

化學合成法中利用纖維素作為分散劑合成微細銅粉 之初探研究

彭御賢*

大葉大學環境工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

摘要

本研究以田口法進行實驗設計並針對不同纖維素種類(因子 A)、纖維素添加量(因子 B)、反應器轉速(因子 C)與還原劑添加量(因子 D)等參數,於微細銅粉於化學合成中,針對銅粉之粒徑大小、微結構、重新分散性、沉降速度、晶相所產生之影響進行探討,經實驗後發現各實驗組別皆可合成出晶相均一之銅粉,而纖維素於本研究之反應體系中,除了提供一空間位阻效應防止銅粉顆粒聚集外,也同時提供了一生長界面,提供生成不同形狀之微細銅粉。

關鍵詞: 田口法, 微細銅粉, 纖維素

Exploitation of Cellulose for Ultrafine Copper Powder Chemical-Synthesis: A Prestudy

YU-HSIEN PENG

Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

168 University Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 515, R.O.C.

ABSTRACT

In this research, L9 orthogonal array using the Taguchi method and the subjective quantification method were used for ultrafine copper powder analysis. Cellulose types, cellulose-adding weights, stirring rates, and reducing-agent weights were chosen as primary factors. Particle size, microstructure, re-dispersion properties, settling velocity, and crystal analysis were chosen as desired targets. The experimental results showed that each experiment of L9 can form pure copper powder. Three different celluloses not only caused the steric stabilization, but also provided an interface to change the nucleation system. Finally, different forms of ultrafine copper powder with good dispersivity were synthesized during our investigation.

Key Words: Taguchi method, ultrafine copper powder, cellulose

*東又悅企業股份有限公司研發課, 台南縣永康市中山北路 342-1 號 (Department of Research & Development, Original Happy Enterprise Co.)。

一、前言

在 21 世紀的今日，許多商品朝向更輕、更薄、更小的趨勢，而新產品之開發則必須仰賴不斷研發出新的材料來支援，如功能性漿料或複合材料等，此趨勢使的許多性質不同於以往之新興材料不斷的被開發出來，而其中微米及奈米材料領域的發展就是其中一個相當熱門的類別。微細粉材料在近年來有著十分快速的發展，主要是因為當材料的尺度由巨觀大小縮減至奈米大小時，其物理、化學、電性、光學、磁性等性質皆會有明顯的改變。以金為例，金由塊體尺度縮小至 5 nm 時，其熔化溫度由 1063°C 降低到只需要 300°C，足足下降了 763°C；再以銅粉為例，銅粉由粒徑 100 μm 縮小至 5 nm 時，其表面能量從 9.40×10^6 erg 提高至 1.88×10^{11} erg，足足增加了 20,000 倍。同上述所說，尺寸縮減效應使得許多材料的特性發生改變，這也使得微細粉體的技術發展不論在生物、光學、材料、物理、化學和電子等應用領域中，都獲得十分之重視 [7, 12, 19, 23, 25, 26]。

銅是一種最早被人類開發利用之金屬，屬於元素週期表上第四週期，為一種過渡金屬，其元素符號 Cu，原子量 63.54，比重 8.92，熔點 1,083°C。銅是一種同時具有柔軟性與強韌性的紅棕色金屬，純銅之外觀呈現淡紅色或玫瑰色，當表面形成氧化銅之氧化膜後，外觀色澤轉變為紫銅色。由於銅具有許多優秀的物理及化學特性，例如良好的導熱和導電性，化學性質穩定，幾乎不與稀酸、稀鹼和水發生反應，但可與濃硝酸或濃硫酸發生反應，且銅之抗張強度足夠、容易熔接、抗蝕性佳、可塑性良好、具高度延展性、價錢便宜並能與鋅、錫、鉛、錳、鈷、鎳、鋁、鐵等金屬形成合金 [10]，綜合上述優點，使得銅不論在科技產業或是基礎工業上皆有十分廣泛之應用。

其中由於微細銅粉具有成本較低、與優良之可加工性、導熱及導電性，故各領域皆持續投入研發能量在於微細銅粉之製造方法與應用方式上。一般來說微細銅粉可經由多種生產工藝達到，一般來說大致可分為為物理與化學法兩類，其中物理法包含了蒸發冷凝、濺射、液態金屬離子源、機械合金化、非晶晶化、超聲膨脹、固體相變、壓淬、爆炸、低能團簇束沈積、塑性形變、蒸鍍等方法，而化學法則有沈澱、溶膠-凝膠、微乳液、水熱、溶液蒸發、液相還原、電化學、光化學合成、超聲合成、輻射合成、軟硬模板合成、有序組裝技術、雷射誘導化學沈積 (laser-induced chemical vapor deposition, LICVD)、等離子體誘導化學氣相沈積

(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PICVD)、熱化學氣相沈積、等火焰水解法、超臨界流體技術、熔融等方式 [3, 5, 7]。上述方法中，由於化學法較物理法具有低損失率、品質容易控制、維修簡易及設置成本相對低廉等特性，故化學法近來更常被應用於微細粉末的製備上；化學法又可分為固相、液相與氣相合成等 3 種模式，其中液相合成法不僅因為可以在較低的反應溫度以及較便宜的設備成本下達成微細粉體的製備，且粉體的成分組成也相對容易控制，故根據上述原因本研究選擇以化學液相還原法作為最適合之反應方式 [16, 17, 22]。

雖然前述所提之化學液相還原法具備許多優點，但其亦有產物容易產生團聚 (aggregation) 之問題存在，一般來說團聚的問題可藉由 2 種方式達成分散的目的，分別是 1. 添加離子型分散劑所產生之靜電穩定 (electrostatic stabilization) 與，2. 添加高分子分散劑所產生之空間阻礙穩定 (steric stabilization) 效應，如圖 1 所示 [8]；然而傳統使用之離子型分散劑，存於反應系統中時會導致有諸多不純物的系統污染，如溴化十六烷三甲基銨 (cetrimonium bromide, CTAB) 或十二烷基的硫酸鈉 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 中存在溴或鈉離子，而高分子分散劑不僅昂貴，且多為非天然之產物 (石油提煉)，屬非再生性資源，另外本研究先前研究結果發現，部分高分子材料，如：聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 對於微細粉體之分散性並無法達到本研究之需求，故本研究希望能以一種天然、無污染之材料作為防止團聚發生之介質。

