



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I410375 B

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：099109610

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 30 日

(51) Int. Cl. : C01G23/053 (2006.01)

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市東區大學路 1001 號

(72) 發明人：刁維光 DIAU, WEI GUANG (TW)；藍啟銘 LAN, CHI MING (TW)；劉尚恩 LIU, SHANG EN (TW)

(74) 代理人：林火泉

(56) 參考文獻：

TW 200823149

莊浩宇博士論文"二氧化鈦奈米粒子及其金屬核殼型奈米複合材料之製備與應用研究"，
2009 年

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：6 共 14 頁

(54) 名稱

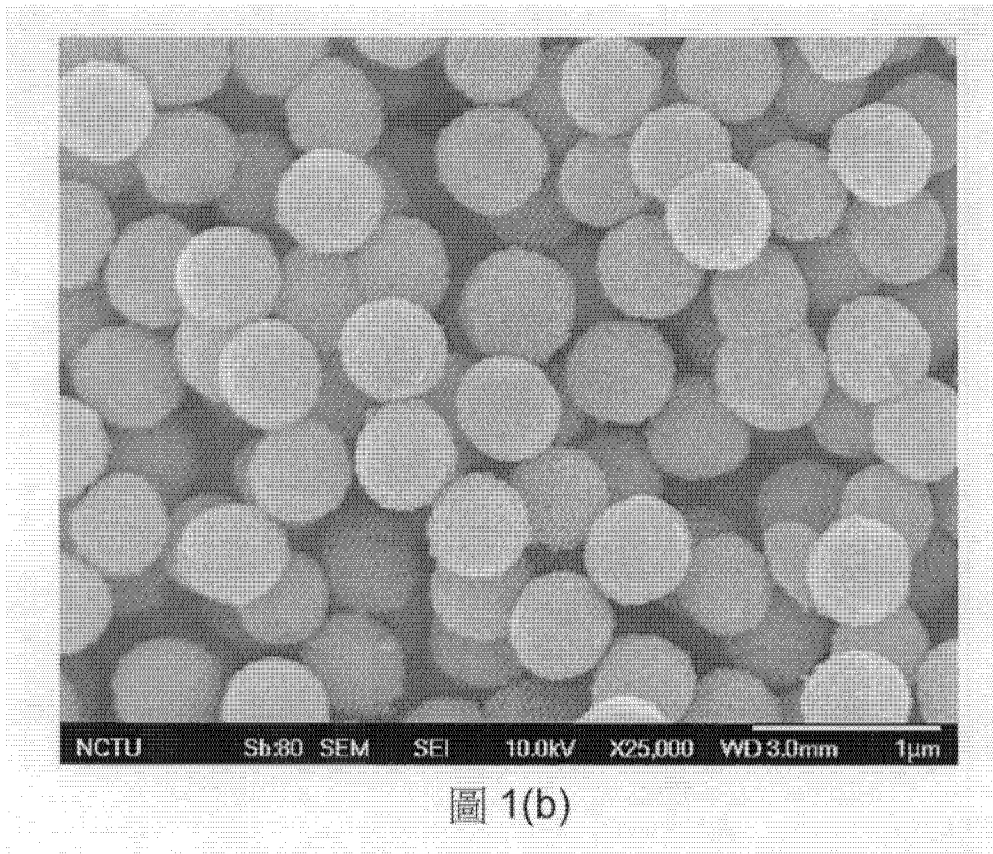
二氧化鈦粉體之製備方法及利用該方法製備之二氧化鈦粉體

METHOD OF PREPARING TIO POWDER AND TIO POWDER PREPARED THEREBY

(57) 摘要

本發明提出一種二氧化鈦粉體的製備方法，利用簡易的方式製備粒徑大小均勻的微球形二氧化鈦粉體。其包含：利用水解法及沈澱法，以製備微球形二氧化鈦粉體，並且在製備過程中，調整鈦前驅物與界面活性劑的莫耳比，以控制微球形二氧化鈦粉體的粒徑大小。利用本發明所製備之微球形二氧化鈦粉體，可進一步用來製備微球形二氧化鈦薄膜。因此，可突破傳統製備微球形二氧化鈦粉體及薄膜在大量生產及成本上的限制，提高微球形二氧化鈦粉體與薄膜的實用性。

The present invention provides a method of preparing titanium dioxide (TiO₂) powder, which can be used to prepare microspheric TiO₂ powder with uniform particle size. The TiO₂ powder is obtained by hydrolysis and precipitation method, during which the molar ratio of titanium precursor to surfactant is varied so as to control the particle size thereof. The TiO₂ powder can be further used to prepare microspheric TiO₂ film. Since the method of the present invention is inexpensive and suitable for mass production, it increases the practicability of the microspheric TiO₂ powder and nano-film prepared thereby.



