



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201036700 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099105789

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl.：

B01J37/02 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

B01J37/16 (2006.01)

B01J23/882 (2006.01)

B01J23/883 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/27 歐洲專利局 09153963.5

(71)申請人：巴斯夫歐洲公司(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：霍克斯特 J HOEKSTRA, J. (NL)；吉而斯 約翰 威爾赫姆 GEUS, JOHN WILHELM (NL)；傑尼斯肯斯 L W JENNESKENS, L. W. (NL)；凡 迪 克 羅特 D VAN DE KLEUT, D. (NL)；佛利茲特 E J VLIETSTRA, E. J. (NL)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：8 共 27 頁

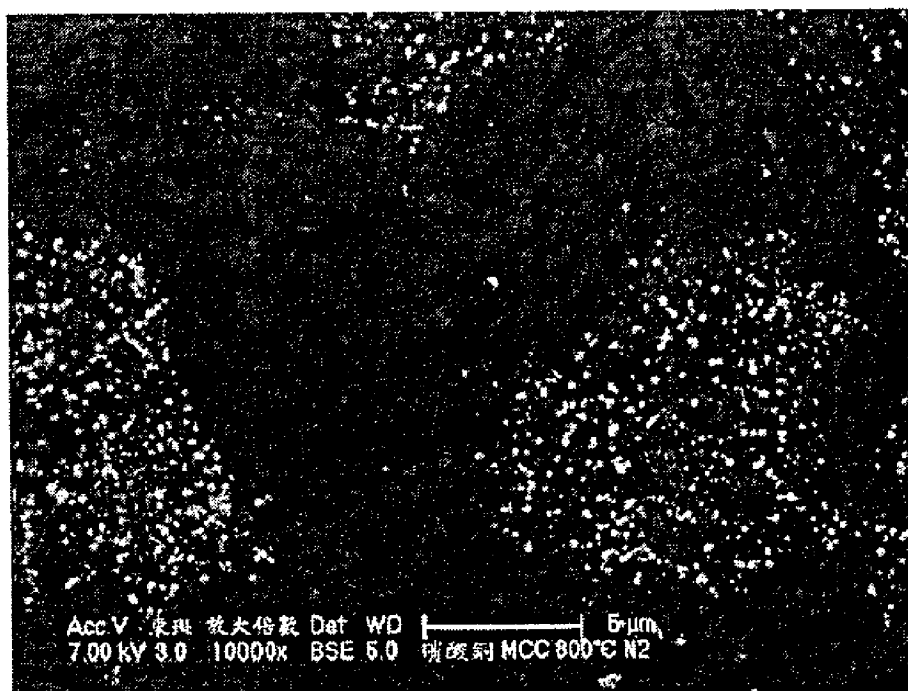
(54)名稱

製備含金屬-碳本體的方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF METAL-CARBON CONTAINING BODIES

(57)摘要

本發明係針對含金屬-碳本體之產生，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱該等經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201036700 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099105789

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl.：

B01J37/02 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

B01J37/16 (2006.01)

B01J23/882 (2006.01)

B01J23/883 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/27 歐洲專利局 09153963.5

(71)申請人：巴斯夫歐洲公司(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：霍克斯特 J HOEKSTRA, J. (NL)；吉而斯 約翰 威爾赫姆 GEUS, JOHN WILHELM (NL)；傑尼斯肯斯 L W JENNESKENS, L. W. (NL)；凡 迪 克 羅特 D VAN DE KLEUT, D. (NL)；佛利茲特 E J VLIETSTRA, E. J. (NL)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：8 共 27 頁

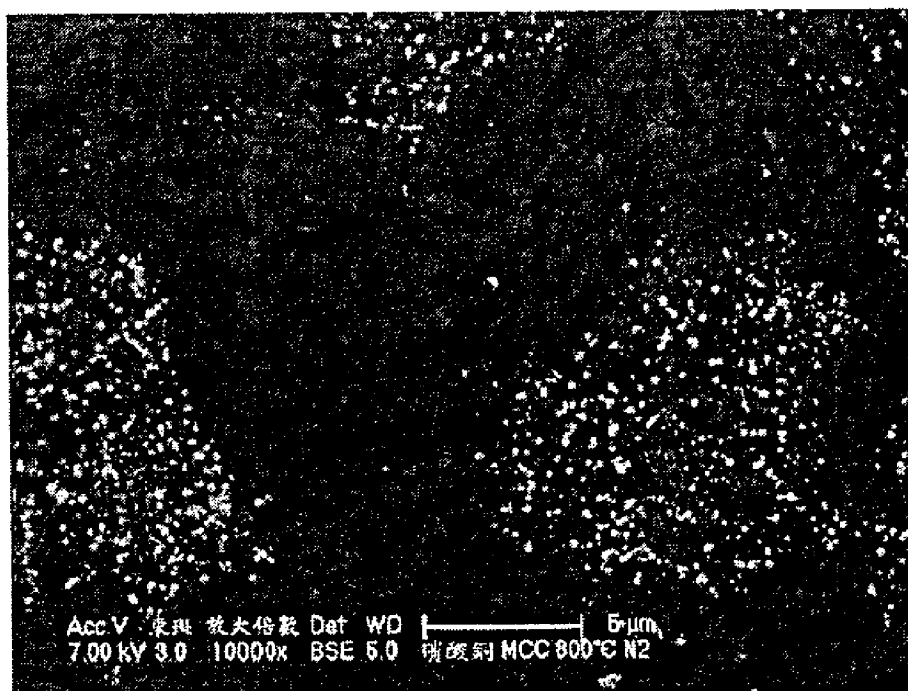
(54)名稱

製備含金屬-碳本體的方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF METAL-CARBON CONTAINING BODIES

(57)摘要

本發明係針對含金屬-碳本體之產生，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱該等經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。



六、發明說明：

本發明係針對一種產生含金屬-碳本體、更尤其包含鐵磁金屬（諸如鐵、鎳及鈷）或其金屬合金之核心之鐵磁性本體的方法，其中該核心之表面覆蓋有一層石墨碳或該等鐵磁性粒子之聚集體，或產生表面上具有催化活性金屬粒子（包括難以還原之金屬粒子）之石墨本體的方法。

一般而言，催化活性材料近乎微細分布地施加於高度多孔材料。一方面，這樣做係因為許多催化活性材料在必須預先處理或使用催化劑之溫度下迅速燒結。另一方面，在諸如貴金屬（例如鉑、鈀或鈳）等非常昂貴之催化活性材料的狀況下，必須使用載體材料。在彼等狀況下，目標為在催化活性粒子之表面上獲得最大數目之催化活性組份原子。因此，此等催化活性材料通常以約 1 nm 大小之粒子形式使用。當使用昂貴的催化活性材料（諸如貴金屬）時，基於碳之載體非常有吸引力。一旦催化劑去活化，貴金屬可易於藉由氧化碳載體而再生。氧化反應後，貴金屬保留，且可再次使用。

催化劑載體之機械強度在其應用中極為重要。首先，此適用於使用懸浮於液相中之催化劑。為保持催化活性粒子充分分散在液體中，必須強力攪動液體。此外，在反應結束時，必須例如藉由過濾或離心將催化劑與液體分離。在此期間，機械強度低之載體粒子將崩解，產生極小粒子。

在現行技術狀態下，無法輕易藉由過濾或離心來分離該等粒子。尤其當貴金屬用作催化活性材料時，此為不可接受的，因為其將引起無法接受之昂貴貴金屬損失。當催化劑用作固定床催化劑時，機械強度亦極為重要。在催化劑本體引入反應器期間，實際上不允許磨損或產生粉塵。產生粉塵會引起催化劑床上巨大壓降，同時通過反應器之反應物流會夾帶磨損產生之小粒子。由磨損形成小粒子亦可產生遲早展示效能不穩定之催化劑。選擇性通常降低。兩種作用均為不需要的，因為自控制及安全方面而言，穩定效能為必要的。

根據一般技術現狀，活性碳用作碳載體。活性碳由諸如木材或泥炭之天然材料製造。此引起反對，因為一般而言，自該等材料獲得之活性碳之特徵難以控制。因此，提供包含具有恆定、充分可調特徵之活性碳的本體為迄今尚未完滿解決之已知問題。另一缺點在於在（少量）界面活性劑（諸如清潔劑）存在下，在催化劑粒子必須分散之液體中，由活性碳產生之催化劑本體可迅速崩解。

在本體意欲用於不允許磨損之固定式催化劑床之狀況下，最顯然之可能性為使用由熱處理椰子殼所獲得之碳。此得到非常堅韌及機械堅固之本體。然而，由熱分解椰子殼所獲得之碳的可及表面較小，為一缺點。因此，每單位體積可獲得之催化活性表面相對較小。

由天然起始材料產生之載體材料的最終缺點為其化學組成。天然材料通常含有諸如鉀、鎂、鈣及硫之元素，該

等元素會引起貴金屬用作催化劑或再循環期間的問題。因此，技術上強烈需要一種機械強度高且化學組成極好控制之基於碳之載體，因此其可由性質相較於泥炭及木材起始材料可更好控制之來源產生。

已建議由碳奈米纖維或奈米管製造該等催化劑載體。在 WO 93/24214 (Hyperion) 中，建議使用石墨層基本上平行於纖維軸定向之碳奈米纖維或奈米管作為催化劑載體。使用該等相對較長且較直之碳長纖維作為尺寸可控制之本體為困難的。

用於固定式催化劑床之催化劑本體必須具有約 1 mm 之最小尺寸。對於技術應用，較小粒子之壓降過高。已證明由此等尺寸之上述碳奈米纖維或奈米管製造機械堅固本體非常困難。

