



(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 I458685 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：100122829

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 29 日

(51) Int. Cl. : C01G23/047 (2006.01)

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

(72) 發明人：刁維光 DIAU, WEI GUANG (TW) ; 藍啟銘 LAN, CHI MING (TW) ; 徐嘉偉 HSU, JIA WEI (TW)

(74) 代理人：林火泉

(56) 參考文獻：

TW 539650B

CN 1686821A

超音波法製備銳鈦型二氧化鈦之研究，陳阿煌，2010/6/14

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：9 共 0 頁

(54) 名稱

二氧化鈦奈米粉體及其製造方法

TITANIUM DIOXIDE NANOPOWDER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57) 摘要

本發明係關於一種二氧化鈦奈米粉體之製造方法，包括下列步驟：(a) 將鈦前驅物及鹼性螯合劑加入水中；(b) 將有機膠溶劑加入由步驟(a)所得之混合物中；(c) 令由步驟(b)所得之混合物進行水熱反應；以及(d) 分離由步驟(c)所得之產物以得到二氧化鈦奈米粉體。本發明亦關於一種二氧化鈦奈米粉體，具有正八面體之晶型及介於 30 至 500nm 之間的粒徑大小。

This invention provides a method for manufacturing titanium dioxide nanopowder, which comprises the following steps: (a) adding a titanium precursor and an alkaline chelating agent into water; (b) adding an organic colloid solvent into the mixture obtained by step (a); (c) subjecting the mixture obtained by step (b) to a water-heating reaction; (d) separating the product of step (c) to obtain titanium dioxide nanopowder. This invention also provides titanium dioxide nanopowder having an octahedral crystal form and a particle size between 30 nm and 500 nm.

