

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※ 應用連續式超臨界水反應合成柰米及鐵金 ※

※ 屬及其複合金屬氧化物之研究 ※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫  
計畫編號：NSC 94-2214-E-034-001  
執行期間：94年8月1日至95年7月31日

計畫主持人：曾梨子 (chemengtang@yahoo.com.tw)

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：文化大學化工系

中華民國 95年 7月 1日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 應用連續式超臨界水反應合成奈米及鐵金屬 及其複合金屬氧化物之研究

### Synthesis of metal oxide (TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>2</sub>) using continuous supercritical water method

計畫編號：NSC 94-2214-E-034-001

執行期限：94年8月1日至95年7月31日

主持人：曾梨子 文化大學化工系

#### 一、中文摘要

不同於超臨界水水熱結晶製備奈米金屬氧化物，本研究以超臨界水還原方法製備奈米金屬及金屬氧化物。本研究使用四種前驅物，分別為硫酸鐵，硫酸銅，硫酸銀及四氯化鉑，並以甲酸作為還原劑，合成奈米四氧化三鐵、奈米銅、奈米銀及奈米白金。本研究主要探討欲得到不同奈米金屬及奈米金屬氧化物所需還原劑之濃度，及所得產物之粒徑大小及其分佈。由各產物之 TEM 圖所測得之粒徑大小，奈米銅平均粒徑約為 18 奈米，奈米銀約為 28 奈米，奈米白金約為 10 奈米。除成功製備奈米金屬。

關鍵詞：超臨界水，奈米金屬，奈米金屬氧化物

#### Abstract

In this study, supercritical water reduction (SCWR) method was applied to prepare metal oxide and metal nanoparticles. Different from the supercritical water hydrothermal crystallization, reduction methods was used to obtain the nanoparticles. Four kinds of metal precursors, ferric sulfate, copper sulfate, and silver sulfate, were employed in this study to prepare Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu, Ag, and Pt nanoparticles. The effect of reducing agent concentration was examined. TEM micrographs showed that average particle size of copper, silver, platinum are about 18nm, 28nm and 10nm, respectively. The reaction mechanism for supercritical water reduction was also proposed in this study.

Keywords: Supercritical water, nanoparticle, metal, metal oxide

#### 二、緣由與目的

近年來，許多研究專家開始致力於連續式超臨界水(Tc = 374.2°C Pc = 22.05 MPa)合成奈米金屬氧化物方法之研究(Adschiri et al., 2000)，當金屬鹽水溶液接觸到超臨界水時，水解及脫水步驟同時發生，造成細微之粉體粒子生成。當水的溫度壓力從

常態提升到超臨界狀態，其物性有相當大的變化，如密度由 997.08 kg/m<sup>3</sup> 下降至 331.96 kg/m<sup>3</sup>、介電常數從 78 降至 5.36、離子積增加、介電常數降低及水的氫鍵減弱等性質變化，將導致水的溶合能力 (Solvent power) 下降，極性減弱(Arai., 2002)。整體而言，當接近臨界點時，水的密度下降、介電常數降低、離子積增加、氫鍵減弱。此四項因素造成水的溶合能力下降，極性大幅減低，有機碳氫化合物的溶解度升高，無機鹽類的溶解度降低，所形成的無機氧化物粉體極為細微且均一。

本研究將先針對超臨界水之還原反應做探討。再討論所製備出之粉體大小，欲得到奈米級金屬以及金屬氧化物為本研究之主要目標。到目前為止，於超臨界水之應用領域大多為超臨界氧化 (SCWO) 以及水熱結晶 (Hydrothermal crystallization) 之應用。極少有專門探討針對於還原環境之文章發表。然而於文獻中常提及超臨界水可與氧氣、氫氣、一氧化碳等氣體均勻混合互溶，氧氣可當作氧化劑提供氧化環境，此為超臨界氧化探討中常用之方法。而一氧化碳及氫氣可當作還原劑提供還原之環境。Adschiri 等研究者(Adschiri et al., 2000) 使用 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> 當作前驅物，其陰離子根會分解產生一氧化碳，將三價鐵前驅物還原成含有二價鐵之四氧化三鐵。但此前驅物並非一般常用之前驅物，且並非所有金屬皆具有此種可提供一氧化碳之陰離子根之鹽類。Sue et al. (2004) 利用甲酸產生氫氣，將 Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 還原成 Ni 金屬，使其成長於 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉體上。此二文獻皆討論以還原反應得到奈米粉體，但對於前驅物陰離子根於超臨界狀態時所扮演之角色卻未提及。而本論文研究發現於超臨界水還原反應時，陰離子根化合物(一般為酸類化合物)亦會參與還原反應，而於目前之文獻皆未有提及。本實驗使用一般常見之金屬鹽類(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 PtCl<sub>4</sub>)，而不需使用如 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> 之特定陰離子根金屬鹽類。此外，超臨界水之方法尚未有完整探討製備奈米金屬之文獻，本實驗利用超臨界水還原反應製備奈米金屬粉體，利用超臨界水還原反應，使用 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 三種前驅物製備奈米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cu、Ag 三種金屬及金屬氧化物，這些奈米金屬及金屬氧化物材料皆有相當廣泛之應用。