實際上，對於催化劑，尺寸及孔隙率極為重要。在固定式催化劑床中，載體本體之尺寸決定壓降及反應物及反應產物輸送穿過催化劑本體。在液體懸浮式催化劑的狀況下，輸送反應物及反應產物極為重要。如上所指出，催化劑本體之尺寸對此等輸送以及例如藉由過濾或離心來分離本體而言極為重要。另一缺點為碳奈米纖維或奈米管必須自施加於諸如二氧化矽或氧化鋁之載體上的金屬粒子生長。此等載體通常可干擾所得碳載體施加於液相反應中。

已建議藉由熱分解微晶纖維素球來製造基於碳之載體本體，WO 2007/131795 (Glatt)。當前技術狀態中已知該等球用於醫藥化合物之控制釋放（「緩慢釋放」）。發現

因此可產生機械強度極高之碳球。考慮到可工業上產生尺寸為約 0.1 至 0.7 mm 之微晶纖維素球，因而可製造具有穩定品質之以上碳球。

微晶纖維素之缺點為其價格高。在微晶纖維素球熱處理期間，其重量減小 80%。此意謂每單位重量載體之成本相較於根據當前技術狀態獲得之碳球為非常高的。

本發明係針對基於金屬及碳之本體的產生，該等本體易於產生且具有有利之性質，尤其在催化劑應用中。

本發明係基於發現視所用金屬之性質而定，可產生各種類型之金屬-碳本體。

在本發明之最一般形式中，其係關於一種產生含金屬-碳本體之方法，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。

在本發明之第一具體實例中，目標為產生表面覆蓋有未經石墨層密封或僅部分經石墨層密封之金屬粒子的碳支撐本體。該等具有游離金屬表面之金屬粒子具有催化活性。使用無法反應生成（不穩定）金屬碳化物之金屬，用待施加之金屬化合物溶液浸漬起始含纖維素之本體為足夠的。僅僅升高由此浸漬之本體的溫度至纖維素之分解溫度，即可產生本體，其中金屬粒子已沈積在碳本體之表面上。不形成碳化物之金屬之實例為銅及銀。根據當前技術

狀態，用氫氣還原通常銅催化劑。在工業級反應器中，由於還原反應放出高熱量，所以還原銅化合物為一困難製程。因此，用含有極低含量（例如 0.5 vol.%）氫氣的惰性氣體流進行氫氣還原；該惰性氣體流必須輸送熱能離開反應器。使用根據本發明之第一具體實例之催化劑前驅體，意外地，無需氫氣，由於氫氣具有寬爆炸界限，所以此在技術上非常具有吸引力。此外，纖維素吸熱分解平衡了銅之放熱還原，此可明顯縮短銅化合物還原所需時間。

能夠形成碳化物之金屬（諸如鉬或鐵）亦藉由浸漬起始含纖維素之本體而沈積。通常此產生密封之金屬粒子。意外地，已確定在含氫氣流中保持該等本體於約 350 至 600 °C 之溫度下將移除（一部分）密封石墨層。

在本發明之第二具體實例中，金屬具有鐵磁性。已發現在使用諸如鐵、鎳及鈷之此等金屬或其合金的狀況下，該方法使金屬被石墨碳層密封，產生金屬（合金）核心及碳外殼，或若干或許多該等密封金屬粒子之團塊。在根據當前技術狀態熱處理後施加催化活性組份。

在本發明之另一具體實例中，至少一種金屬係基於難以還原之金屬或金屬化合物，諸如鈷、鉬、鐵或其組合。已展示在纖維素或相關物質熱分解期間放出之還原氣體非常有效地將金屬離子還原成金屬材料，沈積在同時藉由加熱而產生之石墨碳上。

意外地，發現用在還原後在纖維素熱分解期間反應形成鐵磁性材料之元素化合物浸漬纖維素或類纖維素本體會

產生強鐵磁性本體。在熱分解後鐵磁性金屬粒子由石墨層密封，且因此在用（強）酸處理之後，無金屬溶解。因此，本發明亦係關於鐵磁性碳本體。顯然，本發明亦係關於用矯頑力低之鐵磁性材料負載碳本體。

本發明之另一態樣係關於分離本發明之載體本體，或保持其懸浮。過去已建議應用鐵磁性載體本體。該等本體可易於與液體分離。WO 99/46782 中，建議使用含有鐵磁性粒子之碳奈米纖維或奈米管。此專利提及應用具有矯頑力小之鐵磁性粒子之載體以使載體本體再分散。

伴隨使用尤其由微晶纖維素產生之碳本體有時會發生的問題為球的外表面含有相對較少的孔。WO 2007/131795（Glatt）中已提到由微晶纖維素產生之碳本體的表面孔隙率低。在催化反應快速發生之液相法的狀況下，輸送限制不明顯，該等反應幾乎一律在催化劑本體之外表面上進行。然而，在更慢進行之反應的狀況下，此為缺點，因為存在於催化劑本體內部之催化劑粒子不易到達反應物。然而，碳本體表面之催化活性粒子易磨損。

本發明之另一態樣係關於改良由含纖維素之化合物熱分解而獲得之碳球外表面的孔隙率。意外地發現用酸化合物處理會使含纖維素化合物水解，引起在隨後熱處理後碳本體之外表面的孔隙率高得多。

根據本發明之此較佳具體實例，本體之比表面積藉由增加石墨碳之孔隙率而增加。根據本發明，此可藉由在熱碳化之前用酸性物質處理粒子進行。此使孔隙率增加，在

乾燥及碳化期間維持，產生表面積增加、一般在 100 至 1750 m^2/g 之範圍內的石墨物質。

因而，具有石墨塗層之鐵磁性本體或粒子具有催化活性，用於由石墨碳催化之彼等反應。

在另一較佳具體實例中，鐵磁性本體或粒子可用催化活性材料（諸如鹼金屬或貴金屬）負載。為此，可使用施加催化活性材料之通常技術方法。因為碳支撐體為疏水性的，所以未顯示或很少顯示水對還原成金屬之通常強延遲作用。

在替代性具體實例中，負載金屬之石墨碳粒子或本體例如在鈷及鉬作為金屬之狀況下，可用作氫化處理之催化劑，或在鈷或鐵之狀況下，用作費托法（Fischer-Tropsch）之催化劑。

意外地，進一步發現可自替代性含纖維素及/或碳水化合物之物質，諸如大豆粉、稻、糠醛及衍生物（諸如 2-羥基糠醛）、糖、羥乙基纖維素、纖維素及衍生物、及其類似物，產生球，在熱分解後亦產生機械堅固之碳球。考慮到大豆粉比極純微晶纖維素便宜得多，故此為重要優點。

另一適於產生碳球之起始物質為糖，或糖與微晶纖維素或大豆粉之混合物。在主要或僅包含糖之球的熱分解期間，應注意加熱期間糖熔融溫度過快過去，使糖在熔融過程進行之前即分解。發現在溫度升至熱解溫度（pyrolyzing temperature）之前藉由熱液處理使糖脫水亦為有效的。已知糖及其他含纖維素之物質的價格低，故本發明對於機械堅

固之碳粒子的技術應用而言非常重要。

一般而言，纖維素或碳水化合物起始物質將包含一般可再生來源之有機物質，該等有機物質具有在惰性條件下熱解之後獲得具有還原性之氣體的性質。根據本發明之一較佳程序，始於對由農業上產生之物質（諸如糖、澱粉、大豆粉、（半）纖維素）進行熱液處理以及對以上化合物之部分脫水產物（諸如糠醛及 2-羥基糠醛）進行熱液處理所產生的碳本體。較佳地，如 Bo Hu, Shu-Hong Yu, Kan Wang, Lei Liu 及 Xue-Wei Xu Dalton Trans. 2008, 5414-5423 及其中提及之參考文獻中所述，將以上化合物脫水。在浸漬經熱液處理之本體後，進行根據本發明之程序的熱處理。或者金屬化合物溶液亦可混合在用於熱液處理之水內。

根據另一較佳具體實例，因此可使用相對便宜之物質來產生（鐵磁性）支撐本體，諸如大豆粉、糖，或更一般地，碳水化合物，以及纖維素及類纖維素物質，包括微晶纖維素，及其兩者或兩者以上之混合物。

本發明之鐵磁性碳球易黏附於諸如鐵或鎳之鐵磁性金屬之網狀物。網狀物可用永久磁鐵或電磁鐵磁化。網狀物長纖維周圍顯著變化之磁場使鐵磁性碳球穩固結合至網狀物。藉由用二氧化矽層覆蓋金屬網狀物，可使金屬網狀物為惰性的。由鐵磁力連接之主要優點在於藉由除去網狀物磁性，可輕易地自網狀物移除碳球。

可根據當前技術狀態使起始含纖維素之物質成形。必

要時，可擠壓成環形或例如成三葉形（trilob）。需要時，可添加羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、甲基纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇來促進擠壓並提高生胚壓出物的機械性質。較佳地，藉由如 Bo Hu, Shu-Hong Yu, Kan Wang, Lei Liu 及 Xue-Wei Xu Dalton Trans. 2008, 5414-5423 及其中提及之參考文獻中所述進行熱液處理，來產生待用作懸浮於液體中之催化劑的小球。

典型地，由泥炭或木材產生之活性碳除一些石墨面外還含有極小之成群無晶型碳粒子。活性碳之表面積極大提高，其中 BET 表面積為約 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。然而，小的無晶型碳粒子封閉非常狹窄之孔，限制總體液體或氣體流進入。

活性碳之另一缺點為易氧化。在約 90°C 之溫度下用硝酸處理活性碳會產生二氧化碳。在熱處理期間亦會由大氣快速氧化。因此，一般活性碳不可能再生。然而，對於碳支撐之貴金屬催化劑，活性碳快速氧化有利於再生貴金屬，因為在碳氧化後僅保留金屬。