纖維素 (cellulose) 乃是自然界中蘊藏量極為豐富且重要的資源，廣泛的存在於植物體中，屬於一種天然的聚合高分子材料，具有可再生性、價廉、供應廣泛、強度高、生物可分解等優異特性。一般常見之應用領域為添加劑、塑型劑、特殊材料合成、生質能源以及製漿造紙工業，其中傳統的製漿造紙工業用量仍為使用最大宗。自然界中由細菌

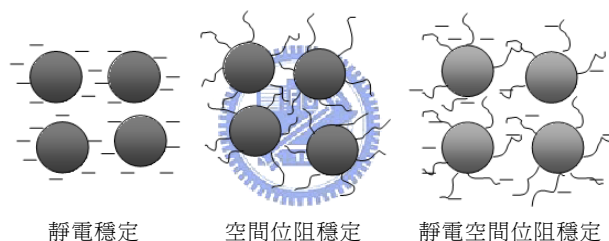


圖 1. 膠體的穩定機制 [8]

(bacteria)、真菌 (fungi)、草本科植物與木本植物等來源產生的纖維素，每年產量約達百億公噸 [4]；纖維素為一種「聚合度多分布 (polydispersed)」之線性均質聚醣，由 β -1,4-glucan 所聚合而成。椅狀構形使所有葡萄糖分子之置換基沿水平方向配置，減低派喃環置換基之相互作用所以極為穩定。另 C1 位置之半縮醛 (hemiacetal) 為一具還原性之結構，而纖維素鏈另端 C4 端為醇性羥基為非還原性，即纖維素分子結構有還原端與非還原端，如圖 2 所示 [1]。一般來說，原生纖維素的聚合度 (degree of polymerization, DP) 約達 104 及以下 (棉纖維素約 1.5×10^4)，其分子量可達 1.6×10^7 ，分子長度約 5.2 μm 。透過化學製漿可使纖維素之 DP 由 $1 \sim 1.5 \times 10^4$ 減為 500~2000，將聚合度降低約 7.5~30 倍；纖維素中強而有力的分子內與分子間氫鍵作用，使纖維素能產生自然集結 (self-aggregates) 成束，並排列為有序的結晶區 (crystalline region) 與零亂的非結晶區 (amorphous region)。纖維素的微纖維通過數個結晶區 (crystalline area: 60 nm) 進一步的集結，使得纖維壁纖維素具高結晶度 (60~75%)，故一般化學處理對纖維素不易起反應，僅少數溶劑合適用於處理纖維素。其中較常用的溶劑分別為銅乙二胺 (cupriethylenediamine, CED) 與鎘乙二胺 (Cadoxen)，較少使用的有氯化鋰或二甲基甲酸胺 [2]。

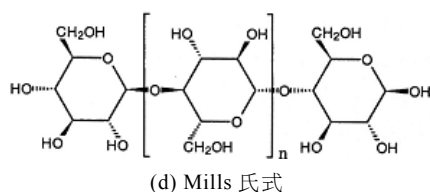
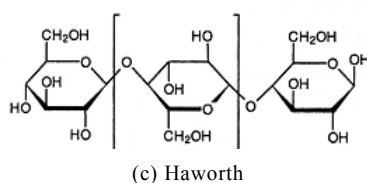
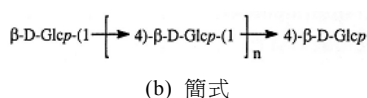
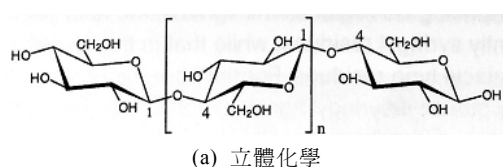


圖 2. 纖維素之結構 [1]

綜合上述特點，纖維素不僅具有價格成本相對便宜、化學處理相對惰性以及屬於可再生資源，且其具有結構強度強、潤滑性良好等能力，故本研究選擇嘗試利用幾種不同之水溶性纖維素作為反應體系中之分散劑，期望能夠有效解決微細銅粉之團聚問題並藉此觀察其晶體生長之結果 [14, 21, 24]。

二、化學還原法機制、還原劑選擇、反應步驟與實驗設計

(一) 化學還原法機制

本研究所使用之化學還原法機制為，將一金屬來源溶於溶劑 (常見添加於 water、methanol、ethanol、toluene、1-propanol、1-butanol、toluene 等) 中，利用以添加不同種類之還原劑 (reactant) 提供一成核之驅動力 (driving force)，並控制反應體系之溫度、欲還原金屬離子於反應體系中的濃度、反應體系的溫度、分散劑之種類與濃度等條件來進行的一種由下而上合成 (bottom-up synthesis) 微奈米材料之合成機制；以本研究為例，該銅源可以是 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CuSO_4 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等，再將還原劑加入後攪拌，使得銅離子產生還原反應而生成銅原子。由於溶液中的銅原子逐漸增加，使得銅原子濃度升高為過飽和後，許多微小的銅粒子被析出。待被析出的銅粒子成長至一定大小的粒徑 (臨界成核半徑) 後，且克服於體系中回溶進液相之活化能後，將會沉澱析出，並隨著反應的時間長大。

一般來說成核過程可分為均相成核 (亦稱均質成核)、多相成核 (亦稱異質成核、非均相成核) 與二次成核三類，由於本研究於反應體系中增添了不同種類之纖維素作為分散劑，故此反應體系屬於多相成核系統，其結果探討也相較於均相反應系統複雜，以下即對於均相成核與多相成核之主要差異進行解釋 [6, 9, 13]：

1. 均相成核

根據 1926 年 Volmer 以及 1935 年 Becker 與 Döring 之研究與後續許多學者之歸納，經典成核成長理論 (classical nucleation theory) 中核的生成與成長一般被認為兩種不同的驅動力之和 (總體系自由能)，若晶核與界面能為 γ_{sf} ，則在亞穩流體 (metastable liquid) 中形成半徑為 r 的球形晶體所引起的吉布斯自由能改變為方程式 (1) 所示：

