

第二十屆旺宏科學獎

創意說明書

參賽編號：SA20-415

作品名稱：氫氧化亞銅的製備探討與性質檢測

姓名：陳冠宇

關鍵字：氫氧化亞銅、氧化還原、氧化亞銅

摘要

本研究主要探討在常溫及無苛性鹼處理下，以硫代硫酸鈉與硫酸銅溶液反應，合成黃色氫氧化亞銅的製備及性質檢測。結論得出，產生黃色氫氧化亞銅之最佳製備條件為硫酸銅：硫代硫酸鈉以莫耳數 1：1 下，攪拌 30 分鐘，水洗 100 毫升、丙酮洗 30 毫升，並以迴旋濃縮乾燥所得產物最純；氫氧化亞銅對於溫度具有高敏感性，較不穩定，且以冷凍方式保存最佳，數周後仍可保持亮黃色。反應過程中除添加酒精外，丙酮或異丙醇亦具催化效果，皆可透過改變溶液極性使氫氧化亞銅快速析出。性質檢測方面：以氯化銨、氨水、燃燒、氧化還原和酸鹼法，進行黃色氫氧化亞銅產物的檢測並與紅色氧化亞銅進行性質逐一對比；以及使用傅立葉遠紅外線光譜儀測得其氫氧根振動峰。依證據顯示：它不是穩定的紅色氧化亞銅，而是不穩定的黃色氫氧化亞銅。

壹、研究動機

氧化亞銅 (Cu_2O) 為目前較為新興之銅化合物，近年來能應用在半導體、太陽能電池、防污塗料、環境修復劑等處^[1]。科學家認為氧化亞銅的前驅物是氫氧化亞銅 (CuOH)，能在脫水後製備氧化亞銅： $2\text{CuOH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ，而氫氧化亞銅處於亞穩定狀態 (metastable state) ^[2]。在高一時，我們以銅棒為電極進行電解濃食鹽水的實驗。實驗中我們觀察到電解液產生了黃色物質，這現象令我們感到好奇，經文獻查閱後發現黃色物質可能就是氫氧化亞銅。又因為國內氫氧化亞銅研究的資料非常少，因此，我們大膽挑戰以高中實驗設備及器材，以生成氧化亞銅的前驅物氫氧化亞銅的探討為研究題目，期盼能增進對於氫氧化亞銅化學性質的了解，同時也助於氧化亞銅半導體材料及奈米級製程的研究發展。

貳、研究目的

- 一、不同的氫氧化亞銅製備方法的初步探討
 - (一) 電解法的探討
 - (二) 氯化亞銅—氫氧化鈉製備法的探討
 - (三) 硫酸銅—硫酸亞鐵製備法的探討
 - (四) 硫酸銅—硫代硫酸鈉製備法的探討
- 二、硫酸銅—硫酸亞鐵製備法的最適條件探討
- 三、硫酸銅—硫代硫酸鈉製備法的最適條件探討
 - (一) 攪拌與否對於氫氧化亞銅合成產量的影響
 - (二) 洗滌產物的方式對反應的影響
 - (三) 沉澱乾燥的方式對氫氧化亞銅製備的影響
 - (四) 不同反應溫度對於氫氧化亞銅製備的影響
 - (五) 不同反應物濃度對於氫氧化亞銅製備的影響
 - (六) 催化劑的添加與否與種類對氫氧化亞銅合成產量的影響
 - (七) 酸鹼性對氫氧化亞銅合成產量的影響
- 四、氫氧化亞銅產物的性質檢驗
- 五、氫氧化亞銅保存方式的探討

參、研究設備及器材

一、實驗藥品：

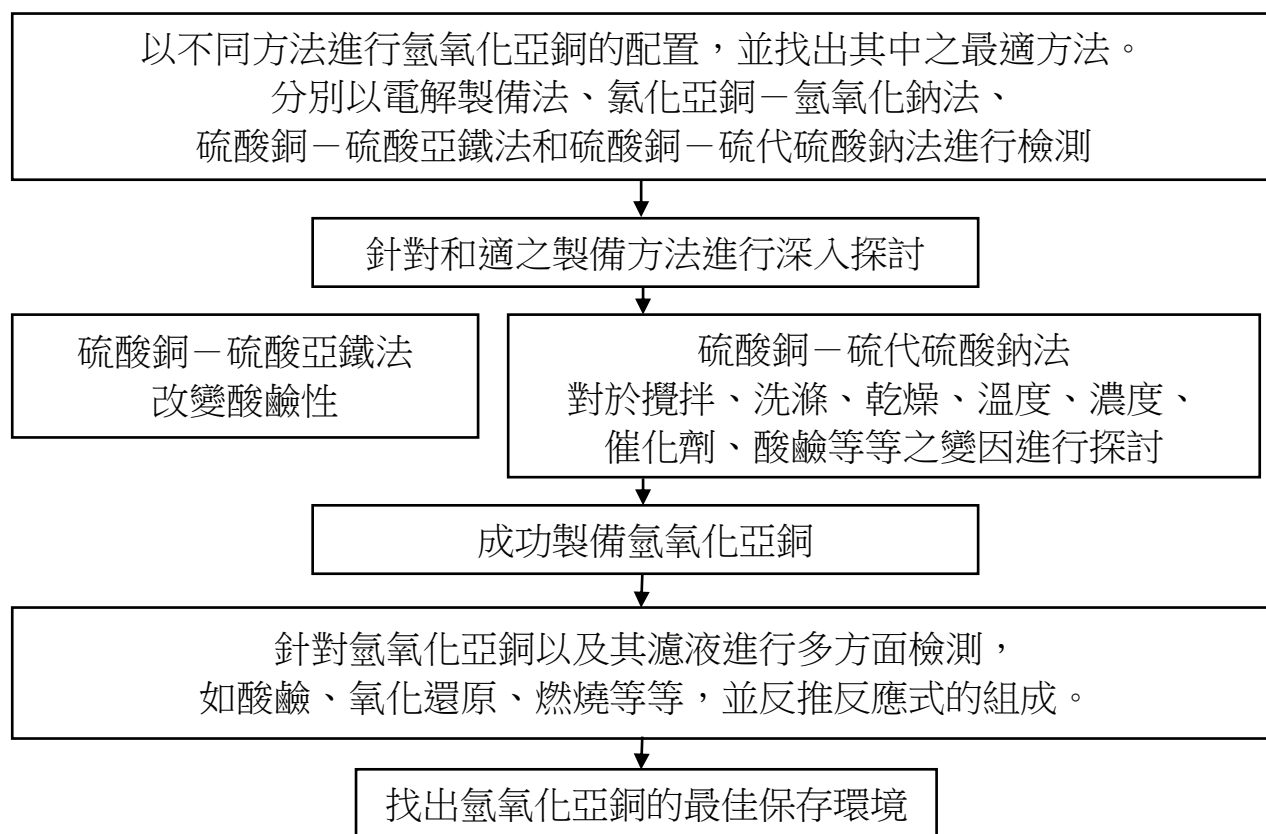
硫酸銅、硫代硫酸鈉、乙二胺四乙酸、酒石酸、酒精、正己烷、異丙醇、丙酮、氫氧化鈉、鹽酸、硫酸、氯化銅、硫酸亞鐵、氯化鋇、過錳酸鉀、氧化亞銅、氧化銅。

二、實驗器材：

傅立葉紅外光光譜儀、迴旋濃縮儀、手持式酸鹼度測定機、加熱攪拌器、烘箱、培養皿、電子天平、滴管、抽風櫥、錐形瓶、量筒、燒杯、刮勺、抽濾裝置、燃燒匙。



肆、研究過程與方法



一、不同的氫氧化亞銅製備方法的初步探討

根據文獻，氫氧化亞銅的常用製備方法共有四種：第一種方法即是動機所介紹的，電解反應得到，以濃食鹽水作為電解液^[3]，並分別在兩端放入銅片作為電極，氫氧化亞銅則會在交界處漸漸生成。第二種方法是透過氯化亞銅和氫氧化鈉反應來產生氫氧化亞銅，但此方法較不穩定，且在反應中氫氧化亞銅會漸漸脫水轉變成為氧化亞銅。第三種是以硫酸銅、硫酸亞鐵、乙二胺四乙酸（EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ）以及酒石酸（tartaric acid, $C_4H_6O_6$ ）透過控制酸鹼值的方式反應形成^[4]。第四種則是以硫酸銅和硫代硫酸鈉在溶液中反應得到，並以乙醇作為催化劑^[5]。以下為四種方法的製備過程及我們的初步實驗。

實驗 1-1 電解製備法

透過外接 15 伏特的直流電源，以銅片作為陰、陽極電極，飽和食鹽水作為電解液，分別用燒杯和 U 型管作為反應場所，以電解反應進行氫氧化亞銅的製備。

實驗 1-2 氯化亞銅、氫氧化鈉製備法

(一) 文獻記載：

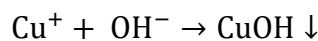
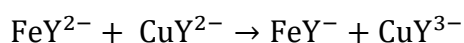
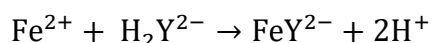
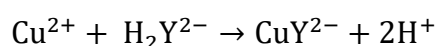
根據文獻所述，先以氯化銅溶液、銅金屬以及鹽酸進行氯化亞銅的配置，過程中溶液顏色將由綠色的四氯銅錯離子（ CuCl_4^{2-} ）變成棕色、淺棕，最終成無色的三氯亞銅錯離子（ CuCl_3^- ），用水稀釋後即得氯化亞銅（ CuCl ），白色沉澱，最後加入氫氧化鈉即可得到氫氧化亞銅析出。