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：99109610

※ 申請日：99.3.30 ※IPC 分類：C01G 23/053

一、發明名稱：(中文/英文)

二氧化鈦粉體之製備方法及利用該方法製備之二氧化鈦粉體/
METHOD OF PREPARING TiO₂ POWDER AND TiO₂
POWDER PREPARED THEREBY

二、中文發明摘要：

本發明提出一種二氧化鈦粉體的製備方法，利用簡易的方式製備粒徑大小均勻的微球形二氧化鈦粉體。其包含：利用水解法及沈澱法，以製備微球形二氧化鈦粉體，並且在製備過程中，調整鈦前驅物與界面活性劑的莫耳比，以控制微球形二氧化鈦粉體的粒徑大小。利用本發明所製備之微球形二氧化鈦粉體，可進一步用來製備微球形二氧化鈦薄膜。因此，可突破傳統製備微球形二氧化鈦粉體及薄膜在大量生產及成本上的限制，提高微球形二氧化鈦粉體與薄膜的實用性。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method of preparing titanium dioxide (TiO₂) powder, which can be used to prepare microspheric TiO₂ powder with uniform particle size. The TiO₂ powder is obtained by hydrolysis and precipitation method, during which the molar ratio of titanium precursor to surfactant is varied so as to control the particle size thereof. The TiO₂ powder can be further used to prepare microspheric TiO₂ film. Since the method of the present invention is inexpensive and suitable for mass production, it increases the practicability of the microspheric TiO₂ powder and nano-film prepared thereby.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1(b)) 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。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種粉體的製備方式；尤其是關於一種微球形二氧化鈦粉體的製備方式。

【先前技術】

近年來全球奈米科技之發展方興未艾，不少奈米材料之成功開發著實改善了人們的生活，也開創了無限商機。由於二氧化鈦（ TiO_2 ）的半導體能階具有寬能帶，因此被廣泛地用來做為多功能光觸媒。雖然氧化鋅的半導體能階也具有寬能帶，也可能做為多功能觸媒材料，但其化學穩定性較差（例如，不耐酸性溶液）。因此，大部分奈米光觸媒材料還是以二氧化鈦為主，其為目前最廣泛使用的奈米材料。

二氧化鈦奈米粉體的製備方法甚多，主要可分為物理法及化學法。物理法是最早的製備方法，其利用如氣相冷凝法、及高能球磨法等物理方式來獲得奈米粉體。氣相冷凝法的原理是利用各種方式使物質蒸發或揮發成氣相，並利用特殊技術冷凝（如液氮）成核，以得到奈米粉體。以這種方法製備的粉體純度高、顆粒大小分布均勻、尺寸可控制，適合生產高熔點奈米金屬粒子或奈米顆粒薄膜。高能球磨法是利用球磨機轉動和振動時的巨大能量，將原料粉碎為奈米級顆粒。其優點為操作簡單、易實現連續生產，缺點則是顆粒大小不均勻，並且容易引入雜質。化學法是另一種製備奈米粉體的方法，在其過程中牽涉到一些化學反應。用於製備微粉及奈米粉體的化學法主要有沉澱法、水解法、溶膠凝膠法、水熱法、噴霧法、氧化還原法、激光合成法、及電化學製備法等。以上只是大致的分類，在二氧化鈦奈米粉體的製備過程中，也可能將上述方法搭配使用。例如，沈澱法和噴霧法常牽涉到水解反應及氧化還原反應；水熱法也常結合溶膠凝膠法以製備不同形貌的奈米粉體，例如奈米線、奈米棒、奈米管、奈米微球等。

在上述的各種製備二氧化鈦奈米粉體的方法中，噴霧裂解法

是目前將二氧化鈦奈米粉體商品化的主要製程之一，利用此製程可得到粒徑均一且品質穩定的奈米粉體。此外，利用溶膠凝膠法及水熱法，可以製備出各種形貌的二氧化鈦奈米粉體；並且可藉由控制反應溶液的 pH 值、水熱溫度、反應時間及溶液濃度，調整其奈米尺寸。此為目前取得多樣化奈米結構最常見的方法。

隨著科技產業的快速發展，各種形貌的二氧化鈦奈米粉體在各領域中的應用也日益增加。通常，在製備微球形二氧化鈦粉體時，使用的是水熱法、微乳液法、及模板法等等。然而，上述方法需要較昂貴的生產設備，且不利於大量及連續生產；此外，藉由該等方法所製備粉體，其均勻性仍有待改善。因此，需要開發出一種微球形二氧化鈦粉體的製備方法，其適合大量生產、製造成本低廉、且製得的二氧化鈦粉體具有均勻的粒徑大小。

