

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

在超重力系統中製備奈米粒子(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-008-

執行期間：92年08月01日至93年10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

計畫參與人員：張名惠

報告類型：完整報告

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 93 年 11 月 2 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

在超重力系統中製備奈米粒子

Synthesis of Nanoparticles in a High-gravity System

計畫編號：NSC92-2214-E-002-008

執行期間：92年8月1日至93年10月31日

主持人：戴怡德教授 國立台灣大學化學工程系

計畫參與人員：張名惠 國立台灣大學化學工程系

摘要

本計畫探討在超重力場中製備奈米粒子的可行性。於本年度中，以超重力系統合成奈米金屬氧化物，所採物系為氧化鎂。實驗方法為在超重力系統中，以液-液相反應、連續式操作下合成氫氧化鎂，經煅燒至 600°C 後，可得到高純度、立方晶相的類球狀氧化鎂奈米粒子。本報告中探討了超重力系統中各變數對氫氧化鎂粒子粒徑的影響：發現在轉速為 2000rpm、兩液體流量皆為 0.2L/min 時，以氯化鎂 0.83M、氫氧化鈉 1.66M 反應，可得到 SEM 照片上粒徑小於 100nm、大小均勻的氫氧化鎂奈米粒子。若以聚丙烯酸之鈉鹽作為分散劑，經動態光散射儀分析，所測得的數目平均粒徑約 50nm。將所得到的氫氧化鎂煅燒至 600°C，可得到粒徑約 50nm 的氧化鎂奈米粉體。

關鍵字：超重力、氧化鎂、氫氧化鎂、旋轉填料床

Abstract

This research project was to investigate the effects of operating variables on particle size and shape in the synthesis of magnesium oxide nanoparticles, using a high-gravity technique. First, magnesium hydroxide was synthesized in the high-gravity system by a continuous, liquid-liquid phase reaction. Then high purity, spherical magnesium oxide nanoparticles with cubic crystal structure, was obtained after calcination. In this report, effects of each operating variables on the particle size distribution were studied. Uniform magnesium hydroxide nanoparticles

with a size less than 100nm, using a scanning electron microscopy (SEM), could be obtained when a 0.83M magnesium chloride solution was reacted with a 1.66M sodium hydroxide solution. Both liquid flowrates were 0.2L/min and the disk rotating rate was 2000rpm. This magnesium hydroxide powder was dispersed by adding poly(acrylic acid, sodium salt), and their number mean size distribution was about 50nm measured by a dynamic light scattering analyzer. Magnesium hydroxide synthesized by the high-gravity system could be calcined by a programmed heating up to 600°C to get magnesium oxide nanoparticles with a size about 50nm.

Keywords: high-gravity, magnesium oxide, magnesium hydroxide, rotating packed-bed

計畫緣由與目的

製備奈米粒子的方法很多，其中化學方法包括共沉法、水熱法、溶膠凝膠法、噴霧乾燥法及火焰法，各方法均有其優缺點，無一完美者，故新方法不斷被嘗試開發。超重力反應結晶技術為 1989 年北京化工大學所研發[1]，係利用高速旋轉的填料床，產生強大的離心力（相當於數百倍地球重力場），使液體分散成小液滴或薄液膜，有效加強質傳速率及提高成核所需的過飽和度，並縮短微觀混合時間，有助於得到粒徑小、粒徑分佈窄的產品；近年來，英國 Newcastle 大學的製程強化與開發中心使用無填料床的旋轉盤反應器，合成出次微米級的硫酸鋇粉體[2]。此系統最大的優點為操作簡單、成本低，產量大且可連續操作，以及產品純度高、粒徑小且

分佈均勻。

本計畫為兩年計畫，目的為展現超重力系統於製備奈米粒子之可行性。於第一年度中，選擇本實驗室所熟悉之碳酸鈣為物系，以氣-液相反應、半批次循環進料法合成碳酸鈣，所得粉體數目平均粒徑可達到 50-70nm。第二年度係以超重力系統合成奈米級金屬氧化物。本計畫主持人之實驗室曾以逆微乳膠法製備奈米金屬氧化物[3]，粒子大小可由十幾奈米至 100 奈米，但此方法有其有效反應體積，故產率甚低。為提高產率，擬用超重力系統製備氧化鎂奈米粉體，目標為小於 100nm 的類球狀粒子。若本計畫兩年度均有正面的結果，則表示此技術在製備奈米粉體有高度的應用性。