(二) 實驗方法：

1. 取一燒杯秤取 0.673 克氯化銅（ CuCl_2 ），並加入過量以砂紙磨亮的銅片，以 50 毫升 6M 鹽酸溶液為溶劑，加熱攪拌並觀察溶液顏色的變化。
2. 將溶液加水稀釋，並加入氫氧化鈉顆粒後觀察溶液變化。

實驗 1-3 硫酸銅、硫酸亞鐵製備法

1. 配製濃度皆為 100g/L 乙二胺四乙酸（EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ）以及酒石酸（tartaric acid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ）溶液，再添加氫氧化鈉將溶液 pH 值調整至 13
 2. 配製 0.4M 硫酸銅水溶液
 3. 配製 0.2M 硫酸亞鐵水溶液，利用硫酸調整 pH 值至 1
 4. 在室溫下依序將溶液（1）-（2）-（3）混合，體積分別為 4mL-2mL-2mL
- 化學反應式如下：（ Y^{4-} 表EDTA）



實驗 1-4 硫酸銅、硫代硫酸鈉製備法—標準流程製備法

實驗方法：

1. 將 1M 硫酸銅 12.5mL、2.5M 硫代硫酸鈉 5mL 混合於燒杯中，並添加水 5mL 以及 95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 5mL 作為催化劑，依序加入燒杯進行混合。
2. 加入磁石攪拌子攪拌 30 分鐘，觀察氫氧化亞銅的生成。
3. 使用抽氣過濾法過濾後使用水和丙酮進行洗滌並烘乾秤重。

二、硫酸銅、硫酸亞鐵製備法的最適條件探討

實驗 2-1 高濃度氫氧化鈉滴定混合溶液

(一) 實驗想法：

依照文獻方法進行配置，三種溶液混合後在酸性環境下不會產生任何沉澱，而在鹼性條件中則會出現黃色沉澱再逐漸轉變成橘紅色沉澱。我們推測酸鹼值可能是影響氫氧化亞銅生成的關鍵，因此我們決定以高濃度（6M）的氫氧化鈉溶液以滴定的方式慢慢加入混合後的溶液，並以攝影紀錄溶液的顏色、酸鹼值與沉澱物顏色。

(二) 實驗方法：

1. 配製濃度皆為 100g/L 乙二胺四乙酸（EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ）以及酒石酸（tartaric acid, $C_4H_6O_6$ ）溶液，再添加氫氧化鈉將溶液 pH 值調整至 13
2. 配製 0.4M 硫酸銅水溶液
3. 配製 0.2M 硫酸亞鐵水溶液，利用硫酸調整 pH 值至 1
4. 在室溫下依序將溶液 1.-2.-3.混合，體積分別為 4mL-2mL-2mL
5. 以 6M 的氫氧化鈉進行滴定紀錄觀察

三、硫酸銅、硫代硫酸鈉製法的最適條件探討

實驗 3-1 攪拌與否對於 CuOH 製備的影響

(一) 實驗方法：

根據標準流程製備法，並改變攪拌時間進行比較觀察。

實驗 3-2 洗滌產物的方式對反應的影響

(一) 實驗想法：

起初實驗並未洗滌產物，觀察發現，靜置過後的產物會漸漸黯淡，烘乾後也較易氧化呈深黑色。而經過洗滌後，此暗紅色物質會被沖掉，且烘乾時的氧化現象也改善許多。希望藉洗滌純化產物，將雜質去除。使用丙酮為加速烘乾的進程。

(二) 實驗方法：

根據標準流程製備法配置，並在溶液抽氣過濾後以下面兩種分式進行觀察

- (1) 不進行洗滌
- (2) 先以 100 毫升的水再以 30 毫升丙酮洗滌

實驗 3-3 沉澱乾燥的方式對氫氧化亞銅的影響

(一) 實驗方法

根據**標準流程製備法**配置，分別以烘箱 25°C、烘箱 58°C和減壓濃縮機進行烘乾秤重，並觀察最終產物。

實驗 3-4 不同反應溫度對於氫氧化亞銅製備的影響

(一) 實驗想法

根據文獻所述，因為氫氧化亞銅對於溫度的不穩定性，所以我們希望透過改變反應時的溫度，瞭解不同溫度下的反應活性，並探討是否有不同的反應途徑出現。

(二) 實驗方法

根據**標準流程製備法**配置，並在攪拌時並分別調控溫度至 0°C，25°C、50°C 和 75°C進行反應觀察

實驗 3-5 不同反應物濃度對於 CuOH 製備的影響

(一) 硫酸銅限量實驗方法：

根據**標準流程製備法**配置，改變溶液的配比，以 1M 硫酸銅 6.25mL、2.5M 硫代硫酸鈉 5mL 混合於燒杯中，並添加水 11.25mL以及 95% C₂H₅OH 5mL 作為催化劑，依序加入燒杯進行混合。

(二) 硫代硫酸鈉限量實驗方法：

根據**標準流程製備法**配置，改變溶液的配比，以 1M 硫酸銅 12.5mL、2.5M 硫代硫酸鈉 2.5mL 混合於燒杯中，並添加水 7.5mL以及 95% C₂H₅OH 5mL 作為催化劑，依序加入燒杯進行混合。

實驗 3-6-1 催化劑添加與否對CuOH合成的影響

(一) 實驗想法：

在先備試驗中，無添加催化劑的情況在 30 分鐘的限度下，抽濾過後的濾液仍會隨著時間漸漸變為混濁產生氫氧化亞銅，因此此實驗希望了解有無催化劑對於速率的影響，並了解實際反應時間。

(二) 實驗方法：

根據**標準流程製備法**配置，以有無催化劑作為操作變因，並分別攪拌 5、10、20、30、60、120、180 分鐘進行觀察以及產量檢測。

實驗 3-6-2 催化劑的種類對 CuOH 合成的影響

(一) 實驗想法

經過文獻探討後，發現酒精「鮮少」作為催化劑使用，且酒精的添加會影響最終產率，所以我們開始探討酒精在氫氧化亞銅反應中的影響，並以改變極性作為實驗變因。

(二) 實驗方法

根據標準流程製備法配置，改變其中催化劑的使用，分別以正己烷、丙酮、酒精、異丙醇和水進行實驗。

實驗 3-7 反應時不同的酸鹼值對 CuOH 合成的影響

(一) 實驗想法

測量後發現製備氫氧化亞銅的法一至法三皆是在鹼性環境下進行反應，但是硫酸銅—硫代硫酸鈉法卻是在酸性環境製備 ($\text{PH} \cong 2$)，因此將其調鹼進行反應觀察。

(二) 實驗方法

以標準流程製備法配置完成後，在攪拌過程中 滴定加入 6M 的 NaOH。

四、氫氧化亞銅產物的性質檢驗

實驗想法：

經過文獻發現，除了紅色的氧化亞銅外，自然界中也有黃色的氧化亞銅存在(顆粒較小)。為了其的純度，我們以鑑別氧化亞銅和氫氧化亞銅之差別為主。

實驗 4-1 氯化銨檢測法

以 0.1M 的氯化銨溶液分別溶解 0.01 克的氫氧化亞銅和氧化亞銅，並分別進行觀察

實驗 4-2 濃氨水檢測法

以 1ml 的濃氨水分別溶解 0.1 克的氫氧化亞銅和氧化亞銅，並分別進行觀察

實驗 4-3 氧化還原檢測法

1. 雙氧水檢測法：將 35% 的雙氧水分別加入至 0.1g 的氫氧化亞銅和氧化亞銅中，並觀察反應。
2. 過錳酸鉀檢測法：添加過錳酸鉀至氫氧化亞銅和氧化亞銅中觀察褪色情形

實驗 4-4-1 酸鹼溶解檢測-酸

0.1 克的氫氧化亞銅以及氧化亞銅，並分別加入不同濃度之硫酸 (4M、18M) 以及不同濃度之鹽酸 (6M、12M) 進行觀察。

實驗 4-4-2 酸鹼溶解檢測-鹼

取 0.1 克的氫氧化亞銅加入 6M 氫氧化鈉並進行檢測與實驗觀察。

實驗 4-5 燃燒檢測法

1. 取兩根燃燒匙，分別加入少量的黃色產物、氧化亞銅，觀察燃燒情形
2. 將上述燃燒產物溶於水中，使用廣用試紙檢測其酸鹼性。
3. 另將黃色燃燒產物滴加 5ml 濃 H_2SO_4 ，再繼續加熱觀察。

實驗 4-6 廷德爾效應檢定

透過紅色雷射筆來觀察氫氧化亞銅懸浮微粒生成時的廷德爾效應，並觀察不同反應時間時的微粒大小。

實驗 4-7 氧化還原能力檢測

實驗想法：藉由氧化還原滴定，以確認產物是氫氧化亞銅或硫代硫酸亞銅 ($Cu_2S_2O_3$)