### 三、結果與討論

#### 以硫酸鐵前驅物製備奈米四氧化三鐵

本硫酸鐵實驗系統研究應用超臨界水還原方法製備奈米級金屬氧化物四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )及氧化鐵( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )，並探討不同甲酸濃度之操作條件，對於形成奈米顆粒平均粒徑大小之影響，及對於反應前驅物之金屬鹽類陰離子根，在超臨界狀態時所扮演的角色。使用之反應前驅物為硫酸鐵( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )以及甲酸( $\text{HCOOH}$ )，並將此二前驅物溶在去離子水中行成水溶液且配成所需之反應濃度。硫酸鐵水溶液濃度為 0.009M，由 HPLC 高壓幫浦加壓打入管線中。甲酸水溶液則由另一 HPLC 高壓幫浦加壓打至管線中，並經由高溫爐加熱至反應所設定之操作條件(混合點為  $350^\circ\text{C}$ ，反應器出口溫度  $T=400^\circ\text{C}>T_c$ ，壓力  $P=300\text{bar}>P_c$ )。當硫酸鐵接觸超臨界水時，由文獻上可知水解反應及脫水反應幾乎同時完成(Cote et al., 2002)。甲酸水溶液於水達至超臨界狀態時會分解成氫氣( $\text{H}_2$ )與二氧化碳( $\text{CO}_2$ )(Yu and Savage., 1998)。其中分解所產生之氣體可與超臨界水混合為均一相(Adschiri et al., 1992)。分解產生之氫氣被當成還原劑，可將氧化鐵奈米顆粒還原成四氧化三鐵顆粒。還原反應所得之四氧化三鐵之含量隨著甲酸之濃度而有所變化。為了解甲酸於本實驗操作條件下之分解比率，於實驗開始之前先行量測各種甲酸濃度於反應後之 pH 值差異，用以計算甲酸之分解比率。文獻上已有實驗操作溫度為  $400^\circ\text{C}$ ，操作壓力為 250bar 之甲酸分解實驗數據。而本實驗之操作壓力為 300bar，與文獻不同，因而先進行甲酸分解比率實驗數據量測。實驗結果如表 1 所示，不管甲酸實驗濃度為何，其分解比率皆接近於 99%。由此可確認甲酸在本實驗操作條件之下幾乎完全分解成二氧化碳及氫氣。

#### 以硫酸銅前驅物製備奈米銅

第二組還原反應之研究，選用反應前驅物為硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，以前驅物製備奈米銅粒子。探討不同還原劑濃度之操作條件對於形成奈米顆粒平均粒徑大小之影響，及了解對於反應前驅物之金屬鹽類陰離子根，在超臨界狀態時所參與反應的角色。此前驅物陰離子根亦為硫酸根離子，此與上述硫酸鐵系統相同，具有硫酸根離子，用此來確認是否與硫酸鐵系統有相同的反應結果。亦即確認是否硫酸銅水解所產生之硫酸，在溶於超臨界水狀態之下，亦會與甲酸所生成氫氣反應成二氧化硫及硫化氫氣體。並將結果做一整理，對日後超臨界水還原反應研究可提供歸納整理之結果。實驗所得產物由 X 光繞射(XRD)分析圖，經由與標準圖去對照分析，判斷所得產物的種類。此硫酸銅系統所得之產物及其各自之標準分析圖分別為，硫酸銅前驅物濃度為 0.009M，當甲酸之濃度為 0.0015M 時，由圖 3-2-4 可看出於  $2\theta$  為  $43.5^\circ$  及  $50.5^\circ$  的地方有金屬銅之特性峰產生，亦含有氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )的特性峰存在( $36.5^\circ$  及  $42.3^\circ$ )及氧化銅( $35.5^\circ$  及  $38.2^\circ$ )