實驗方法

實驗裝置參考圖一，填料床(4)以不鏽鋼絲網填充，其可拆卸改裝成旋轉盤反應器；液體分散器(6)上有細孔可使液體均勻分散噴入填料床，亦可改成噴嘴，直接將液體噴於旋轉盤上。

Mg(OH)₂ 合成步驟為：配製反應液 MgCl₂ 及 NaOH 水溶液盛裝於儲槽(1)，以離心泵(2)將兩反應液經液體分散器(6)噴入旋轉填料床(4)內緣，因旋轉床高速旋轉而向外側流動，於此間進行反應產生 Mg(OH)₂ 沉澱，反應後 Mg(OH)₂ 漿液由反應器下方漏斗流出，收集於儲槽(7)。若以旋轉盤反應器進行實驗，則改用噴嘴將反應液直接噴於不加填料床的旋轉盤上，使液體在轉盤上形成薄液膜，在液膜內反應產生沉澱。反應後所得的 Mg(OH)₂ 漿液經由離心、清洗數次後，熱風乾燥可得到乾燥的 Mg(OH)₂ 粉體。將 Mg(OH)₂ 粉體置於高溫爐 (LINDBERG/BLUE-M) 煅燒，以生成 MgO。

所得的 Mg(OH)₂ 與 MgO 粉體樣品以 X 光繞射儀(XRD)分析晶相，以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及場發射槍掃描式電子顯微鏡 (FEG-SEM) 觀察其晶貌，或以酒精泡成 0.1wt% 的懸浮液，以穿遂式電子顯微鏡 (TEM) 觀察照相。測量粒徑分佈時，用聚丙烯酸之鈉鹽作為分散劑，將 Mg(OH)₂ 粉體泡成懸浮液，以動態光散射儀 (MALVERN ZETASIZER 3000HS_A) 測量其 zeta 電位與粒

徑分佈。

結果與討論

本實驗在氫氧化鎂合成上之重要變數計有：填料床的有無、旋轉盤轉速、反應液濃度、反應液之液體流量以及分散劑的種類與分散方法等；在合成氧化鎂時最重要的變數為煅燒溫度。將各變數之效應分述如下：

一、填料床的有無：分別以旋轉填料床與旋轉盤進行實驗，在其他條件固定的情況下，均可得到高純度、具六方晶相的氫氧化鎂。有加填料床時，氫氧化鎂粒子較易形成大型團聚物，如圖二 a。若以旋轉盤反應器反應時，可得到呈六角片狀、均勻散開的粒子，大小約 50nm，如圖二 b。造成此結果的原因可能是：氫氧化鎂粒子於填料床內易被填料阻擋而堆積成較大顆粒；於旋轉盤上則因流動阻力較小，粒子不易堆積，結果散佈成較均勻的小粒子。

二、旋轉盤轉速效應：本實驗中，將轉速由 500rpm 提高至 2000rpm 時，粒子的團聚程度明顯減少，如圖三所示；此結果表示旋轉盤轉速提升會促進微觀混合的效果，使粒子分佈較均勻。

三、反應液濃度效應：反應液濃度關係到成核時的過飽和度與成核數量，對實驗結果有直接的影響。於本實驗中，改變 MgCl₂ 濃度由 0.2M 至 1.0M，NaOH 濃度由 0.4M 至 2.0M，詳見表一，實驗結果之 SEM 照片見圖四。由圖四可看出：各反應液濃度之反應結果，粉體顆粒大小差別不大，然而粒子散開的情形則相去甚遠：反應液濃度愈高時，所得粉體散開的情況愈佳，如圖四 a 至 c；但濃度太高時，出口漿液過於濃稠，易產生大型團聚物，如圖四 d。故本實驗較佳的操作濃度介於表一之 b 與 c 之間，即 MgCl₂ 0.6-0.83 M，NaOH 1.2-1.66 M。

四、流量的影響：於超重力系統中，反應液的流量亦會影響旋轉盤上微觀混合效果。本實驗中，固定其他條件，改變兩液體流量為 0.20 L/min、0.45 L/min、0.70 L/min，實驗結果之 SEM 照片見圖五。由結果可知，流量較小時，於旋轉盤上形成的液膜較薄，反應液混合與質傳效果較好，粒子散開的情況較佳，如圖五 a；而流量大時，旋轉盤無法使反