實驗步驟：取 0.1 克黃色產物以 0.021M 過錳酸鉀進行滴定，觀察滴定終點並計算氧化數變化量(n)。

實驗 4-8 傅立葉遠紅外線光譜儀檢測

實驗想法：經過以上檢測後，我們仍希望以一個較為客觀的方式進行觀察解釋，所以採用了光譜儀檢測產物中是否有氫氧根的存在

實驗方法：使用傅立葉遠紅外線光譜儀。在掃描完背景值以後，放入微量黃色產物至儀器中進行掃描取得光譜圖。（實驗條件：解析度 4 cm^{-1} 、掃描次數 16、掃描範圍 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，儀器：BRUKER Optics FT-IR TENSOR™ Series、BRUKER Platinum ATR diamond F. vacuum）

五、不同保存方式的探討

實驗 5 不同保存方式的探討

1. 溶液配置按照基礎流程，並進行三重複。
2. 將烘乾後的黃色產物分為六份（各 0.5 克），分別置於夾鏈袋冷凍、夾鏈袋冷藏、不處理的開放靜置、夾鏈袋常溫密封、烘箱中高溫保存、和減壓保存（模擬真空）。
3. 觀察產物變化情形

伍、研究結果與討論

一、以不同的途徑以及方式，探討適合的氫氧化亞銅製備方法

實驗 1-1 電解製備法

以電解反應製備氫氧化亞銅的過程中，銅可能氧化成銅離子或亞銅離子，而水還原所產生的氫氧根會分別和兩者形成黃色的氫氧化亞銅以及紅色的氧化亞銅，混和出橘色物質。

（圖 1-1）由於反應過於複雜，很難得到純的氫氧化亞銅，故不適做為大量製備的模式。

電化學反應式如下：

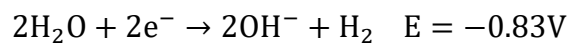


圖 1-1：左三圖為 U 型管的電解過程，右圖為燒杯電解過程

實驗 1-2 氯化亞銅、氫氧化鈉製備法

先以氯化銅和銅片製備氯化亞銅，隨著溫度和鹽酸濃度增加，溶液漸漸從淡綠色、綠色、棕色轉變成淺棕色，加水稀釋後溶液才會轉為澄清，無白色氯化亞銅的生成。（圖 1-2-1）加入氫氧化鈉顆粒後，顆粒周圍會產生黃色的氫氧化亞銅，並在攪拌搖晃後重新被溶解，氫氧化鈉周圍重新反應形成氫氧化亞銅，如此反覆。若加入過量氫氧化鈉，會大量產生黃褐色物質。經抽濾後將其溶解於硫酸，會有銅離子產生形成淡藍色的溶液，並出現粉末狀的暗紅色氧化亞銅。（圖 1-2-2）

在酸性的環境中能清楚地觀察到氫氧化亞銅的生成，但是無法精準調整溶液酸鹼值將氫氧化亞銅從中分離。若加入過量的鹼，溶液中會產生黃褐色的物質，推測其原因為 pH 值過高導致部分暗紅色氧化亞銅的產生。

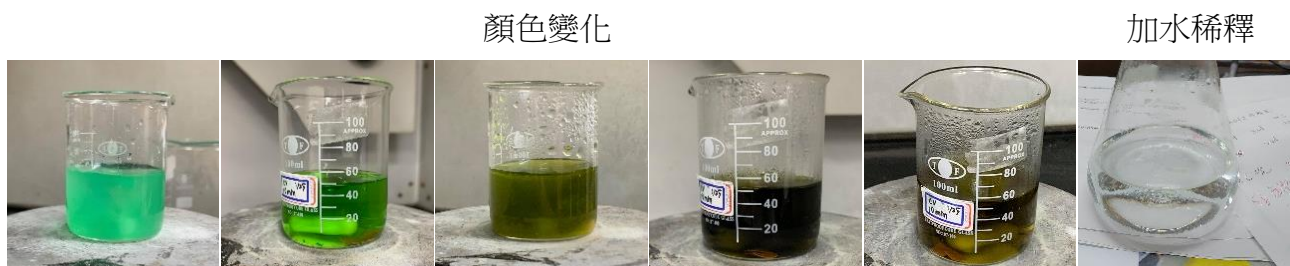


圖 1-2-1：左圖為氯化銅與銅片反映溶液顏色變化，右圖為加水稀釋後溶液



圖 1-2-2：氫氧化亞銅即氧化亞銅生成

實驗 1-3 硫酸銅、硫酸亞鐵製備法的探討

根據文獻，硫酸銅和硫酸亞鐵製備法中，黃色的氫氧化亞銅沉澱應該在三者混合立即出現，然而溶液中並未出現任何沉澱，量測混合後溶液的 pH 值為 4 左右。因此，我們添加氫氧化鈉調整溶液 pH 值至鹼性，溶液從藍色變成綠色，接著產生黃色沉澱、橘色沉澱最後變成橘紅色沉澱。（圖 1-3）其中應有氫氧化亞銅的產生，故判斷此法溶液酸鹼相當重要。因此，在後續實驗中，我們嘗試尋找合成氫氧化亞銅的最適條件。

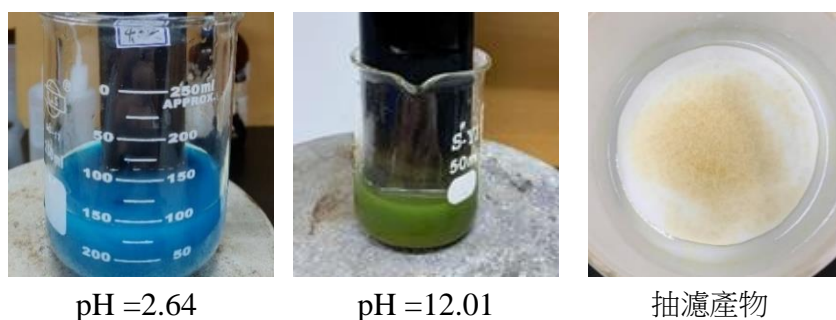


圖 1-3：硫酸銅與硫酸亞鐵製法實驗圖，氫氧化亞銅在鹼性環境中才出現

實驗 1-4 硫酸銅、硫代硫酸鈉製備法

以硫酸銅和硫代硫酸鈉進行反應，在混合時溶液的顏色會由原先的藍色轉為綠色，若長時間反應則會轉為黃色。（圖 1-4）加入酒精以後，溶液在短時間內產生白色以及大量黃色物質，而後溶液轉為黃綠色，如圖 1-4，分析溶液的顏色組成，應是由黃色的氫氧化亞銅和藍色的銅離子所構成。利用此法，可得到大量且純度較高的黃色沉澱，適合作為檢測以及實驗用途，故我們決定利用第四種方法來進行氫氧化亞銅的深入探討。



圖 1-4：加入酒精（催化劑）時的顏色變化

產物外觀

二、硫酸銅、硫酸亞鐵製備法的最適條件探討

實驗 2-1 高濃度氫氧化鈉滴定混合溶液

隨著鹼液的加入，溶液由藍色逐漸過渡至綠色，如圖 2-1-1，沉澱物伴隨者 pH 值增高而出現，並在 pH 值約等於 11 時開始轉變為黃色（氫氧化亞銅的生成）。因此我們配製四份溶液，再用氫氧化鈉將 pH 值分別調整為 12、11、10 和 9。其中 pH 值為 9 時不會生成，而 pH=12 時會產生橘紅色物質。（圖 2-1-2）將 pH 值調整為 10 時結果最佳。可得到黃色沉澱。但是此法所製備之氫氧化亞銅產物極少，與文獻所述「無法超過 0.003 g」之結果相似。再加上對於酸鹼值要求苛刻，反應不穩定。並不適合做為大量製備的模式。

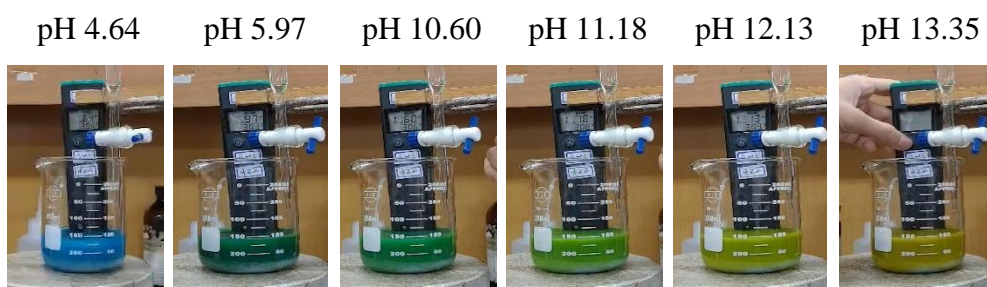


圖 2-1-1：以鹼液滴定硫酸銅+硫酸亞鐵溶液的顏色變化過程

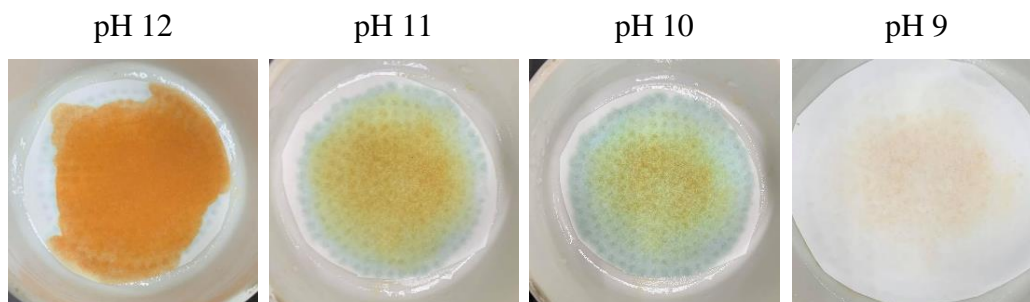


圖 2-1-2：不同酸鹼值之氫氧化亞銅產物紀錄

三、硫酸銅、硫代硫酸鈉製法的最適條件探討

實驗 3-1 攪拌與否對於 CuOH 製備的影響

以攪拌與否做為控制變因，有攪拌的對照組可得到大量（約為 1 克）的氫氧化亞銅，而無攪拌的實驗組因反應不完全，只能得到微量，如圖 3-1。且抽濾過後的濾液，在靜置過後仍會有黃色的懸浮物產生，將懸浮物再抽濾即可得到原尚未反應形成的黃色氫氧化亞銅。