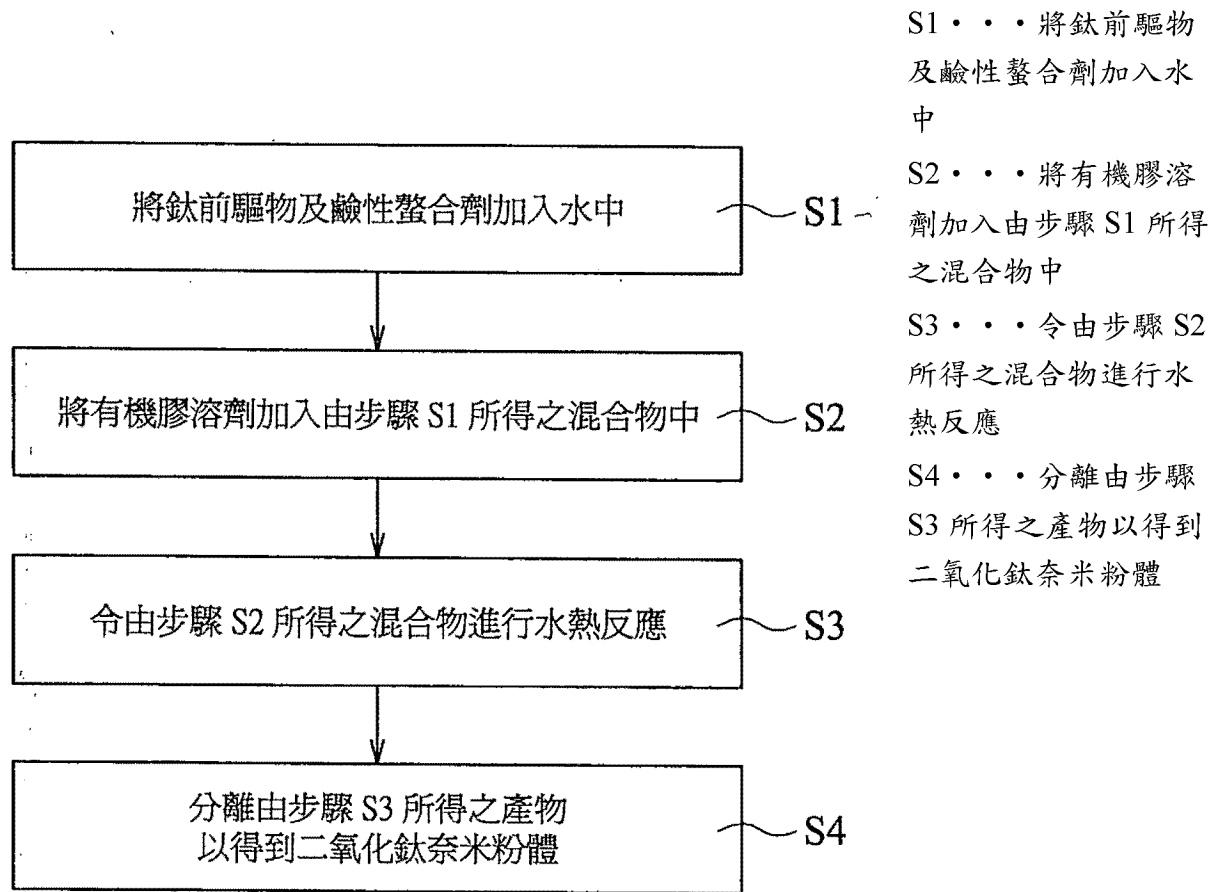


圖 1

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：100122829

※申請日：100.6.29

※IPC分類：C01G 23/47

一、發明名稱：(中文/英文)

二氧化鈦奈米粉體及其製造方法/ Titanium Dioxide Nanopowder and Manufacturing Method thereof

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種二氧化鈦奈米粉體之製造方法，包括下列步驟：(a)將鈦前驅物及鹼性螯合劑加入水中；(b)將有機膠溶劑加入由步驟(a)所得之混合物中；(c)令由步驟(b)所得之混合物進行水熱反應；以及(d)分離由步驟(c)所得之產物以得到二氧化鈦奈米粉體。本發明亦關於一種二氧化鈦奈米粉體，具有正八面體之晶型及介於30至500 nm之間的粒徑大小。

三、英文發明摘要：

This invention provides a method for manufacturing titanium dioxide nanopowder, which comprises the following steps: (a) adding a titanium precursor and an alkaline chelating agent into water; (b) adding an organic colloid solvent into the mixture obtained by step (a); (c) subjecting the mixture obtained by step (b) to a water-heating reaction; (d) separating the product of step (c) to obtain titanium dioxide nanopowder. This invention also provides titanium dioxide nanopowder having an octahedral crystal form and a particle size between 30 nm and 500 nm.

四、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：

S1 將鈦前驅物及鹼性螯合劑加入水中

S2 將有機膠溶劑加入由步驟 S1 所得之混合物中

S3 令由步驟 S2 所得之混合物進行水熱反應

S4 分離由步驟 S3 所得之產物以得到二氧化鈦奈米粉體

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】

本發明係關於一種奈米粉體之製造方式，特別是關於一種正八面體形二氧化鈦奈米粉體之製造方式。

【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造方法甚多，主要可分為物理法及化學法。物理法是最早的製造方法，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。以這種方法製造的粉體純度高、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。化學法是另一種製造奈米粉體的方法，在其過程中牽涉到一些化學反應。用於製造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、及電化學製造法等。以上只是大致的分類，在二氧化鈦奈米粉體的製造過程中，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造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。

在上述的各種製造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，可以製造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，在製造正八面體形二氧化鈦奈米粉體時，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，藉由該等方法所製造之粉體，其均勻性仍有待改善。因此，需要開發出一種正八面體形二氧化鈦奈米粉體的製造方法，其適合大量生產、製造成本低廉、且製得的二氧化鈦奈米粉體具有均勻的粒徑大小。