應液均勻分散在其表面，混合效果較差，造成粒子較大且較多團聚，如圖五 b、c。

五、分散劑與分散方法：由於以 SEM 或 TEM 照片觀察，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，而量測時則需配製分散好的漿液。起初於反應後漿液添加數種分散劑，觀察粉體懸浮情形後，選定 poly(acrylic acid, sodium salt)(Aldrich)作為分散劑。由於反應後漿液含有大量 NaCl，使溶液成份較複雜，且漿液中的粒子放置一段時間後會凝聚而沉降，不易保存在原狀態，兩者皆會影響粒徑量測結果，故不用原始漿液作粒徑量測，而選擇用已乾燥過的 $Mg(OH)_2$ 粉體泡回含分散劑的水中，配成懸浮液，量測其 zeta 電位與粒徑分佈。

量測步驟為：取 $Mg(OH)_2$ 粉體，加入含分散劑 PAANa 的水溶液中，濕磨並使之在溶液中散開，配成分散液，以超音波震盪 3 分鐘，靜置一天。隔天將分散液離心，取上層澄清的母液備用。以母液稀釋分散液至可量測粒子濃度，以動態光散射儀測定其 zeta 電位與粒徑分佈。表二中，使用圖二 b 之 $Mg(OH)_2$ 粉體，以濃 HCl 與 NaOH 調整分散液中的 pH 值與分散劑量，發現在 pH 值較低時，粒子較小，分佈較均勻；而在分散劑相對於固含量 2 倍與 1/2 倍時，會有較好的分散效果。圖六為 pH10.5，分散劑量 1/2X 的粒徑分佈圖。

六、氧化鎂之煅燒條件：將超重力系統合成的氫氧化鎂作熱重分析，得到其分解成氧化鎂的溫度在 $350^\circ C$ 左右，故選擇數個溫度作煅燒測試，方法 1-6 列於表三。由圖七可知：大於 $450^\circ C$ 時，在 $600^\circ C$ 與 $800^\circ C$ 會有較強的氧化鎂立方晶相，然而在 $800^\circ C$ 所得粉體的一次與二次粒子大小會大於 $600^\circ C$ 所得，故將煅燒溫度定於 $600^\circ C$ 。將各種反應條件下合成的氫氧化鎂以方法 5 煅燒成氧化鎂，所得結果差距不大，皆為大小約 50nm 的球狀粒子，以圖二 b 之 $Mg(OH)_2$ 煅燒結果為例，其 SEM、TEM、FEG-SEM 照片如圖八。

成果自評

綜合以上結果，以超重力系統製備奈米級氧化鎂粉體，發現在高轉速、低液體流量、

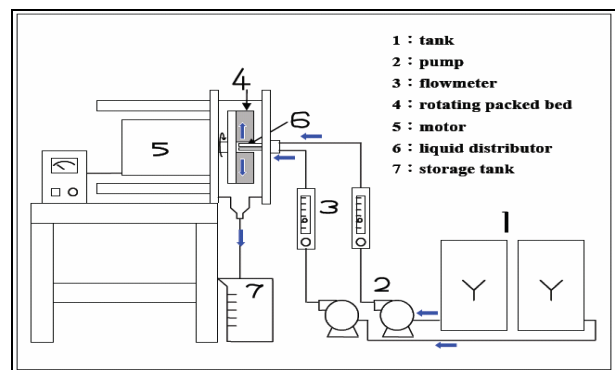
反應液濃度為 $MgCl_2$ 0.83 M 與 NaOH 1.66 M 時，可得到粒徑小、大小均勻的氫氧化鎂奈米粒子，其數目平均粒徑約 50nm。氫氧化鎂粉體煅燒至 $600^\circ C$ 後，可得到高純度、立方晶相、粒徑約 50nm 的類球狀氧化鎂奈米粉體。

然而於本實驗中，濃度的操作範圍較為狹窄，於較低與較高濃度操作下的粒子成長與團聚問題有待解決。且在本實驗中，並未討論加入添加劑或成長抑制劑之效果，且實驗過程中對於溫度等其他影響粒子大小之變數並未控制，所得的結論未盡完善。總而言之，本實驗展現了超重力系統操作簡單，以及產品純度高、粒徑小且分佈均勻等優點，在製備奈米粉體上應有高度潛力。