【發明內容】

本發明之一目的，在於提出一種二氧化鈦粉體之製備方法，利用此方法可以得到粒徑均勻、成本低廉的微球形二氧化鈦粉體。

本發明之另一目的，在於提出一種二氧化鈦薄膜之製備方法，以在各種基板上形成微球形二氧化鈦薄膜。

本發明主要係利用水解法及沈澱法以製備微球形二氧化鈦粉體；在水解過程中，調整鈦前驅物與界面活性劑的莫耳比，以控制微球形二氧化鈦粉體的粒徑大小。根據本發明之製備方法，可以在短時間內生成微球結構的二氧化鈦粉體，其直徑介於 50 nm 至 2000 nm 之間，並且具有良好的品質。

將利用上述方法製得的微球形二氧化鈦粉體加入水、水性溶劑、或油性溶劑之中，再加入例如有機小分子、寡聚體、高分子的分散劑，以形成漿料或溶液。其中，亦可選擇性地加入陰離子型及陽離子型界面活性劑。接著，再利用網印、旋轉塗佈、噴塗等方式，在基板上形成微球形二氧化鈦薄膜。

【實施方式】

利用下文中所提出的實施例，可使本發明的技術內容、特點、

及功效更清楚地呈現出來。

將 200 mL 的去離子水保持在溫度介於 3 至 10°C 之間的冰浴環境下，並且可以選擇性地通入氮氣或氫氣。以高速攪拌的同時，以每秒 1 至數滴的速率逐滴將鈦前驅物加入去離子水中，可得到鈦前驅物溶液。在一實施例中，鈦前驅物為鈦醇鹽，其中鈦醇鹽中的烷基可能具有 1 至 6 個碳原子。在另一實施例中，鈦前驅物為四氯化鈦。繼續攪拌約 1 至 5 小時；然後在介於 4 至 15°C 的溫度下靜置 3 至 48 小時。將做為界面活性劑的乙二醇加入去離子水中，可得到界面活性劑溶液。再將此界面活性劑溶液加入上述的鈦前驅物溶液中，並且攪拌 5 至 100 分鐘，其中鈦前驅物/乙二醇的莫耳比為 1:3。在另一實施例中，可使用乙二醇寡聚物或乙二醇聚合物以取代乙二醇。將獲得的混合液用保鮮膜及鋁箔紙封好，放入溫度介於 10 至 90°C 的烘箱中反應 10 至 200 分鐘；接著利用過濾或離心之類的方式收集粉體。將上述粉體以去離子水清洗至少三次，以去除殘留的溶劑；再以溫度介於 60 至 500°C 之間的烘箱加以乾燥，因而獲得本發明之微球形二氧化鈦粉體，其具有均勻的粒徑大小，介於 650 至 750 nm 之間。圖 1(a) 顯示該微球形二氧化鈦粉體之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，圖 2 顯示其 X 光繞射圖。

改變鈦前驅物與乙二醇的莫耳比，可以改變微球形二氧化鈦粉體的粒徑大小。如表一所示。

表一

莫耳比 (鈦前驅物/乙二醇)	微球形二氧化鈦粉體之粒徑大小	SEM 影像
1:3	650 至 750nm	圖 1(a)
1:5	550 至 650nm	圖 1(b)
1:7	450 至 550nm	圖 1(c)
1:9	300 至 400nm	圖 1(d)

將前述之微球形二氧化鈦粉體 6 g 與 1 mL 的醋酸混合，攪拌三分鐘；加入 5 mL 的去離子水，攪拌 3 分鐘使之均勻混合；接著加入 15 mL 乙醇、20 g 松油醇、及 30 g 乙基纖維素後，攪拌 12 小時使之均勻分散，即完成微球形二氧化鈦漿料之製備。

藉由網版印刷，將前述之微球形二氧化鈦漿料塗佈在透明導電玻璃基材上，並利用高溫燒結以去除有機物質，燒結溫度介於 300 至 600°C 之間，燒結時間則介於 1 至 5 小時；接著冷卻至室溫，可在基材上形成微球形二氧化鈦薄膜，厚度為 1 至 10 微米，其可使用於例如太陽能電池之透明電極。該薄膜的硬度係介於 3B 至 6H 的鉛筆硬度之間。圖 3 為配置於基材上之微球形二氧化鈦薄膜之掃描式電子顯微鏡影像。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示根據本發明所製備之微球形二氧化鈦粉體之掃描式電子顯微鏡影像。(a) 粒徑為 650 至 750nm；(b) 粒徑為 550 至 650nm；(c) 粒徑為 450 至 550nm；(d) 粒徑為 300 至 400nm。