圖 3-1-1
有攪拌的對照組

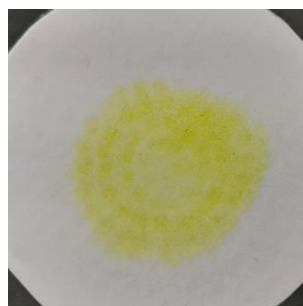


圖 3-1-2
無攪拌的實驗組

實驗 3-2 觀察洗滌產物的方式對反應的影響

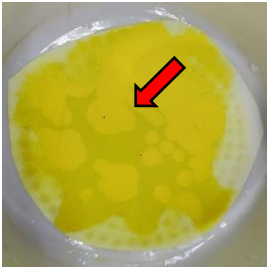
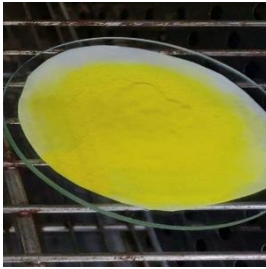
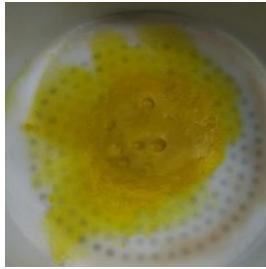

(一) 實驗結果：

1. 以水進行洗滌，會很明顯地觀察到產物顏色變得亮黃色，如表 3-2 紅色箭頭處。且水洗液在沖洗完後會帶有一點黃色混濁。靜置觀察數小時後，水洗滌液會漸漸轉變為咖啡色，並轉變為黑色。
2. 丙酮洗滌液起初為黃色混濁溶液，但在靜置片刻後會呈帶有淡黃色粉狀沉澱的澄清丙酮溶液。如表 3-2，長時間靜置會產生黃—咖啡—黑色的顏色變化。

(二) 實驗討論：

1. 經過洗滌之產物其顏色較為鮮黃，且保存期限較久並不會在烘箱烘乾時即發生氧化。（表 3-2）因此後續實驗皆採用此洗滌模式。
2. 經過測試，無限量的沖洗並不會導致產物一直流失，詳見圖 3-2，所以訂定的洗滌溶液量為測試過後較適合者。且由顏色觀察判斷，在丙酮洗液和水洗液中由黃漸變為咖啡色的物質，與氫氧化亞銅在烘箱中烘乾氧化的變色過程相同，且將丙酮洗液靜置數天後沉澱物會變成深黑色的氧化銅，由此推斷此為氫氧化亞銅。（表 3-2）

表 3-2：氫氧化亞銅洗滌與否與其烘乾顏色變化，紅色箭頭處為以水洗滌後呈現之鮮黃色

有洗滌	有洗滌—烘乾產物	無洗滌	無洗滌—烘乾產物
			

(左) 丙酮洗液前 30 毫升



(右) 丙酮洗液後 30 毫升



圖 3-2 氫氧化亞銅丙酮洗滌液顏色變化

實驗 3-3 沉澱乾燥的方式對氫氧化亞銅的影響




(一) 實驗結果：

1. 以高溫烘乾，產物的顏色會在一至兩小時轉變成帶有黃色的深黑色。
2. 減壓濃縮為三者速度最高，僅需一小時，而烘箱 25°C 需 4 小時才烘乾。

(二) 實驗討論：

1. 氫氧化亞銅較不穩定，以高溫烘乾較容易產生氧化，所以在實驗進程中使用高溫烘乾來加速是較不實際的。
2. 減壓濃縮為三者速率最高，而且在較為真空的環境中也能大幅降低氧化的機會，但因設備有限，一次烘乾只能處理一筆數據，無法進行對照組比較。
3. 以低溫送風的方式，不會有高溫氧化的風險，雖然暴露於空氣中的時間較長，但是一次處理多筆數據，效率較高，為三者中的較優解。

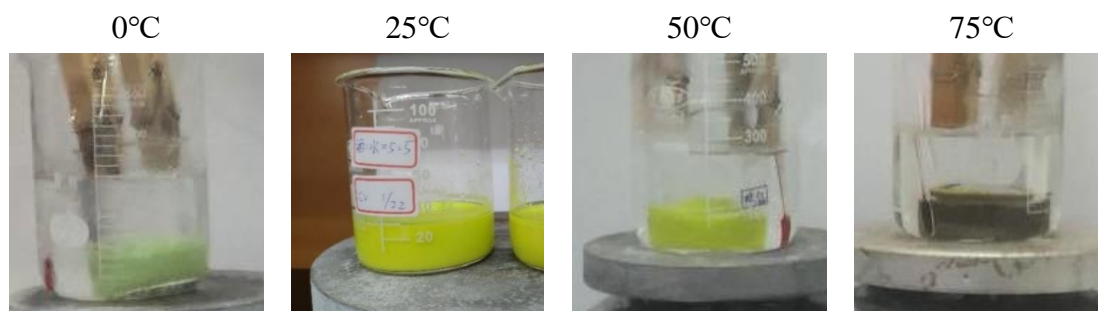
表 3-3：沉澱乾燥的方式對氫氧化亞銅的影響

乾燥方式	烘箱 58°C	烘箱 25°C	減壓濃縮
恆重時間	2 小時	約 4 小時	1.5 小時
產物照片			

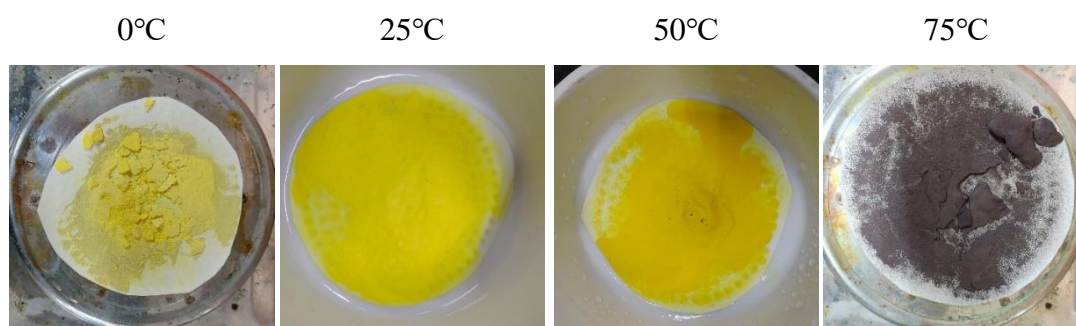
實驗 3-4 不同反應溫度對於氫氧化亞銅製備的影響

(一) 實驗結果：

1. 0°C 產物在抽濾完成後呈現綠色，經過水洗後淡綠色物質會被沖洗掉，並殘留下顏色淡黃的氫氧化亞銅。（圖 3-4-1）
2. 50°C 產物在抽濾、洗滌完後的顏色較深，且有氧化跡象的出現。而 75°C 的實驗組則是在攪拌加熱時即漸漸轉變為黑色。（圖 3-4-1）



圖：3-4-1 不同溫度下的反應過程



圖：3-4-2 不同反應溫度下的產物

(二) 實驗討論：

0°C淡黃色產物的形成原因，因為反應溫度不夠導致反應不完全，除了黃色的氫氧化亞銅以外還形成了白色以及綠色的過渡產物，是較為複雜的混合物難以去進行分析其物質。50°C產物顏色較深，且部分區域有產生氧化亞銅的跡象。75°C的產物在加熱過程中就已經轉為暗紅黑色，推測為氧化亞銅和氧化銅的混合物。（圖 3-4-2）

實驗 3-5-1 不同反應物濃度對於 CuOH 製備的影響—硫酸銅限量

(一) 實驗結果：

將溶液加入燒杯混合後，並沒有產生黃色的氫氧化亞銅，取而代之的是大量的白色物質，抽濾過後顏色不變，直到用水進行洗滌，產物發生了由白轉黃的顏色變化。濾液相較原配方顏色較淡。烘乾過後的產物顏色呈淡黃色。（圖 3-5-1a、圖 3-5-1b）

(二) 討論：

經過文獻推測，白色的物質可能是硫代硫酸亞銅，當水洗以後，硫代硫酸根被氫氧根取代，變成黃色的氫氧化亞銅。結合實驗 1-4 推論，此白色物質可能是反應的中間產物，再結合實驗 3-4，不排除因溫度不夠導致二階段反應無法完成的，使得產物維持白色的可能性。烘乾過後的淡黃色產物並非原本預期的鮮黃色，推測有白色的被還原物在其中，沒被水中的氫氧根取代。