然而，更穩定之碳催化劑支撐體（諸如石墨碳）將非常有吸引力。因此，活性碳轉變成石墨碳將高度引人注目。尤其為一種成形活性碳本體可反應生成石墨碳而不會不利地影響碳本體之機械強度的方法。由活性碳產生之石墨碳本體之重要特徵在於石墨碳本體之孔徑分布有利得多。輸送至石墨碳之大的內表面將快得多。本發明之另一具體實例包含碳幾乎完全以具有高表面積之石墨物質形式存在的金屬-碳本體。

意外地，注意到可藉由用能夠形成金屬碳化物之金屬粒子負載碳前驅體或碳，且在惰性氛圍下在超過約 700°C 之溫度下熱處理由此負載之碳本體，來產生本發明之該等碳本體。熱處理使無晶型碳基本上完全再結晶成石墨碳。該處理較佳在氮氣氛圍下進行。更佳地，藉由穿過還原銅催化劑之固定床，使氮氣氛圍除去氧氣。甚至更佳地，採用氮氣與約 0.5 vol.% 氫氣混合且氮氣在室溫下穿過受載鈀催化劑。

可藉由將鎳、鈷、鐵、鎢或鉬施加於活性碳或本發明之碳-金屬本體之前驅體上，使無晶型碳再結晶。鑒於鐵之可用性及價格，最佳為鐵。意外地，發現採用檸檬酸鐵銨作為鐵前驅體使碳再結晶之溫度低於硝酸鐵(III)。因此，檸檬酸鐵銨較佳作為鐵前驅體。

雖然並不知道此實際作用機制，但假設無晶型碳之反應歸因於形成金屬碳化物之中間反應。無晶型碳相對於金屬碳化物中之碳為熱力學不穩定的。相比之下，石墨碳比金屬碳化物中之碳在熱力學上穩定。為實現無晶型碳之轉變，需要金屬粒子在石墨表面上移動；在無晶型碳轉變後，金屬粒子在石墨表面上遷移至仍存在無晶型碳之位置。

使用可在相對低之溫度下被還原之金屬及合金，諸如鎳或鐵鎳合金，使小金屬粒子支撐在無晶型碳上。因為金屬碳化物中碳原子在約 350°C 之溫度下可移動，所以能夠形成金屬碳化物之金屬通常密封於石墨層中。石墨層的數目視熱處理之特定條件及金屬之還原性而變化，但通常為 3

至約 10 層。

在本發明之一特定具體實例中，藉由在純氫中熱處理來移除石墨層。在純氫中，熱力學平衡移至甲烷，引起密封金屬粒子之石墨層以甲烷形式移除。因此，必須在石墨之熱力學穩定性與石墨層之移除速率之間折中處理。因此當採用金屬-碳本體作為催化劑且金屬或合金粒子作為催化活性組份時，根據本發明之一特定具體實例在純氫中在甲烷而非石墨為熱力學穩定的溫度下進行熱處理。

意外地，亦注意到採用本發明之程序，可將習知活性碳轉變為石墨碳。根據本發明之一特定具體實例，將能夠形成金屬碳化物之金屬（諸如鎳）之前驅體施加於活性碳表面上，且在惰性氣體氛圍下在超過 700°C 之溫度下熱處理經負載之活性碳。

藉由用強酸（諸如鹽酸）處理粒子，且量測氫氣放出，來確定金屬粒子之密封程度。已注意到如由無晶型碳之以上再結晶機制所建議，金屬粒子不完全密封。若採用根據本發明之此具體實例之金屬-碳本體作為催化劑且金屬粒子作為催化活性組份，則不完全密封為有利的。然而，若採用金屬-碳本體作為鐵磁性支撐體，則完全密封為先決條件。根據本發明，藉由在約 350 至約 600°C 之溫度下將石墨化金屬-碳本體曝露於輸送碳之氣流，諸如甲苯、甲烷或一氧化碳連同氫氣，可實現完全密封。

現基於一些實施例闡明本發明，該等實施例不欲限制本發明之範疇。

實施例 1

用檸檬酸鐵銨水溶液浸濕一塊 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之棉織物。接著在周圍條件下在空氣中乾燥經浸漬之織物。隨後，將織物保持在 800°C 下惰性氮氣流中。此產生稠密負載直徑約 10 至 20 nm 之鐵粒子的直徑 0.2 mm 之石墨纖維之鐵磁性紗網，如隨附顯微照片（圖 1）顯而易見。該顯微照片表示在掃描電子顯微鏡中使用背向散射電子獲取之影像。鑒於鐵原子之核電荷相較於碳相對較高，故背向散射電子在高強度下使鐵粒子成像。

實施例 2

藉由將 100-200 μm 尺寸範圍之市售微晶纖維素（MCC）球（Cellets, Syntapharm GmbH 之中性球粒，Mülheim an der Ruhr, Germany）浸漬於硝酸銅溶液中，用硝酸銅負載該等球。球留在溶液中 24 h，在此期間不時地攪拌溶液。隨後藉由使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗（Büchner funnel）過濾，將浸漬球與溶液分離。接著在室溫下在真空中乾燥該等球至恆重。隨後，藉由在石英管反應器（Thermolyne 21100 爐）中在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理，使浸漬球熱解。加熱速率為 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，且該等球保持在 800°C 下 3 h。熱處理產生約 70 μm 大小之金屬-碳。

下一張顯微照片（圖 2）表示在掃描電子顯微鏡中使用背向散射電子獲取之影像。該等背向散射電子較佳使重元素成像，且使用由此產生之金屬-碳本體，在相對高之強度

下使銅粒子成像。可見金屬-碳本體之外表面含有許多小的金屬銅粒子。

在如所述製備之銅-碳本體的研磨樣品上用透射電子顯微鏡獲取以上顯微照片（圖 3）。透射電子展示碳本體之整個體積含有大量小的銅粒子。藉由元素分析來證實金屬銅之存在。明顯地，一個大的銅片存在於顯微照片中心處。重要地，顯微照片中亦可見到碳物質。碳以極小無晶型碳粒子形式存在。因此，甚至在 800°C 下，無晶型碳亦未完全再結晶成石墨碳。

實施例 3

將蔗糖於去礦質水中之 1M 水溶液置放於內襯鐵氟龍之高壓釜中。溶液保持在 160°C 下 4 h。隨後藉由離心將固體產物與液體分離，且用乙醇、丙酮及去礦質水之混合物洗滌，直至獲得無色溶液。在室溫下真空乾燥所得黑色粉末至恆重。藉由將親水性膠狀碳球浸漬於硝酸鎳水溶液中來負載該等球。該等球留在溶液中 24 h，在此期間不時地攪拌溶液。隨後使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗將浸漬球與溶液分離。在室溫下真空乾燥由此獲得之球至恆重。隨後藉由在石英管反應器（Thermolyne 21100 爐）內在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理，使浸漬球熱解。加熱速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，且在 800°C 下處理該等球 3 h。

下一張顯微照片（圖 4）表示在掃描電子顯微鏡中使用背向散射電子獲取之影像。背向散射電子在相對較高之強度下使鎳粒子成像。金屬-碳本體之外邊緣含有許多小的鎳

粒子。在金屬-碳本體之研磨樣品上進行透射電子顯微術，展示金屬-碳本體之體積亦含有大量小的鎳粒子。

實施例 4

藉由將 100-200 μm 尺寸範圍之市售微晶纖維素 (MCC) 球 (Cellets, Syntapharm GmbH 之中性球粒, Mülheim an der Ruhr, Germany) 浸漬於硝酸鈷水溶液中，來負載該等球。該等球留在溶液中 24 h，在此期間不時地攪拌溶液。接著使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗將浸漬球與液體分離。在室溫下真空乾燥所分離之球至恆重。隨後藉由在石英管反應器 (Thermolyne 21100 爐) 中在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理，使浸漬球熱解。加熱速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，且樣品保持在 700°C 下 3 h。此產生約 70 μm 大小之具有鐵磁性的含金屬-碳本體。封閉顯微照片 (圖 5) 展示金屬鈷粒子存在於碳基質上之經機械粉碎樣品。該影像用透射電子顯微鏡獲取。

將受載鈷物質還原成金屬鈷為相對困難之製程，因為水蒸汽會強烈抑制還原。為證實使用本發明之程序將順利地還原成金屬鈷，在 1.2×10^6 之極高放大率下自同一物質獲取下一張顯微照片 (圖 6)。在高放大率下，可反映鈷之晶格面。由影像中指示之正方形的傅立葉變換 (Fourier transform)，計算出晶格面之間的距離。晶格面之間的距離為 0.191 nm，非常符合等於 0.192 nm 之六方鈷之晶格距離。

實施例 5

藉由將 100-200 μm 尺寸範圍之市售微晶纖維素 (MCC) 球 (Cellets, Syntapharm GmbH 之中性球粒, Mülheim an der Ruhr, Germany) 浸漬於檸檬酸鐵銨水溶液中，來負載該等球。該等球留在溶液中 24 h，在此期間不時地攪拌溶液。接著使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗將浸漬球與液體分離。在室溫下真空乾燥所分離之球至恆重。隨後藉由在石英管反應器 (Thermolyne 21100 爐) 中在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理，使經浸漬及乾燥之球熱解。加熱速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，且在 700°C 下處理樣品 3 h。此產生約 70 μm 大小之具有鐵磁性的含金屬-碳本體。自在乙醇中超音波分散後之研磨樣品獲取封閉顯微照片 (圖 7)。顯而易見鐵粒子 (部分) 由石墨層密封。藉由定量量測在鹽酸中浸泡之後放出之氫，來確定不完全密封。能夠形成金屬碳化物之金屬鐵存在的作用為明顯的。未見到無晶型碳，僅見到石墨碳之纖維。與實施例 2 之透射電子顯微照片 (圖 3) 之差異顯著；儘管 700°C 之溫度比實施例 2 之樣品所採用之 800°C 低，但碳完全再結晶。為證實存在完全再結晶成石墨碳之碳，在 920 kx 之高放大率下獲取下一張顯微照片 (圖 8)，在此放大率下可見到石墨碳之原子層。在此顯微照片中顯而易見石墨層。非常意外，因在 700°C 之相對低溫下存在能夠形成金屬碳化物之金屬粒子，可完全再結晶成石墨碳。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99105789

※申請日：99.3.01

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

製備含金屬-碳本體的方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF METAL-CARBON
CONTAINING BODIES

二、中文發明摘要：

本發明係針對含金屬-碳本體之產生，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱該等經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。

三、英文發明摘要：

The invention is directed to the production of metal-carbon containing bodies, which process comprises impregnating cellulose, cellulose-like or carbohydrate bodies with an aqueous solution of at least one metal compound, followed by heating the impregnated bodies in an inert and substantially oxygen-free atmosphere, thereby reducing at least part of the at least one metal compound to the corresponding metal or metal alloy.

