

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期末報告

超微細粉體材料之新化學合成途徑 (II)

計畫編號： 88-CPC-M-009-002
執行期限： 88年4月1日至88年12月31日

委託單位： 中國石油股份有限公司
計畫主持人： 裘性天
執行單位： 國立交通大學應用化學系

中華民國八十九年八月二十五日

超微細粉體材料之新化學合成途徑 (II)

New Synthetic Routes to Super Fine Particles (II)

計畫編號：NSC 88-CPC-M-009-002

執行期限：88/04/01 ~ 88/12/31

主 持 人：裘性天 國立交通大學應用化學系 教授

一、 中文摘要

(關鍵詞：超微細粉體材料，毫微米材料，金屬碳化物，還原凝聚反應)

以新合成途徑，合成超微細金屬碳化物粉體材料。所進行之反應為以鋯、鈮及鉻金屬氯化物與丁基鋰在溫度條件和緩之正己烷溶液中進行還原凝聚反應 (reductive condensation reactions)，使這些分子態金屬化合物聚合成超微細之粉體前驅物。再將這些前驅物在真空中進行熱處理可得到奈米級之金屬碳化物粉體。

Abstract

(Keyword: Super fine particles, nano-sized particles, metal carbides, reductive condensation)

New routes to nano-sized metal carbide super-fine particles have been explored. Metal halides $ZrCl_4$, $NbCl_5$, and $CrCl_3$ were employed as the source of metal atoms. Reductive-condensation reactions were performed in n-butyl lithium to obtain colloidal solutions of these particles. The colloids were heat treated at high temperatures under vacuum to remove lithium chloride and other volatile byproducts. This generated nano-sized metal carbides.

二、計畫的緣由與目的

超微細粉體材料 (Super-fine powder materials) 亦稱為毫微米材料 (Nanostructured materials)，通常定義於材料結構尺寸小於 100 nm 以下的物質領域。當晶粒 (grain) 或粒子 (particle) 小於 100 nm 時，其物理、光學、或甚至磁性方面都會有極大的變化。這些性質的變化推測是因為毫微米結構的物質，無論其為多晶性材料 (polycrystalline materials) 或非晶性材料 (amorphous materials) 均有非常高比例的粉體表面。當晶粒更小，在小於 5 或 10 nm 時，它將多出 5 個百分點甚至更高的表面比例。

因為毫微米尺寸材料的潛在應用性，近年來其相關研究持續成長。超微細粉體材料之最顯著的應用實例為化學反應中之催化劑。以毫微米材料來當催化劑時，因其大的表面積與體積比值，和不同的表面化學特性，使得其有突出的催化效果。另外，當毫微米尺寸的粉末聚結亦可成為結構材料，例如連接金屬和陶瓷，成為複合材料。若使用毫微米尺寸的陶瓷粉末則可大為降低陶瓷材料原所要求的燒結 (sintering) 溫度。這些材料被應用的領域包括：抗磨損硬材的塗佈 (coating)、材料強度之改善、應用為低溫磁性材料、以及應用於透明陶瓷玻璃等等。

通常毫微米材料包含多數無機材料，例如氧化物陶瓷，純金屬，及合金。另外，不含氧的陶瓷領域 (如金屬碳化物及金屬氮化物) 及混合物陶瓷材料均相當有發展潛力。本計畫將溶液相化學反應凝膠合成超微細粉體之方法，擴大到合成金屬碳化物材料上，開發出新的溶液相化學反應途徑。本計畫進行之反應為 $MCl_x + LiR \rightarrow MC_x$ or M 在溫度條件和緩之正己烷溶液相中進行還原凝聚反應 (reductive condensation reactions)，以使這些分子態金屬化合物聚合成超微細之粉體前驅物。再將這些前驅物在真空中進行熱處理可得到奈米級之金屬碳化物粉體。金屬碳化物具有非常特殊之性質，早期過渡金屬碳化物不僅具有高硬度高融點之物理特性，且具有高度之催化能力，有取代貴金屬催化劑之潛力。

上一年度計畫研究結果已成功開發合成鈦、鈮及鉬金屬碳化物粉體材料的新合成途徑。本年度計畫以鋇、鈮及鉻金屬氯化物與丁基鋰在溫度條件和緩之正己烷溶液中進行還原凝聚反應 (reductive condensation reactions)，使這些分子態金屬化合物聚合成超微細之粉體前驅物。再將這些前驅物在真空中進行熱處理可得到奈米級之金屬碳化物粉體。

三、研究方法及成果

研究方法

一般實驗敘述

本研究之實驗均在不與空氣接觸的環境下進行。反應中使用之加熱裝置為管狀高溫爐。反應中之固態產物以 X 光繞射及電子繞射鑑定其晶相。並以穿透式電子顯微鏡觀測粉體之粒徑。元素之成份則以能譜儀、元素分析儀或 X 光光電子光譜儀進行分析。揮發性產物則在收集後以核磁共振儀分析。

合成步驟及成果

碳化鋯 ZrC 之合成

將丁基鋰 BuLi (14.6 mL) 緩緩滴入四氯化鋯， ZrCl_4 (1.5 g) 之正己烷 n-hexane (100 mL) 懸浮液中進行反應。反應時，溫度控制在 0°C 。反應中，溶液之顏色，漸漸加深，變成黑色，並產生懸浮狀物質。反應時間為 10 分鐘。將這些懸浮狀物質過濾分離收集，再以真空乾燥後進行下述處理。首先，在真空下，將氯化鋰及其他揮發性產物加熱至 550°C 之溫度 2 小時昇華移除。再將產物加熱至 $900 - 1000^\circ\text{C}$ 處理 2 小時可得空氣下穩定之碳化鋯 ZrC。

碳化鈮 NbC 之合成

將丁基鋰 BuLi (20 mL) 緩緩滴入五氯化鈮 NbCl_5 (2.3 g) 之正己烷 n-hexane (150 mL) 懸浮液中進行反應。反應時，溫度控制在 0°C 。反應中，溶液之顏色，漸漸加深，變成黑色，並產生懸浮狀物質。反應時間為 12 小時。將這些懸浮狀物質過濾分離收集，再以真空乾燥後進行下述處理。首先，在真空下，將氯化鋰及其他揮發性產物加熱至 550°C 之溫度 5 小時昇華移除。再將產物加熱至 $900 - 1000^\circ\text{C}$ 處理 9 小時可得空氣下穩定之碳化鈮 NbC。

碳化鉻 Cr_7C_3 之合成

將丁基鋰 BuLi (33 mL) 緩緩滴入三氯化鉻 CrCl_3 (2.6g) 之正己烷 $n\text{-hexane}$ (150 mL) 懸浮液中進行反應。反應中，溶液之顏色，漸漸加深，變成黑色，並產生懸浮狀物質。反應時間為 12 小時。將這些懸浮狀物質過濾分離收集，再以真空乾燥後進行下述處理。首先，在真空下，將氯化鋰及其他揮發性產物加熱至 550°C 之溫度 2 小時昇華移除。再將產物加熱至 $800 - 900^\circ\text{C}$ 處理 3 小時可得空氣下穩定之碳化鉻 Cr_7C_3 粉末。

四、結果與討論

本研究之實驗均在不與空氣接觸的環境下進行。反應中使用之加熱裝置為管狀高溫爐。反應中之固態產物以 X 光繞射及電子繞射鑑定其晶相。並以穿透式電子顯微鏡觀測粉體之粒徑。元素之成份則以能譜儀、元素分析儀或 X 光光電子光譜儀進行分析。揮發性產物則在收集後以核磁共振儀分析。

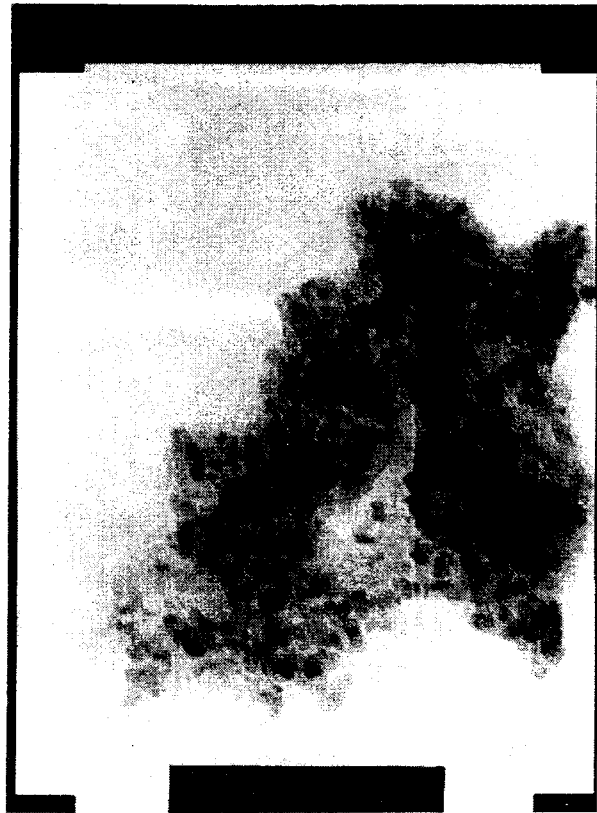
過渡金屬元素氯化物，四氯化鋇，五氯化鈮，與三氯化鉻，做為金屬之來源，並與丁基鋰在正己烷中，進行反應。反應時，溶液中之顏色，漸漸加深，變成黑色，產生懸浮狀物質。將這些懸浮狀物質分離收集並乾燥後進行下述處理。在真空下，氯化鋰及其他揮發性產物以 $823 - 923\text{K}$ 之溫度昇華移除。此時，這些黑色物質依然是空氣敏感，以 X 光繞射鑑定為非晶相。若以較高之溫度在真空下進行熱處理，則這些粉末經 X 光繞射及電子繞射鑑定為晶相金屬之碳化物。四氯化鋇與丁基鋰反應形成之黑色產物，經 1173K 以上高溫處理所得之碳化鋇以穿透式電子顯微鏡觀測得之粒徑小於 20nm 圖 (一)。X 光繞射及電子繞射鑑定其為立方晶相之碳化鋇 ZrC 圖 (二及三)。X 光光電子光譜顯示，鋇原子之環境為碳化鋇。而碳原子則以兩種形成存在。一種為金屬碳化物態另種則為石墨形態。五氯化鈮與丁基鋰反應形成之黑色產物，經 1173K 以上高溫處理所得之物質以穿透式電子顯微鏡觀測得之粒徑小於 20nm 圖 (四)。X 光繞射及電子繞射鑑定其為立方晶相之碳化鈮 NbC 圖 (五及六)。三氯化鉻與丁基鋰反應形成之黑色產物，經 1073K 以上高溫處理所得之碳化鉻以掃描式電子顯微鏡觀測得之粒徑約 300nm 圖 (七及八)。X 光繞射鑑定其為碳化鉻 Cr_7C_3 。以上物質之結晶性，隨熱處理溫度之提升而有明顯變好之趨勢圖 (九)。