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\frac{\pi^3}{\Omega_s}\Delta g + 4\pi^2\gamma_{sf} \quad (1)$$

其中 ΔG 稱為晶體形成能,若當液體與晶體分別為穩相及亞穩相時,則 $\Delta g > 0$, 反應系統中的吉布斯自由能隨著晶體的半徑增大而增加,因而在液體中即使出現了晶體,其尺寸最終也將溶回反應體系中。若液體為亞穩相時,則 $\Delta g < 0$, 方程式中之體積自由能為一負值,而表面自由能恆為正值。當反應開始時表面自由能即佔優勢,當半徑 r 成長至臨界尺寸後,體積自由能的減小佔優勢,於是在 $\Delta G(r)$ 曲線上出現極大值 ΔG^* , ΔG^* 也稱為臨界晶核之形成能,而 ΔG^* 所對應之晶體尺寸則稱之為晶體之臨界成核半徑 (r^*),也就是說當任何晶體半徑小於 r 之晶體於反應體系產生後,必定會重新溶回反應體系中,而任何晶體半徑大於 r^* 的晶體則會繼續成長,其方程式表示如方程式(2)·(3)所示:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2} \quad (2)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{sf}\Omega_s}{\Delta g} \quad (3)$$

2. 多相成核

若在亞穩液相 f 中增加一固體界面 c , 假設於此界面 c 上形成了半橢圓晶核 s , 此半橢圓晶核之曲率半徑為 r , 三相交接處的接觸角 (contact angle) 為 θ , 則根據三相交接點之界面張力平衡可得到方程式 (4), 與均相成核類似, 可得半橢圓晶核形成後在系統中引起的吉布斯自由能的變化方程式為方程式 (5), 另臨界半徑方程式為方程式 (6) 相同於均相成核之臨界半徑方程式, 最後得到半橢圓晶核之形成能方程式, 如方程式 (7) 所示:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sf} - \gamma_{sc}}{\gamma_{sf}} \quad (4)$$

$$\Delta G(r) = \left[-\frac{4}{3}\frac{\pi^3}{\Omega_s}\Delta g + 4\pi^2\gamma_{sf} \right] \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (5)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{sf}\Omega_s}{\Delta g} \quad (6)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (7)$$

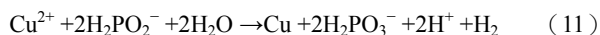
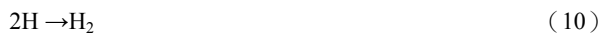
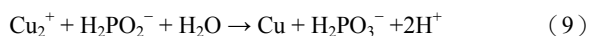
由方程式 (2) 與方程式 (7) 可觀察出均相成核以及多相成核之差別在於 $(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$, 其中由於接觸角 θ 之變化範圍介於 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之間, 故 $(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$ 之變動範圍介於 0 與 1 之間, 故由方程式 (7) 所得之 ΔG^* 會較方程式 (2) 中來的小, 由此也代表了當界面存在時, 於界面上成核是相較均勻成核來的容易的, 此外當 $(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$ 的值為 0 時, 可得界面之臨界晶核形成能 ΔG^* 為 0, 意指晶體不需經過成核的過程可直接成長於界面上。

(二) 還原劑選擇

從先前研究中發現, 常使用於還原銅之還原劑分別為異抗壞血酸鈉 ($C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$)、抗壞血酸 ($C_6H_8O_6$)、次亞磷酸鈉 ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$)、聯氨 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) 等 [11, 18, 20, 27-29], 其中由於考量到安全性與經濟可行性, 最終本研究選取以次亞磷酸鈉 ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 作為本實驗之還原劑。

(三) 實驗流程

根據先前文獻中所提 [24, 28], 本實驗所使用之次亞磷酸鈉 ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 化學還原反應機構推論如方程式 (8)、(9)、(10) 與 (11) 所示:



於反應體系中, 隨著還原反應的持續進行, 氫離子則被不斷的釋放出來, 使得反應體系之 pH 值持續下降, 故本研究除了觀察反應時的反應液外觀由藍色轉變紅褐色的過程藉以判定銅粉是否生成之外, 另定義熟化完成點, 也就是反應完成之終止點在反應體系中 pH 為 0.5 時停止反應; 本研究所規劃之實驗流程如圖 3 所示, 合成反應之步驟如下:

步驟 1: 添加分散劑 (纖維素) 於 175 ml 純水中, 並以 10,000 轉均質處理 2 分鐘。

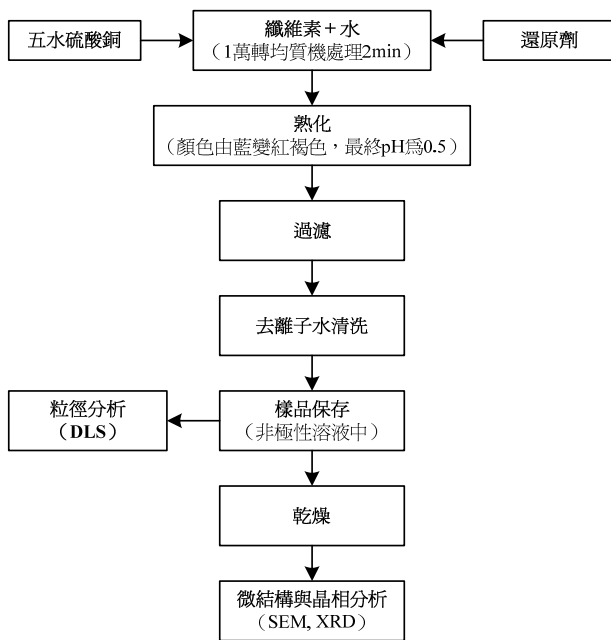


圖 3. 本實驗之實驗流程圖

步驟 2：加入 25 g 之五水硫酸銅，攪拌均勻。

步驟 3：加入還原劑（次亞磷酸鈉）。

步驟 4：待溶液顏色由藍變為紅褐色，並偵測最終 pH 值為 0.5 時停止反應。

步驟 5：經過濾分離與純水清洗程序。

步驟 6：將清洗後之銅粉以 99.5% 酒精保存。

步驟 7：進行雷射粒徑分析。

步驟 8：對微細銅粉乾燥後進行 SEM 與 XRD 分析。

（四）實驗設計

為初步探討不同纖維素種類（因子 A）、纖維素添加量（因子 B）、反應器轉速（因子 C）與還原劑添加量（因子 D）等因子對於銅粉反應機制中銅粉粒徑大小、銅粉微結構、重新分散性、沉降速度、銅粉晶相分析等結果之影響，本研究設計一簡易之 L9 田口法實驗表如表 1、2 所示，並將設計之實驗進行 2 重複實驗，希望能以較少的實驗組數，得到一初步但可信之實驗結果，以作為後續研究的參考評估資料；另由於本研究所欲探討之重新分散性在其量化上有一定難度，故嘗試利用以外觀觀察之方式並搭配權數量化表（表 3），以嘗試將其量化成結果展示，最後搭配田口法之分析方式，藉以探討出各因子間對於銅粉粒徑大小、銅粉微結構、重新分散性、銅粉晶相之影響關係；在 5 個欲討論之項目中，除銅粉晶相與銅粉微結構是針對不同反應參數下討

表 1. 本研究之 L9 實驗參數設計表

層級	A	B	C	D
	纖維素種類	C _w :W _w ^[a]	轉速(RPM)	還原劑劑量(g)
1	乙基纖維素	1:1000	300	14
2	微晶纖維素	1:200	600	18
3	羥丙基甲基纖維素	1:100	1200	22

註：^[a]：纖維素與純水之重量比。

表 2. L9 實驗參數對應直交表

EXP.	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

表 3. L9 表中各組之合成銅粉雷射粒徑分析結果

EXP.	A	B	C	D	粒徑分析(μm)		
					D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
1	1	1	1	1	2.10	4.05	8.79
2	1	2	2	2	1.94	3.52	6.77
3	1	3	3	3	0.69	2.87	9.19
4	2	1	2	3	2.14	4.26	8.27
5	2	2	3	1	9.06	33.41	92.49
6	2	3	1	2	8.40	25.90	62.92
7	3	1	3	2	1.64	3.85	8.15
8	3	2	1	3	0.68	2.43	4.97
9	3	3	2	1	3.32	113.93	229.55

論是否有其他之雜相或者形狀出現，並不將其納入量化討論之外，重新分散性部分利用田口法望大特性法（the bigger the better）分析，而沉降速度則以望小特性法（the smaller the better）分析之，田口法望大特性及望小特性分析公式如（12）（13）式：

$$\frac{S}{N} \text{Ratio}(dB) = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i}\right) \quad (12)$$

$$\frac{S}{N} \text{Ratio}(dB) = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2\right) \quad (13)$$

其中，公式（12）為望大特性分析公式，公式（13）為望小特性分析公式，公式中 y_i 為特性常數， n 為重複實驗之組數，

S/N 比 (signal to noise ratio) 為分貝 (dB) 之意思, 廣泛運用於通訊工程的使用上 [18]。

三、實驗藥品與分析儀器

(一) 實驗藥品

本研究使用之五水硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, Oriental Happy Enterprise Co., Ltd.)、乙基纖維素 (ethyl cellulose, 100%, Sin Fang Liang Chemical Original Instrument Co., Ltd.)、微晶纖維素 (microcrystalline cellulose/carboxymethylcellulose sodium, 100%, Material World Industrial Co., Ltd.)、羥丙基甲基纖維素 (hydroxypropylmethyl cellulose, 100%, Mono Mat Trading Co.)、次亞磷酸鈉 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.95%, Sin Fang Liang Chemical Original Instrument Co., Ltd.) 皆為試藥級等級, 且使用前並未經過任何額外的純化處理程序。

(二) 分析儀器與量測結果之代號解釋

本研究利用分別利用雷射粒徑測定儀 (DLS, 百特 BT-9300H, 大陸)、掃描式電子顯微鏡 (SEM, 日立 S-3100N, Japan)、X 射線晶體分析儀 (XRD, 方圓 DX-2500, 大陸) 等儀器, 探討不同纖維素種類、纖維素添加比例、反應系統轉速、還原劑添加量對於下微細銅粉之粒徑分佈、微結構與結晶成分進行分析與判定, 其中後續本文將使用幾個廣泛使用於礦物處理以及代表雷射粒徑分析結果之代號, 各代號分別為 D_{10} 、 D_{50} 與 D_{90} , 其各別所代表之涵義為該分析樣品中具有 10%、50% 與 90% 質量可通過之篩號大小, 例如 $D_{90}: 50 \mu\text{m}$ 則其所代表之涵義為該分析樣品中有 90% 之質量可以通過篩孔大小為 $50 \mu\text{m}$ 之篩網。

四、實驗結果與討論

(一) 粒徑分佈與微結構分析

根據本研究針對 L9 實驗設計之各組別所合成得到之銅粉, 進行之雷射粒徑分佈之分析結果如表 4 所示, 其中當以不同纖維素體系分別進行體系內結果相互比較時, 於乙基纖維素之 L1、L2 與 L3 這 3 組中可發現, 隨著纖維素濃度、反應系統轉速與還原劑添加劑量的增加, 合成銅粉之 D_{10} 與 D_{50} 皆有下降之趨勢, 其中 D_{10} 與 D_{50} 分別由 $2.10 \mu\text{m}$ 與 $4.05 \mu\text{m}$ 下降至 $0.69 \mu\text{m}$ 及 $2.87 \mu\text{m}$, 但是 L1、L2 與 L3 之 D_{90} 卻是呈現先下降後上升之趨勢 (L1: $8.79 \mu\text{m}$ 、L2: $6.77 \mu\text{m}$ 、L3: $9.19 \mu\text{m}$), 據本研究推測應為水中乙基