七、申請專利範圍：

1.一種製造含金屬-碳本體之方法，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱該經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬係選自鐵磁性金屬或合金。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，在該方法中該鐵磁性粒子包含鐵磁性金屬或金屬合金之核心，其中該核心之表面覆蓋有一層石墨碳或該鐵磁性粒子之聚集體。

4.如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之方法，其中該鐵磁性核心為軟磁性材料。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該鐵磁性核心為鎳或鎳合金。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等本體為表面上具有催化活性金屬粒子，包括難以還原之金屬粒子，更特別為鈷、鉬、鐵及其兩者或兩者以上之組合的石墨粒子。

7.如申請專利範圍第 1 項至第 6 項之方法，其中該粒子形式係選自大豆、諸如糖之碳水化合物、纖維素物質、微晶纖維素或其兩者或兩者以上之混合物。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該物質為大豆粉、或大豆粉與糖之混合物。

9.如申請專利範圍第 1 項至第 8 項之方法，其中該本體

形式之材料具有 1 微米至 1 毫米之平均尺寸。

10.如申請專利範圍第 1 項至第 9 項之方法，其中該經浸漬之粒子在乾燥及熱碳化之前用酸性化合物處理。

11.如申請專利範圍第 1 項至第 10 項之方法，其中該熱碳化包含在 400℃ 至 1250℃ 之溫度下加熱 5 分鐘至 4 小時之時間。

12.如申請專利範圍第 1 項至第 5 項之方法，其中該鐵磁性本體經催化活性材料負載。

13.一種鐵磁性本體，其可由如申請專利範圍第 1 項至第 5 項之方法獲得。

14.一種可由如申請專利範圍第 6 項之方法獲得之本體，其用作催化劑。

15.如申請專利範圍第 14 項之本體，其具有鈷與鉬之合金作為金屬，作為氫化處理之催化劑。

16.如申請專利範圍第 13 項至第 15 項之本體，其中表面積為 100 至 1750 m²/g (如由氮吸附所測定)。

八、圖式：

(如次頁)

形式之材料具有 1 微米至 1 毫米之平均尺寸。

10.如申請專利範圍第 1 項至第 9 項之方法，其中該經浸漬之粒子在乾燥及熱碳化之前用酸性化合物處理。

11.如申請專利範圍第 1 項至第 10 項之方法，其中該熱碳化包含在 400°C 至 1250°C 之溫度下加熱 5 分鐘至 4 小時之時間。

12.如申請專利範圍第 1 項至第 5 項之方法，其中該鐵磁性本體經催化活性材料負載。

13.一種鐵磁性本體，其可由如申請專利範圍第 1 項至第 5 項之方法獲得。

14.一種可由如申請專利範圍第 6 項之方法獲得之本體，其用作催化劑。

15.如申請專利範圍第 14 項之本體，其具有鈷與鉬之合金作為金屬，作為氫化處理之催化劑。

16.如申請專利範圍第 13 項至第 15 項之本體，其中表面積為 100 至 1750 m²/g (如由氮吸附所測定)。

八、圖式：

(如次頁)

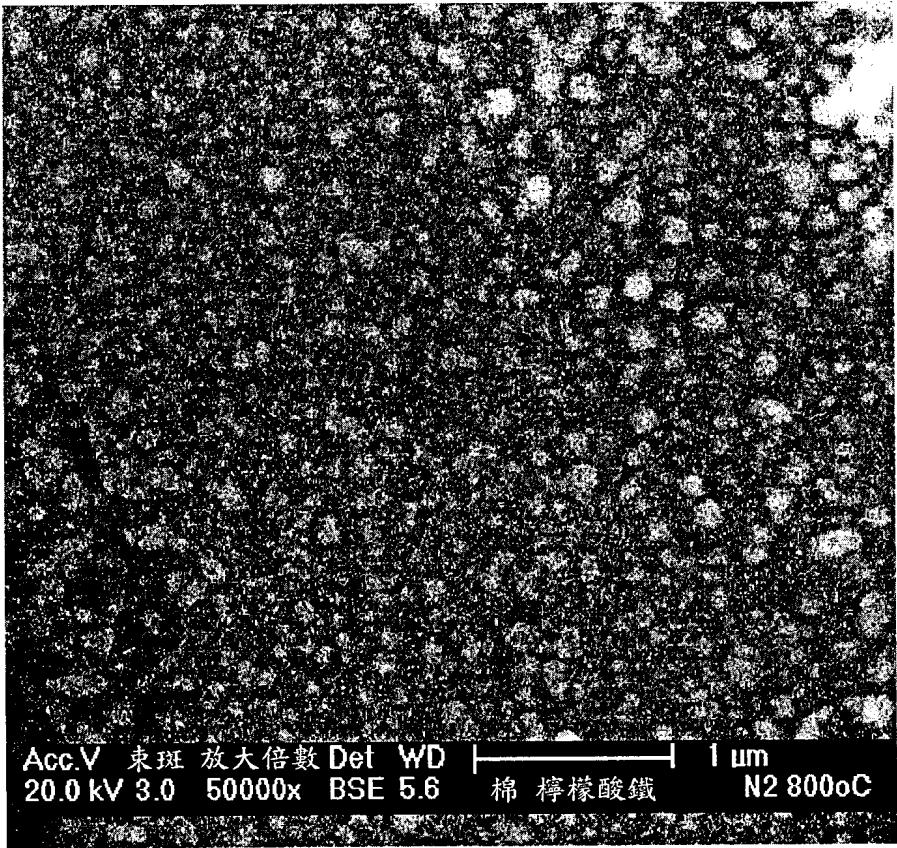


圖1

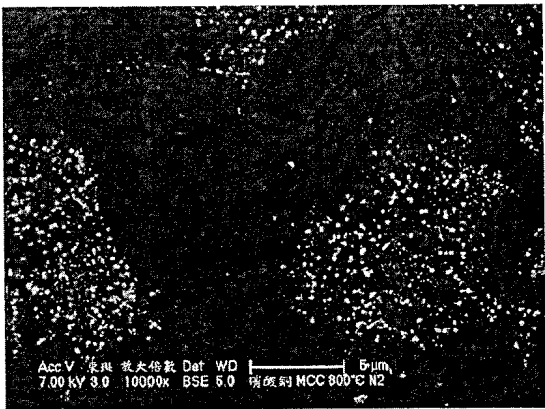


圖2

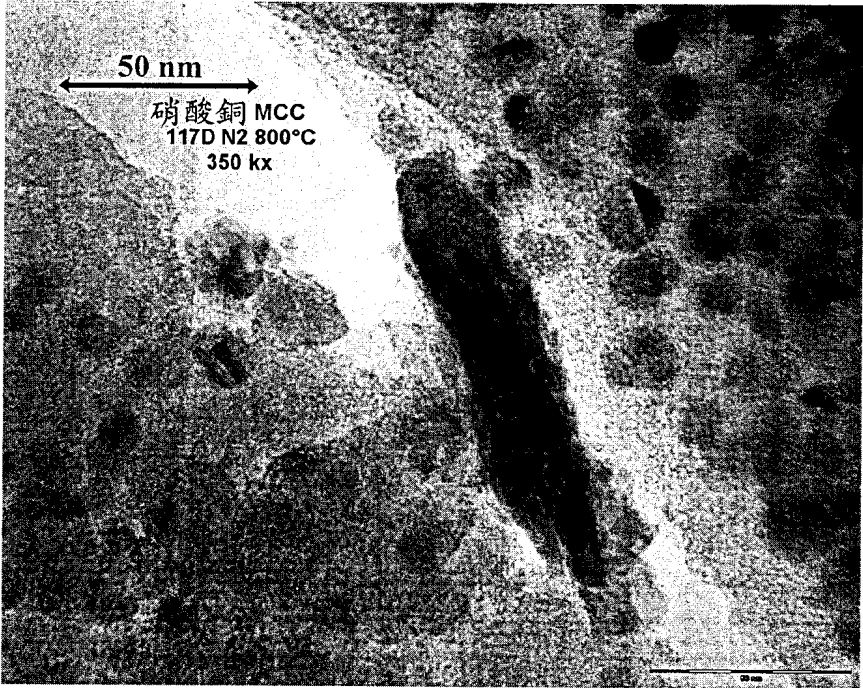


圖3

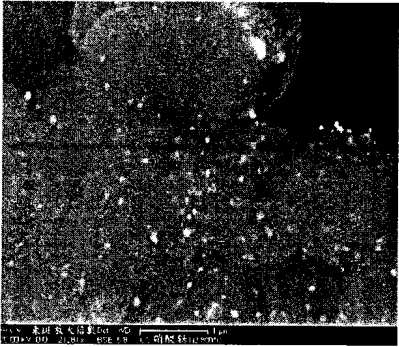
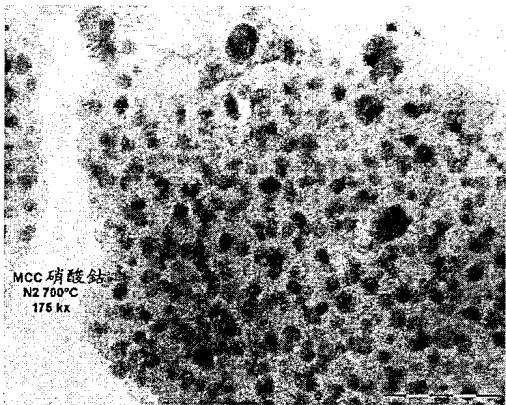


