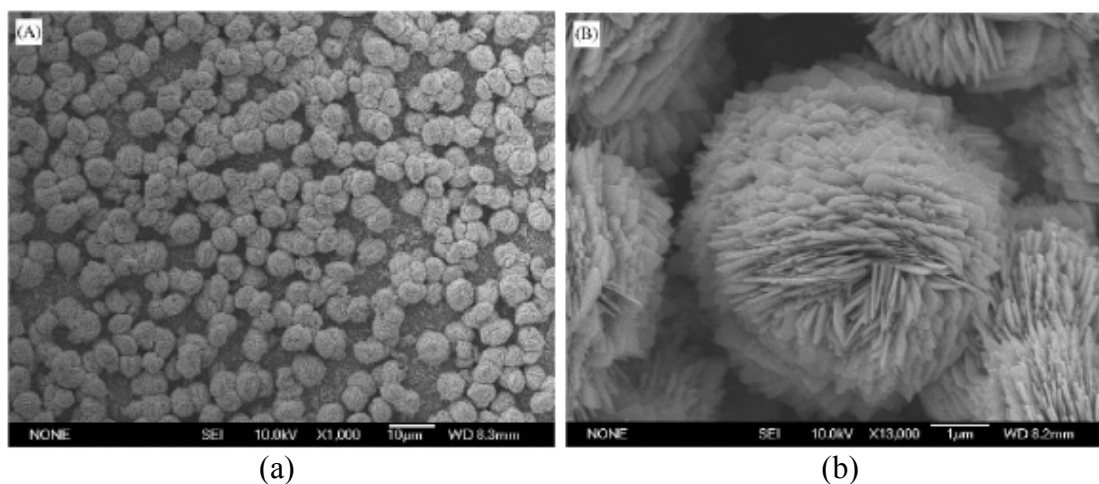


Fig. 2.11 (a)The lower and (b)higher magnification SEM images of CuO nanotube array film. (Zhang et al., 2006)



(a) (b)  
Fig. 2.12 SEM image of (a)CuO nanoflowers grown on copper foil; (b)a typical CuO nanoflower. (Zhang et al., 2006)

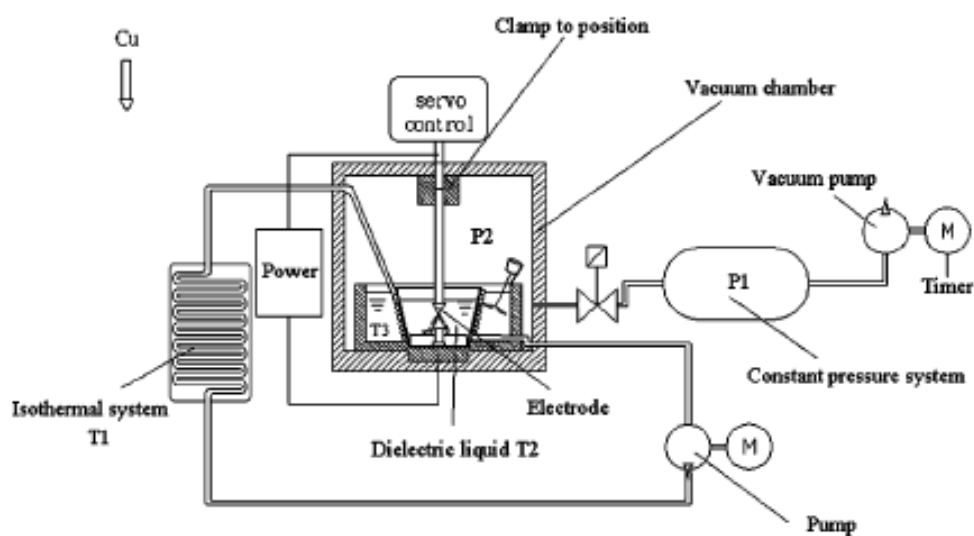


Fig. 2.13 Schematic diagram of SANSS. (Lo et al., 2005)

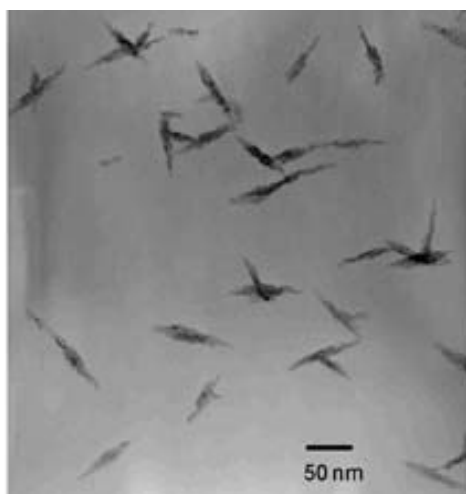


Fig. 2.14 TEM image of CuO nanoparticles synthesized by SANSS method. (Lo et al., 2005)

## 2.2 銅之性質、應用與製備方法

銅(copper)原子量 63.54，熔點 1083 °C，沸點 2595 °C，比重(20 °C)約 8.96，為人類最重要金屬之一。銅為紅色，有明亮金屬光澤，其原子排列屬於面心立方(FCC)，晶體結構屬於立方晶系(cubic)，其標準 XRD 圖譜如 Fig. 2.15。溶於硝酸、熱濃硫酸，與鹼易起作用。由於銅之導電度與導熱度佳，且價格上比銀、金等貴金屬更為經濟，故被廣泛用於電工業、電鍍業與半導體工業，作為導熱與導電之用，而印刷電路板廠每年排放之 10-15 %銅蝕刻廢液更有 6000 萬公升之多(鄭瑞慶，2004)。奈米銅可作為觸媒，可用於 Ullmann 縮合反應、酚類(phenol)的氧化反應、烷基硫醇(alkanethiol)的氧化反應；加入奈米銅亦可使 ZnO 觸媒用於水合或脫水反應之活性與選擇性增加(Ponce and Klabunde, 2005)。奈米銅亦可用在近年來發展之奈米流體，使熱交換器之熱傳效能增加(Choi and Eastman, 2001)。

由於銅之還原電位較銀、金等金屬低(Douglas et al., 1992)，故若以化學還原法製備，需要較高的能量或較強的還原劑，才能使反應較為迅速，製備出粒徑較小且均勻的微粒。因本研究亦是以化學還原法製備銅微粒，故以下之文獻回顧亦以此方法為主，並且特別留意還原劑的種類。

Figlarz et al.(1985)使用多醇類(polyol)將金屬氧化物、氫氧化物與鹽類還原成次微米或微米級金屬粉體，包含鎳、鈷、銅等較不易還原之金屬。在銅方面：將氫氧化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )或氧化銅( $\text{CuO}$ )浸在乙二醇(ethylene glycol)中沸騰 30 分鐘或 3 小時可得到次微米或微米級銅粒子；或將硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )浸於甘油(glycerol)中沸騰數小時可得到 5-10 $\mu\text{m}$  之銅粒子。由本篇可知許多醇類對於銅都有還原性，但需要較高的溫度與較長的時間反應才會完成。

Duffy et al.(1983)於常溫下以甲醛(formaldehyde)與硫酸銅進行無電鍍銅(electroless copper deposition)於表面有 Pd 之基板上，反應溫度為 30 分鐘，發現於 pH12.5 時銅有最快沉積速率。Honma & Kobayashi(1994)以乙醛酸(glyoxylic acid)與甲醛(formaldehyde)進行無電鍍銅反應，將銅沉積於鍍 Pd 的基板上，反應時間為 6 hr，反應溫度為 40-70°C，加 EDTA 作為錯合劑，發現溫度越高，鹼性越強時，銅沉積速度越快，如 Fig. 2.16 所示。而以乙醛酸作還原劑時，反應速度較快，而且不會像甲醛於高溫產生有害蒸氣。

Lisiecki and Pileni(1993&1995)以逆微乳膠法(reverse micelles)製備奈米銅粒子，其系統為 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)/isooctane/water 溶液。其中以聯胺(hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ )作為還原劑，可作出 2-12 nm 之奈米銅粒子，其 TEM 照片如 Fig. 2.17 所示。其中，水界比( $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ )越大，製備出之銅粒子越

大。之後，Lisiecki et al.(1997)以強還原劑硼氫化鈉( $\text{NaBH}_4$ )作為反應物，可製備出 40 nm 以下的奈米銅粒子。其中發現  $w < 6$  時，可製備出純的金屬銅粒子； $w > 6$  時，會有氧化銅出現；而  $w > 10$  時，則會得到純的氧化銅粒子。將使用兩還原劑結果比較，發現以聯胺作為還原劑所得到之銅粒子較小，粒徑也較均一。

Qiu et al.(1999)亦是以微乳膠法製備銅粒子，其系統為[SDS/isopentanol]/cyclohexane/water，亦是以  $\text{NaBH}_4$  作還原劑，可製備出 5-40 nm 之奈米銅。其中發現水界比  $w$  越小與銅離子濃度越小時可作出較小的銅粒子，如 Fig. 2.18 所見。

Liu et al.(2003)亦是以  $\text{N}_2\text{H}_4$  作為還原劑與氯化銅( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )於乙醇中反應製備出 10-20 nm 之奈米銅粒子，如 Fig. 2.19(a)，其中加入 PVP(polyvinylpyrrolidone)作為保護劑，反應時間為 1 小時，反應體積為 60 mL。若將此奈米銅粒子分離出來作為晶種，可加入稀薄反應液中繼續成長數小時，使之長成寬 30-50 nm，長 400-800 nm 之銅奈米棒，如 Fig. 2.19(b)所示。

Huang et al.(1997)亦是以  $\text{N}_2\text{H}_4$  作為還原劑，水或 ethoxyethanol 作為溶劑與醋酸銅反應製備奈米銅粒子，反應時間為 30-40 min，而於 ethoxyethanol 中製備之銅粒子較小，約 7-23 nm；於水中製備之粒子較大，約 16-31 nm。以 PVP 作為保護劑，發現添加量越高時所得之銅粒子會有較窄的粒徑分佈；而 PVP 在水中與銅粒子之作用力較在 ethoxyethanol 中弱，故若在 ethoxyethanol 中添加 0.2 wt% 之 PVP，於水中需較高的添加量(0.5 wt%)方能有相同穩定之銅分散液。

Zhu et al.(2004)以微波法製備 10-15 nm 的奈米銅粒子，以次磷酸鈉(sodium hypophosphite,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )作為還原劑，乙二醇作為溶劑，以 PVP(polyvinylpyrrolidone, K30，分子量 40000-90000)作為保護劑，將硫酸銅( $\text{CuSO}_4$ )還原為銅粒子，反應時間為 5 分鐘至 30 分鐘。其中發現銅粒子之形狀會隨改變 PVP/  $\text{CuSO}_4$  之莫耳比而有不同，如 Fig. 2.20 所示：當莫耳比小於 7.2 時，球狀粒子會形成 30-70 nm 之團聚物；當莫耳比介於 7.2-45 間會得到約 10nm 之粒子；當莫耳比為 135 時，會得到中空球形之粒子，大小約 150-250 nm；當莫耳比為 270 時，會有約 200 nm 的短棒狀銅粒子。另一方面，次磷酸鈉與硫酸銅之莫耳比則對晶粒大小有很大的影響，由 Fig. 2.21 可知，當莫耳比由 0.5 上升至 2 時，晶粒大小由約 56 nm 下降至 12 nm；當莫耳比大於 2 後，晶粒大小則變化不大。此處晶粒大小為由 XRD 繞射圖譜經 Scherrer formula 換算所得之一次粒子大小(primary particle size)。

Kapoor et al.(2002)以 UV 光照射光敏劑(photosensitizer)為 benzophenone(BP)之硫酸銅水溶液，以 gelatin 或 CMC(carboxymethyl cellulose)作為保護劑，可製

備出奈米銅粒子，反應時間為 5-20 分鐘。以 gelatin 作為保護劑之效果比 CMC 佳，可製備出 10-15 nm 之銅粒子；而以 CMC 作為保護劑則製備出之銅粒子大小約 30-40 nm。而使用 gelatin 作為保護劑時，亦可在不含 benzophenone 的情況下製備出銅粒子。

Song et al.(2004)以氯化銅( $\text{CuCl}_2$ )水溶液與 HDEHP (bis(ethylhexyl) hydrogen phosphate)之 n-heptane 溶液混合搖動 12 小時，將反應出之銅前驅物( $\text{Cu}(\text{DEHP})_2$ )萃取入有機相，再滴入強還原劑  $\text{NaBH}_4$  溶液，可還原出約 60nm 之銅粒子，其 TEM 照片如 Fig. 2.22 所示。本實驗亦可以其他非極性之溶劑如 n-octane 與 n-hexane 作為有機相，但若以  $\text{CHCl}_3$  或 MIBK(isobutylmethyl ketone)作為有機相則會出現部份銅氧化物。

Ponce and Klnbuade(2005)使用 SMAD 法(solvated metal atom dispersion)製備奈米銅粒子，方法是將銅之塊材蒸發後，其氣相於有機溶劑中真空冷卻成粉體，反應時間為 6 小時，有機溶劑可用 toluene、diglyme、THF 及 pentane 等，其粒子大小約 20-45 nm，以 toluene 作為溶劑之 TEM 照片如 Fig. 2.23 所示。其產物以 Ullman reaction 測試其反應性，發現反應活性大小依次為  $\text{Cu}^*/\text{toluene} > \text{Cu}^*/\text{THF} > \text{Cu}^*/\text{pentane} > \text{Cu}^*/\text{diglyme}$ ，其中  $\text{Cu}^*/\text{toluene}$  之反應性最強可能是由於其粒子較小與其多孔性所致。

Athawale et al.(2005)以硝酸銅水溶液與含 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ )之 IPA(isopropanol)溶液反應，可製備出 5-20 nm 之奈米銅粒子，如 Fig. 2.24 所示。其中發現  $\text{CTAB}/\text{Cu}^{2+}$  之比值越大時，製備出之銅粒子越小；而在此反應中，CTAB 是作為反應之催化劑，可使還原反應較為完全。

由以上可知，製備奈米銅粒子多使用強還原劑如  $\text{N}_2\text{H}_4$  與  $\text{NaBH}_4$ ，若使用較弱的還原劑則需加高溫以加速反應；而且由於銅在水中容易氧化，故進行還原反應時多半使用有機溶劑。



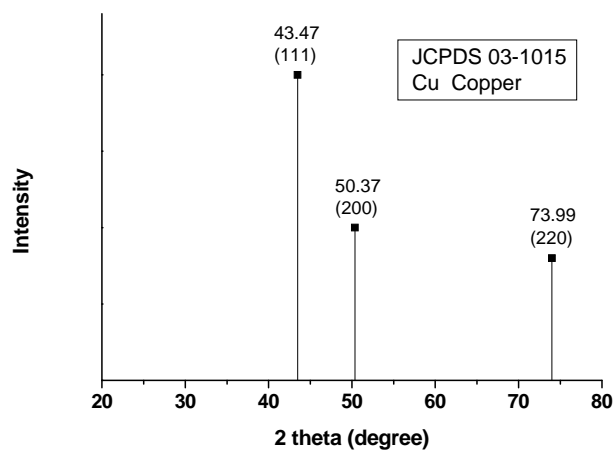


Fig. 2.15 Standard X-ray diffraction pattern of Cu. (JCPDS 03-1015)

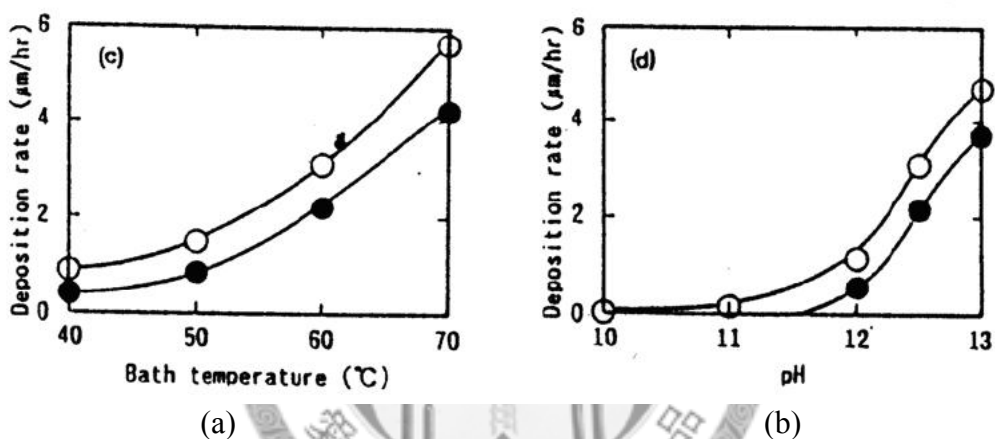


Fig. 2.16 Relation between plating condition and deposition rate: (a) bath temperature; (b) pH value. (○) CHOCOOH bath and (●) HCHO bath. (Honma & Kobayashi, 1994)

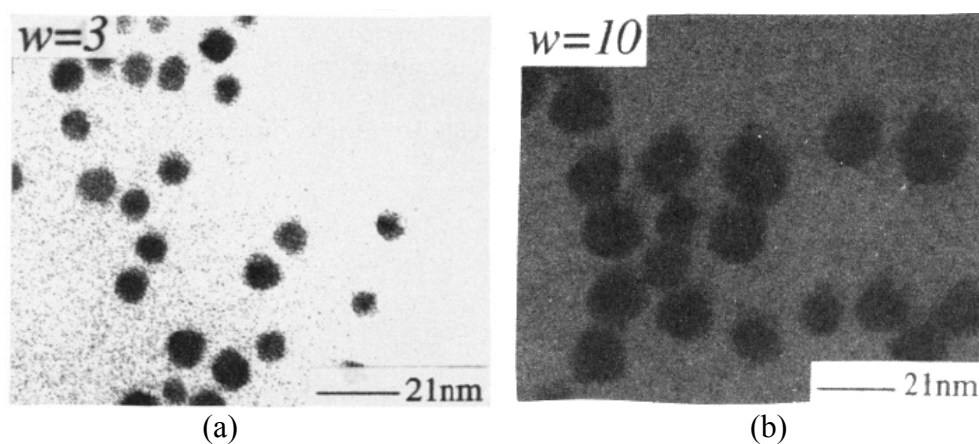


Fig. 2.17 Electron microscopy patterns of copper metallic particles synthesized in  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ , NaAOT water isooctane reverse micelles at various water contents: (a)  $w=3$  and (b)  $w=10$ .  $[\text{AOT}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}(\text{AOT})_2] = 0.01 \text{ M}$ ;  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.03 \text{ M}$ . (Lisiecki and Pileni, 1995)

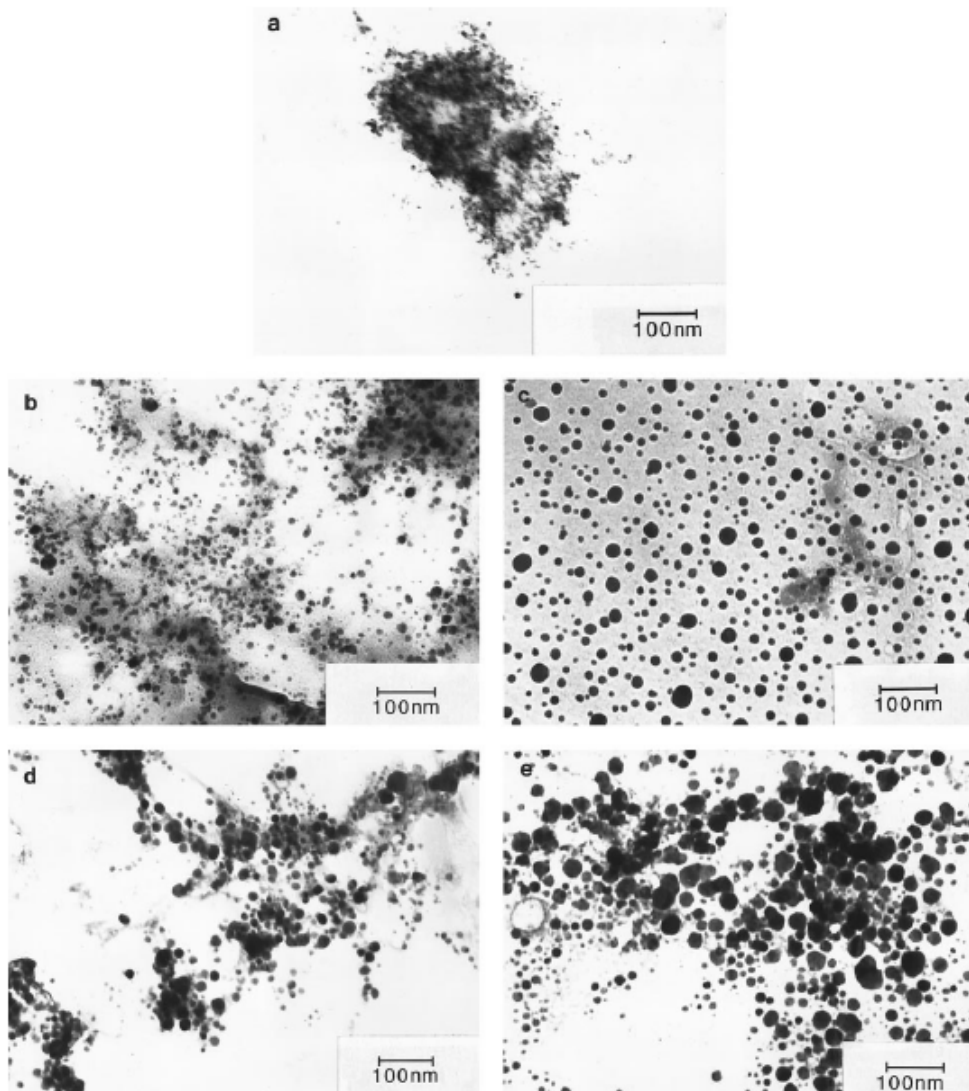


Fig. 2.18 Transmission electron micrographs of Cu nanoparticles with variable mole ratios of water to surfactant:  $w =$  (a) 5; (b) 10; (c) 15; (d) 20; (e) 30. (Qiu et al., 1999)

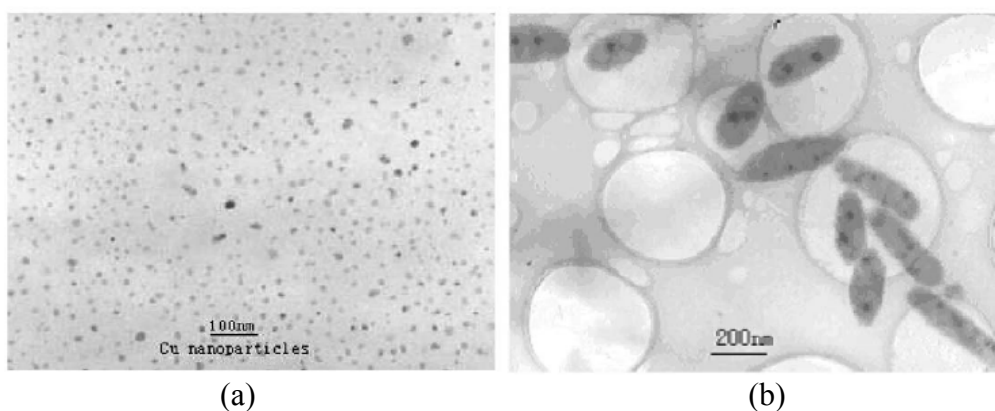


Fig. 2.19 TEM image of copper nanostructures modified by PVP: (a) nanoparticles under 2wt.% PVP concentration; (b) copper 1D array nanoparticles wrapped in PVP were achieved by adding the copper nanoparticles into a diluted system. (Liu et al., 2003)

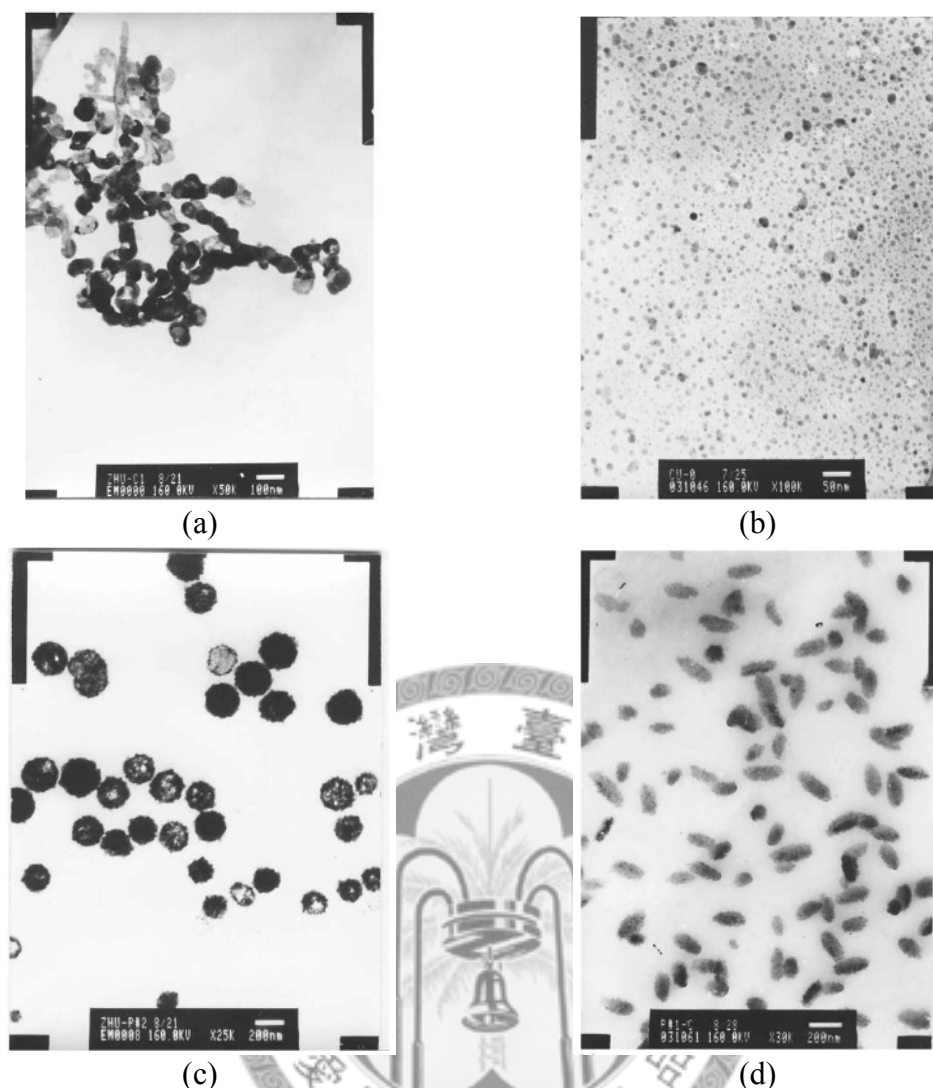


Fig. 2.20 TEM photographs of Cu nanoparticles prepared with different molar ratio of PVP to  $\text{CuSO}_4$ : (a) 3.6; (b) 7.2; (c) 135; (d) 270. (Zhu et al., 2004)

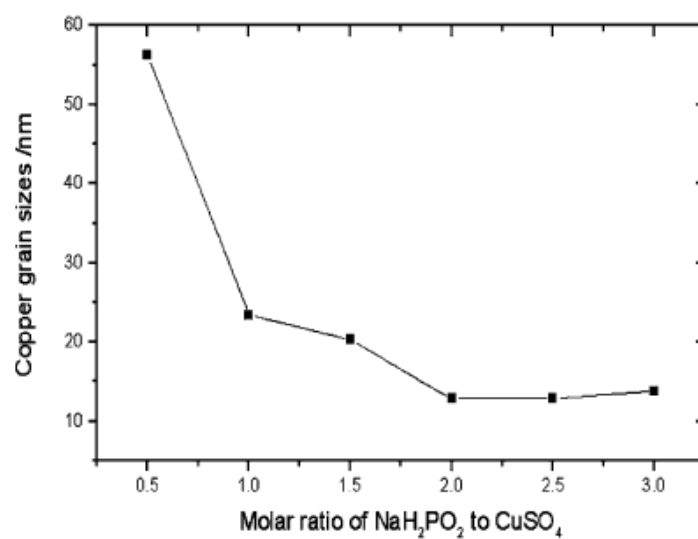


Fig. 2.21 The relationship between the molar ratio and copper grain sizes. (Zhu et al., 2004)

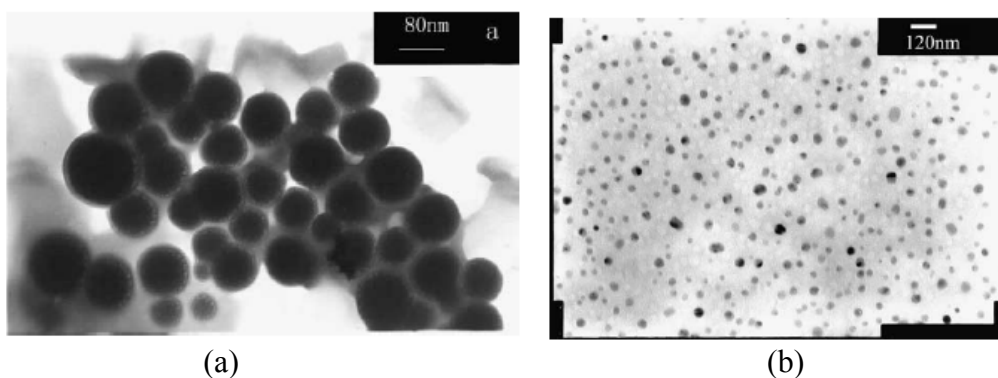


Fig. 2.22 TEM of copper nanoparticles obtained in (a)n-heptane and (b)n-octane. (Song et al., 2004)

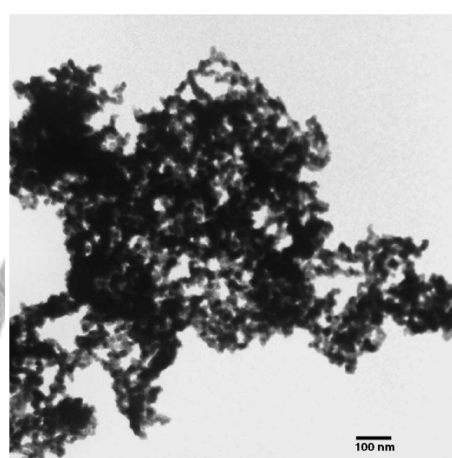


Fig. 2.23 Representative TEM micrograph of the copper nanoparticles. The  $\text{Cu}^*/\text{toluene}$  sample is shown. (Ponce and Klnbuade, 2005)

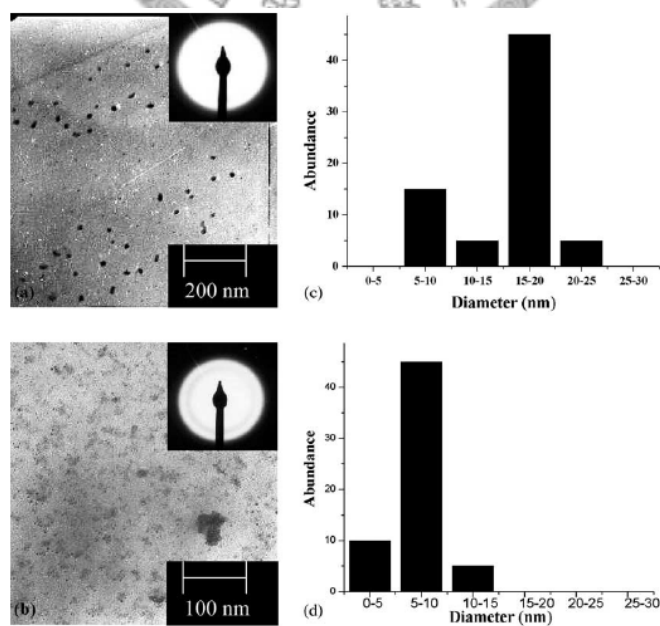


Fig. 2.24 TEM micrographs of Cu nanoparticles obtained at  $\text{Cu}^{2+}:\text{CTAB}$  mole ratio: (a)1:0.25; (b)1:30, and the size distributions are shown in (c) and (d), respectively.(Athawale et al., 2005)

## 2.3 奈米流體

熱傳工作流體(Heat transfer fluids, HTF)是指工業上用於反應器之導熱裝置與熱交換器內之流體，所需操作溫度大約介於 $-90^{\circ}\text{C}$ ~ $400^{\circ}\text{C}$ ，一般常用的有水、機油、乙二醇、fluorocarbon liquid 與 hydrocarbons 等。由於一般流體之熱傳導性質遠不如大部份的固體(有晶相的固體之熱傳導係數約為流體之 1~3 個 order)，故若將奈米粉體分散在傳統的工作流體中，應能提升流體之熱導度、比熱與電導度等，此流體則稱為奈米流體(nanofluid)。(D'Aquino, 2006；Choi et al., 1995)

### 2.3.1 奈米流體的製備與應用

由於水之價格低廉且具有大的熱含量與凝固潛熱，故被廣泛應用於化工業之熱交換系統與冷凍空調系統之冷卻水、二次冷媒與儲冷冰球；因此，若能使用以水作為載液之奈米流體取代之，即可在不改變系統之原始設計下，提升能源傳輸效益，進而能使設備精簡並減少耗能。故目前國內外製備的奈米流體大多以水或親水性之乙二醇作為背景溶液，將之介紹如後。(洪忠仁，2005)

成功的奈米流體除了要能提升熱傳等效能之外，還必須具備分散均勻、穩定懸浮及耐久保存等特性。製備奈米流體方法的主要依步驟分為兩種：單一步驟法(one-step method)與二步驟法(two-step method)。單一步驟法是直接在工作流體內生成奈米顆粒，再以離心或濃縮等程序控制其固含量，此法優點為步驟簡單，而且通常不需要添加劑，而缺點為奈米粒子的固含量、粒徑等控制不易；相反的，二步驟法則是以化學合成法或其他方法合成奈米顆粒後，再依所需的固體量將其再分散回流體中，此法優點為奈米粒子的固含量、粒徑較容易控制，但大部分再分散時都需要添加分散劑，並需要攪拌或超音波裝置輔助。(Lee et al., 1999；洪忠仁，2005)

Akoh et al.(1978)使用 VEROS 法(vacuum evaporation on running oil substrate)製備奈米金屬懸浮液，其實驗裝置圖如 Fig. 2.25 所示：將磁性物質如鐵、鈷、鎳等基材置於坩堝中，於真空中下施以高能量使其蒸發，蒸氣進入流動的 silicon oil 中凝結成奈米顆粒，可得 5-10 wt%之粒徑約 2.5 nm 之奈米金屬懸浮液。此方法之蒸發速率約 170-240 mg metal/min，其缺點為產物會團聚，且只能使用低蒸汽壓流體。

Lee et al.(1999)以 gas condensation 法製備出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{CuO}$  之奈米流體，其載液為水或乙二醇，以暫態熱線法(Transient Hot-Wire Method)量測其熱傳導係數，並與 Hamilton-Crosser model (Hamilton and Crosser, 1962)之預測結果比較。結果

發現奈米流體的熱傳導係數隨固含量增加而呈線性增加，如 Fig. 2.26 所示，且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之奈米流體的熱傳導係數量測值與預測值接近，然而  $\text{CuO}$  奈米流體之量測值大於預測值，推測原因為： $\text{Al}_2\text{O}_3$  奈米粒子顆粒較大(50-100 nm)且易團聚；而  $\text{CuO}$  粒子較小(30-80 nm)，且可能含有未氧化完全之銅粒子。

Choi and Eastman(2001)使用類似 VEROS 的方法製備出含奈米氧化鋁(grain size 3nm)之奈米流體，並使用 inert gas condensation(IGC)法製備出 18nm 之奈米銅與氧化銅，將之分散在水中，含 4 Vol.%奈米氧化鋁與氧化銅可使流體之熱傳導係數提升約 20 %以上，含 5 Vol.%銅可提升約 40 %，但此方法缺點為生產速度較慢，且奈米粒子於流體內的團聚情形仍較嚴重等。

徐健力(2002)分析奈米流體之熱傳效能，並探討影響熱傳效能的因素如奈米粒子之粒徑、體積分率、形狀等，提到添加奈米粒子之所以提升流體之熱傳導係數的原因，不只因為它本身的高熱傳係數，奈米粒子之布朗運動與 dispersion 也會造成熱傳效能的提升。另外，並以擴散模型(dispersion model)與雙相流之論點來修正一般以單相流為出發點來預測奈米流體性質的方程式。

黃勛維(2004)量測數種奈米流體的熱傳導係數如奈米金、奈米銀、氧化鋁和氧化銅懸浮液，並探討其熱傳係數增加的機制。其中發現在氧化鋁與氧化銅的奈米流體裡，熱傳導係數會隨著體積分率的增高而有所增加；又發現有加酸的奈米流體分散較好，熱傳導係數較高。而在含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子之磁性流體方面，磁性流體的熱傳導係數變化會隨著磁場的增大而有所增加，但若磁性流體達到飽和磁化則不再增加；且隨著不一樣的磁場方向，熱傳導係數會跟著有所變化。

簡欣堂(2004)以化學還原法製備出 3-100 nm 之奈米金粒子，將之分散在水中製成奈米流體，可測得其熱阻比水低約 34 %。若作成奈米金冷媒流體，從沸騰實驗可得熱通量越高時，其熱傳導係數較純冷媒之增加量有越高的趨勢，平均增加量約 34 %；而沸騰時，原本水中之氣泡會上升且變大，而且大多呈萇狀，如 Fig. 2.27(a)所示，但因懸浮的金奈米顆粒會擊散較大的氣泡，如 Fig. 2.27(b)，此現象可以增加流體的擾動，有助於沸騰時的熱傳。

洪忠仁(2005)以真空潛弧法(Submerged arc nanoparticle synthesis system, SANSS)製備長約 80 nm 之氧化銅奈米流體，發現 0.8vol.%時可使熱傳導係數上升至 22 %。將此奈米流體應用於空調系統之儲冷冰球，發現奈米粒子的添加除了可改善水在儲冷結冰時的過冷現象，且可當作結冰的成核劑，以加速成核速度，提升儲冰效能。

Tsung et al.(2006)是 gas condensation 法製備  $\text{ZnO}$  奈米流體，方法亦是直接以

高能量將 Zn 基材蒸發並於水中冷卻並氧化形成 50-200 nm 的 ZnO 奈米顆粒，形成穩定懸浮的 ZnO 奈米流體。量測各 pH 值下的 zeta potential 發現其等電位點約在 pH 8.7 左右，而在酸性的環境下 zeta potential 約 20-30 mV，此時製備之 ZnO 較不容易聚集，量測到之粒子較小。

Singh and Raykar(2008)以微波法(microwave)製備 Ag-EtOH 之奈米流體，其中添加不同濃度的 PVP(polyvinylpyrrolidone)作為保護劑兼分散劑，奈米銀的顆粒大小約 30-60 nm。發現熱傳導係數的增加量隨量測溫度的增加並不成線性增加，而且 PVP 之濃度與熱傳係數的增加量也未成正比關係。

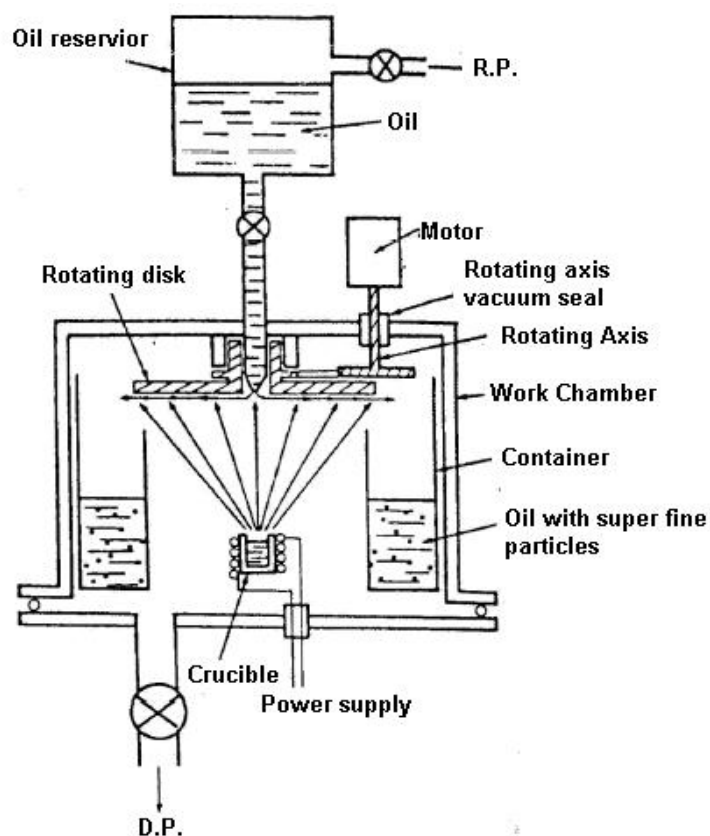


Fig. 2.25 Experimental apparatus of VEROS method. (Akoh et al., 1978)

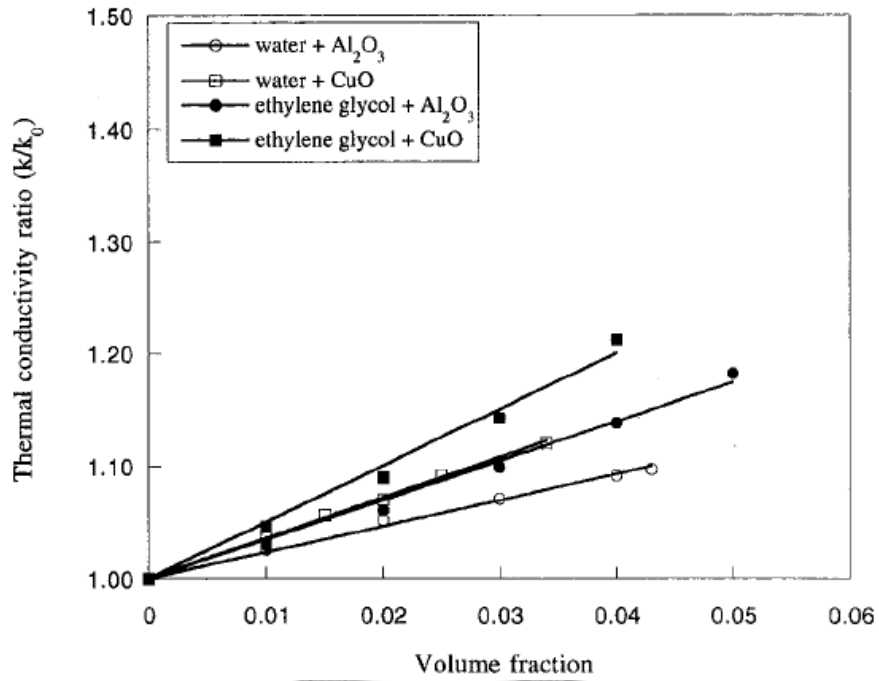


Fig. 2.26 Enhanced thermal conductivity of oxide nanofluids system. (Lee et al., 1999)

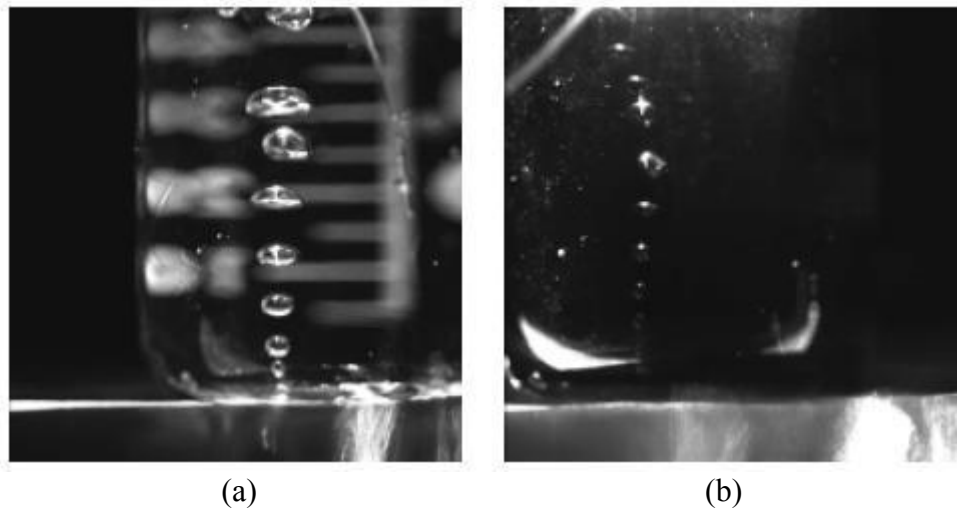


Fig. 2.27 The flow observation of the bubbles growth during the boiling of (a) water and (b) nanofluid under 1 atm with heat flux of 42,000 W/m<sup>2</sup>. (簡欣堂, 2004)



### 2.3.2 奈米流體的熱傳增進機制

由於傳統之固液混合液之熱傳預測理論，主要只考慮體積分率與粒子外形，而在奈米流體的熱傳效能預測上，應考量到粒子大小、粒子運動或粒子間的交互作用等效應，因此Kebinski(2002)提出了四個機制，探討奈米顆粒對於熱傳性質之影響，茲將之介紹如下。

#### a. 布朗運動(Brownian motion)

布朗運動係指微粒在流體中，會被流體分子碰撞，由於某一瞬間受到各方向的力不均勻，因此產生某方向的合力而往該方向移動。此為造成顆粒在溶液中呈現動態平衡的主因，粒子並非固定於某位置，而是會呈現不規則的運動，於理論分析時，可以用Stokes-Einstein方程式之擴散係數(diffusion coefficient,  $D$ )表示：

$$D = \frac{k_b T}{3\pi\eta d} \quad (2.1)$$

其中 $D$ 為擴散係數( $J \cdot m/N \cdot s$ )， $k_b$ 為波茲曼常數( $1.38 \times 10^{-23} J/K$ )， $T$ 為溫度(K)， $\eta$ 為黏滯係數( $N \cdot s/m^2$ )， $d$ 為微粒直徑(m)。由此方程式可看出，顆粒粒徑越小時，其運動速率越快，擴散速率也越快。

Jang and Choi (2004)亦提出粒子之布朗運動是影響奈米流體熱傳的關鍵因素：當奈米粒子分散在固體內形成複合材料時，粒子粒徑越大越有助於熱傳；相反的，當粒子分散在流體中，粒子粒徑越小時，由於其運動速率越大，造成的熱傳效果越好。在奈米流體裡中的能量傳遞方式如Fig. 2.28所示：奈米粒子的相互碰撞所佔的比例極小可忽略(mode 3，未標示在圖上)，另外尚有流體分子間的相互碰撞(mode 1，此為載液之熱傳導係數)、粒子內之熱傳(mode 2)，而最重要的是流體分子與奈米粒子間的碰撞所造成的熱傳(mode 4)。由於粒子作布朗運動會對流體產生擾動，此狀況類似一顆熱球在流體中移動，因此會影響其邊界層與熱邊界層，因此造成熱傳係數增加。(黃勛維，2004)

#### b. 固液介面層的影響

懸浮於流體中之顆粒的表面，會有一層載液分子的包覆層，其結構排列比液體要整齊。若將此層視為固體層，則其熱傳能力比液態時大很多，因其熱傳由晶格振動和自由電子的傳播，且當分子排列越整齊，晶格振動能有效傳遞的熱量越多，也相當於奈米粒子的有效體積增加。Ochara & Suzuki(2000)利用分子動力學模擬液體於固體間的傳遞能量模式，發現接近固體的液體分子能量傳遞是透過分

子間的作用力，並不是靠分子間運動來傳遞能量，故傳遞速度大於其為液態時。Xue (2003)稱之為有效熱傳導層，提出此層非流體亦非固體，且此層越厚時，奈米流體的熱傳係數提升越多。

#### c. 奈米顆粒內的熱傳機制

在具有晶格的固體中，熱量的傳遞是藉由晶格的振動，晶格的振動的量子化為聲子(phonon)，具有類似粒子的性質。在巨觀的研究中，由於固體的尺寸遠大於聲子的平均自由路徑，所以Fourier's Law 擴散定律可以適用，亦即聲子在粒子內擴散並與固體分子碰撞而間接傳遞能量，故傳遞速度較慢。但在微觀的理論分析中，由於奈米尺寸和聲子的平均自由路徑同等級，假如聲子的平均自由路徑又大於奈米微粒的尺寸時，微粒內就不存在溫度梯度，則擴散式的熱傳是無效的，故聲子傳遞能量的途中，不會和其他的粒子互相碰撞，而是直線進行的，所以傳遞能量較快，稱為彈道式的傳遞(ballistic transport)。以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 為例，在室溫下聲子的平均自由路徑為35 nm，所以聲子無法在小於35 nm的微粒中擴散，必須以彈道式的熱傳傳遞能量。(Jang and Choi, 2004；Lee et al., 2006；黃勛維，2004)

#### d. 奈米粒子的聚集效應

奈米粒子之間因凡得瓦力容易造成聚集，此聚集不利於聲子傳遞熱量，而當微粒聚集成較大體積的團聚體時，其團聚體間的距離也跟著拉大，更不利於能量的傳遞。若聚集成鍊狀結構，鍊狀結構和熱傳方向相同時，熱傳效果才會增強。另外，粒子的團聚容易造成沉降甚至沉澱，不利於維持均勻濃度之奈米流體。(洪忠仁，2005；黃勛維，2004)

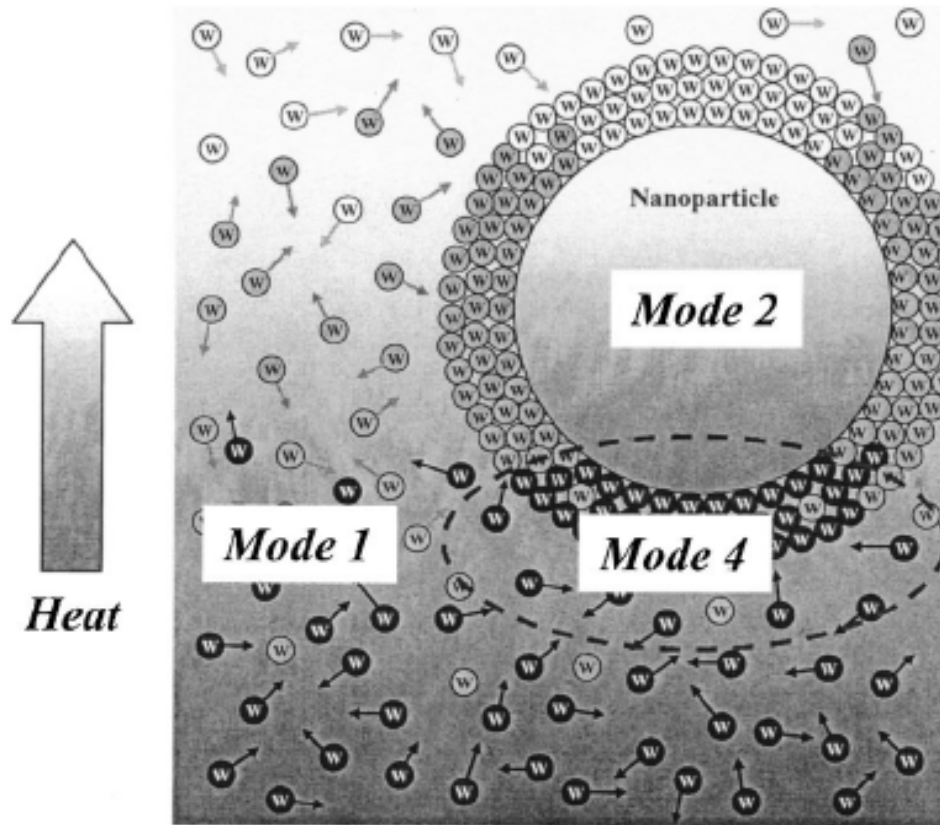


Fig. 2.28 Modes of energy transport in nanofluids. The first mode is collision between base fluid molecules; the second mode is the thermal diffusion in nanoparticles suspended in fluids; the third mode is collision between nanoparticles~not shown; and the fourth mode is thermal interactions of dynamic or dancing nanoparticles with base fluid molecules. (Jang and Choi, 2004)