圖 3-5-1a：硫酸銅限量的產物水洗顏色轉變過程（由左至右）

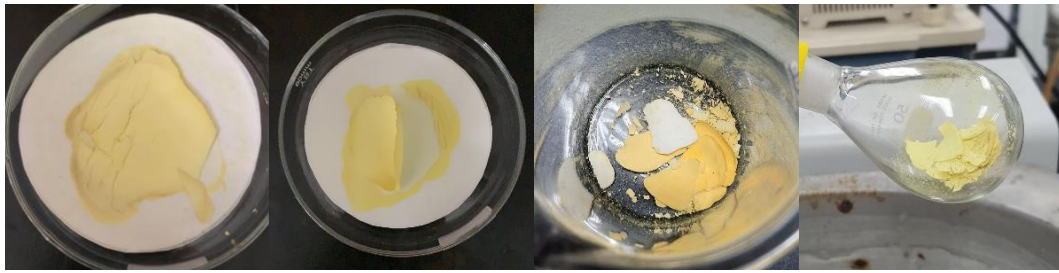


圖 3-5-1b：硫酸銅限量產物

實驗 3-5-2 不同反應物濃度對於 CuOH 製備的影響—硫代硫酸鈉限量

(一) 實驗結果和討論

不如硫酸銅限量般變化的如此明顯，硫代硫酸鈉限量主要只影響了混合溶液的顏色，呈現黃綠色，應為氫氧化亞銅產值減半，硫酸銅溶液的藍色占比提高所致。由此推斷，硫代硫酸鈉限量所影響的應只有產率。（圖 3-5-2）



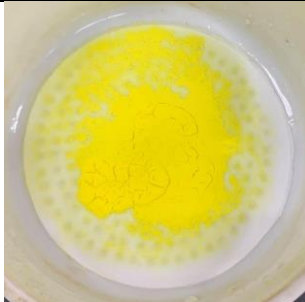


圖 3-5-2：硫酸銅限量產物

(二) 綜合討論

透過改變溶液的比例發現，外觀上，硫酸銅限量組會因為硫代硫酸根過量，使產物轉向白色以及淡黃色，可能有一部分的硫代硫酸亞銅產生。硫代硫酸鈉限量的產物與對照組較為接近，皆是呈鮮黃色。至於產量上，硫酸銅減量組推測是因反應不完全導致產率偏低，相較之下硫代硫酸鈉限量組的產量較接近對照組產率的 $\frac{1}{2}$ ，將產物結果整理成表 3-5。

表 3-5：不同濃度反應物對於 CuOH 製備的影響

$\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.5:1	1:1	1:0.5
產量 (g)	0.45	1.14	0.64
沉澱照片			

實驗 3-6-1 催化劑添加與否對CuOH合成產率的影響結果

(一) 實驗結果

1. 氫氧化亞銅在無添加催化劑的生成速率是遠低於有添加催化劑的，由圖 3-6-1a 可以發現在有添加催化劑且只反應五分鐘的濾液呈現清澈藍色，相反地，在無催化劑的組別中仍可見到黃色氫氧化亞銅沉澱。無催化劑的組別直到反應兩小時，濾液才沒有觀察到明顯氫氧化亞銅沉澱。
2. 另外，我們也觀察到催化劑的添加與否會影響最終產物的顏色，如圖 3-6-1b，在無添加催化劑的組別中，產物的顏色較暗沉，而在有添加催化劑的組別中，產物的顏色則偏向鮮黃色。

(二) 討論：

1. 由產物對照圖可以觀察到，有無催化劑除了反應時間的差別（表 3-6-1、圖 3-6-1c），其最終產物的顏色也有顯著差異（圖 3-6-1b），經過文獻探討以及實驗，反應中可能會有微量硫粉生成，而酒精除了催化以外更是可以溶解硫粉。了解以後再做顏色分析，氫氧化亞銅和硫粉在外觀上最大的差別即是硫粉是淡黃色的。由此推斷添加過酒精的對照組純度較高，較無硫粉殘留的疑慮。除了外觀的差別，在實驗的時間內有催化劑組較無催化劑組產量高。



圖 3-6-1a：氫氧化亞銅固定時間反應後之濾液觀察



圖 3-6-1b：催化劑添加與否對氫氧化亞銅合成結果之影響

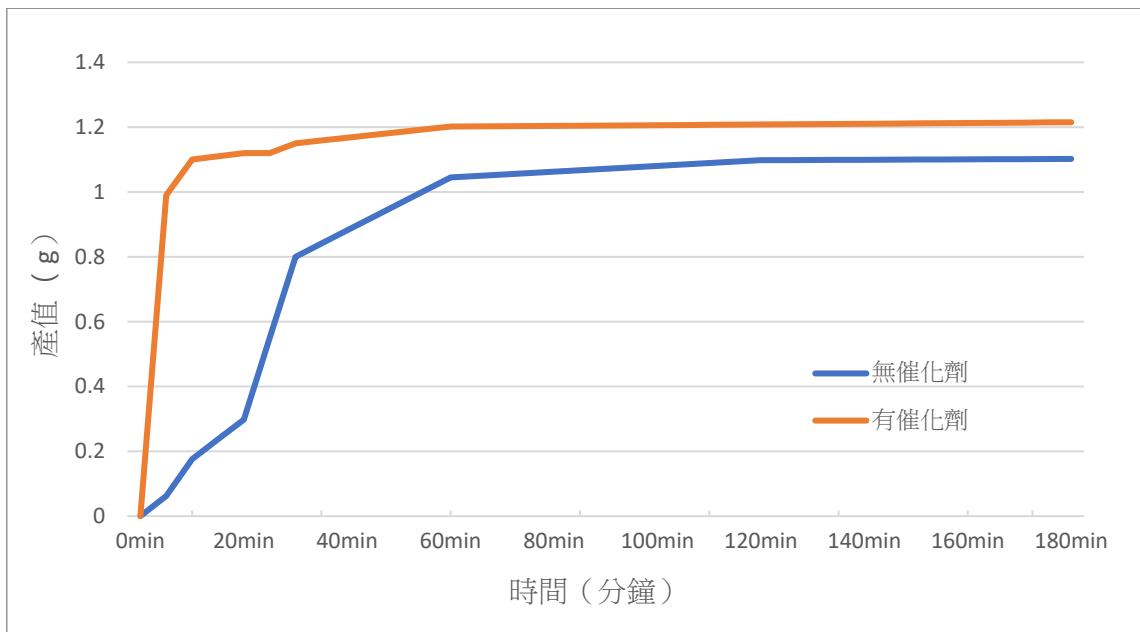


圖 3-6-1c：催化劑添加與否對於氫氧化亞銅產率之影響

表 3-6-1：催化劑添加與否對於氫氧化亞銅在固定時間之產率重量表

時間 (分鐘)	5min	10min	20min	30min	60min	120min	180min
無催化劑 (克)	0.06	0.18	0.30	0.80	1.05	1.10	1.10
有催化劑 (克)	0.99	1.10	1.12	1.19	1.20	—	—

實驗 3-6-2 催化劑的種類對 CuOH 合成產率的影響

(一) 實驗結果：

四者有機溶劑的催化效果皆非常顯著，正己烷 30 分鐘的產量僅高於控制組（以水作為催化劑），推測其極性與水差異過大導致與水無法互溶，反應速率較慢，濾液仍有氫氧化亞銅持續產生。另外，控制組在此時間限度內為產量最低速率最慢，符合預期。（表 3-6-2、圖 3-6-2）

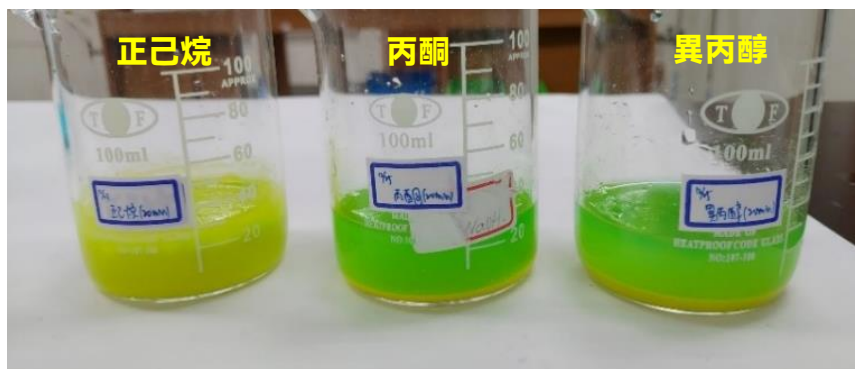


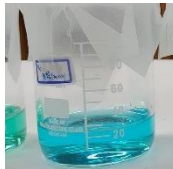




圖 3-6-2：不同催化劑未抽濾溶液澄清度比較

表 3-6-2：催化劑的種類對 CuOH 合成產率的影響結果

	正己烷	丙酮	酒精	異丙醇	水
極性參數	0.06	5.4	4.3	4.0	10.2
產量 (g)	0.85	1.17	1.14	1.11	0.78
濾液紀錄					

(二) 討論：

令人意外的，四種有機溶劑皆能加速氫氧化亞銅的生成速率，且效果皆非常顯著。正己烷因反應速率較慢所以不採用。以異丙醇作為催化劑時，產物較為濃稠會覆蓋整張濾紙，導致抽濾困難，較不實用。故丙酮和酒精為較佳的催化劑。根據實驗結果推測，酒精可能是透過改變水的極性，進而使氫氧化亞銅更難溶於水溶液中而較快析出。（表 3-6-2）

