

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P6118017

※ 申請日期：P6.5.21

※IPC 分類：C01G 3/05, (2006.01)

C75B1/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以氯化亞銅為主之材料，以及該材料之製備方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

白育綸

代表人：(中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(408)台中市大墩 10 街 207 號 5 樓之 1

國 籍：(中文/英文)

中華民國

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 白育綸

2. 水晨凱

3. 顧哲榮

國 籍：(中文/英文)

皆為中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

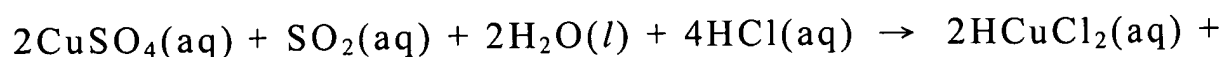
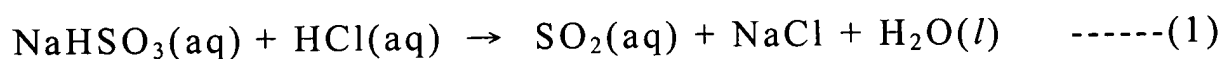
本發明是有關於一種以氯化亞銅為主之材料，特別是指一種以電化學方法製備而成之以氯化亞銅為主之材料。另，本發明亦有關於一種該材料之製備方法。

【先前技術】

氯化亞銅【copper(I) chloride, CuCl】之外觀呈白色立方體結晶，其具有多項用途，例如，在化學合成工業上可作為縮合劑、催化劑和還原劑，也可作為硝化纖維的脫硝劑、氣體分析處理之氧氣和一氧化碳的吸收劑，另亦可被用作為殺蟲劑或防腐劑。

近年來消費市場對於抗菌材料的需求與日俱增，其中較常被使用的是二氧化鈦(titanium dioxide, TiO₂)，然而二氧化鈦卻需要在有光線的環境下，才能啟動其抗菌機制，換言之，當環境缺乏光線時，二氧化鈦並無用武之地，但缺乏光線的環境卻易使細菌或各式微生物孳生。因此，相關業界亦急欲尋找可在無光照環境下發揮抗菌功效的物質，而氯化亞銅即基於其不受光照限制的抗菌性，日漸受相關業者所重視。

一般的氯化亞銅製備方法是在水溶液環境下，依序利用以下所述之三道化學反應方程式，而沉澱出氯化亞銅晶體：



銅在該反應環境中形成氯化亞銅。

因此，申請人首先嘗試藉由一電化學方法，來探討從一銅片直接獲得一以氯化亞銅為主之材料的可能性，未料此技術創意不但被成功地施行，且是在短時間內就獲得一以氯化亞銅為主之材料！

因此，本發明之第一目的，即在提供一種以氯化亞銅為主之材料，其包含有複數個氯化亞銅晶體顆粒。該材料是藉由將一其表面具有一形成區域的基材浸入在一包括有氯離子，與含有硫之陰離子的水溶液中以作為一電極，並對該水溶液通入不對稱交流電地進行一通電處理，使該形成區域進行反應而獲得；其中，該形成區域之材質是以銅為主，且當進行該通電處理時，施加在正極上的電壓值為 4 伏特以上，而施加在負極上的電壓值是不大於施加在正極上的電壓值的 0.5 倍。

於上述本發明以氯化亞銅為主之材料所採用的製備方法，主要是使一於其表面處具有一其材質是以銅為主的形成區域的基材，藉由該通電處理，來使得該形成區域在該水溶液所形成的化學環境下，讓銅能較穩定地以一價銅之未完全氧化的狀態存在，繼而與氯離子作用而生成氯化亞銅晶體，並進一步形成本發明之以氯化亞銅為主之材料；另一方面，由於該形成區域的銅是藉由該不對稱交流電的作用而在其還原態及氧化態之間來回轉變，因此縱算銅是處在被過度氧化之 Cu^{2+} 狀態，或是被過度還原之金屬銅(0 價)狀態，仍都有機會再被轉變至 Cu^+ ，且當銅為金屬銅狀

態時也能再被提供以進行其他應用，不致浪費。

另有關於該水溶液中的其他成分則亦會因為該通電處理而發生變化，例如水可能被分解為氧氣及氫氣，以及氯離子可能被氧化而生成氯氣等，因其等現象已是本發明相關技術領域中極為熟知者，故在本案中暫未予以討論；而該種特殊交流電模式的通電處理(施加在正極上的電壓值為4伏特以上，施加在負極上的電壓值是不大於施加在正極上的電壓值的0.5倍)，則是申請人在多次試驗後得知之適用於本發明方法的必要操作參數。

申請人推測，本發明是藉由該通電處理而誘發該基材之形成區域上的銅，以及該水溶液中之含硫的陰離子，各自快速且往復地進行氧化及還原反應，且所共同形成的化學環境是有利於銅以未被完全氧化的狀態存在，進而使氯化亞銅晶體陸續生成，而此推論也被申請人藉由後續各實施例而證實。

而本發明的特色之一，則是該以氯化亞銅為主之材料，是可為零散態的氯化亞銅晶體顆粒，或相互接附而形成一氯化亞銅膜，且兩相鄰者之間是存在有一晶界的氯化亞銅晶體顆粒，也就是該等氯化亞銅晶體顆粒並不需要黏著劑，彼此就能相互附接。

申請人亦推測，當本發明材料之氯化亞銅晶體彼此之間是相互接附時，其發生的原因可能是，該基板之形成區域上的銅原子彼此之間原本就已是相互緊密連結，再加上電流流經，促使反應快速發生而讓氯化亞銅晶體在短時間

內直接生成，於是未能及時彼此分離；再者，氯化亞銅晶體之四面體型的結構，可能亦使得其尖端處易聚集電流，因此強化了在形成過程中晶體與晶體之間的作用力，故而接附在一起。

申請人亦進一步推測，當該基材之形成區域除了主要包含有銅以外，當更包含有氧化銅時，形成氧化銅的二價銅亦會因為此特殊的化學環境，而在該通電處理的進行下，亦轉換成氯化亞銅晶體顆粒；再者，氧化銅的結構較為鬆散，因此在電流的衝擊下將更有利於基材上的 0 價銅或二價銅轉化成一價銅，再與氯離子相互作用，形成氯化亞銅。