### 2.3.3 奈米流體熱傳導係數相關理論

奈米流體為固體粒子與液體之兩相混合物，最早期由 Maxwell(1904)預測兩相複合材料之熱傳導係數，提出若分散相為球形顆粒，且顆粒之體積分率( $v$ )很小，而顆粒間沒有交互作用之情況下，有效熱傳係數  $k_{eff}$  與顆粒之體積分率成線性關係如下式所示，其中  $k_m$  為連續相之熱傳導係數(W/m · K)， $k_p$  為粒子之熱傳導係數(W/m · K)， $\alpha=k_p/k_m$ ：

$$\frac{k_{eff}}{k_m} = 1 + \frac{3(\alpha-1)v}{(\alpha+2) - (\alpha-1)v} \quad (2.2)$$

Hamilton-Crosser (1962)提出以顆粒之球率( $n$ )來修正 Maxwell 之方程式：

$$\frac{k_{eff}}{k_m} = \frac{\alpha + (n-1) - (n-1)(1-\alpha)v}{\alpha + (n-1) + (1-\alpha)v} \quad (2.3)$$

其中若粒子為球形則  $n=3$ ，粒子為圓柱形則  $n=6$ 。由上可知，當粒子為球形，則 Eqs. (2.2)與(2.3)之結果相同。

之後的研究仍持續的修正 Maxwell model，Jeffrey(1973)、Davis&Artz (1995)、Chen(1997)則加入了粒子間的交互作用力的影響，Cheng & Vachon(1969)則考慮了顆粒的粒徑分佈。Wang(2003)提出布朗運動會提升奈米流體之熱傳導係數，並提出奈米顆粒周圍會有微對流現象，液固介面的擾動會使熱傳導係數增加，故提出了 model 來修正。Xue(2003)考慮了固液介面層之厚度，以平均極化理論(average polarization theory)來修正。Jwo et al.(2007)則發現針形的粒子於流體中的轉動會造成周圍流體的對流，其影響範圍大於粒子本身的體積，如 Fig 2.29 中之虛線圓圈處，因此將原本的體積分率乘以等效體積分率(EVR)來修正，可得到與實驗數據較相符的結果。

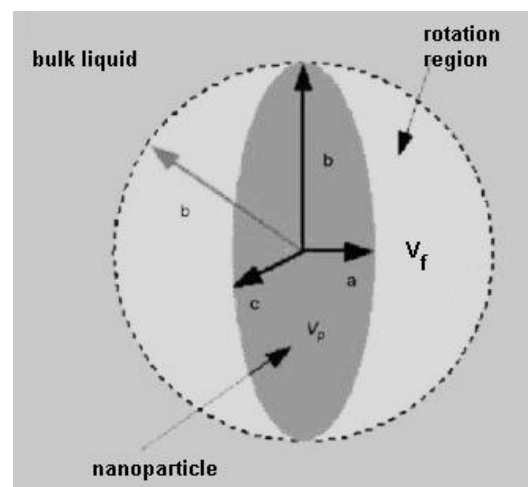


Fig. 2.29 Effect of needle-like nanoparticle rotation.(Jwo et al., 2007)

#### 2.3.4 奈米流體熱傳導係數之量測原理

欲量測奈米流體的熱傳導係數，主要有暫態熱線法(transient hot-wire method)與穩態平行板法(steady-state parallel plate method)，將之詳細介紹如後(黃勛維，2004；徐健力，2002)。而市面上除了有依據上述兩種方法量測熱傳導係數的導熱分析儀外，尚有雷射法導熱分析儀，係使用一束短促的雷射脈衝加熱樣品正面，通過紅外檢測器測量樣品背面溫度升高與時間的關係，可得到樣品的熱擴散係數與導熱係數。此法屬於非接觸式與非破壞式的測量方法。

##### a. 暫態熱線法

暫態熱線法之裝置如 Fig. 2.30，原理是利用白金線探針浸入流體中，當通電流之後，因為白金線電阻的關係而加熱流體，白金線也跟著流體的溫度升高而本身也溫度升高，且白金線的電阻是隨著溫度變化而成線性關係，故可由電阻的變化量得到白金線溫度，並求出加熱流體所提高的溫度，進而計算出流體的熱傳導係數。本方法本來只能用在非導電的流體，但可將白金線鍍上一層絕緣的聚合物，就可用於測量導電的流體。(Lee et al., 1999；Nagasaka & Nagashima, 1981)

一般為了避免白金線加熱流體造成自然對流而影響數據，加熱的時間都十分短暫不超過一分鐘，儀器會記錄由各時間(t)下的溫度(T)，並由以下公式計算出樣品之熱傳導係數：

$$k = \frac{q}{4\pi(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) \quad (2.4)$$

其中  $q$  為電功率(W/m)， $k$  為熱傳導係數(W/m K)， $T_1$ 、 $T_2$  為時間  $t_1$ 、 $t_2$  下的溫度。

##### b. 穩態平行板法

穩態平行板法如 Fig. 2.31，是以上下兩片銅板中間夾有流體夾具，上銅板加熱流體，下銅板把熱量帶走，利用熱電偶測量上下板的溫度差異，進而求出流體的熱傳導係數。本方法較困難的是要使上板維持在固定的溫度，在側邊需要加熱源，來平衡因為空氣熱對流和熱輻射所帶走的熱量。另外，夾在上下板之間的流體其厚度要很薄，以防止流體產生對流，其高度約為 1 mm；而且放置上板時須留意避免產生氣泡而影響量測結果。(Challoner & Powell, 1956；徐健力，2002；黃勛維, 2004)

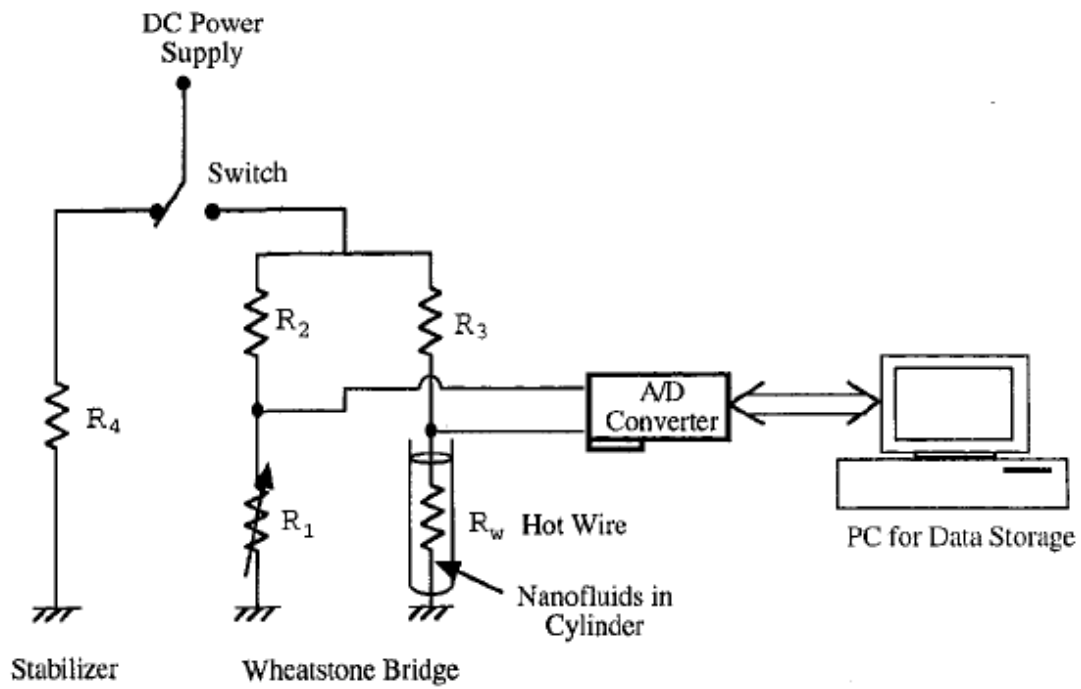


Fig. 2.30 Schematic diagram of transient hot-wire apparatus for measuring thermal conductivities of nanofluids. (A/D = analog-to-digital) (Lee et al.,1999)

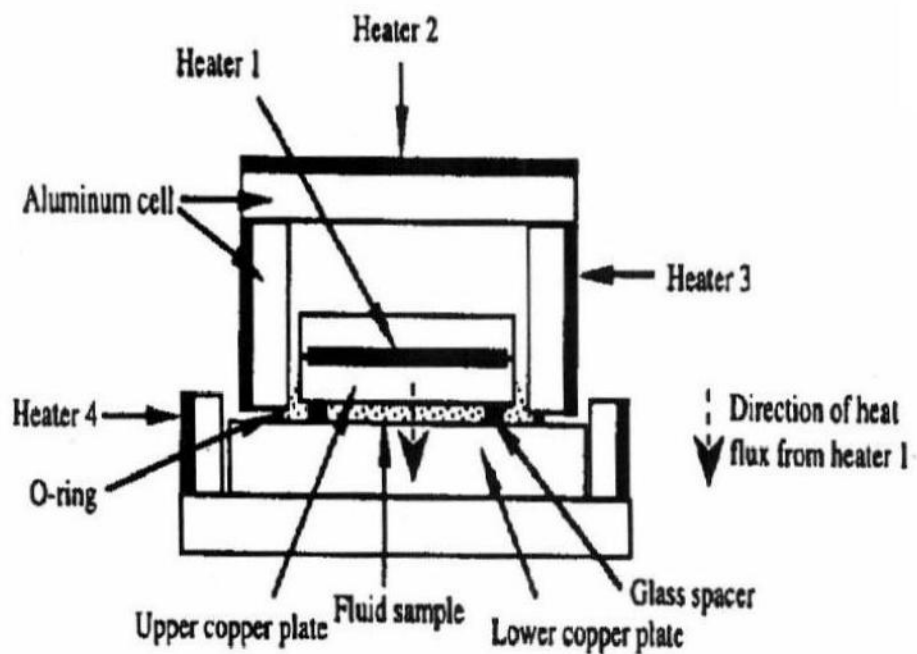


Fig. 2.31 Experimental apparatus of steady-state parallel plate method.(徐健力，2002)

## 2.4 結晶動力學

過飽和度為結晶之驅動力，為結晶操作中最重要之參數；而在使用結晶設備時，混合的效率則影響了反應器中過飽和度的分佈。以下針對過飽和度與反應器混合效率作一簡介。

### 2.4.1 溶解度積與過飽和度

於結晶動力學中，結晶分為三大步驟：反應、成核(nucleation)及成長(growth)。溶液內之溶質濃度超過飽和溶解度的程度稱為過飽和度(degree of supersaturation)，其為結晶成核與成長的驅動力(driving force) (Nielsen et al., 1984)，若溶液之過飽和度越大，結晶成核之驅動力越強。以化合物  $A_\alpha B_\beta$  為例，相對過飽和度( $\sigma$ )定義如下(陳寶祺，2002)：

$$\sigma = S - 1 = \left( \frac{a_A^\alpha a_B^\beta}{K_{sp}} \right)^{1/v} - 1 \quad (2.5)$$

其中  $a_i$  為成份  $i$  之活性， $v=\alpha+\beta$ ， $K_{sp}$  為溶解度積， $S$  為飽和比；而活性又為活性係數( $\gamma$ )與濃度( $C_i$ )之積，即  $a_i=\gamma_i C_i$ ，活性係數與離子強度可用以下公式計算：

$$-\ln \gamma_z = 0.509 z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (2.6)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (2.7)$$

$$B^0 = A \exp \left( - \frac{\phi \gamma^3 V^2}{(RT)^3 (\ln S)^2} \right) \quad (2.8)$$

其中  $z$  為價數， $I$  為離子強度(M)， $\phi$  為形狀因子、 $\gamma$  為表面張力、 $V$  為莫耳體積、 $R$  為氣體常數、 $T$  為絕對溫度； $B^0$  為結晶之成核速率， $A$  為常數，一般在  $10^{33} \sim 10^{39}$  no./s·m<sup>3</sup> 之間。由以上可知，過飽和度會影響結晶之成核速率，於過飽和度越大的狀況下，成核速率也越快。

從溶液中析出溶質的基本條件是溶質的濃度已超過溶解度(solubility)，所以理論上，只要溶液的濃度大於飽和濃度，即會有新的相產生，但實際上過飽和度在一定範圍內，溶液相(solution phase)可穩定一相對長的時間而不會改變，這段區間稱為介穩區(metastable zone)，可容忍不成核之最大程度為超飽和線(supersolubility curve)，而這種狀態在可溶物系及微溶物系均可發現。

Miers 提出可溶物系的濃度圖，概略區分穩定區(stable zone)、介穩區及不穩定區(labile zone)，後人稱之為 Miers Phase Diagram(Myerson, 2002)。依其理論，

穩定區的溶液處於未飽和狀態，既不會成核，置入晶體也會溶解。不穩定區的溶液因處於高度過飽和狀態，會發生難以控制的均質成核(homogenous nucleation)現象。而介穩區的溶液則只會發生可被控制的次成核(secondary nucleation)及使晶種成長。Nielsen and Toft(1984)對微溶物系提出相似理論，其以電解質  $A_aB_b$  為例，在以  $pB(-\log B)$  及  $pA(-\log A)$  為座標軸的濃度圖(Fig.2.32)中，定出四區：

- (1) 未飽和區(under-saturated)：晶體會溶解。
- (2) 介穩區(metastable)：在此區內加入晶種，會有晶體成長及次成核發生。
- (3) 異質成核區(heterogeneous nucleation zone)：在此區內會發生異質成核與成長。
- (4) 均質成核區(homogenous nucleation)：在此區內會引發均質成核。

在一般的沉澱反應，過飽和度都操作在數百至數千左右，位於 Fig. 2.32 之均質成核區，此時成核速率極快，不容易發生晶體成長的現象，於 Eq. 2.8 的括號內計算值極小，所以成核速率通常在  $10^{33} \sim 10^{39} \text{ no./s-m}^3$  之間。

本研究以反應沉澱法製備微溶物系之奈米粒子，故操作方式為 Fig. 2.32 中將溶液的狀態，從穩定區快速地轉移至不穩定區，瞬間產生高度飽和度進而引發勻相成核。因此，若所使用的結晶裝置具有快速且良好的混合效果，則能使溶液在成核前達到均勻且高的過飽和度分布，溶液中各位置的成核速率一致，進而得到尺寸均一的微小粒子。

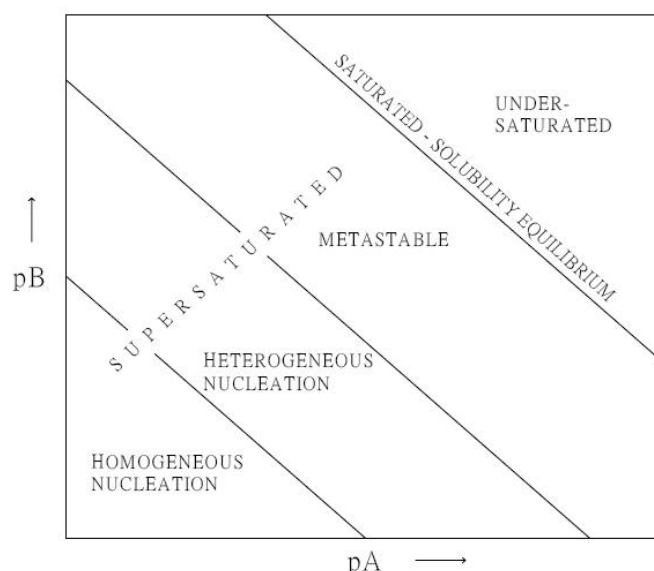


Fig. 2.32 Different stability for the electrolyte  $A_aB_b$  in a  $pA-pB$  diagram. In the different areas the following phenomenon may be studied kinetically: dissolution, seed growth, heterogeneous nucleation and growth. (Reproduced from Nielsen and Toft, 1984)



## 2.4.2 結晶方式

結晶依過飽和產生的方式不同而有所差異，Fig. 2.33 為可溶物系濃度與溫度的關係圖，飽和之溶解度曲線與超飽和曲線將此圖區分割為(1)穩定區-溶液尚能溶解晶體，(2)介穩區-溶液中雖有些許過飽和度，但不至於讓晶體析出，(3)不穩定區-溶液處於極端不穩定的情況，會有大量晶體瞬間析出(Tai et al., 2002)。

結晶是指改變溶液的溫度或濃度使溶液過飽和，進而引發溶質析出。參考 Fig. 2.33，原始溶液的濃度與溫度位於未飽和之 O 點：(I)為利用冷卻的方法，使溶液的溫度下降(向左移)而使得溶解度變小，產生過飽和度，溶質因而能析出。(II)為蒸發或反應法，利用將溶劑蒸發改變溶液的濃度使其超出飽和度(向上移)，進而產生過飽和析出；或者，反應物相接觸後，使產物的濃度升高而產生過飽和析出。(III)為真空冷卻法，一邊藉由抽真空促使溶劑揮發以升高溶質濃度，另一邊則藉由溶液揮發時所帶走的汽化熱來降低溫度，可同時改變溶液的溫度與濃度使其向左上方移動而產生過飽和析出。反溶劑法(IV)則是在溶液中加入第三成份(反溶劑，anti-solvent)藉此降低原本的溶解度，使得溶解度曲線向右下方移動，O 點則超出溶解度曲線而產生過飽和析出。(王耀萱，2010)

微溶物系則不能使用如 Fig. 2.33 之濃度-溫度圖來解釋其結晶方式，須以一化合物之陽離子與陰離子之活性作為橫軸與縱軸，繪製成如 Fig. 2.32 之飽和線與超飽和線圖，來區分飽和區與未飽和區。

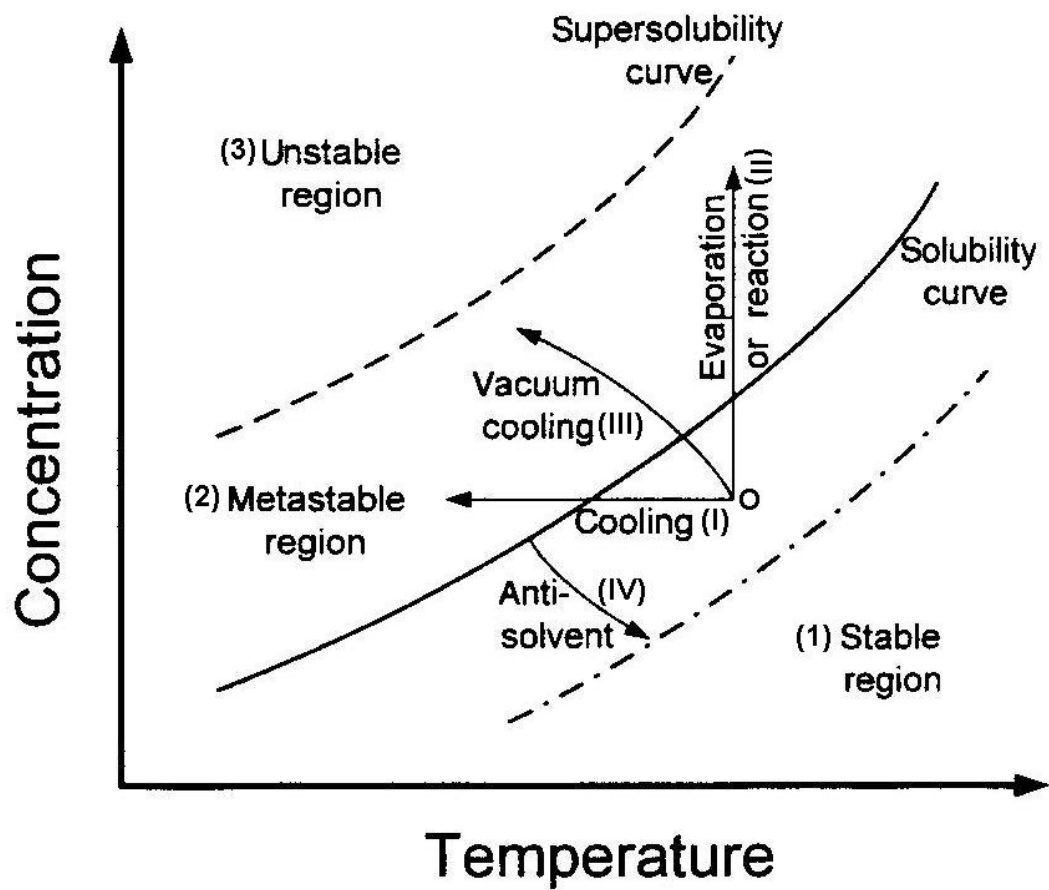


Fig.2.33 Solubility-supersolubility diagram showing various methods for crystallization. (Tai et al., 2002)

### 2.4.3 混合效率對結晶成核的影響

要製備出大小均勻的顆粒，在結晶槽內須有均勻的濃度分佈，及每顆晶核須有相同的成長時間。結晶顆粒大小分佈(Particle Size Distribution, PSD)與在結晶槽內的巨觀混合(Macromixing)或微觀混合(Micromixing)有很大的關係。(Chen et al., 2000)

微觀混合是指濃度極均勻的分佈，均勻的程度趨近分子大小。一般在容器內的濃度分佈，就同時包含巨觀混合及微觀混合；而微觀混合的程度又影響到溶液的過飽和度。定義從系統過飽和度建立至穩態成核之時間為成核引發時間 $\tau$ (induction time)，在離子結晶中， $\tau$ 的大小從百萬分之一秒至千分之一秒。定義溶液於系統內到達微觀混合的時間為 $t_m$ ，若 $\tau > t_m$ ，則成核前溶液已達到微觀混合，因此各位置過飽和度均一而能得到大小均勻的微粒。反之，若 $\tau < t_m$ ，則混合效率會影響成核之 PSD。Chen et al.(2000)計算出碳酸鈣水溶液之成核引發時間 $\tau \approx 1\text{ms}$ ，而其超重力反應器之微觀混合時間 $t_m$ 約為 $10\text{-}100\ \mu\text{s}$ ，故 $\tau > t_m$ ，故其實驗中碳酸鈣之 PSD 可控制得很好。

測量微觀混合效率有以下幾種化學方法：(1)單一反應： $A+B \rightarrow R$ ；(2)串聯競爭反應： $A+B \rightarrow R$ ； $R+B \rightarrow S$ ；(3)平行競爭反應： $A+B \rightarrow R$ ； $C+B \rightarrow S$ 。而目前最常使用的就是平行競爭反應中的碘化鉀-碘酸鉀反應(Fournier et al., 1996)，優點為化學反應系統簡單、反應動力學詳細、反應生成物能簡單分析、反應速度快，適用於大部分快速混合之設備。其反應式如下(陳昱劭，2004)：



因 Eq.(2.9)為酸鹼中和反應，反應速率極快，可視為瞬間反應；Eq.(2.10)為氧化還原反應，其反應速率與微觀混合特徵時間之級數相當。因此，如果控制氫離子為限量試劑，在反應結束後，氫離子將被完全消耗，而氫離子對兩個反應的選擇性則會隨著微觀混合強度的不同而改變。在完美混合的情況下，所有的 $H^+$ 會與過量的 $H_2BO_3^-$ 反應，且不會有 $I_2$ 生成。而非完美混合時，部分的 $H^+$ 會與 $IO_3^-$ 及 $I^-$ 反應生成 $I_2$ ，之後再與 $I^-$ 反應生成 $I_3^-$ 。為了要量化微觀混合的效率，將實驗結果以分離指標(segregation index； $X_s$ )表示，其值介於0-1之間，當 $X_s=0$ 時，表示完美混合；當 $X_s=1$ 時，表示完全分離。分離指標 $X_s=Y/Y_{ST}$ ，其中 $Y$ 為Eq.(2.10)的產率， $Y_{ST}$ 為當系統完全分離時Eq.(2.10)的產率。

陳昱劭(2004)測試了旋轉填充床(RPB, rotating packed-bed)之微觀混合效

率，並與文獻中各混合器之微觀混合效率比較，結果如 Fig. 2.34 所示，橫軸為攪拌速率或超音波震盪功率，縱軸為分離指標。圖中可看出旋轉填充床分離指標之數據最接近零，顯示出其混合效果優於靜態混合器(static mixer)或 CSTR 等混合器；而且隨著填充床的轉速上升，分離指標有下降的趨勢，混合效果更好。其研究中亦比較了旋轉填充床與旋轉盤反應器(spinning disk reactor) 之混合效率，如 Fig. 2.35 所示。圖中可以看出當兩者轉速增加時，皆可以得到較高的混合效率。而在液體流量較低(260 mL/min)的情況下，旋轉盤的分離指標值較旋轉填充床的結果低，如 Fig. 2.35(a)所示。然而當液體流量為 900 mL/min 時，由 Fig. 2.35(b)可看出，在低轉速的狀況下，旋轉盤之分離指標已經高於旋轉填充床之值。此結果顯示旋轉盤在較低的液體流量下能夠表現出較好的微觀混合效率，但是液體流量增加時，其效率則會明顯降低，此時使用旋轉填充床會有較佳的混合。另外，同一流量與轉速下，旋轉填充床的內徑越大則混合效率越佳，而外徑或填充床厚度改變則對混合效率沒有太大的影響，因此推測應是在液體剛接觸填充床時的狀況，也就是在填充床內緣的混合狀況，可能已決定了整個反應器混合的好壞。(Chen et al., 2006)

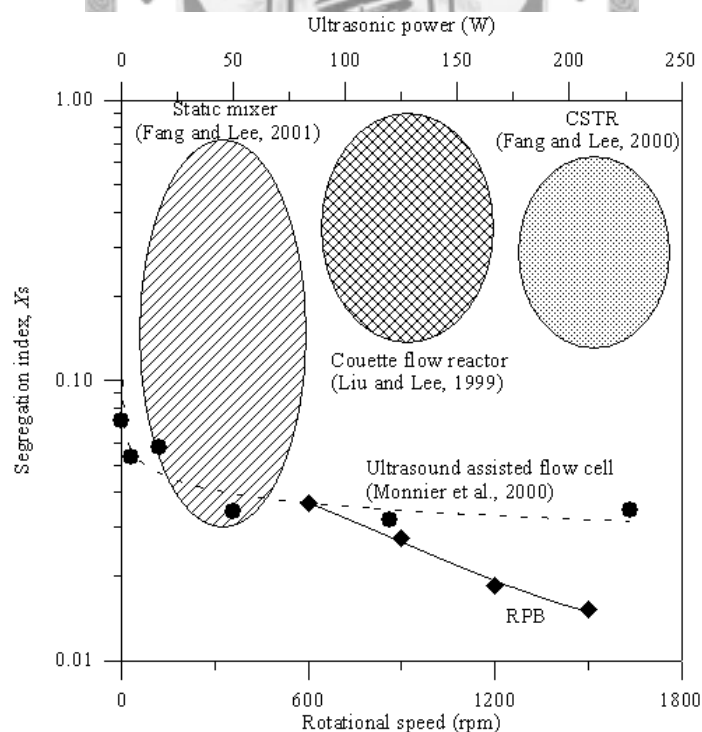
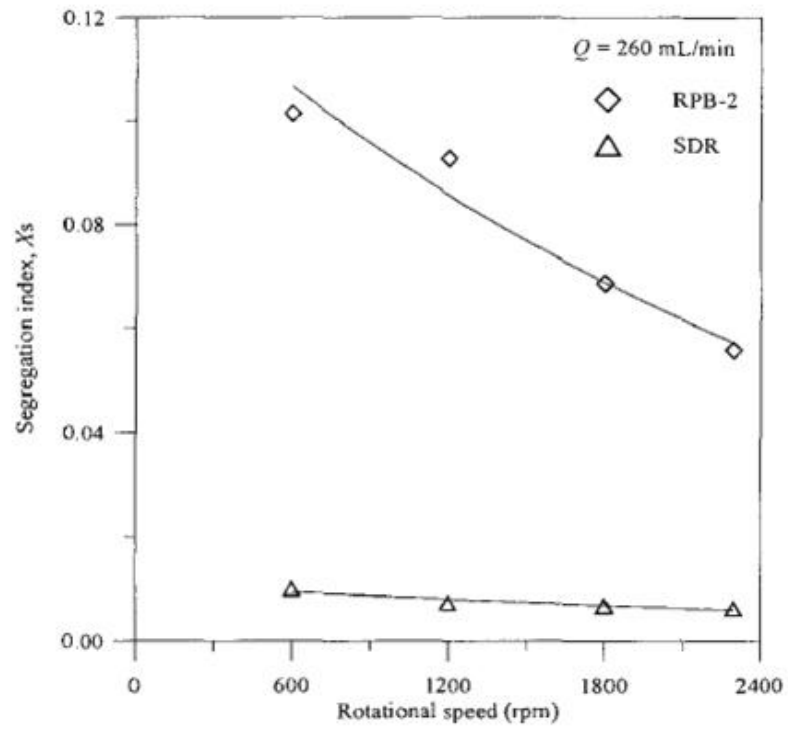
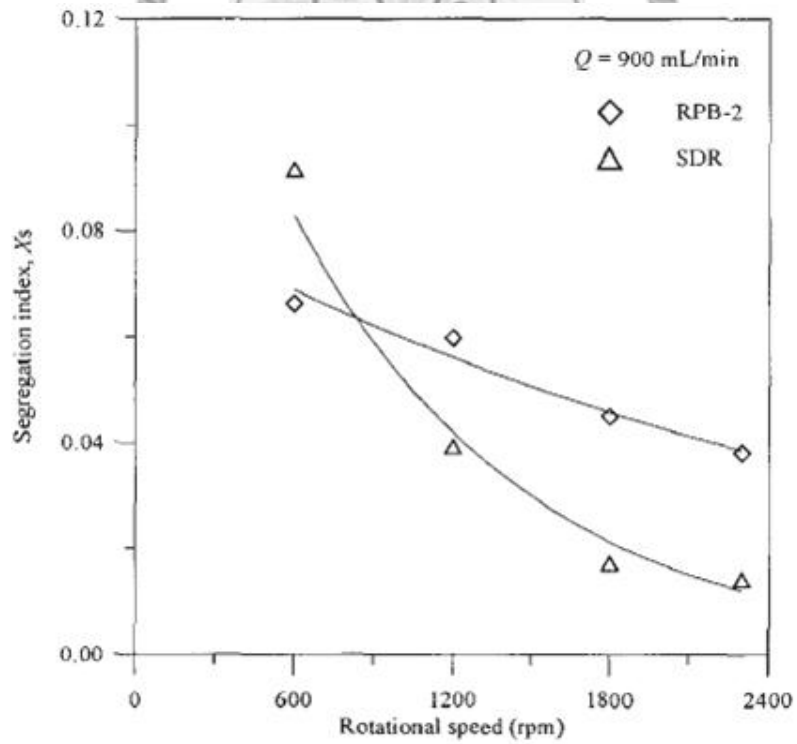


Fig. 2.34 Segregation index ( $X_s$ ) of different types of mixer. RPB means rotating packed-bed. (陳昱劭，2004)



(a)



(b)

Fig. 2.35 Dependence of the segregation index ( $X_s$ ) on the rotational speed in RPB-2 and the SDR. Liquid flow rate: (a) 260 mL/min; (b) 900 mL/min. (Chen et al., 2006)

## 2.5 超重力系統

由上節可知，旋轉填充床與旋轉盤反應器之混合效率極佳，若利用此裝置來製備微粒，則應可使過飽和度分佈均勻而得到粒徑分佈窄的粒子。而這兩種裝置皆屬於超重力技術之範疇，茲將之的起源與應用介紹如下。

### 2.5.1 超重力系統的起源

填充塔是化學工業上常使用的分離裝置，通常應用於氣液接觸操作如蒸餾、吸收、氣提等。由於在一般重力場下，液膜流動慢會導致氣液質傳係數低，通常為了達到所需的分離效率，需要龐大的塔器來盛裝填充物以增加氣液接觸面積，化學工廠往往為了這些塔群耗用了大量的能源與土地，這類塔器儼然已成為化工廠的標誌。

為了改善此一缺點，各種新式塔器及填充物已被陸續開發；卻因塔器內部的相接觸過程固定，流量受到 Sherwood 關係圖(Fig. 2.36)的影響而限制在非液泛區(圖左下區域)，因此操作流量無法再向上提升。系統的水力容量(hydraulic capacity)及液泛點(flooding point)也可用方程式(Sawistowski, 1957)決定：

$$\ln \left[ \frac{v_G^2 a_t}{g \varepsilon^3} \cdot \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \cdot \left( \frac{\mu_L}{\mu_w} \right)^{0.2} \right] + 4 \left( \frac{L}{G} \right)^{1/4} \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{1/8} = 0 \quad (2.12)$$

上式中若等號左邊項之值大於 0 時，則系統就有可能發生溢流。由此式可以發現，溢流除了和氣體與液體的質量通量( $G$ 、 $L$ )、密度( $\rho_G$ 、 $\rho_L$ )、黏度( $\mu_L$ )等性質有關，也會受到填充物的比表面積( $a_t$ )與孔隙度( $\varepsilon$ )的影響，而以往在填充床的操作上均以改變這些性質降低溢流的可能性，然而改變的程度有限，因此一直未有重大突破。由上式亦可知，液泛點與操作的重力場強度( $g$ )有關，所以若增加重力，必能加強質傳效率。但高重力場在現實生活中並非如此容易達成，尤其要供應龐大的塔器幾乎是不可能的事，一般高重力機械耗能、昂貴，而僅能在小的空間範圍內提供幾倍的重力而已；因此，必須使用特殊方法達成此效果，超重力系統便是為此誕生，由英國 ICI 公司的 Ramshaw 和 Mallinson(1981)首先發表專利及應用於蒸餾和吸收程序。(陳昱劭，2004)

Ramshaw 於 1995 年提出「製程強化」(process intensification)的觀念(Stankiewicz and Moulijn, 2000)，重點在於使工廠縮小或減少各程序之單元操作數目。「製程強化」非指開發新的催化劑或研究其他改變化學反應機構的方法，而是指能使化學工業更乾淨、更省空間、更有效利用資源及節約能源的方法及設

備，必須藉由提高各裝置的效能以及縮小各反應器體積才能達到此目標，其重要的設備與單元操作如 Fig. 2.37 所示，包含了微反應器(microreactor)、超臨界流體(supercritical fluid)與反應蒸餾(reactive distillation)等，其中可看出旋轉填充床(rotating packed-bed)與旋轉盤反應器(spinning disk reactor)亦是重點項目，將之簡介於下一小節。

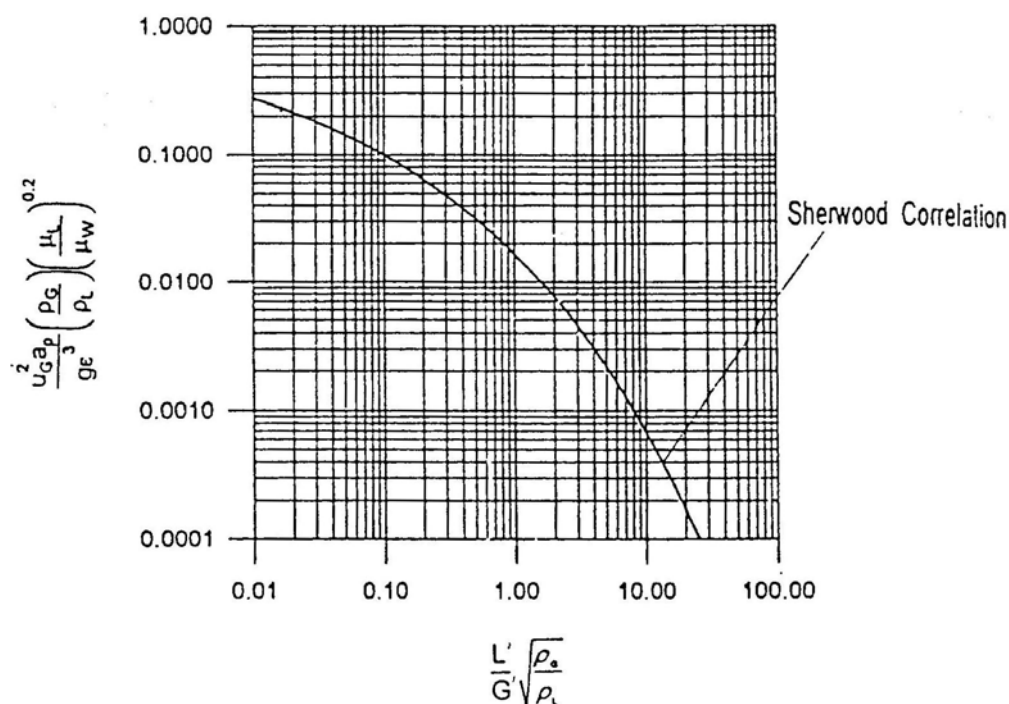


Fig. 2.36 Sherwood flooding correlation (Sherwood et al., 1938)

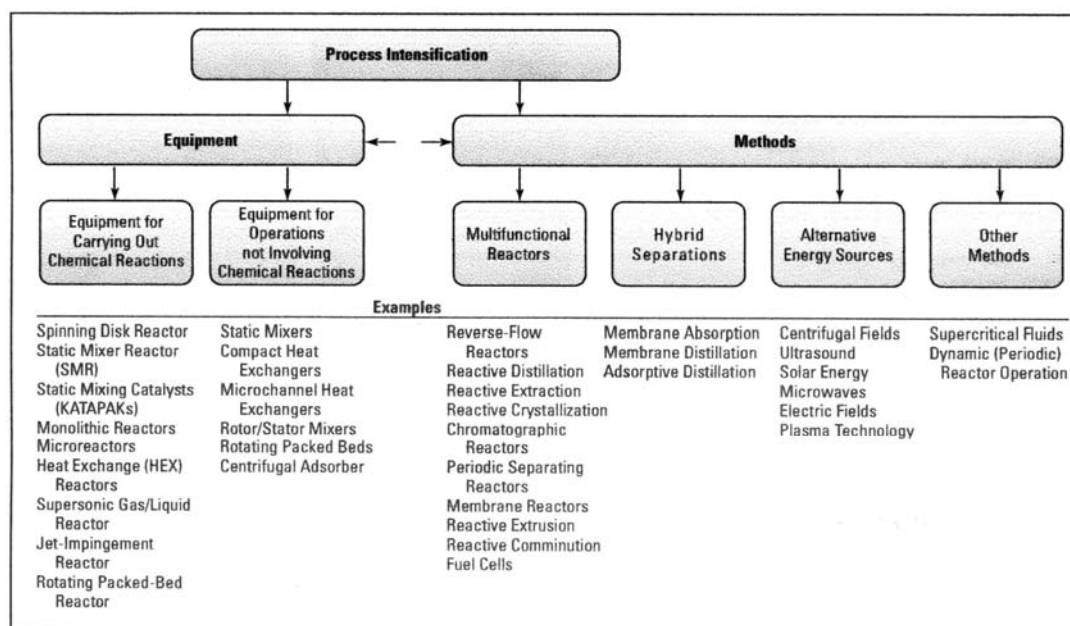


Fig. 2.37 Instruments and methods of process intensification. (Stankiewicz and Moulijn, 2000)

### 2.5.2 超重力系統簡介

超重力系統是指利用旋轉的離心力造成一高重力場之反應器，其離心加速度可達數百到數千倍的地球重力，因此取其 high-G 的發音被命名為 HiGee，其裝置依填充床的有無分為旋轉填充床(rotating packed-bed reactor, RPB)與旋轉盤反應器(spinning disk reactor, SDR)(Stankiewicz and Moulijn, 2004)。

旋轉填充床是以一靜止的外殼及一旋轉的填充床組成，簡易構造圖見 Fig. 2.38，它主要是利用旋轉填充床的離心力造成一高重力場，使各相在填充床內達到充分接觸。以氣液接觸系統為例：液體由軸心打入向填充床內噴灑，因受到高重力的作用而迅速通過填充床到達外殼，受地心引力影響向下方出口排出；同時由外殼打入氣體，因比重較輕及壓力降的關係通過填充床後向中心上方排出；其中液體和氣體即在填充床內接觸。填充床內除了放填充物亦可放入催化劑加速反應。實驗結果顯示，旋轉填充床可使逆流加快及液膜變薄，液泛點升高，不但質傳速率與有效比表面積較一般填充床大幅提升，其接觸效果好、時間短及產物良率高；尤其重要的是，藉由超重力場可將質傳單元高度(HTU, Height of Transfer Unit)由重力場下的 0.6~1 m 下降至 1~3 cm，質傳係數提高了 10~100 倍，數十米高的填充塔可縮小成外徑不超過 1 米的旋轉填充床。(陳昱劭, 2004)

旋轉盤反應器之簡易構造圖如 Fig. 2.39。此反應器類似不加填料床之旋轉填充床，是利用高速旋轉的圓盤，產生強大的重力場，將液體直接噴於盤面中心，受離心力作用向轉盤外測流動，於盤面上形成極薄的液膜，反應即在此液膜內進行。若想增加接觸面積，可於盤面上加上凹槽、刻上波紋或塗佈一層粒狀物，亦可達到更佳的效果。(Boodhoo & Jachuck, 2000)

過去一、二十年來，多數研究者主要對於超重力場在氣/液系統中的應用與特性進行探討，例如：吸收、氣提、蒸餾等(Ramshaw and Mallinson, 1981; Keyvani and Gardner, 1989; Singh et al., 1992; Liu et al., 1996; Kelleher and Fair, 1996; Chen and Liu, 2002; Lin et al., 2003; Chen et al., 2005)。除了氣-液系統之外，近年來超重力技術在液/液系統的混合與反應的應用上也受到相當的重視。如之前所述，Chen et al.(2004)以及 Chen et al.(2006)發現超重力系統的混合效果明顯優於 CSTR、Static mixer、Couette flow reactor 等混合器，這可能是因為液體在超重力系統中受到強大的剪切力，會形成極薄液膜或極小的液滴，而彼此間會以很高的相對速度互相碰撞混合，因而達成良好的混合效率。利用此良好的混合效率與質傳速率，將此系統應用在結晶技術上，則可以得到極佳的微粒化效果，將之介紹於下一小節。



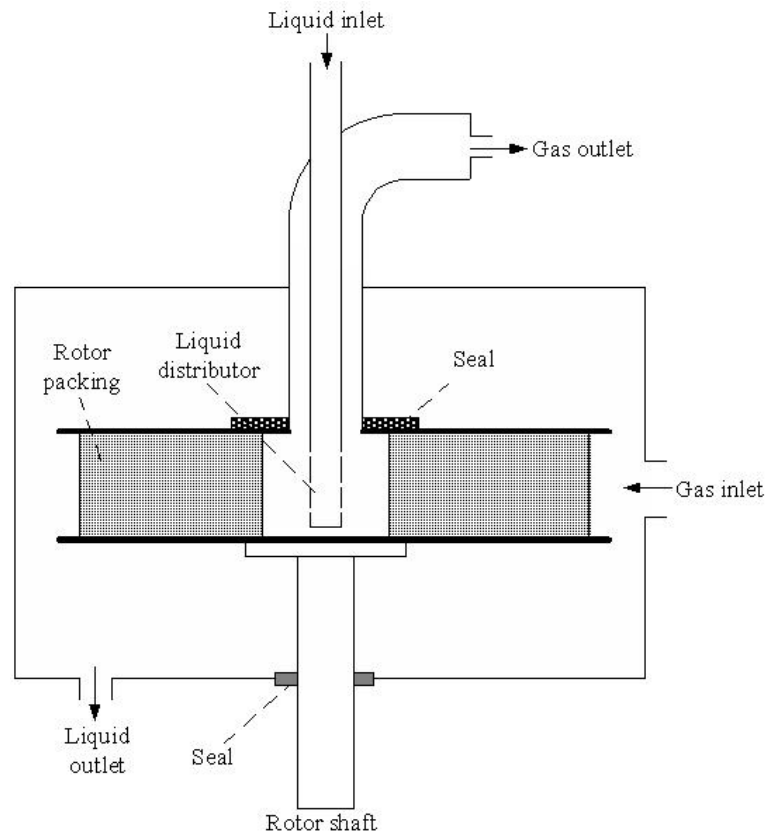


Fig. 2.38 Simple structure of rotating packed-bed reactor (陳昱劭，2004)

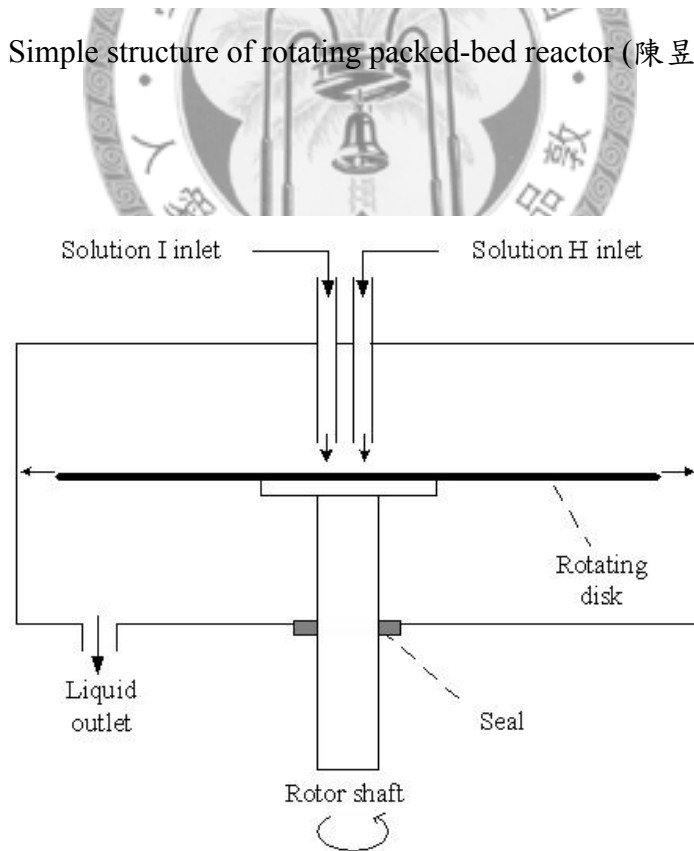


Fig. 2.39 Simple structure of spinning disk reactor (陳昱劭，2004)

### 2.5.3 超重力系統應用於粉體微粒化

超重力系統應用於結晶時，最大的優點為提供了極佳的微觀混合，造成溶液中過飽和度分佈均勻，製造出的粒子粒徑較小且分佈較窄，微粒化之效果甚佳；而因為此系統能連續式操作，產能高於許多批次的製備方法，更是十分適合放大規模至工業生產。學界經歷了十多年之研究開發，利用此系統製備出的物系也與日俱增，裝置與操作方式亦隨之改良精進，本節將文獻之研究成果詳細介紹如下。

於鹽類方面，北京化工大學超重力工程研究中心陳建峰等人(Chen et al., 2000)首先發表以超重力技術製備  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、及  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的結晶，稱此方法為高重力反應沉澱(High-Gravity Reactive Precipitation, HGRP)，其中包含固-液-氣、液-液-氣、及液-液的多相平衡系統。裝置如 Fig. 2.40。此填充床軸向厚 5 公分，徑向之內徑 5 公分，外徑 15 公分，以數百至數千 rpm 旋轉；為了有利於結晶的收集，將填充床豎起來放置。以  $\text{CaCO}_3$  為例：將石灰水放入容器 1 中，由 2 打入 5 後向外殼噴灑與  $\text{CO}_2$  接觸，未反應完之石灰水及已結晶  $\text{CaCO}_3$  又流回 1 中，如此反覆至結晶完全，於  $\text{pH}=7$  為反應終點。實驗結果顯示，1 公升的溶液在 HGRP 中的結晶時間為 5-15 分鐘，遠比一般靜止填充床約 75-90 分鐘來得短；而且時間及結晶顆粒大小與氣液流量成反比。離心力提供之加速度越大，顆粒越小；起始濃度越大，顆粒越大。製備出之  $\text{CaCO}_3$  結晶大小可被控制在 17-36 nm，纖維狀的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  直徑 1-10 nm，長 50-300 nm，而  $\text{SrCO}_3$  在 40 nm 左右，TEM 照片見 Fig. 2.41。與一般結晶操作不同的是：HGRP 中不需加入添加劑就可製造奈米級結晶以及控制 PSD 在非常窄的範圍，而且結晶呈纖維狀；操作之離心力越大，纖維越長。

北京化工大學 Wang et al.(2004)以旋轉填充床製備  $\text{CaCO}_3$ ，以較高的實驗溫度(70 °C)與較低的氣體流速，並以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作為添加劑，可製備出針狀晶貌、大部份晶體結構為文石(aragonite)之碳酸鈣微粒，如 Fig. 2.42 所示。

Cafiero et al.(2002)使用旋轉盤反應器(SDR)製備硫酸鋇沉澱，其實驗裝置見 Fig. 2.43，其中並設有溫度控制器可控制盤面之溫度。其於直徑 50cm 之旋轉盤上反應，於轉速 900rpm 的情況下，得到的粒子大小為 700 nm。將 SDR 與 T-mixer (Mohanty et al., 1988)作一比較發現：T-mixer 因其設計上的因素，在反應時之壓力差會很大，在操作時物料之入口需要強大的動力推動攪拌器幫助其混合，且於混合器內混合之效果有限，有固體產生時易產生積垢的現象，於放大(scale up)時會有很大的困難。反觀旋轉盤不需以強大的動力即可達到極佳的微觀混合效果，於盤面上亦可控溫以控制反應速度，而且容易清洗，對於高黏度的流體也不

會產生阻塞的現象，非常適合進行反應沉澱之製程。

本實驗室戴嘉德(2007)首先成功於旋轉填充床反應器中，以二氧化碳氣體與氫氧化鈣漿液進行半批式反應製備出類球狀之碳酸鈣粉體，如 Fig. 2.44(a)所示，平均粒徑為  $0.39\mu\text{m}$ ，並且探討系統中各操作變數對產物粒徑與晶貌的影響。發現提升轉速與氣體流量可提高小於  $450\text{ nm}$  的粒子比例，也發現在低氫氧化鈣濃度、高液體流量且最終漿液酸鹼度低於 pH 7 的操作條件下，能夠得到較小的碳酸鈣顆粒，若添加 PEG 與 SDS 作為添加劑，也有助於小粒子的生成，若與旋轉盤反應器進行比較，則以旋轉盤反應器能夠製備更小的碳酸鈣顆粒(Tai & Tai, 2005)。戴嘉德(2007)亦使用旋轉盤反應器進行半批式之二氧化碳與氫氧化鋇漿液的氣-液反應，製備出長約  $500\text{ nm}$ ，直徑約  $80\text{ nm}$  之棒狀的碳酸鋇粉體，如 Fig. 2.44(b)，並且探討了各操作變數對產物粒徑的影響，發現在高轉速、低液體流量與較低氫氧化鋇濃度時可得到平均粒徑較小的粉體，並且指出添加六偏磷酸鈉(sodium hexametaphosphate,  $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ )可使碳酸鋇粉體穩定分散，但添加太多會使棒狀碳酸鋇粒子部分溶解形成類球狀。(Tai et al., 2006)

本實驗室李誌展(2010)以超重力連續式製備奈米碘化銀，以液-液反應沉澱法進行操作，當使用 PVP 為保護劑時，各反應物濃度下皆可得到小於  $100\text{ nm}$  的粒子，如 Fig. 2.45 所示，而其產物之相變化溫度區間變大， $\alpha$  態之碘化銀的存在區間變大，對於電子產品方面的應用有很大的潛力。