圖 2 顯示根據本發明所製備之微球形二氧化鈦粉體之 X 光繞射圖。

圖 3 為配置於基材上之微球形二氧化鈦薄膜之掃描式電子顯微鏡影像。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種微球形二氧化鈦粉體之製備方法，包括下列步驟：
 - (a) 將一四氯化鈦加入去離子水中，獲得一鈦前驅物溶液；
 - (b) 將一界面活性劑加入去離子水中，獲得一界面活性劑溶液；
 - (c) 將該界面活性劑溶液加入該鈦前驅物溶液中，獲得一混合液；
 - (d) 收集該混合液中的微球形二氧化鈦粉體；
 - (e) 將該微球形二氧化鈦粉體加以乾燥。
2. 如申請專利範圍第 1 項之微球形二氧化鈦粉體之製備方法，其中該界面活性劑係乙二醇。
3. 如申請專利範圍第 1 項之微球形二氧化鈦粉體之製備方法，其中該界面活性劑係乙二醇衍生物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之微球形二氧化鈦粉體之製備方法，其中步驟 (a) 係於 3 至 10°C 的溫度下進行。
5. 如申請專利範圍第 1 項之微球形二氧化鈦粉體之製備方法，其中步驟 (a) 係於一惰性氣體下進行。
6. 如申請專利範圍第 5 項之微球形二氧化鈦粉體之製備方法，其中該惰性氣體為氮氣或氬氣。
7. 如申請專利範圍第 1 項之微球形二氧化鈦粉體之製備方法，其中，在獲得該鈦前驅物溶液之後，將該鈦前驅物溶液靜置於 4 至 15°C 的溫度下 3 至 48 小時。
8. 如申請專利範圍第 1 項之微球形二氧化鈦粉體之製備方法，其中，該微球形二氧化鈦粉體之粒徑大小係隨著該鈦前驅物與該界

面活性劑的莫耳比而改變。



八、圖式：

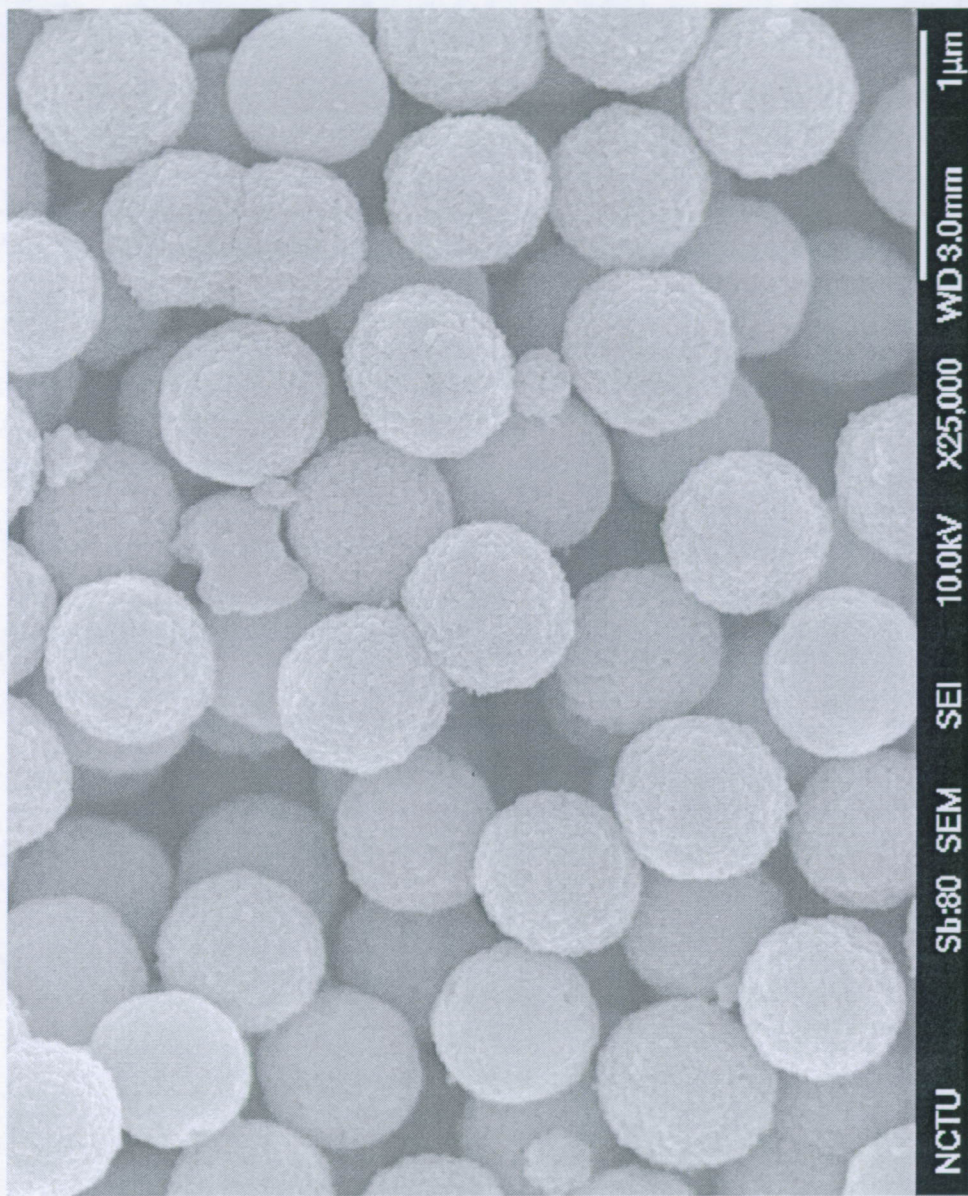


圖 1(a)