副產物除氯化鋰外，反應中另產生以丁烷及丁烯為主的小分子量碳氫化合物。這些碳氫化合物的產生顯示本類型反應中丁基鋰產生了 β -氫活化及還原消去反應。並有丁基上碳-碳鍵活化之機制，協助碳原子之生成，因而產生了金屬碳化物。石墨形態碳之存在，顯示反應中生成之碳氫化合物可能進行了聚合反應。

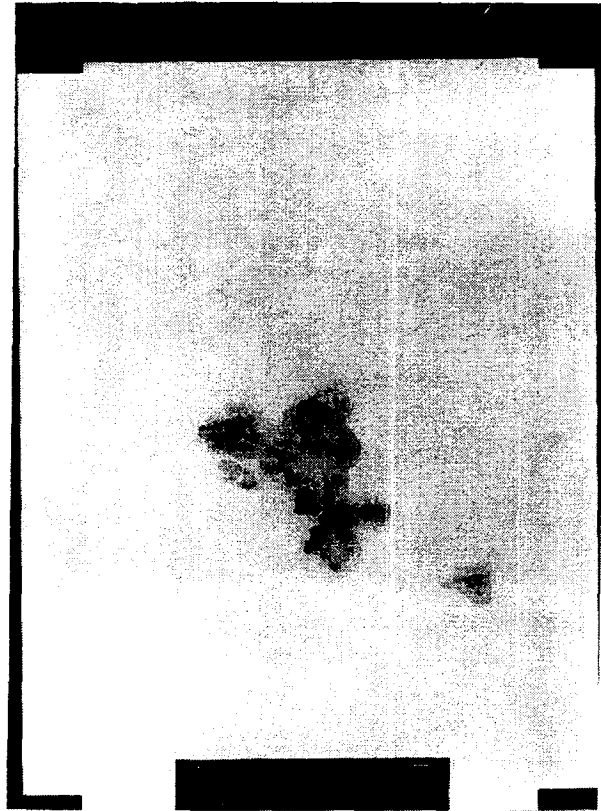
本研究顯示若適當的選擇反應前驅物反應條件，過渡金屬碳化物可以在遠低於傳統製備溫度之條件下合成原因可能是因為金屬-碳鍵在低溫下已經生成。這樣的情形使各元素在原子層次便已均勻混合，進而降低了之後反應中之能量障礙，達成在低溫下成功的合成出過渡金屬碳化物。

五、參考文獻

1. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, **1971**.
 2. S. T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal carbides and Nitrides*, Blackie Academic Professional, Glasgow, **1996**.
 3. H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes Publications, Westwood, **1996**.
 4. A. M. nartowski, I. P. Parkin, A. J. Craven, M. MacKenzie, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 805.
 5. A. M. nartowski, I. P. Parkin, M. MacKenzie, A. J. Craven, I. MacLeod, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1275.
- H.-T. Chiu, S.-H. Chuang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1475.



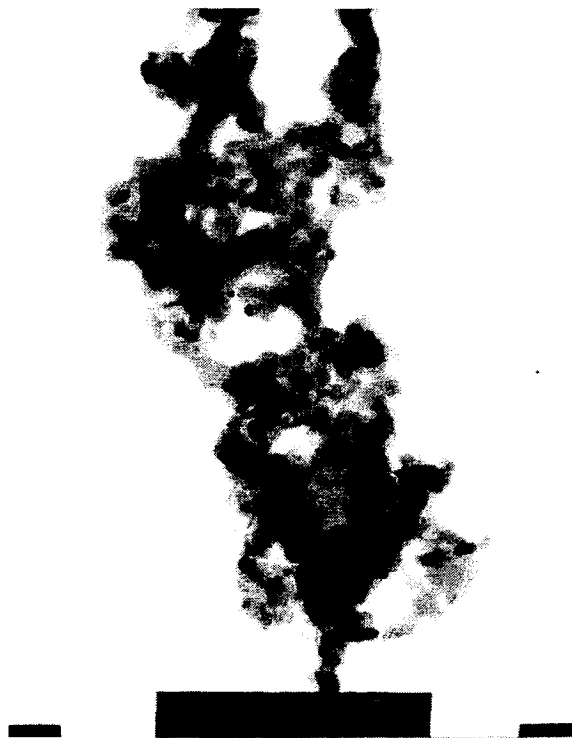
圖一 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



圖二 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



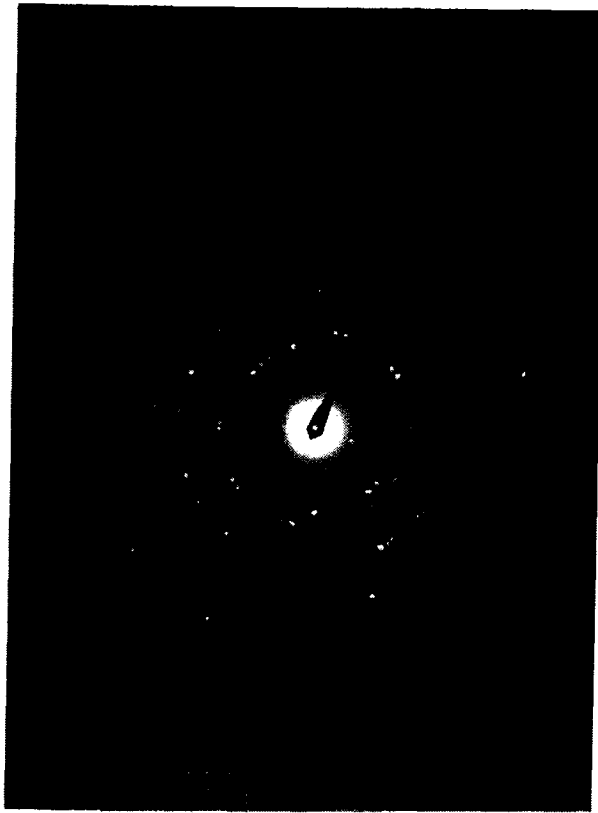
圖三 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



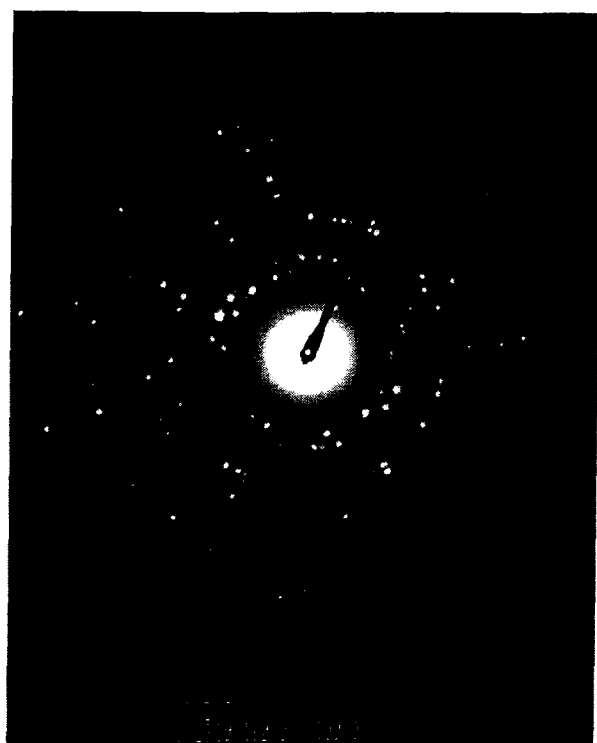
圖四 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



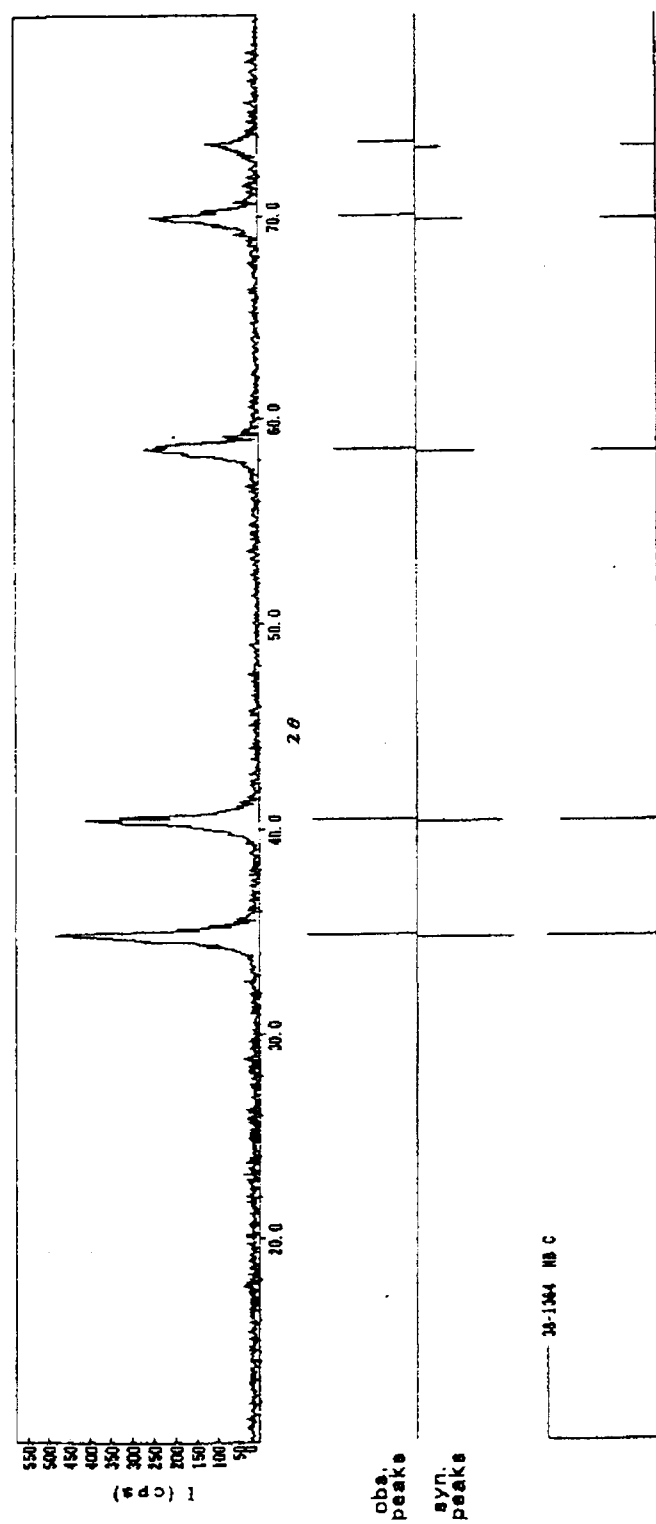
圖五 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