本發明之第二目的，則是提供一種以氯化亞銅為主之材料的製備方法，包含以下步驟：

- (A) 提供一基材，其表面是具有一形成區域，且該形成區域之材質是以銅為主；
- (B) 提供一水溶液，其包括有氯離子，與含有硫之陰離子；以及
- (C) 將該基材浸入於該水溶液中並作為一電極，來對該水溶液通入不對稱交流電地進行一通電處理，使該形成區域進行反應而得一以氯化亞銅為主之材料，其包含複數個氯化亞銅晶體顆粒；其中，當進行該通電處理時，施加在正極上的電壓值為 4 伏特以上，施加在負極上的電壓值是不大於施加在正極上的電壓值的 0.5 倍。

本發明第二目的之氯化亞銅製備方法，不但可極快速且低成本地製備出氯化亞銅，且能透過直接使用一其表面上具有形狀概呈平板狀之形成區域的基材，來進行該製備方法，就能獲得具有廣大作用面積的以氯化亞銅為主之材料，來達成本發明之第一目的，因而非常有利於工業化大量製造氯化亞銅，而此等優勢也是習知各製備方法所望塵莫及的。

另一方面，因為本發明以氯化亞銅為主之材料是由原本該基材之形成區域上的銅所直接反應而成，故透過反應條件之控制，即可使得該氯化亞銅為主之材料是以氯化亞銅膜的方式存在(也就是各氯化亞銅晶體顆粒是彼此穩固地相互接附著)，或者是以零散的氯化亞銅晶體顆粒存在。就該氯化亞銅膜而言，其可避免氯化亞銅晶體顆粒飛散在空氣中，進而使得操作人員因吸入該等顆粒所造成之生理危害的發生機率被大幅度降低。而除了控制反應條件以外，該等散亂顆粒也可藉由研磨上述氯化亞銅膜來獲得。

【實施方式】

本發明第一目的之以氯化亞銅為主之材料，其是藉由將一其表面具有一形成區域的基材浸入在一包括有氯離子，與含有硫之陰離子的水溶液中以作為一電極，並對該水溶液通入不對稱交流電地進行一通電處理，使該形成區域進行反應而獲得；其中，該形成區域之材質是以銅為主，且當進行該通電處理時，施加在正極上的電壓值為 4 伏特以上，而施加在負極上的電壓值是不大於施加在正極上的

電壓值的 0.5 倍。

在本文中，「不對稱交流電」係意指施加在正極與負極上之電壓值不相等。

該基材表面上之形成區域的材質是以銅為主，因此該基材可以直接為一銅片，如以下實施例中所示範的；另擇地，當該基材之非屬於該形成區域的部分，與該形成區域是分屬不同材質時，該基材是可用任何習知的方法而製得，只要其表面上之形成區域的材質是以銅為主即可，例如藉由各種鍍著技術(電鍍、無電鍍、濺鍍等)來在一用以作為底材之導電性物質的表面鍍上銅，而形成該基材之形成區域；而為利於基材上的銅在電流的衝擊下與氯離子相互作用，形成氯化亞銅，較佳地，該形成區域之材質是更包含有氧化銅。以上各種相關製備技術已非常習知，故在此不予贅述。

而為利於氯化亞銅晶體之形成，建議該水溶液內的各種相關離子是具有一定程度以上的濃度。較佳地，該水溶液內的氯離子濃度是在 0.1 M 以上；更佳地，是介於 0.1 M~15 M 之間。於以下各實施例中所示範的，該水溶液內的氯離子濃度是 1 M。

另對於該含有硫之陰離子而言，其是藉由將一可在水中形成該含有硫的陰離子之前驅物進行溶解而產生；進一步地，該前驅物是硫酸、硫酸鹽、亞硫酸、亞硫酸鹽、硫代硫酸、硫代硫酸鹽，或其等之一組合。更佳地，該前驅物是硫酸鹽；於以下各實施例中所示範的，該前驅物是硫

酸鈉。再者，基於成本考量，該含有硫之陰離子的種類較佳地是硫酸根離子。

就一公升之該水溶液內所溶有之該前驅物的莫耳數，較佳地，是在 0.1 莫耳以上；更佳地，是介於 0.1 莫耳~10 莫耳之間。於以下各實施例中所示範的，一公升之該水溶液內所溶有之該前驅物的莫耳數，是 1 莫耳。

而依申請人之觀察，不論該欲進行通電處理之水溶液的 pH 值為何，皆可順利獲得本發明以氯化亞銅為主之材料，然該水溶液呈酸性，則是一較有利的條件。較佳地，該水溶液的 pH 值是介於 2~7 之間；更佳地，是介於 2~4 之間，如以下實施例中所示者，且在進行該通電處理前，該水溶液的 pH 值是 2。

有關於該通電處理，是可在任何溫度下進行，只要該水溶液是維持在液態即可。較佳地，是在介於 10°C~70°C 之間的環境下進行；更佳地，是在 20°C~40°C 之間的環境下進行。就以下實施例中所示者，該通電處理是在 25°C 的環境中進行。

進行該通電處理時，可選用任何可導電之材質來作為電極，例如碳、鎳、鉑、金、銀，或銅；基於相關技術領域作業習慣之考量，較佳地，是以碳材、鉑片或銅片來作為另一電極。而於本案實施例中所示範的，是以該基材做為兩電極中之一者，另一電極則是選用一鉑片材。

該通電處理，是對該水溶液通入一不對稱交流電，且使施加在正極上的電壓值為 4 伏特以上，而施加在負極上

的電壓值是不大於施加在正極上的電壓值的 0.5 倍；較佳地，施加在正極上的電壓值是介於 4 伏特～30 伏特之間；更佳地，是介於 6 伏特～10 伏特之間。另，實務操作上，較佳地，是採用循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)或脈衝反轉法(Pulse-Reverse Electroplating, PR)來進行該通電處理，如以下實施例中所示範的；更佳地，是採用脈衝反轉法。