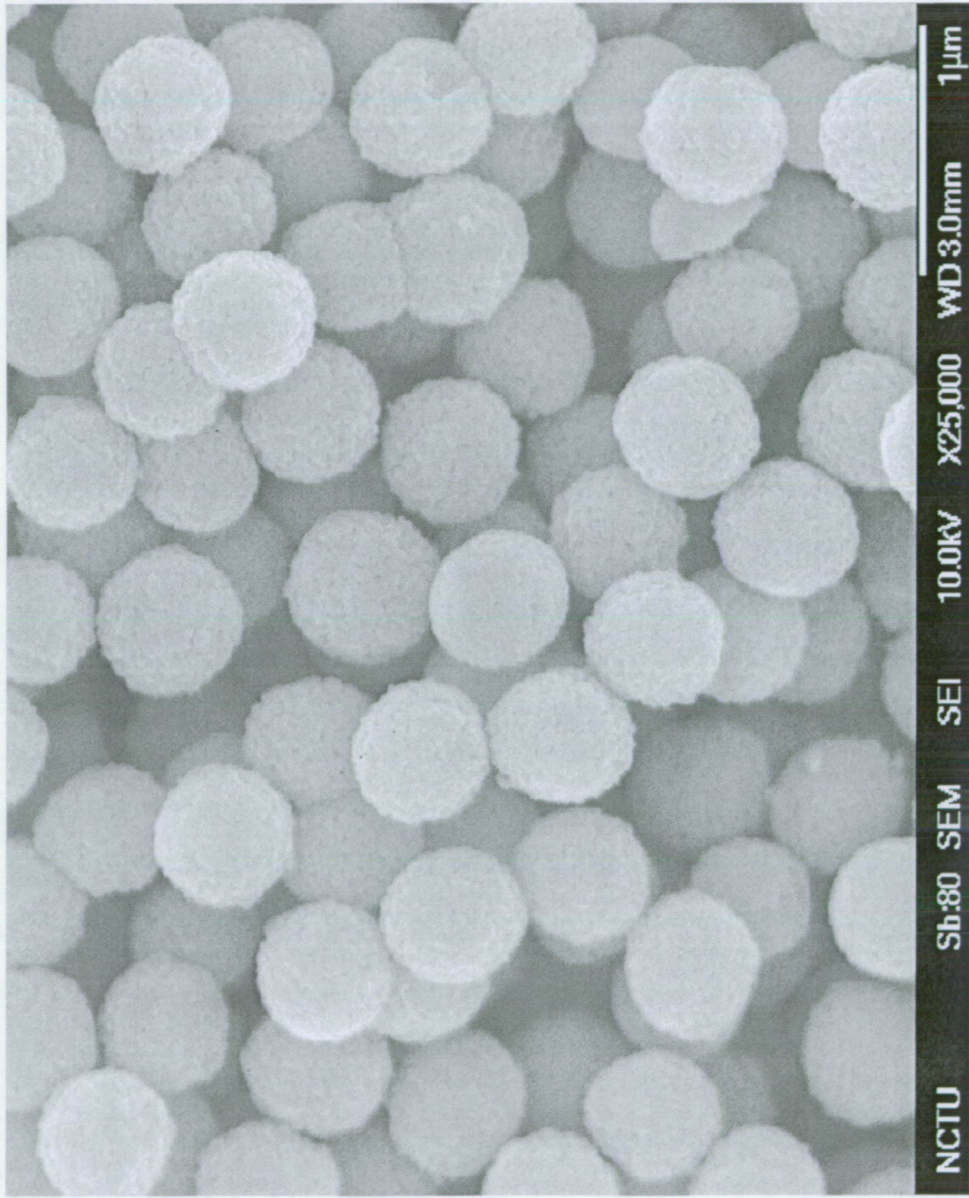


圖 1(b)