度)的特性峰純在。由此可知於甲酸濃度為 0.0015M 時就有明顯之還原效果發生。待甲酸濃度達至 3.6M 時，由圖 3-2-6 之 XRD 圖，已完全無氧化銅及氧化亞銅之特性峰存在，僅有金屬銅之特性峰。綜合以上之結果，若要得到純的奈米銅粒子，甲酸濃度需達 3.6M 以上。

#### 以硫酸銀前驅物製備奈米銀

第三組還原反應之研究，選用反應前驅物為硫酸銀( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )，以前驅物製備奈米銀粒子。前驅物之濃度為 0.009M，此硫酸銀前驅物之陰離子根亦為硫酸根離子，此與上述硫酸鐵及硫酸銅系統相同，具有硫酸根離子，用此來確認是否會有與硫酸鐵及硫酸銅系統有相同的反應結果，亦即確認是否硫酸根一樣會被甲酸所產生之氫氣還原成二氧化硫及硫化氫氣體。且將再度確認常溫下金屬還原電位趨勢，是否依然可適用於超臨界水環境之下，不因水之物性於超臨界狀態有大的改變而影響其還原電位趨勢分佈。

粒徑大小由 TEM 分析圖(圖 3)可得，粒徑大小幾乎都介於 5 到 15 奈米之間，平均粒徑大小為僅為 10 奈米。由粒徑分佈儀測得之粒徑分佈(圖 4)也可得到相似的結果，由粒圖可得，11.6 奈米到 49.1 奈米之粒子佔了全部分佈百分之 91.1，平均粒徑為 32.3 奈米，與 TEM 所測得知平均粒徑大約多 22 奈米。綜合 TEM 及粒徑分析圖之結果，此系統可得到粒徑小且分佈狹窄之奈米銀粉體粒子。

### 四、計畫成果自評

本研究所製備之奈米四氧化三鐵、奈米銅、奈米銀粉體粒徑分別為 50 奈米、18 奈米、28 奈米。奈米銅利用微乳液(Microemulsion)方法所得之粒徑大小與本研究所得知結果幾乎相同，而電化學方法(Electrochemical)所得之結果則明顯差於本實驗所得之結果。奈米銀方面，文獻上所使用之方法所得之粒徑大小皆優於本實驗所得之結果。而奈米白金方面，本實驗所得結果優於文獻所使用之微乳液及電化學方法。而利用二氧化矽(Silica,  $\text{SiO}_2$ )或二氧化矽薄膜所製備出之粉體粒徑具有相當小之粒徑，可由整理表上看出其不管何種奈米金屬，其粒徑大小僅介於 1~7 奈米之間。綜合文獻對照比較之結果，本實驗方法所得之粉體粒徑，雖不及利用二氧化矽或二氧化矽薄膜所製備出之粉體粒徑小，但與其他之方法比較，也具有好的結果。且因本實驗利用簡單的操作即可得到奈米粉體，相較於微乳液法，其需加入界面活性劑，最後還有界面活性劑去除問題，且整個實驗過程較繁雜。而電化學方法及利用二氧化矽或二氧化矽薄膜所製備粉體之方法，就實驗操作方面與本實驗比較，繁雜許多。加上本方法為連續式操作，此為舊有文獻所無法具有之優勢。且本實驗之研究並未針對溫度，壓力，前驅物濃度及流速等變因之探討。可嘗試改變這些操作條件，以期獲得更小之粒徑，使此方法於製備奈米金屬方面更具優勢。

五、參考文獻

Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K., Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992(a), 75, 1019-1023

Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K., Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992(b), 75, 2615-2620

Adschiri, T., Hakuta, Y., Arai, K., Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000, 39, 4901-4907

Arai, K., Phase Behavior of Hydrothermal Environments for Producing Inorganic Fine Particles and Nanocrystals. *Proc. 8<sup>th</sup> Meeting on Sperrcritical Fluids, Bordeaux, France, 2002*, 23-30

Cote, L. J., Teja, S., Angus, P., Zhang, Z. J., Continuous Hydrothermal Synthesis and Crystallization of Magnetic Oxide Nanoparticles. *Journal of Maters Chemistry*. 2002, 17, 2410-2416

Sue, K., Kakinuma, N., Adschiri, T., Arai, K. Continuous Production of Nickel Fine Particles by Hydrogen Reduction in Near-Critical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004, 43, 9, 2073-2078.

