

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

在超重力系統中製備奈米粒子(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2214-E-002-019-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：戴怡德

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 5 月 30 日

## 摘要

本計畫探討在超重力場中製備奈米粒子之可行性。所採物系為本實驗室所熟悉之碳酸鈣。本報告中將探討在超重力中控制碳酸鈣粒子大小分佈之可行性，目標為數奈米至一百奈米間。

## 計畫緣由與目的

製造奈米粒子可分物理法及化學法兩種，其中以化學法較重要。化學法中包括共沈法、水熱法、溶膠凝膠法、微乳膠法、噴霧乾燥法以及火焰法等。各方法均有其優缺點，無一完美者，所以新方法不斷地被嘗試開發中。近年來 Chen 等人[1]首先報導以超重力反應沈澱 (high-gravity reaction precipitation technique) 製備碳酸鈣、碳酸鋁及氫氧化鋁。該研究在未加碳酸鈣成長抑制劑情況下，所獲得粒徑在 17 至 36nm 之間，粒徑隨 g 值，氣體流率及液體流率之增大而減小，反之隨溶液濃度增高而增大。但在實驗過程中對其他影響粒徑大小之變數卻未加以控制，例如過飽和度、PH 值、離子強度等主要變數在實驗過程中一直在變化，所得之結論不一定準確，因此該實驗之價值在於展現其可行性。本計畫之共同主持人曾以超重力系統探討質傳操作已有多年經驗[3]-[5]，而主持人本實驗室對碳酸鈣成長、成核、粒徑及晶型控制已有十年以上之經驗。Tai 與 Chen[6]曾以定組成法有效地控制碳酸鈣晶型，包括方解石、文石及球型方解石三種，但以溶液直接混合無法達到 100nm 以下之碳酸鈣粒子。故本計畫擬以超重力實驗裝置配合酸鹼緩衝系統，以控制碳酸鈣的晶型與粒徑。若確定目前之實驗方向無誤，未來將修改裝置以製備奈米級金屬氧化物，如

果都有正面的結果，則表示此技術對於製備奈米粒子將有極高之應用性。

## 實驗裝置與方法

裝置請參照圖一，反應物之一為液體將之置於儲槽(1)中，經流量計(3)送入裝滿填充物之旋轉床(6)，同時另一反應物(氣體)由進口(9)進入，兩反應物在旋轉填充床中相接觸而發生反應。爾後生成物由出口(7)流回儲槽。氣體則由出口(10)流出。實驗方法如下：