另一方面，不論該通電處理所施加的頻率為何，都可配合其他操作條件之變化而完成本發明，故不應加以限制其頻率範圍。較佳地，該交流電之頻率是介於 0.001~1000 Hz 之間；更佳地，是介於 0.01~100 Hz 之間。如以下實施例中所示範的，所通入之交流電的頻率為 0.1 Hz。

本發明以氯化亞銅為主之材料所包含之複數個氯化亞銅晶體顆粒，會先以一氯化亞銅膜之態樣呈現；而因為該氯化亞銅膜是由該形成區域進行反應而獲得，故該氯化亞銅膜是附著在一由該基材所形成之基材層上，且該基材層亦是可被包含在本發明以氯化亞銅為主之材料內。

另，在原物料含量充足的前提下，延長該通電處理之時間，將有利於該氯化亞銅膜的厚度增加。基於成本以及目前氯化亞銅應用上所需效能之考量，較佳地，該氯化亞銅膜的厚度是介於 1 μm ~100 μm ；更佳地，是介於 5 μm ~30 μm 。

後續，該氯化亞銅膜是可自該基材層上被剝離下來，例如將該以氯化亞銅為主之材料置放在 1 M 之氫氧化鈉(NaOH, sodium hydroxide)水溶液中，作為陽極，並以外來

電源提供 1.2 V 之電壓值來進行一通電處理；以下將此剝離氯化亞銅膜之程序稱為「陽極溶解處理」。而實務上，該陽極溶解處理之各項操作參數，是可供具有本發明相關技術領域之通常知識者，依其需求並配合適度試驗而拿捏。

另一方面，隨著通電處理時間之增加，本發明以氯化亞銅為主之材料除了會以一氯化亞銅膜之態樣呈現以外，亦將會以零散的氯化亞銅晶體顆粒之態樣存在，該等晶體顆粒當可在該通電處理結束之後被收集以進一步地被運用。較佳地，該氯化亞銅晶體顆粒的粒徑，是介於 $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $1.5\ \mu\text{m}$ 之間；更佳地，是介於 $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ 之間。

本發明第二目的之一以氯化亞銅為主之材料的製備方法，包含以下步驟：

- (A) 提供一基材，其表面是具有一形成區域，且該形成區域之材質是以銅為主；
- (B) 提供一水溶液，其包括有氯離子，與含有硫之陰離子；以及
- (C) 將該基材浸入於該水溶液中並作為一電極，來對該水溶液通入不對稱交流電地進行一通電處理，使該形成區域進行反應而得一以氯化亞銅為主之材料，其包含複數個氯化亞銅晶體顆粒；其中，當進行該通電處理時，施加在正極上的電壓值為 4 伏特以上，施加在負極上的電壓值是不大於施加在正極上的電壓值的 0.5 倍。

而本發明第二目的之氯化亞銅製備方法中，各操作條

件的變化與較佳、更佳態樣，則雷同於先前本發明第一目的中所述者，故在此不予贅述。

以下將以兩實施例進一步說明如何進行本發明之氯化亞銅製備方法，而獲得所欲之氯化亞銅晶體、氯化亞銅膜，及以氯化亞銅為主之材料；惟該等實施例僅為例示說明之用，而非用以限制本發明。

< 實施例 >

化學品暨相關用品

1. 銅基材：長度為 1.1 cm，寬度為 0.9 cm，純度為 99.95%之一銅片，由台灣三群有限公司製造。
2. 鉑片：長度為 1 cm，寬度為 1 cm，純度為 99.99%，由美國 SIGMA 股份有限公司製造。
3. 三氯乙烯($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, trichloroethylene)：由德國默克公司製造。
4. 氯化鈉(NaCl , sodium chloride)：由德國默克公司製造，為特級試藥級。
5. 硫酸鈉(Na_2SO_4 , sodium sulfate)：由德國默克公司製造，為特級試藥級。
6. 濃鹽酸(HCl , hydrochloric acid)：由德國默克公司製造，為特級試藥級。
7. 氫氧化鈉(NaOH , sodium hydroxide)：由德國默克公司製造，為特級試藥級。

功效或性質測試

針對下面各實施例進行下列之各項測試，以了解其結

構與化學組成：

1. SEM/EDX 測試：

利用日本 Rigaku 公司製造的掃描式電子顯微鏡/X-射線能譜分析儀(scanning electron microscope/ energy dispersive X-ray analyzer, 以下簡稱為「SEM/EDX」)，觀察實施例之晶體的表面並量測該晶體膜之厚度。再者，將各實施例上之晶體取下，繼而使用 EDX 測試該等晶體各自所含的元素之種類，以及數量比例；操作參數如下：掃描表面區域面積為 $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ 、測試時間為 100 秒，使用的電子束強度為 10 KeV。

2. XRD 測試：

利用日本 Rigaku 公司製造，型號為 D/max-2500 的 X 射線繞射儀(以下稱為『XRD』)，並且以電壓 30 kV、電流 20 mA、掃描範圍由 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 、掃描速率為 $4^\circ/\text{min}$ 、自動紀錄 X 光強度及銅靶 $\lambda=1.54\text{\AA}$ 之條件，分別對實施例以及一市售之氯化亞銅粉體【由德國默克公司製造，為 GR 級(Guarantee Reagent)】進行 XRD 分析，以檢測各實施例上之晶體的結晶峰位置，並將其等之測試結果與該市售商品者，以及取自資料庫--「JCPDS」(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)中的 CuCl 晶體之 XRD 圖譜(其名稱為「Nantokite」)相互比對，藉由評估實施例上之晶體顆粒在結晶結構與結晶性上，和市售氯化亞銅結晶之雷同性，以判斷其是否為氯化亞銅。

< 實施例 1 >

以本發明製備方法(利用循環伏安法進行通電處理)來製備一以氯化亞銅為主之材料；其製備步驟如下：

(A) 提供基材，以及該基材之前處理：

本實施例是以一銅片直接作為基材，於是該形成區域即是該基材之表面；該銅片於三氯乙烯內浸泡 30 秒後以去離子水沖洗，繼而藉由一電源供應器(台灣固緯股份有限公司製，型號為 DC3030)，使該銅片置於在一 0.1 M 之 NaOH 水溶液內並通以 40 mA cm^{-2} 之電流，進行 10 分鐘以除去雜質，再將該銅片轉置於去離子水中，藉由一超音波振盪器(德國 BRANSON 公司製，型號為 2201)振盪 5 分鐘以洗淨該基材，之後乾燥以備用。