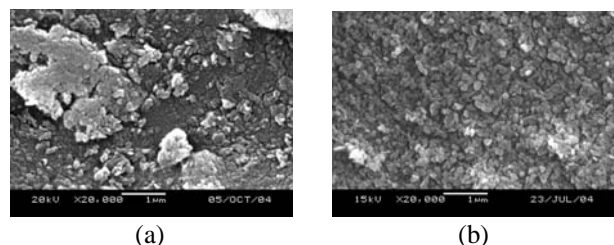
參考文獻

- [1] Chen, J. -F., Y. -H. Wang, and F. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 948(2000)
- [2] Cafiero, L. M., G. Baffi, and A. Chianese, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5240(2002)
- [3] Lee, M. -H., C.Y. Tai, and C. -H. Lu, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19, 2593(1999)

圖表

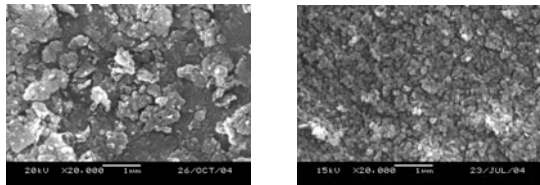


圖一 實驗裝置圖



圖二 不同類型反應器所得的 $Mg(OH)_2$ 之 SEM 照片：
(a)旋轉填料床(b)旋轉盤反應器。

實驗條件：兩液體流量均為 0.2L/min，轉速 2000rpm， $MgCl_2$ 0.83 M，NaOH 1.66 M

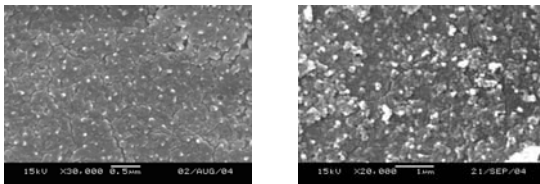


(a) (b)

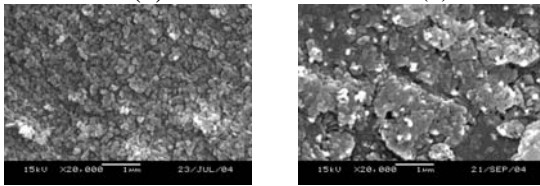
圖三 旋轉盤反應器於不同轉速下所得的 $Mg(OH)_2$ 之 SEM 照片：(a)500rpm (b)2000rpm。
實驗條件： $MgCl_2$ 0.83 M， $NaOH$ 1.66 M，
兩液體流量均為 0.2L/min，

表一 圖四 a 至 d 之操作條件，其他固定條件為：
兩液體流量均為 0.2L/min，旋轉盤轉速 2000rpm。

編號	$MgCl_2$ 濃度	$NaOH$ 濃度	出口漿液 理論固含量
a	0.40 M	0.80 M	11.66 g/L
b	0.60 M	1.20 M	17.49 g/L
c	0.83 M	1.66 M	24.30 g/L
d	1.00 M	2.00 M	29.15 g/L

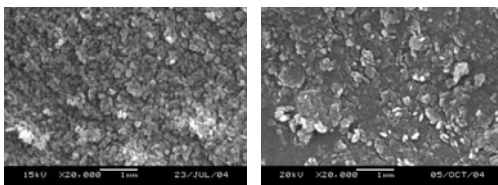


(a) (b)

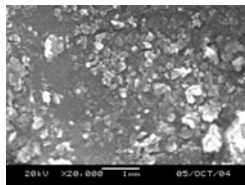


(c) (d)

圖四 不同反應物濃度所得 $Mg(OH)_2$ 之 SEM 照片：
(a)固含量 11.66 g/L (b)固含量 17.49g/L
(c)固含量 24.30 g/L (d)固含量 29.15g/L。
固定條件：兩液體流量均為 0.2L/min，
旋轉盤轉速 2000rpm



(a) (b)



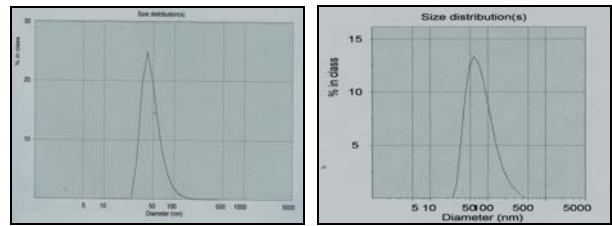
(c)