圖4



500 nm



圖5

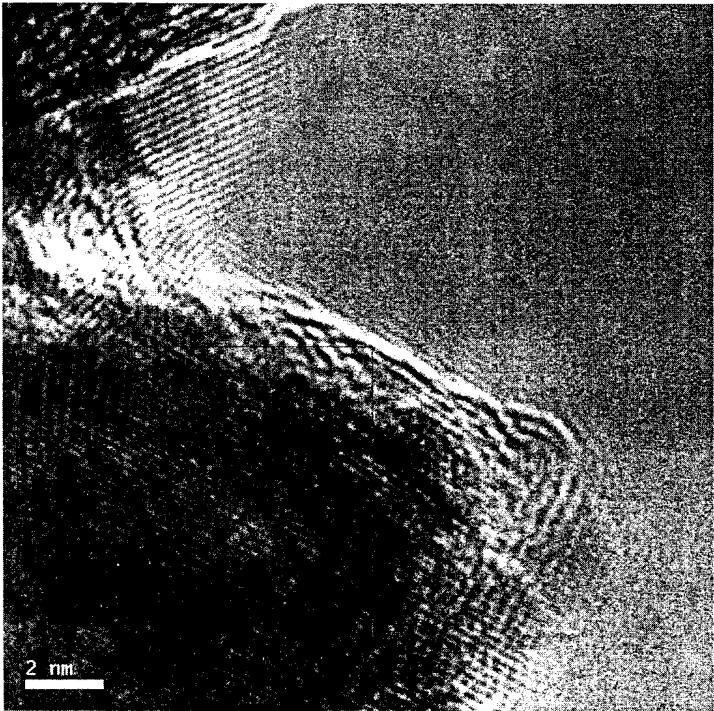


圖6

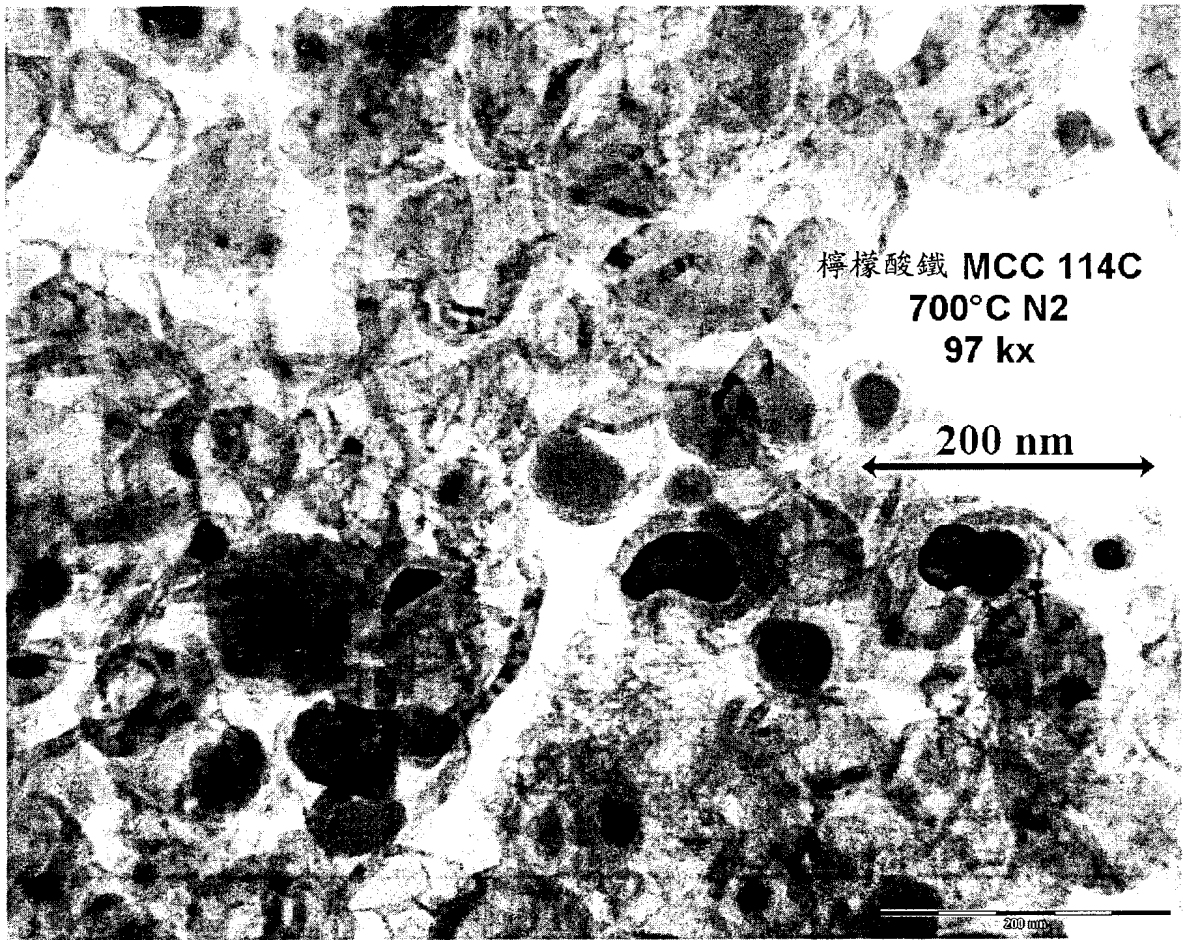


圖 7

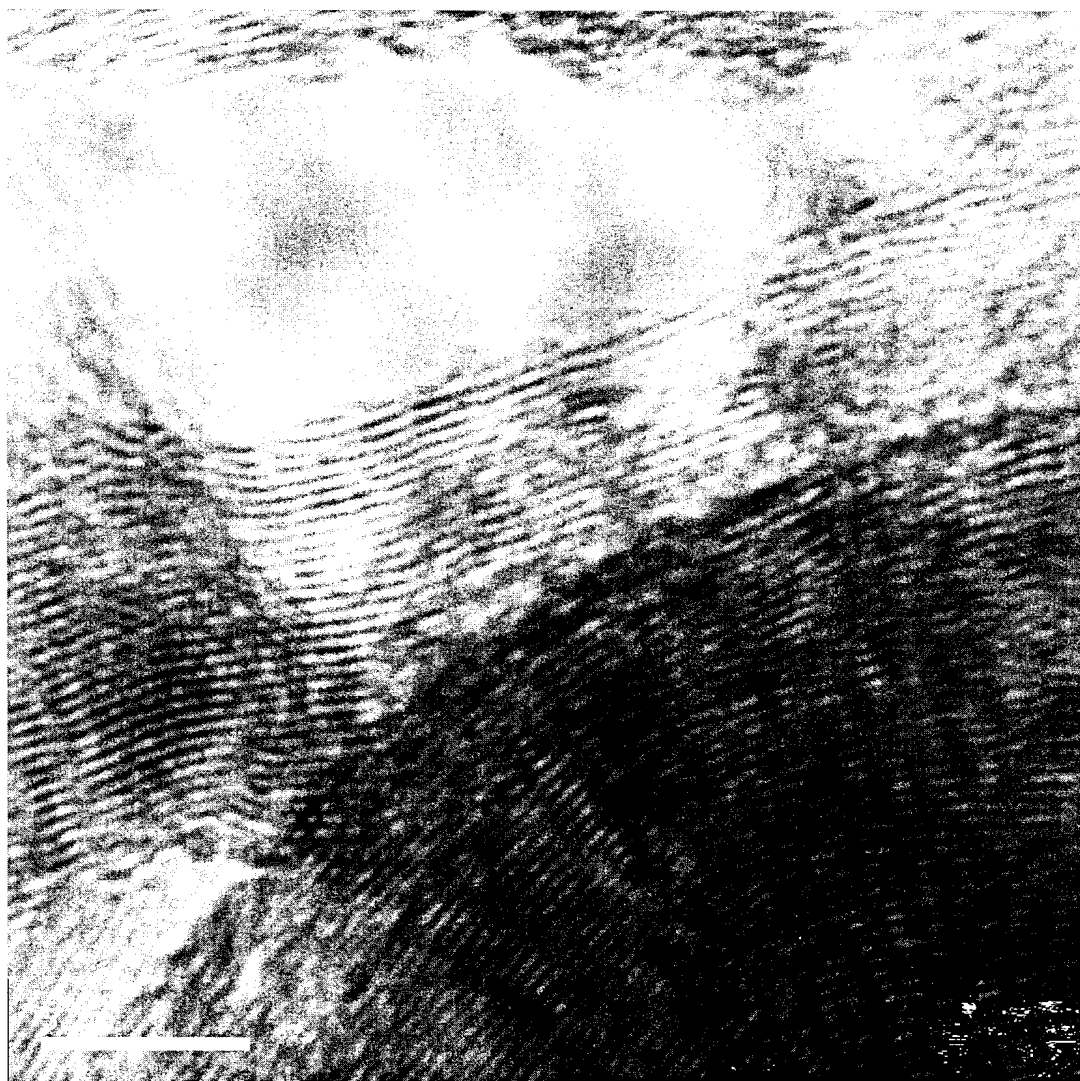


圖8

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 2 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99105789