(B) 提供一水溶液：

其配置方法是將 1 莫耳的硫酸鈉與 1 莫耳的氯化鈉溶於 850 ml 的水中，以濃鹽酸與水調整體積和 pH 值，而獲得一最終體積為 1 公升，pH 值為 2 之一水溶液；備用。

(C) 通電處理：

將一鉑片以及一已進行上述前處理之銅片，浸入於 500 ml 之該水溶液中(該水溶液溫度為 25°C)，並以該銅片、鉑片為電極地分別接上該電源供應器，以掃描電位為 6 V 至 -2 V、頻率為 0.1 Hz、掃描速度為 20 mV/s、成長圈數為 30 圈之參數設定，來進行循環伏安法，歷時 10 分鐘。

當該通電處理進行約 3 分鐘，即可觀察到該銅片上已有晶體顆粒形成，且逐漸形成一膜；於該通電處理進行 10

分鐘後獲得一材料，其包含有一晶體膜，與一供該晶體膜所附著且由該銅片所形成之基材層，而該晶體膜是包括有複數彼此相互接附之白色晶體顆粒。之後，該材料將以水進行清洗後乾燥。

<實施例 2>

以本發明製備方法(利用脈衝反轉法進行通電處理)來製備一以氯化亞銅為主之材料；其製備步驟如下：

本實施例的操作方式與實施例 1 大致相同；唯不同之處是在於，在本實施例的步驟(C)「通電處理」中，是以脈衝電位為 6 V、反轉電位則為 -2 V、脈衝電位的反應時間為 8 秒、反轉電位的反應時間為 2 秒、頻率為 0.1 Hz，與工作循環(duty cycle)次數為 40 之參數設定來進行脈衝反轉法(電位隨時間變化之關係圖上呈現出一方形電位波)；同樣地，於該通電處理進行約 3 分鐘，即可觀察到該銅片表面上已有晶體形成；於該通電處理進行 10 分鐘後所獲得的一材料，其結構亦與實施例 1 所獲得者相似。

值得一提的是，在進行上述實施例 1、2 時，隨著該通電處理時間之延長，可陸續觀察到亦有零散態的晶體顆粒在水溶液內沉澱出來。

另，將各實施例所得之材料施以陽極溶解處理，可將其等之晶體膜完整地剝下，且該膜上之晶體顆粒依然是相互接附，並未散碎掉。其中，實施例 1 所得的晶體膜之厚度為 10 μm ，而實施例 2 所得者則為 15 μm 。

各實施例之測試結果：

<i>SEM 觀察

經由 SEM 之觀察，實施例 1、2 材料之表面型態分別如圖 1、2 所示，其中呈長條狀之少量晶體，依其表面結晶形狀以及顏色，顯示其為氫氧氯化銅【 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 】，此乃是氯化亞銅與水反應而形成；而其他較呈四面體型之晶體顆粒的粒徑，實施例 1 者約是介於 $0.01\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ 之間，而實施例 2 者則約是介於 $0.01\ \mu\text{m}\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之間。另，經過量測，該各實施例所得之材料上的晶體膜的厚度，分別約為 $15\ \mu\text{m}$ 及 $10\ \mu\text{m}$ 。

<ii>EDX 測試

以下表一為實施例 1、2 材料被施以陽極溶解處理而將其等之晶體膜剝下後進行 EDX 測試，並分別獲得一如圖 3、4 所示之 EDX 成份組成積分圖譜，之後經過軟體之積分處理，於以下表一中列出所獲得之該晶體膜的元素組成比例。

需先說明的是，因氯化亞銅本身的穩定度並不高，故在形成之後就會有與水或氧作用之趨勢，因此，若該材料上的晶體顆粒即是氯化亞銅，則在 EDX 測試中就有可能會測得氧原子的存在，換言之，當各實施例所得之材料，是在製出後不久即進行 EDX 測試，且結果顯示出其等之晶體中的元素組成，絕大多數是氯原子及銅原子，且數量接近 1：1，即表示該等晶體為 CuCl ：

表一

實施例 1	元素	重量%	原子數 %	實施例 2	元素	重量%	原子數 %
	O	4.53	12.83		O	4.53	12.83
	Cl	33.71	43.10		Cl	35.71	44.10
	Cu	61.76	44.06		Cu	59.76	43.06
	總計	100	99.99		總計	100	99.99

由該表格中之數據顯示，可推論各實施例所得之材料上的晶體顆粒，確實為氯化亞銅。

<iii>XRD 測試

參見圖 5、6，圖 5 為資料庫--「JCPDS」中所收錄之 CuCl 晶體的 XRD 圖譜(Nantokite)，圖 6 為取市售商品(由德國默克公司製造之特級試藥級的 CuCl)進行 XRD 測試之結果。而實施例 1、2 之材料上的晶體膜進行 XRD 測試，所得的圖譜則如圖 7、8 所示。

比對圖 7、8 所表示之實施例 1、2 材料之 XRD 圖，與圖 5、6 之源自於資料庫圖譜與氯化亞銅市售商品的 XRD 圖上之各主要波峰，顯然地與圖 7、8 中之波峰相互對應，且各圖中波峰之間的強度比例，也甚為一致，顯現各實施例所得之材料上的氯化亞銅晶體顆粒除了亦符合該資料庫中對於 CuCl 之 XRD 結構鑑定以外，該等材料上的氯化亞銅晶體顆粒的結晶品質，與該市售商品也幾無差異。

因此，自以上各種測試之結果，可證實經由本發明製備方法而獲得的上述實施例 1、2 之材料，其所包含的晶體顆粒之成分，確實是氯化亞銅。由上可知，本發明以氯化亞銅為主之材料的製備方法可在極短的時間內就獲得氯化

亞銅晶體，且該等氯化亞銅晶體彼此接附是直接以一晶體膜的形式，形成在該基材表面之形成區域上，或者是呈零散態樣。

而當該等氯化亞銅晶體是直接形成該晶體膜時，因其已附著在一基材層上，故業者當可不需要再透過黏著的方式，來將零散的氯化亞銅晶體固定住，進而使得製備作業之便利性大幅提高，有效降低成本；且因其等晶體顆粒彼此之間相互固著，故能大幅避免顆粒四處飛散，而接觸至人員的皮膚甚至被吸入體內，造成生理上的危害。