於金屬氧化物方面：本實驗室張名惠(2005)用直徑  $12\text{ cm}$  之旋轉盤反應器以連續式液-液反應製備出長約  $50\text{-}100\text{ nm}$ 、厚度小於  $10\text{ nm}$  的片狀之氫氧化鎂奈米粉體，如 Fig. 2.46(a)，並將之煅燒成為  $30\text{-}70\text{ nm}$  氧化鎂奈米粉體，如 Fig. 2.46(b)。其中探討了反應物液體流量、反應物濃度與旋轉盤轉速對氫氧化鎂粒子粒徑的影響，發現在低液體流量、高反應物濃度、高轉速的情況下可得到平均粒徑較小的粒子。(Tai et al. 2007)

工研院李嘉甄等(2006)將金屬有機酸鹽溶解在長鏈碳氫化合物之有機相中，與 NaOH 水溶液同時打入持溫於  $100\text{ }^\circ\text{C}$  左右之超重力旋轉填充床，反應後產物經傾析等步驟可得到含金屬氧化物如氧化鐵、氧化鋅等奈米粒子之有機相流體，經減壓蒸餾可得到固含量  $10\text{ wt}\%$  以上之奈米流體。以氧化銅為例，以  $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Cu}$  之正辛烷溶液作為反應物，可得到平均粒徑  $10\text{ nm}$  以下之氧化銅奈米流體，其 TEM 照片如 Fig. 2.47，而測得其熱傳導係數較原始載液提升  $10\%$  以上，而且不需加入分散劑即可使粒子懸浮數個月。

工研院施瑞虎等(2006)所發表的專利中，將旋轉填充床以各種構件區分為數

個艙室，如 Fig. 2.48 所示，使反應溶液可在床中半徑較小的區域先形成微乳液，再被甩出至半徑較大的床中進行反應沉澱，可應用於製備奈米氧化鋅粉體。

在奈米金屬方面，本實驗室王耀萱(2006)與郭昱緯(2008)使用旋轉盤反應器，利用對環境危害小的反應物葡萄糖，與保護劑如 PVP 或 starch，開發了奈米銀的綠色製程，操作方式分為連續式與循環式兩種，利用 PVP 為保護劑可得體積平均粒徑約 10nm 左右之銀粒子(Fig. 2.49(a))，而利用 HPMC 為保護劑可得體積平均粒徑約 30nm 左右之銀粒子(Fig. 2.49(b))，且若將硝酸銀濃度提升至 0.1M 以上，兩者以連續式操作每日產能皆能達到 30 kg 以上，具有發展成商業化製程的潛力(Tai et al., 2008, 2009b, c)。Tai et al.(2008)並提出了奈米微粒在旋轉盤上形成的機制：(1)達到微觀混合的時間小於成核引發時間，故在反應前，反應物與保護劑都已均勻地混合；(2)旋轉盤之混合效果極佳，各區域過飽和度高且均勻，故產生的晶核大小也相當一致；(3)粒子產生後保護劑能迅速吸附在晶面上，可有效防止粒子聚集。

在藥物方面，本實驗室李佳鴻(2007)以超重力裝置對低溶解度與低溶解速率藥物 SMZ 進行微粒化研究，以反應沉澱法和反溶劑沉澱法進行操作，成功地將粒徑由原料藥之 10-25  $\mu\text{m}$  降至反應後的 1-5 $\mu\text{m}$ ，如 Fig. 2.50 所示，且在添加 HPC 後可於 5-6 分鐘內即達到 95 % 的溶解百分率。

陳昱劭與王耀萱以酸鹼中和反應，使用旋轉盤反應器製備難溶性藥物 PAS (p-aminosalicylic acid)，並將盤面放大至 50 cm，液體進料器則改良為環狀噴嘴(如 Fig. 2.51 所示)，發現可製出次微米級的藥物微粒，如 Fig. 2.52(a)所示，由於其結晶性極弱，其溶解速率較原料藥來得快(Chen et al., 2010)。王耀萱(2010)以此方式亦製備了糖尿病的用藥 GBM(glibenclamide，格列本脲)，亦可得到較原料藥顆粒小且結晶性極弱的再結晶藥，其 SEM 照片如 Fig. 2.52(b)所示。

北京化工大學 Chen et al.(2004)以旋轉填充床製備苯甲酸(benzoic acid)的結晶，以苯甲酸钠與 HCl 反應，可製備出約 10-20 nm 左右的奈米粒子，如 Fig. 2.53(a)所示。其中發現旋轉填充床之轉速越高、兩反應物之流量越高、或 HCl 濃度越高時，可得到越小的粒子，其中 HCl 之流量對粒徑的關係如 Fig. 2.53(b)。

北京化工大學 Zhong et al.(2005)以旋轉填充床製備抗生素 cephradine 的結晶，方法為先將 cephradine 溶於 HCl 中，再與 triethylamine 與反溶劑 acetone 反應產生再結晶藥，發現能得到較原料藥細小許多的針狀微粒，如 Fig. 2.54 所示，其結晶性極弱且溶解速率較原料藥快很多。

由以上可知，超重力系統極適合用於製備微粉，故本研究欲應用此技術來製

備應用性廣泛之氧化銅與銅微粒，預期亦會得到極佳之結果。

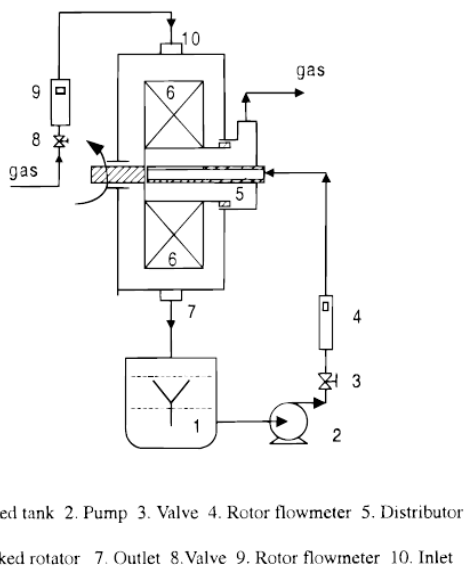


Fig. 2.40 Schematic of experimental setup. (Chen, et al., 2000)

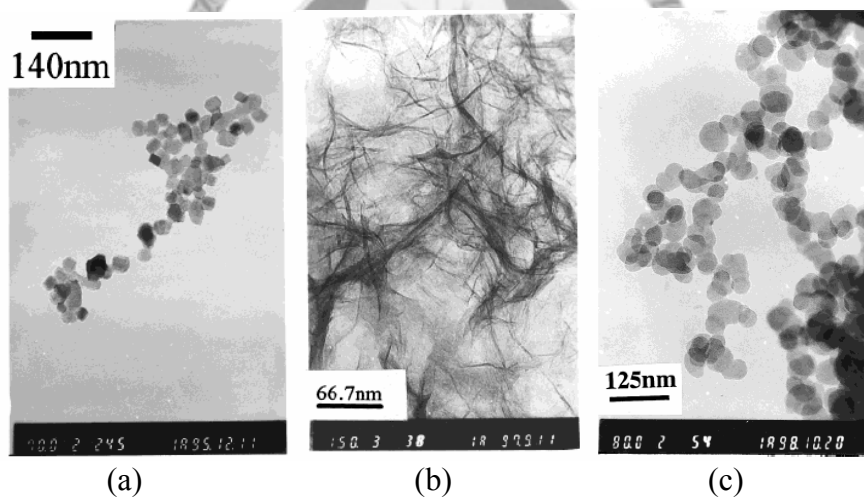


Fig. 2.41 TEM of (a)calcium carbonate; (b)aluminum hydroxide fibrils; (c) $\text{SrCO}_3$  produced by HGRP. (Chen, et al., 2000)

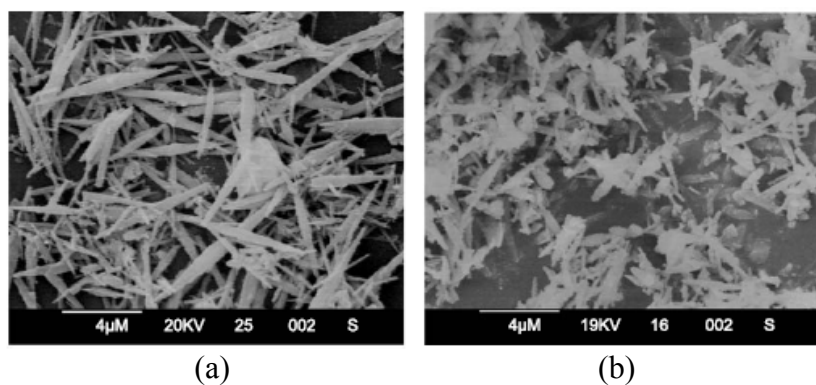


Fig. 2.42 SEM micrograph of needle-like  $\text{CaCO}_3$  particle under different  $\text{CO}_2$  flow rate: (a)50 L/h; (b)200 L/h. (Wang et al., 2004)

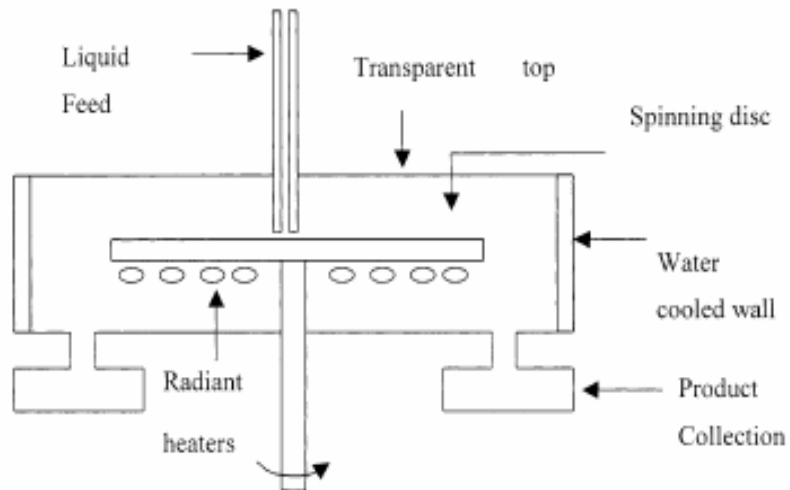


Fig. 2.43 Schematic of spinning disk reactor (Cafiero, et al., 2002)

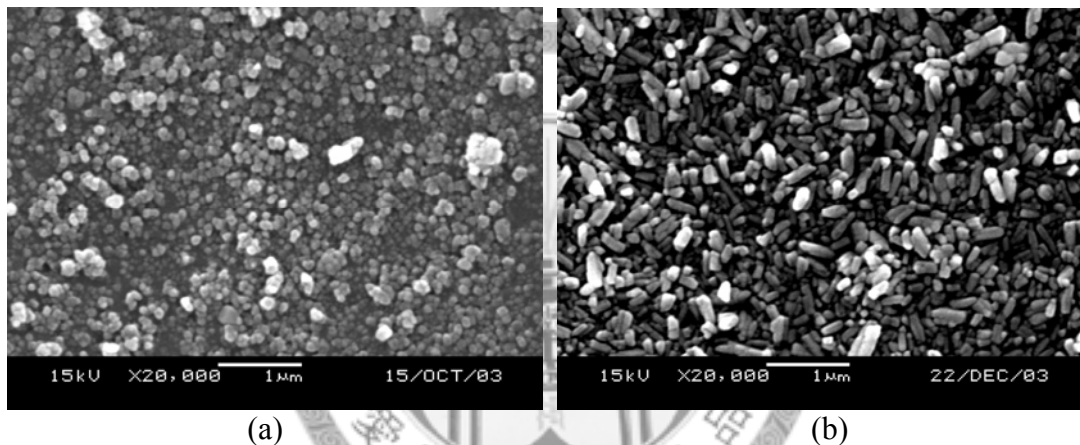


Fig. 2.44 SEM images of (a)  $\text{CaCO}_3$  and (b)  $\text{BaCO}_3$  synthesized by HiGee technique. (戴嘉德, 2007)

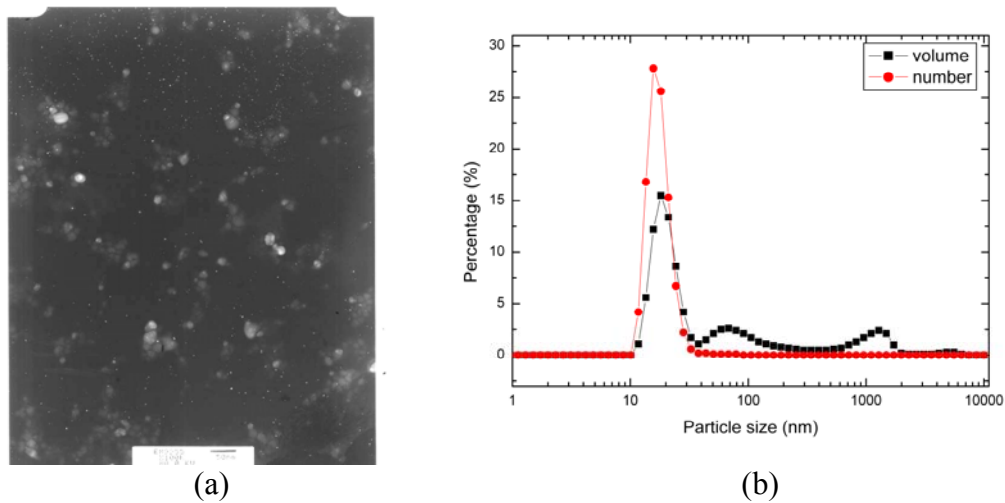


Fig. 2.45 (a) TEM micrographs and (b) particle size distribution of AgI produced by Hige method. Operating condition:  $L_1=L_2=500 \text{ mL/min}$ ,  $[\text{AgNO}_3]=[\text{KI}]=0.05 \text{ M}$ ,  $N=4000 \text{ rpm}$ ,  $\text{PVP}=2.5 \text{ g/L}$ . (李誌展, 2010)

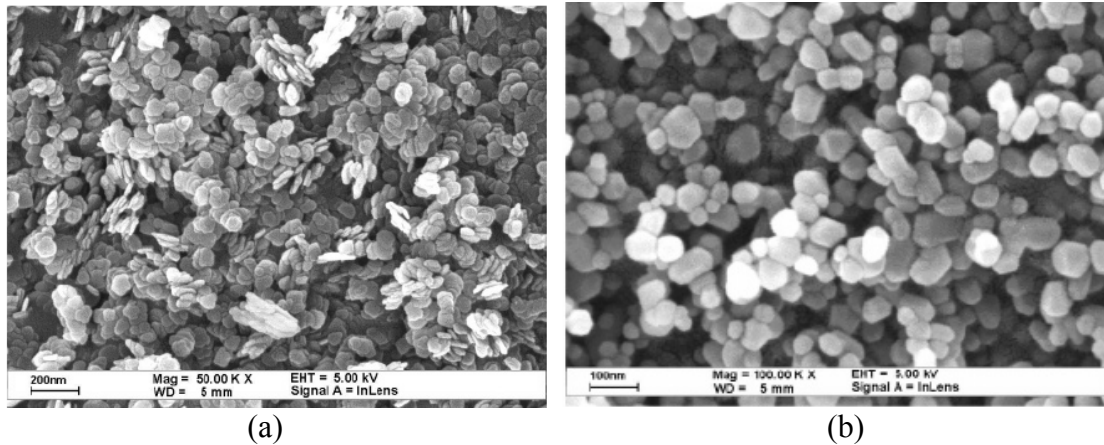


Fig. 2.46 FEG-SEM micrographs of (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and (b) $\text{MgO}$  produced by Higee method. (張名惠，2005)

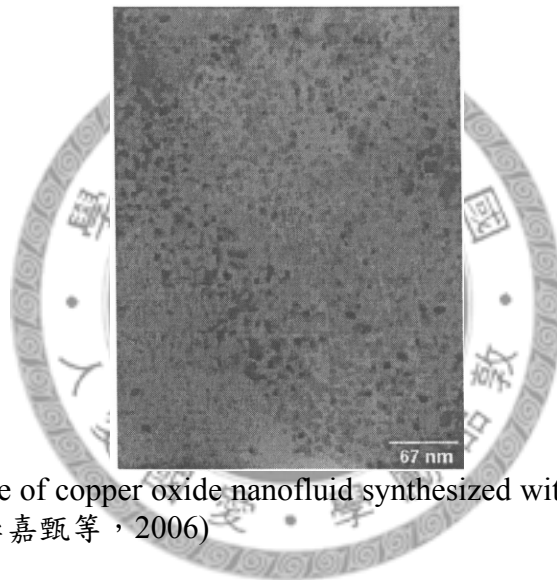


Fig. 2.47 TEM image of copper oxide nanofluid synthesized with rotating packed-bed reactor. (李嘉甄等，2006)

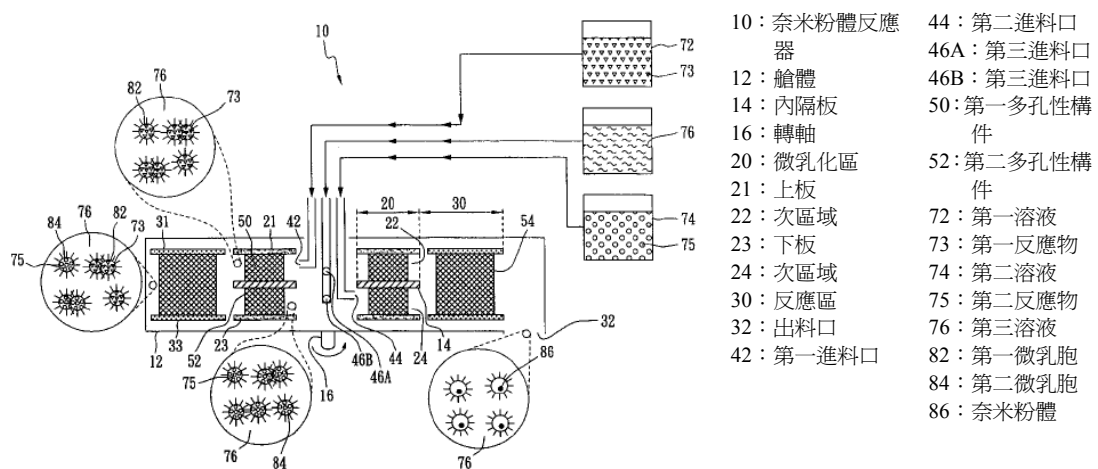


Fig. 2.48 Reactor for preparing nanoparticles. (施瑞虎等，2006)



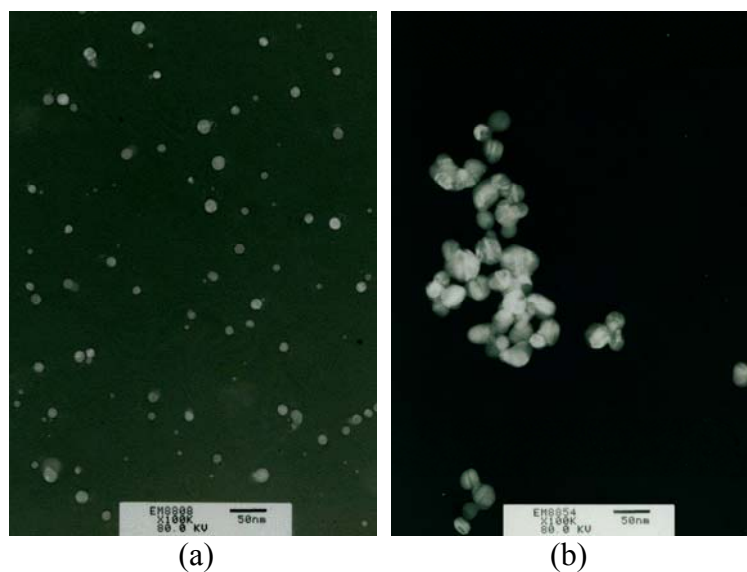


Fig. 2.49 TEM images of silver nanoparticles with (a)PVP or (b)HPMC as the protecting agent by continuous operation. (郭昱緯，2008)

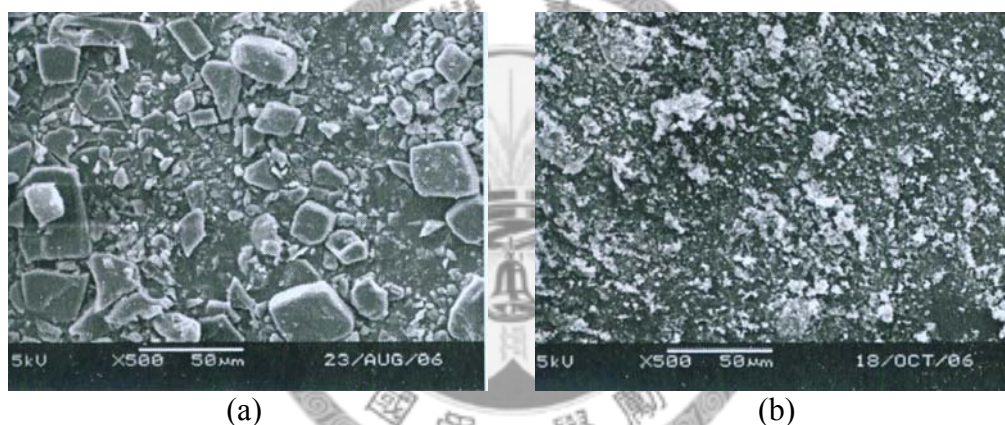


Fig. 2.50 SEM micrographs of SMZ: (a) sample as received, (b) produced by Higee method. (李佳鴻，2007)

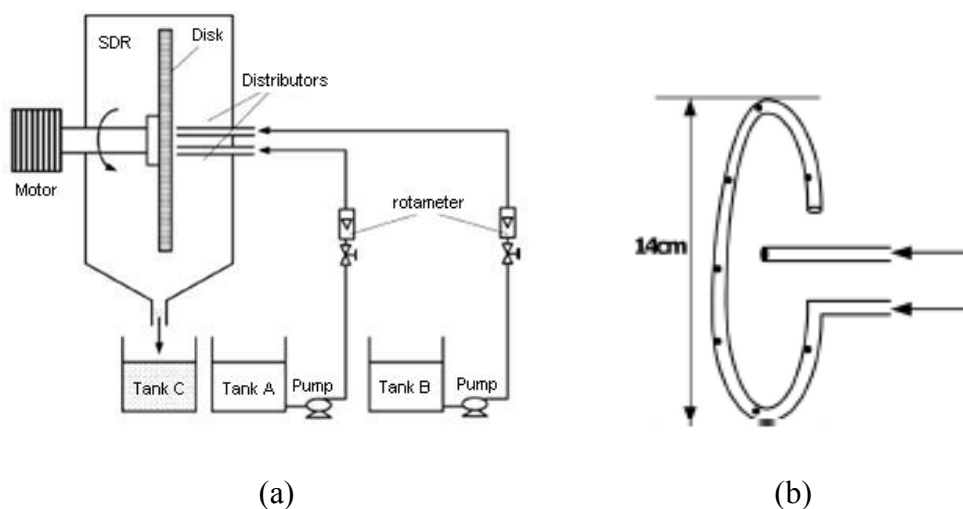


Fig. 2.51 (a)Schematic diagram of the SDR and (b)the circular liquid distributor. (Chen et al., 2010)



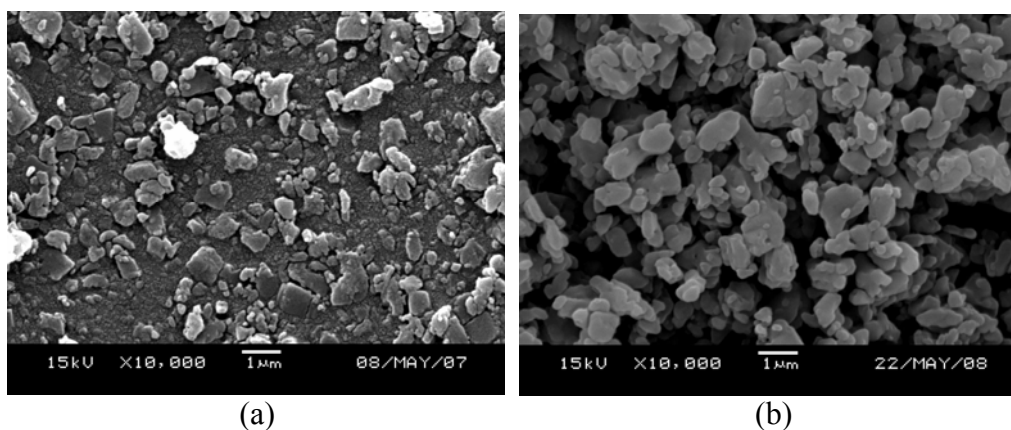


Fig. 2.52 SEM micrographs of (a)PAS (p-aminosalicylic acid) and (b)GBM (glilbenclamide) produced by HiGee technique. (王耀萱, 2010)

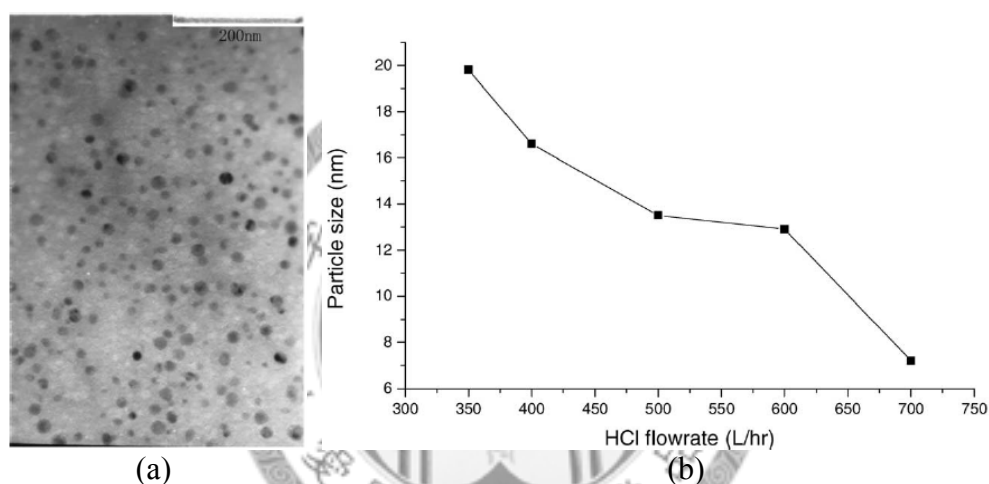


Fig. 2.53 (a)SEM image of benzoic acid nanoparticles under HCl flow rate of 400 L/h; (b)influence of HCl flow rate on the mean particle size of benzoic acid.(Chen et al., 2004)

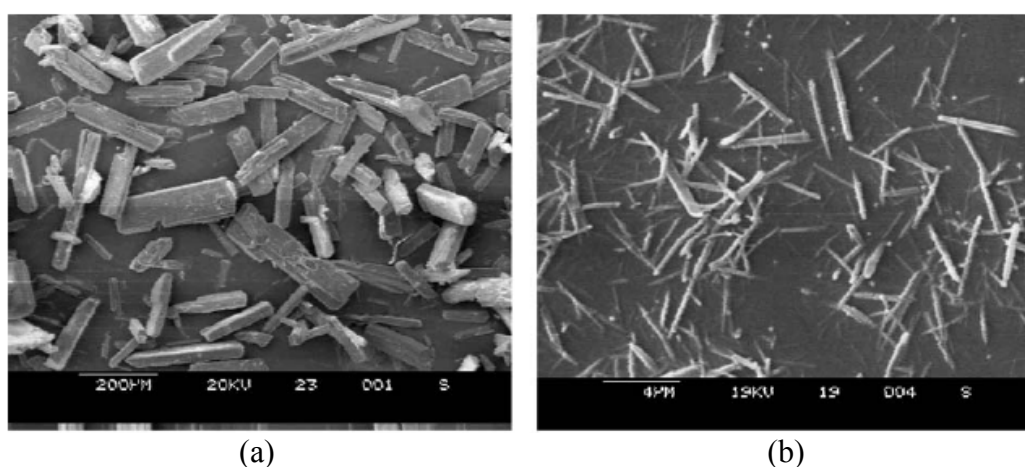


Fig. 2.54 SEM image of (a)commercial and (b)nanosized cephadrine. (Zhong et al., 2005)

### 第三章 實驗原理與方法

#### 3.1 實驗藥品

##### a. 反應物

1. 硫酸銅五水合物：Cupric Sulfate Pentahydrate，分子式  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，分子量 249.69，日本試藥。
2. 葡萄糖：D-(+)-Glucose，分子式  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，分子量 180.16，日本 Nacalai Tesque 公司。
3. 澱粉：Starch，soluble potato，分子式  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ ，美國 J.T.Baker 公司。
4. 硝酸：Nitric Acid，69-70%，分子式  $\text{HNO}_3$ ，分子量 63.01，美國 J.T.Baker 公司。
5. 氫氧化鈉：Sodium Hydroxide，分子式  $\text{NaOH}$ ，分子量 40.0，日本 Nacalai Tesque 公司。
6. 無水碳酸鈉：Sodium Carbonate，anhydrous，分子式  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，分子量 105.99，美國 J.T.Baker 公司。
7. 氧化亞銅：Cuprous Oxide，Copper(I) Oxide，分子式  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，分子量 143.09，日本林純藥工業株式會社。
8. 氫氧化銅：Copper(II) Hydroxide，分子式  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，分子量 97.56，日本 Nacalai Tesque 公司。
9. 氯化銅二水合物：Copper Chloride Dihydrate，分子式  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，分子量 170.48，日本 Nacalai Tesque 公司。

##### b. 添加劑

1. NaHMP：六偏磷酸鈉，Sodium Hexametaphosphate，分子式  $(\text{NaPO}_3)_6$ ，分子量 611.80，日本國產化學株式會社。
2. PEG：聚乙二醇，Polyethylene Glycol，分子量 3350，美國 Sigma 公司。
3. SDS：十二烷基硫酸鈉鹽，Sodium Dodecyl Sulfate，分子式  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$ ，美國 Sigma-Aldrich 公司。
4. SDBS：Sodium-Dodecylbenzenesulfonate，分子式  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ，分子量 348.48，美國 Aldrich 公司。

5. PVP：Polyvinylpyrrolidone，分子式 $(C_6H_9NO)_n$ ，分子量 55000，美國 Aldrich 公司。
6. PEI：聚乙炔亞胺，Polyethyleneimine，分子式  $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$ ，分子量 50,000-100,000，MP Biomedicals 公司。
7. HPMC：Hydroxypropyl Methyl Cellulose，分子量 10000，美國 Sigma 公司。
8. Tween 80：monooleate，黏度 400-620 cps，Sigma 公司。
9. gelatin：白明膠，分子量 20,000-200,000，美國 J.T.Baker 公司。

c. 清洗液

1. 乙醇：ethyl alcohol，分子式  $C_2H_5OH$ ，分子量 46.07，溶液濃度 99.5v%，日本 Nihon Shiyaku 工廠製造，試藥壹級。
2. 丙酮：acetone，分子式  $CH_3COCH_3$ ，分子量 58.08，美國 Mallinckrodt 公司生產。
3. 硝酸：nitric acid，分子式  $HNO_3$ ，分子量 63.02，日本試藥。
4. 去離子水：deionized water，Branstead 公司的 NANO pure 超純水處理機製造，電阻(resistivity)為  $18.0M\Omega\cdot cm$  以上。
5. 鹽酸：Hydrochloric Acid，分子式  $HCl$ ，分子量 36.46，日本 Nacalai Tesque 公司。

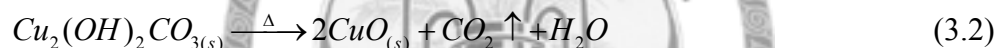
### 3.2 實驗設備與實驗方法

本節介紹以超重力裝置製備微粉的實驗步驟，而實驗設備如下所列：

1. 上皿電子天平：量測樣品質量，瑞士 Mettler Toledo 公司 PL303 型。
2. 離心機：分離反應後的沉澱物，德國 Hermle 公司 Z 323 K 型。
3. 超音波水浴震盪機：可使溶液與沉澱混合均勻，Bandelin 公司 RK510H 型。
4. 探針式超音波細胞破碎機：使粉體與分散劑及分散媒均勻分散成懸浮液，Misonix 公司 XL-2020 型。
5. 高溫煅燒爐：將鹼式碳酸銅粉體煅燒成氧化銅粉體，Lindberg 公司 Blue-M 型。
6. 超重力裝置與高溫超重力裝置：於以下各小節介紹。

#### 3.2.1 氧化銅粒子及其前驅物之製備

以超重力系統合成氧化銅前驅物(鹼式碳酸銅， $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )，再將之煅燒成為氧化銅，其推測之化學反應式如下：

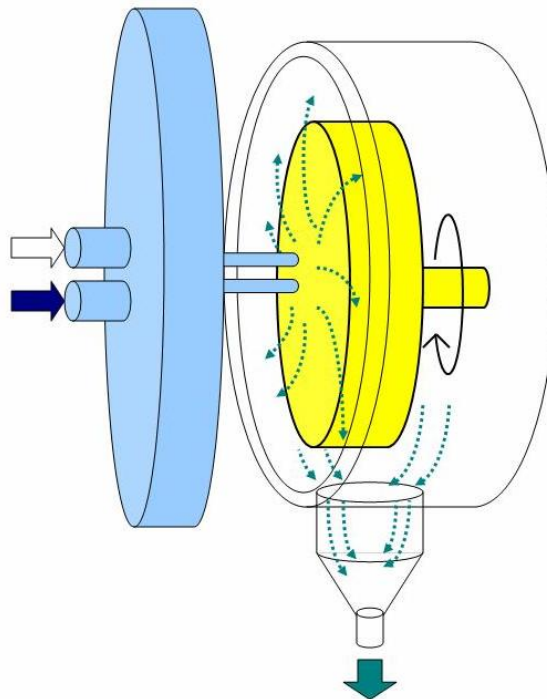
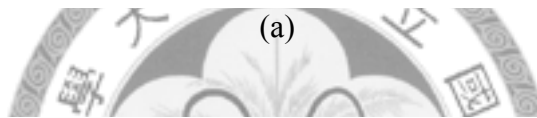
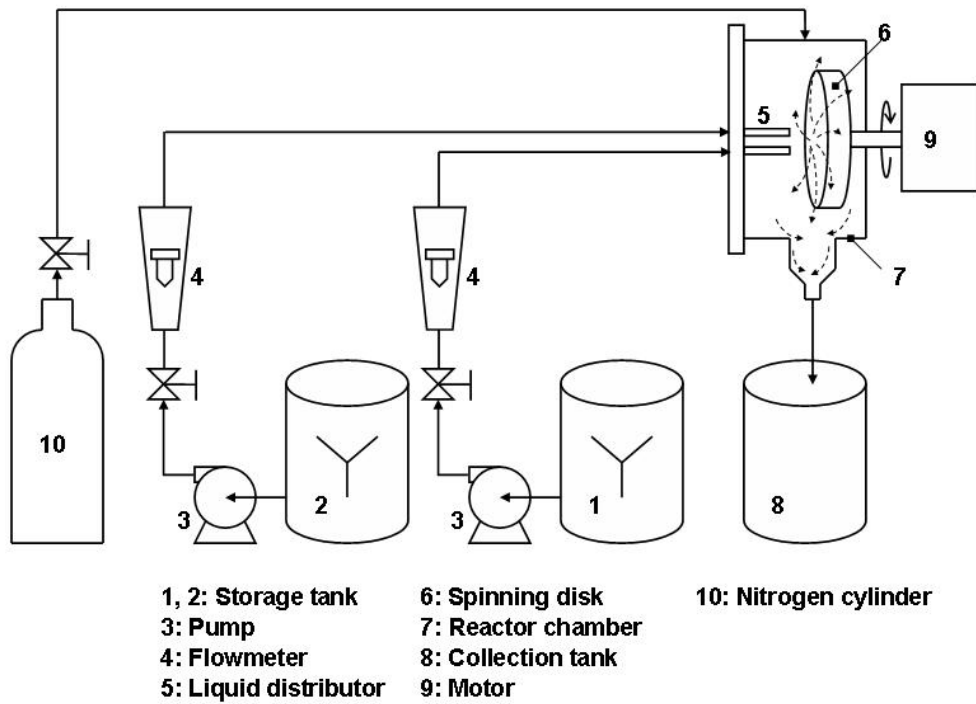


實驗裝置如 Fig. 3.1(a)，儲槽(1)、(2)、(8)以壓克力製造，反應器外殼(7)直徑 23 公分；旋轉盤(6)以不鏽鋼製，直徑 19.5 公分，厚 0.8 公分；液體分散器(5)為 8 公分長的不鏽鋼噴嘴，開孔孔徑 0.2 公分，相互之中心點距 3.5 公分，其與盤面距離約 0.5 公分。此液體分散器最大流量為 1.5 L/min，若需要更大流量時，使用之開孔孔徑為 0.7 公分。其餘裝置包括變速馬達(9)、浮子流量計(4)、泵浦(3)、氮氣鋼瓶(10)等。旋轉盤反應器運轉示意圖如 Fig. 3.1(b)。

實驗流程參考 Fig. 3.1(a)，配製反應液  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液盛裝於儲槽(1)、(2)，以離心泵(3)將兩反應液經液體分散器(5)噴入旋轉盤面(6)，因旋轉盤高速旋轉而使液體在轉盤上呈輻射狀甩出形成薄液膜，兩股液流於液膜內混合並反應產生淡藍色  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  沉澱，反應後漿液由反應器下方漏斗流出，收集於儲槽(8)。反應所得的漿液經離心、清洗、乾燥後，可得到乾燥的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  粉體，置於高溫爐煅燒至  $500^\circ\text{C}$  以生成  $\text{CuO}$ 。

實驗步驟如下：

1. 分別配製指定濃度的硫酸銅與碳酸鈉溶液各 1 L，倒入兩反應槽，分別取樣測 pH 值。(若作流量 1 L/min 以上則反應液各配製 2 L)
2. 打開馬達開關使轉盤旋轉，調至所需轉速 N，並將旋轉盤反應器通以氮氣。
3. 將兩反應液以離心泵打入旋轉盤反應器進行反應，調整兩 tank 流量( $L_1$ 、 $L_2$ )後，收集出口之漿液。
4. 測量漿液 pH 值，取樣以 11000 rpm 轉速離心 10 min。
5. 將離心後之上層澄清液(含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )丟棄，於離心管中倒入約 1:1 之丙酮：去離子水，攪拌並打散離心管底部的沉澱，使殘留在沉澱表面的鹽類溶解散入液體中，再以轉速 11000 rpm 離心 10 min。離心完此動作再重覆一次。
6. 將離心後之上層澄清液丟棄，於離心管中倒入丙酮至約 1/2 滿，以刮杓攪拌並打散離心管底部的沉澱，使之分散在丙酮中，此步驟的目的是使粒子表面殘留的水能被丙酮取代，使之後之乾燥較為快速。以轉速 11000 rpm 離心 10 min。
7. 上層澄清液丟棄，將離心管與離心產物一起抽氣乾燥一天。
8. 乾燥後的粉體秤重並以刮杓從離心管刮下，稍微以研鉢壓碎成粉狀，裝入樣品罐封存。
9. 取部份粉體置於坩堝，置入煅燒爐煅燒，煅燒程序為於 100 °C 下停留 30 分鐘，500 °C 下停留 1 小時，升溫速率皆為 10 °C/min，得到的氧化銅粉體裝入樣品罐封存。

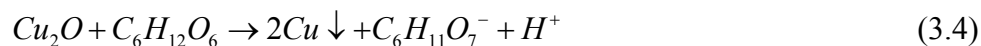
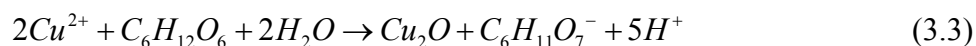


(b)

Fig. 3.1 (a)Experimental apparatus of continuous operation mode; (b)operating pattern of the spinning disk reactor.

### 3.2.2 以葡萄糖還原法製備銅粒子

本實驗以葡萄糖作為還原劑，以會解離出  $\text{Cu}^{2+}$  之化合物作為起始反應物，其與葡萄糖反應會先生成氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )，再進一步還原成  $\text{Cu}^0$ ，化學反應式如下：



其中，Eq.(3.3)反應較快，Eq.(3.4)反應速率則很緩慢。

#### a. 燒杯小型實驗

以燒杯實驗來尋找較適合的反應條件，本實驗以  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  或  $\text{Cu}_2\text{O}$  作為銅離子源，而兩者於水中的溶解度皆很小，因此反應中皆必需持續攪拌使之成懸浮液。燒杯實驗之示意圖如 Fig. 3.2 所示，900 mL 之高溫溶液中為  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (或  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 與 glucose，於 10 秒內加入不同濃度 100 mL 之 NaOH 溶液；依時間取樣迅速以 2.5  $\mu\text{m}$  濾紙抽氣過濾，抽氣乾燥後產物作 XRD 分析組成。

#### b. 循環式超重力系統實驗

本實驗系統參考王耀萱(2010)製備奈米銀的方式，但操作在較高的溫度下以加速反應進行，並且使用循環式操作以使反應完全。使用如 Fig. 3.3(a)之高溫超重力裝置圖，旋轉盤反應器之大小同前一節，但反應器外殼(7)改用不鏽鋼，並以絕熱棉包覆；儲槽(1)、(2)改用玻璃夾套結晶槽，與恆溫水槽(8)連接可控制槽內溶液溫度；氮氣管以加熱帶(12)纏繞約 30cm 長，可使通入反應器之氮氣升溫；反應器內加裝遠紅外線陶瓷加熱管(11)，可使反應器內部維持在較高的溫度，其垂直距離旋轉盤面約 3.5 cm，其相對大小及位置之正視圖如 Fig. 3.3(b)；其餘管線皆以絕熱棉包覆。

為了量測實驗時裝置內各點的溫度變化，於裝置上各點裝設溫度計，如 Fig. 3.4(a)所示：於液體進料口量測所得溫度為  $T_i$ ，反應器液體出口為溫度  $T_o$ ，反應器溫度為  $T_c$ ；於實驗操作時，隨時記錄三點的溫度變化。另外，以市售之電腦體溫計量測盤面溫度( $T_s$ )，此溫度計的量測端僅長約 1.5cm，將之彎曲後接觸盤面可量測表面溫度，為了避免影響盤面溶液的流動，僅在實驗開始前與結束後插入反應器中量測盤面溫度。實驗中，各點溫度隨時間量測結果如 Fig. 3.4(b)所示，由圖中可看出，反應器內部溫度約可維持在 110-120°C，盤面溫度則可維持在約

85°C，液體於反應器進出口的溫度皆約 76°C，兩者差僅約 0.5°C，故於第五章中循環式操作時皆以反應器出口溫度( $T_o$ )代表反應時的溫度。

參考 Fig. 3.3(a)，配製含銅離子之反應物  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  或  $\text{Cu}_2\text{O}$  懸浮液盛裝於儲槽(1)，並加入保護劑與葡萄糖；反應促進劑氫氧化鈉水溶液置於儲槽(2)。兩反應溶液分別加熱至所需溫度。實驗開始前先將旋轉盤反應器通入熱水，循環多次使裝置升溫至所需溫度；同時開啟氮氣管之加熱帶與反應器之遠紅外線加熱管。以離心泵(3)將兩反應液經液體分散器(5)噴入旋轉盤面(6)，因旋轉盤高速旋轉而使液體在轉盤上呈輻射狀甩出形成薄液膜，於液膜內反應產生橘紅色(類似蕃茄汁色)沉澱( $\text{Cu}_2\text{O}$ )，反應漿液由反應器下方漏斗流出，流回儲槽(1)與未反應之含銅離子溶液混合。待儲槽(2)之氫氧化鈉溶液流完後，所有漿液於儲槽(1)與旋轉盤反應器間繼續循環至所需時間，此時漿液已轉成亮紅色。反應後漿液收集於儲槽(1)，漿液經離心、清洗、乾燥後，可得到銅粉體。此循環式超重力之操作示意圖如 Fig. 3.5(a)所示。

氫氧化鈉與葡萄糖於常溫下並不會反應，故於以往超重力製備奈米銀的實驗時(王耀萱，2010)，葡萄糖與氫氧化鈉配製於同一槽中，為透明澄清的水溶液；硝酸銀與保護劑配製於另一槽中。然而進行還原銅的實驗時，曾將氫氧化鈉與葡萄糖置於同一儲槽中，加熱後發現溶液轉為褐色，推測應是葡萄糖於高溫高鹼性下產生褐變反應(Browning)，故為了避免此反應降低了葡萄糖之還原力，將葡萄糖置於銅離子端。

實驗步驟如下：

1. 配製指定濃度的含銅離子水溶液 500 mL，加入葡萄糖與保護劑，倒入儲槽(1)；指定濃度之  $\text{NaOH}$  水溶液 500 mL 置於儲槽(2)。兩槽溶液分別取樣測 pH 值，並加溫至所需溫度備用。
2. 將旋轉盤反應器通入 80-85°C 之去離子水，持續循環使整個反應器升溫至所需溫度，再將水流光。使反應器能暫時維持在高溫。
3. 打開氮氣鋼瓶閥並打開氮氣管之加熱帶(12)使其升溫，使通入反應器之氮氣在 60°C 以上。打開遠紅外線加熱器(11)，使反應器內空氣溫度維持在 110-120°C。
4. 將兩反應液以離心泵打入旋轉盤反應器進行反應，出口漿液流回儲槽(1)與未反應之溶液混合。儲槽(2)之氫氧化鈉流完後，所有漿液於儲槽(1)與旋轉盤反應器間繼續循環至所需時間。
5. 所有漿液流回儲槽(1)，測量漿液 pH 值，取樣以 11000rpm 轉速離心 10min。



6. 將離心後之上層澄清液丟棄，於離心管中倒入約 1:1 之丙酮：去離子水，攪拌並打散離心管底部的沉澱，並以超音波水浴震盪輔助使沉澱能迅速再分散入液體中，再以轉速 11000rpm 離心 10min。離心完此動作再重覆一次。
6. 將離心後之上層澄清液丟棄，於離心管中倒入丙酮至約 1/2 滿，打散離心管底部的沉澱，使之分散在丙酮中，此步驟的目的是使粒子表面殘留的水能被丙酮取代，使之後之乾燥較為快速。以轉速 11000rpm 離心 10min。
7. 上層澄清液丟棄，將離心管與離心產物一起抽氣乾燥一天。
8. 乾燥後的粉體秤重並以刮杓從離心管刮下，裝入樣品罐封存。

c. 兩階段式超重力系統實驗

裝置仍如同上一節所述之高溫裝置，與之不同的是 SDR 之出口漿液不再循環，並且產物漿液流入另一收集槽中以攪拌器攪拌一段時間至實驗終止，操作之示意圖如 Fig. 3.5(b)所示。本實驗將流量改成 1:1 皆為 0.2 L/min，反應物改為  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

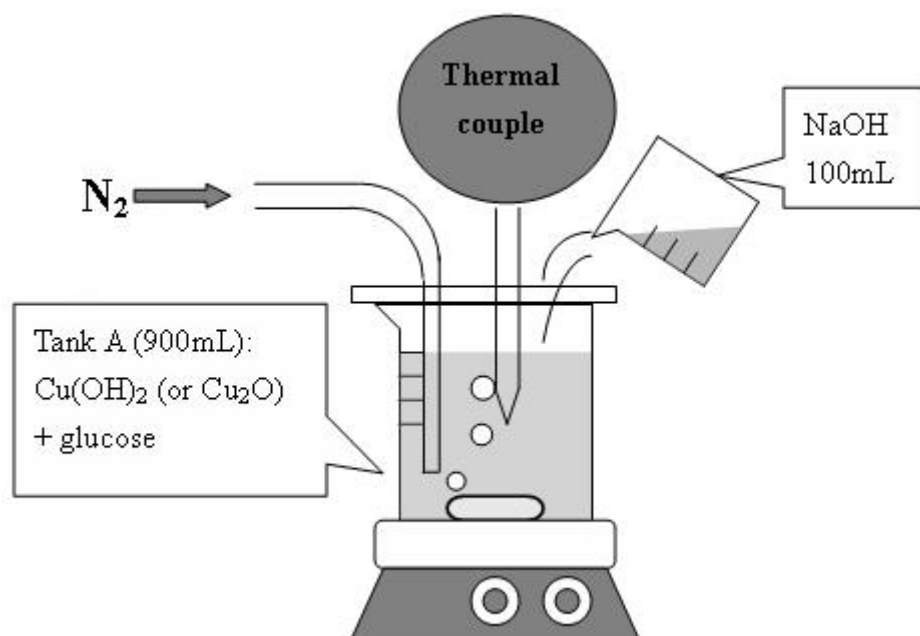
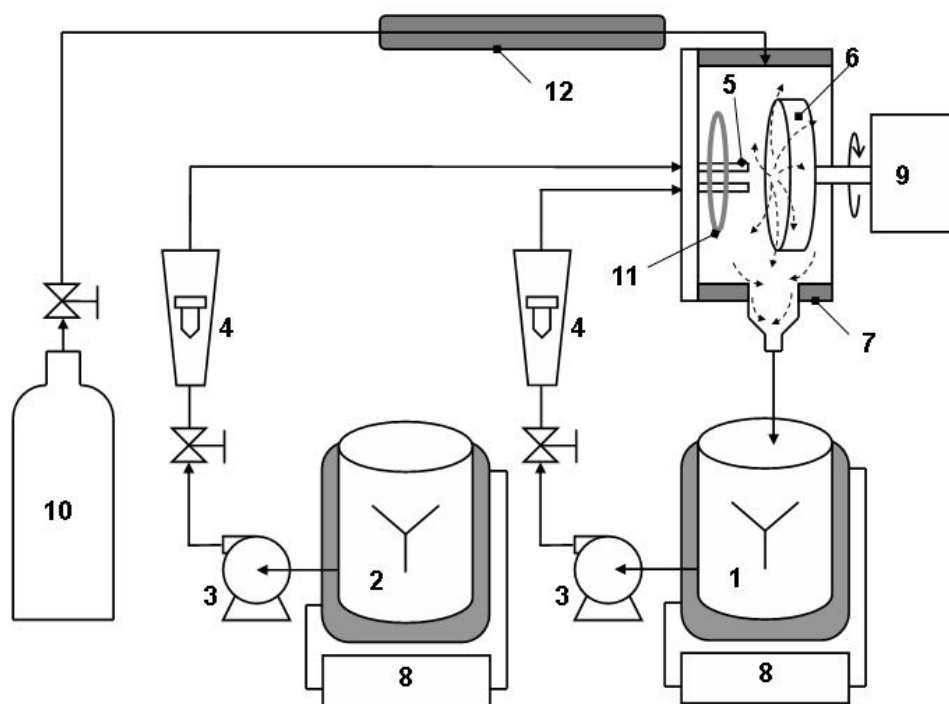


Fig. 3.2 Experimental setup of small-scale test of copper reduction.