【發明內容】

有鑑於此，本發明之目的即是在於提供一種可滿足上述需求的二氧化鈦奈米粉體之製造方法。

本發明之第一態樣為一種二氧化鈦奈米粉體之製造方法，包括下列步驟：(a)將鈦前驅物及鹼性螯合劑加入水中；(b)將有機膠溶劑加入由步驟(a)所得之混合物中；(c)令由步驟(b)所得之混合物進行水熱反應；以及(d)分離由步驟(c)所得之產物以得到二氧化鈦奈米粉體。

本發明之第二態樣為一種二氧化鈦奈米粉體，具有正八面體之晶型及介於 30 至 500 nm 之間的粒徑大小。

藉著本發明之方法，可以低廉的成本製造出粒徑均勻之正八面體形二氧化鈦奈米粉體，且其粒徑尺寸分布可輕易加以調整。

本發明之其它目的及優點由隨後之詳細說明及隨附之申請專利範圍當可更加明白。

【實施方式】

◎正八面體形二氧化鈦奈米粉體的製備

本發明主要係利用溶膠凝膠法及水熱法以製造正八面體形二氧化鈦奈米粉體。圖 1 展示本發明之二氧化鈦奈米粉體的製造方法。在步驟 S1 中，將鈦前驅物及鹼性螯合劑加入水中。鈦前驅物可為四氯化鈦 (Titanium tetrachloride)、四丙氧基鈦 (titanium isopropoxide)、四正丁醇鈦 (titanium butoxide)、或者是鈦醇鹽。而鈦醇鹽之烷基可具有 1 至 6 個碳原子。鹼性螯合劑可為醇胺，例如三乙醇胺 (Triethanolamine)。步驟 S1 可於惰性氣體下進行，例如氮氣或氬氣。再者，步驟 S1 之反應條件可為於 4 至 15°C 的溫度下持續攪拌約 24 至 72 小時。

在步驟 S2 中，將有機膠溶劑加入由步驟 S1 所得之混合物中。有機膠溶劑可為胺鹼，例如二乙胺 (Diethylamine)。步驟 S2 可於惰性氣體下進行，例如氮氣或氬氣。步驟 S2 之反應條件可為於 3 至 100°C 的溫度下持續攪拌約 24 至 72 小時。

在步驟 S3 中，令由步驟 S2 所得之混合物進行水熱反應。水熱反應可為於 50 至 300°C 的溫度下持續攪拌約 2 至 200 小時。水熱法是指在一密封的壓力容器中，以水作為溶劑，製備奈米材料的一種方法。一般而言，在常溫-常壓環境中不易氧化的物質，會因水熱法中高溫-高壓的環境而進行快速的氧化反應。水熱反應是高溫高壓下在水溶液或水蒸氣等流體中，進行有關化學反應的總稱。此水熱法於本發明中所提供的功效在於，所製備的粉體具有粒徑分佈均勻、顆粒團聚輕及可連續生產、易得到適合化學計量比的奈米氧化物粉體之優點。在水熱過程中，成核長晶的過程會持續而成長出更大的晶體結構，因此會使得奈米氧化物具有特定晶相，而無須再藉由相轉移的方式來得到特定晶相。也就是說，無須進行高溫煅燒處理，即可得到高結晶性的物質，因此可避免引入雜質而造成缺陷等困擾，使所製得的粉體具有高的燒結活性。在步驟 S4 中，分離由步驟 S3 所得之產物以得到二氧化鈦奈米粉體。此方法更可包含將二氧化鈦奈米粉體加以乾燥。

由實驗結果已發現到，當未加入三乙醇胺(鹼性螯合劑)而只加入二乙胺(有機膠溶劑)時，奈米粒子較無特定形貌上的規則性及其大小較不均一。相反的，同時加入三乙醇胺及二乙胺，則奈米粒子會具有規則的正八面體形貌及其大小較均一。

在步驟 S3 的水熱法中，二氧化鈦奈米粉體之粒徑大小會隨著水熱反應的時間及溫度而改變。如下述實施例之結果所顯示，當水熱反應之溫度越高、時間越長時，二氧化鈦奈米粉體之粒徑會越大。