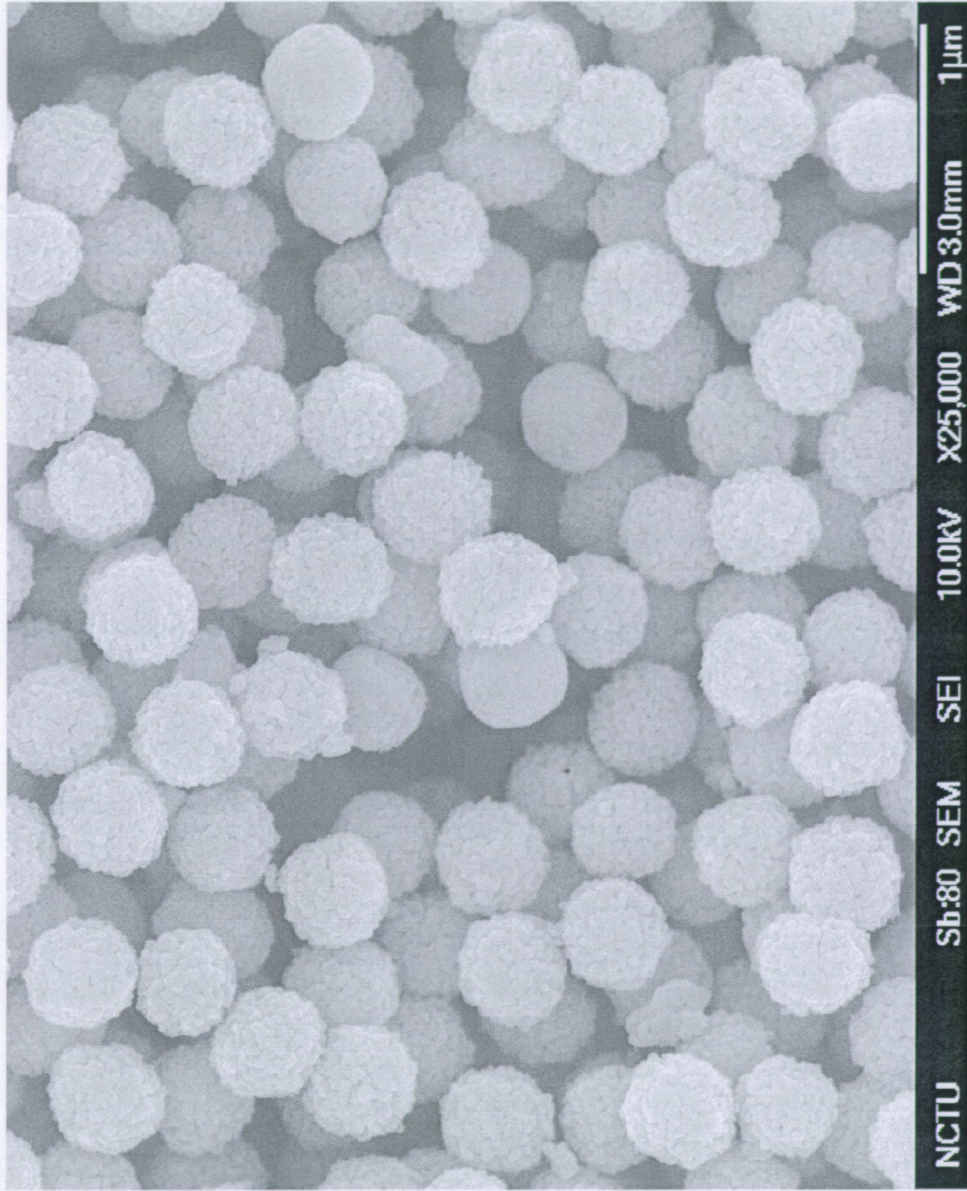


圖 1(c)