- |                       |                              |                         |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1, 2: Jacketed tank   | 6: Spinning disk             | 10: Nitrogen cylinder   |
| 3: Pump               | 7: Reactor chamber           | 11: Far-infrared heater |
| 4: Flowmeter          | 8: Constant Temp. water bath | 12: Heater tape         |
| 5: Liquid distributor | 9: Motor                     |                         |

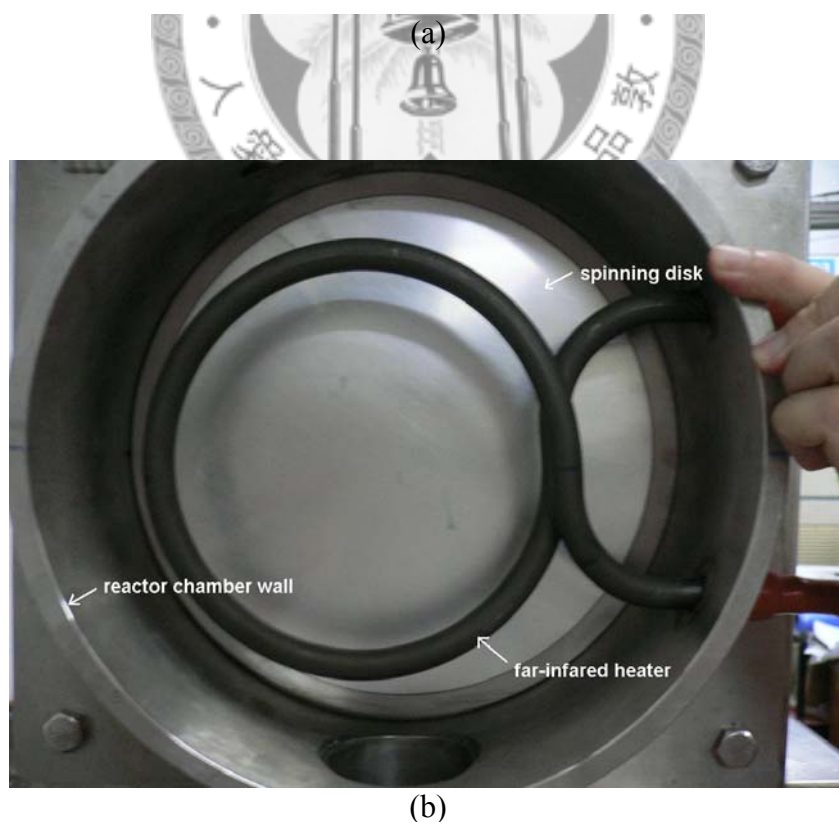


Fig. 3.3 (a)Experimental apparatus of high temperature operation mode; (b)the appearance of the far-infrared heater related to the spinning disk reactor.

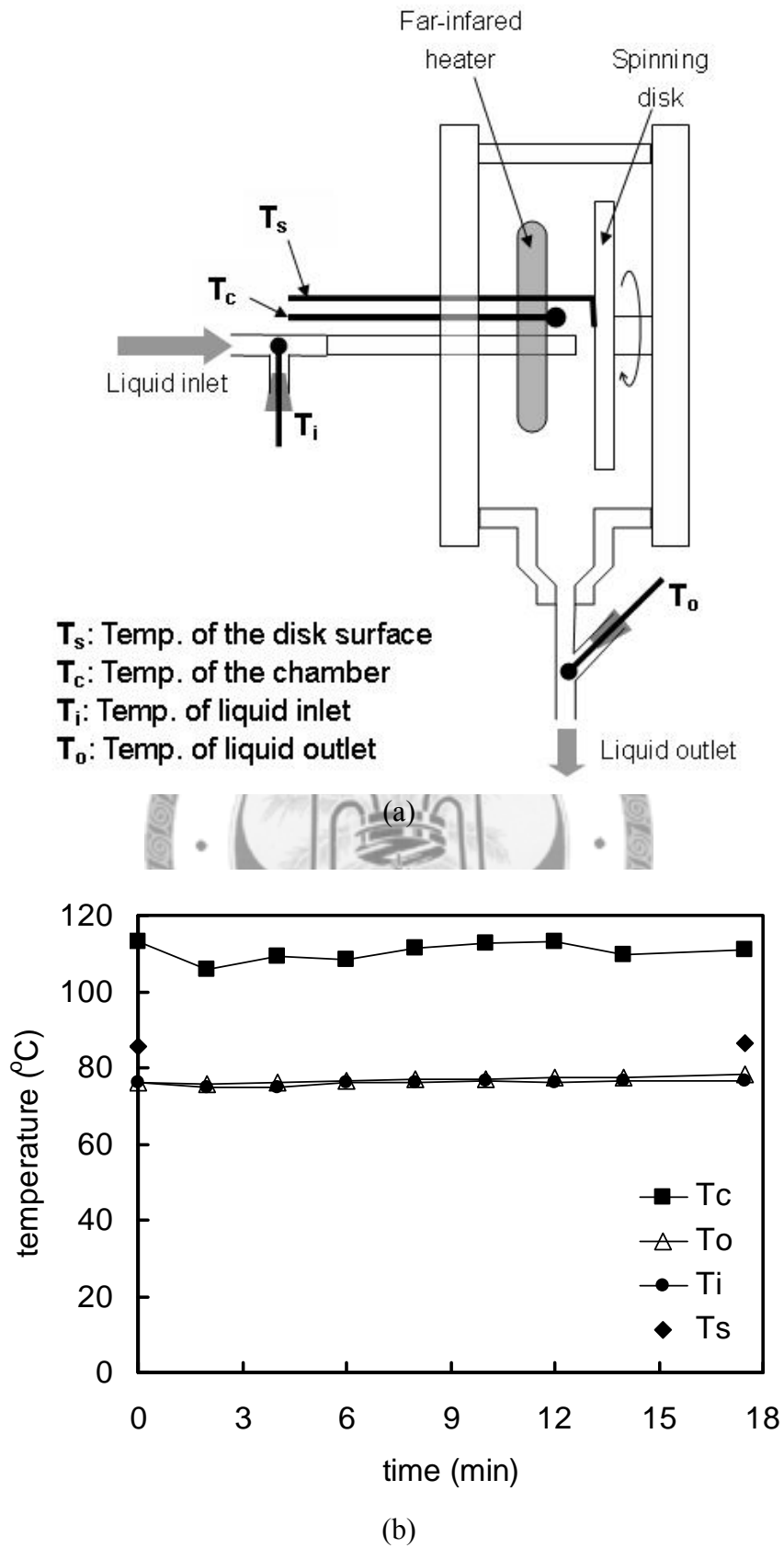


Fig. 3.4 (a) Positions of thermometers assembled in the high-temperature spinning disk reactor; (b) changes of temperature with time at different positions of reactor.

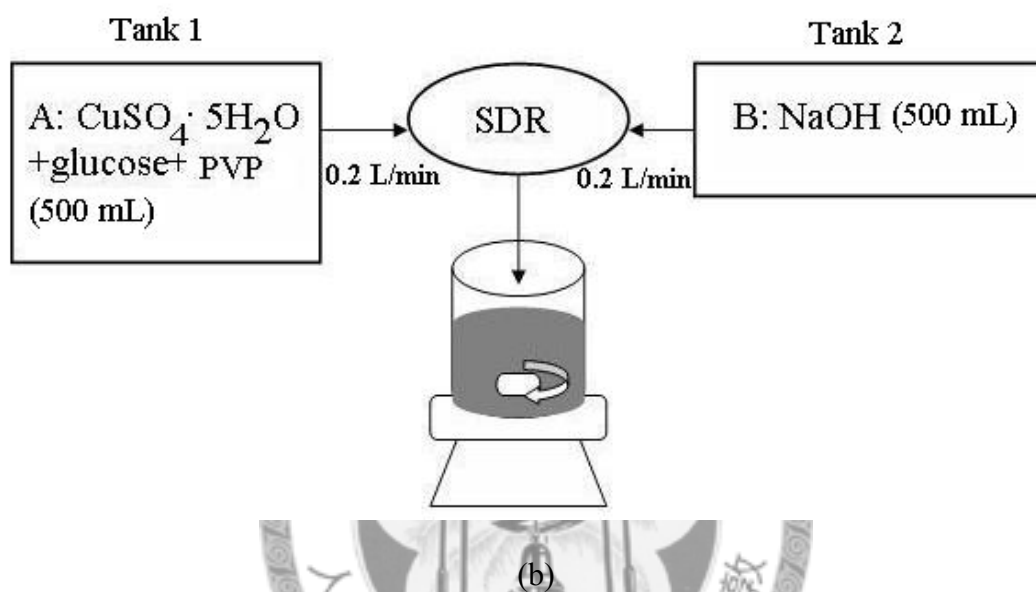
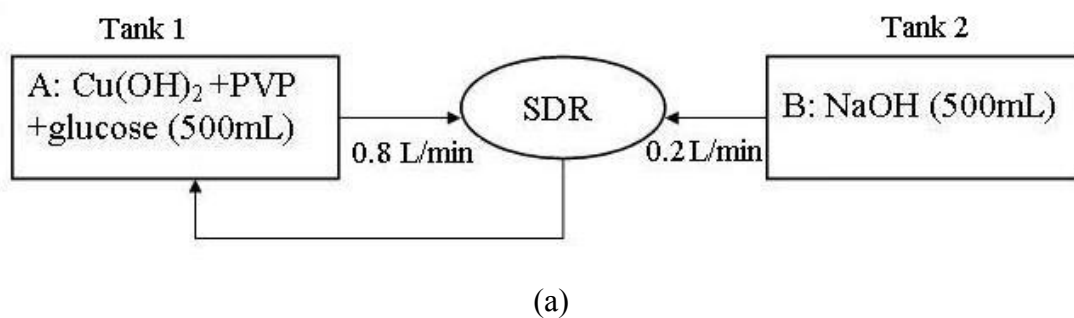
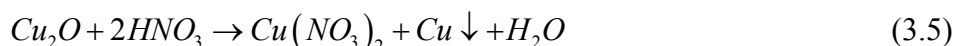


Fig. 3.5 Operating diagram for copper preparation with (a) recycle mode and (b) two-stage mode.

### 3.2.3 以硝酸還原法製備銅粒子

#### a. 製備銅粒子

銅(I)離子與稀硝酸反應，會同時生成銅(II)離子與零價銅，其氧化還原反應式如下：



本反應為快速沉澱反應，故使用連續式超重力系統如 Fig. 3.1(a)，配製反應液  $\text{Cu}_2\text{O}$  懸浮液及硝酸水溶液盛裝於儲槽(1)、(2)，將兩反應液經液體分散器(5)噴入旋轉盤面(6)，混合並反應產生沉澱，反應後漿液由反應器下方漏斗流出，收集於儲槽(8)。反應所得的漿液經離心、清洗、乾燥後，可得到乾燥的 Cu 粉體。由於本反應 2 mole  $\text{Cu}^+$  只能得到 1mole 之 Cu，反應後上層液含有 1 mole 之  $\text{Cu}^{2+}$ ，可以考慮將此上層液收集回收，再製成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  等化合物。由於  $\text{Cu}_2\text{O}$  之顆粒較大(約 1~4  $\mu\text{m}$ ，SEM 圖如 Fig. 3.6)，容易沉降在槽底，其懸浮液於反應前先以細胞粉碎機振盪 1 分鐘，並持續於 Tank 1 施以較強力之攪拌。

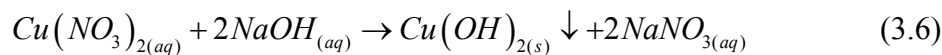
實驗流程圖如 Fig. 3.7 所示，詳細實驗步驟如下：

1. 分別配製指定濃度的  $\text{Cu}_2\text{O}$  與  $\text{HNO}_3$  溶液各 1 L，倒入兩反應槽，分別取樣測 pH 值。
2. 打開馬達開關使轉盤旋轉，調至所需轉速，並將旋轉盤反應氣通以氮氣。
3. 將兩反應液以離心泵打入旋轉盤反應器進行反應，調整流量後，收集出口之漿液。
4. 測量漿液 pH 值，取樣以 11000rpm 轉速離心 10min。
5. 將離心後之上層澄清液丟棄或另外儲存，於離心管中倒入約 1:1 之丙酮：去離子水，攪拌並打散離心管底部的沉澱，並以超音波水浴震盪輔助使沉澱能迅速再分散入液體中，使殘留在沉澱表面的鹽類溶解散入液體中，再以轉速 11000 rpm 離心 10min。離心完此動作再重覆一次。
6. 將離心後之上層澄清液丟棄，於離心管中倒入丙酮至約 1/2 滿，以刮杓攪拌並打散離心管底部的沉澱，使之分散在丙酮中，此步驟的目的是使粒子表面殘留的水能被丙酮取代，使之後之乾燥較為快速。以轉速 11000 rpm 離心 10 min。
7. 上層澄清液丟棄，將離心管與離心產物一起抽氣乾燥一天。
8. 乾燥後的粉體秤重並以刮杓從離心管刮下，裝入樣品罐封存。

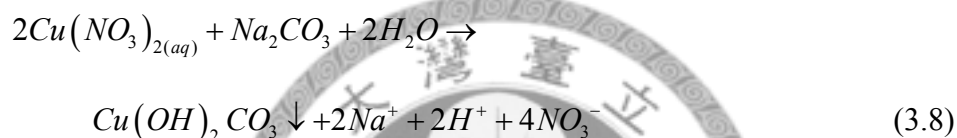
b. 銅(II)離子之回收製成氧化銅

將 a.部份步驟 5 之含銅離子離心上層液，使用旋轉盤反應器用以下兩種不同之方式製成氧化銅：

方法 1：上層液與 NaOH 反應製成 Cu(OH)<sub>2</sub>，加熱攪拌成 CuO，反應式如以下：



方法 2：如以下反應式所示，將上層液與 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反應製成 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，再如同 3.2.1 節之 Eq. 3.2 將之煅燒至 500°C 製成 CuO：



方法 1 之實驗流程圖如 Fig. 3.8(a)所示，實驗裝置則參考 Fig. 3.1(a)之連續式操作：將 Tank 1 中置入含硝酸銅之上層液，Tank 2 中置入 NaOH 水溶液，以 L<sub>1</sub>=L<sub>2</sub>=0.2 L/min 之流量打入 4000 rpm 之 SDR 反應產生 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉澱，出口漿液離心之後，將沉澱物於水中打散並攪拌，將其加熱至 65°C 後攪拌 5 分鐘，可生成氧化銅。將之離心清洗乾燥後可得到 CuO 粉體。

方法 2 之實驗流程圖如 Fig. 3.8(b)，操作方法同 3.2.1 節，僅僅將 Tank 1 中之溶液換成含硝酸銅之上層液。先以 SDR 製備出鹼式碳酸銅沉澱後，再將之煅燒成為氧化銅。

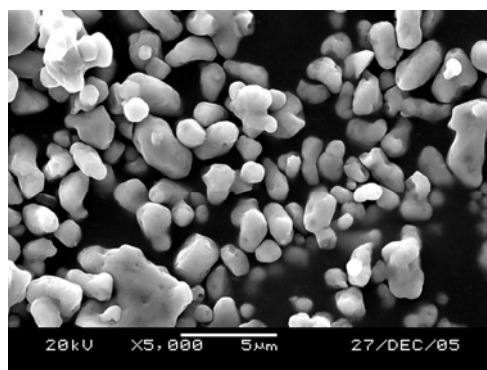


Fig. 3.6 SEM micrograph of  $\text{Cu}_2\text{O}$  purchased from 日本林純薬工業株式会社.

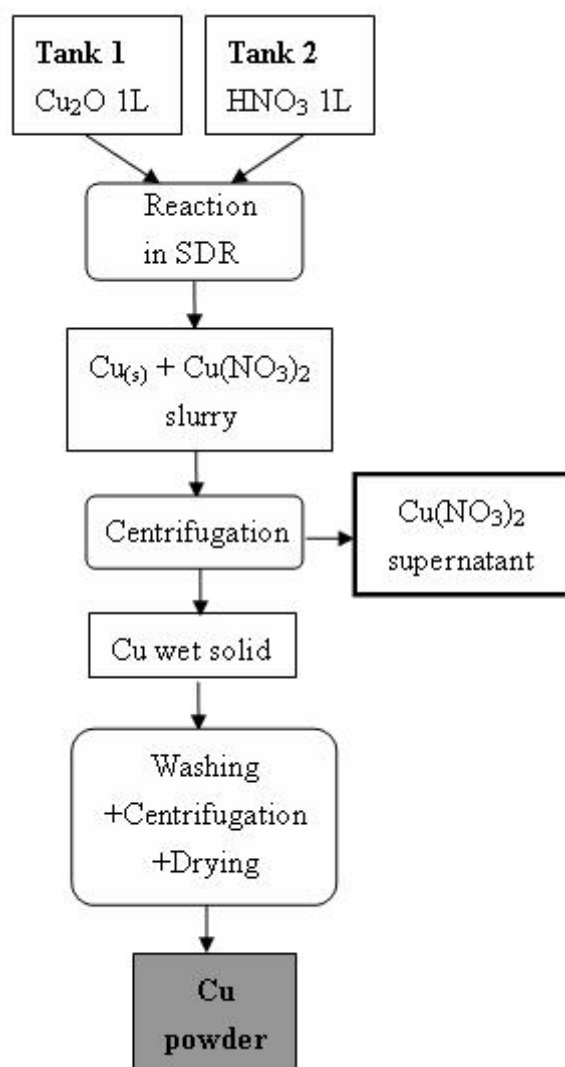


Fig. 3.7 Flowchart of copper preparation using nitric acid as reductant.

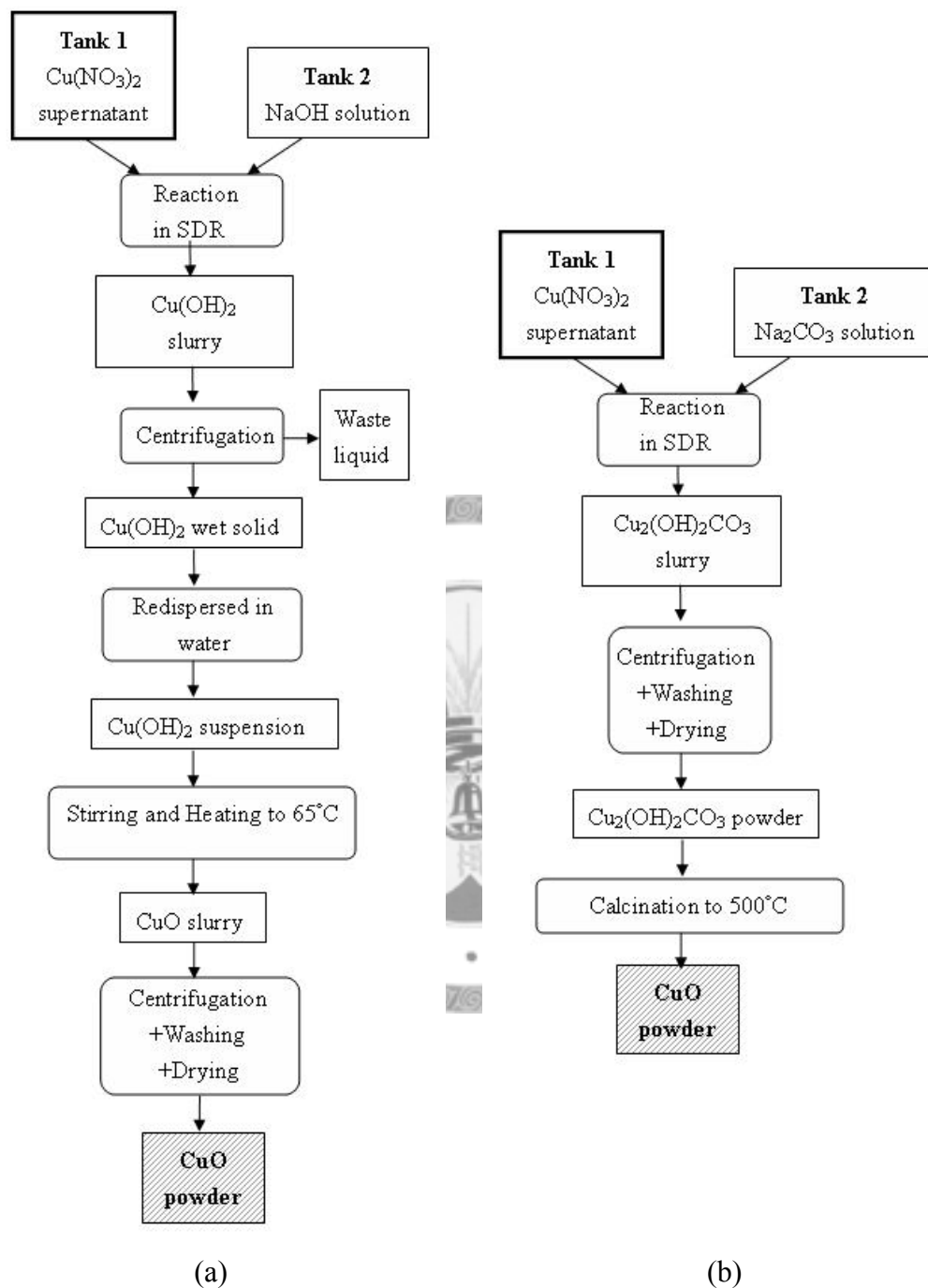


Fig. 3.8 Flowcharts of the copper recovery process: (a) method 1 and (b) method 2.



### 3.3 產物分析

將以超重力系統製備的粉體，以取樣得到的產物重/理論重量來換算得到產率。以 X 光繞射儀分析其晶體結構並計算一次粒子大小(primary particle size 或 crystallite size)，以電子顯微鏡觀察其晶貌(particle morphology)，以熱重分析儀分析其分解溫度，以紅外光譜判斷其官能基；或將粉體泡成懸浮液，以動態光散射儀分析其粒徑分佈與量測 zeta 電位。本節介紹各儀器之型號及使用方式。

#### 3.3.1 分析儀器

1. X 光繞射儀：XRD(X-ray diffractometer)，用以分析樣品之晶相，Philips 公司 X'Pert 型，光源為  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )，台大化工系共同儀器室。一次粒子大小是將樣品 X 光繞射圖譜之特徵峰的半高寬(full width at half maximum，Harold et al., 1974)採用 Debye-Scherrer formula 計算所得，其方程式如下所示。

$$D = \frac{0.9\lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos \theta} \quad (3.6)$$

其中  $D$  為一次粒子大小( $\text{\AA}$ )， $\lambda$  為 X-ray 之波長(本儀器為  $1.5418\text{\AA}$ )， $B$  為半高寬(徑度， $\text{degree} \times \pi/180$ )， $b$  為 instrument line-broadening(本儀器為  $0.003$ )， $\theta$  為繞射峰值位置。例如： $\text{CuO}$  於  $2\theta=35.43^\circ$  處有一繞射峰，其半高寬為  $0.7578^\circ$ ，可計算得一次粒子大小為  $11.3\text{ nm}$ 。欲分析混合物之各成份比例方法如下小節所述。

2. 掃描式電子顯微鏡：SEM(scanning electron microscope)，觀察乾燥粉體的晶貌、粒子大小與團聚狀況，JEOL 公司 J-5600 型，台大昆蟲系電子顯微鏡室。
3. 穿遂式電子顯微鏡：TEM(transmission electron microscope)，將粉體樣品泡於丙酮成  $0.1\text{wt}\%$  懸浮液，或將反應後濃漿液以丙酮稀釋，滴於銅網上，乾燥後觀察粉體之粒子大小與形狀。JEOL 公司 JEM1010 型，台大昆蟲系電子顯微鏡室。
4. 場發射槍掃描式電子顯微鏡：FEG-SEM(field emission gun scanning electron microscope)，可細部觀察粉體之顆粒大小與形狀，也可作元素分析(EDAX)。(a) Philips Tecnai 公司 F30 型，台大材料系電子顯微鏡室；(b) FEI Compony 公司，Nova 230 型，台大化工系粉粒體實驗室。
5. 熱重分析儀：TGA(thermal gravimetric analyzer)，記錄樣品重量隨溫度的變化，分析產物含水量以及分解溫度，PerkinElmer 公司 Pyris 1 TGA 型，台大化工系共同儀器室。

6. 傅立葉轉換紅外線光譜儀：FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)，用來檢測樣品之官能基，將樣品：KBr 以 1：20 混合後壓片即可量測，BIO-RAD 公司 FTS 3000 型，台大化工系高分子實驗室。
7. 動態光散射分析儀：dynamic light scattering analyzer(又稱 zeta-sizer)，利用雷射光經過懸浮粒子進行布朗運動時所產生散射條紋對時間的變化轉換成樣品粒徑分佈；若施加一電壓可由粒子之移動速率量測其 zeta 電位。Malvern 公司 Nano-ZS 型，台大化工系粉粒體實驗室。其詳細使用步驟如 3.3.3 小節所述。

### 3.3.2 以 X 光繞射圖譜分析銅之混合物各成份比例

欲粗估產物中  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  與  $\text{Cu}$  各成份所佔比例，將已知成份樣品之 XRD 圖譜之特徵峰強度比例製作檢量線。由於有三成份，故需分別作  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{Cu}$  與  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{Cu}(\text{OH})_2$  之檢量線。樣品以 Nacalai 公司之  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、以燒杯製備之  $\text{Cu}$  與  $\text{Cu}_2\text{O}$  依不同重量比混合配製而成，其分別為 100 %時之繞射圖如 Fig. 3.9(a)~(c)所示，其最高之特徵峰位置為  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}$  分別為  $38.7^\circ$ 、 $36.4^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 。舉例來說：一已知樣品為 60 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$  與 40 % $\text{Cu}_2\text{O}$  混合物，其圖譜如 Fig. 3.9(d)所示，於  $38.7^\circ$  與  $36.4^\circ$  強度扣除最低值後分別為 214 與 1118 cps (=16.1：83.9)，則可於檢量線圖上  $(x,y)=(\text{實際 } \text{Cu}_2\text{O} \text{ 百分比}, \text{特徵峰 } \text{Cu}_2\text{O} \text{ 百分比})$  點上(40, 83.9)；如此製成之檢量線圖如 Fig. 3.10 所示。由 Fig. 3.10(b)可知， $\text{Cu}_2\text{O}$  繞射強度比例未與實際之樣品的比例成線性關係，這是因為其中  $\text{Cu}_2\text{O}$  樣品本身之繞射峰強度較  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  高許多的緣故，因此只要存在少許  $\text{Cu}_2\text{O}$  則其峰值強度就佔很高的比例。使用此方法只能粗略估計各成份之比例，若要更精確的估算，則應將各峰值之面積積分後之比例作檢量線。

若一未知樣品的繞射強度  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ： $\text{Cu}_2\text{O}$ ： $\text{Cu}$  分別為 84.1：876.5：99.0，其中  $\text{Cu}_2\text{O}$ ： $\text{Cu}$ =89.9：10.1； $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ： $\text{Cu}_2\text{O}$ = 8.8：91.2；則可由 Fig. 3.10(a)中知實際  $\text{Cu}_2\text{O}$ ： $\text{Cu}$ =92：8；由 Fig. 3.10(b)知實際  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ： $\text{Cu}_2\text{O}$ =21：79，故三成份實際所佔總比例為  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ： $\text{Cu}_2\text{O}$ ： $\text{Cu}$ =19.7：73.9：6.4。

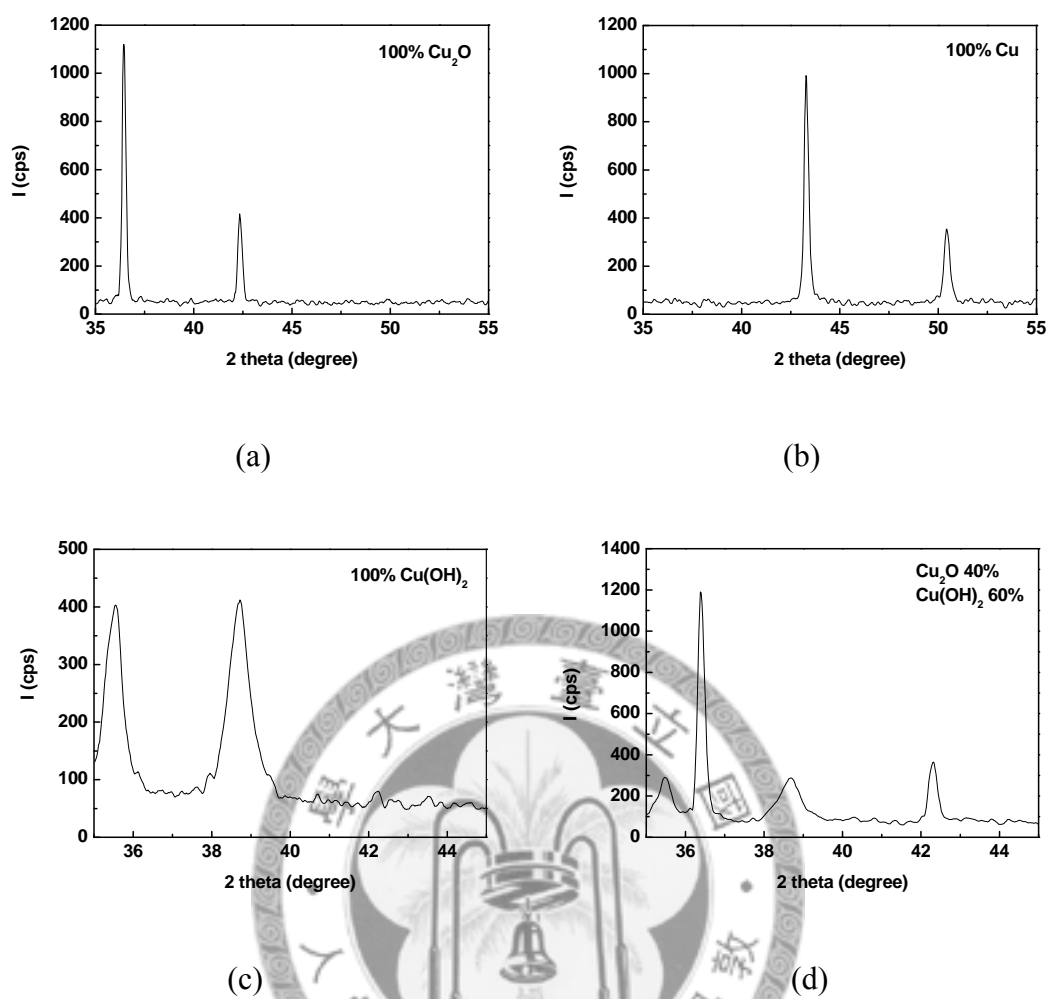
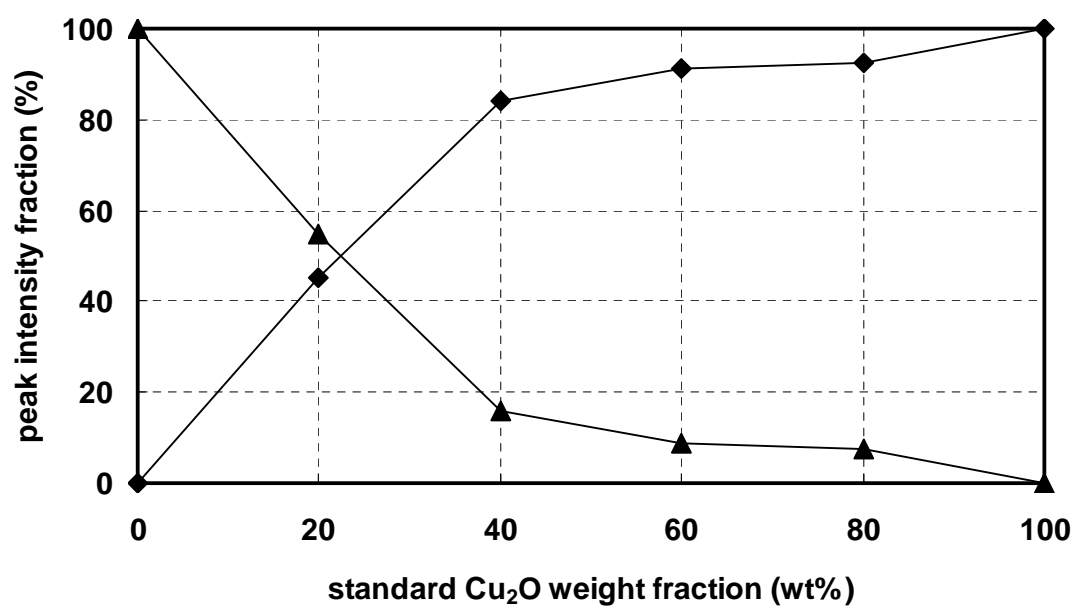
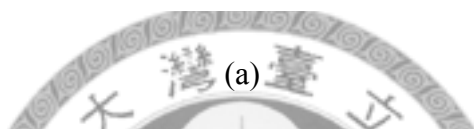
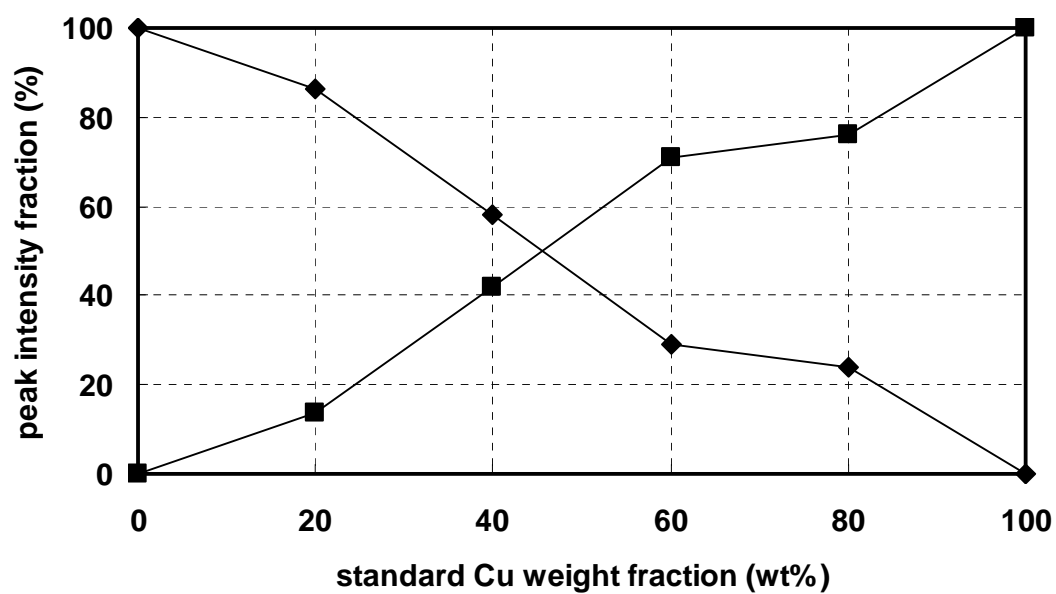


Fig. 3.9 XRD patterns of standard sample of (a)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{Cu}$ ; (c)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; (d) mixture of 60 wt%  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and 40%  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



(b)

Fig. 3.10 Calibration curve of XRD peak intensity ratio to weight ratio of standard: (a) Cu<sub>2</sub>O and Cu mixture; (b) Cu<sub>2</sub>O and Cu(OH)<sub>2</sub> mixture. (■)Cu; (◆)Cu<sub>2</sub>O; (▲)Cu(OH)<sub>2</sub>

### 3.3.3 分散方法與粒徑量測

由於以電子顯微鏡觀察，只能以照片初步判斷粒子大小，欲知粒子整體大小分佈情形，必須經由粒徑量測，而量測時則需配製穩定的懸浮液。由於本實驗製備出之各物系的粒子大小均小於 500 nm，若使用適當的分散劑可使其穩定懸浮超過 30 分鐘而不需攪拌，故可使用動態光散射儀量測粒徑分佈與 zeta 電位，該儀器可量測固含量極稀薄之懸浮液，且所需之樣品容量不超過 50 mL。

以超重力旋轉盤反應器製備出的氧化銅為煅燒後之乾粉，一開始先將約 0.01g 的 CuO 粉泡入不含分散劑之去離子水 50 mL 中，以超音波細胞破碎機以 165W 震盪 10 分鐘(震 10 秒，停 5 秒)，靜置 5 分鐘後量測其粒徑。發現粒徑分佈之峰值大於 100 nm，不符合電子顯微鏡所觀察到的粒子大小；而且懸浮狀況不穩定，約 30 分鐘內粒子全部沉降，故無法以此法製備出穩定的 CuO 懸浮液。

參考以往之經驗選定六偏磷酸鈉(NaHMP)作為分散劑(張名惠，2005；戴嘉德，2007)。由於此分散劑在較強之超音波震盪過程中可能不會完全溶解，或溶解後可能再析出，這些析出的物質約數百至數千奈米不等，以肉眼觀察樣品罐無法看出，但會嚴重影響到懸浮液中氧化銅的粒徑分佈，所以本實驗先配製 NaHMP 水溶液，將之以細胞破碎機連續震盪後，以 450 nm 之濾頭濾除析出之物質，以 zeta-sizer 檢查後發現粒數(Kcounts 值)極小，故之後使用此溶液作為量測背景時應不會影響氧化銅之粒徑分佈結果。量測氧化銅之粒徑分佈之步驟如下：

1. 配製 0.1 wt%之 NaHMP 水溶液，將之冰浴並以細胞破碎機打 1'30"(I=165W)。之後靜置 5 min。
2. 以 450nm 濾頭過濾此溶液，檢查：KCps<10，可作為量測之背景。
3. 加入 CuO 0.012 wt%，將之冰浴並以細胞破碎機打 10 min (I=165W，震 10 秒，停 5 秒)，靜置降溫 5min 後，可進行粒徑量測。

量測 zeta 電位之步驟與此相同，並且以 0.1 M 之 NaOH 與 HCl 調整懸浮液的 pH 值，可得各酸鹼度下之 zeta 電位，而此懸浮液的原始 pH 值約 8.4。

### 3.4 奈米流體的製備與分析

#### 3.4.1 氧化銅奈米流體的製備

本研究製備氧化銅奈米流體的方法為二步驟法(two-step method)(Lee et al., 1999)，係先以超重力旋轉盤反應器製備出氧化銅奈米粉體，再將之分散入液體中配成奈米流體，而使用的方法類似於前一節所述粒徑量測使用的分散方法，步驟如下：

1. 配製所需濃度之 NaHMP 水溶液 50 mL，將之冰浴並以細胞破碎機打 1'30" (I=165W)。之後靜置 5 min。
2. 以 450nm 濾頭過濾此溶液，作為背景溶液。
3. 加入所需重量之 CuO 粉體，將之冰浴並以細胞破碎機打 10 min (I=165W，震 10 秒，停 5 秒)，靜置降溫 5min 後即完成，並觀察其是否會沉降。
4. 量測其 zeta 電位、粒徑分佈與熱傳導係數。

由於氧化銅之比重約  $6.4 \text{ g/cm}^3$  (O'Neil, 2006)，因此若要配製 0.4 vol% 之氧化銅奈米流體，是將 2.56 g 的氧化銅粉配成 100 mL 懸浮液。

#### 3.4.2 奈米流體之熱傳導係數量測與預測

本研究使用之熱傳導係數分析儀(thermal properties analyzer, Decagon 公司 KD2)照片如 Fig. 3.11 所示，其量測原理為暫態熱線法(transient hot-wire method)(Lee et al., 1999)。其量測方法如下：樣品裝在 50mL 之試管中，置於恆溫水槽使其維持在  $20^\circ\text{C}$ ，將 6 公分長之探針浸入樣品中(如 Fig. 3.12)，按下量測開關，過 1.5 分鐘即量測完成，螢幕上會顯示樣品之熱傳導係數與量測之溫度；於量測過程中恆溫水槽之開關關閉，以免其電流影響到量測結果。該儀器之量測過程為：一開始 30 秒為溫度穩定時間，使探針與樣品溫度達平衡，亦可由讀值確定溶液之溫度是否穩定；接下來探針會通以能量  $q$  加溫周圍溶液 30 秒，這段時間最接近探針周圍的溶液溫度大約會上升約  $1^\circ\text{C}$ ；最後 30 秒為自然冷卻時間，儀器會記錄由各時間(t)下的溫度(T)，並由 Eq. (2.4)計算出樣品之熱傳導係數。每次量測之時間間隔為 5 分鐘以上，使溶液之溫度恢復穩定於  $20^\circ\text{C}$ ，以避免探針連續加溫，引起樣品之自然對流(natural convection)而影響熱傳導係數之量測結果。本實驗中，每個數據點為量測三次以上之平均結果，且使用的背景值( $k_0$ )為不含粉體之分散劑溶液。

本研究將量測所得之奈米流體熱傳導係數與使用 Maxwell model(Eq. 2.2)預測之結果作比較，使用之文獻數據：CuO 之熱傳導係數( $k_p$ )為  $33 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  (Liu et al.,

2006), 水、酒精與乙二醇之熱傳導係數分別為 0.598、0.170 與 0.256 W/m·K (Lide, 2007-2008)。



Fig. 3.11 Thermal properties analyzer. (Decagon, KD2)

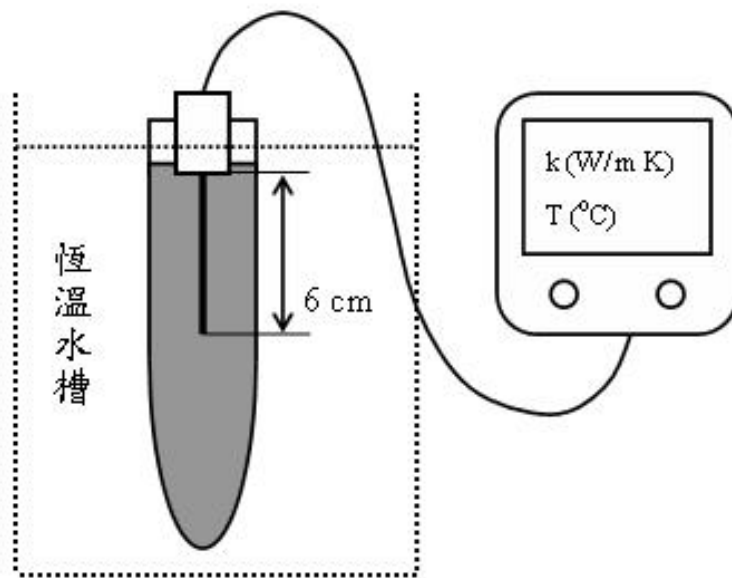


Fig. 3.12 Measurement of thermal conductivity using the thermal properties analyzer (Decagon, KD2)

## 第四章 以旋轉盤反應器製備氧化銅奈米粒子

本章敘述以旋轉盤反應器製備氧化銅之實驗結果，其中探討各操作變數如反應物濃度、反應 pH 值、旋轉盤轉速與液體流量等對氧化銅粒徑之影響，並將所得之氧化銅粉體製成氧化銅-水奈米流體，然後量測其熱傳導係數並與文獻及計算值作一比較。

### 4.1 反應物濃度效應

進行本實驗之沉澱反應操作時，首要之道為找出適合的濃度操作範圍。由文獻回顧可知，反應物的濃度改變會影響反應時的過飽和度，進而改變成核之驅動力而影響成核速率與成核數量，對於粒子大小與產率會有最直接的影響(Tai et al., 2002)。而且，以往以超重力系統製備氫氧化鎂或碳酸鹽微粒時，濃度皆為非常重要之操作變數(Tai et al., 2006&2007)：當濃度高時，因成核速率快，故所得之粒子較小；但濃度太高時，溶液中的粒子容易團聚而生成大型團聚體。

由於本反應為快速沉澱反應，且實驗中無添加保護劑或分散劑，故所得之產物產率(產物 CuO 重/理論 CuO 重)都可達 90 % 以上，因此僅探討各變數對於 CuO 粒徑的效應。本實驗之其他固定條件如下：旋轉盤轉速(N)固定在儀器之最高轉速 4000 rpm，兩反應物流量( $L_1$ 、 $L_2$ )定在最小流量 0.2 L/min，反應物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之濃度比為 Eq. 3.1 中之化學劑量比 1 : 1。選擇這些條件的原因是根據以往製備其他物系如氫氧化鎂或碳酸鹽時，轉速越高與流量越小時，可以得到較小的粒子，這些變數效應將於後兩節中再次討論(Tai et al., 2006&2007)。

改變反應液濃度由 0.01 M 至 0.40 M，探討濃度對於氧化銅粒徑的影響。最低操作濃度之指定，是由於一公升之 0.01 M 硫酸銅溶液與一公升之 0.01 M 碳酸鈉反應後之漿液，後處理及煅燒後其理論 CuO 產量為 0.40 g/L，若濃度再低則不利於產物的收集。最高濃度界限之指定，則是由於 CuO 之前驅物沉澱含有氫氧根，粒子與溶液分子易形成氫鍵使沉澱物呈現些許膠狀，其濃稠度會隨濃度升高而提高；於實驗中發現，硫酸銅濃度於 0.4 M 時，所得到之 CuO 理論產量約 15.91 g/L，此時前驅物漿液已非常濃稠，流動性不佳且部分呈現膏狀滑落管壁，故濃度不應再向上提升。

本實驗中，將  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  與  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  同時由 0.01 M 至 0.40 M，所得產物以動態光散射儀所測得的粒徑結果列於 Table 4.1 與 Fig. 4.1 & 4.2。由 Table 4.1 與 Fig. 4.1 可看出，濃度由 0.01 M 提升至 0.10 M 時，平均粒徑之變化不大，體



積平均粒徑可維持在 55~65 nm 之間，數目平均粒徑則介於 44~50 nm 之間。推測其原因為此反應屬於快速沉澱反應，濃度於此範圍提供之過飽和度已相當大，因此成核速率皆相當快速而使粒子大小皆很小且沒有太大的改變。但當濃度由 0.10 M 升高至 0.40 M 時，平均粒徑則會隨濃度增加而增大，體積平均粒徑會由 63.3 nm 升至 167.2 nm，升高了兩倍之多；數目平均粒徑會由 48.3 nm 升至 93.2 nm，亦增大了一倍。推測此原因為過飽和度已經過高，溶液中會瞬間產生大量細小的前驅物晶核，而這些晶核因距離接近，容易因碰撞而成聚集體，就算經煅燒後仍無法使粒子間之連接處斷開。Fig. 4.2(a)為濃度與氧化銅體積粒徑分佈之關係圖，由圖中可看出，濃度 0.01 M 至 0.10 M 之粒徑分佈極為相近，90 vol.% 以上之粒子分佈於約 30~150 nm；而隨著濃度超過 0.10 M 後，粒徑分佈亦漸變寬廣至數百 nm；而由 Fig. 2.2(b)之累積體積粒徑圖可知，於濃度 0.10 M 以下時，大小超過 100 nm 的粒子比率約 4 vol.%，但於濃度 0.40 M 時則增加至約 65 vol.%。由此可知，團聚體於超過 0.10 M 時會大量增加，使粒徑大幅度上升。

在晶貌方面，將濃度為 0.10 M、0.20 M 與 0.40 M 下的樣品以 FEG-SEM 觀察，所得的結果如 Fig. 4.3 所示，由 Fig. 4.3(a)可看出氧化銅粒子呈類球狀，單一粒子大小約 20-30 nm，有少數聚集的情形；濃度升高至 0.2 M 時，如 Fig. 4.3(b)所示，粒子大小沒有太大的變化，聚集體則稍為增加；當濃度升高至 0.4 M 時，如 Fig. 4.3(c)所示，單一粒子大小稍變大至 40-50 nm，但會出現超過 100 nm 以上之聚集體。此 SEM 之觀察結果與前述以粒徑量測儀之分析結果可相呼應。

為了鑑定其晶體結構，分別取濃度為 0.10 M、0.20 M 與 0.40 M 下的樣品作 XRD 分析，結果如 Fig. 4.4，其中可看出三者繞射圖譜差異不大，與 Fig. 2.1 之標準繞射圖譜相比可知皆為單斜晶相。將  $2\theta = 35.4^\circ$  之繞射峰半高寬以 Eq. 3.6 計算出之一次晶粒大小(primary particle size)與動態光散射儀量測之粒徑大小作一比較列於 Table 4.2，由表中可看出，當濃度由 0.10 M 上升至 0.40 M 時，一次晶粒大小由 11.3 nm 升至 20.2 nm，遠小於以動態光散射儀所測得之體積平均粒徑則由 63.3 nm 升至 167.2 nm，由此可知以 XRD 分析無法有效顯示出粒子團聚的狀況，因此之後討論其他變數時仍以動態光散射儀量測之結果作為依據。

由本節之實驗結果，之後改變其他操作條件時，選擇將  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  與  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  定於 0.1 M 作為固定條件，其體積平均粒徑在 65 nm 以下，產物漿液流動性佳且產量也較大，方便操作與取樣分析。

Table 4.1 Effects of reactants concentration on volume mean and number mean particle size of CuO nanoparticles. Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]=1$ ,  $N=4000\text{rpm}$ ,  $L_1=L_2=0.2\text{ L/min}$ .

| Run No. | $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$<br>(M) | Volume mean size<br>(nm) | Number mean size<br>(nm) |
|---------|--|--------------------------|--------------------------|
| 080717a | 0.01   | 56.7                     | 44.2                     |
| 080407a | 0.05   | 60.3                     | 45.7                     |
| 080124a | 0.10   | 63.3                     | 48.3                     |
| 080326a | 0.20   | 94.3                     | 63.7                     |
| 080326b | 0.30   | 122.3                    | 75.3                     |
| 080328b | 0.40   | 167.2                    | 93.2                     |

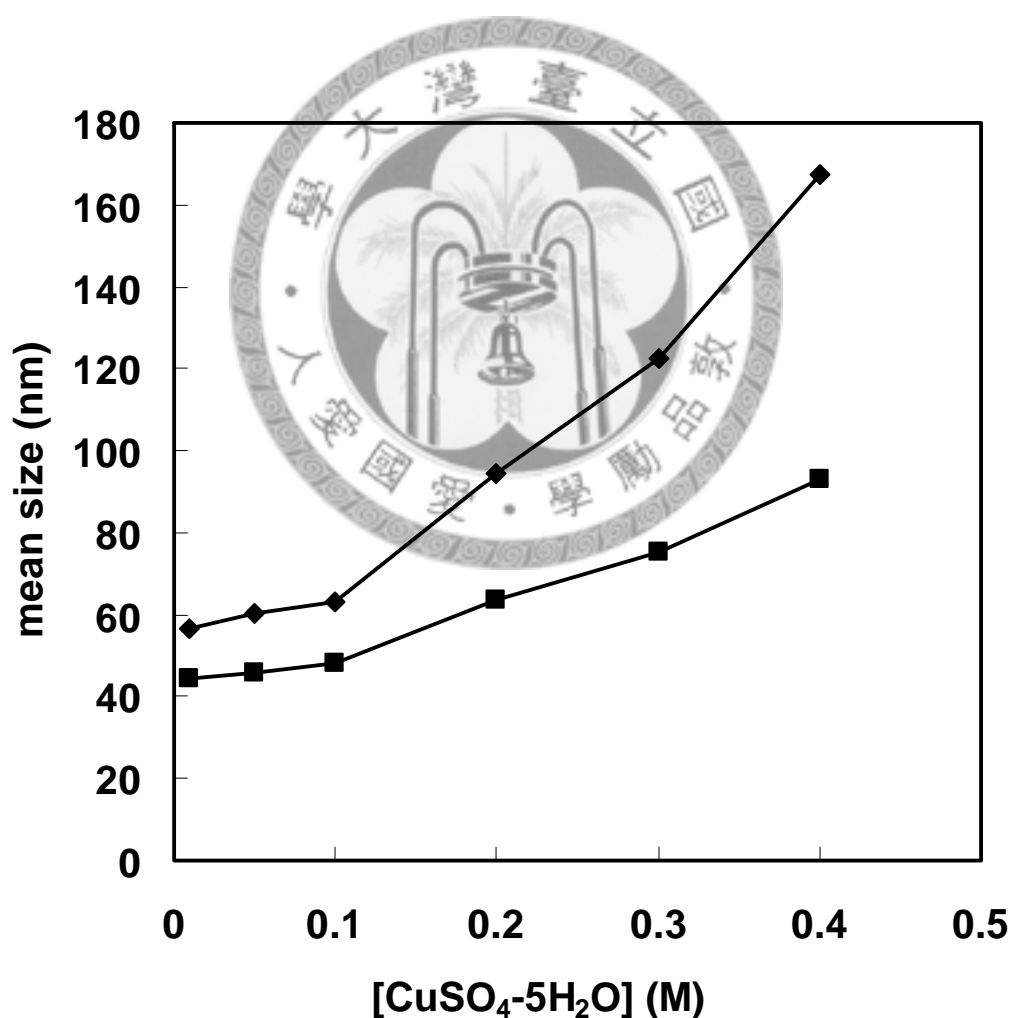
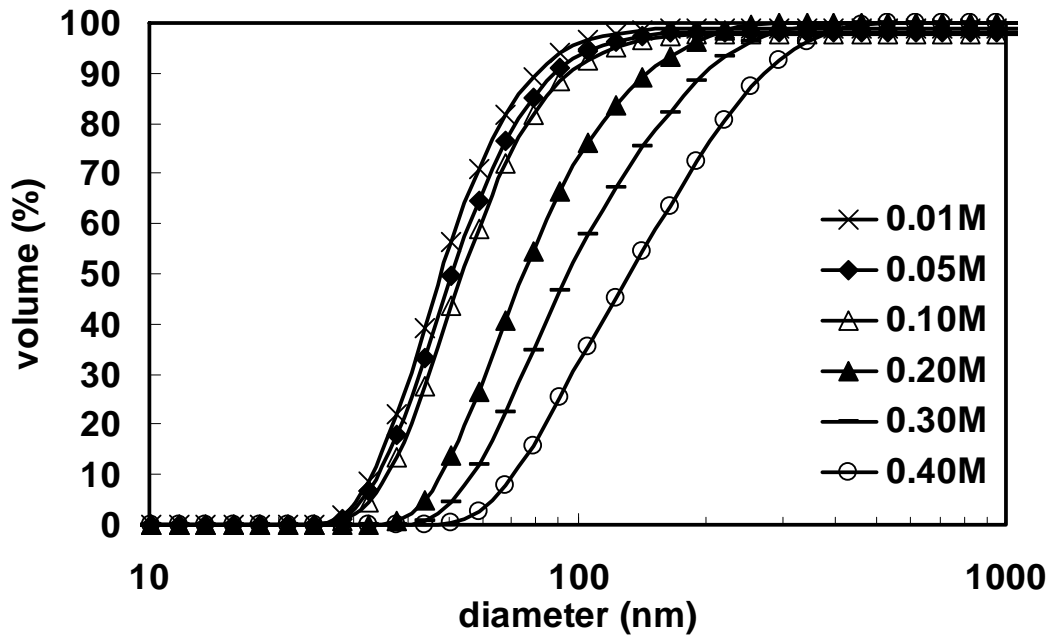
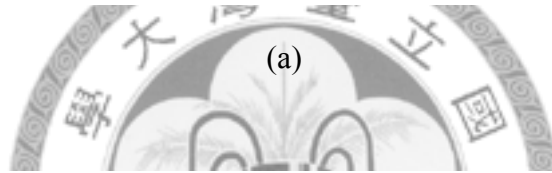
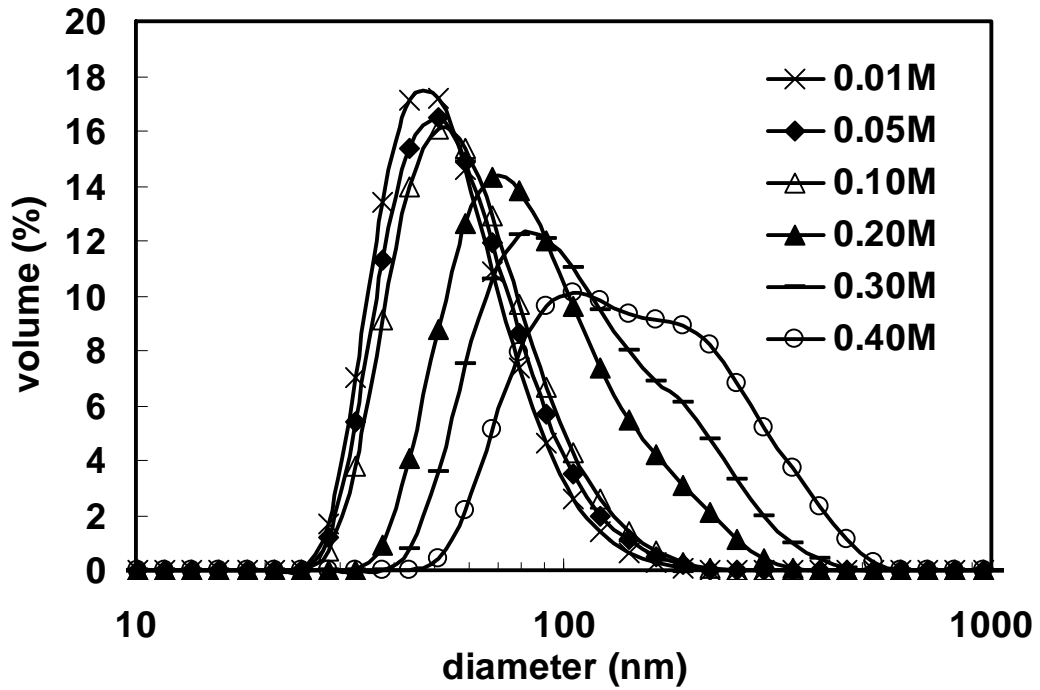
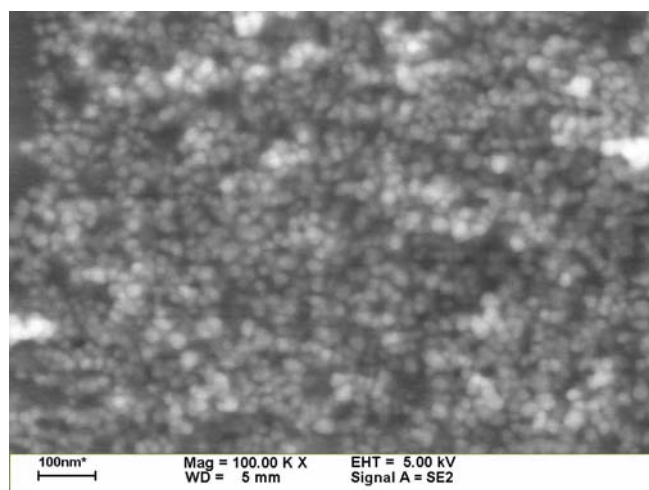


Fig. 4.1 Effect of reactant concentration on volume mean size (◆) and number mean size (■) of CuO nanoparticles. Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]=1$ ,  $N=4000\text{rpm}$ ,  $L_1=L_2=0.2\text{ L/min}$ .