另外，由於本發明以氯化亞銅為主之材料是經由電化學方法製得，因此不但各項相關設備與原料皆容易獲得，操作簡單，製備時間更僅需短短數分鐘，且若欲獲得具有特定形狀或面積的以氯化亞銅膜，則只要讓該基材之形成區域，是具有所欲的形狀或面積，並將該基材置放於具有氯離子，及含有硫之陰離子的水溶液內，進行上述的通電處理，即能獲得。故本發明氯化亞銅之製備方法，只需要極低的成本就能成功進行，且當欲製備較大面積的以氯化亞銅為主之材料，也毫無困難。

再者，就該等實施例所獲之材料的各項測試數據，不但與資料庫中氯化亞銅圖譜中所載述的資訊相同，亦已證實本發明以氯化亞銅為主之材料上之晶體顆粒的品質，幾乎可比擬由知名大廠所提供的氯化亞銅市售商品。

因此，基於以上所述之本發明以氯化亞銅為主之材料的晶體固著性及其製備方式，而提供相關業界一種品質極

高、成本更低、效果較佳，且製備過程安全無虞的以氯化亞銅為主之材料，從而克服長久以來習知各種氯化亞銅晶體之製備方法，以及操作零散態氯化亞銅晶體所具有的各種缺點；不難預料，本發明的各項目的，勢必能成功地降低氯化亞銅的製造成本，而可讓相關業者提供低價且品質優異的以氯化亞銅為主之材料，進而為相關業者創造更鉅大的商業利益。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一俯視圖，說明本發明以氯化亞銅為主之材料實施例 1 藉由 SEM/EDX 之觀察，其上之晶體顆粒所呈現的態樣；

圖 2 是另一俯視圖，說明本發明以氯化亞銅為主之材料實施例 2 藉由 SEM/EDX 之觀察，其上之晶體顆粒所呈現的態樣；

圖 3 是一 EDX 成份組成積分圖譜，說明本發明以氯化亞銅為主之材料的實施例 1，藉由 EDX 測試後所得之組成元素分布結果；

圖 4 是另一 EDX 成份組成積分圖譜，說明本發明以氯化亞銅為主之材料的實施例 2，藉由 EDX 測試後所得之組成元素分布結果；

圖 5 是一 CuCl 之 XRD 圖譜，轉錄自資料庫--「JCPDS」，該圖譜之名稱為「Nantokite」；

圖 6 是另一 CuCl 之 XRD 圖譜，所使用的 CuCl 是取自市售商品；

圖 7 是另一 CuCl 之 XRD 圖譜，說明實施例 1 進行 XRD 之測試結果；及

圖 8 是另一 CuCl 之 XRD 圖譜，說明實施例 2 進行 XRD 之測試結果。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明提供一種以氯化亞銅為主之材料，其包含有複數氯化亞銅晶體顆粒，該材料是藉由將一其表面具有一形成區域且該形成區域之材質是以銅為主的基材，置入於一內包括有氯離子與含有硫之陰離子的水溶液中並通入特定模式之不對稱交流電後獲得，該材料所包含之晶體顆粒是可相互附接地呈膜狀，如此可避免飛散後接觸人體或被吸入所導致的危險，晶體亦可呈零散態，且該材料可更包含供該膜設置的基材層，而本發明亦提供該材料的製備方法，主要是利用電化學的方式來製備氯化亞銅，而具有成本低、易操作等各項優點。

六、英文發明摘要：

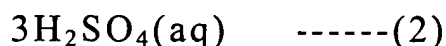
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

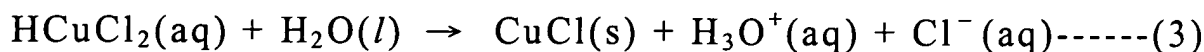
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



100年6月24日修正



另外，目前尚有許多製備方法陸續被開發出來，但都是使用濕式化學方法，也就是在水相中利用多種化學物料來相互反應，而合成出氯化亞銅；例如於中國論文期刊「環境污染與防治」第 22 卷第 4 期(2000 年 8 月)第 10 頁，以及中國論文期刊「濕法冶金」第 23 卷第 1 期(總第 89 期，2004 年 3 月)第 29 頁中所報導者。

以上所述的這些方法都是獲得呈零散晶體態的氯化亞銅，其等之粒徑範圍約在 $2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ ；氯化亞銅晶體將被收集以進行後續運用，例如供業者藉由黏著劑來將零散狀之氯化亞銅固定在一底材上，以形成一抗菌材料。

由於上述氯化亞銅之製備方法都是在水溶液環境下，利用多項物料產生化學反應，因此具有物料成本高、製程繁複且時間長等缺點，而導致現在氯化亞銅的市場價格居高不下；另一方面，其等所製得的氯化亞銅是呈零散晶體態。

因此就目前為止，氯化亞銅都是以其零散晶體態來被加以應用；但是，氯化亞銅對生物體具有強刺激性，因此呈零散細微顆粒狀的氯化亞銅容易在操作過程中飛散，一旦接觸到操作人員的皮膚或眼睛不但會發癢起泡，刺激眼睛流淚，若是被操作人員吸入體內，後果則更是不堪設想

100年6月24日

。所以，若氯化亞銅晶體間能相互連結而形成一氯化亞銅膜，待有需要時再被研磨成顆粒狀，則上述操作人員之危害的發生將可減少。

由此可見，目前各項製備方法都需使製造商承擔高成本，因此，低成本的氯化亞銅製備方法是被需要的；更進一步地，基於操作安全性的考量，一包含有複數相互接附之氯化亞銅晶體顆粒的氯化亞銅膜，以及一不需經由黏著處理而直接被獲得之以氯化亞銅為主之材料，也是相關領域所需要的。