Yu, J., Savage, P. E., Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Condition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998, 37, 2-10

Table 1 Decomposition fraction of formic acid

Conc. of HCOOH (M)	0.15	1.5	1.8	2.4	3	3.6
pH before reaction	2.2	1.77	1.73	1.68	1.63	1.58
pH after reaction	4.75	3.45	3.36	3.34	3.32	3.24
Decomp. fraction (%)	99.7	98.5	98.3	98.4	98.5	98.4

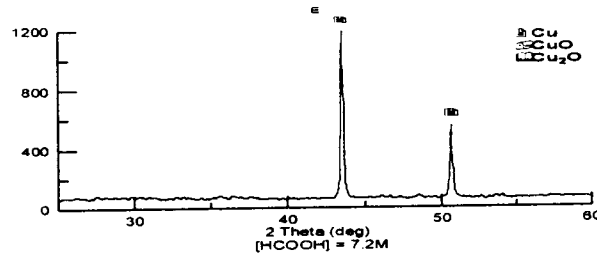


Fig. 3-2-6 XRD spectrum of Cu under (E) [HCOOH] = 7.2M

六、附表與附圖

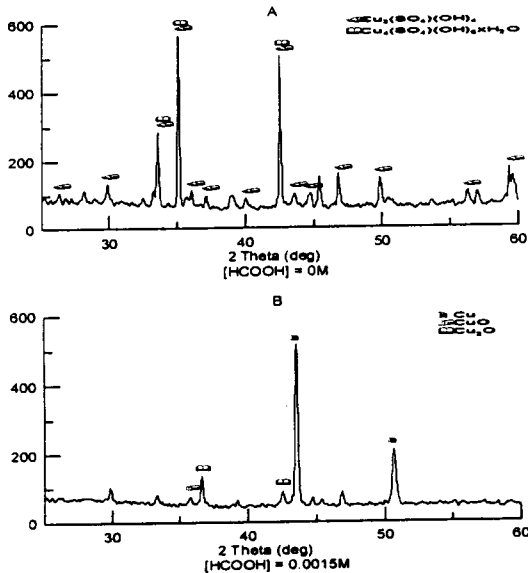


Fig. 3-2-4 XRD spectrum of (A)  $Cu_2(SO_4)(OH)$ , and  $Cu_2(SO_4)(OH) \cdot xH_2O$  (B) Cu, CuO and  $Cu_2O$  mixtures under: (A) [HCOOH] = 0M (B) [HCOOH] = 0.0015M

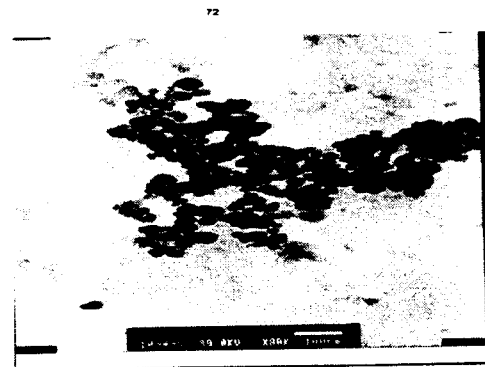


Fig. 3 TEM images of Ag under 0.015M formic acid

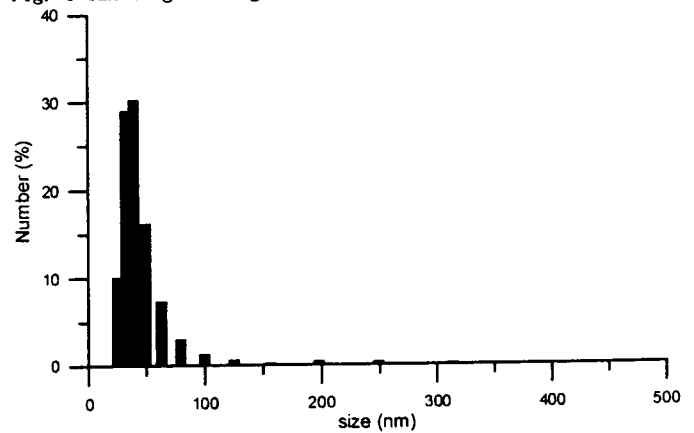


Fig. 4 Particle size distribution diagram of Ag under 0.015M formic acid