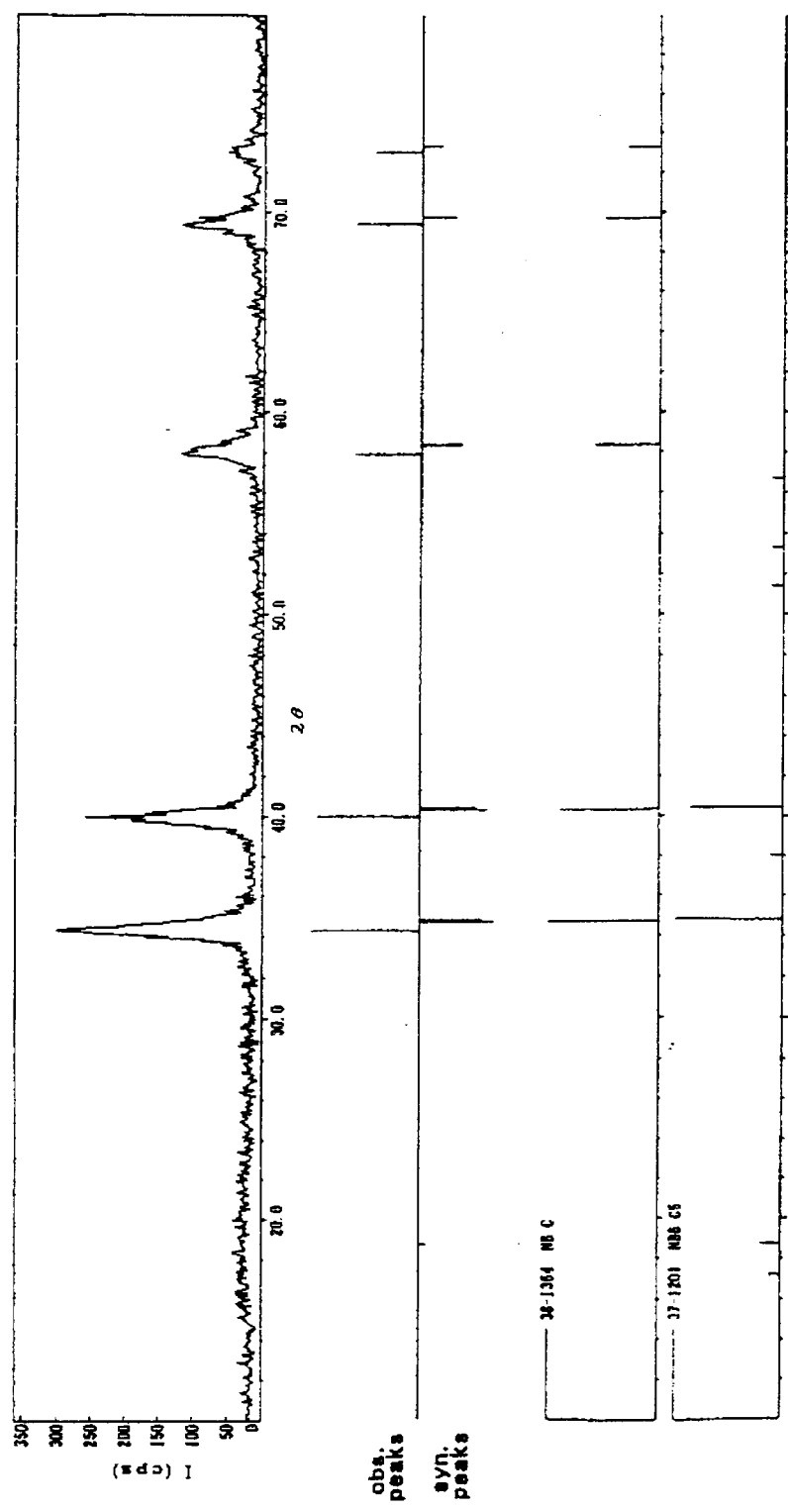
圖六 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之電子繞射圖



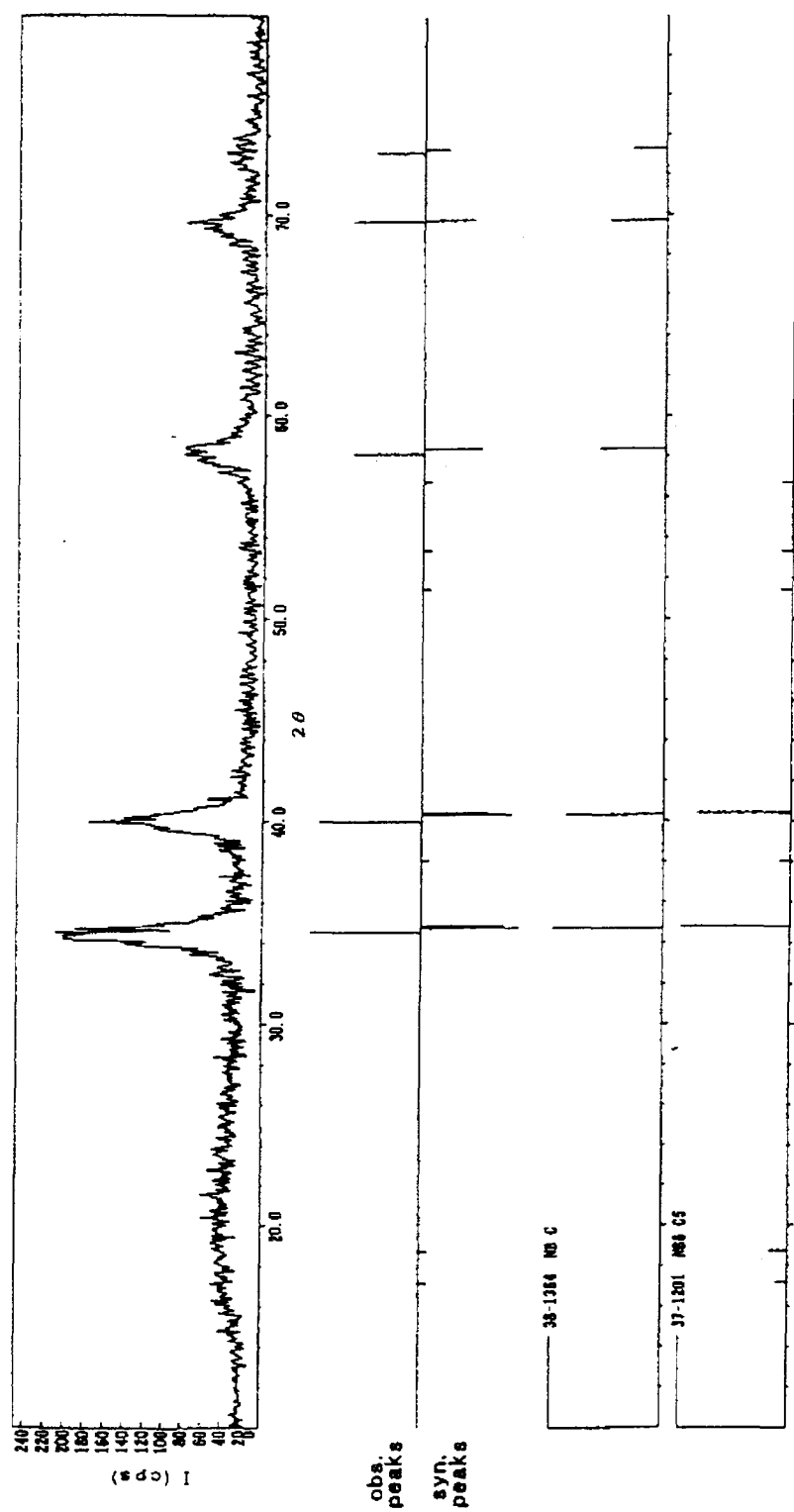
圖七 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之電子繞射圖