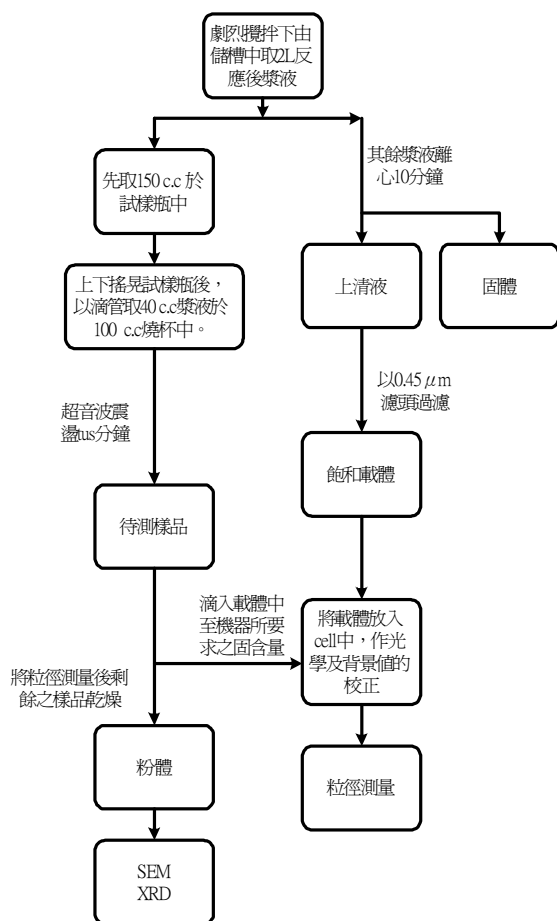
### 一. 合成階段

1. 配製固含量為  $C_{A0}$  之  $Ca(OH)_2$  漿液 4L，若需添加劑則先將之溶解再倒入漿液中混合均勻。
2. 開啟旋轉填充床(RPB)之電源，設定轉速並以紅外線轉速量測儀偵測轉速為 N。
3. 啟動液體泵使反應液在 RPB 與儲槽間循環，以流量計調整流量至後，利用液體出口之針閥使液體部分充滿出口之漏斗頭，避免將來氣體由此逸出進入儲槽。
4. 通入純  $CO_{2(g)}$ ，以入口端之氣體流量計調整流量為 G。
5. 反應期間紀錄酸鹼度變化，反應結束後測其穩定 PH 值為  $PH_f$ 。
6. 反應結束時先關閉氣體，再將液體泵及 RPB 之電源關閉。

### 二. 取樣與性質量測

反應結束後，在劇烈攪拌下，由儲槽中取出一半的漿液，再以針筒於

攪拌下吸取 150 cc 漿液於樣品瓶中，其餘之漿液則經離心、過濾等步驟分離出飽和載體以進行粒徑測量。所用之粒徑量測儀為 LS230 small volume module，主要以雷射光作為訊號源，利用粒徑大小不同，則所產生之光繞射角便不同的光學原理來量測一群粒子之粒徑分佈。最後將粒徑量測後剩餘之樣品烘乾，以乾燥粉體作 SEM 及 XRD 的分析，觀察及鑑別樣品之晶型並與先前之粒徑量測結果作比對，詳細的取樣與性質量測流程如下：



## 目前成果

綜合上述之實驗方法，將本超重力系統的主要操作參數歸納為：反應漿液之固含量 ( $C_{A0}$ )，氣、液體之流量 ( $G$ 、 $L$ )，旋轉填料床之轉速 ( $N$ )，添加劑種類、濃度，最終漿液之酸鹼度 ( $PH_f$ )，

以及進行粒徑量測前樣品之靜置時間、超音波震盪時間及載體性質，茲分別討論其效應如下。

一. **反應漿液之固含量及反應後漿液之酸鹼度的效應**：參照圖二可看出當反應漿液固含量由 0.5g/L 增至 5g/L，發現碳酸鈣微粒 ( $<450\text{nm}$ ) 的體積分率由 60% 降至 0。比較 SEM 照片 (圖三) 發現當固含量為 0.5g/L 時，500nm 以上的大顆粒相對的較少，亦無嚴重的聚集現象；而當固含量增為原先的 10 倍，粒子粒徑增加，成長與聚結的現象相當明顯。究其原因推測為：固含量增加將延長反應時間及提高漿液的黏度，使得在 RPB 與儲槽間往復循環之一次粒子有更多成長或聚結的可能。參照圖二前四組結果 (編號 0317~0411-2)，發現當固含量為 0.5g/L 時，弱酸性的漿液 (編號 0317、0324) 之微粒子體積分率較高，原因可能是在此條件下碳酸鈣會部分溶解，雖然會先溶掉最小的粒子但聚結體亦可能經由溶解而解開。

二. **旋轉床轉速的效應**：參照表一，結果發現將轉速由 558 提高至 2220 rpm 時，對粒子之數目平均粒徑的影響不大；但能將微粒子之體積分率從 25.78% 提升至 40.21%，表示增加轉速有利於微粒子之量的提升。

三. **氣體流量及添加劑之效應**：參照圖四中編號 0225~0311 三組結果發現，在低固含量、低氣體流量下 ( $C_{A0}=0.5\text{g/L}$ 、 $G=2\text{L/min}$ ) 添加高分子介面活性劑聚乙二醇及十二烷基磺酸鈉均有大幅提升微粒子體積分率的效果；參照圖四中編號 0311、0318 二組結果發現，當固含量為 0.5g/L，提高氣體流量可大幅提升微粒子的體積分率。其原因推測為當氣體流量增加時氣液相間質傳層變薄且反應室