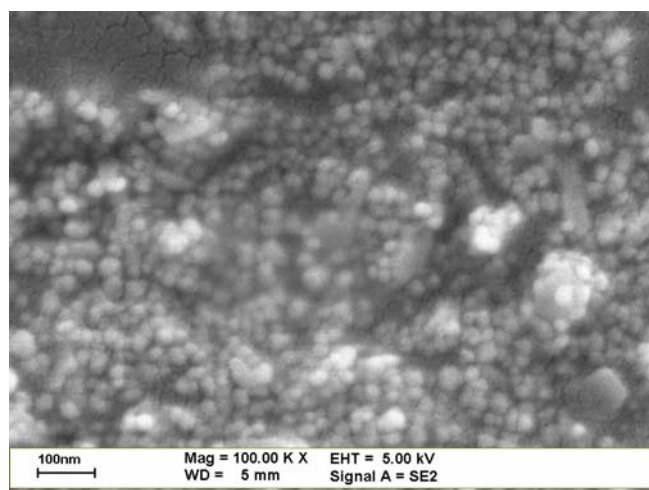


(b)

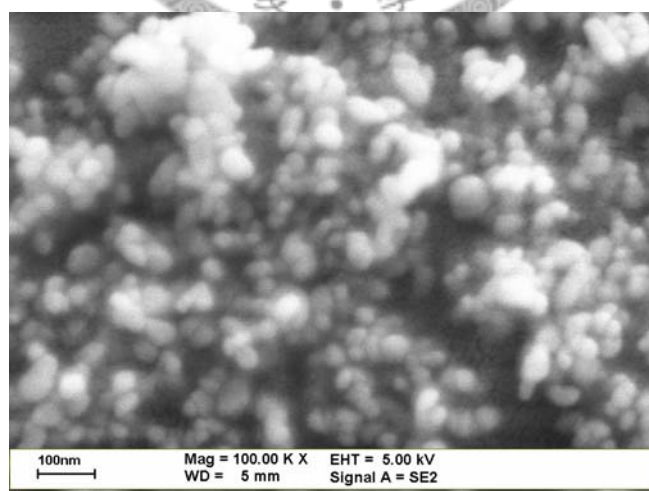
Fig. 4.2 (a) Differential and (b) cumulative particle size distribution of CuO under different concentrations of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]=1$ ,  $N=4000\text{rpm}$ ,  $L_1=L_2=0.2\text{ L/min}$ .



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.3 FEG-SEM micrographs of CuO nanoparticles under different concentrations of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : (a) 0.1 M; (b) 0.2 M; (c) 0.4 M. Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 1$ ,  $N = 4000\text{rpm}$ ,  $L_1 = L_2 = 0.2\text{ L/min}$ .

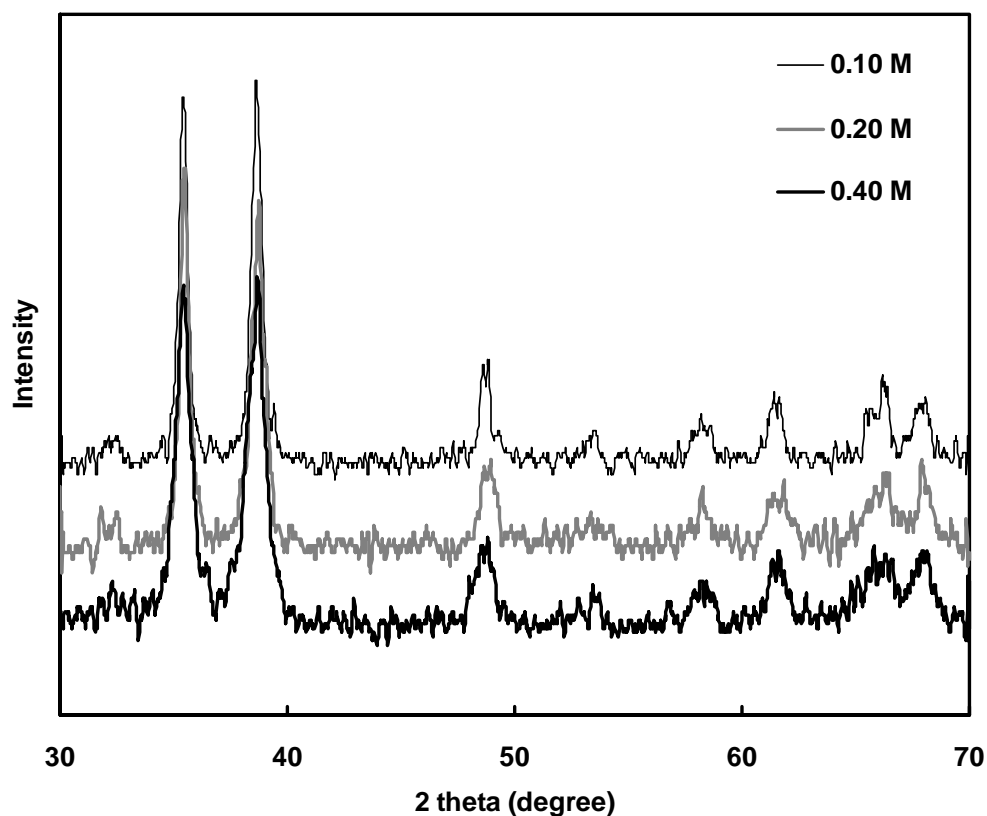


Fig. 4.4 XRD patterns of CuO nanoparticles under different concentrations of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]=1$ ,  $N=4000\text{rpm}$ ,  $L_1=L_2=0.2\text{ L/min}$ .

Table 4.2 A comparison of crystallite size of CuO nanoparticles determined by the method based on Debye-Scherrer formula using the XRD patterns and by the dynamic light scattering analyzer under different reactant concentrations. Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]=1$ ,  $N=4000\text{rpm}$ ,  $L_1=L_2=0.2\text{ L/min}$ .

| Run No. | $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$<br>(M) | volume mean size<br>(nm) | crystallite size<br>(nm) |
|---------|--|--------------------------|--------------------------|
| 080124a | 0.10   | 63.3                     | 11.3                     |
| 080326a | 0.20   | 94.3                     | 15.8                     |
| 080328b | 0.40   | 167.2                    | 20.2                     |

## 4.2 流量效應

使用旋轉盤反應器時，液體流量會影響到盤面上的液膜厚度，進而影響混合效率。如文獻回顧 2.4.3 節所言與 Fig. 2.35 之分離指標可知(陳昱劭，2004)：液體流量由 260 mL/min 升至 900 mL/min 時，於轉速為 2300 rpm 下  $X_s$  會由 0.006 上升至 0.014，轉速 1800rpm 下  $X_s$  會由 0.007 上升至 0.017，液體流量增加會造成  $X_s$  的增加，表示液體流量較小時微觀混合效果較好。此處需留意此液體流量是兩股液流流量的總合而非指單一股液流之流量，且進行分離指標之實驗時，兩股液流的流量比為 11:1 而非 1:1，故本實驗其只能定性地對照其實驗結果。而以往在採用旋轉盤反應器製備氫氧化鎂時，液體流量較小製備出的粒子也較小，與微觀混合之結果可相印證。(張名惠，2005；戴嘉德，2006)

本實驗中，將兩反應液濃度固定於 0.10 M，轉速固定在 4000rpm，同時改變兩反應液流量( $L_1, L_2$ )由 0.2 L/min 至 5.0 L/min，製備出之氧化銅粒徑與流量之關係列於 Table 4.3 與 Fig. 4.5。由表中與圖中可看出，液體流量小於 3.0 L/min 時，流量的變化對於氧化銅粒徑之影響不大，體積平均與數目平均粒徑分別在  $61.3 \pm 4$  nm 與  $47 \pm 4$  nm；當兩反應液之流量大於 3.0 L/min 時，粒子才會稍微變大，至流量於 5.0 L/min 時，體積平均粒徑增為 74.6 nm，數目平均粒徑則在 51.5 nm。不同流量下的累積體積粒徑分佈圖如 Fig. 4.6 所示，由圖中可看出只有流量為 5.0 L/min 時，超過 100 nm 的粒子才明顯增加至超過 10 vol.%。由此可知，流量在 0.2 L/min 升至 3.0 L/min 時，盤面增加的液膜厚度對混合效率的影響不大，因此對粒徑的影響不大；然而，由於本實驗反應器出口為氧化銅前驅物，故流量仍可能對前驅物的粒徑造成影響，但煅燒成氧化銅後此效應的影響變得不明顯。流量由 3.0 L/min 升至 5.0 L/min 時，盤面之總流量由 6.0 L/min 增為 10.0 L/min，此流量為相當大的流量，於旋轉盤表面流動之液膜增厚許多，液膜內過飽和度分佈可能較不均勻，造成某些區域之反應未完全，而流至收集槽中才成核，因槽中混合較差而團聚成較大的粒子。另外，由於流量大於 1.5 L/min 時，噴嘴孔徑會由 0.2 公分改為 0.7 公分，因此造成液體噴上盤面時的速度差異，此變化亦可能影響到混合效率，進而影響到氧化銅的粒徑分佈。

由以下公式(Eq. 4.1)計算各流量下每日氧化銅之產能(P)，並將結果列於 Table 4.3 之最右欄中：

$$\begin{aligned} P(\text{kg CuO/day}) = & L_1(\text{flow rate of feed})(\text{L/min}) \times 60(\text{min/h}) \times 24(\text{h/day}) \times \\ & [\text{Cu}^{2+}](\text{mol/L}) \times \text{yield}(\text{mol of CuO/mol of Cu}^{2+}) \times \\ & 0.08(\text{kg CuO/mol of CuO}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

由結果可知，當流量為 5.0 L/min 時，CuO 有最大的產能，可達 54.83 kg/day；但若要考慮體積平均粒徑在 65 nm 以下，則以流量 3.0 L/min 時會有最大的產能 34.56 kg/day，相當有利於工業上大量生產。之後進行改變其他操作條件之實驗時，因考慮粒徑在 65 nm 以下，而且在實驗室能進行後處理的離心及乾燥量有限，故將流量定於 1.5 L/min，此時的體積平均粒徑為 58.3 nm，數目平均粒徑為 45.4 nm。

Table 4.3 Effect of reactant flow rate on CuO particle size. Other fixed operating conditions: N=4000rpm,  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.10 \text{ M}$ ,  $L_1=L_2$ .

| Run No. | Flow rate ( $L_1$ )<br>(L/min) | Volume mean<br>size (nm) | Number mean<br>size (nm) | Production rate<br>(P) (kg CuO/day) |
|---------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 080124a | 0.2                            | 63.3                     | 48.3                     | 2.21                                |
| 080423b | 1.0                            | 63.0                     | 50.7                     | 11.52                               |
| 080423a | 1.5                            | 58.3                     | 45.4                     | 17.03                               |
| 080428a | 2.4                            | 62.7                     | 46.3                     | 26.26                               |
| 080428b | 3.0                            | 59.2                     | 44.5                     | 34.56                               |
| 080514  | 5.0                            | 74.6                     | 51.5                     | 54.83                               |

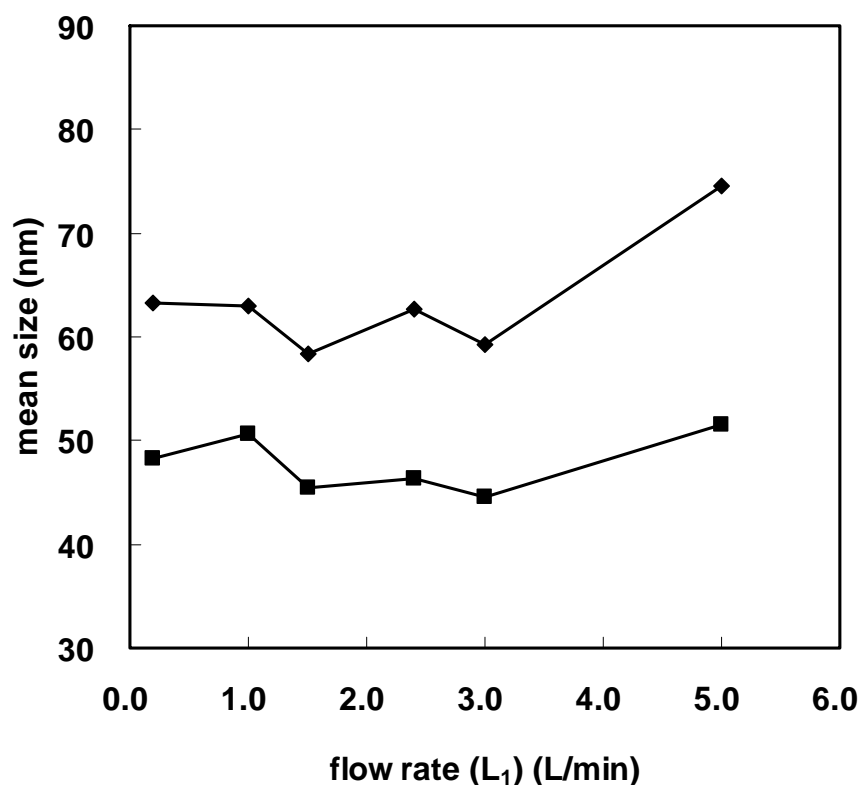


Fig. 4.5 Effect of reactant flow rate on volume mean size (◆) and number mean size (■) of CuO nanoparticles. Other fixed operating conditions:  $N = 4000\text{rpm}$ ,  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.10\text{ M}$ ,  $L_1=L_2$ .

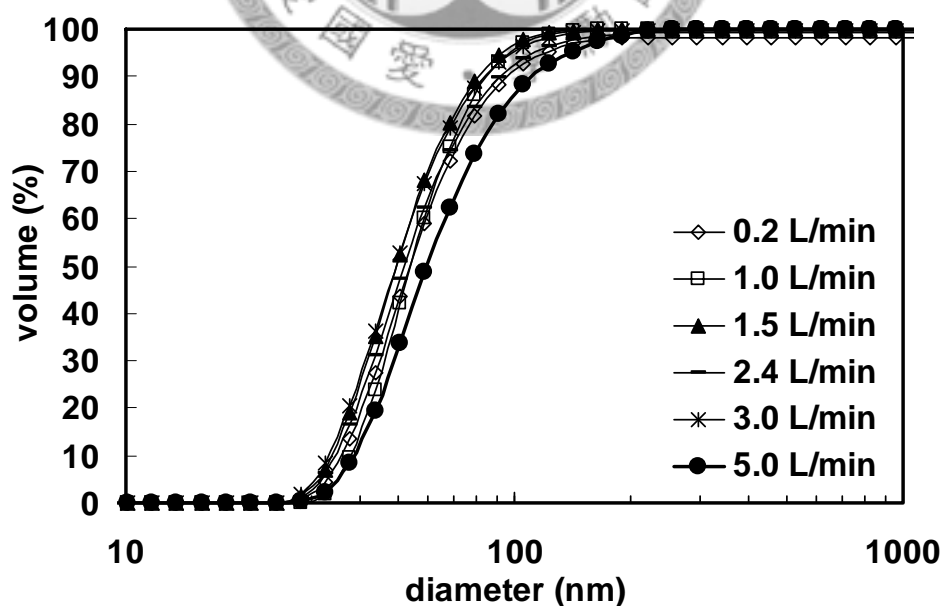


Fig. 4.6 Cumulative particle size distribution of CuO under different reactant flow rate of tank 1 ( $L_1$ ). Other fixed operating conditions:  $N=4000\text{rpm}$ ,  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.10\text{ M}$ ,  $L_1=L_2$ .



### 4.3 轉盤轉速效應

要製備出均勻的小顆粒，必要條件是溶液在成核前達到高而均勻的過飽和度，也因此反應器之混合速率與效率為重要關鍵。在混合速率方面，Chen et al.(2000)計算旋轉填充床內達到微觀混合所需時間(micromixing time,  $t_m$ )約為 10-100 $\mu$ s，而於水溶液中碳酸鈣之成核引發時間  $\tau \approx 1$ ms，因此  $\tau > t_m$ ，故於成核前反應溶液已混合均勻，因此可製備出小而均勻的碳酸鈣粒子。Mohr & Newman (1976) 以及 Law et al.(1981)則提出：旋轉盤之轉速越高時，轉盤上液膜由層流(laminar)發展為紊流(turbulent)之位置離轉盤中心越近，因此盤面上紊流區佔的比例越大，質傳效果越好，產率也越高。王耀萱(2010)計算旋轉盤面上流體發展為紊流區的半徑：當轉速從 1000 提高到 4000rpm 時，紊流區所處的半徑位置從 5.80cm 縮短至 2.90cm，皆小於盤面半徑(9.75cm)，因此製備出之銀粒子粒徑僅隨轉速上升而微微下降。另一判斷反應器混合效率的方法為分離指標(陳昱劭，2004)，Fig. 2.35 為旋轉盤反應器之分離指標與轉速之關係，由圖中可看出：當液體流量為 900 mL/min 時，隨轉盤轉速由 600 rpm 上升至 2300 rpm 時，轉盤上之液膜厚度會減小，分離指標( $X_s$ )會由 0.092 下降至 0.014，表示轉速越大，微觀混合效果越好。而以旋轉盤反應器製備微粒之文獻中，Cafiero et al.(2002)製備硫酸鋇、Tai et al.(2007)製備氫氧化鎂之實驗結果亦顯示：轉速越高時，微觀混合效果越好，所得到的粒子會越小。

本實驗中，將兩反應液濃度固定於 0.10 M，兩液體流量相同並且定於 1.5 L/min，改變轉速由 500 rpm 至 4000 rpm：其中 4000 rpm 為本裝置之最大轉速；小於 500 rpm 時則轉速過慢，液體會沿轉盤向下流，不會在轉盤上形成均勻的薄膜。將轉速對粒徑之結果列於 Table 4.4 與 Fig. 4.7，由表中與圖中可知：轉速由 1000 rpm 升至 4000 rpm 時，粒子大小稍稍下降，體積平均粒徑由 62.4 nm 下降至 58.3 nm，數目平均粒徑在 48.3 nm 降至 45.2 nm 之間，表示轉速增大時離心力的提升可以強化微觀混合的效率，使粒子變小。於混合速率方面，由粒徑結果可推測：轉速 1000 至 4000rpm 時，系統內達到微觀混合的時間( $t_m$ )應皆小於氧化銅前驅物之成核引發時間( $\tau$ )，故成核前反應溶液已混合均勻，因此造成轉速對於氧化銅粒徑影響不大。然而，於轉速 500 rpm 時，體積平均粒徑變大至 79.3 nm，顯示此時轉盤上的液膜較厚，且盤面流體約於半徑 8 公分才發展成紊流(Law et al., 1981)，因此於本研究使用之半徑 9.75cm 之盤面上，大部份區域之混合效率不佳故過飽和度分佈不均，而且可能反應不完全，以致在收集槽中仍有成核現象而導致團聚。由本節之轉速效應與上一節之流量效應對照可發現，轉速上升與流

量下降皆可使盤面的液膜較薄，因此混合效率較佳而能得到較小的粒子。

將旋轉盤的轉速換算為直徑 19.5 cm 盤面最外緣處之離心加速度(=半徑\*轉速平方)，並換算成地球重力場( $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ )的倍數(G)，結果列於 Table 4.4 之最右欄中。由計算結果可看出，當於本裝置之最高轉速 4000 rpm 時，轉盤最外緣的離心加速度相當於 1746 倍地球重力，於如此大的離心加速度下，盤面的紊流區大幅增加，因此提供了高度的混合效率。往後改變其他條件時，轉速皆固定在最高轉速 4000 rpm，使儀器能提供最大混合效率。

Table 4.4 Effect of disk rotation speed on CuO particle size. Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.10 \text{ M}$ ,  $L_1=L_2=1.5 \text{ L/min}$ .

| Run No. | Rotation speed (N)<br>(rpm) | Volume mean<br>size (nm) | Number mean<br>size (nm) | Acceleration<br>(gravity, G) |
|---------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 080526a | 500                         | 79.3                     | 53.2                     | 27                           |
| 080526b | 1000                        | 62.4                     | 48.0                     | 109                          |
| 080613b | 2000                        | 63.2                     | 48.3                     | 436                          |
| 080527b | 3000                        | 60.1                     | 45.7                     | 982                          |
| 080423a | 4000                        | 58.3                     | 45.4                     | 1746                         |

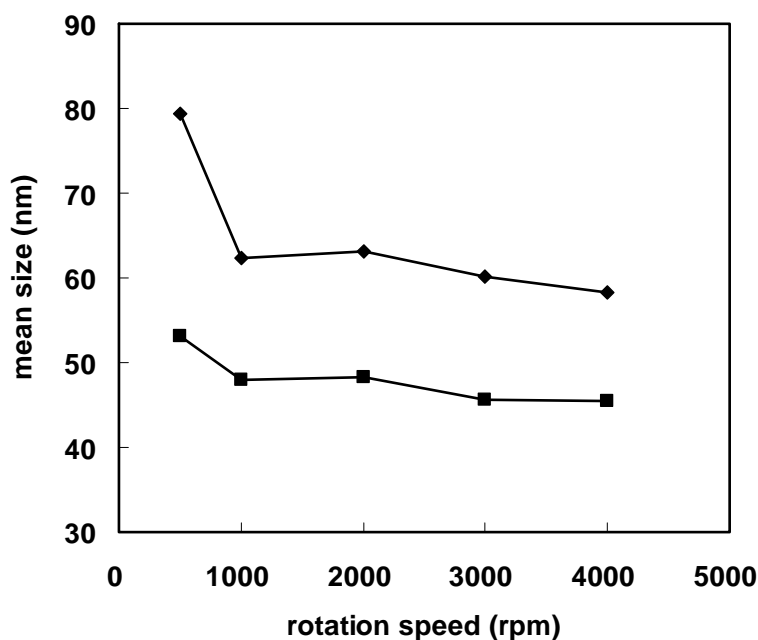


Fig. 4.7 Effect of disk rotation speed on volume mean size (◆) and number mean size (■) of CuO nanoparticles. Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.10 \text{ M}$ ,  $L_1=L_2=1.5 \text{ L/min}$ .

#### 4.4 反應 pH 值效應

改變反應時的 pH 值會影響粒子表面帶電的狀況，因此會影響粒子團聚的情況。以往製備氫氧化鎂時，若加入過量之 NaOH 使反應終點 pH 值高於 13 時，則產物會形成大量的團聚體(張名惠，2005)。而製備奈米銀時，當增加 NaOH 量使 pH 由 12.3 升高至 12.8 時，會得到最小的銀粒子；而 pH 值高於 13 則亦會有大量的聚集，使銀粒子大於 100 nm；當以碳酸鈉來調整反應終點之 pH 值時，則得到的粒子都較以 NaOH 調整時來得大(王耀萱，2006)。於進行本實驗時，兩反應物的濃度比為 1：1 時，旋轉盤出口漿液的 pH 值為 6 左右，若降低時，氧化銅之前驅物會溶解，使產率下降；因此若希望以改變反應終點之 pH 值來使粒子變小，只能往鹼性的區域調整，而調整的方法可加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或 NaOH，但應避免加太多量使 pH 值過高。

本實驗固定其他條件： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  濃度固定於 0.10 M，兩液體流量相同並定於 1.5 L/min，轉速定於 4000 rpm。實驗條件參考 Table 4.5，於 Tank 2 中配製 0.15 M 與 0.20 M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液來調高反應時的 pH 值至 8.33 與 9.54，如 Run 080707a 與 Run 080617a 所示；與之對照的是，Tank 2 中除了 0.10 M 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以外，另分別加入 0.05 M 與 0.10 M 之 NaOH 來調高 pH 值至 8.00 與 9.66，如 Run 080707bN 與 Run 080617N 所示。

由 Table 4.5 之粒徑結果可看出：當以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  調高 pH 值由 6.18 至 9.54 時，CuO 之體積平均粒徑由 58.3 nm 升高至 185.9 nm，數目平均粒徑由 45.4 nm 升高至 108.0 nm；當以 NaOH 調高 pH 值至 9.66 時，體積平均粒徑亦升高至 152.0 nm，數目平均粒徑升高至 81.6 nm。無論以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或是 NaOH 來調高 pH 值都會使粒徑變大；而接近的 pH 值下，又以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  調整 pH 值時粒子會更大。氧化銅體積粒徑累積圖見 Fig. 4.8，由圖中可看出調高 pH 值後，皆有 50% 以上粒子會大於 100nm，顯示粒子應形成許多團聚體。造成此結果之原因可能為：調高漿液之 pH 值時，粒子表面附有過多的  $\text{OH}^-$  基，此  $\text{OH}^-$  基間易形成氫鍵而使粒子團聚而使前驅物粒徑較大，即使將此前驅物煅燒後形成氧化銅仍無法分開(Tai et al., 2007; Tang et al., 2000)。而以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  調整 pH 值時，粒子周圍除了  $\text{OH}^-$  基之外，亦含有過量之  $\text{CO}_3^{2-}$ ，且其為反應物之一，添加的同時亦改變了反應物的濃度比，如此交叉的影響下可能會使聚集更加嚴重，但原因尚不清楚。由以上可知，無法以調高反應終點之 pH 值之方法來使氧化銅粒子變得較小。

Table 4.5 Effect of pH value on CuO particle size. Other fixed operating conditions:  
 $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 0.10 \text{ M}$ ,  $L_1=L_2=1.5 \text{ L/min}$ ,  $N=4000\text{rpm}$ .

| Run No.  | Tank 2                   |      | slurry<br>pH | Volume<br>mean size<br>(nm) | Number<br>mean size<br>(nm) |
|----------|--------------------------|------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
|          | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | NaOH |              |                             |                             |
|          | (M)                      | (M)  |              |                             |                             |
| 080423a  | 0.10                     | ---  | 6.18         | 58.3                        | 45.4                        |
| 080707a  | 0.15                     | ---  | 8.33         | 163.4                       | 79.7                        |
| 080617a  | 0.20                     | ---  | 9.54         | 185.9                       | 108.0                       |
| 080617bN | 0.10                     | 0.05 | 8.00         | 149.3                       | 72.9                        |
| 080707bN | 0.10                     | 0.10 | 9.66         | 152.0                       | 81.6                        |

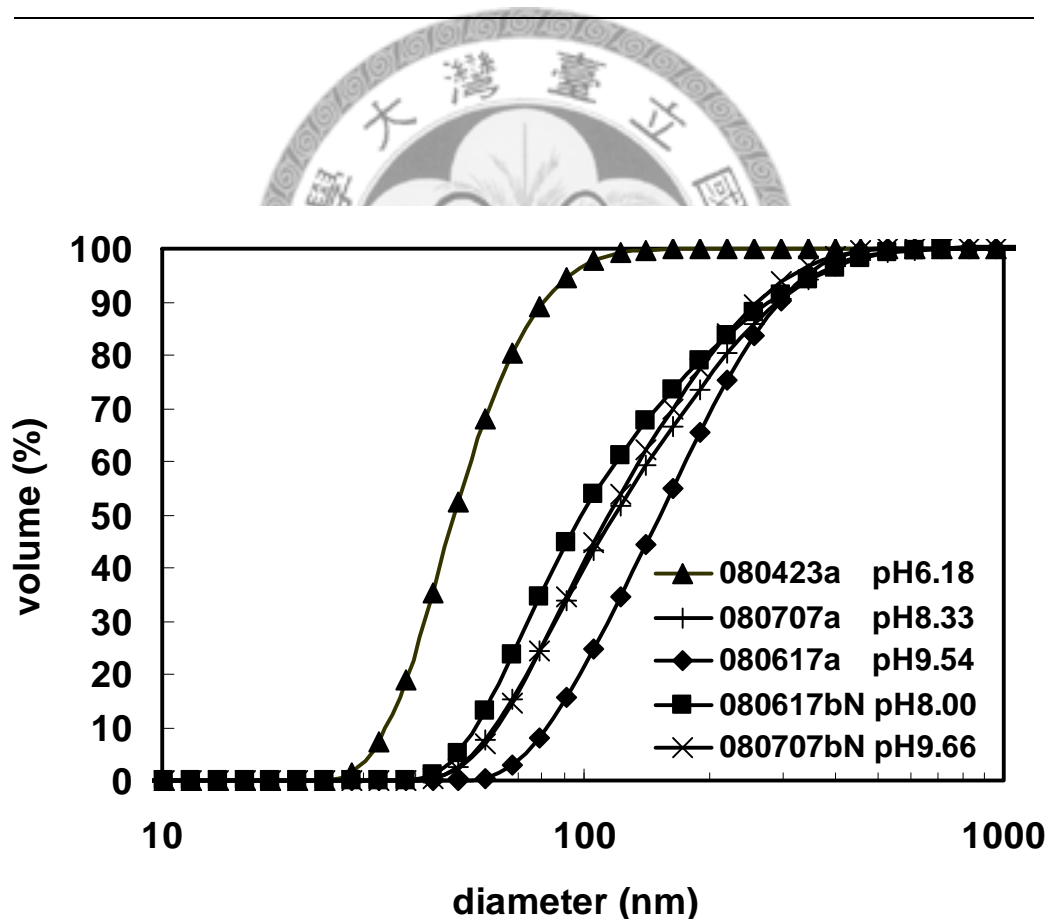


Fig. 4.8 Cumulative particle size distribution of CuO nanoparticles under different solution pH. Other fixed operating conditions:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 0.10 \text{ M}$ ,  $L_1=L_2=1.5 \text{ L/min}$ ,  $N=4000\text{rpm}$ .

#### 4.5 氧化銅及其前驅物性質分析

以超重力旋轉盤反應器製備出之氧化銅前驅物，經煅燒以後方能得到氧化銅。為了確定煅燒程序能使前驅物完全分解成 CuO，故先將此前驅物作熱重分析(TGA)，樣品選擇 Table 4.1 中之 Run 080124a ( $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.10 \text{ M}$ ,  $L_1 = L_2 = 0.2 \text{ L/min}$ ,  $N = 4000 \text{ rpm}$ )：一開始在  $100^\circ\text{C}$  停留 30 分鐘以去除多餘水份，之後以升溫速率  $10^\circ\text{C/min}$  升溫至  $600^\circ\text{C}$ ，其重量隨溫度變化之結果如 Fig. 4.9 所示。由 Fig. 4.9 可知，升溫至  $500^\circ\text{C}$  之後重量停留在 74.5% 而不再變化，而若此煅燒程序之化學反應式是遵守 Eq. 3.2，則理論上最後重量應是 72% ( $= 2\text{CuO} / \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )，此重量差異可能是前驅物含有其他的雜質或水合物造成。然而，由此 TGA 結果可以確認，煅燒程序之最後停留溫度為  $500^\circ\text{C}$  已可使前驅物完全分解。

將煅燒程序固定在  $100^\circ\text{C}$  停留 30 分鐘，以  $10^\circ\text{C/min}$  升溫至  $500^\circ\text{C}$  並停留一小時，於此程序之數個溫度點取樣測 XRD，確認各溫度點下的產物，並與  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  與 CuO 之標準繞射圖 JCPDS#10-0399、#05-0661 對照於 Fig. 4.10。由 Fig. 4.10(a) 之常溫  $25^\circ\text{C}$  下前驅物之繞射圖可看出：其繞射峰較為雜亂，但仍與 Fig. 4.10(b) 之  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  之數個繞射峰位置可以對應，因此此前驅物應是鹼式碳酸銅( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )，但含有些許不純物。於 Fig. 4.10(a) 中，可看出隨著溫度逐漸升高，前驅物之晶相漸減弱成無晶相(amorphous)，於  $350^\circ\text{C}$  後漸漸生成有結晶性之 CuO，至  $500^\circ\text{C}$  時已完全分解成結晶性之 CuO，其一次粒子大小以 Debye-Scherrer 方程式計算可得約 11.3 nm。

由前述可知，氧化銅前驅物之 XRD 晶體結構較不明確，為了確認其為  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ，故將之作 FT-IR 分析，其吸收光譜與 Nyquist & Kagel (1971) 之結果比較於 Fig. 4.11。由 Fig. 4.11(a) 可知，樣品於  $1400\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  及  $3400 \text{ cm}^{-1}$  的位置有很大的吸收峰，與 Fig. 4.11(b) 之文獻結果可以對應，其中  $1400\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  之吸收峰應為 C=O 鍵， $3400 \text{ cm}^{-1}$  應為 OH 基，因此可確定此前驅物應是  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

將以超重力系統製備出之前驅物與煅燒後所得之氧化銅以 FEG-SEM 與 TEM 觀察照相，結果如 Fig. 4.12 與 Fig. 4.13 所示。由 Fig. 4.12(a) 可知，前驅物呈類球形，單一粒子大小約 20~30 nm，但因含有 OH 基，故粒子間之氫鍵可能使之團聚情況嚴重，其中團聚體的大小約數百 nm，此粒子間團聚與膠結之情形亦可由 Fig. 4.13(a) 之 TEM 照片明顯看出。於氧化銅方面，由 Fig. 4.12(b) 與 Fig. 4.13(b) 可以看出，氧化銅亦呈類球形，單一粒子大小亦是 20~30 nm，但聚集情

況已明顯較前驅物改善許多，推測是因煅燒使粒子間少了許多鍵結所致。此 CuO 樣品以動態光散射儀所分析之粒徑結果為：體積平均粒徑 63.3 nm，數目平均粒徑 48.3 nm；其粒徑分佈如 Fig. 4.14 所示。由圖中可看出，體積粒徑的分佈介於 30~150 nm 之間，90 vol.% 以上的粒子小於 100 nm，顯示出超重力用於製備奈米粉體應具有很大的潛力。

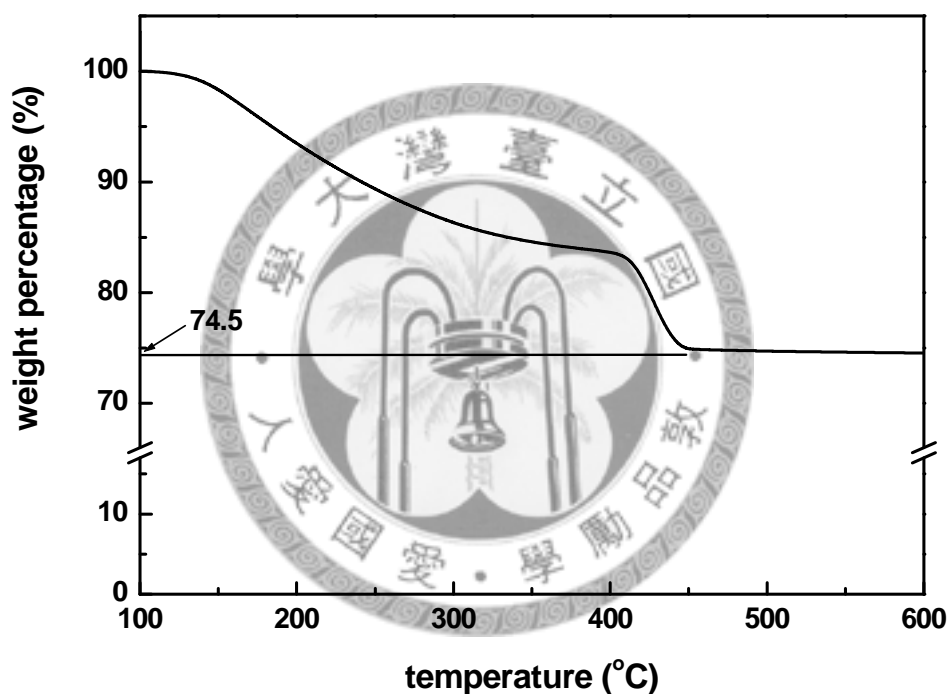


Fig. 4.9 TGA analysis of CuO precursor for Run 080124a.

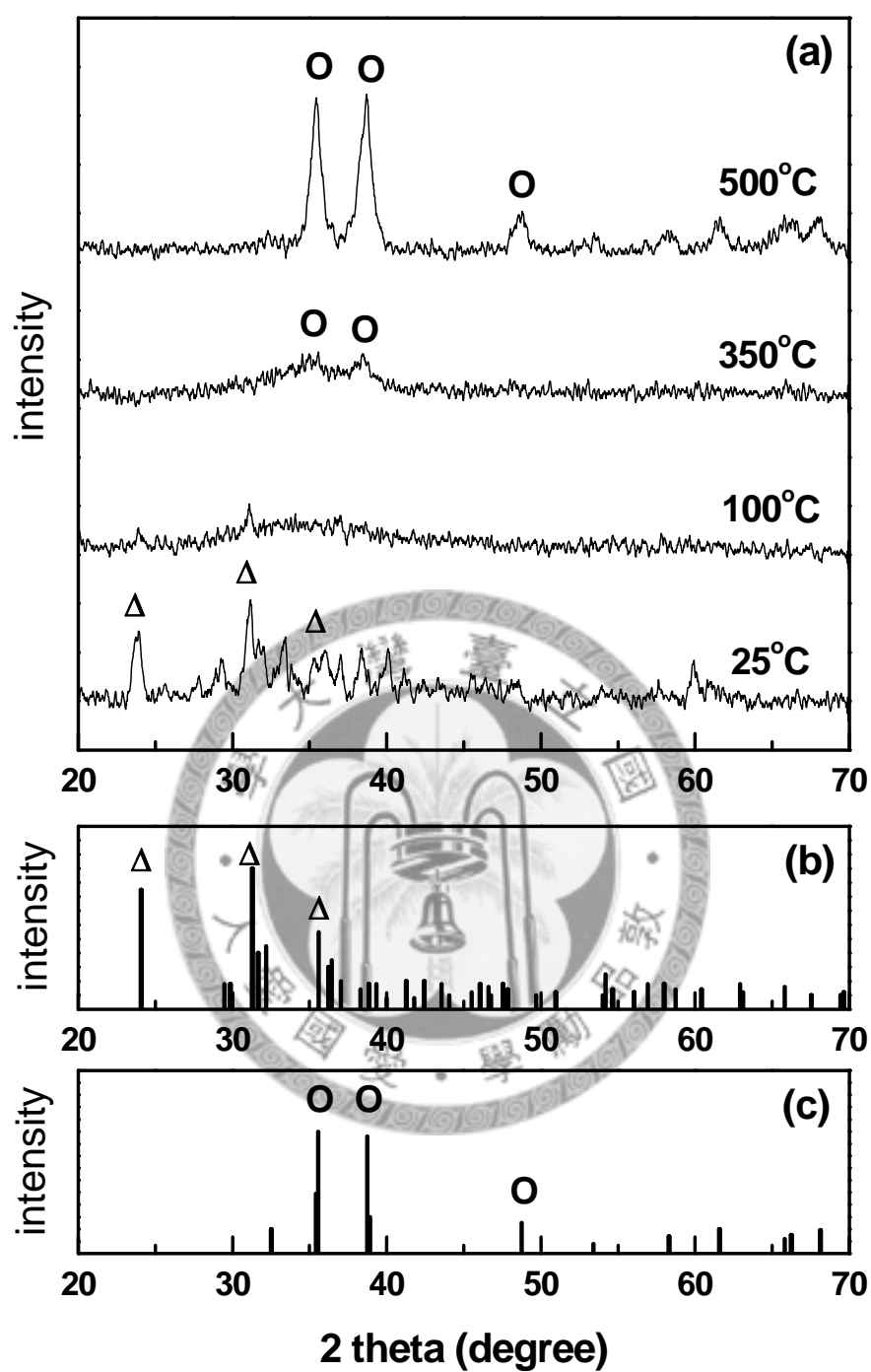


Fig. 4.10 XRD patterns of (a) precursor sample of Run 080124a calcined under different temperatures; (b) JCPDS#10-0399 for  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ; (c) JCPDS#05-0661 for  $\text{CuO}$ .

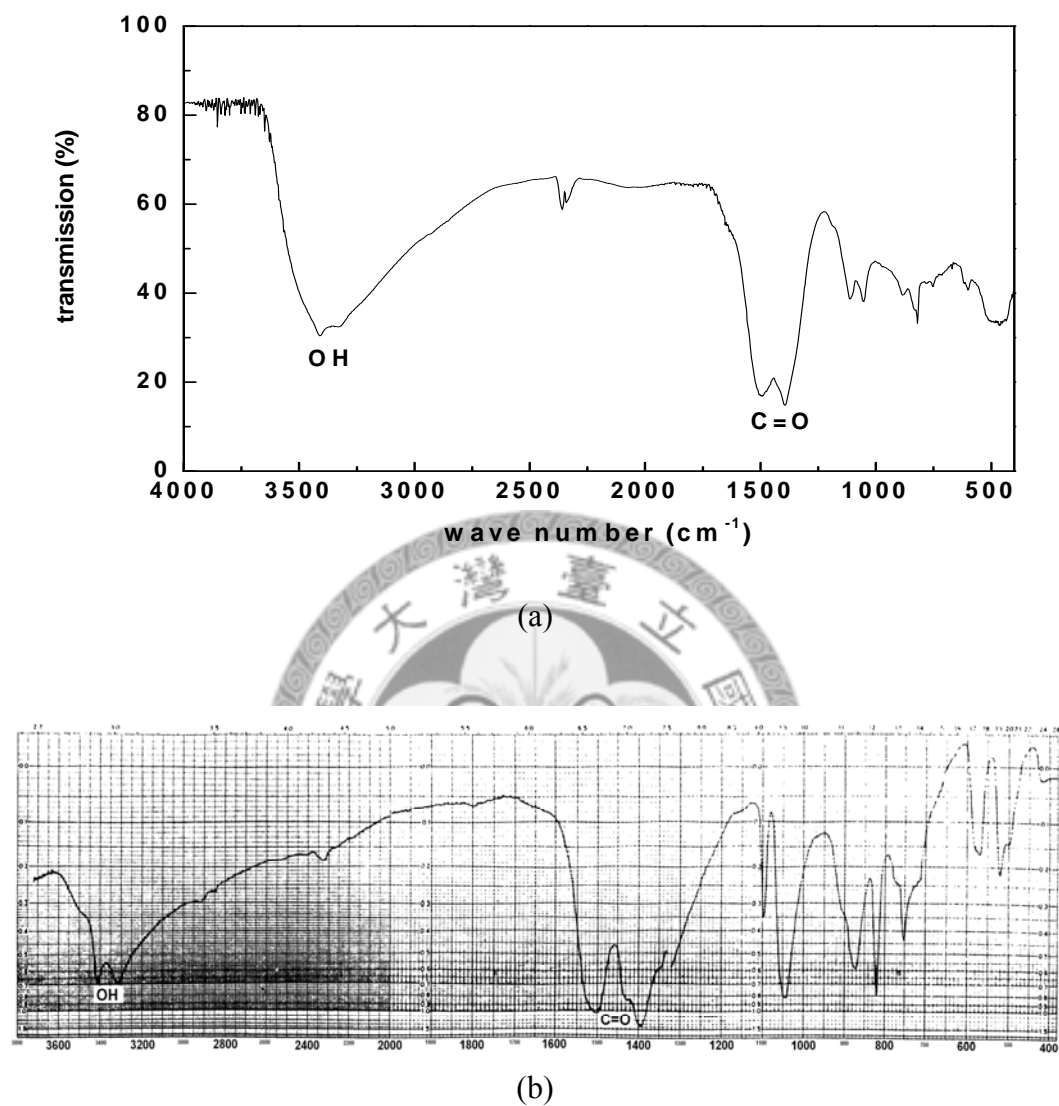


Fig. 4.11 FT-IR pattern of (a) the precursor of Run 080124a; (b)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  reported by Nyquist & Kagel (1971).



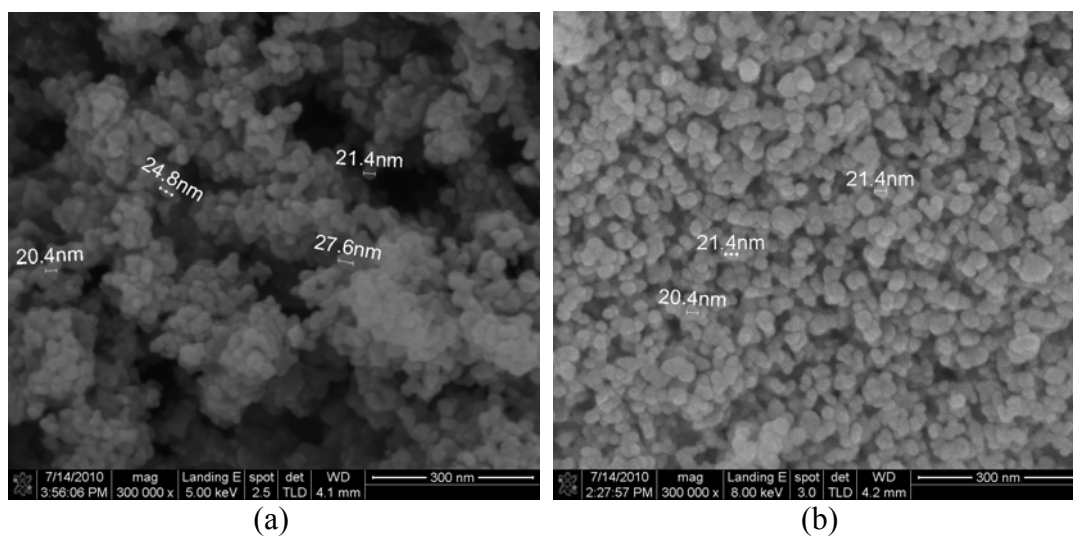


Fig. 4.12 FEG-SEM micrographs of (a) precursor (b) CuO particles of Run 080124a.