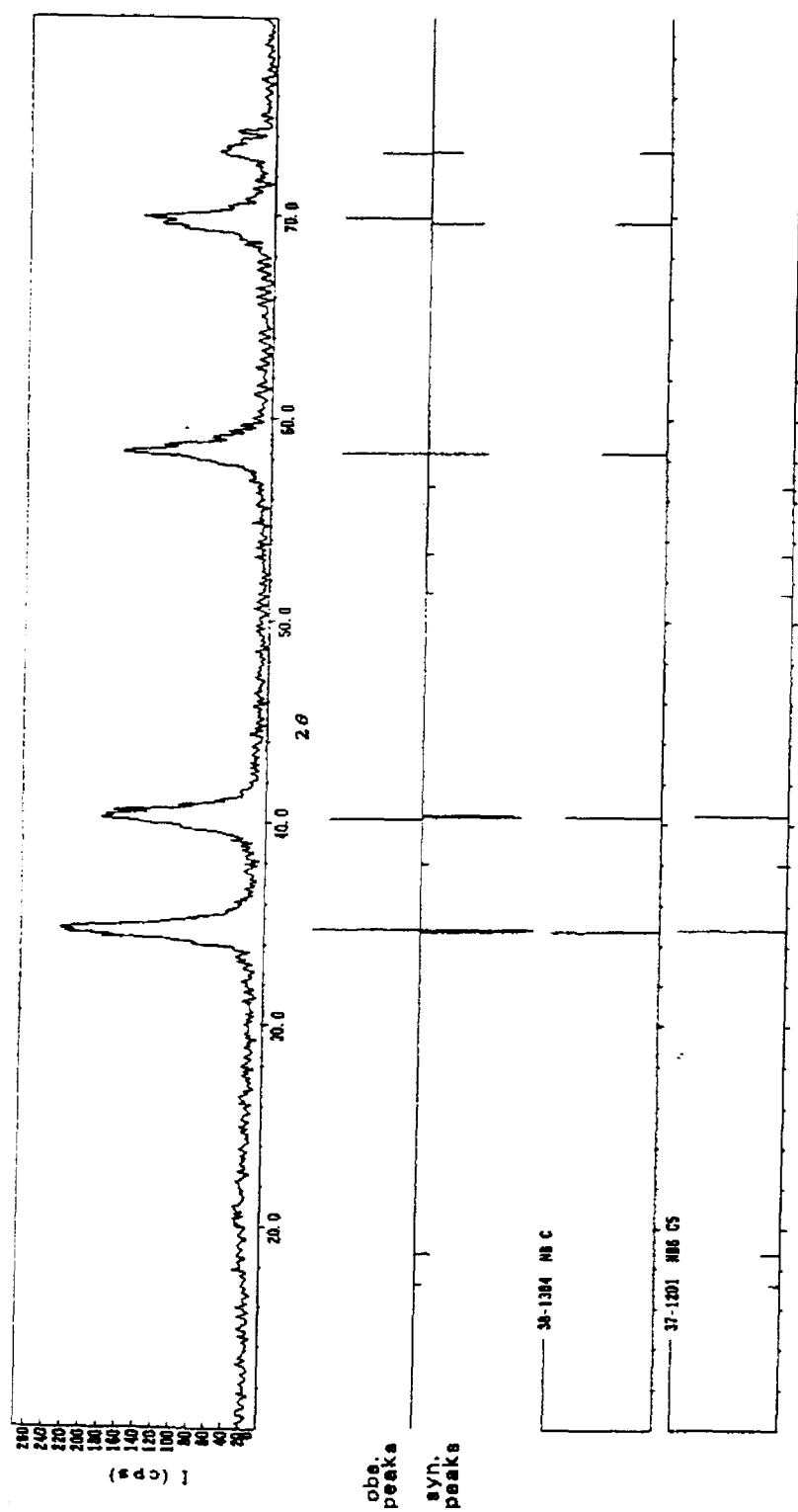
圖八 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之 X 光繞射圖



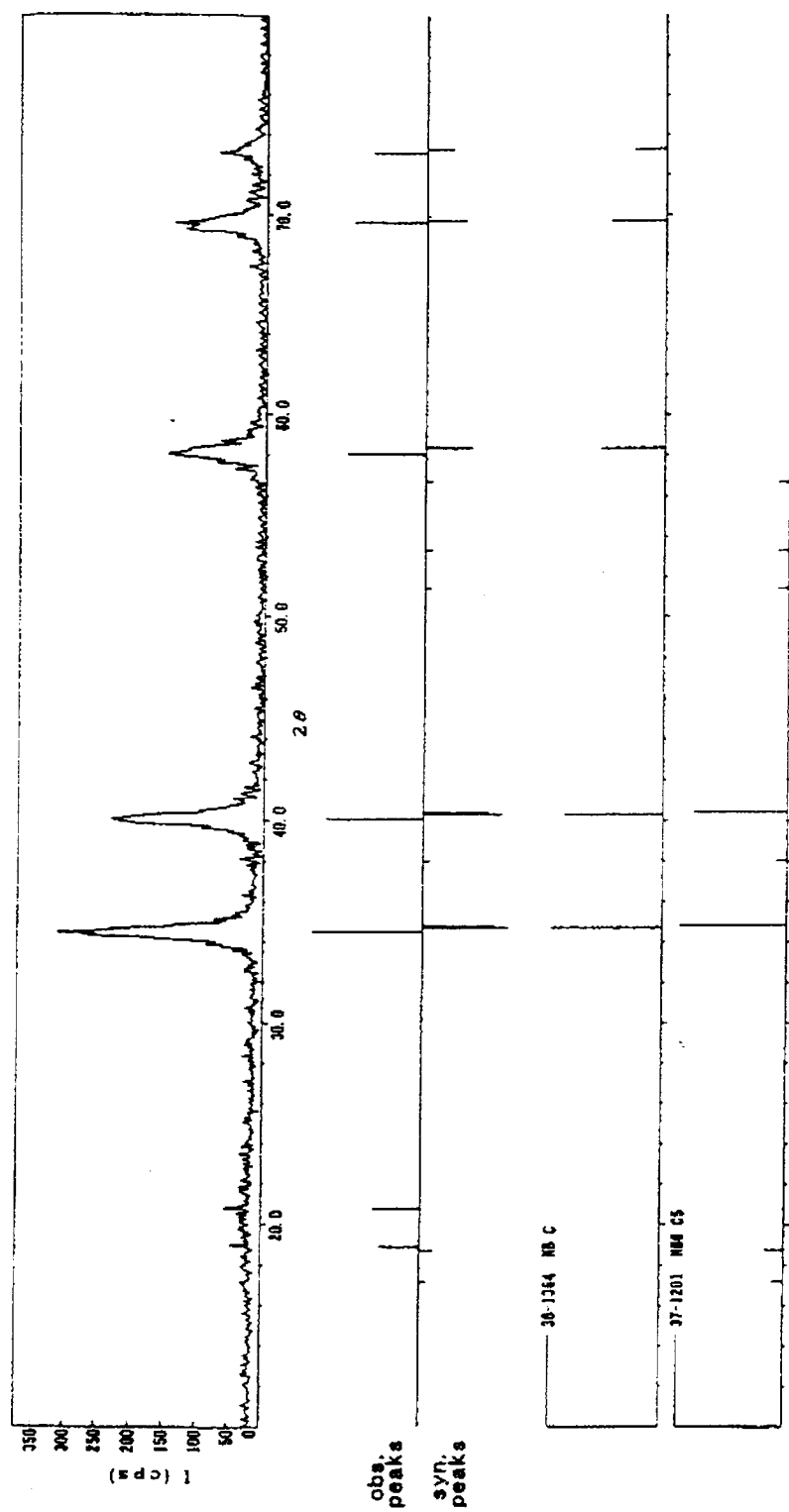
圖九 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之 X 光繞射圖



圖十 800 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之 X 光繞射圖



圖十一 1000 度 3 小時熱處理製備之 NbC 粉末之 X 光繞射圖



圖十二 1000度3小時熱處理製備之NbC粉末之X光繞射圖($\text{NbCl}_5 : n\text{BuLi} = 2 : 1$)

國科會交通大學貴重儀器使用中心
元素分析儀 Heraeus CHN-0 Rapid 服務報告書

使用者姓名: <u>吳如臻</u>		中心編號: <u>8710109</u>
服務單位: <u>達應化系 477 lab</u>		樣品名稱或代號: <u>NbCx</u>
收件日期: <u>87</u> 年 <u>10</u> 月 <u>26</u> 日		完成日期: <u>87</u> 年 <u>10</u> 月 <u>29</u> 日
分析結果:		
樣品重量: 1. <u>3.212</u> mg 2. <u>2.272</u> mg 3. <u>3.382</u> mg		
實驗值:		
	N %	C % H %
1.	<u>0.462</u>	<u>15.450</u> <u>0.399</u>
2.	<u>0.462</u>	<u>16.933</u> <u>0.447</u>
3.	<u>0.233</u>	<u>16.040</u> <u>0.455</u>
推測值: _____		
本日所使用之 Standard : A		
(A) Acetanilide (B) Atropin (C) N-Anilin		
	N %	C % H %
理論值:	<u>10.36</u>	<u>71.09</u> <u>6.71</u>
測出值:	<u>10.442</u>	<u>70.946</u> <u>6.807</u>
建議: _____		
費用核算: NCH : _____		
報告日期: <u>87</u> 年 <u>10</u> 月 <u>29</u> 日		技 術 人 員 簽 章
儀器負責人簽章: <u>葉性天</u>		
技術員簽章: _____		

圖十三 1000 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之元素分析數據

國科會交通大學貴重儀器使用中心

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：吳珈臻		中心編號：871130	
服務單位：交大應化 裘性天實驗室 樣品名稱或代號：NbCx-900			
收件日期：87 年 11 月 10 日 完成日期：87 年 11 月 11 日			
分析結果：			
樣品重量：	1. 3.366 mg	2. 3.656 mg	3. mg
實驗值：	N%	C%	H%
1.	0.141	17.065	0.275
2.	0.113	17.172	0.258
3.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.303	71.095	6.752
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：87 年 11 月 11 日			

圖十四 900 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之元素分析數據

國科會交通大學貴重儀器使用中心

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：吳珈臻		中心編號：871129	
服務單位：交大應化 裘性天實驗室 樣品名稱或代號：NbCx-800			
收件日期： 87 年 11 月 10 日 完成日期： 87 年 11 月 11 日			
分析結果：			
樣品重量：	1. 3.388 mg	2. 3.036 mg	3. mg
實驗值：	N%	C%	H%
1.	0.165	12.879	0.691
2.	0.198	12.844	0.742
3.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.303	71.095	6.752
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期： 87 年 11 月 11 日			