內氣壓提高，促進了  $\text{CO}_2(\text{g})$  的吸收而加速了  $\text{CO}_3^{2-}$  的供應進而提升成核時的過飽和度。此時若再加入高分子介面活性劑聚乙二醇(圖四編號 0324)，則發現無太大效果；另外若再添加成長抑制劑六偏磷酸鈉(圖四編號 0325)，則反而產生負面的效應。最後比較圖四中編號 0324、0415-2 兩組結果發現，當固含量增加時不管提高氣體流量或添加介面活性劑對於微粒子體積分率的提升均無太大成效。

**四. 液體流量之效應：**目前礙於設備的限制，如液體進料管太小及旋轉填料床流動阻力大，加上氣液間為逆流(countercurrent)流動，提高氣體流量勢必阻礙液體的流動(反之亦然)，故液體流量有一上限約 1.5 L/min。所以需先克服設備上的限制提升液體流量，始能探討此變因的效應。

**五. 前處理對粒徑量測及晶相的影響：**對同一批反應合成的樣品，在進行粒徑量測前之前處理中，改變樣品之待測靜置時間、超音波震盪時間或載體性質發現：隨著靜置時間增加，微粒子( $< 450\text{nm}$ )之體積分率相對的減少，可推測碳酸鈣在水溶液環境下並不穩定；超音波震盪時間以 5 分鐘為佳，可得較高之微粒子體積分率；載體在未飽和狀態下較飽和狀態可得較高之微粒子體積分率，但在量測上較不穩定，即粒徑量測結果重現性差。最後參照圖五以 XRD 鑑別晶相皆為方解石，且 10 分鐘以內之超音波震盪並不會引發晶相變化。

#### 成果自評與建議

綜合以上結果發現，在超重力下以半批次循環進料法所合成之碳酸鈣，其數目平均粒徑約為 50~70nm，微細粒子

( $< 450\text{nm}$ )所佔之體積分率為 0~60%不等，視操作條件不同而異，如當漿液固含量為 0.5 g/L 時，提高轉速、氣體流量、添加介面活性劑或反應後呈弱酸性環境均有利於微細粒子體積分率的增加(20~60%)；然而當固含量增為原來的 10 倍，發現無論如何改變上述之操作參數，其微粒體積分率幾乎為 0，比較 SEM 照片發現，高固含量相較於低固含量有較明顯之成長及聚結的現象，所得成果不如預期的理想。故未來將以連續式進料法避免粒子在反應室與儲槽間往復循環，並繼續找尋良好的分散方法以克服高固含量下所面臨之成長及聚結的問題。詳細的改善方法條列如下：

- 一. 加大液體進料管、改良分散器設計並擴大 RPB 的流動空間以提升液體流量。
- 二. 良好之液體出口設計，避免反應在旋轉填料床以外的地方發生。
- 三. 反應方式嘗試以液液相反應取代現今之固-液-氣相的反應。
- 四. 進料方式以連續進料法避免粒子在反應室與儲槽間往復循環，並繼續找尋良好的分散方法如改變分散劑種類或濃度及粒徑量測之前處理步驟等，以克服高固含量下所面臨之粒子成長及聚結的問題。
- 五. 以連續進料法結合緩衝系統，藉由反應液酸鹼度的調控以同時控制碳酸鈣的晶型與粒徑。
- 六. 提高旋轉填料床之轉速且反應後維持酸鹼度在弱酸環境( $\text{PH} < 7$ )利於聚結體解開。