【發明內容】

就銅的電子組態而言，其傾向於被氧化而形成銅離子(Cu^{2+})以穩定地存在，特別是當銅處在於一足以使其被完全氧化的環境中時。

氯化亞銅普遍地存在於青銅古器上。而青銅是銅與錫的合金，當青銅長久地被存藏在一氧氣不足的環境下(例如一密閉之墓穴中)，再加上錫的活性較高(也就是被氧化的趨勢更勝於銅)，將使得銅是在一與錫相互競爭地放出電子的狀態下，進行氧化；因此申請人推測，此時銅會具有「不被完全氧化」之趨勢，而使得銅的價數由 0 價被氧化為+1 價的可能性提高，於是氯化亞銅得以形成。

顯然地，當一反應環境是可讓銅金屬被「不完全地氧化」，或讓+2 價的銅被「不完全地還原」，且又含有氯離子(Cl^-)時，將有利於氯化亞銅的形成；進一步地，若能在該反應環境中提供適當的能量，也會更有利於 0 價或+2 價的



十、申請專利範圍：

(50年6月24日修正)

1. 一種以氯化亞銅為主之材料，包含有複數個氯化亞銅晶體顆粒，且該等氯化亞銅晶體顆粒是相互接附而形成一氯化亞銅膜，且該等相鄰的晶體顆粒之間是存在有一晶界。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之以氯化亞銅為主之材料，其中，該等氯化亞銅晶體顆粒的粒徑，是介於 $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $1.5\ \mu\text{m}$ 之間。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之以氯化亞銅為主之材料，其中，該等氯化亞銅晶體顆粒的粒徑，是介於 $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ 之間。
4. 依據申請專利範圍第 1 項所述之以氯化亞銅為主之材料，其中，該氯化亞銅膜的厚度是介於 $1\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ 。
5. 依據申請專利範圍第 4 項所述之以氯化亞銅為主之材料，其中，該氯化亞銅膜的厚度是介於 $5\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ 。
6. 一種以氯化亞銅為主之材料的製備方法，包含以下步驟：
 - (A) 提供一表面具有一材質是以銅為主的形成區域之基材；
 - (B) 提供一水溶液，其包括有氯離子，與含有硫之陰離子，且該水溶液的 pH 值是介於 2~7 之間；以及
 - (C) 將該基材浸入於該水溶液中並作為一電極，來對該水溶液通入不對稱交流電地進行一通電處理，

使該形成區域進行反應，而得一以氯化亞銅為主之材料，其包含複數個氯化亞銅晶體顆粒，且該等氯化亞銅晶體顆粒是相互接附而形成一氯化亞銅膜，且該等相鄰的晶體顆粒之間是存在有一晶界；其中，該通電處理是於 $10^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 之間的環境下進行，並施加在正極上的電壓值為 4 伏特 $\sim$ 30 伏特，而施加在負極上的電壓值是不大於施加在正極上的電壓值的 0.5 倍，且該交流電的頻率是介於 0.001 Hz $\sim$ 1000 Hz 之間。

7. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該基材的形成區域之材質是更包含有氧化銅。
8. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該步驟(B)之水溶液內的氯離子濃度是在 0.1 M 以上。
9. 依據申請專利範圍第 8 項所述之製備方法，其中，該步驟(B)之水溶液內的氯離子濃度是介於 0.1 M $\sim$ 15 M 之間。
10. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該步驟(B)之含有硫之陰離子，是藉由將一可在水中形成該含有硫之陰離子的前驅物進行溶解而產生。
11. 依據申請專利範圍第 10 項所述之製備方法，其中，該前驅物是硫酸、硫酸鹽、亞硫酸、亞硫酸鹽、硫代硫酸、硫代硫酸鹽，或其等之一組合。
12. 依據申請專利範圍第 11 項所述之製備方法，其中，該前驅物是硫酸鹽。

13. 依據申請專利範圍第 12 項所述之製備方法，其中，該前驅物是硫酸鈉。
14. 依據申請專利範圍第 10 項所述之製備方法，其中，一公升之該步驟(B)的水溶液內所溶有之該前驅物的莫耳數，是在 0.1 莫耳以上。
15. 依據申請專利範圍第 14 項所述之製備方法，其中，一公升之該水溶液內所溶有之該前驅物的莫耳數，是介於 0.1 莫耳~10 莫耳之間。
16. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該步驟(B)之水溶液的 pH 值是介於 2~4 之間。
17. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該步驟(C)之通電處理是在介於 20°C~40°C 之間的環境下進行。
18. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該步驟(C)之通電處理是藉由循環伏安法或脈衝反轉法而進行。
19. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，當進行該步驟(C)之通電處理時，施加在正極上的電壓值是介於 6 伏特~10 伏特之間。
20. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，當進行該步驟(C)之通電處理時，該交流電的頻率是介於 0.01 Hz~100 Hz 之間。
21. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該等氯化亞銅晶體顆粒的粒徑，是介於 0.01 μm ~1.5 μm 之

間。

22. 依據申請專利範圍第 21 項所述之製備方法，其中，該等氯化亞銅晶體顆粒的粒徑，是介於 $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ 之間。
23. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該氯化亞銅膜的厚度是介於 $1\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ 。
24. 依據申請專利範圍第 23 項所述之製備方法，其中，該氯化亞銅膜的厚度是介於 $5\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ 。
25. 依據申請專利範圍第 6 項所述之製備方法，其中，該步驟(C)中所獲得之以氯化亞銅為主之材料，是更包含一供該氯化亞銅膜附著且由該基材所形成之基材層。