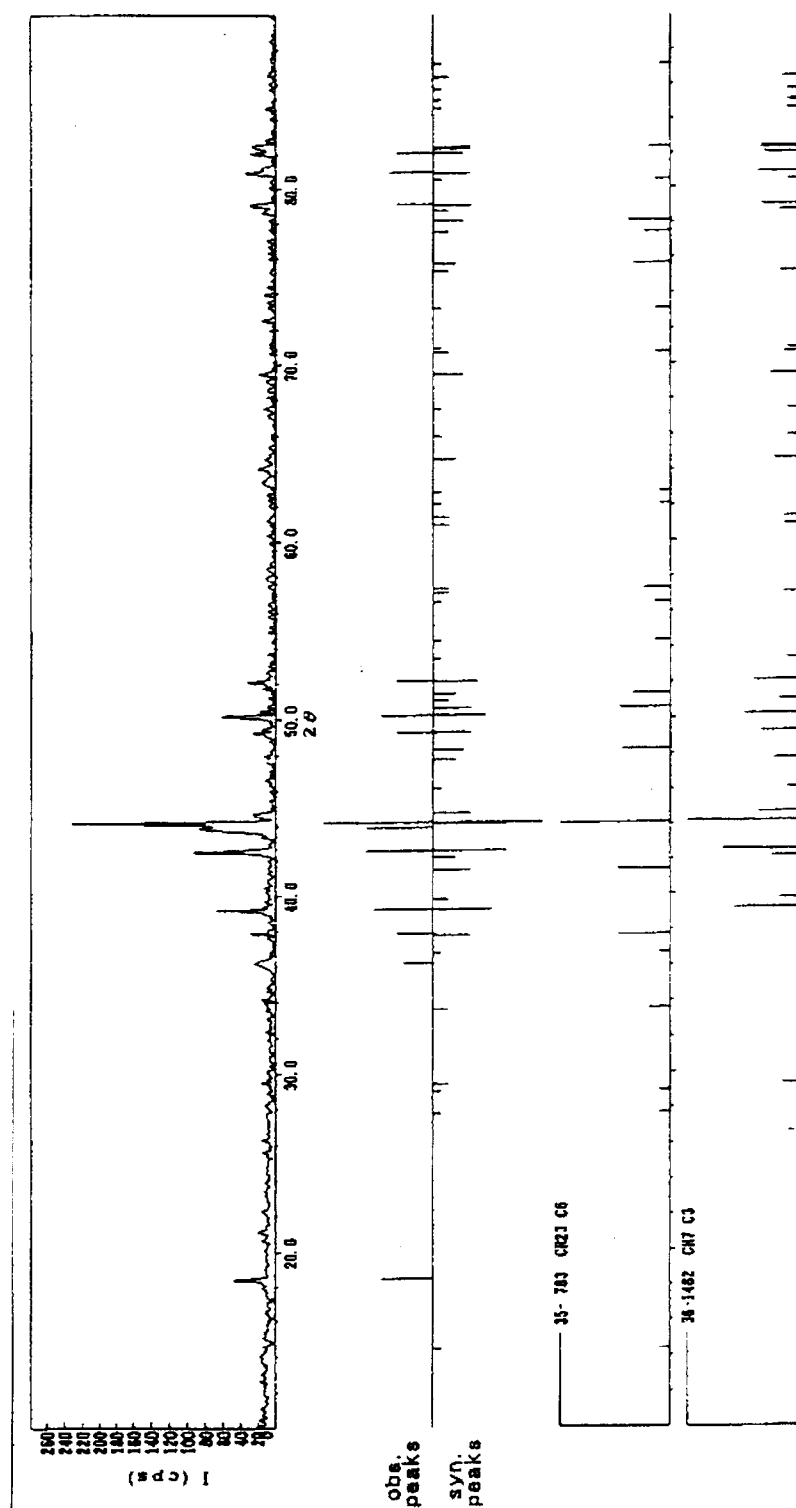
圖十五 800 度 10 小時熱處理製備之 NbC 粉末之元素分析數據

國科會交通大學貴重儀器使用中心

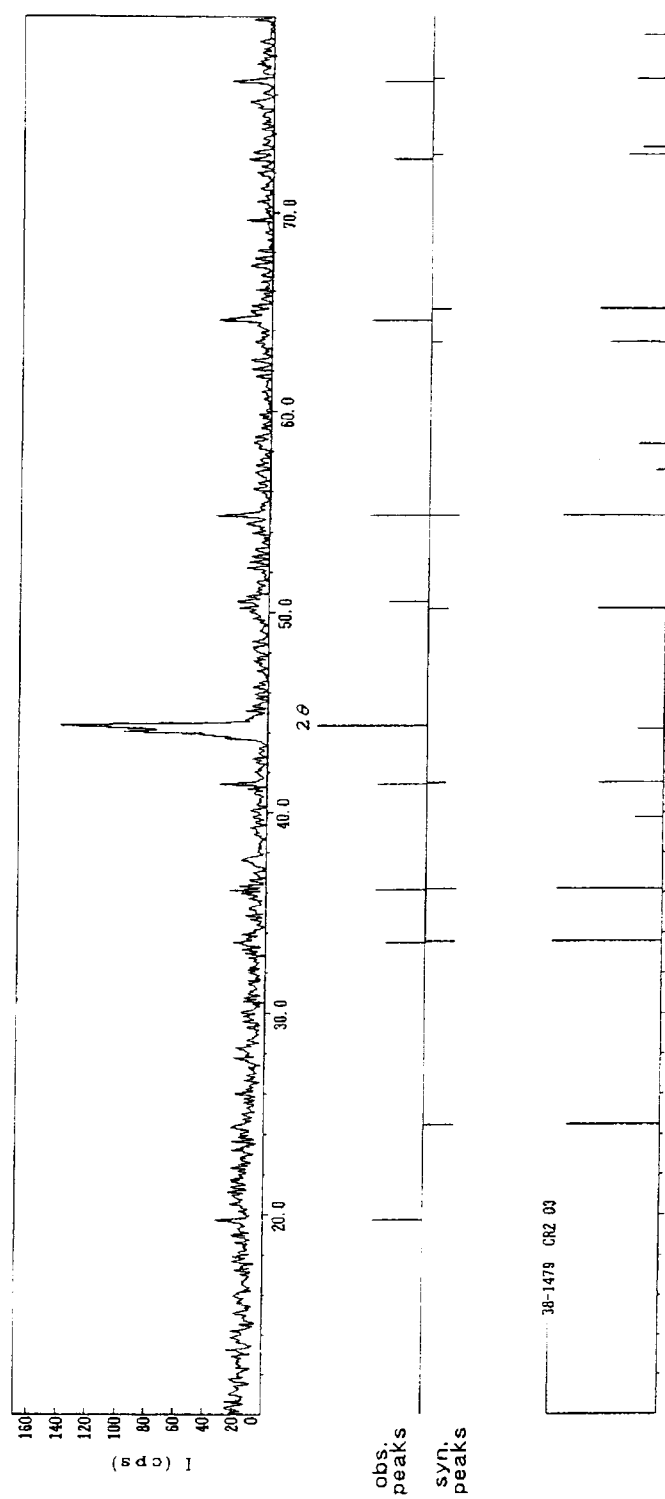
元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：吳珈臻		中心編號：871128	
服務單位：交大應化 裘性天實驗室 樣品名稱或代號：NbCx-II			
收件日期：87 年 11 月 10 日 完成日期：87 年 11 月 11 日			
分析結果：			
樣品重量：	1. 2.774 mg	2. 2.520 mg	3. 2.802 mg
實驗值：	N%	C%	H%
1.	0.307	10.506	0.462
2.	0.656	9.246	0.437
3.	0.553	9.750	0.441
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.406	71.091	6.622
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：87 年 11 月 13 日			

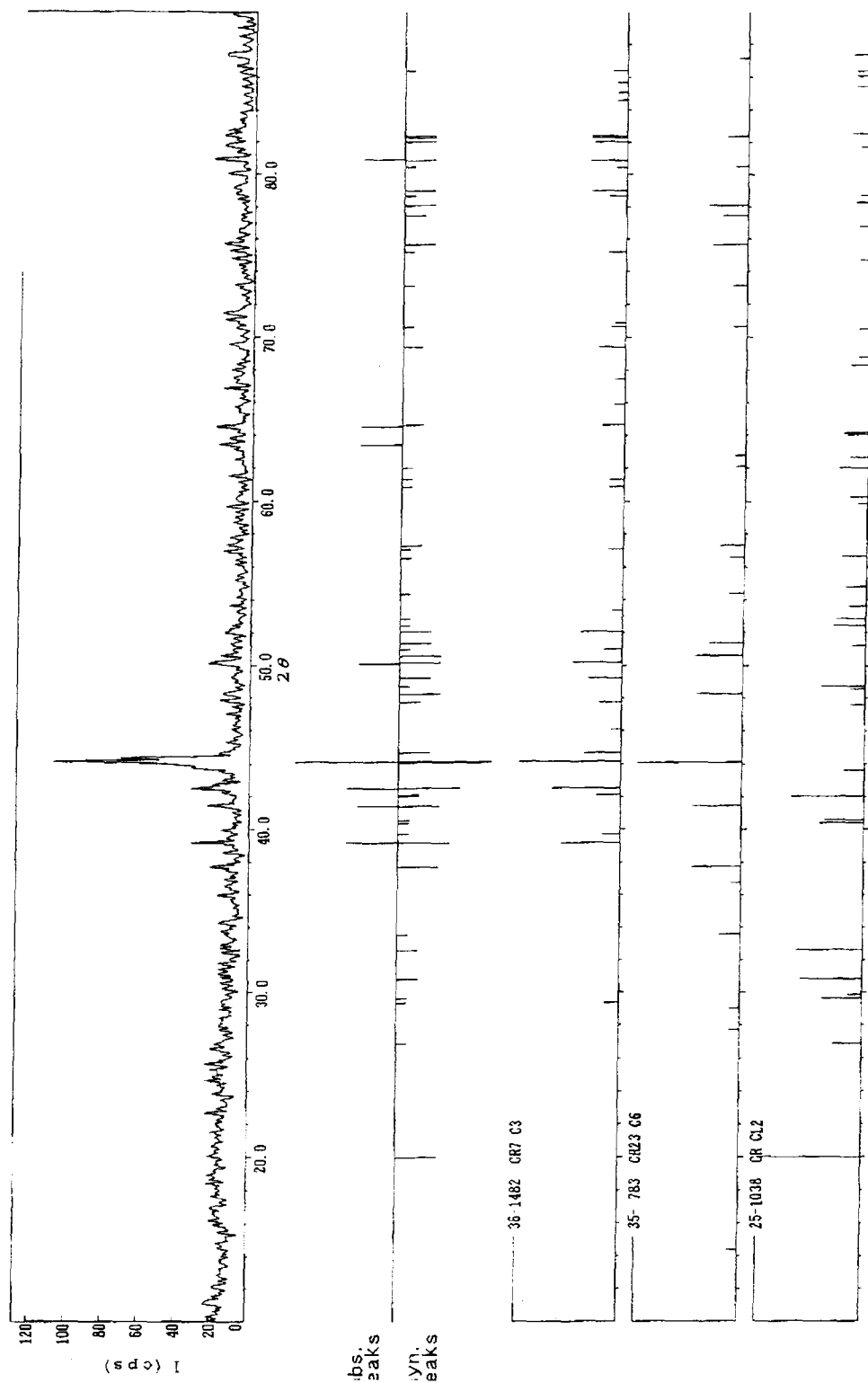
圖十六 1000 度 3 小時熱處理製備之 NbC 粉末之元素分析數據(NbCl₅:ⁿBuLi =2: 1)