實施例 1：

將 100 mL 的去離子水以高速攪拌的同時以每秒 1 至數滴的速率逐滴將四丙氧基鈦 (titanium isopropoxide) 及三乙醇胺 (Triethanolamine) 加入去離子水中(兩者的莫耳數比約為 1 比 1)，可得到鈦前驅物溶液，並且可以選擇性地通入氮氣或氫氣。繼續攪拌約 24 至 72 小時；然後再加入形貌控制之二乙胺(Diethylamine)，並將溫度提高至 100°C 且持續攪拌約 24 至 72 小時；然後再將溫度提高至 230~270°C 且持續攪拌約 2 至 72 小時。

以進行水熱反應。將獲得的混合液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、三乙醇胺或二乙胺；再以溫度介於 60 至 500°C 之間的烘箱加以乾燥，因而獲得本發明之正八面體形二氧化鈦奈米粉體。本實施例藉著控制水熱反應之溫度與時間，可得到不同尺寸之奈米粉體，其結果如表 1 所示。依據不同的水熱反應條件，所得奈米粉體之粒徑大小範圍介於 30~50 nm、50~100 nm、50~200 nm、100~300 nm、200~400 nm、或 300~500 nm。又，由表 1 之結果可推知：當水熱反應之溫度越高、時間越長時，二氧化鈦奈米粉體之粒徑會越大。因此，本發明可藉著改變水熱反應之時間及溫度來調整正八面體形二氧化鈦奈米粉體的粒徑大小分佈。

表 1

水熱反應條件 (溫度 / 時間)	正八面體形二氧 化鈦奈米粉體之 粒徑大小	SEM 影像	圖 3 中之曲線 名稱
230°C / 2 hr	30 至 50 nm	圖 2(a)	HD 30
230°C / 8 hr	50 至 100 nm	圖 2(b)	HD 50
250°C / 12 hr	50 至 200 nm	圖 2(c)	HD 100
270°C / 16 hr	100 至 300 nm	圖 2(d)	HD 200
270°C / 48 hr	200 至 400 nm	圖 2(e)	HD 300
270°C / 72 hr	300 至 500 nm	圖 2(f)	HD 400

此外，圖 2(a)至圖 2(f)顯示上述實施例所得到之正八面體形二氧化鈦奈米粉體之掃描式電子顯微鏡(SEM)影像，圖 3 顯示其 X 光繞射圖，各圖或曲線所對應的水熱反應條件係顯示於表 1 中。由圖 2 及圖 3 可明顯看出，上述實施例所得之二氧化鈦奈米粉體具有規則的正八面體形貌以及均勻之粒徑大小。由圖 3 的結果可看出此正八面體形二氧化鈦奈米粉體為銳鈦礦(Anatase)晶相，也證實藉由水熱法所成長出的奈米氧化物是具有特定晶相的物質。圖 4 利用掃描式電子顯微鏡(SEM)來拍攝奈米材料微結構，可看出正八面體形二氧化鈦奈米粉體排列成薄膜的形貌。根據本發明之製造方法，可以在同一種合成架構之下生成正八面體形結構的二氧化鈦奈米粉體，其奈米粒子尺寸可控制在 30 nm~500 nm 間之各範圍中，並且在各範圍中均呈現良好的尺寸均勻度。於先前技術中，瑞士洛桑理工學院(EPFL)的 M. Grätzel 實驗室所研發的二氧化鈦奈米粉體僅具有小尺寸的粒徑大小範圍(15~30 nm)，相對而言，本發明以不同的合成方式可得到大於 30 nm 之粒徑範圍。

◎正八面體形二氧化鈦奈米薄膜的製備

利用本發明所製備不同尺寸大小的正八面體形二氧化鈦奈米粉體，可進一步用來製備不同尺寸大小的二氧化鈦奈米薄膜。其方法如下：將利用上述方法製得的正八面體形二氧化鈦奈米粉體加入水、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，在基板上形成正八面體形二氧化鈦奈米薄膜。

實施例 2：

將前述之正八面體形二氧化鈦奈米粉體 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，即完成正八面體形二氧化鈦奈米漿料之製造。