表 4. 主觀權數量化對照表

觀察因子	權數量化分數				
	5	4	3	2	1
重新分散性	最好	好	正常	差	最差

纖維素之濃度過量時, 不僅增加小顆粒部份之空間位阻效應, 限制了銅粉的生長外, 亦同時於反應體系中形成些許未溶之纖維素大分子界面, 根據界面上之晶核優先生長理論, 該界面提供了一個銅原子能夠優先生長之方向性, 使得部分顆粒由三軸等向生長轉變為兩軸平面生長, 進而生成一維厚度約 150 nm 之片狀銅粉, 另由圖 4 之 SEM 觀察照片中可發現, 合成銅粉之表面皆有一層之高分子成膜現象並與本研究最初所設想形成的空間位阻效應相符; 此外由 L1、L2、L3 之雷射粒徑分佈圖中 (如圖 5 所示) 可發現, 當乙基纖維素與水之比例由 1:1000 上升至 1:200 時, 銅粉之雷射粒徑分佈曲線產生明顯的左移現象, 此外若將分佈曲線以高斯分佈進行分析, 則可明顯發現 L1 為雙峰分佈變為趨近於 L2 之單峰分佈, 而當乙基纖維素與水之比例上升至 1:100 時, 則分佈曲線由較為集中之單峰分佈 (L2) 轉變為三峰分佈的情形 (L3), 此一分析結果亦為上述之銅粉生長推測提供一具可信度之佐證。

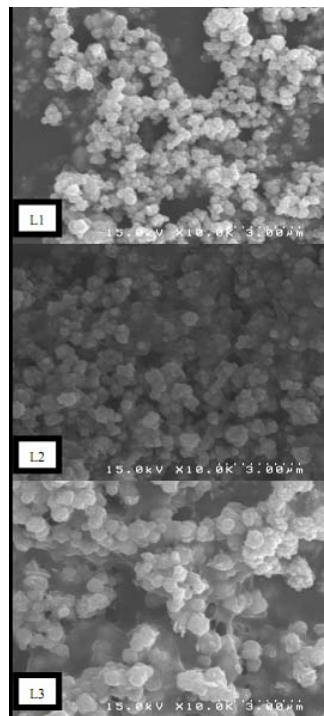


圖 4. L1、L2 與 L3 組之 SEM 微結構照片 (放大倍率 10,000 倍)

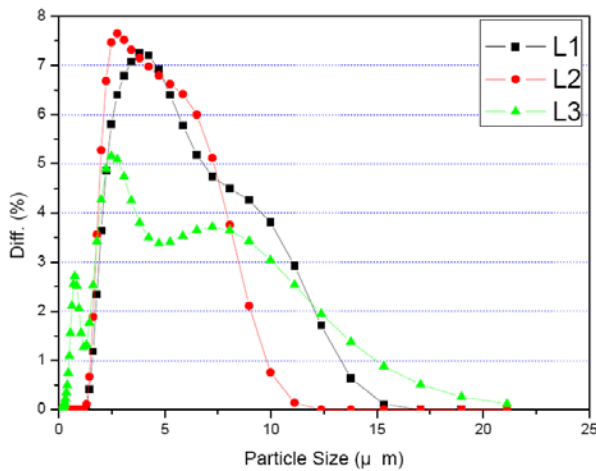


圖 5. L1、L2 與 L3 組之雷射粒徑分佈曲線比較

此外，由微晶纖維素之 L4、L5 與 L6 這 3 組中可發現另一纖維素反應體系中之合成機制，由圖 6 之 SEM 觀察照片中可發現，隨著反應體系中微晶纖維素與水之比例增加至 1:200 時，反應體系中生成大量約一維厚度約 300~400 nm 之片狀銅粉，但依然可發現許多大小約 150~300 nm 間的粒狀銅粉，而形成一獨特之混合銅粉體系 (hybrid-copper particles system)，而當微晶纖維素與水之比例增加至 1:1000 時，反應體系中生成部份針葉狀銅粉，但依然可發現許多大小約 150~300 nm 間的粒狀銅粉，故當微晶纖維素與水之比例增加至 1:200 與 1:1000 時，可行成一獨特之混合銅粉合成體系 (hybrid-copper particles system)，圖 7 中可發現，隨著反應體系中微晶纖維素與水之比例增加至 1:200 與 1:1000 時，合成銅粉之粒徑分佈曲線皆有明顯向右偏移的趨勢，也就是說銅粉普遍長大了，由表 4 之雷射粒徑分佈之分析結果中結論，L5 與 L6 組之 D_{10} 、 D_{50} 與 D_{90} 分析結果皆大於 L4 組所得之結果，其中 L6 之分析結果較 L5 之分析結果為小，推論可能之發生原因為，當反應體系之轉速下降時，代表著活化熵的減少，也就意味銅原子間之碰撞機會減少，降低銅原子的成長機會，使得 L6 相較 L5 之雷射粒徑之分佈曲線結果呈現向左移之趨勢，故由雷射粒徑分佈之分析結果亦可佐證 SEM 圖片中觀察到之結論與推測是可信的，且此體系中所合成之銅粉粒徑分佈為一單峰分佈，雖然於 L5 及 L6 組別有著粒徑分佈較廣之現象，但相較於乙基纖維素反應體系所呈現之多峰分佈體系，於微晶纖維素合成體系中所合成之銅粉具有較穩定之均一性。

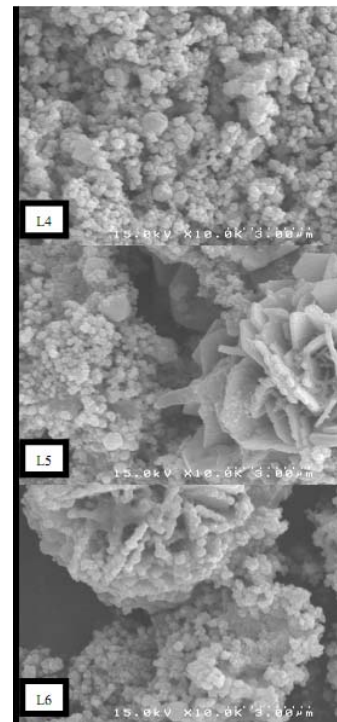


圖 6. L4、L5 與 L6 組之 SEM 微結構照片 (放大倍率 10,000 倍)