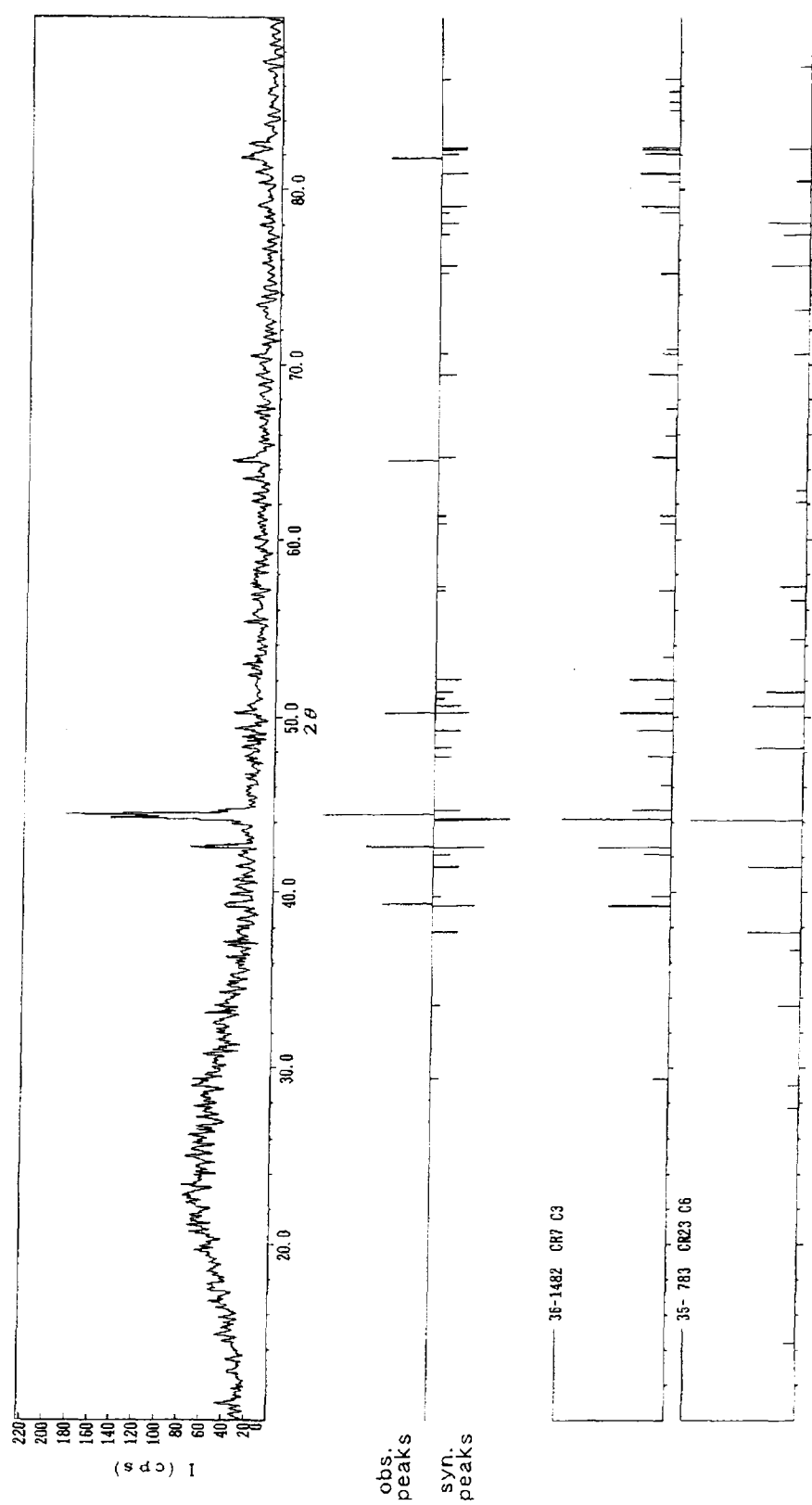
圖十七 900 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之 X 光繞射圖



圖十八 900 度 3 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之 X 光繞射圖



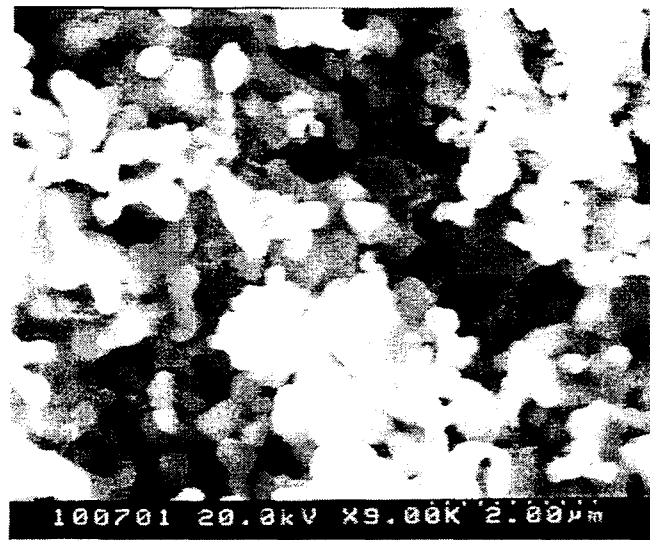
圖十九 800 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之 X 光繞射圖



圖二十 700 度 2.5 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之 X 光繞射圖



圖二十一 900 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之掃描式電子顯微鏡照片



圖二十二 900 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之掃描式電子顯微鏡照片



圖二十三 900 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



圖二十四 800 度 4 小時熱處理製備之 Cr₇C₃ 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



圖二十五 700 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



圖二十六 700 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



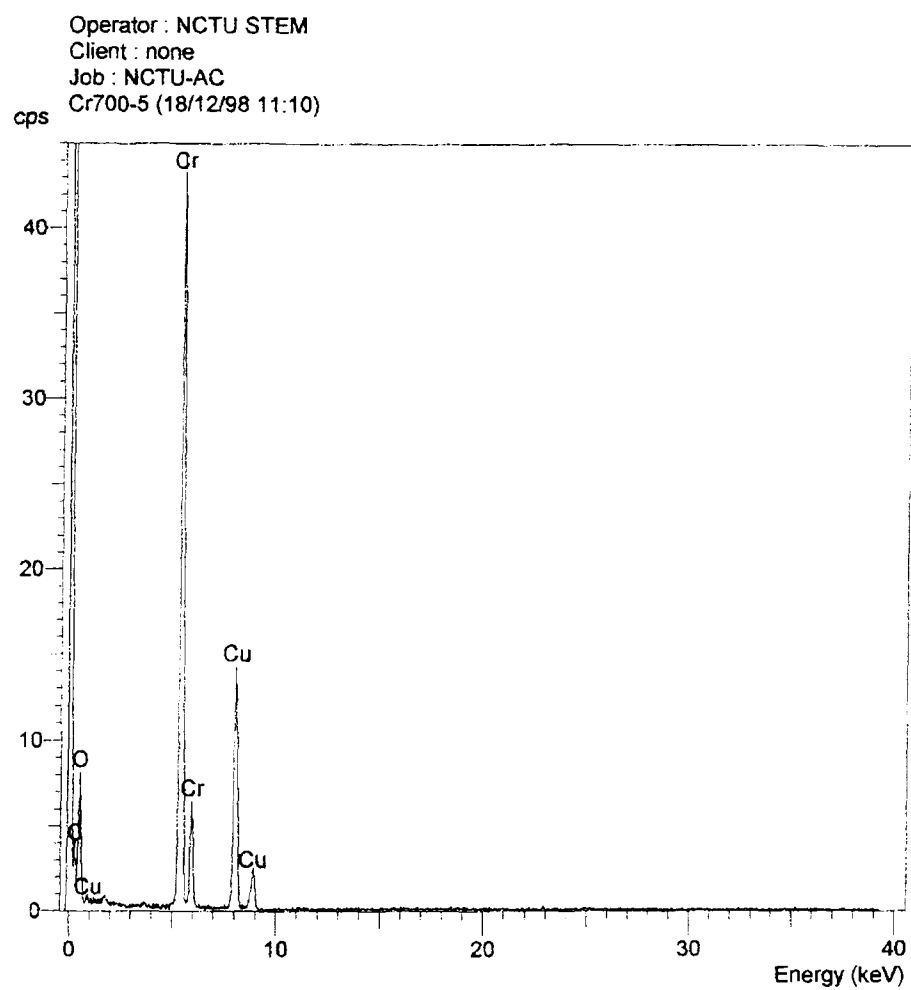
圖二十七 900 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之電子繞射圖