藉由網版印刷，將前述之正八面體形二氧化鈦奈米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，可在基材上形成正八面體形二氧化鈦奈米薄膜，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 4 為依據上述實施例配置於基材上之正八面體形二氧化鈦奈米薄膜之掃描式電子顯微鏡影像。利用本發明之二氧化鈦奈米粉體所製成的薄膜應用於染料敏化太陽能電池上，與習知技術相比有較高的光電轉換效率。表 2 展示本發明之二氧化鈦奈米薄膜(HD30，其水熱反應條件顯示於表 1 中)與習知瑞士洛桑理工學院(EPFL)的 M. Grätzel 實驗室所發展的二氧化鈦奈米薄膜(NP)相比較的結果。在相同厚度下的兩種薄膜所量測出的結果可看出由於 HD30 的奈米尺寸較 NP 來的大，因此比表面積較 NP 來的小，而造成在染敏系統中的染料吸附在 HD30 上較 NP 來的少，而使得所提供出的短路電流密度較小。但因為 HD30 的材料本質較佳而有較高的開路電壓及填滿因子，因此導致轉換效率較 NP 來的高。

表 2

樣品	短路電流密度 $J_{sc} / \text{mAcm}^{-2}$	開路電壓 V_{oc} / mV	填滿因子 FF	轉換效率 $Eff. / \%$
HD30	15.873	825	0.776	10.16
NP	16.180	800	0.742	9.60

依據本發明之方法，可突破習知以單一合成方式製備二氧化鈦奈米粉體所遭遇的尺寸限制。使得利用本發明所製備的二氧化鈦奈米粉體能更加廣泛地應用於染料敏化太陽能電池中之薄膜的製備，可用以提高光電轉化效率及薄膜製備上的實用性。

本發明可在不離開本發明之精神及基本特徵下做各種特定之例示。因此上述實施例應被視為舉例性而非限制性者，且本發明之範圍為由隨附之申請專利範圍所限定，而非由上述說明所限制，所有與申請專利範圍意義相等之變化均應包含於本發明之範疇中。

【圖式簡單說明】

圖 1 展示本發明之二氧化鈦奈米粉體的製造方法。

圖 2 顯示依據本發明所製備之正八面體形二氧化鈦奈米粉體之掃描式電子顯微鏡影像。(a)粒徑為 30 至 50 nm；(b)粒徑為 50 至 100 nm；(c)粒徑為 50 至 200 nm；(d)粒徑為 100 至 300 nm；(e)粒徑為 200 至 400 nm；(f)粒徑為 300 至 500 nm。

圖 3 顯示依據本發明所製備之正八面體形二氧化鈦奈米粉體之 X 光繞射圖。

圖 4 為配置於基材上之正八面體形二氧化鈦奈米薄膜之掃描式電子顯微鏡影像，此二氧化鈦奈米薄膜係由本發明之正八面體形二氧化鈦奈米粉體所製成。

【主要元件符號說明】

- S1 將鈦前驅物及鹼性螯合劑加入水中
- S2 將有機膠溶劑加入由步驟 S1 所得之混合物中
- S3 令由步驟 S2 所得之混合物進行水熱反應
- S4 分離由步驟 S3 所得之產物以得到二氧化鈦奈米粉體

七、申請專利範圍：

1. 一種二氧化鈦奈米粉體之製造方法，包括下列步驟：
 - (a) 將一鈦前驅物及一鹼性螯合劑加入水中，且該鈦前驅物與該鹼性螯合劑之莫耳數比為 1 比 1，該鹼性螯合劑係三乙醇胺(Triethanolamine)；
 - (b) 將一有機膠溶劑加入由步驟(a)所得之混合物中，該有機膠溶劑係二乙胺(Diethylamine)；
 - (c) 令由步驟(b)所得之混合物在 50~300°C 的溫度下持續攪拌 2 至 200 小時，以進行一水熱反應；以及
 - (d) 分離由步驟(c)所得之產物以得到二氧化鈦奈米粉體。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，更包含將該二氧化鈦奈米粉體加以乾燥。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，其中該鈦前驅物係四氯化鈦(Titanium tetrachloride)、四丙氧基鈦(titanium isopropoxide)、或四正丁醇鈦(titanium butoxide)。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，其中該鈦前驅物係鈦醇鹽。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，其中該鈦醇鹽之烷基具有 1 至 6 個碳原子。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，其中步驟(b)係於 3 至 100°C 的溫度下進行。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，其中步驟(a)和/或步驟(b)係於一惰性氣體下進行。