※ 申請日：99.3.1 ※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

製備含金屬-碳本體的方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF METAL-CARBON
CONTAINING BODIES

二、中文發明摘要：

本發明係針對含金屬-碳本體之產生，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱該等經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。

三、英文發明摘要：

The invention is directed to the production of metal-carbon containing bodies, which process comprises impregnating cellulose, cellulose-like or carbohydrate bodies with an aqueous solution of at least one metal compound, followed by heating the impregnated bodies in an inert and substantially oxygen-free atmosphere, thereby reducing at least part of the at least one metal compound to the corresponding metal or metal alloy.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係針對一種產生含金屬-碳本體、更尤其包含鐵磁金屬（諸如鐵、鎳及鈷）或其金屬合金之核心之鐵磁性本體的方法，其中該核心之表面覆蓋有一層石墨碳或該等鐵磁性粒子之聚集體，或產生表面上具有催化活性金屬粒子（包括難以還原之金屬粒子）之石墨本體的方法。

【先前技術】

一般而言，催化活性材料近乎微細分布地施加於高度多孔材料。一方面，這樣做係因為許多催化活性材料在必須預先處理或使用催化劑之溫度下迅速燒結。另一方面，在諸如貴金屬（例如鉑、鈀或鈳）等非常昂貴之催化活性材料的狀況下，必須使用載體材料。在彼等狀況下，目標為在催化活性粒子之表面上獲得最大數目之催化活性組份原子。因此，此等催化活性材料通常以約 1 nm 大小之粒子形式使用。當使用昂貴的催化活性材料（諸如貴金屬）時，基於碳之載體非常有吸引力。一旦催化劑去活化，貴金屬可易於藉由氧化碳載體而再生。氧化反應後，貴金屬保留，且可再次使用。

催化劑載體之機械強度在其應用中極為重要。首先，此適用於使用懸浮於液相中之催化劑。為保持催化活性粒子充分分散在液體中，必須強力攪動液體。此外，在反應結束時，必須例如藉由過濾或離心將催化劑與液體分離。在此期間，機械強度低之載體粒子將崩解，產生極小粒子。

在現行技術狀態下，無法輕易藉由過濾或離心來分離該等粒子。尤其當貴金屬用作催化活性材料時，此為不可接受的，因為其將引起無法接受之昂貴貴金屬損失。當催化劑用作固定床催化劑時，機械強度亦極為重要。在催化劑本體引入反應器期間，實際上不允許磨損或產生粉塵。產生粉塵會引起催化劑床上巨大壓降，同時通過反應器之反應物流會夾帶磨損產生之小粒子。由磨損形成小粒子亦可產生遲早展示效能不穩定之催化劑。選擇性通常降低。兩種作用均為不需要的，因為自控制及安全方面而言，穩定效能為必要的。

根據一般技術現狀，活性碳用作碳載體。活性碳由諸如木材或泥炭之天然材料製造。此引起反對，因為一般而言，自該等材料獲得之活性碳之特徵難以控制。因此，提供包含具有恆定、充分可調特徵之活性碳的本體為迄今尚未完滿解決之已知問題。另一缺點在於在（少量）界面活性劑（諸如清潔劑）存在下，在催化劑粒子必須分散之液體中，由活性碳產生之催化劑本體可迅速崩解。

在本體意欲用於不允許磨損之固定式催化劑床之狀況下，最顯然之可能性為使用由熱處理椰子殼所獲得之碳。此得到非常堅韌及機械堅固之本體。然而，由熱分解椰子殼所獲得之碳的可及表面較小，為一缺點。因此，每單位體積可獲得之催化活性表面相對較小。

由天然起始材料產生之載體材料的最終缺點為其化學組成。天然材料通常含有諸如鉀、鎂、鈣及硫之元素，該

等元素會引起貴金屬用作催化劑或再循環期間的問題。因此，技術上強烈需要一種機械强度高且化學組成極好控制之基於碳之載體，因此其可由性質相較於泥炭及木材起始材料可更好控制之來源產生。

已建議由碳奈米纖維或奈米管製造該等催化劑載體。在 WO 93/24214 (Hyperion) 中，建議使用石墨層基本上平行於纖維軸定向之碳奈米纖維或奈米管作為催化劑載體。使用該等相對較長且較直之碳長纖維作為尺寸可控制之本體為困難的。

用於固定式催化劑床之催化劑本體必須具有約 1 mm 之最小尺寸。對於技術應用，較小粒子之壓降過高。已證明由此等尺寸之上述碳奈米纖維或奈米管製造機械堅固本體非常困難。

實際上，對於催化劑，尺寸及孔隙率極為重要。在固定式催化劑床中，載體本體之尺寸決定壓降及反應物及反應產物輸送穿過催化劑本體。在液體懸浮式催化劑的狀況下，輸送反應物及反應產物極為重要。如上所指出，催化劑本體之尺寸對此等輸送以及例如藉由過濾或離心來分離本體而言極為重要。另一缺點為碳奈米纖維或奈米管必須自施加於諸如二氧化矽或氧化鋁之載體上的金屬粒子生長。此等載體通常可干擾所得碳載體施加於液相反應中。

已建議藉由熱分解微晶纖維素球來製造基於碳之載體本體，WO 2007/131795 (Glatt)。當前技術狀態中已知該等球用於醫藥化合物之控制釋放（「緩慢釋放」）。發現

因此可產生機械強度極高之碳球。考慮到可工業上產生尺寸為約 0.1 至 0.7 mm 之微晶纖維素球，因而可製造具有穩定品質之以上碳球。

微晶纖維素之缺點為其價格高。在微晶纖維素球熱處理期間，其重量減小 80%。此意謂每單位重量載體之成本相較於根據當前技術狀態獲得之碳球為非常高的。

【發明內容】

本發明係針對基於金屬及碳之本體的產生，該等本體易於產生且具有有利之性質，尤其在催化劑應用中。

本發明係基於發現視所用金屬之性質而定，可產生各種類型之金屬-碳本體。

在本發明之最一般形式中，其係關於一種產生含金屬-碳本體之方法，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。

在本發明之第一具體實例中，目標為產生表面覆蓋有未經石墨層密封或僅部分經石墨層密封之金屬粒子的碳支撐本體。該等具有游離金屬表面之金屬粒子具有催化活性。使用無法反應生成（不穩定）金屬碳化物之金屬，用待施加之金屬化合物溶液浸漬起始含纖維素之本體為足夠的。僅僅升高由此浸漬之本體的溫度至纖維素之分解溫度，即可產生本體，其中金屬粒子已沈積在碳本體之表面上。不形成碳化物之金屬之實例為銅及銀。根據當前技術

狀態，用氫氣還原通常銅催化劑。在工業級反應器中，由於還原反應放出高熱量，所以還原銅化合物為一困難製程。因此，用含有極低含量（例如 0.5 vol.%）氫氣的情性氣體流進行氫氣還原；該情性氣體流必須輸送熱能離開反應器。使用根據本發明之第一具體實例之催化劑前驅體，意外地，無需氫氣，由於氫氣具有寬爆炸界限，所以此在技術上非常具有吸引力。此外，纖維素吸熱分解平衡了銅之放熱還原，此可明顯縮短銅化合物還原所需時間。

能夠形成碳化物之金屬（諸如鉬或鐵）亦藉由浸漬起始含纖維素之本體而沈積。通常此產生密封之金屬粒子。意外地，已確定在含氫氣流中保持該等本體於約 350 至 600 °C 之溫度下將移除（一部分）密封石墨層。

在本發明之第二具體實例中，金屬具有鐵磁性。已發現在使用諸如鐵、鎳及鈷之此等金屬或其合金的狀況下，該方法使金屬被石墨碳層密封，產生金屬（合金）核心及碳外殼，或若干或許多該等密封金屬粒子之團塊。在根據當前技術狀態熱處理後施加催化活性組份。

在本發明之另一具體實例中，至少一種金屬係基於難以還原之金屬或金屬化合物，諸如鈷、鉬、鐵或其組合。已展示在纖維素或相關物質熱分解期間放出之還原氣體非常有效地將金屬離子還原成金屬材料，沈積在同時藉由加熱而產生之石墨碳上。

意外地，發現用在還原後在纖維素熱分解期間反應形成鐵磁性材料之元素化合物浸漬纖維素或類纖維素本體會

產生強鐵磁性本體。在熱分解後鐵磁性金屬粒子由石墨層密封，且因此在用（強）酸處理之後，無金屬溶解。因此，本發明亦係關於鐵磁性碳本體。顯然，本發明亦係關於用矯頑力低之鐵磁性材料負載碳本體。

本發明之另一態樣係關於分離本發明之載體本體，或保持其懸浮。過去已建議應用鐵磁性載體本體。該等本體可易於與液體分離。WO 99/46782 中，建議使用含有鐵磁性粒子之碳奈米纖維或奈米管。此專利提及應用具有矯頑力小之鐵磁性粒子之載體以使載體本體再分散。

伴隨使用尤其由微晶纖維素產生之碳本體有時會發生的問題為球的外表面含有相對較少的孔。WO 2007/131795 (Glatt) 中已提到由微晶纖維素產生之碳本體的表面孔隙率低。在催化反應快速發生之液相法的狀況下，輸送限制不明顯，該等反應幾乎一律在催化劑本體之外表面上進行。然而，在更慢進行之反應的狀況下，此為缺點，因為存在於催化劑本體內部之催化劑粒子不易到達反應物。然而，碳本體表面之催化活性粒子易磨損。