#### 未來預計工作之評估

本計畫分兩年進行，第二年計畫

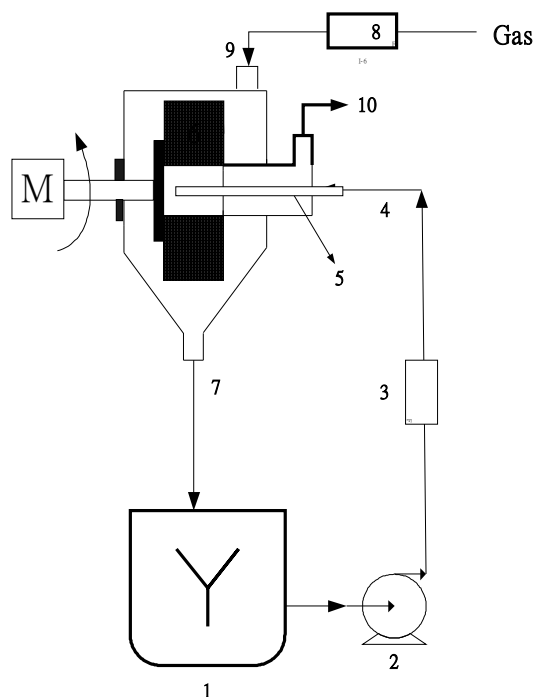
預計將探討在超重力場下製備金屬氧化物的可行性。從目前研究成果評估，實驗將以金屬鹽水溶液與氨液或氨氣相接觸之液-液或液-氣反應來進行，但能否找到有效之粒子分散方式以克服高固含量下粒子成長及聚結的問題，將是此系統能否大量合成奈米金屬氧化物的一大關鍵。另外所用之氨液或氨氣有刺激性臭味，如何在設備上克服此問題亦是一關鍵。

表一.  $C_{A0} = 2.5\text{g/L}$ ,  $G = 1.7\text{ L/min}$ ,  $L = 0.6\text{ L/min}$ , 不加添加劑,  $\text{PH}_f = 6.73 \sim 6.99$ 。

編號	N (rpm)	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	微粒子之體積分率 < 450nm
0913	2220	0.069	40.21%
1008	1788	0.069	34.32%
1007	1177	0.068	31.54%
1002	558	0.071	25.78%