- 8.如申請專利範圍第 7 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，其中該惰性氣體為氮氣或氬氣。
- 9.如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，更包含於 4 至 15°C 的溫度下持續攪拌由步驟(a)所得之混合物約 24 至 72 小時。
- 10.如申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法，更包含於 3 至 100°C 的溫度下持續攪拌由步驟(b)所得之混合物約 24 至 72 小時。
- 11.一種由申請專利範圍第 1 項所述之二氧化鈦奈米粉體之製造方法所製得之二氧化鈦奈米粉體，具有正八面體之晶型及介於 30 至 500 nm 之間的粒徑大小。

八、圖式：

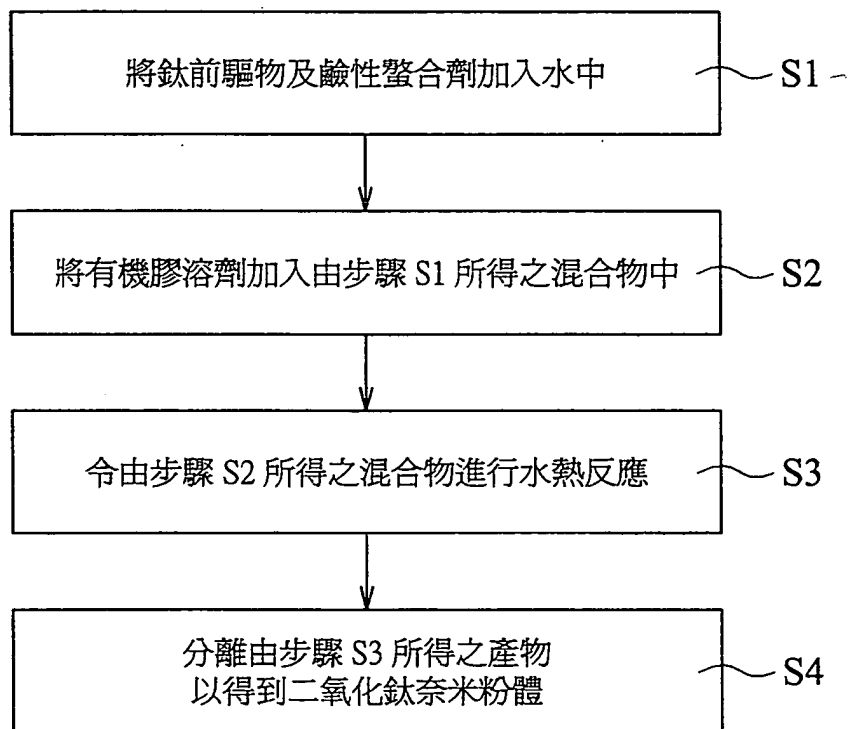


圖 1

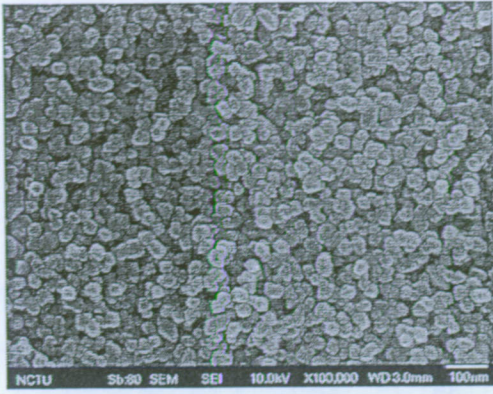


圖 2(a)