本發明之另一態樣係關於改良由含纖維素之化合物熱分解而獲得之碳球外表面的孔隙率。意外地發現用酸化化合物處理會使含纖維素化合物水解，引起在隨後熱處理後碳本體之外表面的孔隙率高得多。

根據本發明之此較佳具體實例，本體之比表面積藉由增加石墨碳之孔隙率而增加。根據本發明，此可藉由在熱碳化之前用酸性物質處理粒子進行。此使孔隙率增加，在

乾燥及碳化期間維持，產生表面積增加、一般在 100 至 1750 m^2/g 之範圍內的石墨物質。

因而，具有石墨塗層之鐵磁性本體或粒子具有催化活性，用於由石墨碳催化之彼等反應。

在另一較佳具體實例中，鐵磁性本體或粒子可用催化活性材料（諸如鹼金屬或貴金屬）負載。為此，可使用施加催化活性材料之通常技術方法。因為碳支撐體為疏水性的，所以未顯示或很少顯示水對還原成金屬之通常強延遲作用。

在替代性具體實例中，負載金屬之石墨碳粒子或本體例如在鈷及鉬作為金屬之狀況下，可用作氫化處理之催化劑，或在鈷或鐵之狀況下，用作費托法（Fischer-Tropsch）之催化劑。

意外地，進一步發現可自替代性含纖維素及/或碳水化合物之物質，諸如大豆粉、稻、糠醛及衍生物（諸如 2-羥基糠醛）、糖、羥乙基纖維素、纖維素及衍生物、及其類似物，產生球，在熱分解後亦產生機械堅固之碳球。考慮到大豆粉比極純微晶纖維素便宜得多，故此為重要優點。

另一適於產生碳球之起始物質為糖，或糖與微晶纖維素或大豆粉之混合物。在主要或僅包含糖之球的熱分解期間，應注意加熱期間糖熔融溫度過快過去，使糖在熔融過程進行之前即分解。發現在溫度升至熱解溫度（pyrolyzing temperature）之前藉由熱液處理使糖脫水亦為有效的。已知糖及其他含纖維素之物質的價格低，故本發明對於機械堅

固之碳粒子的技術應用而言非常重要。

一般而言，纖維素或碳水化合物起始物質將包含一般可再生來源之有機物質，該等有機物質具有在惰性條件下熱解之後獲得具有還原性之氣體的性質。根據本發明之一較佳程序，始於對由農業上產生之物質（諸如糖、澱粉、大豆粉、（半）纖維素）進行熱液處理以及對以上化合物之部分脫水產物（諸如糠醛及 2-羥基糠醛）進行熱液處理所產生的碳本體。較佳地，如 Bo Hu, Shu-Hong Yu, Kan Wang, Lei Liu 及 Xue-Wei Xu Dalton Trans. 2008, 5414-5423 及其中提及之參考文獻中所述，將以上化合物脫水。在浸漬經熱液處理之本體後，進行根據本發明之程序的熱處理。或者金屬化合物溶液亦可混合在用於熱液處理之水內。

根據另一較佳具體實例，因此可使用相對便宜之物質來產生（鐵磁性）支撐本體，諸如大豆粉、糖，或更一般地，碳水化合物，以及纖維素及類纖維素物質，包括微晶纖維素，及其兩者或兩者以上之混合物。

本發明之鐵磁性碳球易黏附於諸如鐵或鎳之鐵磁性金屬之網狀物。網狀物可用永久磁鐵或電磁鐵磁化。網狀物長纖維周圍顯著變化之磁場使鐵磁性碳球穩固結合至網狀物。藉由用二氧化矽層覆蓋金屬網狀物，可使金屬網狀物為惰性的。由鐵磁力連接之主要優點在於藉由除去網狀物磁性，可輕易地自網狀物移除碳球。

可根據當前技術狀態使起始含纖維素之物質成形。必

要時，可擠壓成環形或例如成三葉形（trilob）。需要時，可添加羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、甲基纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇來促進擠壓並提高生胚壓出物的機械性質。較佳地，藉由如 Bo Hu, Shu-Hong Yu, Kan Wang, Lei Liu 及 Xue-Wei Xu Dalton Trans. 2008, 5414-5423 及其中提及之參考文獻中所述進行熱液處理，來產生待用作懸浮於液體中之催化劑的小球。

典型地，由泥炭或木材產生之活性碳除一些石墨面外還含有極小之成群無晶型碳粒子。活性碳之表面積極大提高，其中 BET 表面積為約 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。然而，小的無晶型碳粒子封閉非常狹窄之孔，限制總體液體或氣體流進入。

活性碳之另一缺點為易氧化。在約 90°C 之溫度下用硝酸處理活性碳會產生二氧化碳。在熱處理期間亦會由大氣快速氧化。因此，一般活性碳不可能再生。然而，對於碳支撐之貴金屬催化劑，活性碳快速氧化有利於再生貴金屬，因為在碳氧化後僅保留金屬。

然而，更穩定之碳催化劑支撐體（諸如石墨碳）將非常有吸引力。因此，活性碳轉變成石墨碳將高度引人注目。尤其為一種成形活性碳本體可反應生成石墨碳而不會不利地影響碳本體之機械強度的方法。由活性碳產生之石墨碳本體之重要特徵在於石墨碳本體之孔徑分布有利得多。輸送至石墨碳之大的內表面將快得多。本發明之另一具體實例包含碳幾乎完全以具有高表面積之石墨物質形式存在的金屬-碳本體。

意外地，注意到可藉由用能夠形成金屬碳化物之金屬粒子負載碳前驅體或碳，且在惰性氛圍下在超過約 700°C 之溫度下熱處理由此負載之碳本體，來產生本發明之該等碳本體。熱處理使無晶型碳基本上完全再結晶成石墨碳。該處理較佳在氮氣氛圍下進行。更佳地，藉由穿過還原銅催化劑之固定床，使氮氣氛圍除去氧氣。甚至更佳地，採用氮氣與約 0.5 vol.% 氫氣混合且氮氣在室溫下穿過受載鈀催化劑。

可藉由將鎳、鈷、鐵、鎢或鉬施加於活性碳或本發明之碳-金屬本體之前驅體上，使無晶型碳再結晶。鑒於鐵之可用性及價格，最佳為鐵。意外地，發現採用檸檬酸鐵銨作為鐵前驅體使碳再結晶之溫度低於硝酸鐵(III)。因此，檸檬酸鐵銨較佳作為鐵前驅體。

雖然並不知道此實際作用機制，但假設無晶型碳之反應歸因於形成金屬碳化物之中間反應。無晶型碳相對於金屬碳化物中之碳為熱力學不穩定的。相比之下，石墨碳比金屬碳化物中之碳在熱力學上穩定。為實現無晶型碳之轉變，需要金屬粒子在石墨表面上移動；在無晶型碳轉變後，金屬粒子在石墨表面上遷移至仍存在無晶型碳之位置。

使用可在相對低之溫度下被還原之金屬及合金，諸如鎳或鐵鎳合金，使小金屬粒子支撐在無晶型碳上。因為金屬碳化物中碳原子在約 350°C 之溫度下可移動，所以能夠形成金屬碳化物之金屬通常密封於石墨層中。石墨層的數目視熱處理之特定條件及金屬之還原性而變化，但通常為 3

至約 10 層。

在本發明之一特定具體實例中，藉由在純氫中熱處理來移除石墨層。在純氫中，熱力學平衡移至甲烷，引起密封金屬粒子之石墨層以甲烷形式移除。因此，必須在石墨之熱力學穩定性與石墨層之移除速率之間折中處理。因此當採用金屬-碳本體作為催化劑且金屬或合金粒子作為催化活性組份時，根據本發明之一特定具體實例在純氫中在甲烷而非石墨為熱力學穩定的溫度下進行熱處理。

意外地，亦注意到採用本發明之程序，可將習知活性碳轉變為石墨碳。根據本發明之一特定具體實例，將能夠形成金屬碳化物之金屬（諸如鎳）之前驅體施加於活性碳表面上，且在惰性氣體氛圍下在超過 700°C 之溫度下熱處理經負載之活性碳。

藉由用強酸（諸如鹽酸）處理粒子，且量測氫氣放出，來確定金屬粒子之密封程度。已注意到如由無晶型碳之以上再結晶機制所建議，金屬粒子不完全密封。若採用根據本發明之此具體實例之金屬-碳本體作為催化劑且金屬粒子作為催化活性組份，則不完全密封為有利的。然而，若採用金屬-碳本體作為鐵磁性支撐體，則完全密封為先決條件。根據本發明，藉由在約 350 至約 600°C 之溫度下將石墨化金屬-碳本體曝露於輸送碳之氣流，諸如甲苯、甲烷或一氧化碳連同氫氣，可實現完全密封。

現基於一些實施例闡明本發明，該等實施例不欲限制本發明之範疇。

【實施方式】

實施例 1

用檸檬酸鐵銨水溶液浸濕一塊 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之棉織物。接著在周圍條件下在空氣中乾燥經浸漬之織物。隨後，將織物保持在 800°C 下惰性氮氣流中。此產生稠密負載直徑約 10 至 20 nm 之鐵粒子的直徑 0.2 mm 之石墨纖維之鐵磁性紗網，如隨附顯微照片（圖 1）顯而易見。該顯微照片表示在掃描電子顯微鏡中使用背向散射電子獲取之影像。鑒於鐵原子之核電荷相較於碳相對較高，故背向散射電子在高強度下使鐵粒子成像。