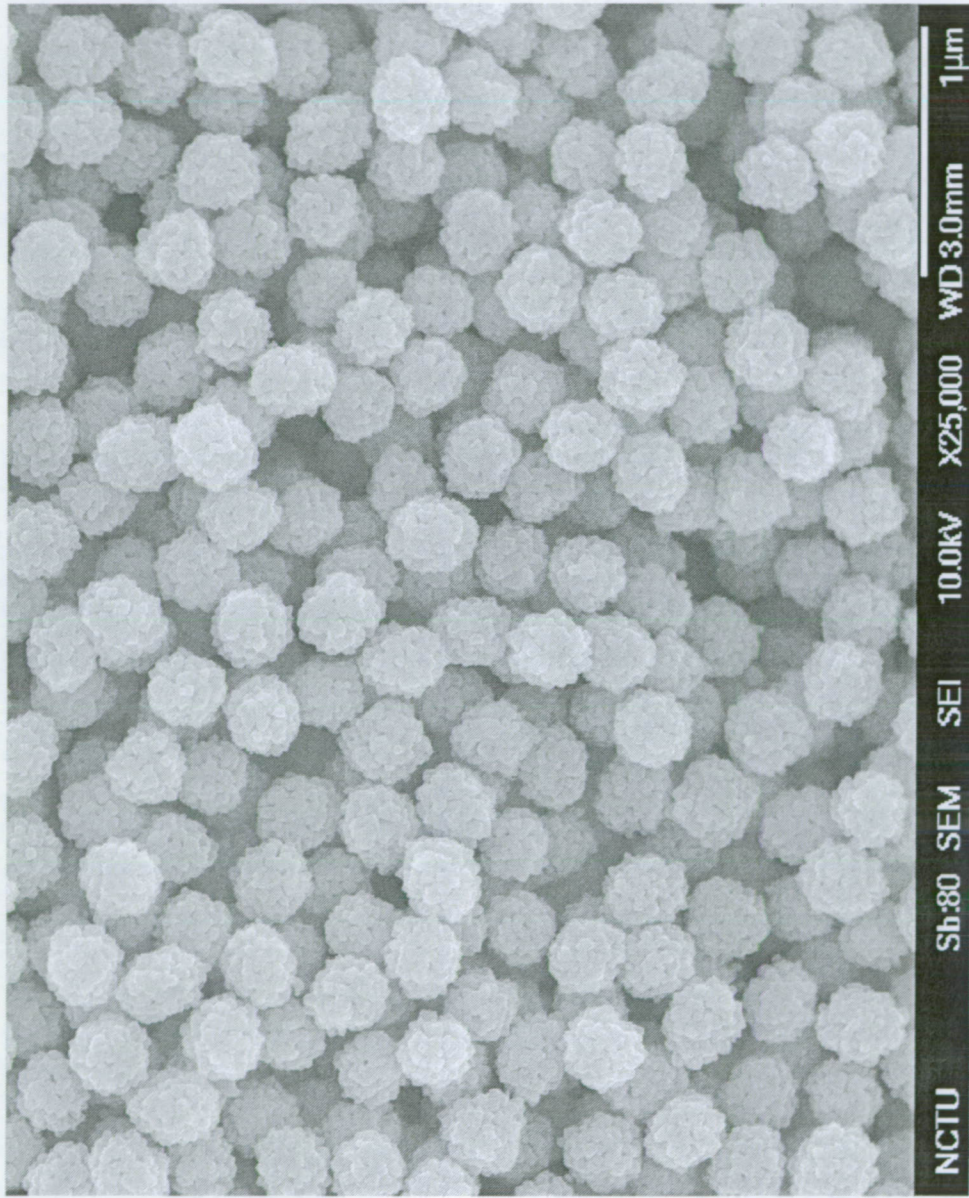


圖 1(d)