實驗 3-7 反應時不同的酸鹼值對 CuOH 合成的影響

(一) 實驗結果：

在加入氫氧化鈉以後，溶液漸漸產生顆粒狀物質，隨著氫氧化鈉的滴定而越來越多，取出後確認為藍色結晶狀物質。持續滴定 pH 值至 13，結晶仍無消失。



圖 3-7 在鹼性環境下氫氧化亞銅的製備過程（左一、二）與硫酸銅與氫氧化鈉之反應

(二) 討論：

結晶顏色較硫酸銅結晶深，透過變因氫氧化鈉推斷，應是硫酸銅與氫氧化鈉反應形成深藍色氫氧化銅（如圖 3-7 右）。此製備方法（法四）無法在鹼性環境下進行有效反應，產率較低，結合實驗 4-4，氫氧化亞銅也會與鹼進行反應，可能酸鹼值為影響不同方法穩定度之關鍵。

四、氫氧化亞銅產物的性質檢驗

實驗 4-0 氧化亞銅的製備

除購買氧化亞銅藥品之外，另外以本氏液和葡萄糖製備新鮮的氧化亞銅。製備完成後確認其與市售氧化亞銅藥品無反應性差別，後續以市售氧化亞銅進行檢測。

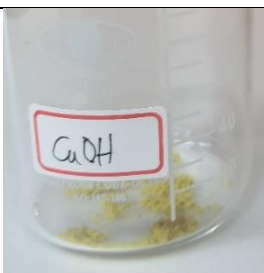
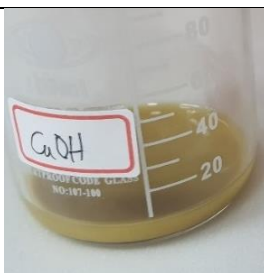
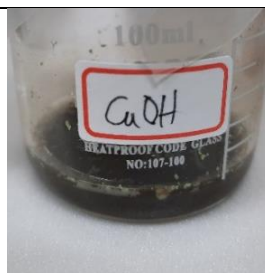
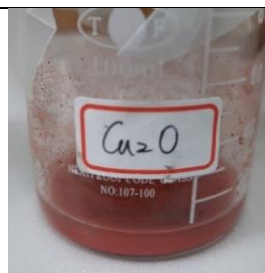


圖 4-0：以本氏液和葡萄糖製備氧化亞銅

實驗 4-1 氯化銨檢測法

氫氧化亞銅的反應速率慢，在反應初只有出現淡淡的黑色（圖 4-1-1）；氧化亞銅沒有反應。在反應數小時後，氫氧化亞銅轉為黑褐色；氧化亞銅仍沒有反應。


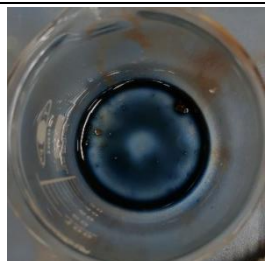

表 4-1-1：氯化銨檢測法氫氧化亞銅與氧化亞銅的比較

CuOH 反應初	CuOH 靜置一小時	CuOH 靜置四小時	Cu ₂ O (無反應)
			

實驗 4-2 濃氨水檢測法

在添加 0.1 毫升的濃氨水以後，氫氧化亞銅會立即反應，形成靛藍色溶液；氧化亞銅無反應跡象。添加 1 毫升濃氨水後，氫氧化亞銅全數被溶解，形成靛藍色溶液；氧化亞銅則是在一天後才漸漸轉為靛藍色。兩者比較之下最終結果相同，但氧化亞銅的反應速率較慢。經討論推測靛藍色物質為銅氨錯合物 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$) (表 4-2-1)

表 4-2-1：濃氨水檢測法氫氧化亞銅與氧化亞銅的比較

	添加 0.1mL 濃氨水	添加 1mL 濃氨水	靜置一天
氫氧化亞銅			

氧化亞銅



實驗 4-3 氧化還原檢測法

(一) 雙氧水檢測法

以雙氧水添加至氫氧化亞銅之中，一開始會形成綠色沉澱並瞬間大量放熱產生汽化，最後形成淡藍色溶液以及暗紅色沉澱。而氧化亞銅則不會產生反應。（表 4-3-1）

表 4-3-1：雙氧水檢測法氫氧化亞銅與氧化亞銅的比較

反應過程

	反應過程			
氫氧化亞銅				
氧化亞銅 (無反應)				

(二) 還原力檢測法

經過實驗發現，氫氧化亞銅和氧化亞銅皆有還原力可將過錳酸鉀還原（表 4-3-2）

表 4-3-2：過錳酸鉀檢測法氫氧化亞銅與氧化亞銅的比較

氫氧化亞銅

氧化亞銅



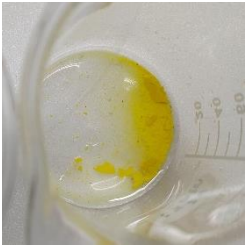
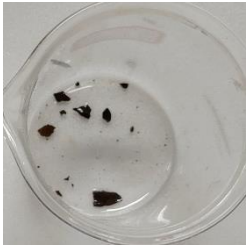
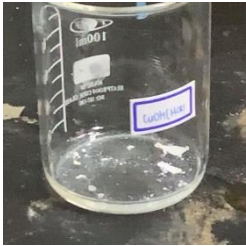
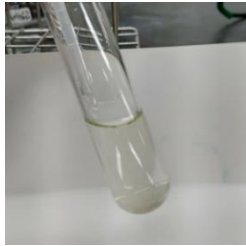


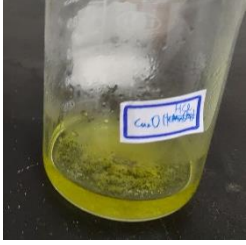

實驗 4-4 改變酸鹼值檢測氫氧化亞銅產物

取 0.1 克的氫氧化亞銅以及氧化亞銅，並分別加入不同濃度的硫酸（4M、18M）以及不同濃度之鹽酸（6M、12M）進行觀察。

比較硫酸的結果，氫氧化亞銅加入硫酸（4M）時不會產生反應，會懸浮在溶液中；加入濃硫酸（18M）時，氫氧化亞銅由黃轉棕再轉黑，溶液保持澄清。氧化亞銅不論是加入 4M 或 18M 硫酸，皆會形成藍色的硫酸銅溶液，固體外觀無發生明顯變化。（表 4-4-1）

比較鹽酸的結果，氫氧化亞銅加入 6M 鹽酸後會漸漸轉變形成白色的物質，推測為氯化亞銅沉澱；加入 12M 濃鹽酸則是完全溶解成為澄清溶液，且加入氫氧化鈉 NaOH 後會重新有黃色物質析出（見圖 4-4）。氧化亞銅加入 6M 鹽酸後會形成白色粉末，且溶液顏色轉為黃綠色。若加入 12M 濃鹽酸則會溶解氧化亞銅並形成墨綠色的溶液。

表 4-4-1：以不同濃度的鹽酸和硫酸進行氫氧化亞銅和氧化亞銅的檢驗

	硫酸（4M）	濃硫酸（18M）	鹽酸（6M）	濃鹽酸（12M）
氫氧化亞銅				
氧化亞銅				

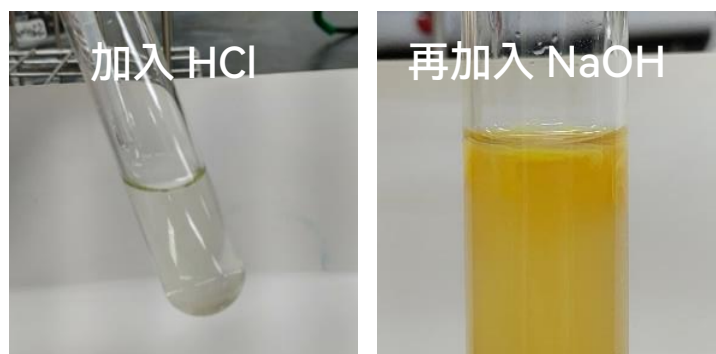






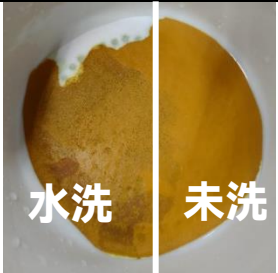


圖 4-4：改變酸鹼值檢測氫氧化亞銅產物-酸性環境

將氫氧化亞銅和氧化亞銅加入強鹼觀察，發現到氧化亞銅並不會與氫氧化鈉進行反應，而氫氧化亞銅則是轉變為橘色物質，並在加入大量氫氧化鈉以後形成靛藍色溶液以及橘紅色物質沉澱。將其抽濾後取得深橘色物質，並漸漸氧化顏色加深。以水進行洗滌時產物會大量流失並迅速氧化形成些許暗紅色物質。（表 4-4-2）

表 4-4-2：改變酸鹼值檢測氫氧化亞銅產物-鹼性環境

氫氧化亞銅			氧化亞銅 (無反應)
			
			

實驗 4-5 加熱法檢測氫氧化亞銅產物

如圖 4-5-1，氫氧化亞銅和氧化亞銅在燃燒後皆變為黑色，其中氫氧化亞銅的燃燒匙周圍會轉為暗紅色，氧化亞銅在燃燒時會有綠色火焰。將兩者燃燒剩餘產物溶於水中檢測酸鹼值，氫氧化亞銅和氧化亞銅燃燒後產物為中性，應是金屬氧化物不溶於水之故。