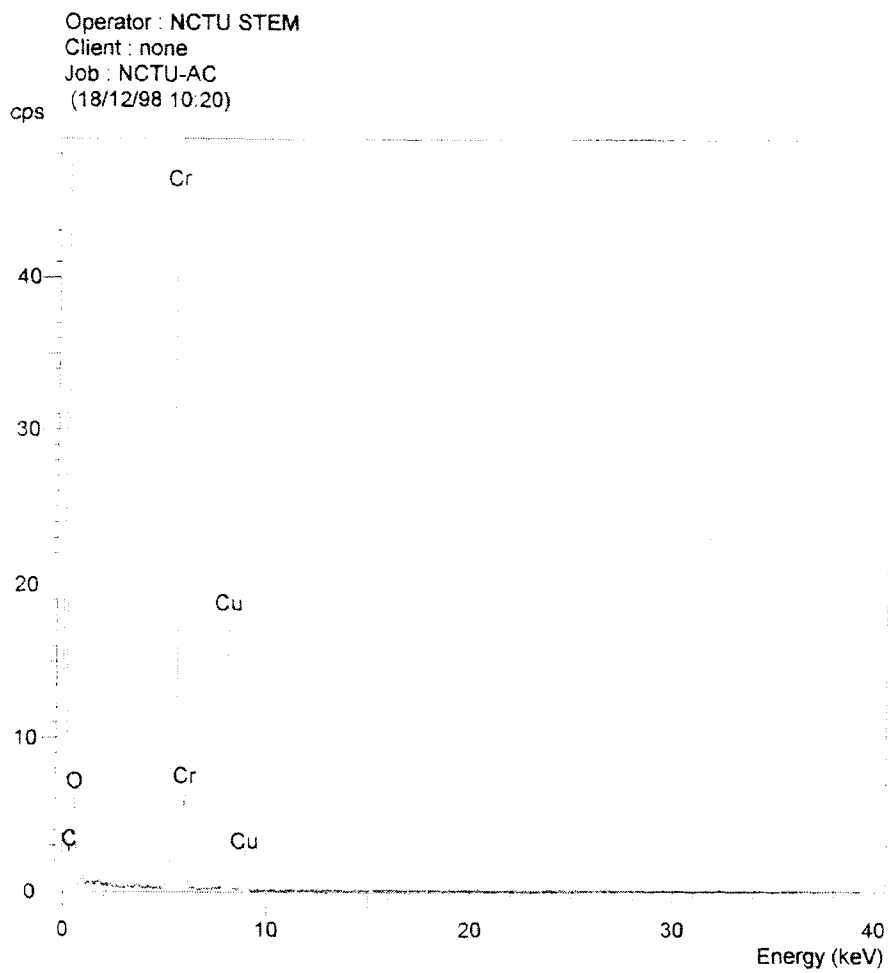
圖二十八 800 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之電子繞射圖



圖二十九 700 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之電子繞射圖



圖三十 1000 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之能譜元素分析數據



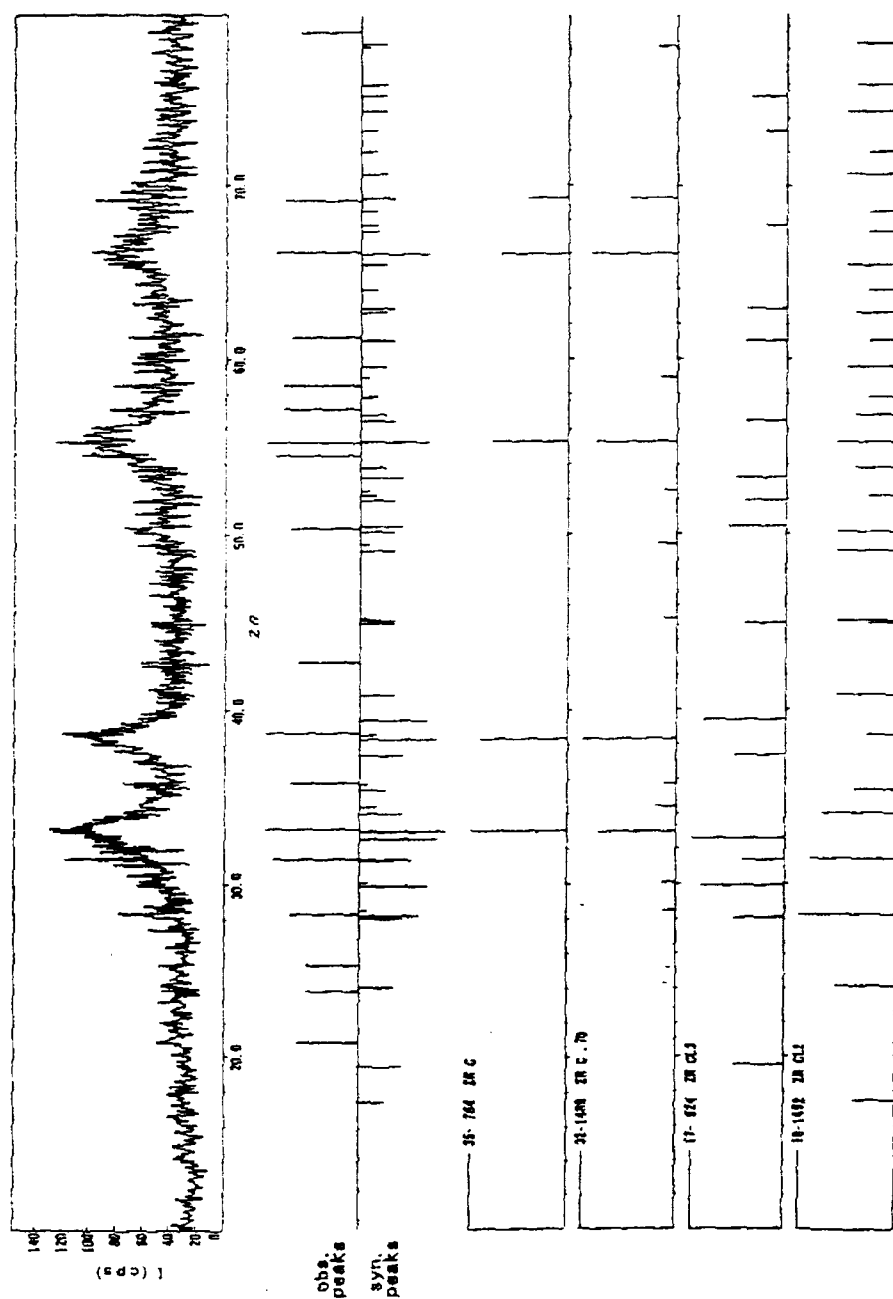
圖三十一 900 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之能譜元素分析數據

國科會交通大學貴重儀器使用中心

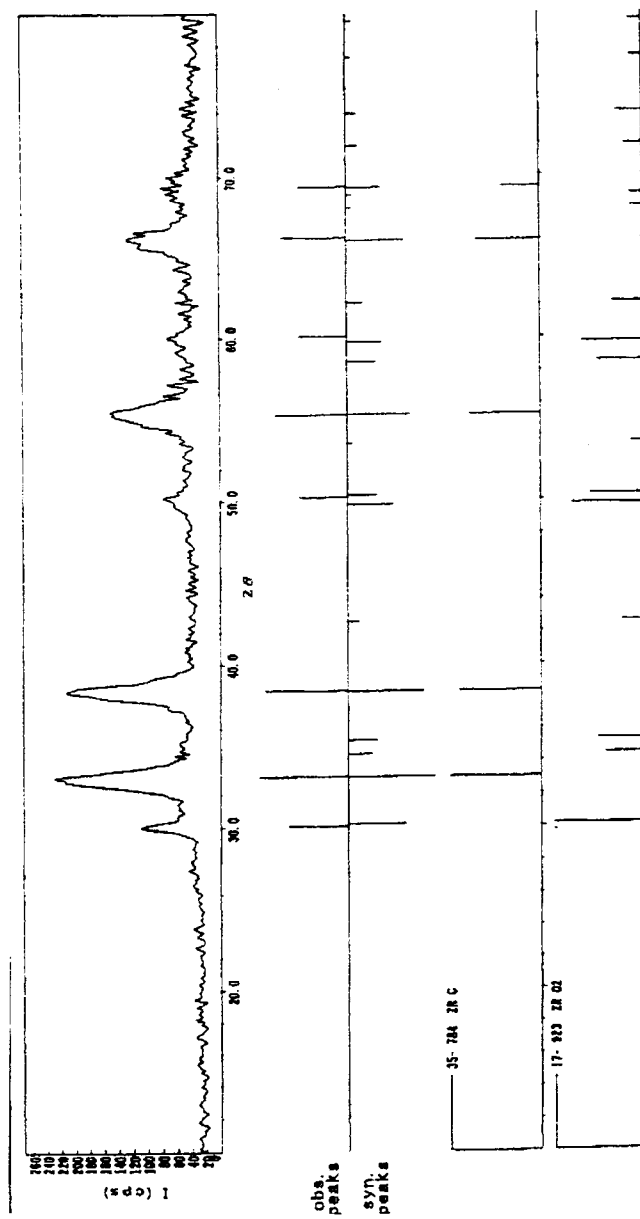
元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：張珮茹		中心編號：871126	
服務單位：交大應化 裘性天實驗室 樣品名稱或代號：PR101-3-1			
收件日期： 87 年 11 月 10 日 完成日期： 87 年 11 月 11 日			
分析結果：			
樣品重量：	1. 2.140 mg	2. 2.150 mg	3. mg
實驗值：	N%	C%	H%
1.	0.358	4.224	0.587
2.	0.357	4.282	0.531
3.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.303	71.095	6.752
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期： 87 年 11 月 11 日			