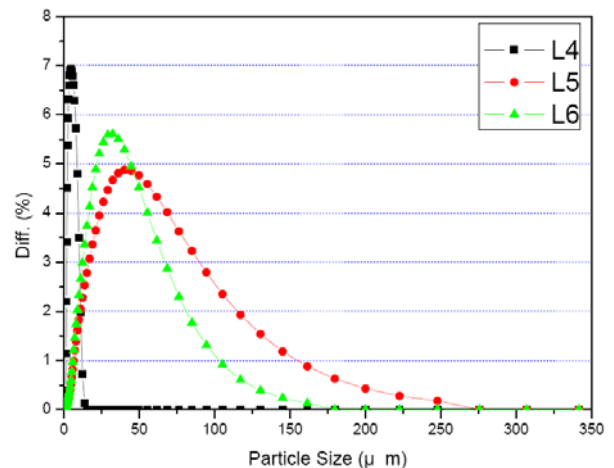


圖 7. L4、L5 與 L6 組之雷射粒徑分佈曲線比較

另由羥丙基甲基纖維素之 L7、L8 與 L9 這 3 組之雷射粒徑分析結果中可發現 (如表 4 及圖 8 所示)，L7 與 L8 組為單峰分佈曲線，但 L9 則出現了明顯的雙峰分佈曲線，且由於分析差異過大故需經由 SEM 照片進一步進行分析佐證，由圖 9 之 SEM 照片中可近一步看出，銅粉之粒徑並非像雷射粒徑分析所得結果般具有 100~200 μm 之大小，反而是大部份的顆粒具有約 300 nm~1.5 μm 之粒徑，故本研究推

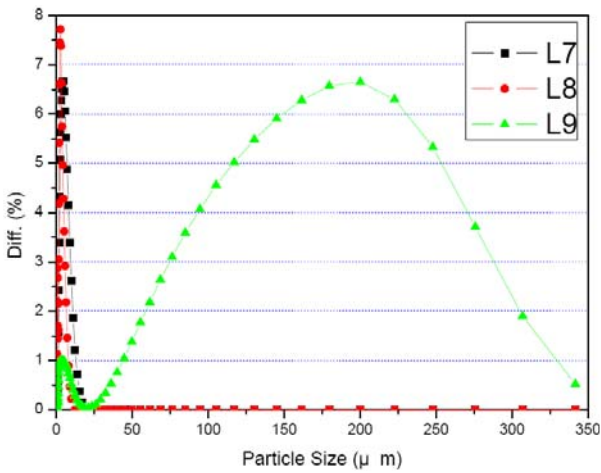


圖 8. L7、L8 與 L9 組之雷射粒徑分佈曲線比較

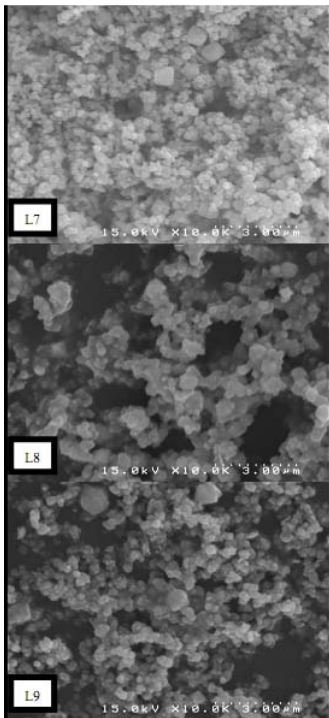


圖 9. L7、L8 與 L9 組之 SEM 微結構照片 (放大倍率 10,000 倍)

測，當羥丙基甲基纖維素與水之比例上升至 1：100 時，反應系統中之羥丙基甲基纖維素將會形成一連續膜且包覆大量銅粉顆粒，造成了雷射粒徑分析儀在分析過程中產生了大顆粒銅粉之判讀，故以羥丙基甲基纖維素進行合成反應之體系中可獲得 D90 小於 8.15 μm 之顆粒銅粉，且該體系具有合成粒子粒徑均一與系統包膜完整穩定等特性。

(二) 重新分散性與沉降速度

本研究將所得之含微細銅粉懸浮液放置 1 個月後，以超音波震盪器進行 5 分鐘震盪分離，以觀察銅粉於乙醇中重新分散之情形，其中重新分散之外觀照片如圖 10 所示，藉由觀察之結果並對照本研究所設計之權數量化對照表 (如表 4 所示) 後，可得到各實驗組別對於重新分散性之權數結果如表 5 所示；將表 5 所獲得之結果進行田口法之望大特性分析後發現，對於重新分散性最為佳的參數因子分別為 A3、B1、C1、D2，也就是使用羥丙基甲基纖維素、纖維素與純水之比例為 1:1000、轉速 300 RPM、還原劑劑量 18 g 的參數下可得到重新分散性最良好的結果，其 S/N 回應圖如圖 11 所示，由先前之結果推論，由於當反應體系中添加高劑量之乙基纖維素、微晶纖維素或時羥丙基甲基纖維素，會導致生成膜效應的產生，故此重新分散性高之結果必定發生在纖維素添加劑量不高之組別。