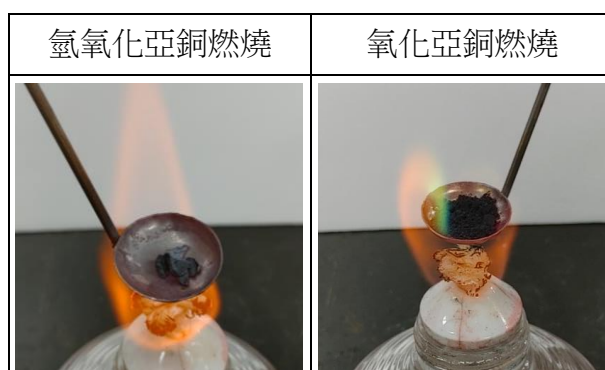


圖 4-5-1：加熱法檢測氫氧化亞銅與氧化亞銅

靜置過一段時間之後，氫氧化亞銅燃燒過後的黑色產物，會漸漸轉為暗紅色。起初認為是與雜質反應形成的誤差，因此使用硬試管進行觀察。加熱後氫氧化亞銅會先轉變為黑色物質，改變加熱時長（重複多次實驗），降溫後皆會產生紅色和綠色物質（圖 4-5-2）。

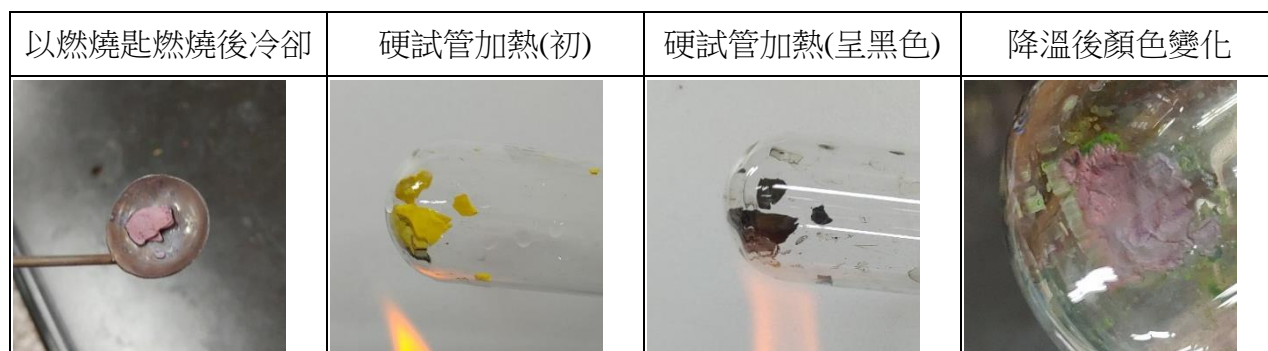


圖 4-5-2：氫氧化亞銅紅色物質的發現及以硬試管驗證

將紅綠色物質進行檢測。結合實驗 4-4，首先加入鹽酸進行檢測，觀察到物質被溶解並形成澄清溶液和些許黑色沉澱。過濾掉黑色物質後，在溶液中加入過量的氫氧化鈉後觀察到黃色物質的析出。最後將其加熱形成深藍色溶液。由顏色判斷應該不只銅離子的淡藍色所構成，因為顏色與濃氨水和氫氧化亞銅反應時所形成的顏色更為相似。

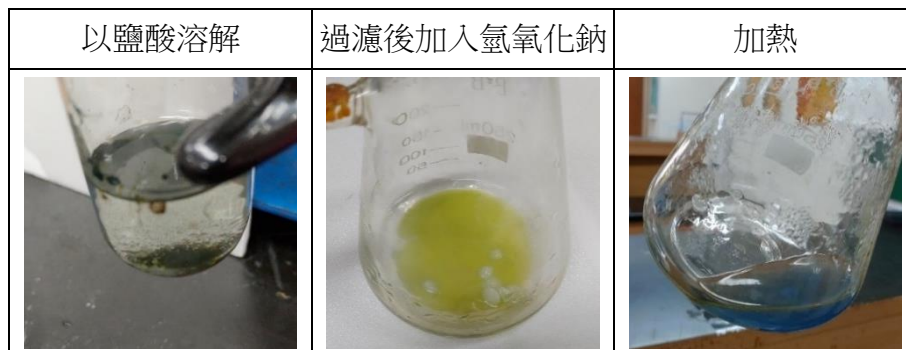


圖 4-5-3：對紅色物質進行性質檢測

實驗 4-6 以廷德爾效應進行檢定

在溶液混合之初，並無廷德爾效應，推測此時仍為真溶液。經過片刻後，可發現廷德爾效應，推測在反應過程中產物是由小分子慢慢聚合成奈米粒子再凝聚成大分子，因此在實驗中觀察到廷德爾效應從無到有再到無的過程。（圖 4-6）

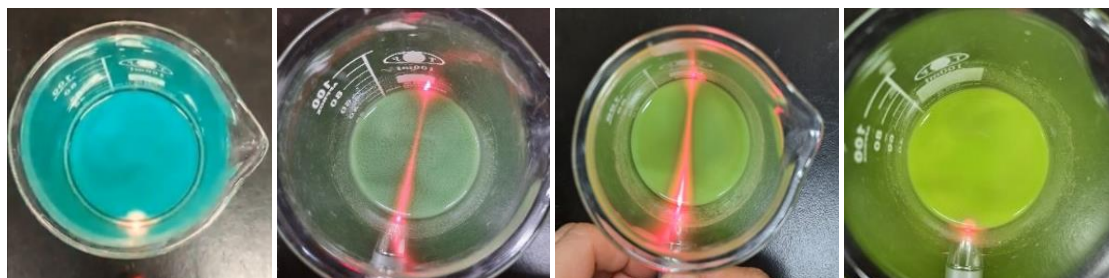
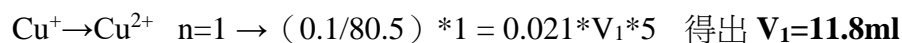


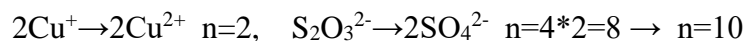
圖 4-6：透過雷射筆觀察廷德爾效應的變化

實驗 4-7 氧化還原能力檢測

1. 假設黃色產物為 CuOH



2. 假設黃色產物為 $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$



$$(0.1/239) * 10 = 0.021 * V_2 * 5 \quad \text{得出 } V_2 = 39.8\text{ml}$$

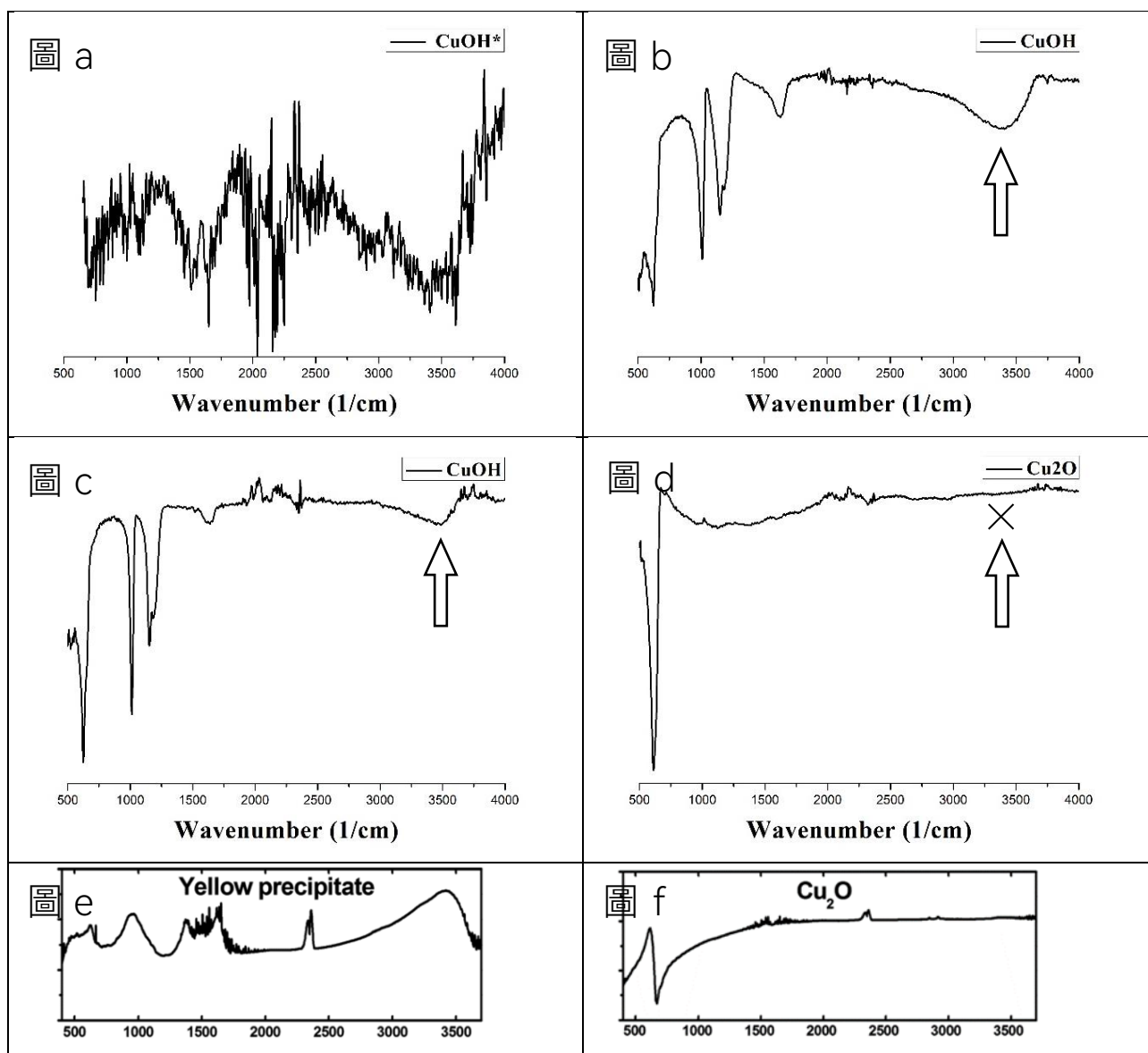
結果：滴定過錳酸鉀 19.3ml 即達滴定終點，較接近 CuOH 的當量點

討論：推測產物應該大多數為 CuOH ，但不排除可能含有少量的 $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