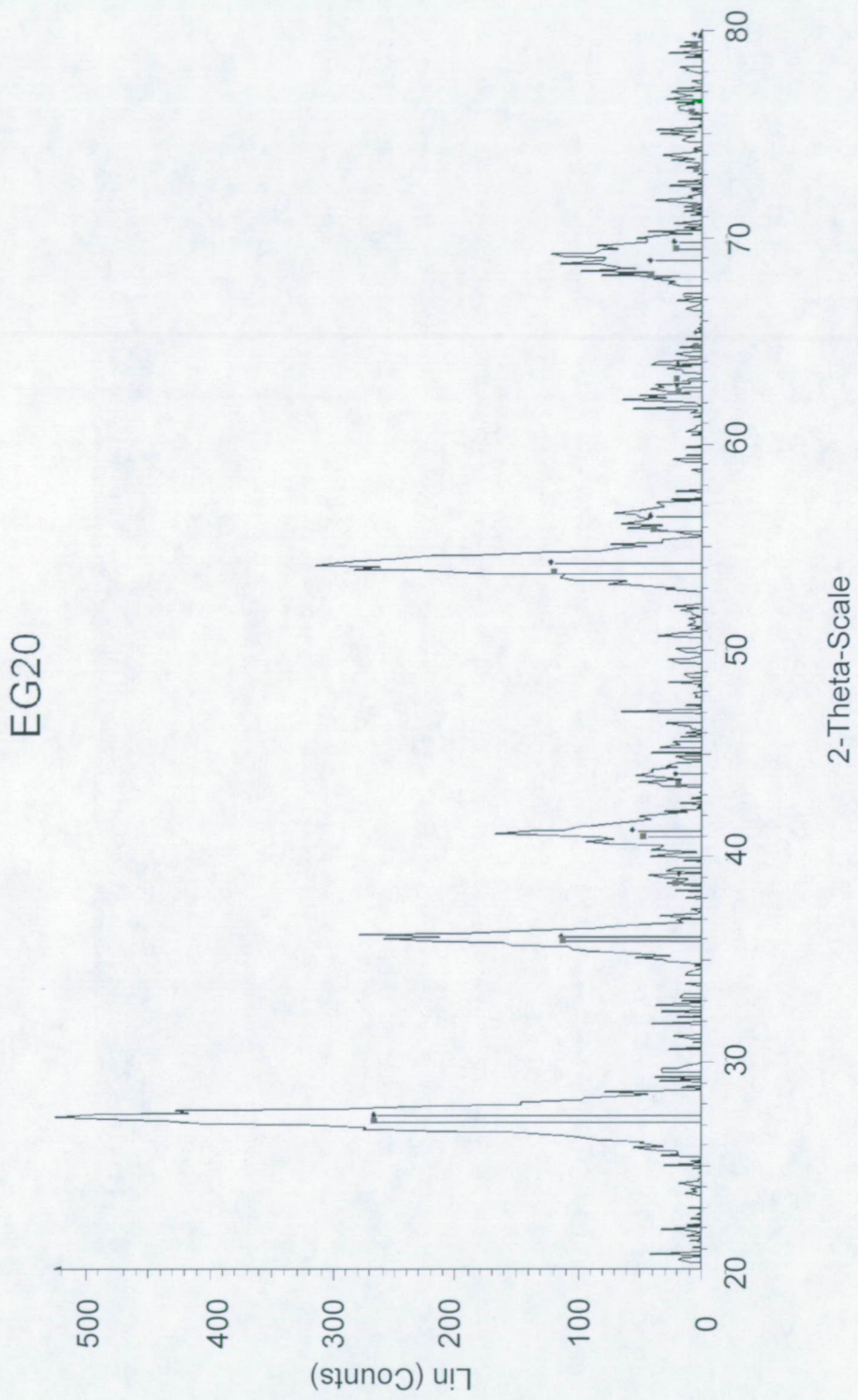


圖 2

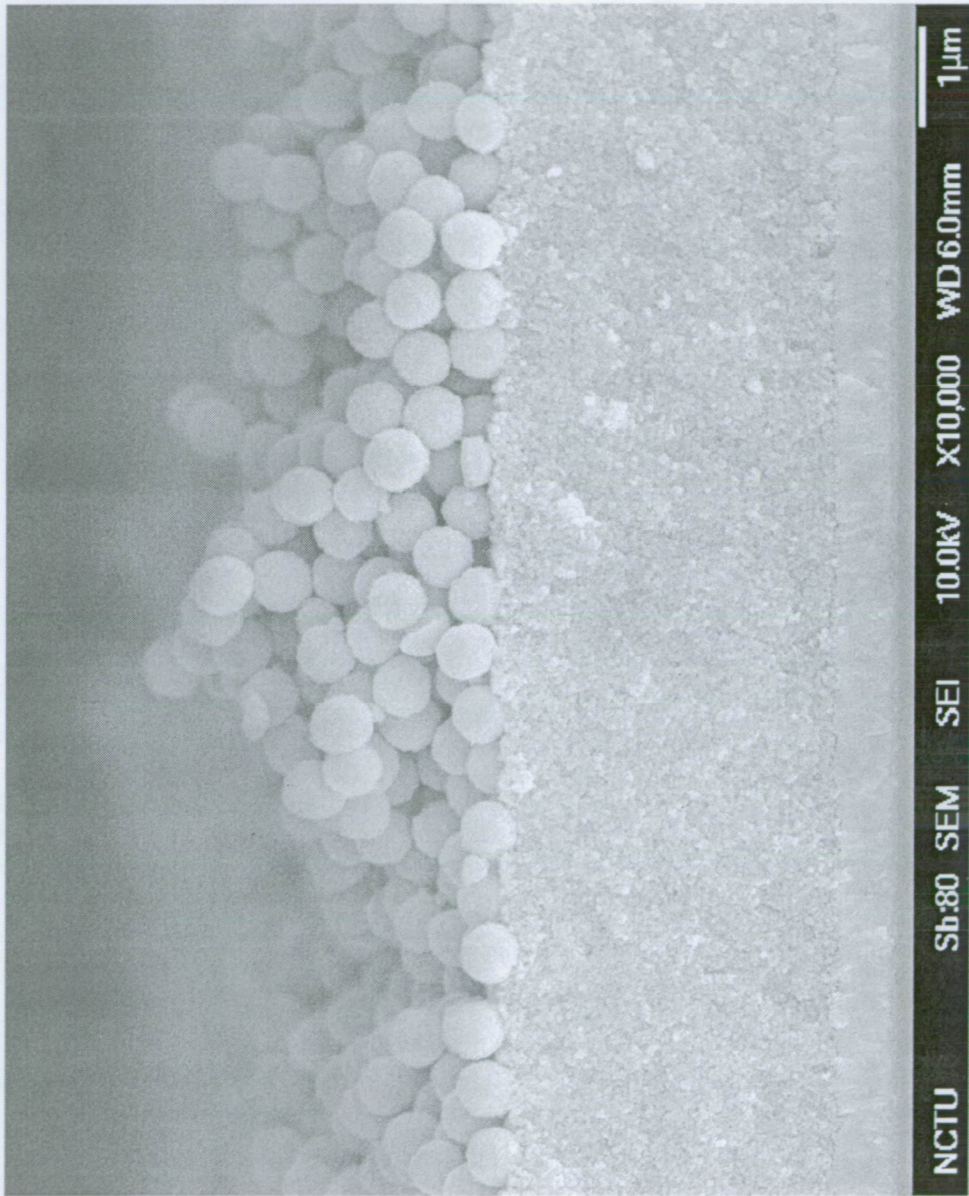


圖 3