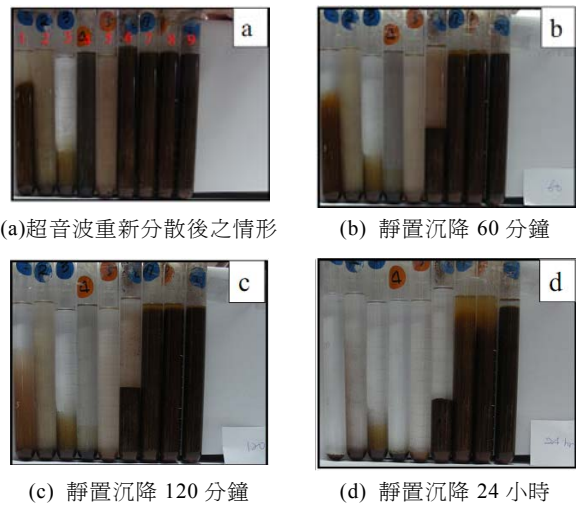


圖 10. L9 組實驗所得銅粉進行重新分散與沉降實驗之情形

表 5. L9 權數結果對照表

EXP.	量化分數
	重新分散性
1	3
2	2
3	1
4	4
5	2
6	5
7	5
8	5
9	5

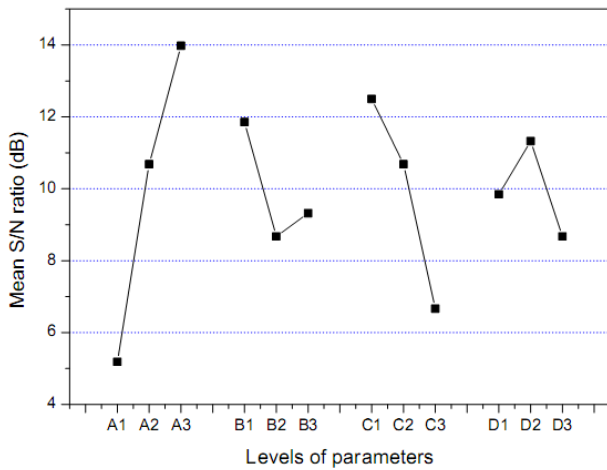


圖 11. 重新分散性之 S/N 回應圖

另若以沉降速度之方面來討論，則可由表 6 中發現，添加羥丙基甲基纖維素進行反應之體系，具有銅粉沉降速度最慢之特性，亦可佐證上述形成一連續膜之理論，於液體中型成阻礙沉降 (hinder settling) 之空間位阻效應，另由田口式望小特性分析法亦可計算出 (如圖 12 所示)，纖維素添加種類為影響沉降之最主要因素，故其分析結果是亦符合本研究先前所陳述之論點。

(三) 合成銅粉之晶相分析

為了解合成之銅粉是否為純相，或者有其它之雜相產生，本研究利用 X 射線晶體分析儀進行了合成銅粉之晶相分析，其中為減少纖維素於分析時之干擾，檢測樣品於進行分析前，先以純水清洗多次，將水溶性纖維素清洗乾淨後進行真空乾燥步驟，最後再進行 XRD 分析，其 XRD 分析圖譜如圖 13 所示，由圖 13 中可發現，經由此合成程序所得之銅粉皆為單一純銅粉晶相。

表 6. 沉降速度測量結果

EXP.	A	B	C	D	沉降速度(cm/hr)
1	1	1	1	1	2.000
2	1	2	2	2	3.000
3	1	3	3	3	2.500
4	2	1	2	3	3.150
5	2	2	3	1	3.150
6	2	3	1	2	2.150
7	3	1	3	2	0.033
8	3	2	1	3	0.033
9	3	3	2	1	0.008

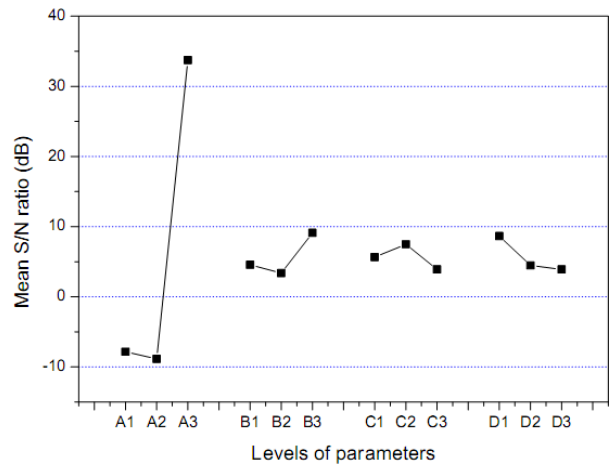


圖 12. 沉降速率之 S/N 回應圖

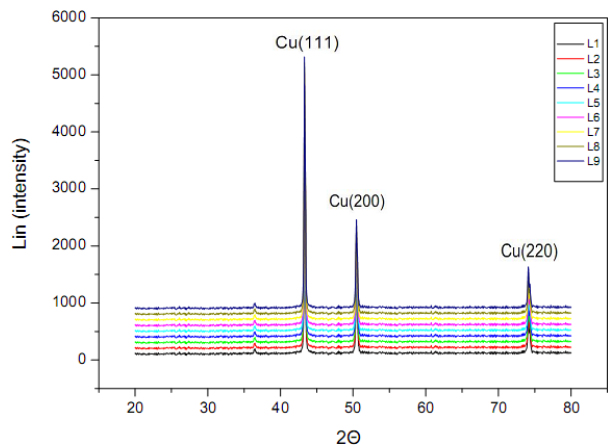


圖 13. L9 組 XRD 晶相分析圖

五、結論

經實驗後發現，本研究針對不同纖維素系統中之反應結果，歸納出以下幾點結論供後續研究參考：

(一) 乙基纖維素反應系統

隨著纖維素濃度、反應系統轉速與還原劑添加劑量的增加，合成銅粉之 D_{10} 與 D_{50} 皆有下降之趨勢，但當水中乙基纖維素之濃度過量時，不僅增加小顆粒部份之空間位阻效應，限制了銅粉的生長外，亦同時於反應體系中形成些許未溶之纖維素大分子界面，使得部分顆粒由三軸等向生長轉變為兩軸平面生長，生成了一維厚度約 150 nm 之片狀銅粉，另合成銅粉之表面皆有一層高分子膜可防止銅粉之聚集。

(二) 微晶纖維素反應系統

由 SEM 觀察照片中可發現，隨著反應體系中微晶纖維

素與水之比例增加至 1:200 時，反應體系中生成大量約一維厚度約 300~400 nm 之片狀銅粉，但依然可發現許多大小約 150~300 nm 間的粒狀銅粉，而當微晶纖維素與水之比例增加至 1:1000 時，反應體系中生成部份針葉狀銅粉，但依然可發現許多大小約 150~300 nm 間的粒狀銅粉，故當微晶纖維素與水之比例增加至 1:200 與 1:1000 時，可行成一獨特之混合銅粉合成體系 (hybrid-copper particles system)，且由雷射粒徑分佈之分析結果發現此體系中所合成之銅粉粒徑分佈具有單峰分佈特性。