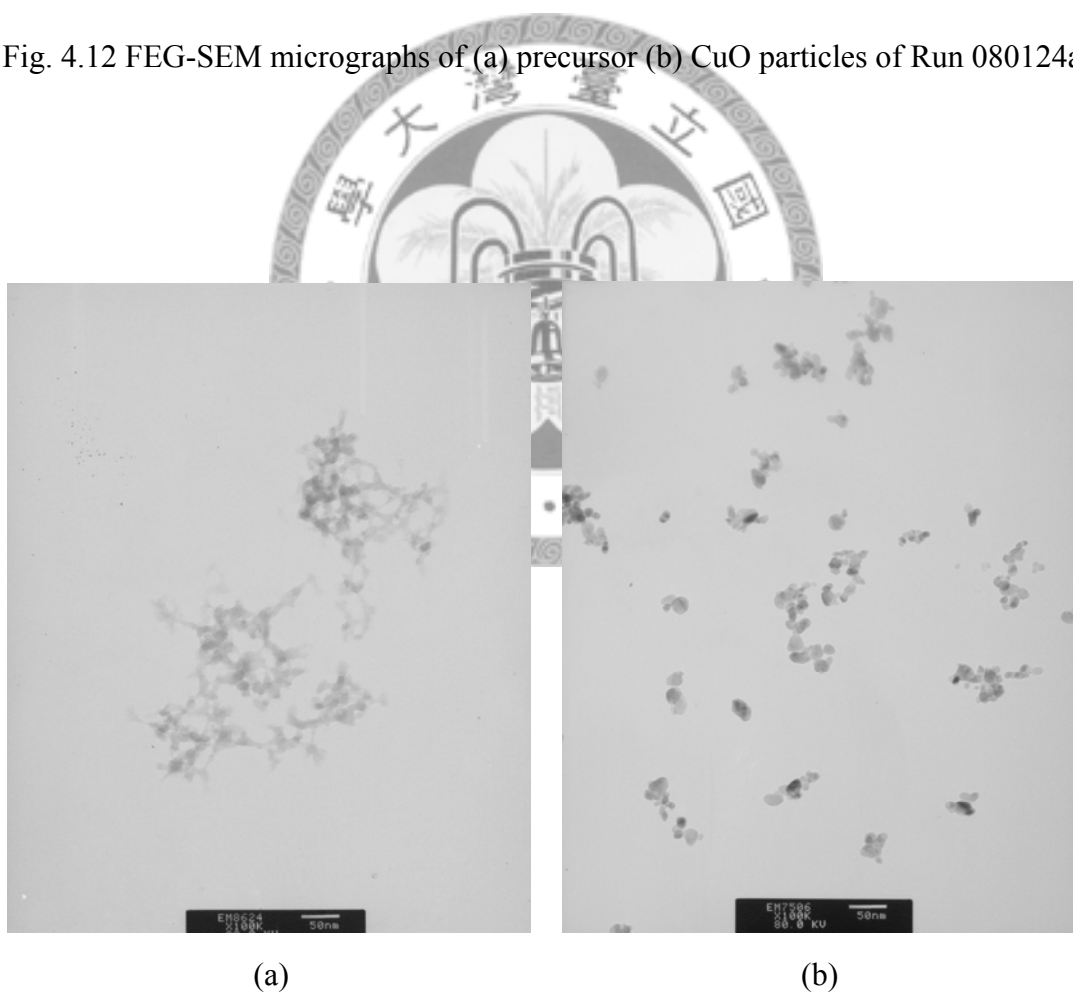


Fig. 4.13 TEM micrographs of (a) precursor (b) CuO particles of Run 080124a.  
(scale bar =50 nm)

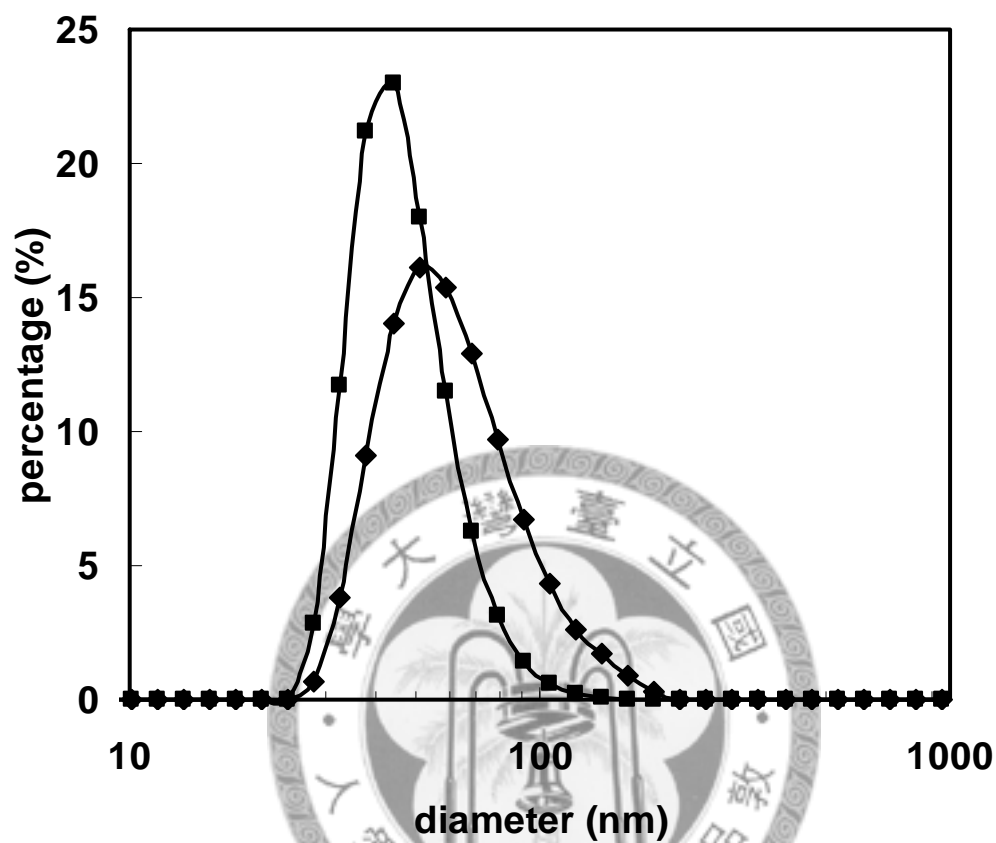


Fig. 4.14 CuO particle size distribution of Run 080124a on volume basis (◆) and number basis (■).

## 4.6 氧化銅奈米流體性質分析

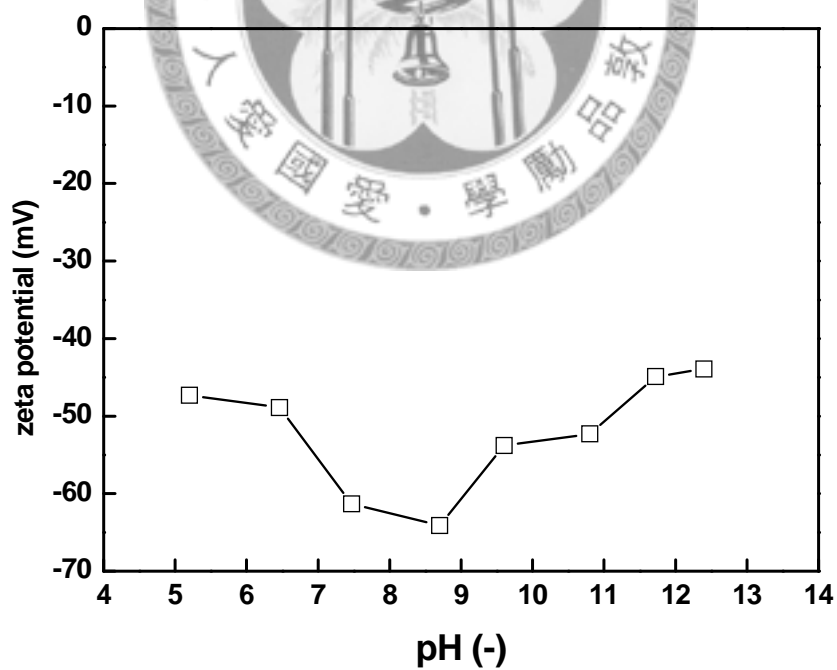
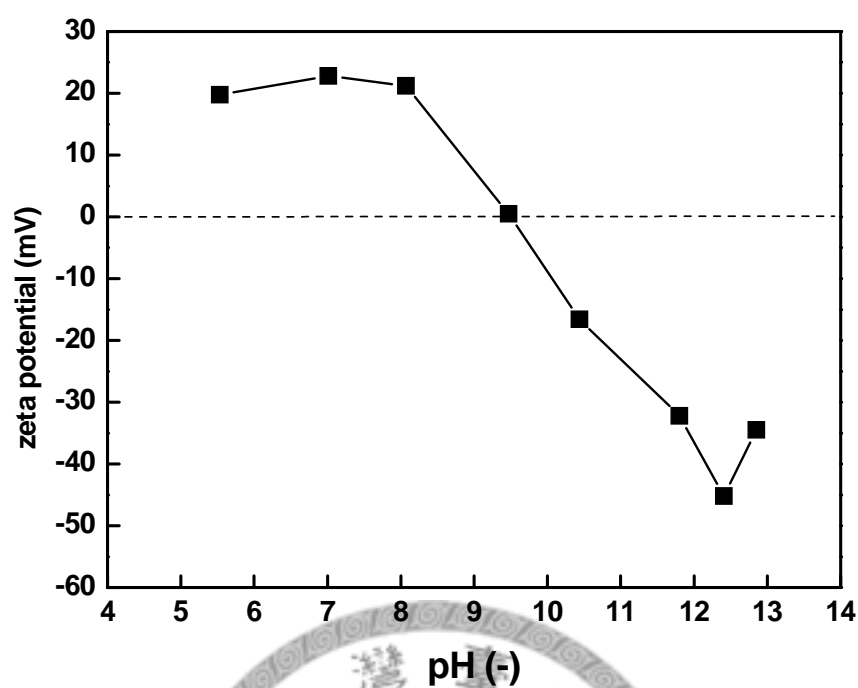
本節介紹以超重力系統製備出之氧化銅粒子配製成之奈米流體：先分析其稀薄懸浮液的 zeta 電位後，再將其固含量提升製成奈米流體，以進行熱傳導係數分析，並與文獻與計算值相比較。

### 4.6.1 氧化銅懸浮液之界面電位

要使粒子能穩定懸浮在流體中，常用的指標是懸浮液的 zeta 電位：當電位之絕對值高時，粒子表面帶有較多的同性電荷，因此粒子間的斥力較強，使粒子不易聚集沉降，因此可得到較穩定的懸浮液(Heimenz, 1986)。要使懸浮液有高的 zeta 電位，常用的有兩種方法：一是調整懸浮液之 pH 值以改變粒子表面的電荷；一是加入分散劑吸附於粒子表面，使分散劑所帶的大量電荷增加粒子間斥力。

不含添加劑的情況下，氧化銅粒子於水中經探針式超音波振盪後，仍約 30 分鐘會全部沉降，因此只能配製很稀薄之氧化銅懸浮液，以量測其 zeta 電位。本實驗使用 0.001 wt.% 的氧化銅懸浮液，其各 pH 值下的電位如 Fig. 4.15(a) 所示。此懸浮液不調整酸鹼度時為接近中性 pH 7，由圖中可看出其 zeta 電位為 +22.8 mV；調整 pH 值為 5~8 時，zeta 電位都約為 +20 mV 左右；當 pH 值大於 9.5 時，zeta 電位轉為負值，當 pH 12.4 時為 -45.2 mV。本實驗得到之氧化銅之等電位點約為 pH 9.5 左右，與文獻中之 pH 10 相去不遠(Chang et al., 2005)。由此結果可知，若要以改變 pH 值的方式使氧化銅懸浮液有較高的 zeta 電位絕對值，唯有調整 pH 值至高於 12，但此高鹼性不利於後續的應用，因此無法選擇此方式而須改用添加分散劑。

六偏磷酸鈉(sodium hexametaphosphate, NaHMP,  $(\text{NaPO}_3)_6$ )為一分散碳酸鹽或金屬氧化物常用的陰離子型界面活性劑，其便宜、容易取得且分散力佳，因此於以往分散奈米粒子時常添加(張名惠，2005；戴嘉德，2007)；本研究於量測氧化銅粒徑時亦有使用。本實驗中，將上述之氧化銅懸浮液中添加 0.0025 wt.% 之 NaHMP，其未調整酸鹼度前 pH 值約 8.6，其 zeta 電位與 pH 值之關係如 Fig. 4.15(b) 所示。由圖中可發現，添加 NaHMP 後，各 pH 值下之 zeta 電位皆為負值且絕對值都高於 40 mV，顯示了 NaHMP 能使粒子間帶有很高的電斥力，因此使氧化銅粒子能穩定地懸浮於流體中。因此下節中，於製備奈米流體時，選用 NaHMP 作為分散劑；而其不調整 pH 值時之 zeta 電位絕對值已很高(>60 mV)，故加入後不需要再調整 pH 值。



(b)

Fig. 4.15 The zeta potential of CuO dilute suspensions at different pH values: (a) without additive and (b) with NaHMP added.

#### 4.6.2 氧化銅奈米流體之熱傳導係數分析

選擇 Table 4.3 中的 Run 080423a 的氧化銅粉來製成奈米流體，其操作條件為： $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 0.10 \text{ M}$ ,  $L_1=L_2=1.5 \text{ L/min}$ ,  $N=4000 \text{ rpm}$ ；製備出之氧化銅體積平均粒徑為 58.3 nm，數目平均粒徑為 45.4 nm。將之配成不同體積分率之氧化銅奈米流體，溶劑為水，並添加不同比例之 NaHMP，實驗條件與結果如 Table 4.6 所示。其中，於氧化銅濃度低於 0.10 vol.% 時，NaHMP 之添加重量固定為 CuO 之 3.12 倍；但當氧化銅濃度超過 0.10 vol.% 時，加入此比例之 NaHMP 會使 CuO 大量溶解，此時水溶液呈淡藍色顯示有  $\text{Cu}^{2+}$  之產生，因此無法再增加 NaHMP 之量，而固定在 2 g/100 mL。而 CuO 濃度高於 0.4 vol.% 時，懸浮液已經過濃，粒子極易相互碰撞產生團聚而沉降，因此無法再調高濃度。氧化銅以 NaHMP 分散後之 TEM 照片如 Fig. 4.16 所示，由圖中可看出粒子經分散後，團聚成的粒子大小約 30~70 nm 左右。

量測不含氧化銅的 NaHMP 水溶液之熱傳導係數( $k_0$ )，列於 Table 4.6 之第四欄，而去離子水之熱傳導係數文獻值為  $0.60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  (Lide, 2007-2008)，對照後可發現：加入 NaHMP 會使水的熱傳導係數提升至  $0.65 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ，此原因尚不清楚。因為此結果會影響之後之實驗數據，故為了去除 NaHMP 之影響，將其作為奈米流體熱傳導係數之背景值，而不使用水之數據作為背景。

本實驗之 0.01 至 0.40 vol.% 之奈米流體於  $20^\circ\text{C}$  下測得的熱傳導係數( $k_{\text{eff}}$ )除以背景值( $k_0$ )後如 Fig. 4.17 所示，同時於圖中比較了 Jwo et al.(2007)與洪忠仁(2005)之實驗結果、以 Maxwell 方程式(Eq. 2.2)之預測結果。Jwo et al.(2007)與洪忠仁(2005)之氧化銅粒子皆為針狀，以粒徑分析儀(HORIBA, LB-500)量測之粒徑分別為 85 與 90 nm，奈米流體中不含分散劑。由 Fig. 4.17 可知，於各 CuO 濃度下，無論是本實驗或文獻之實驗結果都高於理論計算值；而於 0.4 vol.% 時，本實驗值( $k_{\text{eff}}/k_0$ )為 1.108，Jwo et al.(2007)為 1.096，洪忠仁(2005)為 1.055，理論計算值為 1.011。此原因為 Maxwell 方程式中，只考慮了粒子所佔的體積分率( $v$ )，未考慮粒子粒徑與粒子運動效應等，因此預測值偏低；而本實驗與兩文獻使用之氧化銅粒子皆為奈米等級，其因布朗運動(Jang & Choi, 2004)增進之熱傳(如 2.3.2 節所述)應不能忽略。

雖然氧化銅的濃度增加理論上會使奈米流體的熱傳導係數上升，但隨著濃度的提升，粒子較容易聚集而形成大顆粒，如此一來運動速率即會下降，增進熱傳的效果也會下降。本實驗量測各濃度下奈米流體之粒徑如 Fig. 4.18 所示，由圖中可看出，隨著 CuO 濃度由 0.01 vol.% 升至 0.40 vol.%，數目平均粒徑由 37.46 nm

升至 93.55 nm，顯示隨濃度上升粒子越來越容易團聚；然而此現象並未使 Fig. 4.17 中之熱傳導係數下降。由此可知，於此實驗中，濃度增加造成的熱傳效應大於粒徑的效應，也就是熱傳的增進仍由氧化銅濃度主導。另外，由此粒徑結果可知，即使在最高濃度 0.40 vol.% 時，氧化銅平均粒徑仍小於 100 nm；而 Jwo et al.(2007) 與洪忠仁(2005)之實驗中，一開始平均粒徑已接近 100 nm。故本實驗於各個濃度下之粒徑皆小於兩文獻中之粒徑，故粒子之運動較快，使 Fig. 4.17 中所測得的熱傳導係數高於兩文獻值。

另一可能影響熱傳導係數的原因為分散劑的添加：其雖然可使粒子穩定懸浮，但也同時影響了 zeta 電位與溶液性質，因此有可能造成熱傳的增進。Zhu et al.(2009) 於  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -water 的奈米流體中加入了 SDBS(sodium dodecylbenzene-sulfonate)，發現熱傳導係數隨 SDBS 增高而增高，且其熱傳導係數比並非由原點 ( $k_{\text{eff}}/k_0=1$ ) 隨  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度上升呈線性上升，而是於很低的濃度(0.02 wt%) 下熱傳導係數比( $k_{\text{eff}}/k_0$ ) 即跳升至 1.067 然後再隨濃度增加緩慢上升。Lee et al.(2006) 亦探討各 pH 值下之 zeta 電位與奈米流體熱傳導係數之關係，發現若該 pH 值下奈米流體有較高的 zeta 電位，則熱傳導係數的增加量也會較多。Singh and Raykar(2008) 量測 Ag-EtOH 奈米流體之熱傳導係數亦發現，加入較多的 PVP (polyvinylpyrrolidone)，銀粒子之粒徑會較小，且 PVP 亦影響了銀粒子表面的電性，因此增加了熱傳導係數。

本實驗亦量測了奈米流體之 zeta 電位，結果列於 Table 4.6 之最右欄，其中濃度高於 0.07 vol.% 時已超出儀器之可測定範圍，故無法量測。由表中可發現：當濃度為 0.01 vol.% 時，奈米流體之 zeta 電位為 -59.8 mV，由如此高的負電位可知，因添加了 NaHMP 而使粒子表面帶有大量的負電荷，使粒子能穩定懸浮。隨著 CuO 濃度由 0.01 vol.% 上升至 0.07 vol.%，雖然 NaHMP 添加量亦隨之上升，但 zeta 電位絕對值卻隨之由 59.8 下降至 37.5，推測是因流體中之固含量越來越高，隨著粒子間距離越來越近，電雙層被壓縮所致(Heimenz, 1986)。

由以上可知，本實驗之奈米流體熱傳導係數高於文獻值，除了因 CuO 粒徑較小之外，亦可能因添加了 NaHMP 而同時影響了粒子的分散情形、zeta 電位與溶液性質，而使 Fig. 4.17 中之熱傳導係數不隨 CuO 濃度上升而呈線性變化，此結果與 Zhu et al.(2009) 之結果相似。

超重力系統製備出之氧化銅粒子粒徑小且分佈窄，將其製成氧化銅-水奈米流體可於 0.40 vol.% 時提升熱傳導係數約 11%，優於文獻之結果，於奈米流體的應用應有很大的潛力。

Table 4.6 The pH value and zeta potential of the nanofluids with various solid contents tested in this experiment.

| CuO Conc.<br>(vol %) | [NaHMP]<br>(g/100mL) | wt ratio<br>NaHMP/CuO | Background<br>$k_0$ (W/ m · K) | pH value<br>(-) | zeta potential<br>(mV) |
|----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------|
| 0.01                 | 0.2                  | 3.12                  | 0.646                          | 6.66            | -59.8                  |
| 0.02                 | 0.4                  | 3.12                  | 0.650                          | 6.66            | -51.3                  |
| 0.07                 | 1.4                  | 3.12                  | 0.660                          | 6.64            | -37.5                  |
| 0.10                 | 2.0                  | 3.12                  | 0.668                          | 6.68            | *                      |
| 0.20                 | 2.0                  | 1.56                  | 0.668                          | 6.70            | *                      |
| 0.40                 | 2.0                  | 0.78                  | 0.668                          | 6.67            | *                      |

\*The high solid content turned the sample solution opaque so that the zeta potential could not be measured using the dynamic light scattering analyzer.



Fig. 4.16 TEM micrograph of CuO in CuO-water nanofluid.

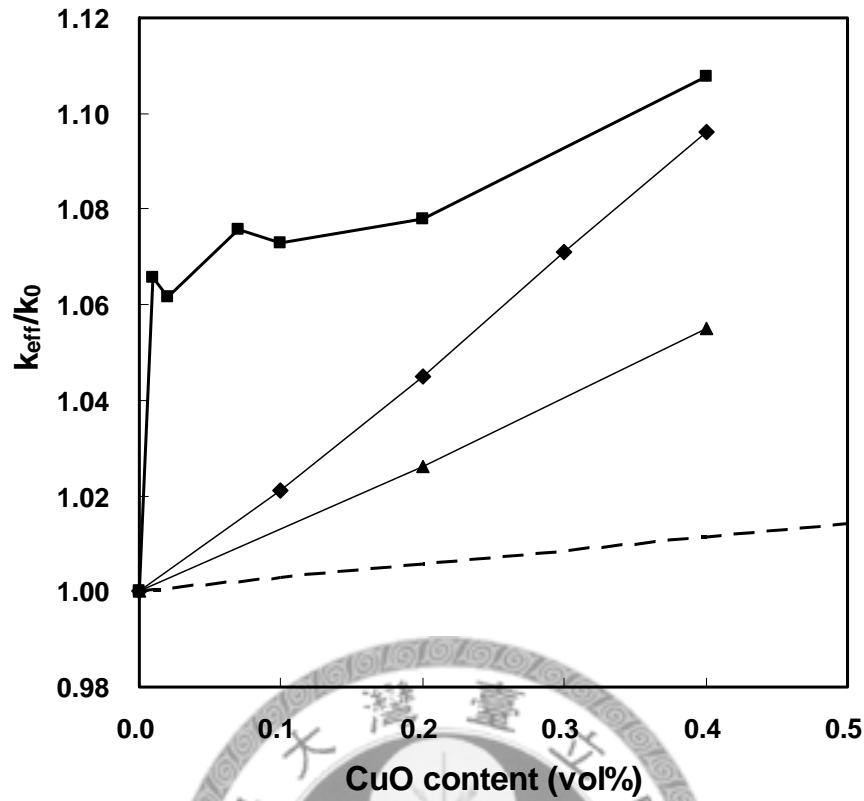


Fig. 4.17 Comparison of effective thermal conductivities measured in this study and that reported in the literature: (■) this study, (◆) Jwo et al. (2007), (▲) Hung (2005), and calculated values from Eq. 2.2 (--).

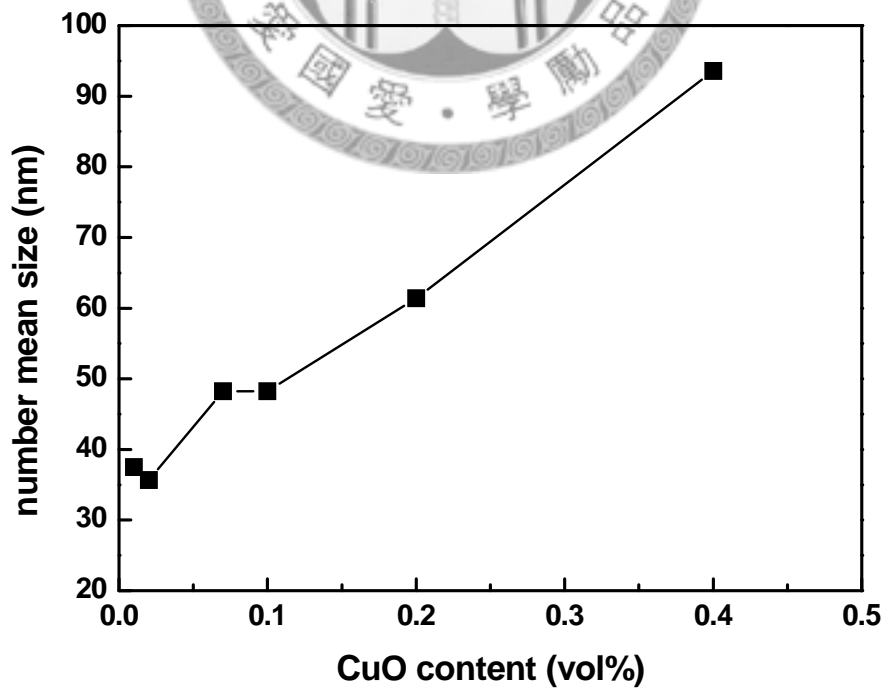


Fig. 4.18 Number mean size of CuO particles in CuO-water nanofluid under different CuO content.



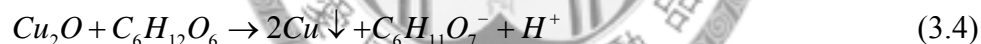
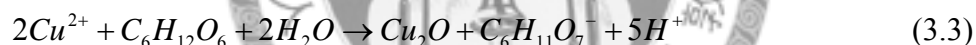
## 第五章 以旋轉盤反應器製備銅微粒

本章介紹分別以弱還原劑葡萄糖與硝酸，於旋轉盤反應器中製備銅粒子之方法，其中探討各種操作條件與保護劑對銅粒徑與晶貌的影響，並比較兩種方法之操作方式與結果。

### 5.1 葡萄糖還原法

由文獻回顧 2.2 節可知，文獻中還原銅的方法主要以聯胺(hydrazine,  $N_2H_4$ )與硼氫化鈉( $NaBH_4$ )作為還原劑，兩者都有甚佳之還原力故有利於快速反應；但由於前者之毒性甚高，後者則反應時易產生氫氣，並且兩者反應時多半需使用有機溶劑，這些缺點皆相當不利於實驗規模較大與開放式之超重力系統的操作，因此本研究中無法套用這些反應。王耀萱(2006&2010)之研究中以旋轉盤反應器製備奈米銀的方法，是以對環境危害較小但還原力較弱的葡萄糖作為還原劑，其在高鹼性的環境下對銀可以有很高之還原速率，是故本實驗亦嘗試使用葡萄糖作為還原劑，希望能快速還原出粒徑小的銅粒子。

本節介紹以葡萄糖作為還原劑，將銅(II)離子還原為金屬銅之方法。其化學反應式如下：



本節中，首先確認常溫下葡萄糖還原銅之可行性；之後，先以燒杯實驗尋找合適的操作條件，以放大至旋轉盤反應器中進行。接著於 5.1.3 節中，以旋轉盤反應器進行實驗，探討循環式操作下添加劑對銅粒子粒徑之影響。由於此反應所需的時間較長，因此於 5.1.4 節中，將操作模式由循環式改為兩階段式，並與使用攪拌槽之結果相比較，以證明旋轉盤反應器對於時間較長之反應的微粒化效果；最後，探討兩階段式操作下之添加劑效應。

#### 5.1.1 常溫下葡萄糖還原法之可行性

首先必須確認葡萄糖在以往還原銀時之操作條件(王耀萱，2006)是否能用來還原銅。初步實驗 Run 051024 是以旋轉盤反應器進行，於室溫下採用 Fig. 3.3(a)之循環式操作方式，使用低濃度之 0.02 M 氯化銅作為反應物置於 Tank 1，0.1 M 葡萄糖與 1 M 氫氧化鈉置於 Tank 2，後二者之濃度都高於王耀萱(2006)之操作濃度，且葡萄糖高過 Eq. 3.3 與 3.4 之化學劑量，希望能因此加快反應速率；循環時

間為 30 min。產物漿液之 pH 值高於 13。離心清洗後所得的粉體以 XRD 確認是否為金屬銅，結果如 Fig. 5.1(a)所示，可看出沉澱皆為氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )。剩餘漿液擺放一天與十天後取樣離心，XRD 分析結果如 Fig. 5.1(b)、(c)所示：漿液擺放一天之後沉澱仍全為氧化亞銅，但漿液擺放 10 天之後，其中之沉澱皆轉化為銅。

由此實驗結果可知，在常溫情況下，此還原反應仍可進行，但其速度過於緩慢，需數天才能使反應完全。因此，希望能以加高反應溫度的方式來加速反應，於下一節中，先以燒杯之小型實驗來尋找較為合適的反應物濃度與溫度。

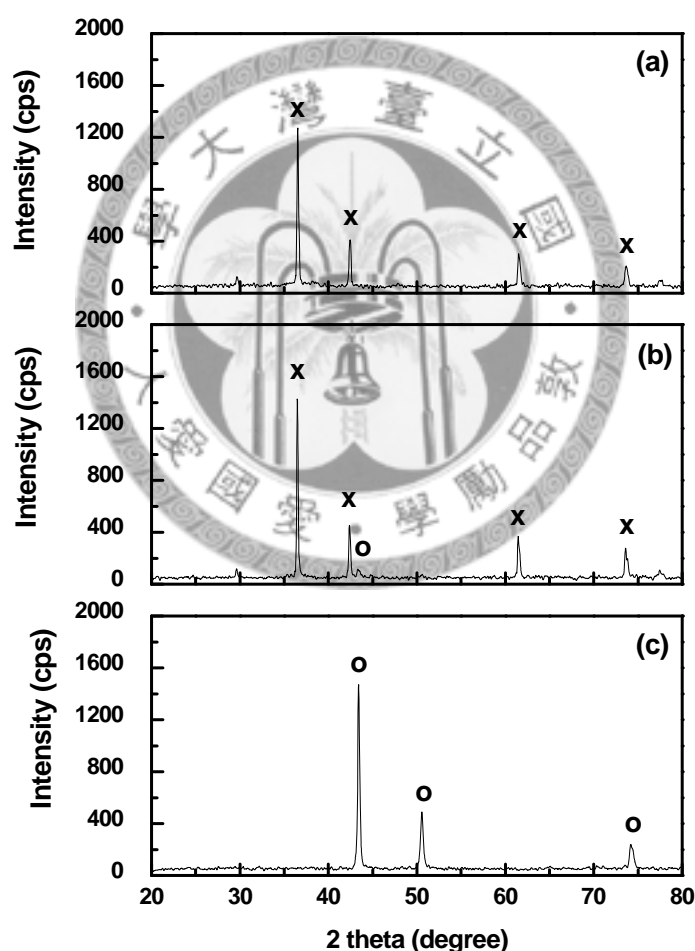


Fig. 5.1 XRD patterns of Run 051024 product under different time: (a) 30 min; (b) 1 day; (c) 10 days. Positions corresponded to (×)  $\text{Cu}_2\text{O}$  and (O) Cu are marked. Operating condition:  $L_1=0.8$  L/min,  $L_2=0.2$  L/min,  $N = 4000$  rpm,  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0.02$  M,  $[\text{glucose}] = 0.1$  M,  $[\text{NaOH}] = 1$  M, at room temperature.

### 5.1.2 以燒杯實驗尋找反應條件

本節以燒杯小型實驗來尋找合適的反應條件，以利之後能以超重力系統進行。燒杯實驗中，使用  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  作為反應物，使溶液中離子的成份較為單純。燒杯實驗之條件列於 Table 5.1，於 Run 051216-1~3 中，固定  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的濃度為 0.01 M，溫度定於 80°C，氫氧化鈉的濃度由 0.05 M 升至 0.50 M。而於 Table 5.1 之 Run 051216-4 中，降低反應溫度至 60°C 觀察其是否可行。另外，由上一節之結果可知，此還原反應會先將  $\text{Cu}^{2+}$  還原為  $\text{Cu}^+$ ，最後才還原出  $\text{Cu}^0$ ，因此於 Table 5.1 之 Run 051216-5 中，亦嘗試直接使用  $\text{Cu}_2\text{O}$  作為反應物，希望因此能縮短反應之時間。產物中  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  與  $\text{Cu}$  之百分比隨實驗時間的變化如 Fig. 5.2 所示。

燒杯實驗之結果如下所述：由 Table 5.1 之 Run 051216-1~3 中，於 80 °C 下，氫氧化鈉的濃度由 0.05 M 至 0.50 M，反應之 pH 值隨之由 11.1 上升至 13.2，其產物之組成隨時間的變化如 Fig. 5.2(a)~(c)。由 Fig. 5.2(a) 中可看出， $\text{Cu}_2\text{O}$  之比例隨時間增加而漸漸上升，而反應 20 分鐘後仍全為  $\text{Cu}_2\text{O}$  而無  $\text{Cu}$  之出現，造成此原因應是由於反應之 pH 值太低使還原力不足所致。Fig. 5.2(b) 中則可看出，反應於 pH 12.6 時，反應一開始  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  會先被還原成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，而於 3 分鐘後  $\text{Cu}$  才漸漸出現，至 20 分鐘時產物才全部轉為  $\text{Cu}$ ；當 pH 再升高至 13.2 時，如 Fig. 5.2(c) 可知，整個還原反應縮短為 10 分鐘即可完成，因此高 pH 值為此反應之必要條件。當反應溫度由 80 °C 改為 60 °C 時，結果如 Fig. 5.2(d) 所示，與 Fig. 5.2(c) 比較後可知：當溫度降低時，反應時間會拉長至 25 分鐘以上，因此較高的溫度亦是此反應能加速之必要條件。而改成使用  $\text{Cu}_2\text{O}$  作為反應物時，其實驗結果如 Fig. 5.2(e)，可看出反應時間並未能縮短至 10 分鐘以下；由此可知，此兩步驟之還原反應中，速率決定步驟為由  $\text{Cu}_2\text{O}$  轉化為  $\text{Cu}$ ，也就是由 Eq. 3.4 控制，因此以  $\text{Cu}_2\text{O}$  作為反應物未能縮短時間。

由以上可知，高溫與高鹼性為使此反應速率加快的必要條件。以上反應最快速者為 Table 5.1 中 Run 051216-3，其反應溫度為 80°C，反應後之漿液 pH 值在 13 以上，此反應可在 10 分鐘內完成。因此以此小型實驗為依據，之後以旋轉盤反應器進行實驗時，反應溫度控制在 75-80 °C 左右，反應後之漿液 pH 值在 13 以上，循環時間則稍拉長為 15 分鐘，以避免加入添加劑後反應變慢使反應不完全。

Table 5.1 Operating condition of small-scale test of copper reduction. Fixed condition:  
[glucose] = 0.05 M

| Run No.  | 1 L Slurry          |           |        | pH of<br>product<br>slurry (-) | Temp.<br>(°C) |
|----------|---------------------|-----------|--------|--------------------------------|---------------|
|          | Reactant in Tank A  |           | [NaOH] |                                |               |
|          | Cu source           | Conc. (M) | (M)    |                                |               |
| 051216-1 | Cu(OH) <sub>2</sub> | 0.010     | 0.05   | 11.1                           | 80            |
| 051216-2 | Cu(OH) <sub>2</sub> | 0.010     | 0.20   | 12.6                           | 80            |
| 051216-3 | Cu(OH) <sub>2</sub> | 0.010     | 0.50   | 13.2                           | 80            |
| 051216-4 | Cu(OH) <sub>2</sub> | 0.010     | 0.50   | 13.2                           | 60            |
| 051216-5 | Cu <sub>2</sub> O   | 0.005     | 0.50   | 13.4                           | 80            |

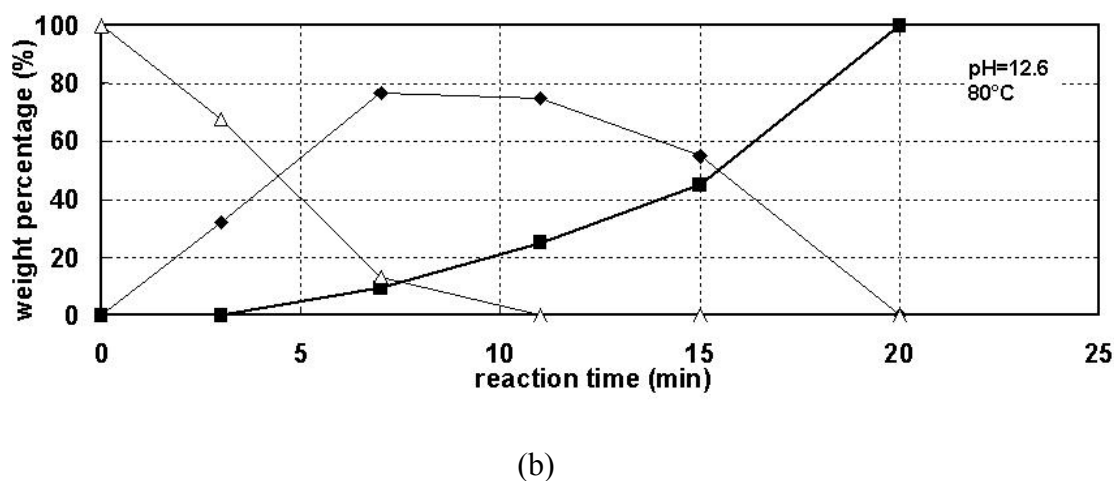
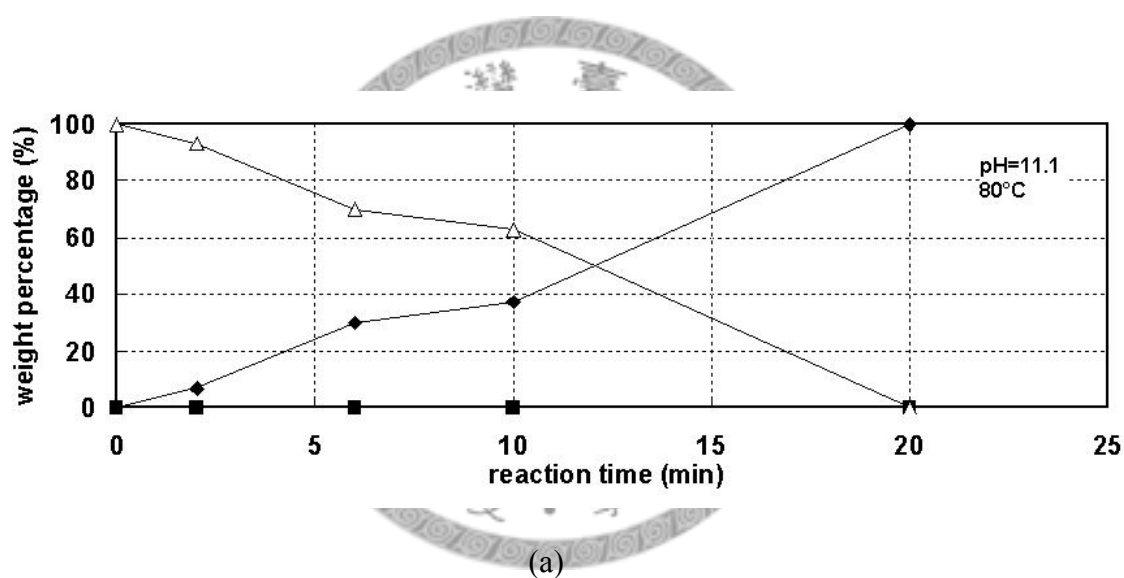
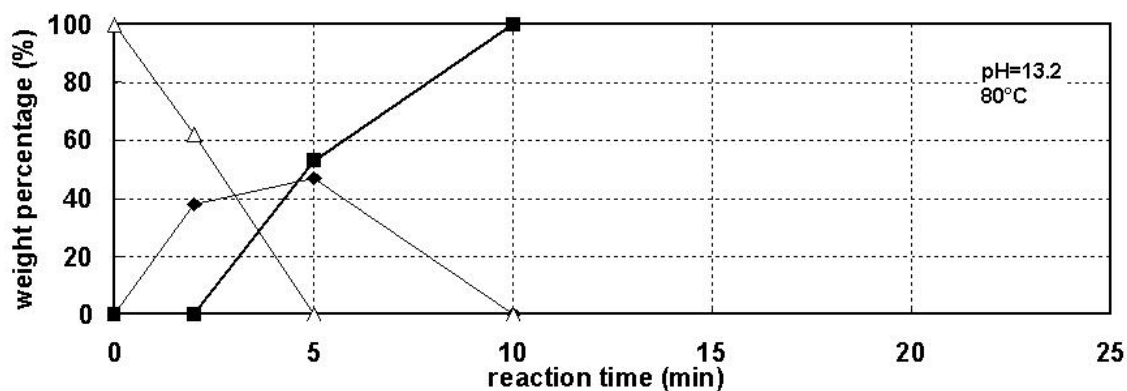
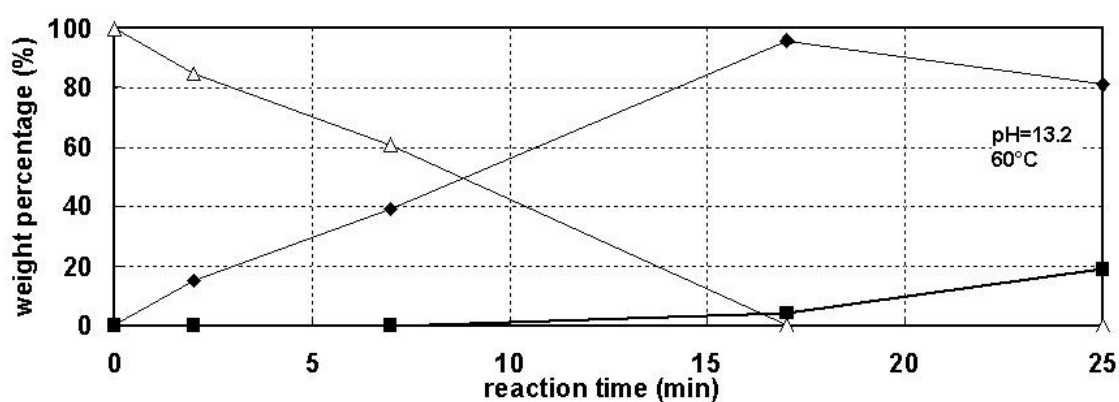


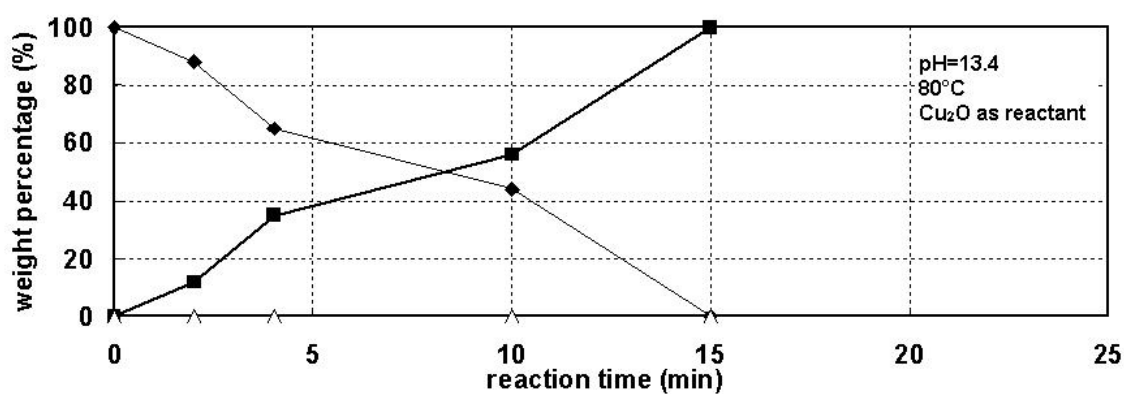
Fig. 5.2 (continued)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5.2 Changes of product composition with time of small-scale test: (a)Run 051216-1 with pH=11.1, 80°C; (b)Run 051216-2 with pH=12.6, 80°C; (c)Run 051216-3 with pH=13.2, 80°C; (d)Run 051216-4 with pH=13.2, 60°C; (e)Run 051216-5 with pH=13.4, 80°C, and Cu<sub>2</sub>O as reactant. Other operating conditions are listed in Table 5.1.  
( $\triangle$ )Cu(OH)<sub>2</sub>; ( $\blacklozenge$ )Cu<sub>2</sub>O; ( $\blacksquare$ )Cu.

### 5.1.3 旋轉盤反應器中循環式操作之保護劑效應

由上節之燒杯實驗找出較合適之反應條件後，本節以超重力系統進行實驗。而由於銅之還原反應較為緩慢，反應時間較長且反應溫度較高，如此一來可以預知粒子容易於槽中聚集與成長。為了避免此情況，一般是於溶液中加入保護劑使其吸附在粒子上，以其帶的電斥力或立體障礙來減少粒子間的碰撞聚集。PVP(聚乙烯吡咯烷酮, polyvinyl pyrrolidone)為製備奈米銀時常用之保護劑，其以環上之 N 與銀粒子形成鍵結，則其碳環與碳鏈可以形成立體障礙以避免粒子間的碰撞以達到其保護效果，於以往之超重力實驗中，反應時添加分子量 55,000 之 PVP 之保護效果較 HPMC(hydroxypropyl methylcellulose)、starch 等優良，可以得到最小的銀粒子(Tai et al., 2009)；李誌展(2010)以超重力系統製備碘化銀時，添加 PVP 也能得到較小的粒子。白明膠(gelatin)亦是一製備微粒時常用之添加劑，Kopper et al.(2002)以 UV 法製備銅微粒時加入 gelatin 可製備出 10~15 nm 的粒子。由此可知，添加劑為影響粒徑結果之重要關鍵。另一方面，以往對於反應時間較長的實驗，都是採用循環式操作以提升產率，例如：還原銀粒子之反應(王耀萱，2006)、或者以氣-液相反應將  $\text{Ca(OH)}_2$  與  $\text{CO}_2$  合成碳酸鈣之實驗(戴嘉德，2007)。故欲探討添加保護劑之影響時，先固定實驗操作模式為循環式，於反應溶液中添加 PVP 或 gelatin，並與未添加者比較。

超重力系統實驗之反應物濃度是由 Table 5.1 之 Run 051216-3 來換算而得：由於此沉澱反應為兩溶液體積 1:1 混合，混合後各反應物濃度會減半，故換算可得混合前  $\text{Cu(OH)}_2$  濃度為 0.02 M，glucose 為 0.1 M，NaOH 濃度為 1 M；另外，轉速為儀器之最高轉速 4000 rpm 以提供最大混合效率，循環時間稍拉長為 15 分鐘以促進產率，SDR 出口之漿液溫度( $T_0$ )為 78 °C。 $\text{Cu(OH)}_2$  與 NaOH 溶液流量  $L_1$ 、 $L_2$  分別為 0.8 L/min 與 0.2 L/min，使鹼液之加入速度不要太快以避免 pH 值上升太快使粒子聚集(Tai et al., 2008)，NaOH 溶液流完後漿液於旋轉盤與  $\text{Cu(OH)}_2$  槽間以 0.8 L/min 循環。於實驗中分別加入兩倍  $\text{Cu}^{2+}$  重量之 PVP 與 gelatin，並與未加添加劑之結果比較於 Table 5.2，FEG-SEM 照片列於 Fig.5.3 中。

實驗結果如 Table 5.2 與 Fig. 5.3 所示：由 Table 5.2 之 Run 060103 中可看出，當不加入保護劑時，其產率可接近 100%，且產物為銅，證明循環 15 分鐘可使此反應完全，其 XRD 之一次粒子為 31.4 nm；而由 Fig. 5.3(a)與(b)之照片中可看出其粒子為類球形，大小較不均勻，約為 200~600 nm。當添加了 gelatin 之後(Run 060118)，其產物則只有 88 %為銅，其餘為氧化亞銅，由此可知添加了 gelatin 會使此還原反應變慢，因此循環 15 分鐘仍不足夠使反應完全，可能是由於 gelatin

之分子量高達 20,000~200,000 所致；其照片如 Fig. 5.3(c)與(d)所示，由圖中可看出產物由約 200 nm 之不規則狀粒子的聚集而成。而添加了 PVP 之後(Run 071022)，反應於 15 分鐘內可完全還原成銅，反應速率未被減慢，但產率卻下降至 94 %，推測可能為 PVP 與銅離子產生鍵結，反應時間即使拉長可能也無法再升高產率。其 XRD 一次粒子大小為 28.7 nm，其粒子大小由 Fig. 5.3(e)與(f)可看出約為 100~300 nm 的多面體粒子，兩種粒徑皆較未添加保護劑時略小。將 Run 071022 之產物漿液稀釋後以動態光散射儀量測粒徑，其結果如 Fig. 5.4 所示，其體積與數目粒徑分佈皆約介於 100~300 nm 之間，平均粒徑分別為 194.9 與 184.1 nm，與 SEM 照片上的粒徑可相符合。

由本實驗結果可知，加入 2 倍銅重量之 PVP 可以有效保護銅粒子避免聚集，使銅粒子的大小較為均勻，平均粒徑為 200 nm 左右，且產率仍可達到 90 % 以上，因此之後變更實驗條件時，先固定添加 2 倍銅重量之 PVP。

Table 5.2 Effects of protecting agent on copper particle size and yield. Fixed operating condition:  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]=0.02 \text{ M}$ ,  $[\text{glucose}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}]=1 \text{ M}$ , recycle time =15 min,  $T_0=78 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N=4000 \text{ rpm}$ ,  $L_1=0.8 \text{ L/min}$ ,  $L_2=0.2 \text{ L/min}$ , wt additive/wt  $\text{Cu}^{2+}=2$ , using SDR in recycle operation mode.

| Run No. | Protecting agent | product<br>Cu content (%) | XRD<br>Cu size (nm) | Yield<br>(%) | SEM<br>size (nm) |
|---------|------------------|---------------------------|---------------------|--------------|------------------|
| 060103  | ---              | 100                       | 31.4                | 100          | 200-600          |
| 060118  | gelatin          | 88                        | 28.5                | ---          | 400-1000         |
| 071022  | PVP              | 100                       | 28.7                | 94           | 100-300          |

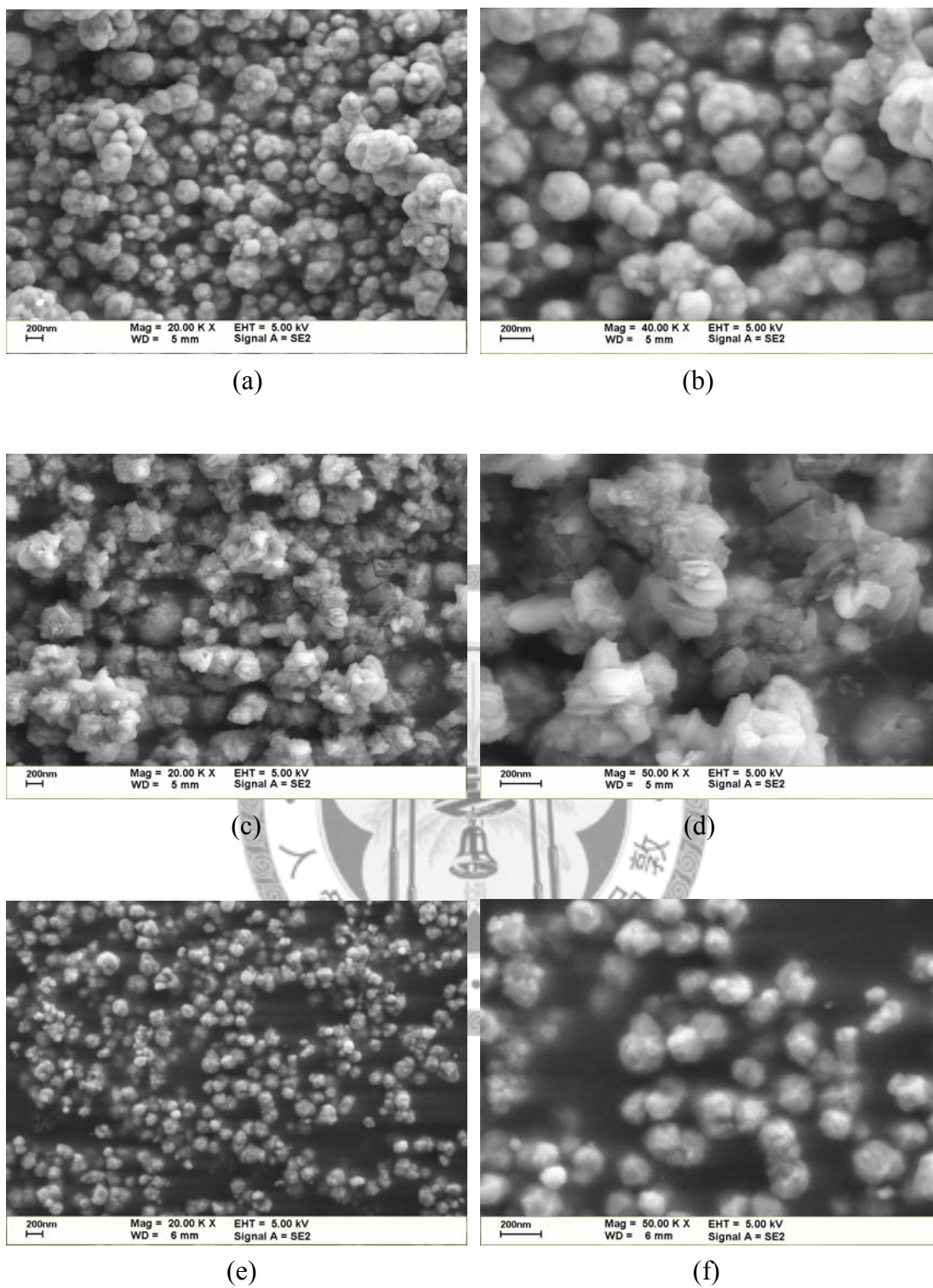


Fig. 5.3 FEG-SEM micrographs of copper particles synthesized using SDR in recycle operation mode: (a),(b) without protecting agent; (c),(d) with gelatin added; (e),(f) with PVP added. Other operating conditions are listed in Table 5.2.