圖五 不同液體流量下所得的 $Mg(OH)_2$ 之 SEM 照片：
(a)流量 0.20L/min (b)流量 0.45L/min (c)流量 0.70L/min
固定條件：兩反應液流量比 1:1，旋轉盤轉速 2000rpm，
 $MgCl_2$ 0.83 M， $NaOH$ 1.66 M

表二 不同 pH 值下的粒徑與 zeta potential 量測結果，
使用粉體為圖二 b 之 $Mg(OH)_2$ ，固含量 5.83 g/L。

分散劑 / $Mg(OH)_2$ 固含量	pH	Zeta- potential	Number mean (nm)	Volume mean (nm)
1/2X	10.0	-30.7	59.78	87.2
1/2X	10.5	-40.6	49.7	85.6
1/2X	11.0	-49.8	51.6	147.2
1/2X	*11.3	-53.5	25.24	173.0
1/2X	12.0	-55.0	60.7	227.0
4X	11.2	-56.4	60.7	123.8
2X	11.0	-55.3	27.12	83.0
1/10X	10.7	-51.4	60.1	168.5

(*未調整溶液之 pH 值)

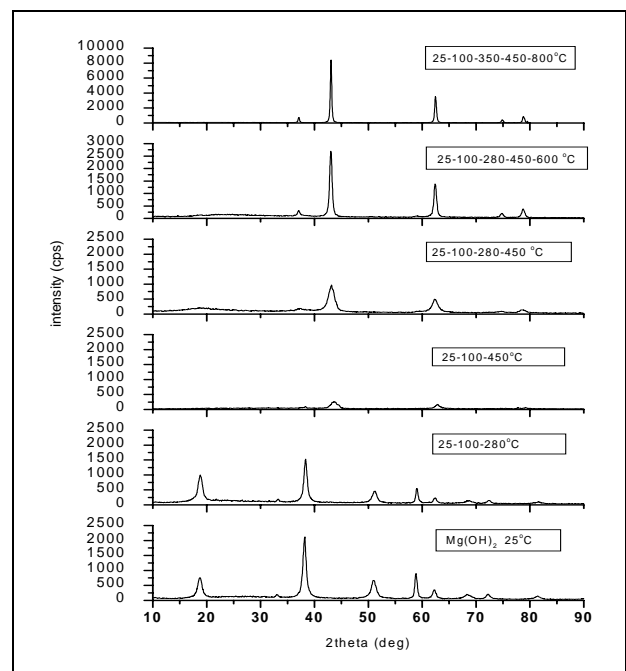


(a) (b)

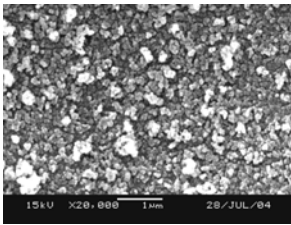
圖六 pH10.5, 1/2X 分散劑量的 $Mg(OH)_2$ 粒徑分佈：
(a)數目平均粒徑分佈圖 (b)體積平均粒徑分佈圖

表三 方法 1-6 之煅燒步驟

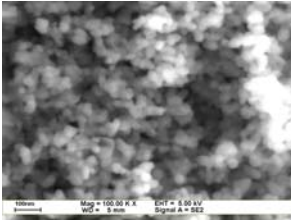
1. 25°C
2. → 100°C, 0.5hr → 280°C, 1hr
3. → 100°C, 0.5hr → 450°C, 2hr
4. → 100°C, 0.5hr → 280°C, 1hr → 450°C, 2hr
5. → 100°C, 0.5hr → 280°C, 1hr → 450°C, 2hr → 600°C, 2hr
6. → 100°C, 0.5hr → 350°C, 1hr → 450°C, 2hr → 800°C, 2hr



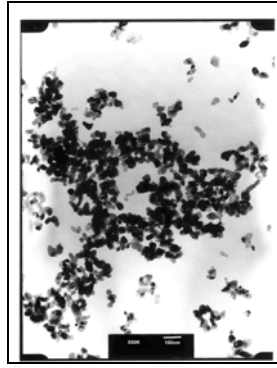
圖七 表三中不同方法煅燒所得的產品之 XRD 圖，
由下至上為方法 1-6



(a)



(b)



(c)

圖八 氧化鎂之電子顯微鏡照片：

(a)SEM，(b)FEG-SEM，(c)TEM。

使用圖二 b 之 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉體以方法 5 煅燒所得