(三) 羥丙基甲基纖維素反應系統

由羥丙基甲基纖維素之 L7、L8 與 L9 這 3 組之雷射粒徑分析結果中可發現，L7 與 L8 組為單峰分佈曲線，但 L9 則出現了明顯的雙峰分佈曲線，經由 SEM 照片進一步進行分析後發現，銅粉之粒徑並非像雷射粒徑分析所得結果般具有 100~200 μm 之大小，反而是大部份的顆粒具有約 300 nm~1.5 μm 之粒徑，主要是當羥丙基甲基纖維素與水之比例上升至 1:100 時，於反應系統中行成一連續膜並將銅粉包附其中，故利用此反應之體系中可獲得粒徑均一、包膜完整，且 D_{90} 小於 8.15 μm 之銅粉顆粒。

(四) 重新分散性與沉降速度

由於纖維素於反應體系中之添加濃度越高時將，反應系統中越容易發生連續成膜的現象，故經由田口法之望大特性分析後發現，對於重新分散性最為佳的參數因子分別為 A3、B1、C1、D2，也就是使用羥丙基甲基纖維素、纖維素與純水之比例為 1:1000、轉速 300 RPM、還原劑劑量 18 g 的參數下可得到重新分散性最良好的結果；此外經由沉降速度之計算以及配合田口式望小特性之分析可得到，於羥丙基甲基纖維素之反應之體系，具有銅粉沉降速度最慢之特性，纖維素添加種類為影響沉降之最主要因素。

(五) 銅粉晶相分析

經由 XRD 分析圖譜顯示，此合成程序所得之銅粉皆為單一純銅粉晶相。

參考文獻

1. 丁昭義 (民 72)，木材化學，頁 85-136，國立編譯館，台北。
2. 王秀華 (民 91)，木材化學及其應用，頁 35-57，國立編譯館，台北。
3. 邱靜雯、裘性天 (民 90)，溶液沉積銅金屬奈米粉末與銅膜的新方法，奈米通訊，8(2)，22-26。
4. 翁崇堯 (民 98)，棉漿奈米纖維素製備及其與奈米絹雲母用於改善聚乳酸複合材之物理性質研究，大葉大學環境工程研究所碩士論文。
5. 常文貴、徐蘭芳、謝成根 (民 95)，電化學法製備奈米銅粒子，皖西學院學報，22(2)，69-72。
6. 搜搜鋼電子商務網 (民 97)，半導體晶體生長，99 年 10 月 5 日，取自 <http://baike.sososteel.com/doc/view/44359.html>
7. 蔡國翊 (民 92)，一維奈米材料之製備—氧化鋅奈米絲以及碳酸鹽類奈米棒的製備，國立清華大學化學系碩士論文。
8. 蕭章能 (民 96)，以高分子分散劑作為奈米粉體濕式分散研磨、界面改質及合成的研究，國立交通大學材料科學與工程系所博士論文。
9. 薛寬宏 (民 94)，奈米化學，頁 49-57，化學工業出版社，北京。
10. 簡長青 (民 96)，銅污泥資源化回收之研究，大葉大學環境工程研究所碩士論文。
11. Biçer, M. T. and İ. K. Şişman (2010) Controlled synthesis of copper nano-microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution. *Powder Technology*, 198, 279-284.
12. Buffat, Ph. and J. P. Borel (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6), 2287-2298.
13. Finny, E. E. and R. G. Finke (2007) Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 351-374.
14. Hayashi, N., T. Kondo and M. Ishihara (2005) Enzymatically produced nano-ordered short elements containing ceeelulose I β crystalline domains. *Carbohydrate Polymers*, 61, 191-197.
15. Hong, Z. S., Y. Cao and J. F. Deng (2002) A convenient alcoholthermal approach for low temperaturw synthesis of CuO nanoparticles. *Materials Letters*, 52, 34-38.
16. Jian, D. and Q. Gao (2006) Synthesis of CdS nanocrystals and Au/CdS nanocomposites through ultrasound activation liquid-liquid two-phase approach at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 121, 9-16.
17. Jung, K.Y., S. B. Park and H. D. Jang (2004) Phase control

- and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of $TiCl_4$. *Catalysis Communications*, 5, 491-497.
18. Kim, K. D., D. N. Han and H. T. Kim (2004) Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method. *Chemical Engineering Journal*, 104, 55-61.
 19. Knite, M., V. Teteris and A. Kiploka (2003) The effect of plasticizing agent on strain-induced change of electric resistivity of carbon-polyisoprene nano-composites. *Materials Science and Engineering C*, 23, 787-790.
 20. Lee, Y. I., J. R. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott and D. H. Kim (2008) Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications to inkjet-printed electronics. *Nanotechnology*, 19(41), 415604.1-415604.7.
 21. Libraw Pharma Entrepreneurs (04 10, 2010) Microcrystalline Cellulose, Retrieved November 15, 2010, from <http://www.pharma-excipients.com/micro-crystalline-cellulose.html>
 22. Ma, J., Q. Wu and Y. Ding (2007) Mild hydrothermal solid-phase synthesis of YVO_4 nanocrystals. *Materials Letters*, 61, 3616-3619.
 23. Moffit, M. and A. Eisenberg (1995) Size control of nanoparticles in semiconductor-polymer composites. 1. control via multiplet aggregation numbers in styrene-based random ionomers. *Chemistry of Materials*, 7, 1178-1184.
 24. NB Entrepreneurs (04 10, 2010) Microcrystalline Cellulose, Retrieved April 10, 2010, from <http://www.nbent.com/details.htm>
 25. Sarkar, S., A. D. Jana, S. K. Samanta and G. Mostafa (2007) Facile synthesis of silver nano particles with highly efficient anti-microbial property. *Polyhedron*, 26, 4419-4426.
 26. Suarez, M. A., T. Grosjean, D. Charraut and D. Courjon (2007) Nanoring as a magnetic or electric field sensitive nano-antenna for near-field optics applications. *Optics Communications*, 270, 447-454.
 27. Wu, S. P. (2007) Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC. *Materials Letters*, 61, 1125-1129.
 28. Wu, S. P., R.Y. Gao and L. H. Xu (2009) Preparation of micro-sized flake copper powder for base-metal-electrode multi-layer ceramic capacitor. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 1129-1133.
 29. Zhang, L., H. Z. Wang and J. G. Li (2009) Solution reduction synthesis and characterizations of HCP Co nanoplatelets. *Materials Chemistry and Physics*, 116, 514-518.

收件：99.04.12 修正：99.10.05 接受：99.11.16