十一、圖式：

公告本

7
0年 月 日 修 訂

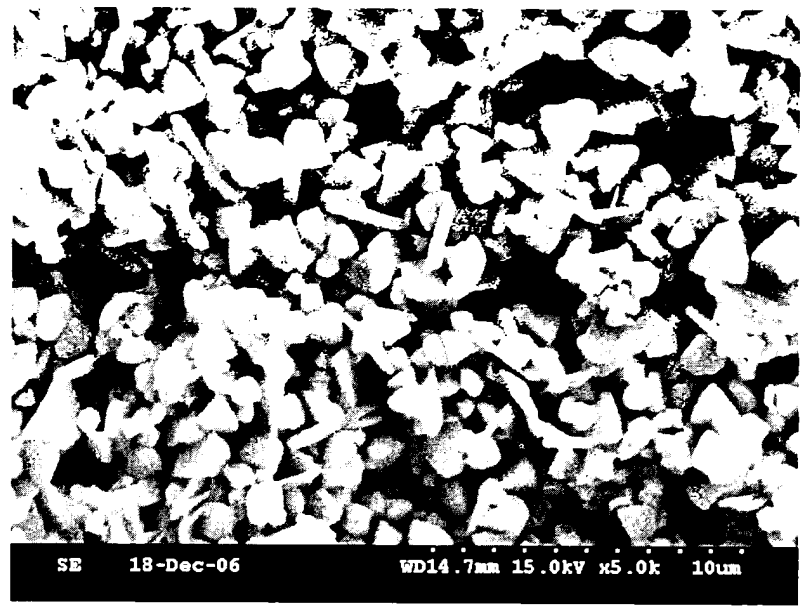


圖 1

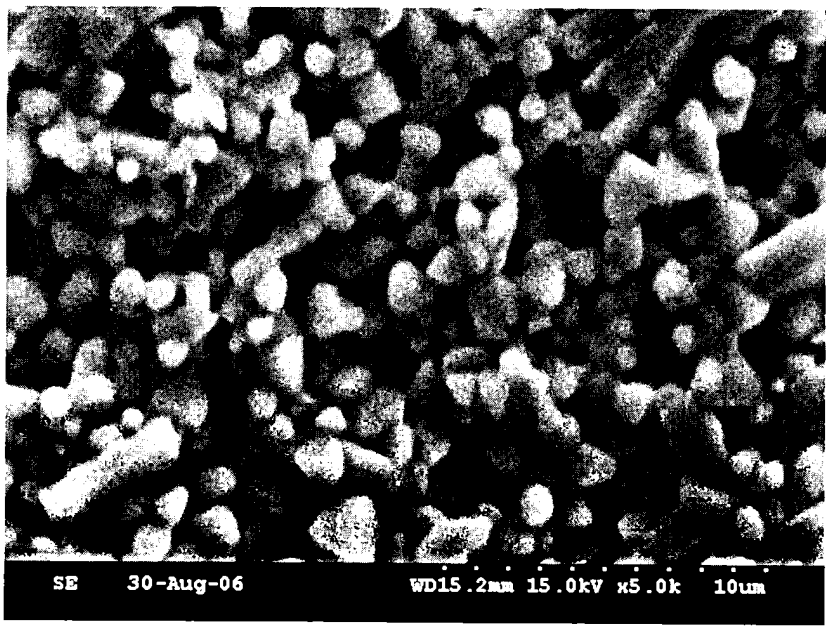


圖 2

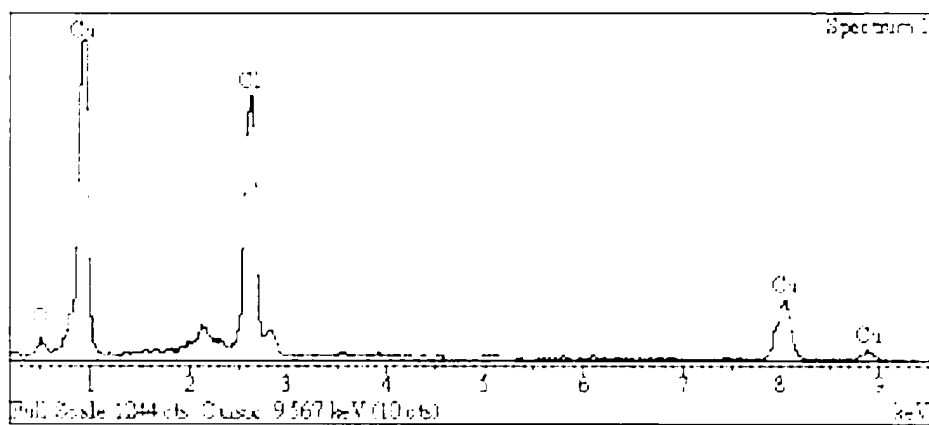


圖 3

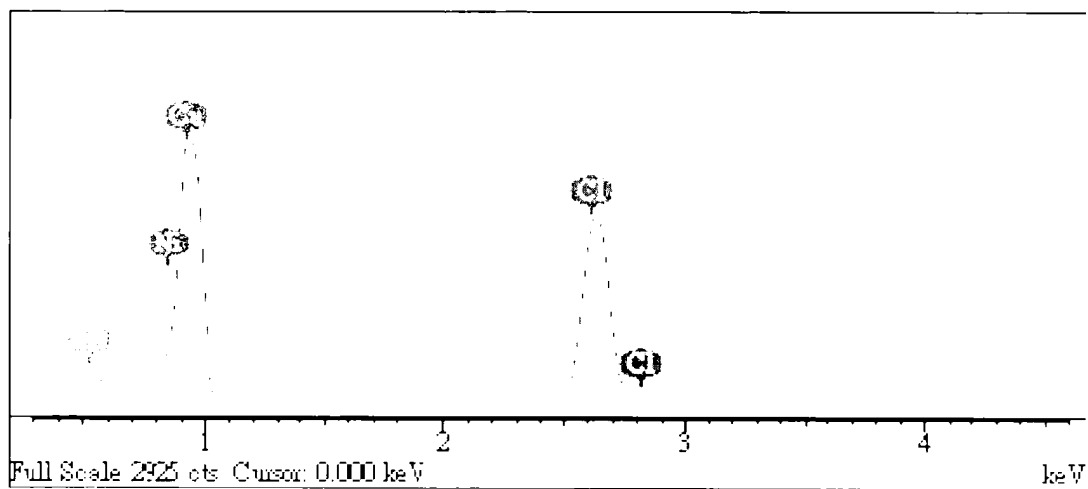