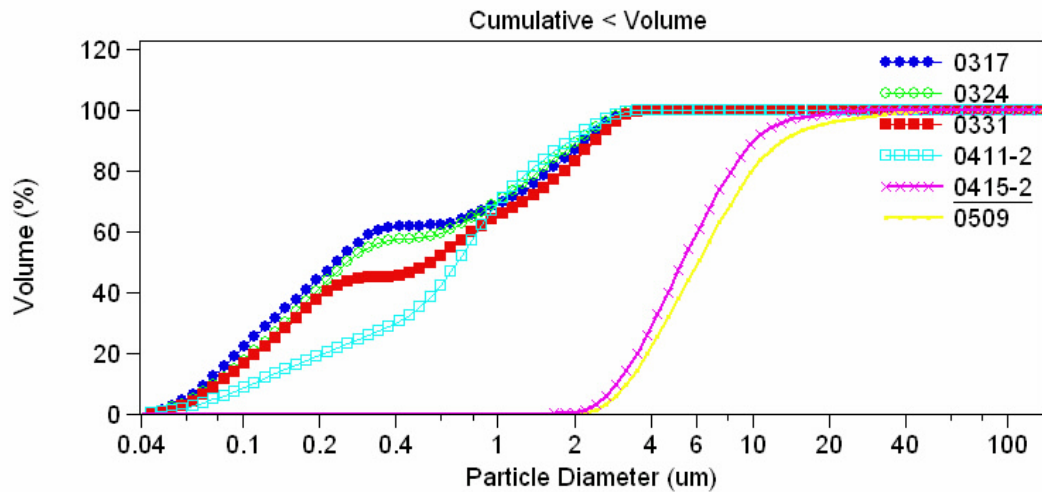
### 參考資料

- [1] Chen, J.F., Y.H. Wang, F. Guo, X.M. Wang and C. Zheng, I&EC Res. 39, 948 (2000).
- [2] Lee, M.H., C.Y. Tai, and C.H. Lu, J. Europ. Ceram. Soc. 19, 2593 (1999).
- [3] Lin, C.C., Y.S. Chen, and H.S. Liu, Trans I Chem E, 78 (part A), 397 (2000).
- [4] Lin, C.C. and H.S. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 161 (2000).
- [5] Liu, H.S., C.C. Lin, S.C. Wu, and H.W. Hsu, Ind. Eng. Chem. Res. 35, 3590 (1996).
- [6] Tai, C.Y. and F.B. Chen, AIChE J. 44, 1790 (1998).
- [7] Tai, C.Y., M.H. Lee, and Y.C. Wu, Chem. Eng. Sci. 56, 2389 (2001).



- 1. 漿液儲槽 2. 液體泵 3. 液體流量計 4. 液體入口
- 5. 液體分散器 6. 旋轉填料床 7. 液體出口
- 8. 氣體流量計 9. 氣體入口 10. 氣體出口

圖一. 超重力系統裝置圖



圖二. 漿液之固含量( $C_{A0}$ )及反應後漿液之酸鹼度( $PH_f$ )對產品粒徑之影響，  
其中： $G= 5.6 \text{ L/min}$ ； $L= 0.6 \text{ L/min}$ ； $N= 2252\sim 2292 \text{ rpm}$ 。

0317.  $C_{A0}= 0.5 \text{ g/L}$ ， $PH_f= 6.63$

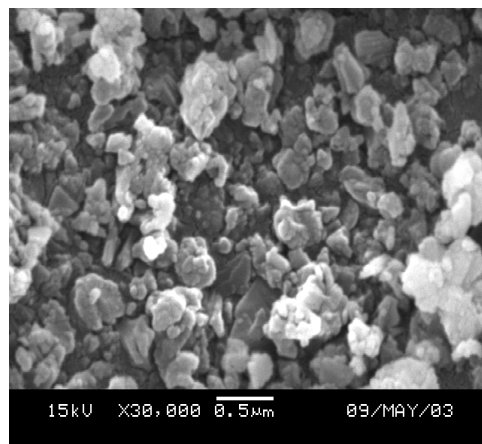
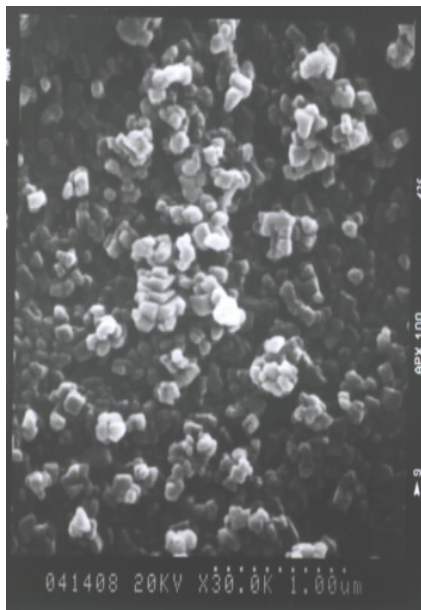
0411-2.  $C_{A0}= 0.5 \text{ g/L}$ ， $PH_f= 7.32$