實驗 4-8 傅立葉遠紅外線光譜儀檢測

第一次檢測時，只檢測出一訊雜比較低之光譜圖（圖 a.），無法有效觀測出峰值。經過與檢測員討論後，推論應是樣品中的水分含量過高。檢測員在手套箱以無水乙腈重新溶解樣品，並以真空系統將溶劑與水完全抽離後，再次檢測其紅外光譜儀訊號取得了圖 b.，其中較為值得注意的是，在波數 3200 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 之間具有明顯的氫氧根振動吸收峰。

考量到原先之抽濾方法僅是在抽濾完後以刮勺刮入濃縮瓶中進行迴旋濃縮。我們懷疑有水分殘存在片狀產物中，因此我們修改烘乾流程，抽濾完後先刮取至燒杯中並加入丙酮和攪拌子將其打碎，再迴旋濃縮，以取得更為乾燥之樣品，取得了圖 c.，與文獻中的氫氧化亞銅（圖 e.）進行比較，發現皆有一較明顯之氫氧根振動峰。同時，為了比較產物與氧化亞銅的差別，我們同樣對氧化亞銅進行了檢測並取得了圖 d.以及文獻中的氧化亞銅光譜圖 f.。其中氧化亞銅在波數波數 3200 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 之間無明顯的特徵峰。因此，在我們的樣品中是具有氫氧單鍵存在的，有可能是氫氧化亞銅。



五、不同保存方式的探討

實驗 5 不同保存方式的探討

經過數周的觀察後，冷凍組的保存效果最佳，仍舊保持著亮黃色，冷藏為次，已有些微氧化產生，呈現橘黃色。減壓保存和夾鏈袋保存皆在保存一周後氧化變黑。開放靜置組氧化明顯，一天後即轉為橘紅色，並在第四天時完全轉黑。烘箱中的高溫保存效果最差，在實驗第一天即因高溫氧化。由實驗結果推斷，氫氧化亞銅對於溫度有高敏感性，不同溫度下會對其有較大的影響。對於空氣的接觸與否，相較之下影響較低。（表 5）

表 5：保存方式對於氫氧化亞銅之影響

冷凍觀察			冷藏觀察		
第 0 天	第 9 天	第 15 天	第 0 天	第 9 天	第 15 天
夾帶密封			減壓保存		
第 0 天	第 3 天	第 9 天	第 0 天	第 4 天	第 9 天
烘箱保存			開放靜置		
第 0 天	第 1 天	第 4 天	第 0 天	第 1 天	第 4 天

六、綜合討論

(一) 製備方法

整理四種製備氫氧化亞銅的方法，可整理成如下圖 6 所示。法二是以銅金屬、銅離子與與離子製備氫化亞銅再調鹼而成。而法三和法四則是以銅離子與還原劑製備而成。其中在文獻中也發現使用法四但不同配比和酸鹼值以製備氧化亞銅的實驗。因此透過改變酸鹼將 CuOH 轉化為氧化亞銅是有其可能性存在。

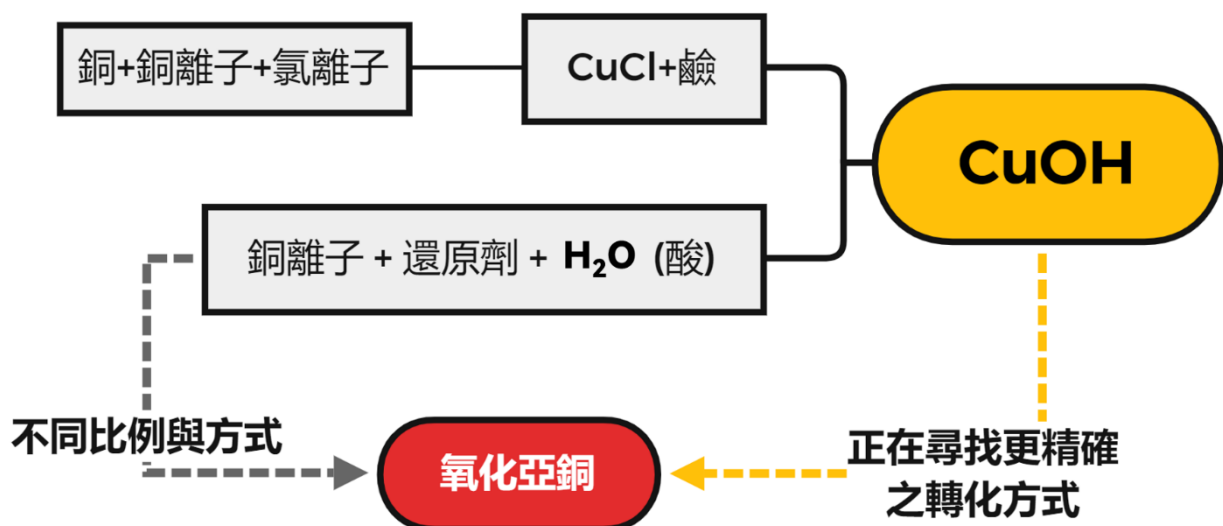


圖 6：氫氧化亞銅製備與轉換成氧化亞銅之綜合討論

陸、結論

- 一、綜合以上的實驗結果得知，四種方法中以硫酸銅-硫代硫酸鈉製法的效果最佳，在硫酸銅與硫代硫酸鈉為 1：1 的情況下，攪拌 30 分鐘，水洗 100 毫升、丙酮洗 30 毫升，並以迴旋濃縮乾燥所得的產物最純。保存方面，以冷凍的方式保存效果較佳。
- 二、反應過程中除了添加酒精外，丙酮或異丙醇亦可增加反應速率具有催化效果，皆可改變溶液極性使氫氧化亞銅快速析出。
- 三、本實驗黃色產物經氯化銨、氨水、燃燒、氧化還原和酸鹼法檢測，證據顯示它不是較安定的氧化亞銅，應該是氫氧化亞銅。並且氫氧化亞銅在生成的過程中具有廷德爾效應。
- 四、以傅立葉遠紅外線光譜儀檢測後，在波數 3200 至 3400 之間觀測到氫氧根的存在，是除化學性質外，對於產物化學組成上較直接之氫氧化亞銅證明。
- 五、氫氧化亞銅以冷凍組保存效果最佳，數周後仍可保持著亮黃色，冷藏為次。氫氧化亞銅對於溫度有高敏感性，不同溫度下會對其有較大的影響。對於空氣的接觸與否，相較之下影響較溫度低。

柒、未來展望與應用

氫氧化亞銅能做為氧化亞銅之前驅物，具有深入研究以及推廣應用的價值。本實驗作為台灣氫氧化亞銅研究的先驅者，奠定了氫氧化亞銅的基礎、穩定的製備方法以及化學性質的初步鑑定。對於轉化成氧化亞銅的實驗條件，我們目前尚未找到最適切的反應條件，未來有機會，我們希望使用更精準和直接的方式，來進行氧化亞銅的轉化。至於其相關的實驗以及進一步的性質檢測和應用延伸，將期待後人進行更深入的研究。

捌、參考文獻資料

1. Sushma Yadav, Arti Jainb and Priti Malhotra. (2019) . A review on sustainable routes of synthesis and applications of Cuprous Oxide Nanoparticles and their Nanocomposites. *Green Chem.*, 21, 937-955
2. P. J. Rowe. (1949) . Production of Cuprous Hydroxide and Cuprous Oxide, Pat 2,474-497
3. 洪煌生 (2019) 《高一基礎化學》 1-5 氧化還原反應。
4. Inna L. Soroka, Andrey Shchukarev, Mats Jonsson, Nadezda V. Tarakina and Pavel A. Korzhavyi. (2013) . Cuprous hydroxide in a solid form: does it exist? *Dalton Trans.*, 42, 9585–9594
5. 李首代 (2004) ，常溫下氫氧化亞銅的合成，天津化工，05 期
6. Inna L Soroka, Mats Jonsson, Nadezda V Tarakina. (2016) . Cuprous hydroxide: Synthesis, structure and physical properties. Swedish: svensk kärnbränslehantering.