實施例 2

藉由將 100-200 μm 尺寸範圍之市售微晶纖維素（MCC）球（Cellets, Syntapharm GmbH 之中性球粒，Mülheim an der Ruhr, Germany）浸漬於硝酸銅溶液中，用硝酸銅負載該等球。球留在溶液中 24 h，在此期間不時地攪拌溶液。隨後藉由使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗（Büchner funnel）過濾，將浸漬球與溶液分離。接著在室溫下在真空中乾燥該等球至恆重。隨後，藉由在石英管反應器（Thermolyne 21100 爐）中在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理，使浸漬球熱解。加熱速率為 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，且該等球保持在 800°C 下 3 h。熱處理產生約 70 μm 大小之金屬-碳。

下一張顯微照片（圖 2）表示在掃描電子顯微鏡中使用背向散射電子獲取之影像。該等背向散射電子較佳使重元素成像，且使用由此產生之金屬-碳本體，在相對高之強度

下使銅粒子成像。可見金屬-碳本體之外表面含有許多小的金屬銅粒子。

在如所述製備之銅-碳本體的研磨樣品上用透射電子顯微鏡獲取以上顯微照片（圖 3）。透射電子展示碳本體之整個體積含有大量小的銅粒子。藉由元素分析來證實金屬銅之存在。明顯地，一個大的銅片存在於顯微照片中心處。重要地，顯微照片中亦可見到碳物質。碳以極小無晶型碳粒子形式存在。因此，甚至在 800°C 下，無晶型碳亦未完全再結晶成石墨碳。

實施例 3

將蔗糖於去礦質水中之 1M 水溶液置放於內襯鐵氟龍之高壓釜中。溶液保持在 160°C 下 4 h。隨後藉由離心將固體產物與液體分離，且用乙醇、丙酮及去礦質水之混合物洗滌，直至獲得無色溶液。在室溫下真空乾燥所得黑色粉末至恆重。藉由將親水性膠狀碳球浸漬於硝酸鎳水溶液中來負載該等球。該等球留在溶液中 24 h，在此期間不時地攪拌溶液。隨後使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗將浸漬球與溶液分離。在室溫下真空乾燥由此獲得之球至恆重。隨後藉由在石英管反應器（Thermolyne 21100 爐）內在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理，使浸漬球熱解。加熱速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，且在 800°C 下處理該等球 3 h。

下一張顯微照片（圖 4）表示在掃描電子顯微鏡中使用背向散射電子獲取之影像。背向散射電子在相對較高之強度下使鎳粒子成像。金屬-碳本體之外邊緣含有許多小的鎳

粒子。在金屬-碳本體之研磨樣品上進行透射電子顯微術，展示金屬-碳本體之體積亦含有大量小的鎳粒子。

實施例 4

藉由將 100-200 μm 尺寸範圍之市售微晶纖維素 (MCC) 球 (Cellets, Syntapharm GmbH 之中性球粒, Mülheim an der Ruhr, Germany) 浸漬於硝酸鈷水溶液中，來負載該等球。該等球留在溶液中 24 h，在此期間不時地攪拌溶液。接著使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗將浸漬球與液體分離。在室溫下真空乾燥所分離之球至恆重。隨後藉由在石英管反應器 (Thermolyne 21100 爐) 中在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理，使浸漬球熱解。加熱速率為 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，且樣品保持在 700°C 下 3 h。此產生約 70 μm 大小之具有鐵磁性的含金屬-碳本體。封閉顯微照片 (圖 5) 展示金屬鈷粒子存在於碳基質上之經機械粉碎樣品。該影像用透射電子顯微鏡獲取。

將受載鈷物質還原成金屬鈷為相對困難之製程，因為水蒸汽會強烈抑制還原。為證實使用本發明之程序將順利地還原成金屬鈷，在 1.2×10^6 之極高放大率下自同一物質獲取下一張顯微照片 (圖 6)。在高放大率下，可反映鈷之晶格面。由影像中指示之正方形的傅立葉變換 (Fourier transform)，計算出晶格面之間的距離。晶格面之間的距離為 0.191 nm，非常符合等於 0.192 nm 之六方鈷之晶格距離。

實施例 5

藉由將 100-200 μm 尺寸範圍之市售微晶纖維素 (MCC) 球 (Cellets, Syntapharm GmbH 之中性球粒, Mülheim an der Ruhr, Germany) 浸漬於檸檬酸鐵銨水溶液中, 來負載該等球。該等球留在溶液中 24 h, 在此期間不時地攪拌溶液。接著使用具有玻璃過濾器之布赫納漏斗將浸漬球與液體分離。在室溫下真空乾燥所分離之球至恆重。隨後藉由在石英管反應器 (Thermolyne 21100 爐) 中在停滯惰性氮氣氛圍下進行熱處理, 使經浸漬及乾燥之球熱解。加熱速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 且在 700°C 下處理樣品 3 h。此產生約 70 μm 大小之具有鐵磁性的含金屬-碳本體。自在乙醇中超音波分散後之研磨樣品獲取封閉顯微照片 (圖 7)。顯而易見鐵粒子 (部分) 由石墨層密封。藉由定量量測在鹽酸中浸泡之後放出之氫, 來確定不完全密封。能夠形成金屬碳化物之金屬鐵存在的作用為明顯的。未見到無晶型碳, 僅見到石墨碳之纖維。與實施例 2 之透射電子顯微照片 (圖 3) 之差異顯著; 儘管 700°C 之溫度比實施例 2 之樣品所採用之 800°C 低, 但碳完全再結晶。為證實存在完全再結晶成石墨碳之碳, 在 920 kx 之高放大率下獲取下一張顯微照片 (圖 8), 在此放大率下可見到石墨碳之原子層。在此顯微照片中顯而易見石墨層。非常意外, 因在 700°C 之相對低溫下存在能夠形成金屬碳化物之金屬粒子, 可完全再結晶成石墨碳。

【圖式簡單說明】

圖 1 代表稠密負載直徑約 10 至 20 nm 之鐵粒子的直徑

0.2 mm 之石墨纖維之鐵磁性紗網之顯微照片。

圖 2 代表顯示金屬-碳本體之外表面含有許多小的金屬銅粒子之影像之顯微照片。

圖 3 代表根據本發明製備之銅-碳本體的研磨樣品之透射電子顯微照片。

圖 4 代表展示金屬-碳本體之體積含有大量小的鎳粒子之透射電子顯微照片。

圖 5 顯示展示金屬鈷粒子存在於碳基質上之經機械粉碎樣品之顯微照片。

圖 6 代表展示根據本發明之程序順利地還原成金屬鈷之過程之顯微照片。

圖 7 代表展示在乙醇中超音波分散後之研磨樣品之顯微照片。

圖 8 代表展示碳的存在完全再結晶成石墨碳之顯微照片。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99105789

※ 申請日：99.3.1 ※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

製備含金屬-碳本體的方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF METAL-CARBON
CONTAINING BODIES

二、中文發明摘要：

本發明係針對含金屬-碳本體之產生，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱該等經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。

三、英文發明摘要：

The invention is directed to the production of metal-carbon containing bodies, which process comprises impregnating cellulose, cellulose-like or carbohydrate bodies with an aqueous solution of at least one metal compound, followed by heating the impregnated bodies in an inert and substantially oxygen-free atmosphere, thereby reducing at least part of the at least one metal compound to the corresponding metal or metal alloy.

七、申請專利範圍：

1.一種製造含金屬-碳本體之方法，該方法包含用至少一種金屬化合物之水溶液浸漬纖維素、類纖維素或碳水化合物本體，接著在惰性及實質上無氧氛圍中加熱該經浸漬之本體，從而將該至少一種金屬化合物之至少一部分還原為對應金屬或金屬合金。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬係選自鐵磁性金屬或合金。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，在該方法中該鐵磁性粒子包含鐵磁性金屬或金屬合金之核心，其中該核心之表面覆蓋有一層石墨碳或該鐵磁性粒子之聚集體。

4.如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之方法，其中該鐵磁性核心為軟磁性材料。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該鐵磁性核心為鎳或鎳合金。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等本體為表面上具有催化活性金屬粒子，包括難以還原之金屬粒子，更特別為鈷、鉬、鐵及其兩者或兩者以上之組合的石墨粒子。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該粒子形式係選自大豆、諸如糖之碳水化合物、纖維素物質、微晶纖維素或其兩者或兩者以上之混合物。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該物質為大豆粉、或大豆粉與糖之混合物。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該本體形式之材

料具有 1 微米至 1 毫米之平均尺寸。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經浸漬之粒子在乾燥及熱碳化之前用酸性化合物處理。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱碳化包含在 400°C 至 1250°C 之溫度下加熱 5 分鐘至 4 小時之時間。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鐵磁性本體經催化活性材料負載。

13.一種鐵磁性本體，其可由如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中之任一項之方法獲得。

14.一種可由如申請專利範圍第 6 項之方法獲得之本體，其用作催化劑。

15.如申請專利範圍第 14 項之本體，其具有鈷與鉬之合金作為金屬，作為氫化處理之催化劑。

16.如申請專利範圍第 13 項之本體，其中表面積為 100 至 1750 m²/g (如由氮吸附所測定)。

八、圖式：

(如次頁)

料具有 1 微米至 1 毫米之平均尺寸。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經浸漬之粒子在乾燥及熱碳化之前用酸性化合物處理。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱碳化包含在 400°C 至 1250°C 之溫度下加熱 5 分鐘至 4 小時之時間。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鐵磁性本體經催化活性材料負載。

13.一種鐵磁性本體，其可由如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中之任一項之方法獲得。

14.一種可由如申請專利範圍第 6 項之方法獲得之本體，其用作催化劑。

15.如申請專利範圍第 14 項之本體，其具有鈷與鉬之合金作為金屬，作為氫化處理之催化劑。

16.如申請專利範圍第 13 項之本體，其中表面積為 100 至 1750 m²/g (如由氮吸附所測定)。

八、圖式：

(如次頁)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 2 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無