0324.  $C_{A0}= 0.5 \text{ g/L}$ ， $PH_f= 6.55$

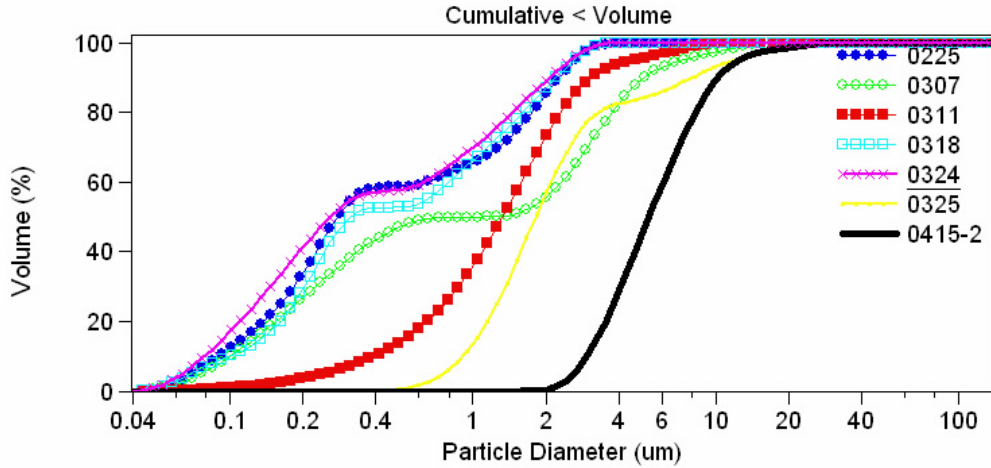
0415-2.  $C_{A0}= 5.0 \text{ g/L}$ ， $PH_f= 7.02$

0331.  $C_{A0}= 0.5 \text{ g/L}$ ， $PH_f= 7.24$

0509.  $C_{A0}= 8.0 \text{ g/L}$ ， $PH_f= 7.23$



圖三. 不同漿液固含量下，所合成之碳酸鈣粉體（左為  $C_{A0}= 0.5 \text{ g/L}$ ，右為  $C_{A0}= 5 \text{ g/L}$ ）。



圖四. 氣體流量(G)及添加劑對產品粒徑之影響，其中：L=0.6 L/min；N=2239 ~2285 rpm。

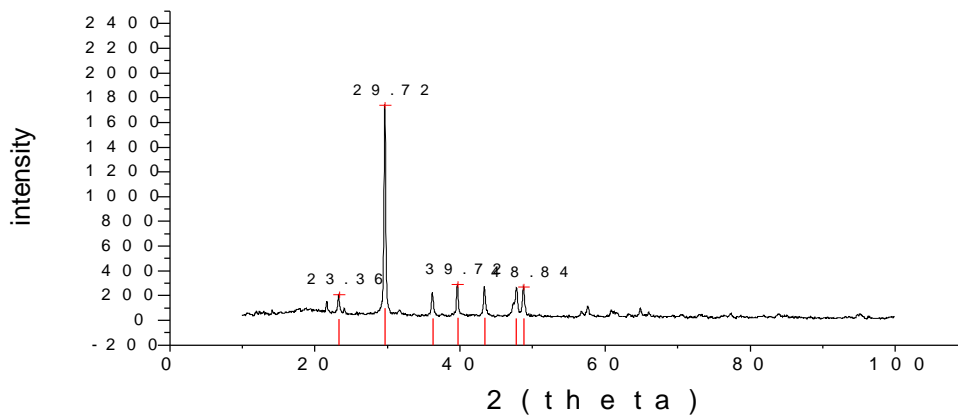
- 0225.  $C_{A0} = 0.5$  g/L, G= 2 L/min, 添加劑：PEG8
- 0307.  $C_{A0} = 0.5$  g/L, G= 2 L/min, 添加劑：SDS
- 0311.  $C_{A0} = 0.5$  g/L, G= 2 L/min, 添加劑：無
- 0318.  $C_{A0} = 0.5$  g/L, G= 6 L/min, 添加劑：無
- 0324.  $C_{A0} = 0.5$  g/L, G= 6 L/min, 添加劑：PEG8
- 0325.  $C_{A0} = 0.5$  g/L, G= 6 L/min, 添加劑：PEG8+六偏磷酸鈉
- 0415-2.  $C_{A0} = 5.0$  g/L, G= 5.6 L/min, 添加劑：PEG8

(備註)

PEG8：Polyethylene glycol (Mw = 8000)，作為分散劑之用。

SDS：1-Dodecanesulfonic acid sodium salt，作為分散劑之用。

$Na_5P_3O_{10}$ ：六偏磷酸鈉，作為分散劑及成長抑制劑之用。



圖五. 反應產品之XRD圖譜與JCPDS中標準方解石之特性繞射峰(下方之7條垂直線)的比較。