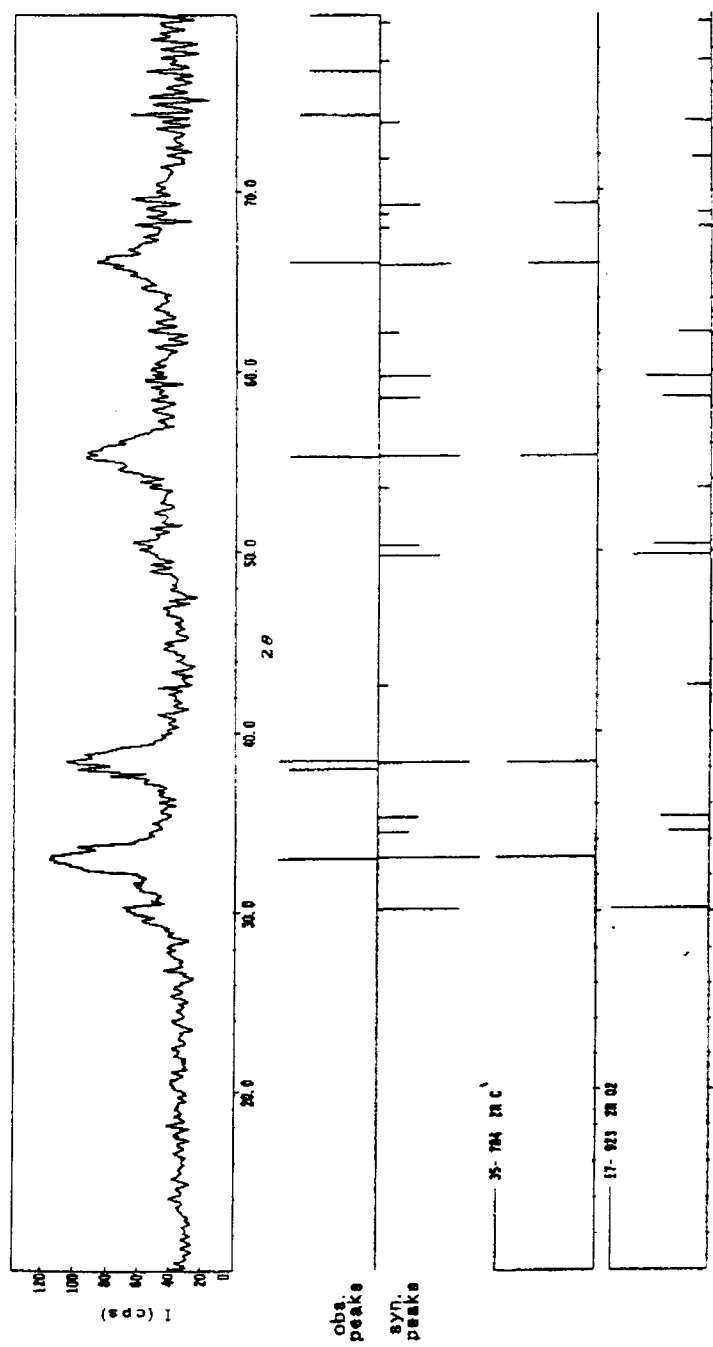
圖三十二 900 度 4 小時熱處理製備之 Cr_7C_3 粉末之元素分析數據



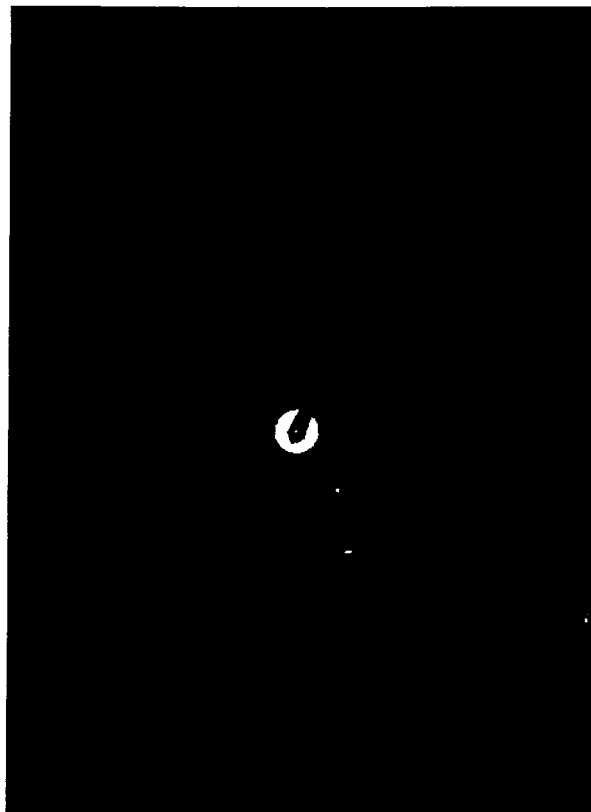
圖三十三 900 度 8 小時熱處理製備之 $\text{ZrC}(1:4)$ 粉末之 X 光繞射圖



圖三十四 1000 度 8 小時熱處理製備之 $\text{ZrC}(1:8)$ 粉末之 X 光繞射圖



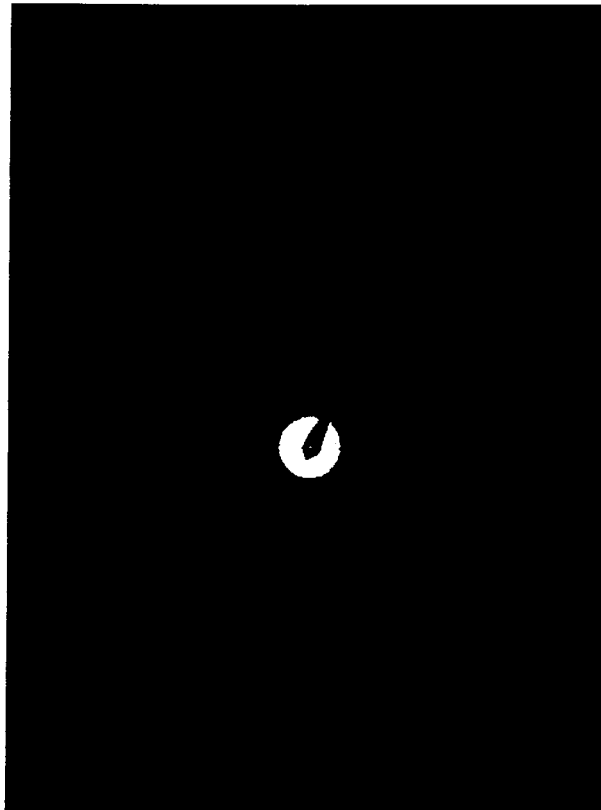
圖三十五 900 度 8 小時熱處理製備之 $\text{ZrC}(1:8)$ 粉末之 X 光繞射圖



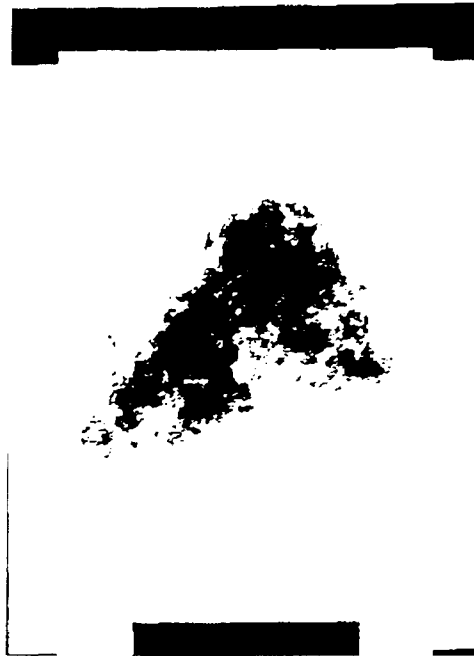
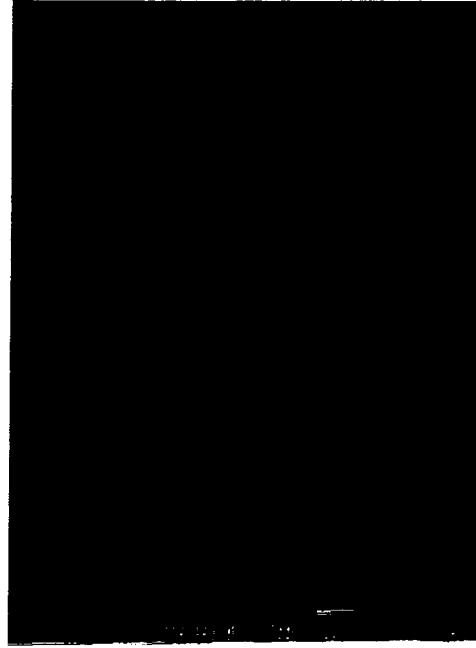
圖三十六 900 度 8 小時熱處理製備之 $\text{ZrC}(1:4)$ 粉末之電子繞射圖



圖三十七 900 度 8 小時熱處理製備之 $\text{ZrC}(1:4)$ 粉末之穿透式電子顯微鏡照片



圖三十八 1000 度 8 小時熱處理製備之 $\text{ZrC}(1:8)$ 粉末之電子繞射圖



圖三十九 1000 度 8 小時熱處理製備之 $\text{ZrC}(1:8)$ 粉末之穿透式電子顯微鏡照片

元素分析儀 Heraeus CHN-0 Rapid 服務報告書

使用者姓名: <u>王智雄</u>	中心編號: <u>100-10</u>		
服務單位: <u>衛生局衛生檢驗所</u>	樣品名稱或代號: <u>51</u>		
收件日期: <u>87</u> 年 <u>10</u> 月 <u>26</u> 日	完成日期: <u>87</u> 年 <u>10</u> 月 <u>27</u> 日		
分析結果:			
樣品重量: 1. <u>0.1000</u> mg	2. <u>0.1000</u> mg	3. <u>0.1000</u> mg	
實驗值:	N %	C %	H %
1.	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>
2.	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>
3.	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>
推測值:			
本日所使用之 Standard: A			
(A) Acetanilide	(B) Atropin	(C) N-Anilin	
N %	C %	H %	
理論值:	<u>10.36</u>	<u>71.09</u>	<u>6.71</u>
測出值:	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>	<u>5.000</u>
建議:			
費用核算: NCH: <u> </u>			
報告日期: <u>87</u> 年 <u>10</u> 月 <u>28</u> 日			

圖四十 900 度 8 小時熱處理製備之 $ZrC(1:4)$ 粉末之元素分析數據

國科會交通大學貴重儀器使用中心

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：王智麟		中心編號：871159	
服務單位：交大應化 裘性天實驗室 樣品名稱或代號：ZrC			
收件日期：87 年 11 月 16 日		完成日期：87 年 11 月 19 日	
分析結果：			
樣品重量：	1. 2.606 mg	2. 2.764 mg	3. mg
實驗值：	N%	C%	H%
1.	0.311	9.021	0.640
2.	0.161	9.052	0.519
3.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.362	71.135	6.769
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：87 年 11 月 19 日			

圖四十一 1000 度 8 小時熱處理製備之 ZrC(1:8) 粉末之元素分析數據

國科會交通大學貴重儀器使用中心

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：王智麟		中心編號：871238	
服務單位：交大應化 裘性天實驗室 樣品名稱或代號：108-900-8			
收件日期：87 年 12 月 22 日 完成日期：87 年 12 月 23 日			
分析結果：			
樣品重量：	1. 2.680 mg	2. 2.418 mg	3. mg
實驗值：	N%	C%	H%
1.	0.637	8.641	0.483
2.	0.673	8.719	0.502
3.	< 0.1	2.2	0.637
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.336	71.208	6.774
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：87 年 12 月 23 日			

圖四十二 900 度 8 小時熱處理製備之 $ZrC(1:8)$ 粉末之元素分析數據