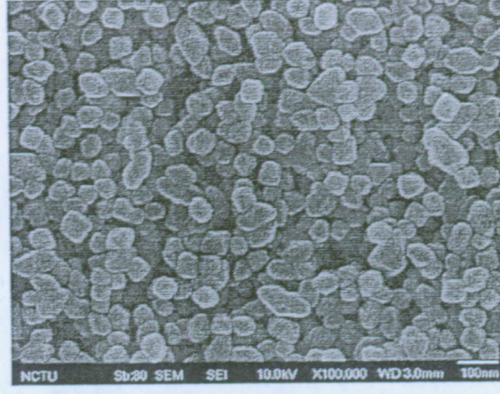


圖 2(b)

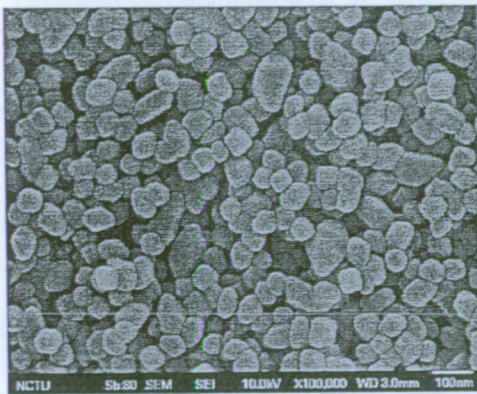


圖 2(c)

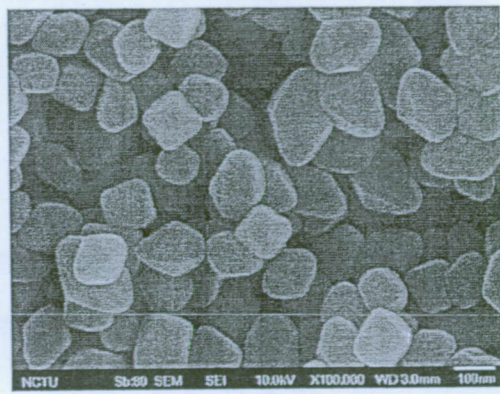


圖 2(d)

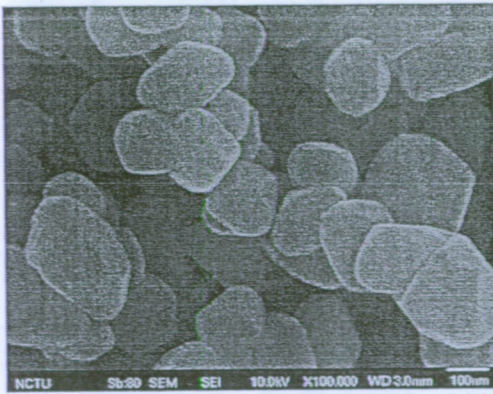


圖 2(e)

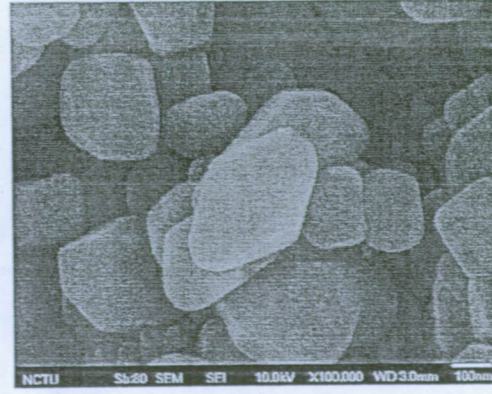


圖 2(f)