圖 4

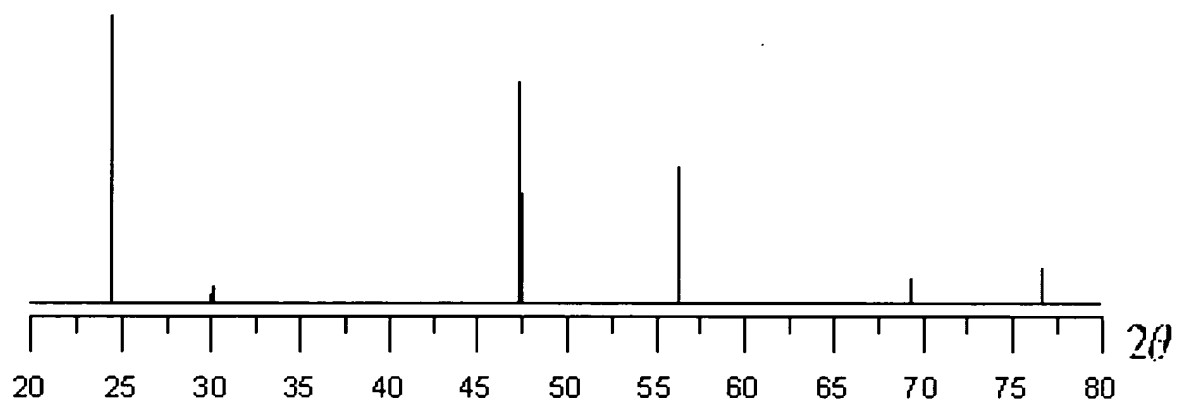


圖 5

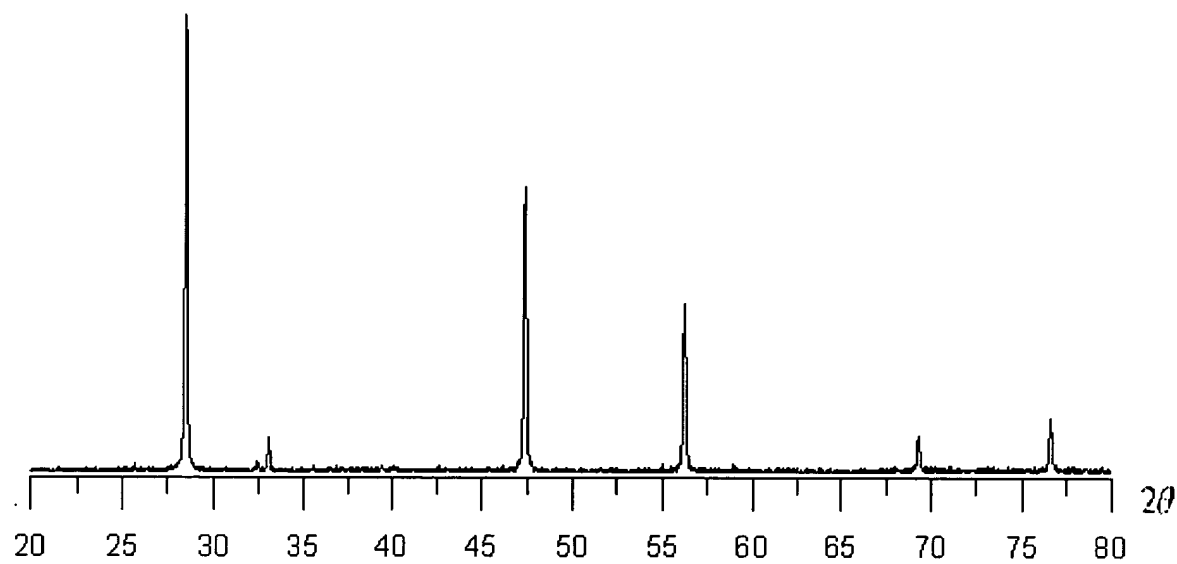


圖 6

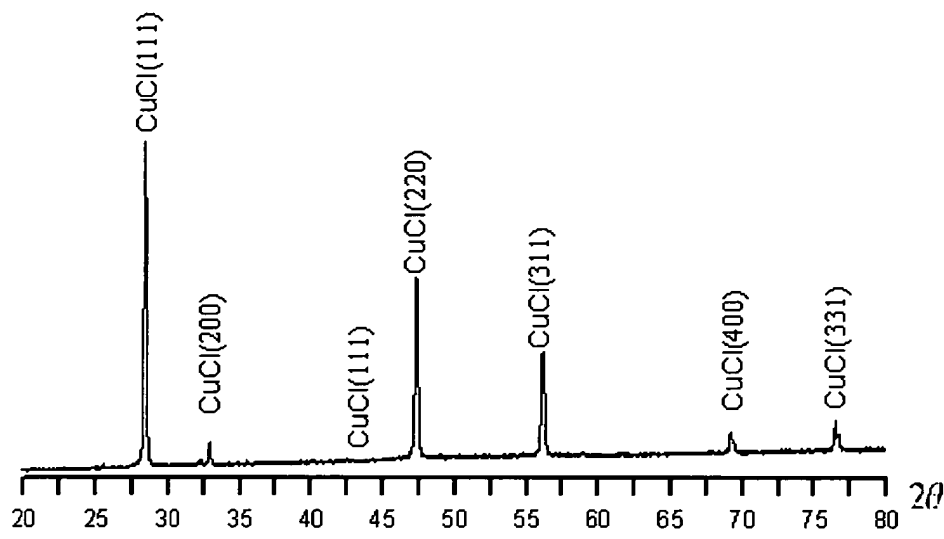


圖 7

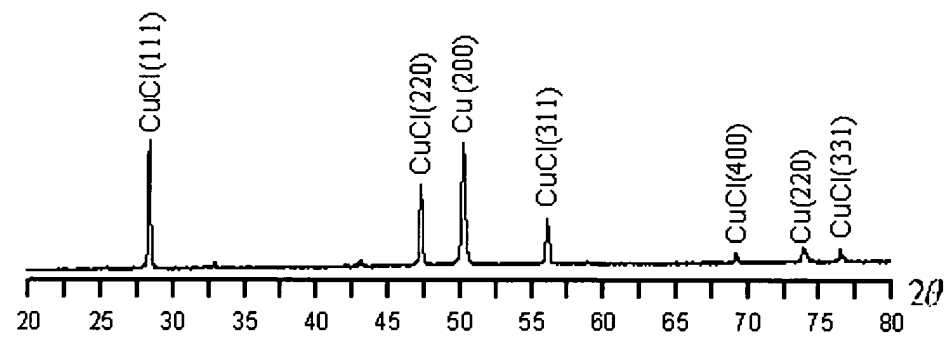


圖 8