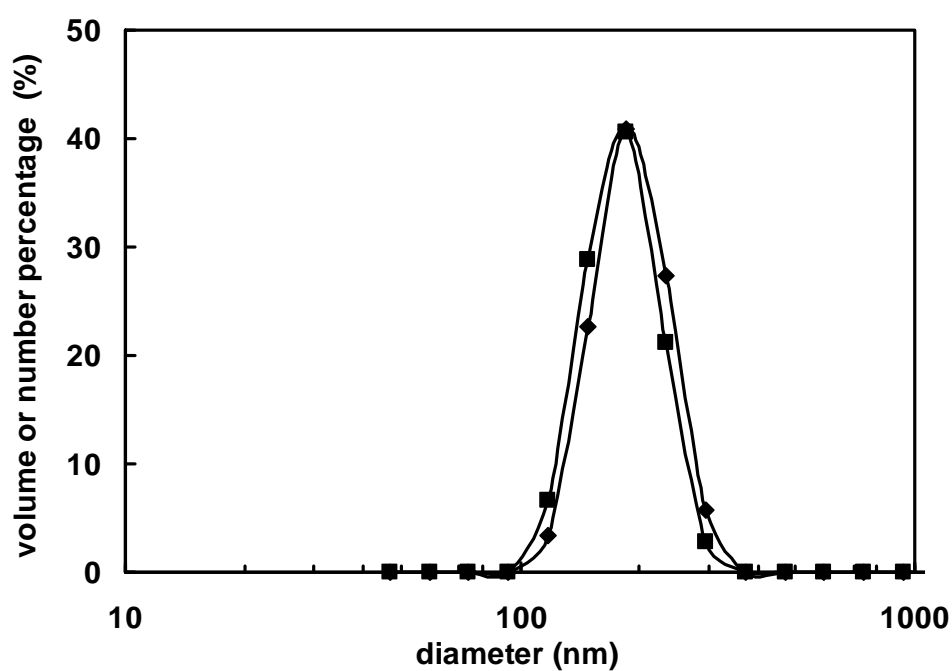
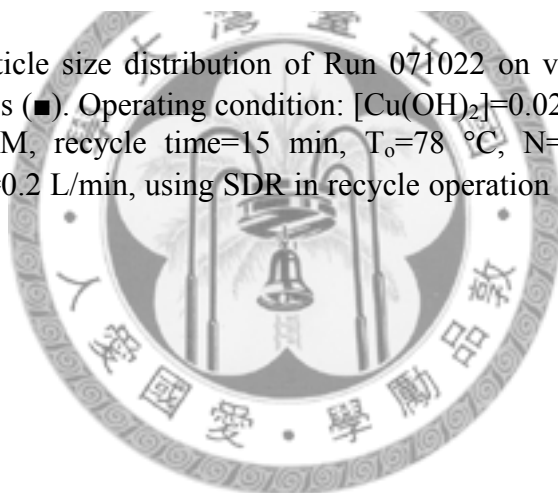
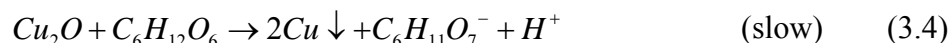
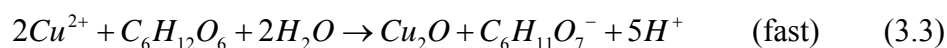


Fig. 5.4 Copper particle size distribution of Run 071022 on volume basis (◆) and number basis (■). Operating condition:  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]=0.02 \text{ M}$ ,  $[\text{glucose}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}]=1 \text{ M}$ , recycle time=15 min,  $T_o=78 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N=4000 \text{ rpm}$ ,  $L_1=0.8 \text{ L/min}$ ,  $L_2=0.2 \text{ L/min}$ , using SDR in recycle operation mode, wt additive/ wt  $\text{Cu}^{2+}=2$ .



#### 5.1.4 操作模式效應

以往對於反應時間較長的實驗如還原銀粒子之反應(王耀萱, 2006)、或者以氣-液相反應將  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  與  $\text{CO}_2$  合成碳酸鈣之實驗(戴嘉德, 2007), 都是採用如 Fig. 3.5(a)之循環式操作以提升產率。而由前幾節之結果可知, 以葡萄糖作為還原劑製備銅時反應可分為兩階段, 銅(II)離子會先快速反應生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  再逐漸被還原成  $\text{Cu}$ , 而後者過程較為緩慢需 10~15 分鐘, 其反應式如下:



由於有  $\text{Cu}_2\text{O}$  之中間產物, 而且循環時漿液於旋轉盤面上之停留時間仍很短, 因此超重力系統提供之混合效率對於後段之緩慢反應之效果可能有限。如此推斷, 後階段反應應不需要循環, 而於攪拌槽中使反應完全即可; 而第一階段之反應則亦需重新檢視以旋轉盤反應器進行的必要性。因此於本節中, 欲證明超重力系統對於時間較長之成核反應仍能有效微粒化, 先將循環式操作改為兩階段式以證明對於後段反應的微粒化效果; 之後將整個反應以攪拌槽進行, 以證明超重力對第一階段反應之微粒化效果。

將操作模式改為兩階段式操作, 其示意圖如 Fig. 3.5(b)所示: 將打入 SDR 之流量改為皆 0.2 L/min, 出口之產物漿液不再經 SDR 循環, 而於收集槽中持續攪拌 15 分鐘; 反應物由微溶之  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  改為 0.02 M 之  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 其於水中之溶解度大, 因此不需要再考慮  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  之溶解速率; 葡萄糖與  $\text{NaOH}$  仍維持 0.1 M 與 1 M, 並添加二倍  $\text{Cu}^{2+}$  重量之 PVP。由於實驗之反應溶液溫度接近 80 °C, 因此會產生較多水蒸氣, 且本實驗之漿液為高鹼性( $\text{pH} > 13$ ), 而旋轉盤又於 4000 rpm 下高速旋轉, 種種因素結合之後對於操作者之危險性較高。而由以往經驗可知, 轉速高於 1000 rpm 後已可提供優良之混合效率, 再提升轉速已對粒子大小的影響不大(Tai et al., 2007; 李誌展, 2010), 故為了降低本實驗對操作者之危險性, 將旋轉盤轉速降為 2000 rpm。

兩階段式之實驗條件及結果與循環式比較於 Table 5.3 中, 製備出之銅粒子之 SEM 照片如 Fig. 5.5 所示。由 Fig. 5.5(a)、(b)可知, 循環式操作所得之銅粒子為多面體, 大小約 100-300 nm; 而由 Fig. 5.5(c)、(d)可知, 兩階段式操作時, 製備出之銅粒子形狀仍為多面體, 大小較以循環式製備者為均勻, 但平均來說粒子稍大, 約為 200~300 nm。因此可知, 後段反應時, 粒子不斷循環且經過混合效率較佳之旋轉盤, 仍對於縮小銅粒子之粒徑有幫助, 但影響不大。

欲確認前段反應時使用旋轉盤反應器進行的必要性, 使反應全程於攪拌槽中

進行，而反應溶液成份與濃度與兩階段式時相同，分別為弱酸性的硫酸銅溶液(內含 PVP 及葡萄糖)，以及強鹼性的 1M 的 NaOH 溶液。在進行攪拌槽實驗時，亦有兩種不同之混合方式，即 Table 5.4 中 Run 071115 是將硫酸銅溶液以 0.2 L/min 流量打入 NaOH 溶液中，也就是反應過程維持在高鹼性狀態；Run 071119 則為相反，將 NaOH 溶液打入硫酸銅溶液中，因此 pH 值隨之漸漸升高。加料時間為 2.5 分鐘，之後持續攪拌 15 分鐘。將此二實驗結果與兩階段式之結果比較於 Table 5.4 中，實驗得到的中間產物氧化亞銅與最終產物銅之 SEM 照片如 Fig.5.6 所示。

以 SDR 之兩階段式、與兩種攪拌槽操作所得之氧化亞銅，其 SEM 照片分別如 Fig. 5.6(a)、(c)及(e)所示。由 Fig. 5.6(a)可知，兩階段式操作所得之氧化亞銅粒子大小約為 300-700 nm；而 Fig. 5.6(c)中，將硫酸銅溶液打入 NaOH 溶液之攪拌槽操作所得之氧化亞銅為 1000-1500 nm，Fig. 5.6(e)中將 NaOH 溶液打入硫酸銅溶液則得到氧化亞銅約 500-700 nm。由此可知，攪拌槽製備出之氧化亞銅粒子皆較兩階段操作者為大。接著比較還原出的銅粒子：兩階段操作得到的銅粒子為 200-300nm，如 Fig. 5.6(b)所示；攪拌槽則分別為 300-700 nm(Fig. 5.6(d)，硫酸銅溶液打入 NaOH 溶液)與 200-800 nm(Fig. 5.6(f)，NaOH 溶液打入硫酸銅溶液)。經 SDR 之兩階段操作所得的銅粒子仍較攪拌槽所得為小。由以上結果可知，兩階段式操作因經由旋轉盤反應器，其提供之極佳混合效率仍有利於快速反應出較小的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子，因此進一步所得到之銅粒子也會較小。

另一方面，比較兩種攪拌槽操作所得的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子，如 Fig. 5.6(c)及(e)可看出：將硫酸銅溶液打入 NaOH 溶液之攪拌槽實驗，所得的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子大小遠超過將 NaOH 溶液打入硫酸銅溶液之攪拌槽實驗。其中的原因可能為：前者反應時之 pH 值皆一直維持在高鹼性，因此溶液中存在過多的 OH 基容易形成氫鍵造成粒子的聚集與變大；而後者因為反應時由弱酸漸漸變成鹼性，因此可得到較小的粒子。由此可知，反應時溶液之 pH 值應避免操作在高鹼性的環境；而回顧以往以 SDR 進行循環式操作時(Table 5.3, Run 071022)，SDR 之出口漿液是流回弱酸之硫酸銅溶液中持續循環，而非流入 NaOH 溶液中，應為正確之選擇，可得到較小之銅粒子。同理可知，王耀萱(2006)製備奈米銀時，循環式操作亦是使漿液於 SDR 與硝酸銀溶液間循環，而非於 SDR 與 NaOH 溶液間循環。

由以上之實驗結果，SDR 對於兩個階段的反應都有達到使銅微粒化的效果，但於第二階段之效果較不明顯。因此之後改變其它變數時，考量操作之方便性與兼顧銅粒子之粒徑，仍使用兩階段式之 SDR，於轉速 2000 rpm 下製備銅粒子。

Table 5.3 Effect of operation mode on copper particle size. Other operating conditions are fixed:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02 \text{ M}$ ,  $[\text{glucose}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$ ,  $\text{wtPVP}/\text{wtCu}^{2+} = 2$ ,  $T = 76 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , recycle or stirring time = 15 min,  $N = 2000 \text{ rpm}$ .

| Run No. | Cu source                                 | Operation mode | Cu particle size<br>by SEM (nm) |
|---------|---|----------------|---------------------------------|
| 071022  | $\text{Cu}(\text{OH})_2$                  | Recycle        | 100-300                         |
| 071114  | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Two-stage      | 200-300                         |

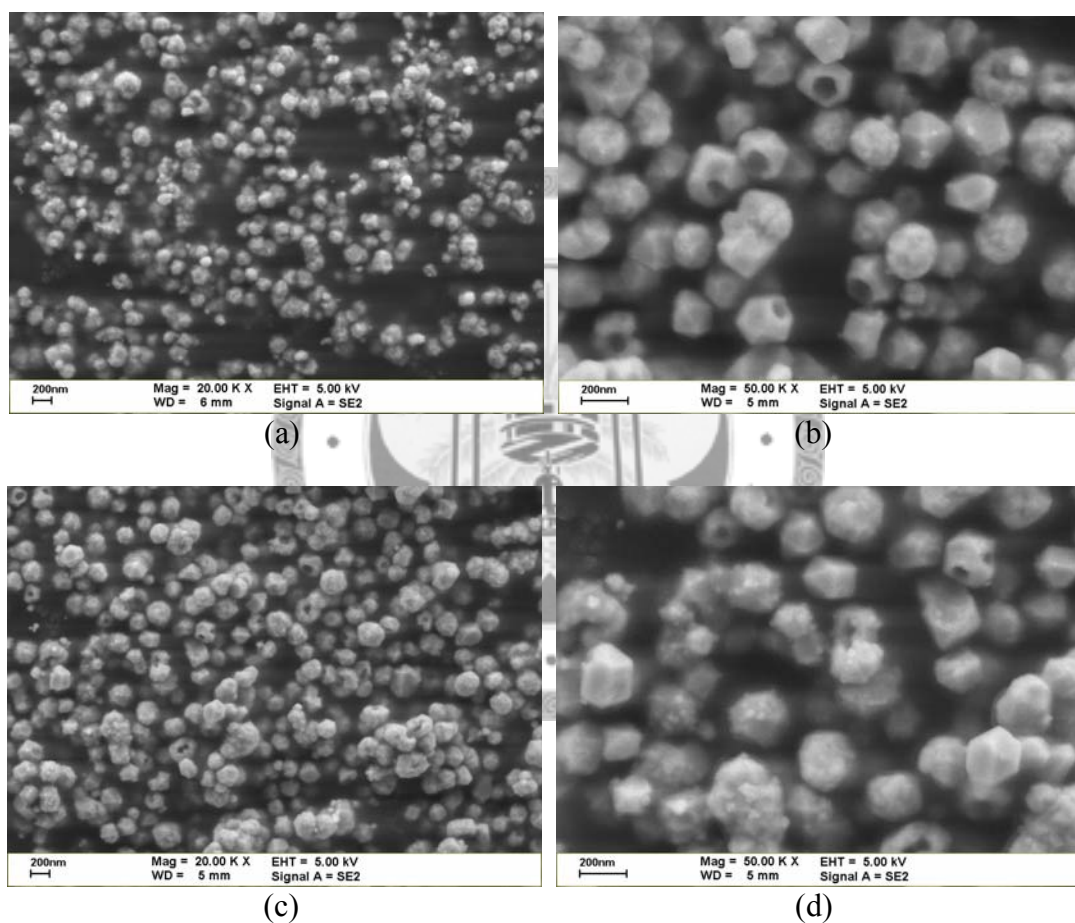


Fig. 5.5 SEM micrographs of copper particles synthesized using SDR of (a),(b) recycle operation mode and (c),(d) two-stage operation mode. Operating conditions are shown in Table 5.3.

Table 5.4 Effect of operation mode on Cu<sub>2</sub>O and Cu particle size. Other operating conditions are fixed: [CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O]=0.02 M, [glucose]=0.1M, [NaOH]=1 M, wtPVP/wtCu<sup>2+</sup>=2, T = 76 °C, reaction time = 15 min.

| Run No. | Operation mode  | Cu <sub>2</sub> O size by SEM (nm) | Cu size by SEM (nm) |
|---------|---|------------------------------------|---------------------|
| 071114  | Two-stage, SDR+stirred tank                                     | 300-700                            | 200-300             |
| 071115  | Stirred tank, CuSO <sub>4</sub> solution added to NaOH solution | 1000-1500                          | 300-700             |
| 071119  | Stirred tank, NaOH solution added to CuSO <sub>4</sub> solution | 500-700                            | 200-800             |



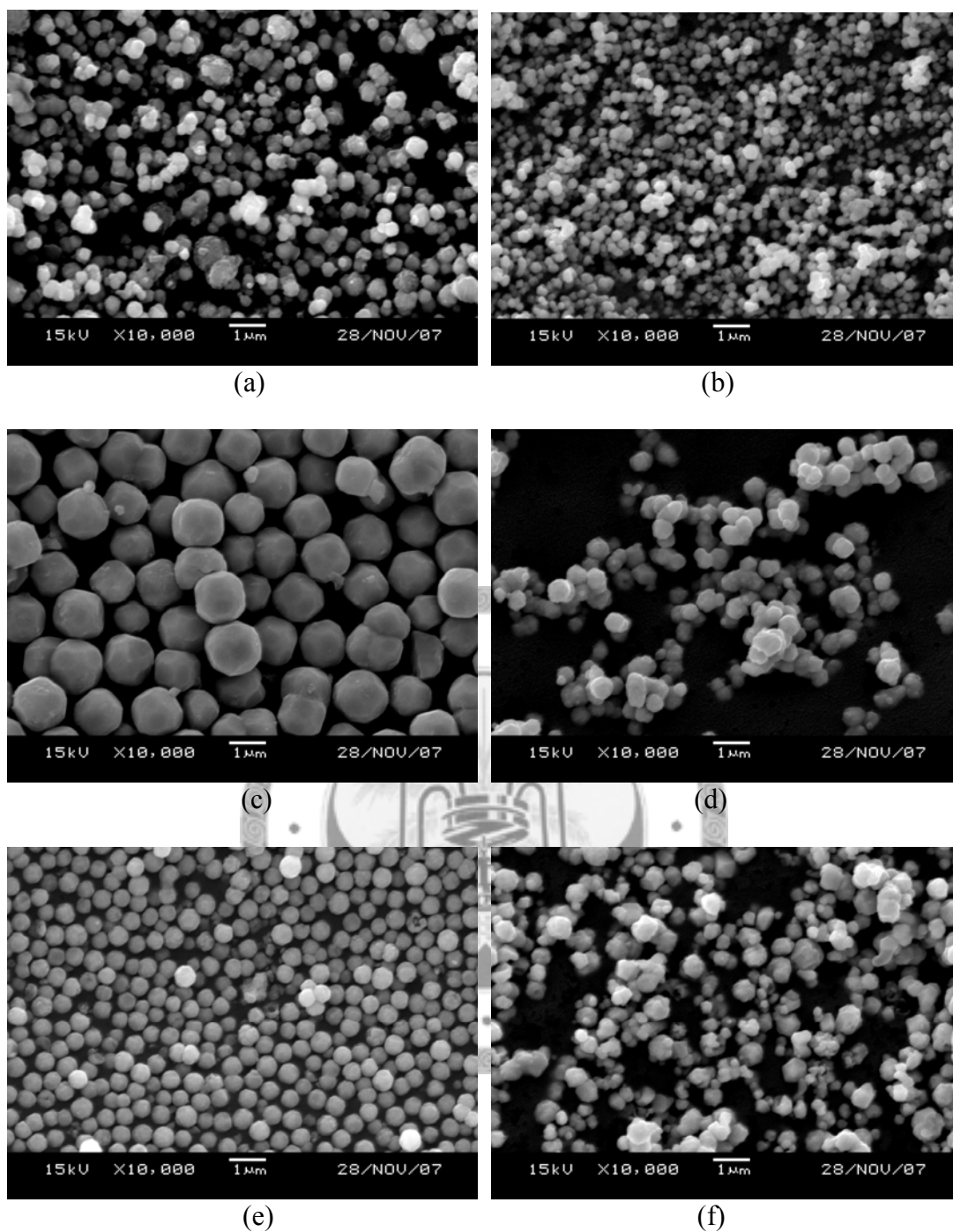


Fig. 5.6 SEM micrographs of (a) $\text{Cu}_2\text{O}$  and (b) $\text{Cu}$  particles of Run 071114 synthesized using two-stage mode; (c) $\text{Cu}_2\text{O}$  and (d) $\text{Cu}$  particles of Run 071115 synthesized in stirred-tank with  $\text{CuSO}_4$  solution added to  $\text{NaOH}$  solution; (e) $\text{Cu}_2\text{O}$  and (f) $\text{Cu}$  particles of Run 071119 synthesized in stirred-tank with  $\text{NaOH}$  solution added to  $\text{CuSO}_4$  solution. Other operating conditions are listed in Table 5.4.

### 5.1.5 旋轉盤反應器中兩階段式操作之保護劑效應

由 5.1.3 節可知，以 PVP 作為保護劑可以防止銅粒子的聚集；而王耀萱(2006)以旋轉盤反應器製備奈米銀時，除了 PVP 外，亦曾添加過澱粉(starch)作為保護劑，也可得到約 10-20 nm 之銀粒子。郭昱緯(2007)說明 starch 之直鏈會形成螺旋狀之結構，因此有立體障礙以保護粒子避免聚集。

本實驗中，於旋轉盤反應器之兩階段式操作下，探討 PVP 與 starch 作為保護劑對銅粒子之影響，其中 starch 之添加量為 2 倍 Cu 重量，PVP 添加量則由 2 倍改變為 8 倍。固定操作條件如下：轉速仍固定於 2000 rpm，兩反應液流量則定於 0.2 L/min，銅離子濃度為 0.02 M，葡萄糖與 NaOH 仍維持 0.1 M 與 1 M；實驗條件與結果列於 Table 5.5，SEM 照片如 Fig. 5.7 所示。

PVP 添加量則由 2 倍改變為 8 倍銅重量時，由 Fig. 5.7(a)~(d) Run 071114 與 071129 之 SEM 照片可知，Cu<sub>2</sub>O 與 Cu 之粒子大小分別皆為 300-800 nm 與 200-300 nm，粒子大小未隨 PVP 添加量增加而有縮小的趨勢，即使將 PVP 量增加至 8 倍銅重量，仍無法使粒子大小再縮小。而 Run 071203 之添加 starch 的結果中，由 Fig. 5.7(e)可知，其製備出的 Cu<sub>2</sub>O 的大小較以 PVP 製備結果均勻，為 300-500 nm，然而其最後反應出之 Cu 粒子大小仍為 200-300 nm，未見明顯改善。實驗產物銅之 XRD 一次粒子大小列於 Table 5.5 之最右欄，三者製備出之 Cu 一次粒子大小皆為 30~35 nm，亦沒有太大變化。

由以上結果可知，此反應即使提升 PVP 用量或改用 starch 作為保護劑皆無法使銅粒子縮小至奈米等級，推測是因為此反應所需之時間太長，無法避免粒子長大或聚集。因此下節中，採用其他還原法來製備銅粒子。

Table 5.5 Effects of protecting agent on Cu<sub>2</sub>O and Cu particle size. Other operating conditions were fixed: [CuSO<sub>4</sub>-5H<sub>2</sub>O]=0.02 M, [glucose]=0.1 M, [NaOH]=1 M, L<sub>1</sub>=L<sub>2</sub>=0.2 L/min, N=2000rpm, T=76°C, stirring time=15min, using SDR in two-stage operating mode.

| run    | Protecting agent | Weight ratio (protecting agent /Cu) | Cu <sub>2</sub> O size (SEM) (nm) | Cu size (SEM) (nm) | Cu size (XRD) (nm) |
|--------|------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| 071114 | PVP              | 2                                   | 300-800                           | 200-300            | 31.7               |
| 071129 | PVP              | 8                                   | 300-800                           | 200-300            | 32.6               |
| 071203 | starch           | 2                                   | 300-500                           | 200-300            | 34.1               |

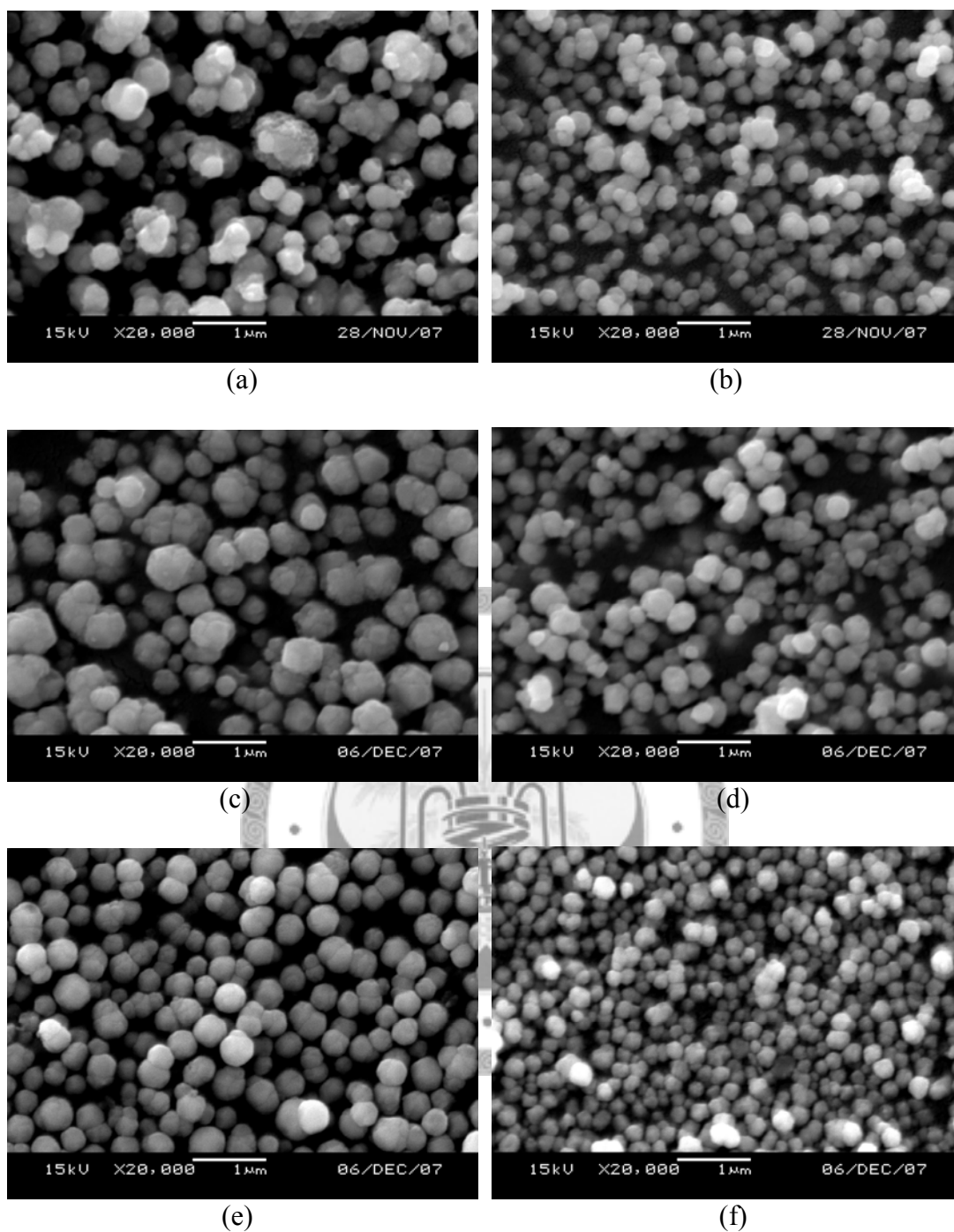
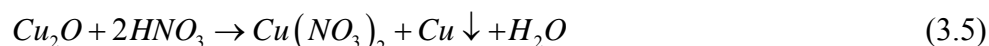


Fig.5.7 SEM micrographs of (a) $\text{Cu}_2\text{O}$  and (b)Cu particles of Run 071114 with PVP/Cu=2; (c) $\text{Cu}_2\text{O}$  and (d)Cu particles of Run 071129 with PVP/Cu=8; (e) $\text{Cu}_2\text{O}$  and (f)Cu particles of Run 071203 with starch/Cu=2. Other operating conditions are listed in Table 5.5.



## 5.2 硝酸還原法

濃硝酸雖然為強氧化劑，然而稀硝酸則能使  $\text{Cu}^+$  部份被氧化成  $\text{Cu}^{2+}$ ，部份則被還原為  $\text{Cu}$  (Brauer, 1965)。同時，在上一節之實驗中，實驗結束後，吾人使用稀釋之硝酸水溶液清洗離心管殘留之  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉澱，卻發現滴入稀硝酸後，沉澱會由橘紅色(類似蕃茄汁色)轉為暗紅色(類似紅豆沙色)，且硝酸水溶液會由透明轉為淡藍色，因此可得知有部份銅(0)被還原出來，也同時產生銅(II)離子，其反應式如下：



此反應不需加溫，且反應時間短，故推測應相當適合以旋轉盤反應器操作。本節介紹於旋轉盤反應器中，以稀硝酸作為還原劑製備銅之方法，並探討添加劑對銅粒徑及產率之影響，最後亦嘗試將含銅(II)離子之廢液回收再製成氧化銅。

### 5.2.1 添加劑效應

添加劑對於金屬粒子的粒徑與晶貌之影響，已於前數節中多次回顧過文獻，故於本節中不再贅述。本實驗中，將實驗室曾使用之各種類型之添加劑如聚醇類之 PEG (polyethylene glycol)、磷酸鹽類之 NaHMP(sodium hexametaphosphate)、磺酸鈉類之 SDS (sodium dodecyl sulfate)、與胺類聚合物之 PEI (polyethylene-imine)加入反應，探討其對銅粒子之影響。固定操作條件如下：使用連續式操作， $\text{Cu}_2\text{O}$  先定於 5 g/L(=0.035 M)、 $\text{HNO}_3$  則定於 0.32 M，此二濃度之指定是由於 100 mL 之燒杯小型實驗中可得到較高之產率；由於反應物中  $\text{Cu}_2\text{O}$  之顆粒較大(1~4 $\mu\text{m}$ )，因此流量( $L_1$ ,  $L_2$ )各定為 1 L/min，更小之流量則易造成管線中  $\text{Cu}_2\text{O}$  卡粉無法輸送；轉速則定於最大轉速 4000 rpm 以提供最大混合效率；添加劑濃度為 2.2 g/L(=理論銅產物重量)。產率(yield)由下式計算：

$$\text{yield} (\%) = (W_f \cdot x) / W_0 \quad (5.1)$$

其中， $W_f$  為產物重量， $W_0$  為 Eq. 3.5 之理論銅產物重量； $x$  為產物金屬銅重量分率，其是使用產物 XRD 圖譜中之  $\text{Cu}_2\text{O}$  與  $\text{Cu}$  之特徵峰繞射強度依 Fig. 3.10(a) 換算。舉例說明：以 5 g 之  $\text{Cu}_2\text{O}$  進行反應，理論銅產量  $W_0$  為 2.2 g，若所得產物重量為 2.1 g，其中金屬銅含量為 80 wt%，則產率為 76.4%。

改變添加劑之實驗結果如 Table 5.6 所示：由表中可看出，未加添加劑(Run 080822a)反應時之 pH 值約為 0.95 左右，而產率只有 56.3%，造成此結果的原因是由於操作 SDR 時， $\text{Cu}_2\text{O}$  之顆粒極易黏附在器壁與管壁而造成殘留，故有部份反應物未能打入 SDR 而使產率較低。而加入 SDS、PEG、PEI 時之產率亦小於

50 %，除了反應物殘留管線之原因外，可能是由於其使得反應時的 pH 值略為升高使還原力降低而造成。而加入 NaHMP (Run 080822b)後，產率可上升至 77.6 %，此原因應是 NaHMP 為金屬氧化物之優良分散劑，加入其可使 Cu<sub>2</sub>O 粉體不易黏附管線，使產率上升。產物之 XRD 繞射圖譜如 Fig. 5.8 所示，其換算之銅含量如 Table 5.6 第四欄所示，可看出各條件下製備出之產物皆仍含有少量之 Cu<sub>2</sub>O，使得 Cu 含量未達到 100 %：其中未含添加劑(Run 080822a)之銅含量為 85 %，加入 NaHMP 時則可提升至 95 %；而添加劑為 PEI(Run 080827b)時，產物之銅含量僅為 52 %。因此可知，此反應無法完全反應，不論加不加添加劑都會於產物中含有少量之 Cu<sub>2</sub>O；且 PEI 之對於反應物之包覆力可能太強，因此造成反應速度太慢而使反應未能完全。

以 XRD 繞射峰所計算得銅的一次粒子大小方面，由 Table 5.6 可得知：未含添加劑時為 41.8 nm，加入各添加劑後則一次粒子大小都有些微下降，其中加入 SDS 後可得最小之一次粒子，為 26.3 nm。本實驗所得之 FEG-SEM 照片如 Fig. 5.9 所示，所有樣品之銅粒子團聚情形相當嚴重，且皆由小於 100 nm 之粒子聚集而成數百 nm 之大粒子。其中，由 Fig. 5.9(d)、(e)中可看出，加入 SDS 與 PEI 所得之最小顆粒(<200nm)之形狀較為明顯，且其團聚後之大顆粒形狀較不完整，應較為容易打散成小粒子；而由 Fig. 5.9(b)、(c)中，加入 NaHMP 與 PEG 則可看到 200-500nm 之大顆粒形狀較接近球形。

綜合以上結果可知，本實驗中所得之 Cu 粒子皆由小於 100 nm 的粒子聚集而成，而非晶體形狀完整的大顆粒，顯示應有機會使之不要聚集成大粒子。而加入 NaHMP 可使反應物 Cu<sub>2</sub>O 漿液之分散較好，可使銅之產率較高，因此之後應固定此添加量。除了 NaHMP 外，應配合加入 SDS 與 PEI 或者其他添加劑，使小粒子聚集前發生保護作用。

Table 5.6 Effects of additive on copper crystallite size and yield. Other operating conditions: Cu<sub>2</sub>O = 5 g/L, additive = 2.2 g/L, [HNO<sub>3</sub>] = 0.32 M, N = 4000rpm, L<sub>1</sub> = L<sub>2</sub> = 1 L/min, continuous operating mode.

| Run No. | additive | slurry pH | Crystallite size (nm) | Cu content (wt %) | yield (%) |
|---------|----------|-----------|-----------------------|-------------------|-----------|
| 080822a | ---      | 0.95      | 41.8                  | 86                | 56.3      |
| 080821b | PEG      | 0.97      | 37.0                  | 86                | 42.7      |
| 080822b | NaHMP    | 0.95      | 39.9                  | 95                | 77.6      |
| 080827a | SDS      | 1.11      | 26.3                  | 75                | 30.0      |
| 080827b | PEI      | 1.00      | 39.9                  | 52                | 37.0      |

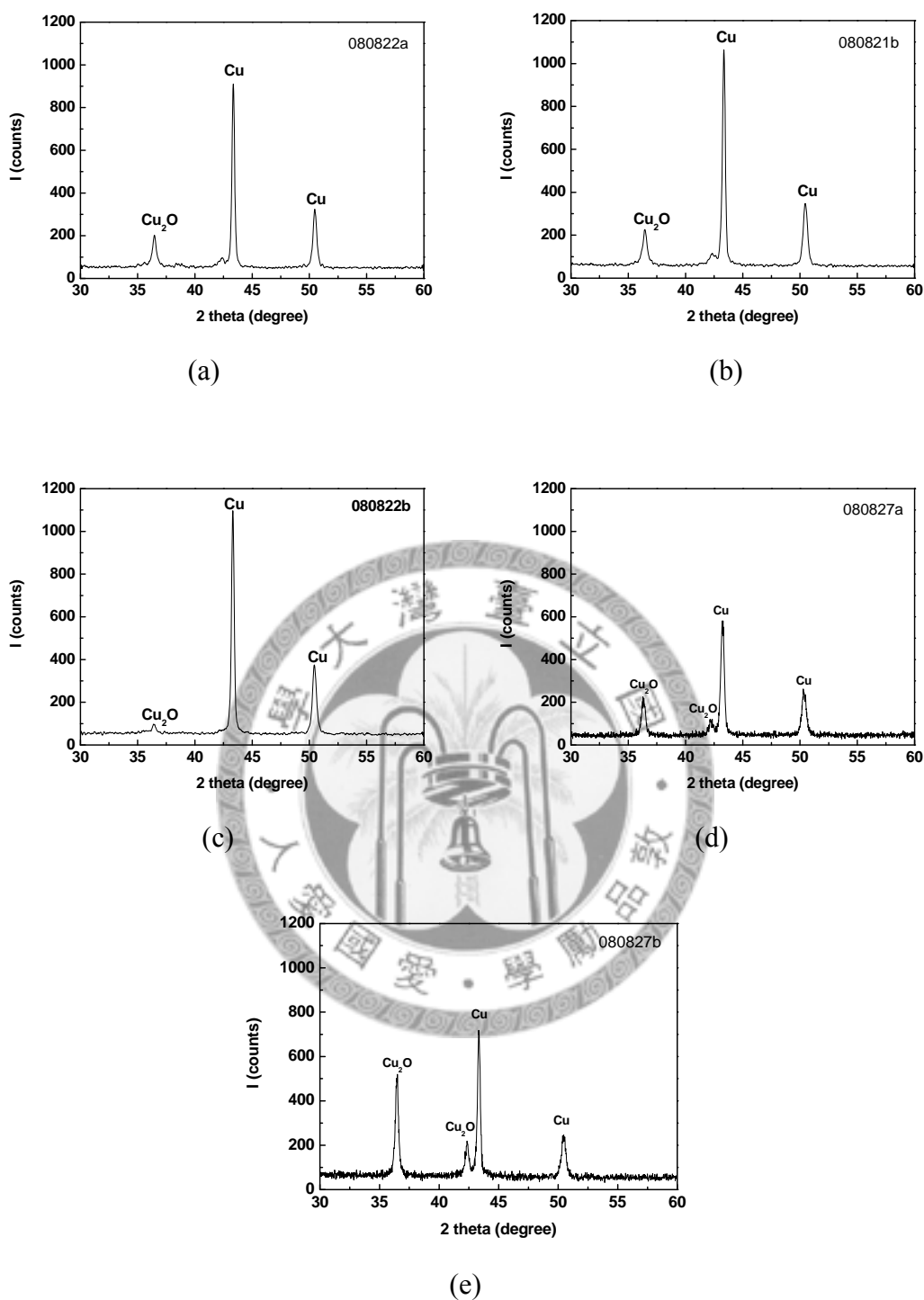


Fig. 5.8 XRD patterns of copper particles of (a)Run 080822a without additive; (b)Run 080821b with PEG added; (c)Run 080822b with NaHMP added; (d)Run 080827a with SDS added (e)Run 080827b with PEI added. Other operating conditions:  $\text{Cu}_2\text{O} = 5 \text{ g/L}$ , additive =  $2.2 \text{ g/L}$ ,  $[\text{HNO}_3] = 0.32 \text{ M}$ ,  $N = 4000\text{rpm}$ ,  $L_1 = L_2 = 1 \text{ L/min}$ , continuous operating mode.

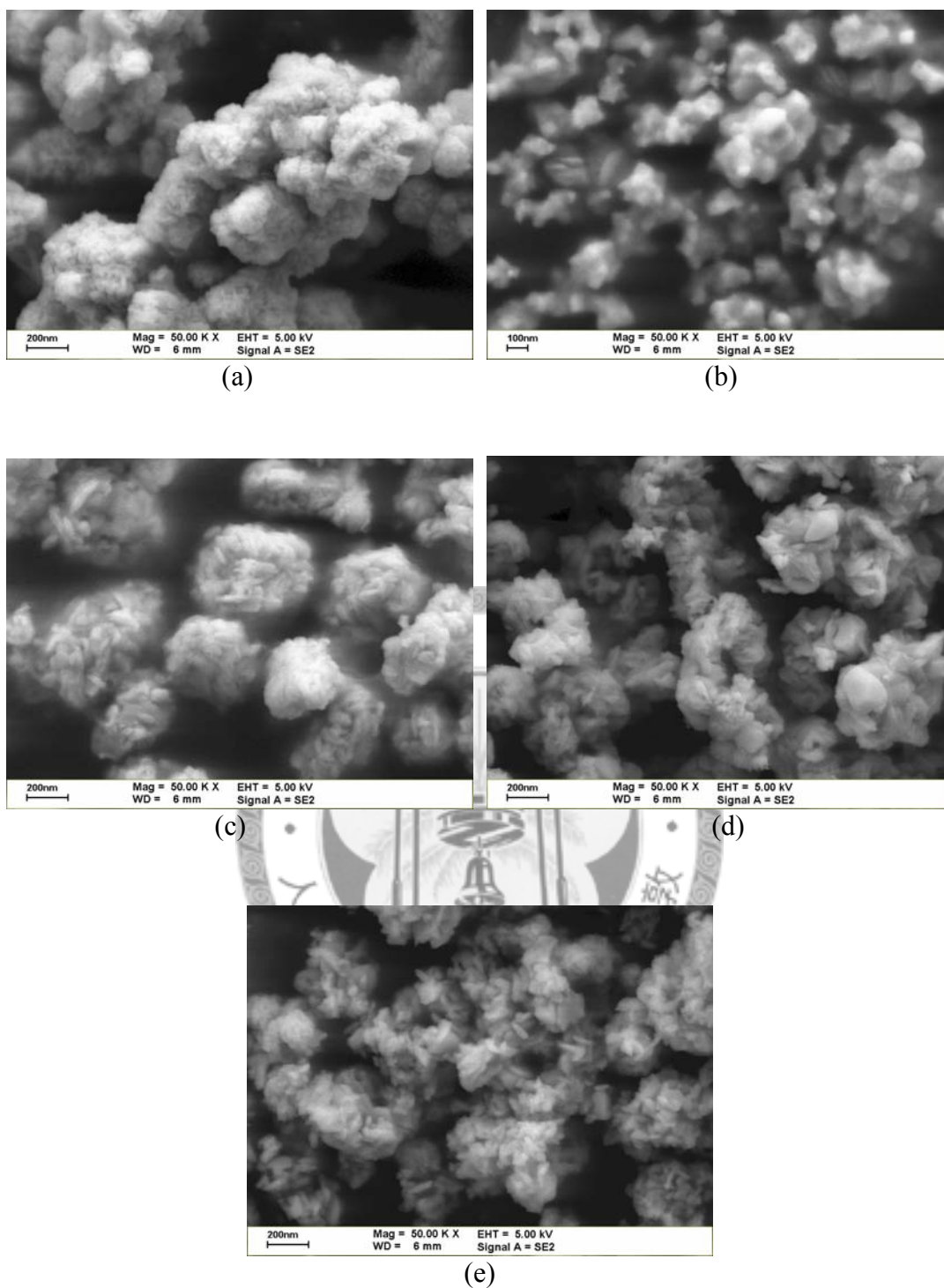


Fig. 5.9 SEM micrographs of copper particles of (a)Run 080822a without additive; (b)Run 080821b with PEG added; (c)Run 080822b with NaHMP added; (d)Run 080827a with SDS added (e)Run 080827b with PEI added. Other operating conditions:  $\text{Cu}_2\text{O}$  = 5 g/L, additive = 2.2 g/L,  $[\text{HNO}_3]$  = 0.32 M,  $N$  = 4000rpm,  $L_1 = L_2 = 1$  L/min, continuous operating mode.

### 5.2.2 添加 NaHMP 時，副添加劑效應

由上一節之結果發現，加入 NaHMP 可使反應物  $\text{Cu}_2\text{O}$  較有效分散，故本實驗固定添加 2.2 g/L 之 NaHMP 於  $\text{Cu}_2\text{O}$  反應液，前一節中所得產率達 77.6%，因此可知仍有部份  $\text{Cu}_2\text{O}$  會黏附於管線而無法參與反應。接著加入副添加劑 (co-additive)，期望能於反應時有效保護粒子，降低粒子團聚之機率，加入之種類如以下：上一節中對粒徑縮小效果較佳的 PEI、葡萄糖還原法使用過的保護劑 PVP 及 starch；另外，選擇文獻中對分散銅粒子效果較佳的碘化鉀 (KI) 及 SDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate) (Kapoor et al., 2002; Li et al., 2007)。其中，添加劑的劑量分別為：KI、starch 皆同上一節為 2.2 g/L (=理論銅產量)，PVP 則為 1.1 g/L；SDBS 則為 1.1 與 2.2 g/L。另外，上一節添加 PEI 時產率很低，故本次 PEI 添加量降低為 0.22 g/L。其他固定條件與上一節相同：轉速仍為最大轉速 4000 rpm， $[\text{Cu}_2\text{O}] = 5 \text{ g/L}$ ， $[\text{HNO}_3] = 0.32 \text{ M}$ ，流量 ( $L_1$ ,  $L_2$ ) 定為 1 L/min。實驗條件與結果如 Table 5.7。

由 Table 5.7 可看出，在固定添加 NaHMP 後，反應後所得漿液之 pH 值仍都在 0.9~1.0 左右。而添加少量 PEI 時 (Run081202)，產率已較上一節未加 NaHMP 時提高至約 70%，且產物全為金屬銅；添加 KI 時，此反應會產生其他之產物，產物含有碘化銅或其他化合物，因此沉澱為紫灰色，含有其他物質之晶相且產物重量超過理論值之 100%，故無法估算產率。以 starch 為副添加劑時，添加 2.2 g/L 可得到產率超過 90%，高於未添加時之 77.6%，造成此結果的原因尚不清楚，僅能推測 starch 亦可增進  $\text{Cu}_2\text{O}$  的分散，改善了  $\text{Cu}_2\text{O}$  於管線上的黏附情形而造成。添加 1.1 g/L 之 PVP 時，產率與未添加時相差不多，只達到 79.2%。而添加 SDBS 方面，添加 1.1 g/L 時產率可達到 71.9%，但添加 2.2 g/L 時，產率大幅下降至 22.7%；造成產率下降之原因可能為：反應物混合後之 pH 值僅 0.84，此低 pH 值可能使產物之 Cu 會溶解；另外，SDBS 為界面活性劑，添加 2.2 g/L 時，反應時可觀察到於 SDR 內與槽中皆會起大量泡沫，故有很多反應物  $\text{Cu}_2\text{O}$  之粉體夾雜在此氣泡之邊緣而未被反應，因此使產率大幅下降。

添加副添加劑所得之產物之 SEM 照片如 Fig. 5.10 所示。由 Fig. 5.10(a) 可看出：添加 PEI 時製備出之銅粒子大小較不均勻，為 200-800 nm 左右，可能是因添加之劑量只有 0.22 g/L 而使保護效果不足；而於實驗中亦發現，SDR 出口漿液仍為橘紅色，於收集槽內約 30 秒之後懸浮液才轉為暗紅色，因此可知加入 PEI 會使此反應速率大幅下降，要流至槽中才發生反應，因槽中混合效率不佳而使粒子大小不均。加入 KI 時 (見 Fig. 5.10(b))，雖有少量小粒子之出現，但無法判定

其為銅粒子或碘化合物，故不適宜繼續使用。副添加劑為 starch 時，粒子大小約 300-600 nm(如 Fig. 5.10(c))；而副添加劑為 PVP 時可得到最小之粒子如 Fig. 5.10(d)，約 100-300nm。SDBS 方面：加入 1.1 g/L 時粒子大小為 400-700 nm，如 Fig. 5.10(e)所示；2.2 g/L 時，300 nm 左右之小粒子明顯增加，只有少量粒子約 500-600 nm，如 Fig. 5.10(f)。由此可知，以粒子大小而言，添加 PVP 時之可得到最小之粒徑，此結果可能因 PVP 有最高之分子量(55,000)，且容易與金屬產生鍵結而包覆粒子使之不易聚集所致。

由本實驗結果可知，若要同時考慮銅粒子大小與產率，以加入 PVP 與 starch 會有較佳之結果，加入 PVP 會有較小的銅粒子，約 100-300 nm，但產率為 79.2%；而加入 starch 時產率可達 91.1%，但粒子大小較大，為 300-600nm。

Table 5.7 Effects of co-additive on the yield of copper particles. Fixed operating conditions:  $\text{Cu}_2\text{O}$ =5g/L, NaHMP = 2.2 g/L,  $[\text{HNO}_3]$ =0.32M, N=4000 rpm,  $L_1=L_2=1$  L/min, continuous mode.

| Run No. | Co-additive | Concentration of<br>co-additive<br>(g/L) | Slurry<br>pH | Product<br>Cu content<br>(wt %) | yield<br>(%) |
|---------|-------------|--|--------------|---------------------------------|--------------|
| 081202  | PEI         | 0.22                                     | 0.92         | 100                             | 69.9         |
| 081204  | KI          | 2.2                                      | 1.00         | ---                             | ---          |
| 081208  | starch      | 2.2                                      | 0.94         | 98                              | 91.1         |
| 081220  | PVP         | 1.1                                      | 0.98         | 96                              | 79.2         |
| 090504  | SDBS        | 1.1                                      | 0.97         | 97                              | 71.9         |
| 090506  | SDBS        | 2.2                                      | 0.84         | 54                              | 22.7         |

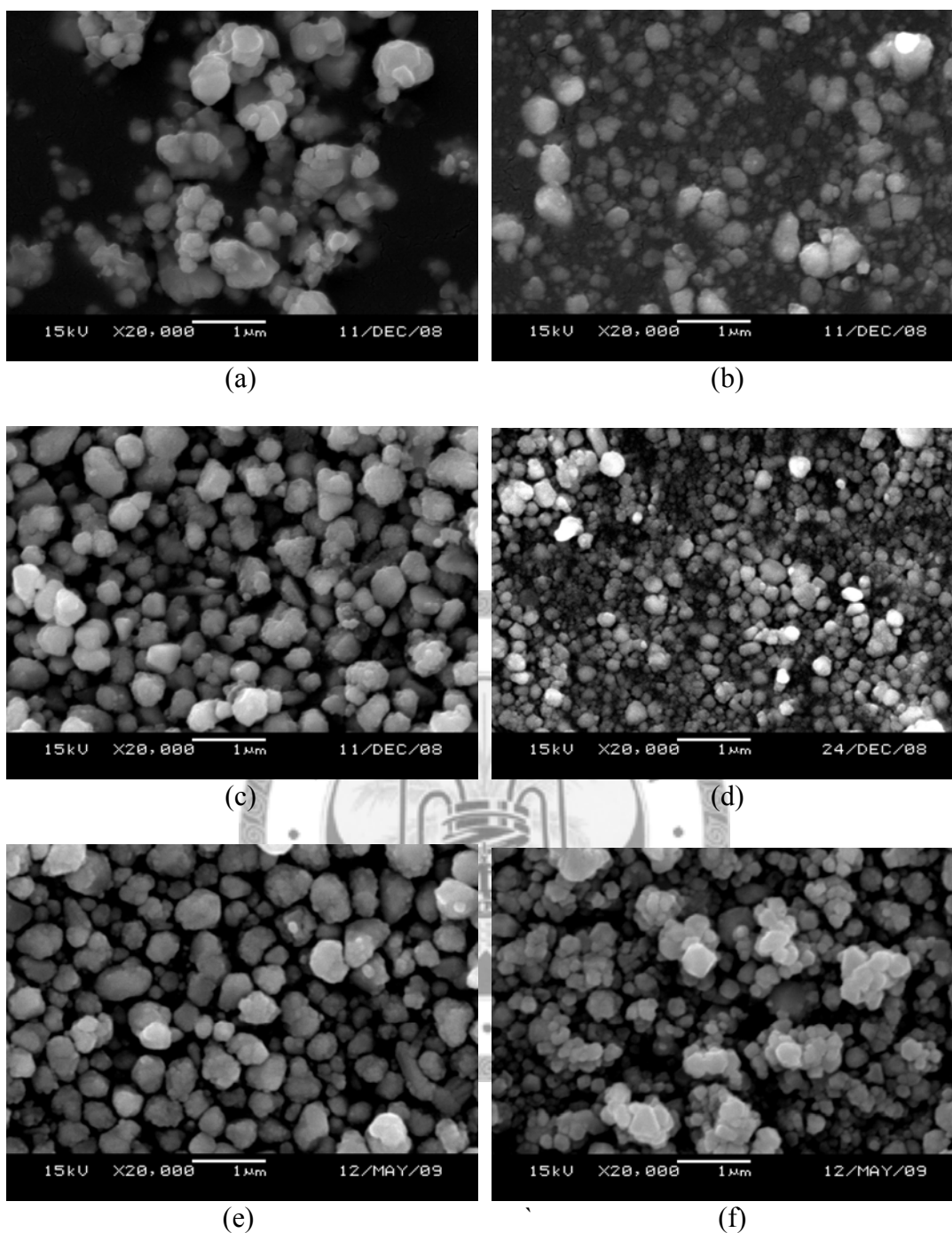


Fig. 5.10 SEM micrographs of copper particles using different types of co-additive: (a)PEI=0.22 g/L; (b)KI=2.2 g/L; (c)starch= 2.2g/L; (d)PVP=1.1 g/L; (e)SDBS=1.1 g/L; (f)SDBS=2.2 g/L. Fixed operating conditions:  $\text{Cu}_2\text{O}$ = 5g/L, NaHMP = 2.2 g/L,  $[\text{HNO}_3]$ =0.32M;  $N$ =4000 rpm,  $L_1=L_2$ =1 L/min, continuous mode.