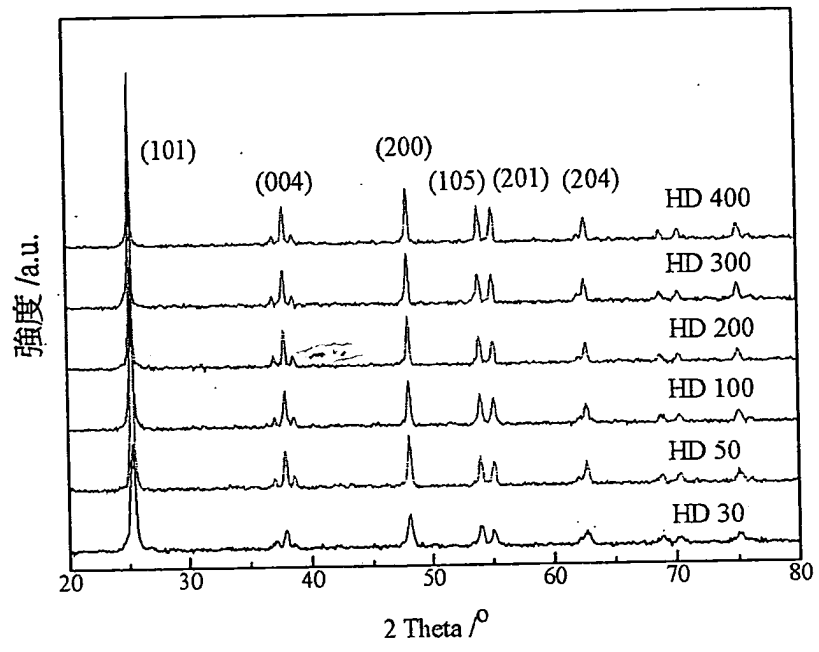


圖 3

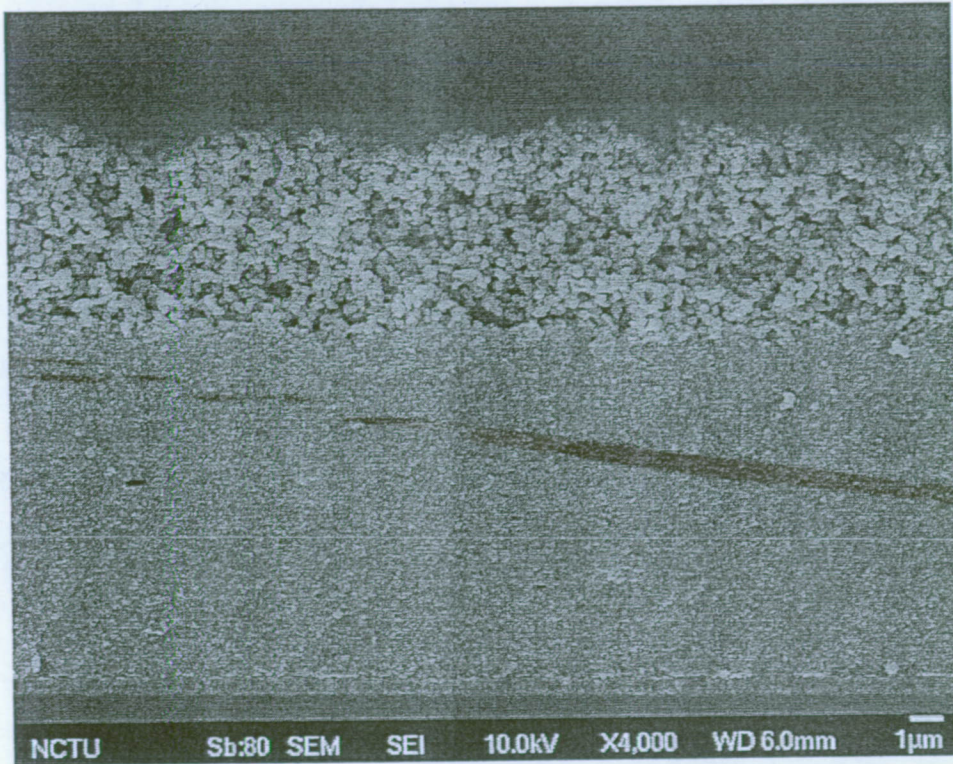


圖 4