### 5.2.3 硝酸濃度效應

由上一節之實驗結果可知，在硝酸濃度為 0.32 M 時，加入 starch 或 PVP 會有較高之產率與較小之粒子，故本節選擇此兩種保護劑，改變硝酸溶液濃度由 0.21 M 至 1.60 M，探討其對銅粒子粒徑與產率之影響。其中，由於硝酸濃度降為 0.21 M 時可能造成產率下降，將實驗改由循環式操作，使漿液於 SDR 與  $\text{Cu}_2\text{O}$  溶液間(Tank 1, Fig. 3.1(a))循環 5 分鐘，希望能維持產率。

實驗條件與結果如 Table 5.8，由 Run 081223 可發現，以 starch 為保護劑時，硝酸濃度若降為 0.21 M，以循環式操作所得之產率只有 79.0 %，較連續式情況下、硝酸濃度 0.32 M 時之 91.1 % 低；此結果表示硝酸濃度低時，反應速率較慢且還原力弱，即使循環了 5 分鐘仍無法使產率有效提升。而由 Run090205 可看出：當硝酸濃度降為 0.21 M 時，只添加 1.1 g/L PVP 產率已小於 10 %，因此 PVP 仍比 starch 容易使反應變慢而產率下降，且再提高其添加量產率仍都小於 10%。而當硝酸濃度由 0.32 M 提升至 1.60 M 時(見 Run 081220、090706、090713)，產率可上升至 91 %，但以 XRD 圖譜(見 Fig. 5.11)發現產物中除了部份  $\text{Cu}_2\text{O}$  外，還含有少量之氧化銅( $\text{CuO}$ )，因此會影響到部份產率。由此可知硝酸濃度太高時，還原力可能會下降而氧化力上升，使銅粒子被氧化。

實驗結果之 SEM 照片見 Fig. 5.12，由 Fig. 5.12(a)、(e)可看出，以 starch 作保護劑時，硝酸濃度為 0.21 或 0.32 M 時所得之粒子皆約 300-800nm；而添加 PVP 時，由 Fig. 5.12(b)~(d)、(f)~(h)可看出，不論硝酸或 PVP 之濃度為何，粒子大小皆約 100-300nm，不管使 PVP 劑量上升或改變硝酸濃度均未能使粒子縮小。

由以上實驗結果，若同時考慮銅之產率與粒徑，則仍是以 Run 081220 有最佳之結果，其硝酸濃度為 0.32 M，PVP 添加量為 1.1 g/L，其產率為 79.2 %，粒徑為 100-300 nm。



Table 5.8 Effects of concentration of nitric acid on the yield of copper particles. Fixed operating conditions:  $\text{Cu}_2\text{O} = 5\text{g/L}$ ,  $\text{NaHMP} = 2.2\text{g/L}$ ,  $N = 4000\text{ rpm}$ ,  $L_1 = L_2 = 1\text{ L/min}$ .

| Run No. | Co-additive | Concentration of co-additive (g/L) | $[\text{HNO}_3]$ (M) | Slurry pH | Yield (%) | Operating mode |
|---------|-------------|------------------------------------|----------------------|-----------|-----------|----------------|
| 081223  | starch      | 1.1                                | 0.21                 | 1.39      | 79.0      | Recycle        |
| 090205  | PVP         | 1.1                                | 0.21                 | 1.29      | <10       | Recycle        |
| 090206  | PVP         | 2.2                                | 0.21                 | 1.14      | <10       | Recycle        |
| 090209  | PVP         | 4.4                                | 0.21                 | 1.21      | <10       | Recycle        |
| 081208  | Starch      | 2.2                                | 0.32                 | 0.94      | 91.1      | Continuous     |
| 081220  | PVP         | 1.1                                | 0.32                 | 0.98      | 79.2      | Continuous     |
| 090706  | PVP         | 2.2                                | 0.64                 | 0.62      | 82.5*     | Continuous     |
| 090713  | PVP         | 2.2                                | 1.60                 | 0.34      | 91.8*     | Continuous     |

\* product containing  $\text{CuO}$ .

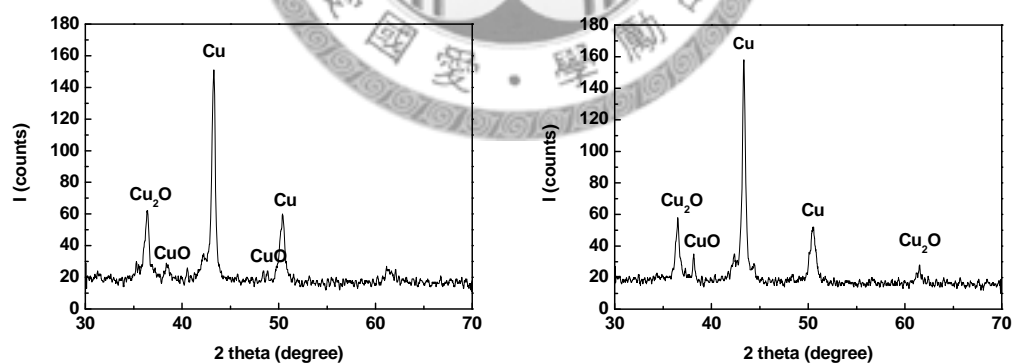


Fig. 5.11 XRD patterns of the product of (a)Run 090706 and (b)Run 090713. Operating conditions are shown in Table 5.8.

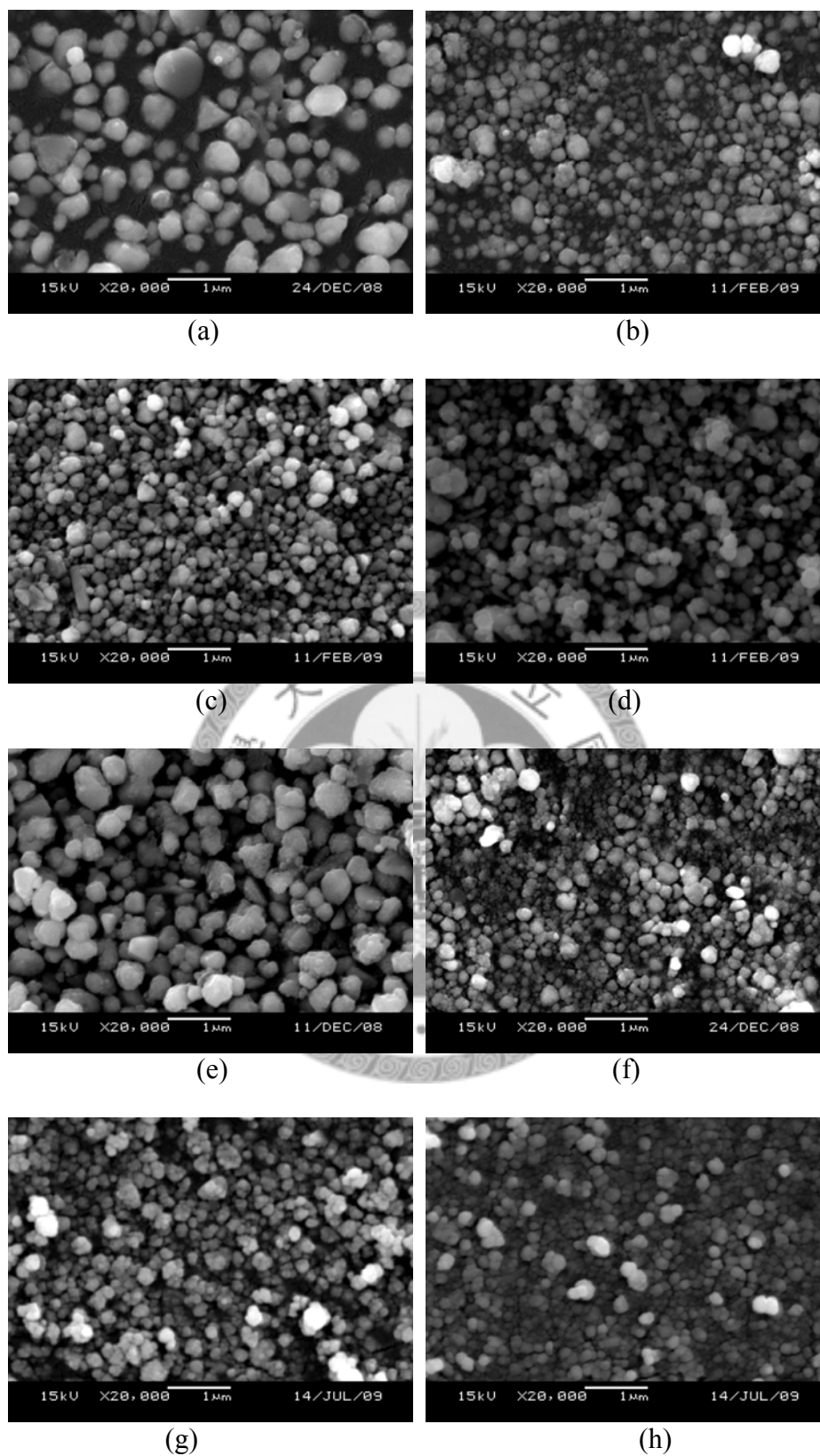


Fig. 5.12 SEM micrographs of copper particles of Run: (a)081223; (b)090205; (c)090206; (d)090209; (e)081208; (f)081220; (g)090706; (h)090713. Operating conditions are shown in Table 5.8.

#### 5.2.4 反應副生成物銅(II)離子之回收

由 Eq. 3.5 可知，硝酸還原法之反應時，含 5 g 的  $\text{Cu}_2\text{O}$  反應液理論上會產生 2.2 g 的 Cu 沉澱，且漿液中含 2.2g 的  $\text{Cu}^{2+}$ ，離心後會得到含  $\text{Cu}^{2+}$  之上層液，故即使之前實驗中之 yield 達 100% 亦同時生成相同重量之銅(II)離子廢液。為了減少此含重金屬離子之廢液對環境的汙染與造成資源的浪費，故應將此廢液回收再生利用，而應用性大之氧化銅即成為回收主要目標產物。氧化銅主要可由氫氧化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )加熱分解或由鹼式碳酸銅( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )煅燒而得，故先以旋轉盤反應器將硝酸還原法之銅廢液反應成氫氧化銅或鹼式碳酸銅，再將之加熱或煅燒生成氧化銅，兩種方法之實驗流程見 Fig. 3.8。其中，方法 1 是以 NaOH 與含銅廢液反應生成氫氧化銅沉澱，將之離心後再分散於水中，加熱至  $65^\circ\text{C}$  攪拌 5 分鐘即可完全脫水成氧化銅；方法 2 則是依照第四章之實驗方法，只是將銅離子源換成銅廢液，將之與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反應後產生鹼式碳酸銅，煅燒後可得到氧化銅粒子。

本實驗中銅離子來源為 Table 5.8 中 Run 081220(銅產率 79.2%)之離心上層液，當金屬銅產率為 100% 時其廢液中理論銅離子濃度為 0.017 M，將之分別以方法 1 或方法 2 製備成氧化銅，實驗條件如 Table 5.9 所示。其中，由於銅離子廢液之 pH 值為 0.98，故為了使反應後之前驅物漿液 pH 於中性以上，以 0.1 M NaOH 或 0.2 M 與 0.05 M 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與之反應，以避免反應後 pH 值太低導致前驅物溶解。

由 Eq.(3.5)之氧化還原方程式可知，本實驗回收氧化銅之最高產率為 79.2%。兩回收方法製備出氧化銅之產率如 Table 5.9 所示，由表中可看出回收之氧化銅產率皆低於 79.2%，而回收之產率最高僅達 60% 之原因可能為：由於反應時混合後銅離子的濃度被稀釋，因此可能造成反應不完全；而產物漿液經多次離心又容易有重量損失。以方法 1 製備氧化銅之結果如 Table 5.9 之 Run081220-1，其 FEG-SEM 照片如 Fig. 5.13(a)與(b)所示。由圖中可看出，製備出之氧化銅呈針狀，長約 500-600 nm，寬約 100 nm。會得到如此大之粒子之原因為：氫氧化銅粒子在生成氧化銅時是於水中攪拌與加熱，此過程會使粒子有時間長大與熟成所致。而由 Fig. 5.13(c)(d)可見，以方法 2 製備出之氧化銅皆為球形：碳酸鈉濃度為 0.20 M 時，粒子大小約為 50-100 nm；碳酸鈉濃度降為 0.05 M 時，其粒子大小降為 30-70 nm。於本實驗中，碳酸鈉濃度由 0.05 M 提升至 0.20 M 時，會使反應 pH 值由 6.63 上升至 7.37，而比較高的 pH 值下易造成粒子團聚，此結果與 4.4 節中之反應 pH 效應結果可相符合。

由本實驗結果可知，以硝酸還原法之含銅廢液可成功被回收製成氧化銅以再

利用，其中以方法 2 與碳酸鈉反應之結果較佳，可得到小於 100 nm 之氧化銅粒子。

Table 5.9 Reaction conditions of CuO preparation with the waste solution of Run 081220 copper reduction. Fixed operating conditions:  $L_1=L_2=200$  mL/min,  $N=4000$  rpm, continuous mode.

| Run No.  | Tank 2                          |                      | Precursor    | CuO          | CuO                     |
|----------|---------------------------------|----------------------|--------------|--------------|-------------------------|
|          | Reactant                        | concentration<br>(M) | slurry<br>pH | Yield<br>(%) | Morphology              |
| 081220-1 | NaOH                            | 0.10                 | 11.83        | 44           | Needle-like, 100*600 nm |
| 081220-2 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0.20                 | 7.39         | 56           | Spherical, 50-100 nm    |
| 081220-3 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0.05                 | 6.63         | 60           | Spherical, 30-70 nm     |

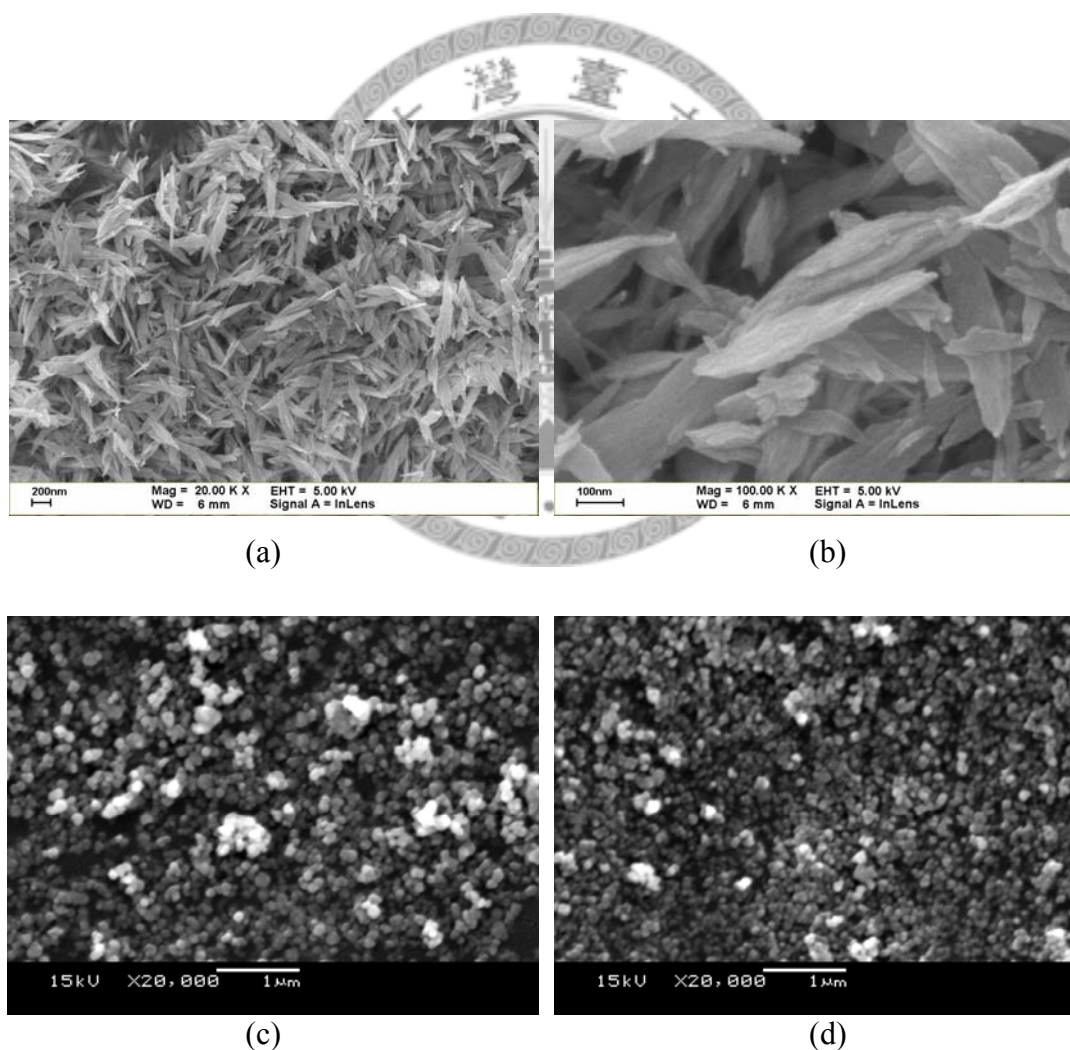


Fig. 5.13 Copper oxide particles synthesized by using the waste solution of Run 081220. (a)&(b)FEG-SEM micrographs of Run 081220-1; (c)SEM micrographs of Run 081220-2 and (d)Run 081220-3. Operating conditions are listed in Table 5.9.

### 5.3 葡萄糖還原法與硝酸還原法之結果比較

本研究使用了兩種還原劑來製備銅粒子，其分別為葡萄糖與硝酸；而前者是在高溫高鹼性下操作，後者則是在高酸性下操作。將兩種方法之操作條件與結果比較於 Table 5.10 中。由表中可發現，以操作方式而言，葡萄糖還原法較為複雜，需高溫高鹼性，並且需要循環 15 分鐘以上；相較之下，硝酸還原法之操作方式簡便許多，可在室溫下操作，且可用連續式操作。然而，就結果而言，前者只要反應時間夠長，產率都會接近 100%，也因此廢液中含的銅離子甚少；而後者因產率較低，且只有 50 mol % 之反應物會被還原成 Cu，因此廢液中含有大量銅離子需要回收再利用。

兩方法的製備結果中，值得注意的是兩方法所得的最佳結果粒子大小都約 100-300 nm，本研究中已嘗試加入各種添加劑，仍無法使之縮小至奈米等級。其原因可能為：在  $\text{pH} > 13$  或  $< 1$  的情況下，溶液中會存在大量之  $\text{OH}^-$  或  $\text{H}^+$ ，在此情況下離子強度太高會壓縮到電雙層，導致一般粒子於此情況下之 zeta 電位都較小或接近 0，粒子容易聚集(Heimenz, 1986)。而各保護劑能發揮效果的 pH 值亦不同，但文獻中較少人探討於此強酸強鹼環境下添加劑之效果，因此只能就本實驗結果而言，這些添加劑於此強酸強鹼環境下能發揮的效果有限。

兩種方法所得之銅粒子之 FEG-SEM 照片見 Fig. 5.14。其中 Fig. 5.14(a)、(b) 為葡萄糖還原法製備之 Run 071022 銅粒子，其實驗條件為 SDR 循環式操作，添加 2 倍銅重量之 PVP，其他條件見 Table 5.3。由圖中可看出，製備出之粒子為多面體，而且很多粒子於某一面之中間有凹洞。造成此形狀之可能原因為：葡萄糖可能兼具有模板(template)的效用而促使晶粒如此排列。另一方面，Fig. 5.14(c)、(d) 為硝酸還原法之 Run 081220 銅粒子，其中 PVP 添加量為 1 倍銅重量，其他條件見 Table 5.8。由圖中可看出，粒子呈類球形，大小約 100-300 nm，似乎為 10 nm 的顆粒聚集而成，故表面較不平滑。

本研究以葡萄糖與硝酸作為還原劑，配合使用超重力旋轉盤反應器來製備銅粒子，兩還原方法之最佳結果皆是以 PVP 作為保護劑，可得到約為 100-300 nm 大小之粒子。

Table 5.10 Comparison of operating condition and result of copper reduction by glucose and nitric acid.

| Reductant                       | Glucose process | Nitric acid process       |
|---------------------------------|-----------------|---------------------------|
| Reaction pH                     | >13             | <1.5                      |
| Operation mode                  | Recycle         | Continuous                |
| Reaction time                   | >15 min         | <1 min                    |
| Reaction temperature            | 75~80°C         | Room temperature          |
| Yield based on feed             | ~ 100 %         | <50 %                     |
| Cu <sup>2+</sup> waste solution | no              | Yes, but recovered as CuO |
| Cu size of best result          | 100-300 nm      | 100-300 nm                |
| Cu particle morphology          | polyhedral      | spherical                 |

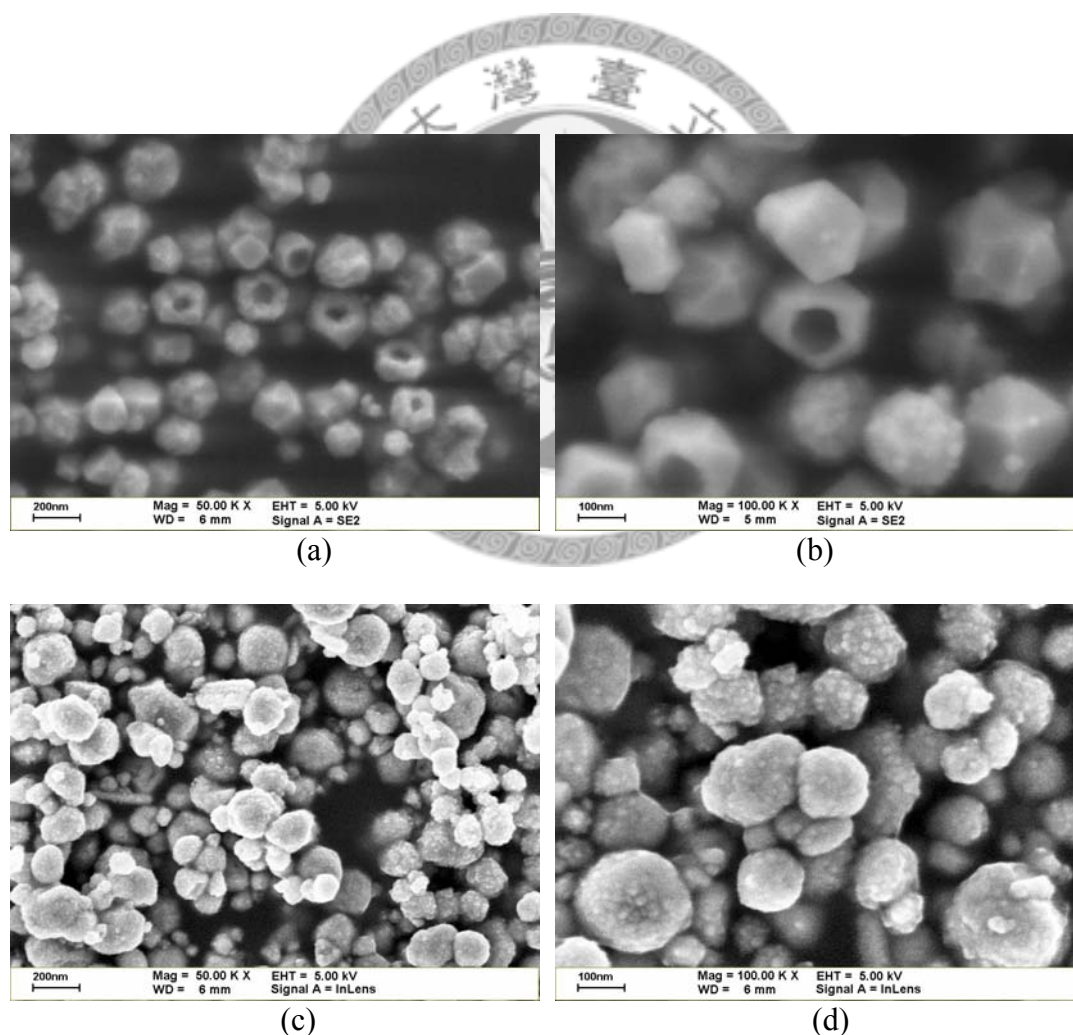


Fig. 5.14 FEG-SEM micrographs of copper particles of (a)&(b)Run 071022 in Table 5.3 using glucose as reductant and (c)&(d)Run 081220 in Table 5.8 using nitric acid as reductant.



## 第六章 結論

本研究以超重力旋轉盤反應器製備氧化銅與銅粒子：於氧化銅方面，先以旋轉盤反應器製備出鹼式碳酸銅，再將之煅燒為氧化銅，探討各操作變數對氧化銅粒徑之影響，並將之製成氧化銅奈米流體，將其熱傳導係數與文獻值與計算值作一比較；於銅粒子方面，分別以葡萄糖與硝酸作還原劑，改變不同的操作方式與添加劑，探討其對銅粒徑與產率的影響，並將兩種還原方法作一比較。將氧化銅與銅之結論分別歸納如下：

氧化銅方面：

本研究製備之氧化銅粒子已可達到奈米等級。於操作變數方面，發現硫酸銅濃度小於 0.10 M、轉盤轉速大於 1000 rpm、兩液體流量小於 3.0 L/min、反應 pH 值於 6 左右可得到較小的氧化銅奈米粒子，以 XRD 分析之一次粒子大小約 10-20 nm。若考慮體積平均粒徑在 65 nm 以下，則以硫酸銅濃度與碳酸鈉濃度為 0.10 M、轉速 4000 rpm、兩液體流量為 3.0 L/min 時會有最大的產能 34.56 kg/day；其體積平均粒徑為 59.2 nm，數目平均粒徑為 44.5 nm，且有 90 vol.% 以上之粒子小於 100 nm。而由 FEG-SEM 照片可看出：其前驅物鹼式碳酸銅之粒子大小約 20-30 nm 但有大量聚集，煅燒成氧化銅之後聚集情況大幅改善，可得到 20-30 nm 之球狀氧化銅粒子。

將上述之 20-30 nm 之氧化銅粒子分散成稀薄懸浮液，發現加入六偏磷酸鈉 (NaHMP) 之後，則於 pH5~12 時都 zeta 電位絕對值都高於 40 mV，故以其作為分散劑製備氧化銅-水奈米流體。本研究所得之氧化銅奈米流體，因氧化銅粒徑較小，且添加六偏磷酸鈉作為分散劑，因此熱傳導係數於各體積分率下都較文獻與理論計算值為高，最佳之結果是於 0.4 vol.% 可使熱傳導係數提升約 10.8 %。

銅粒子方面：

以葡萄糖還原法製備銅粒子，於反應溫度約 80°C、NaOH 與 glucose 濃度分別為 1.0 M 與 0.1 M、Cu(OH)<sub>2</sub> 濃度為 0.02 M 時，可於 15 分鐘內反應完全。添加兩倍銅重量之 PVP 可得到最小的粒子，約 100-300 nm。由於反應會產生中間產物 Cu<sub>2</sub>O，因此使用循環式或兩階段式操作對銅粒徑之影響不大；而旋轉盤反應器提供之混合效率優於攪拌槽，因此可製備出之較小之銅粒子。

以硝酸還原法製備銅粒子，可於常溫下反應且可以連續式操作。其中固定添

加六偏磷酸鈉作為反應物  $\text{Cu}_2\text{O}$  之分散劑，再添加副添加劑以保護銅粒子。副添加劑中，以添加 1.1 g/L 之 PVP 可得到最小之銅粒子，約 100-300 nm，產率可接近 80 %；添加 2.2 g/L 之 starch 則可得到最大的產率，超過 90%，粒子大小約 300-600 nm。硝酸濃度小於 0.32 M 時，反應速率會變慢使產率下降；超過 0.64 M 時，則因氧化力增強會產生部分的氧化銅( $\text{CuO}$ )。將含銅廢液回收以旋轉盤反應器與氫氧化鈉或碳酸鈉反應，可成功將之再製成氧化銅，可得到 30-100 nm 左右之氧化銅粒子。

兩種還原法中，葡萄糖還原法需於高溫高鹼性下操作且反應時間較長，但產率皆接近 100 %；硝酸還原法則於高酸性下反應，可於常溫且連續式操作，但考慮進料之含銅量則最高產率只有 50 %，且會產生含銅離子廢液需將之回收。兩種方法各有其優缺點，但所得最小之銅粒子大小都約 100-300 nm，不同的為前者製備者為多面體、後者為類球形。

本研究可成功製備出氧化銅之奈米粒子，其產量大且粒徑分佈窄，但其製備奈米流體時，則因分散的限制而使體積百分比最高只到 0.4 vol.%，尚有較大的改進空間。而銅方面，因使用較弱之還原劑，兩種還原法製備出之銅粒子皆為 100-300 nm，仍與奈米粉體之要求有所差距，尚待進一步的研究。





## 參考文獻

- Akoh, H., Y. Tsukasaki, S. Yatsuya, and A. Tasaki, "Magnetic properties of ferromagnetic ultrafine particles prepared by vacuum vaporation on running oil substrate," *J. Cryst. Growth*, **45**, pp.495-500 (1978)
- Athawale, A. A., P. P. Katre, M. Kumar, and M. B. Majumdar, "Synthesis of CTAB-IPA reduced copper nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, **91**, pp.507-512 (2005)
- Boodhoo, K. V. K. and R. J. Jachuck, "Process intensification: spinning disk reactor for styrene polymerization," *Appl. Therm. Eng.*, **20**, pp.1127-1146 (2000)
- Brauer, G., *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 2, 2<sup>nd</sup> ed., New York: Academic Press, 1965.
- Cafiero, L. M., G. Baffi, A. Chianese, and R. J. J. Jachuck, "Process intensification: precipitation of barium sulfate using a spinning disk reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, pp.5240-5246 (2002)
- Chang, H., C. S. Jwo, C. H. Lo, T. T. Tsung, M. J. Kao, and H. M. Lin, "Rheology of CuO nanoparticle suspension prepared by SANSS," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10**, pp.128-132 (2005)
- Challoner, A. R. and R. W. Powell, "Thermal conductivity of liquids: new determinations for seven liquids and appraisal of existing values," *P. R. Soc. Lond.-A*, **238**, pp.90-106 (1956)
- Chen, G., "Size and interface effects on thermal conductivity of superlattices and periodic thin-film structures," *J. Heat Transf.*, **119**, pp.220-229 (1997)
- Chen, J. F., Y. H. Wang, F. Guo, X. M. Wang and C. Zheng, "Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive precipitation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, pp.948-954 (2000)
- Chen, J. F., M. Y. Zhou, L. Shao, Y. Y. Wang, J. Yun, N. Y. K. Chew, H. K. Chan, "Feasibility of preparing nanodrugs by high-gravity reactive precipitation," *Int.*

- J. Pharm.*, **269**, pp.267-274 (2004)
- Chen, Y. S. and H. S. Liu, "Absorption of VOCs in a rotating packed bed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, pp.1583-1588 (2002)
- Chen, Y. S., H. S. Liu, C. C. Lin, and W. T. Liu, "Micromixing in a rotating packed bed," *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, pp.1122-1128 (2004)
- Chen, Y. S., C. C. Lin, and H. S. Liu, "Mass transfer in a rotating packed bed with various radii of the bed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, pp.7868-7875 (2005)
- Chen, Y. S., C. Y. Tai, M. H. Chang, and H. S. Liu, "Characteristics of micromixing in a rotating packed bed," *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, **37**, pp.63-69 (2006)
- Chen, Y. S., Y. H. Wang, H. S. Liu, K. Y. Hsu, and C. Y. Tai, "Micronization of *p*-Aminosalicylic Acid Particles Using High-Gravity Technique," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, pp.8832-8840 (2010)
- Cheng, S. C. and R. I. Vachon, "The prediction of the thermal conductivity of two and three phase solid heterogeneous mixtures," *Int. J. Heat Mass Tran.*, **12**, pp.249-264 (1969)
- Choi, S. U. S., D. A. Siginer, and H. P. Wang, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles," in *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, pp.99-105, FED-231/MD-66, New York: ASME, 1995.
- Choi, L. and J. A. Eastman, "Enhanced heat transfer using nanofluids," U. S. Patent 6,221,275 B1 (2001)
- Chou, K. S., Y. C. Lu, and H. H. Lee, "Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver," *Mater. Chem. Phys.*, **94**, pp.429-433 (2005)
- D'Aquino, R., "Heat transfer fluids—pioneering new applications," *Chem. Eng. Prog.*, **102**, pp.12-13 (2006)
- Davis, L. C. and B. E. Artz, "Thermal conductivity of metal matrix composites," *J. Appl. Phys.*, **77**(10), pp.4954-4960 (1995)

- Donnay, J. D. H. and H. M. Ondik, *Crystal Data: Determinative Tables*, Vol. 2, 3<sup>rd</sup> ed., USA: National Bureau of Standards and Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1972.
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Fort Worth, Tex.: Saunders College Pub., 1992
- Duffy J., L. Pearson, and M. Paunovic, "The effect of pH on electroless copper deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **130**(4), pp.876-880 (1983)
- Figlarz, M., F. Fievet, and J. P. Lagier, "Process for the reduction of metallic compounds by polyols, and metallic powders obtained by this process," U. S. Patent, 4,539,041 (1985)
- Fournier, M. C., L. Falk, and J. Villiermaux, "A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency-experimental approach," *Chem. Eng. Sci.*, **51**(12), pp.5053-5064 (1996)
- Gleiter, H., "Nanocrystalline materials," *Prog. Mater. Sci.*, **33**, pp.223-315 (1989)
- Hamilton, R. L. and O. K. Crosser, "Thermal conductivity of heterogeneous two-component system," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, pp.182-191 (1962)
- Hayashi, C., "Ultrafine particles," *Phys. Today*, **12**, p.44-51 (1987)
- Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, pp.690-697, 2<sup>nd</sup> ed., New York: Marcel Dekker, Inc., 1986.
- Honma H. and T. Kobayashi, "Electroless copper deposition process using glyoxylic acid as a reducing agent," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(3), pp.730-733 (1994)
- Huang, H. H., F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh, and S. H. Tang, "Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles," *Langmuir*, **13**, pp.172-175 (1997)
- Jang, S. P. and S. U. S. Choi, "Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids," *Appl. Phys. Lett.*, **84**, pp.4316-4318 (2004)

- Jeffrey, D. J., "Conduction through a random suspension of spheres," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **335**, pp.355-367 (1973)
- Jwo, C. S., T. P. Teng, and H. Chang, "A simple model to estimate thermal conductivity of fluid with acicular nanoparticles," *J. Alloy. Compd.*, **434-435**, pp.569-571 (2007)
- Kapoor, S., R. Joshi, and T. Mukherjee, "Influence of I<sup>-</sup> anions on the formation and stabilization of copper nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, **354**, pp.443-448 (2002a)
- Kapoor, S., D. K. Palit, and T. Mukherjee, "Preparation, characterization and surface modification of Cu metal nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, **355**, pp.383-387 (2002b)
- Kebllinski, P., S. R. Phillpot, S.U.S. Choi, and J. A. Eastman, "Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids)," *Int. J. Heat Mass Tran.*, **45**, pp.855-863 (2002)
- Kelleher, T. and J. R. Fair, "Distillation studies in a high-gravity contactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, pp.4646-4655 (1996)
- Keyvani, M. and N. C. Gardner, "Operating characteristics of rotating beds," *Chem. Eng. Prog.*, **85**, pp.48-51 (1989)
- Kim, Y. K., D. H. Riu, S. R. Kim, B. I. Kim, "Preparation of shape-controlled copper oxide powders from copper-containing solution," *Mater. Lett.*, **54**, pp.229-237 (2002)
- Klug, H. P. and L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
- Kreysa, G. and M. S. Weinheim, *Corrosion Handbook: Corrosive Agents and Their Interaction with Materials*, Vol. 2, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, 2004.
- Law, C. G., Jr. P. Pierini, and J. Newman, "Mass transfer to rotating disks and rotating rings in laminar, transition and fully-developed turbulent flow," *Int. J. Heat Mass Tran.*, **24**, pp.909-918 (1981)

- Lee, D., J. W. Kim, and B. G. Kim, "A new parameter to control heat transport in nanofluids: surface charge state of the particle in suspension," *J. Phys. Chem. B*, **110**, pp.4323-4328 (2006)
- Lee, S., S. U. S. Choi, S. Li, and J. A. Eastman, "Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles," *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, **121**, pp.280-289 (1999)
- Li, X., D. Zhu, and X. Wang, "Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions," *J. Colloid Interf. Sci.*, **310**, pp.456-463 (2007)
- Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, p.6-5, 88<sup>th</sup> ed., Cleveland: CRC Press, 2007-2008.
- Lin, C. C., W. T. Liu, and C. S. Tan, "Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, pp.2381-2386 (2003)
- Lisiecki, I. and M. P. Pileni, "Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors," *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, pp.3887-3896 (1993)
- Lisiecki, I. and M. P. Pileni, "Copper metallic particles synthesized "in situ" in reverse micelles: influence of various parameters on the size of the particles," *J. Phys. Chem.*, **99**, pp.5077-5082 (1995)
- Lisiecki, I., F. Billoudet, and M. P. Pileni, "Syntheses of copper nanoparticles in gelified microemulsion and in reverse micelles," *J. Mol. Liq.*, **72**, pp.251-261 (1997)
- Liu, C. M., L. Guo, H. B. Xu, Z. Y. Wu, and J. Weber, "Seed-mediated growth and properties of copper nanoparticles, nanoparticle 1D arrays and nanorods," *Microelectro. Eng.*, **66**, pp.107-114 (2003)
- Liu, H. S., C. C. Lin, S. C. Wu, and H. W. Hsu, "Characteristics of a rotating packed bed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, pp.3590-3596 (1996)
- Lo, C. H., T. T. Tsung, L. C. Chen, C. H. Su, and H. M. Lin, "Fabrication of copper oxide nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS)," *J. Nanopart. Res.*, **7**, pp.313-320 (2005)

- Mark, H. F., D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T. Seaborg, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp.97-106, Vol.7, 3<sup>rd</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1978.
- Maxwell, J. C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*, p.435, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge: Oxford University Press, 1904.
- Mohanty, R., S. Bhandarkar, B. Zuromski, R. Brown, and J. Estrin, "Characterizing the product crystals from a mixing Tee process," *AIChE J.*, **34**(12), pp.2063-2068 (1988)
- Mohr, C. M. and J. Newman, "Mass transfer to a rotating disk in transition flow," *J. Electrochem. Soc.*, **123**, pp.1687-1691 (1976)
- Myerson, A. S., *Handbook of Industrial Crystallization*, p.279, 2<sup>nd</sup> ed., Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002.
- Nagasaka Y. and A. Nagashima, "Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hot-wire method," *J. Phys. E Sci. Instrum.*, **14**, pp.1435-1439 (1981)
- Nielsen, A. E. and J. M. Toft, "Electrolyte crystal growth kinetics," *J. Cryst. Growth*, **67**, pp.278-288 (1984)
- Nyquist, R. A. and R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, p.85, New York and London: Academic Press, 1971.
- Ochara, T. and D. Suzuki, "Intermolecular energy at a solid-liquid interface," *Microscale Therm. Eng.*, **4**, pp.189-196 (2000)
- O'Neil, M. J., *The Merck Index: an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, pp.2552, 2649, 2668, 14<sup>th</sup> ed, New Jersey: Merck & Co., 2006.
- Oral, A. Y., E. Mensur, M. H. Aslan, and E. Basaran, "The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties," *Mater. Chem. Phys.*, **83**, pp.140-144 (2004)
- Ponce, A. A. and K. J. Klabunde, "Chemical and catalytic activity of copper

- nanoparticles prepared via metal vapor synthesis,” *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **225**, pp.1-6 (2005)
- Qiu, S., J. Dong, and G. Chen, “Preparation of Cu nanoparticles from water-in-oil microemulsions,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **216**, pp.230-234 (1999)
- Ramshaw, C. and R. H. Mallinson, “Mass transfer process,” U. S. Patent 4,383,255 (1981)
- Sawistowski, H., “Flooding velocities in packed columns operating at reduced pressure,” *Chem. Eng. Sci.*, **6**, pp.138-140 (1957)
- Sherwood, T. K., G. H. Shipley, and F. A. L. Holloway, “Flooding velocities in packed columns,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, pp.765-768 (1938)
- Singh, S. P., J. H. Wilson, R. M. Counce, J. F. Villiersfisher, H. L. Jennings, A. J. Lucero, G. D. Reed, R. A. Ashworth and M. G. Elliot, “Removal of volatile organic-compounds from groundwater using a rotary air stripper,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, pp.574-580(1992)
- Singh, A. K. and V. S. Raykar, “Microwave synthesis of silver manofluids with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their transport properties,” *Colloid Polym. Sci.*, **286**, pp.1667-1673 (2008)
- Song, X., S. Sun, W. Zhang, and Z. Yin, “A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **273**, pp.463-469 (2004)
- Stankiewicz, A. I. and J. A. Moulijn, “Process intensification: transforming chemical engineering,” *Chem. Eng. Process*, **96**, pp.22-33 (2000)
- Stankiewicz, A. I. and J. A. Moulijn, *Re-Engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.
- Tai, C. Y., W. C. Chien, and P. C. Chen, “Particle nucleation and growth,” in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp.3909-3918, New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

- Tai, C. Y. and C. T. Tai, "Synthesis of nanosized calcium carbonate particles using Higee reactive precipitation technique," 16<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, Dresden, Germany (2005)
- Tai, C. Y., C. T. Tai, and H. S. Liu, "Synthesis of submicron barium carbonate using a high-gravity technique," *Chem. Eng. Sci.*, **61**, pp.7479-7486 (2006)
- Tai, C. Y., C. T. Tai, M. H. Chang, and H. S. Liu, "Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, pp.5536-5541 (2007)
- Tai C. Y., Y. H. Wang, and H. S. Liu, "A green process for preparing silver nanoparticles using spinning disk reactor," *AIChE J.*, **54**, pp.445-452 (2008)
- Tai, C. Y., Y. H. Wang, and M. H. Chang, "Method for manufacturing metal nanoparticle," U. S. Patent 7,615,096 B1 (2009a)
- Tai, C. Y., Y. H. Wang, Y. W. Kuo, M. H. Chang, and H. S. Liu, "Synthesis of silver particles below 10nm using spinning disk reactor," *Chem. Eng. Sci.*, **64**, pp.3112-3119 (2009b)
- Tai C. Y., Y. H. Wang, C. T. Tai, and H. S. Liu, "Preparation of silver nanoparticles using a spinning disk reactor in a continuous mode," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, pp.10104-10109 (2009c)
- Tang, F. Q., X. X. Huang, Y. F. Zhang, and J. K. Guo, "Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions," *Ceram. Int.*, **26**, pp.93-97 (2000)
- Tsung, T. T., C. H. Lo, C. S. Jwo, H. Chang, and K. C. Wang, "A novel nanofluid manufacturing process using a cylindrical flow cooling method in an induction heating system," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **29**, pp.99-104 (2006)
- Vijayakumar, R., R. Elgamiel, Y. Diamant, and A. Gedanken, "Sonochemical preparation and characterization of nanocrystalline copper oxide embedded in poly(vinyl alcohol) and its effect on crystal growth of copper oxide," *Langmuir*, **17**, pp.1406-1410 (2001)



- Wang, J., J., Yang, J. Sun, and Y. Bao, "Synthesis of copper oxide nanomaterials and the growth mechanism of copper oxide nanorods," *Mater. Des.*, **25**, pp.625-629 (2004)
- Wang, M., H. K. Zou, L. Shao, and J. F. Chen, "Controlling factors and mechanism of preparing needlelike  $\text{CaCO}_3$  under high-gravity environment," *Powder Technol.*, **142**, pp.166-174 (2004)
- Wang, X., X. Xu, and S. Choi, "Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture," *J. Thermophys. Heat Tr.*, **13**, pp.474-480 (1999)
- Xu, J. F., W. Ji, Z. X. Shen, S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia, and X. Q. Xin, "Preparation and characterization of CuO nanocrystals," *J. Solid State Chem.*, **147**, pp.516-519 (1999)
- Xue, Q. Z., "Model for effective thermal conductivity of nanofluid," *Phys. Lett. A*, **307**, pp.313-317 (2003)
- Yao, W. T., S. H. Yu, Y. Zhou, J. Jiang, Q. S. Wu, L. Zhang, and J. Jiang, "Formation of uniform CuO nanorods by spontaneous aggregation: selective synthesis of CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , and Cu nanoparticles by a solid-liquid phase arc discharge process" *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp.14011-14016 (2005)
- Yu, W. and S. U. S. Choi, "The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model," *J. Nanopart. Res.*, **5**, pp.167-171 (2003)
- Zhang, W., S. Ding, Z. Yang, A. Liu, Y. Qian, S. Tang, and S. Yang, "Growth of novel nanostructured copper oxide (CuO) films on copper foil," *J. Cryst. Growth*, **291**, pp.479-484 (2006)
- Zhang, Y., S. Wang, X. Li, L. Chen, Y. Qian, and Z. Zhang, "CuO shuttle-like nanocrystals synthesized by oriented attachment," *J. Cryst. Growth*, **291**, pp.196-201 (2006)
- Zhong, J., Z. Shen, Y. Yang, J. Chen, "Preparation and characterization of uniform nanosized cephadrine by combination of reactive precipitation and liquid anti-solvent precipitation under high gravity environment," *Int. J. Pharm.*, **301**,

pp.286-293 (2005)

Zhu, D., X. Li, N. Wang, X. Wang, J. Gao, and H. Li, "Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  nanofluids," *Curr. Appl. Phys.*, **9**, pp.131-139 (2009)

Zhu, H. T., C. Y. Zhang, and Y. S. Yin, "Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation," *J. Cryst. Growth*, **270**, pp.722-728 (2004)

王耀萱, 「利用超重力系統開發奈米銀的綠色製程」, 碩士學位論文, 台大化工所 (2006)

王耀萱, 「連續式旋轉盤反應器製備微粉之規模放大研究」, 博士學位論文, 台大化工所 (2010)

李文智, 「以沸石擔持金屬氧化物製備吸附劑以進行磷化氫氣體吸附之研究」, 碩士學位論文, 國立交通大學環境工程所 (2006)

李佳鴻, 「以超重力沉澱法進行SMZ藥品微粒化之研究」, 碩士學位論文, 台大化工所 (2007)

李誌展, 「在超重力系統中製備碘化銀奈米粉體」, 碩士學位論文, 台大化工所 (2010)

李新芳, 朱冬生, 王先菊, 汪南, 李华, 杨硕, 「Cu-水纳米流体的分散行为及导热性能研究」, 第162-169頁, 第1期第39卷, *功能材料* (2008)

李嘉甄、楊慕震、施瑞虎、溫明璋、張美惠, 「使用旋轉填充床反應器的奈米流體製備法」, 台灣專利 I263675 (2006)

柯清水, 「化學化工大辭典」, 第233-234頁, 正文書局 (1998)

施瑞虎, 楊慕震, 楊勝, 溫明璋, 「奈米粉體反應器及其製備方法」, 中華民國專利 I263540 (2006)

洪忠仁, 「氧化銅奈米流體熱性質分析與應用研究」, 碩士學位論文, 台北科技大學冷凍空調工程系 (2005)

- 徐健力，「奈米流體之熱傳效能分析」，碩士學位論文，中原大學機械所 (2002)
- 陳昱劭，「旋轉填充床中黏度對質傳影響之研究」，博士學位論文，台大化工所 (2004)
- 陳寶祺，「反應結晶技術與應用」，第212- 229頁，第10卷第9期，*化工技術* (2002)
- 張名惠，「在超重力系統中製備氫氧化鎂與氧化鎂粉體」，碩士學位論文，台大化工所 (2005)
- 郭昱緯，「製備奈米銀之保護劑及操作模式之效應」，碩士學位論文，台大化工所 (2008)
- 黃勛維，「奈米流體熱流性質研究」，碩士學位論文，清華大學動力機械所 (2004)
- 曾丽、陈纪东、徐君、李生初，「纳米铜粉制备技术的研究进展」，第31-33頁，第5卷第3期，*材料导报网刊* (2010)
- 經濟部工業局，「印刷電路板業環保工安整合性技術手冊」 (2000)
- 鄭瑞慶，「利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅微粒及其在提升奈米熱流之研究」，碩士學位論文，元智大學化學工程與材料科學系 (2004)
- 戴怡德、王耀萱、張名惠，「奈米金屬粒子製備方法」，中華民國專利 I334854 (2010)
- 戴嘉德，「以超重力反應技術製備碳酸鹽微粒」，博士學位論文，台大化工所 (2007)
- 簡欣堂，「奈米微粒流體應用於光電散熱元件之實驗分析」，博士學位論文，台大機械所 (2004)