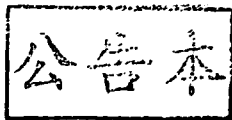


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97143352

B01D 6/14 (2006.01)

※申請日期：97 年 11 月 10 日

※IPC 分類：G1B 13/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 藉由橫流薄膜過濾將氧化物奈米粒子分級的方法

(英) Method of fractionating oxidic nanoparticles by crossflow membrane filtration

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 偉伯 武夫剛 2. 賀茲 尤瑞奇

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 伍爾奇 羅蘭

(英) WURSCHE, ROLAND

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 鮑加頓 高茲

(英) BAUMGARTEN, GOETZ

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 維茲 渥夫綱

(英) LORTZ, WOLFGANG

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 克羅 麥克

國 籍：(英) KROELL, MICHAEL
(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2007/11/15 ; 102007054885.2 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：藉由橫流薄膜過濾將氧化物奈米粒子分級的方法

本發明有關將氧化物奈米粒子分散物分級的方法，其特徵為該方法之至少一個步驟為薄膜橫流過濾步驟，在該步驟中係藉由經驅動之旋轉部件使該分散物在該薄膜上流過。本發明另外有關可藉由本發明之方法獲得的氧化物奈米粒子分散物。

六、英文發明摘要

發明名稱：

Method of fractionating oxidic nanoparticles by crossflow membrane filtration

The present invention relates to a method of fractionating a dispersion of oxidic nanoparticles which is characterized in that at least one step of the method is a membrane crossflow filtration step, the flow of the dispersion over the membrane being brought about by means of driven rotating parts. The present invention further relates to dispersions of oxidic nanoparticles that are obtainable by the method of the invention.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關藉由薄膜過濾將氧化物奈米粒子分散物分級的方法。本發明另外有關藉由本發明之方法所獲得的氧化物奈米粒子分散物。

【先前技術】

近幾年由學術界與工業界見到奈米級粒子（換句話說具有小於 1 微米直徑的粒子）穩定的增加，因為奈米粒子的性質使其在例如電子、光學和化學產品之應用方面具有很大的潛力。本文中特別感興趣的是直徑在低於 100 奈米之範圍內的粒子。在此範圍通常發生習稱為 "奈米效應" 之效應，例如量子效應，其可歸因於包括大粒子表面積之影響的因素。再者，利用這些粒子，光散射會降至可觀察到將所述之粒子埋入基質（經常為聚合物或塗佈材料）中以增進其性質的 "奈米複合物" 中之漸增透明度的程度。

然而，有關奈米粒子在複合材料中的應用，重要的是該球形粒子首先不會黏聚，其次不會以窄尺寸分佈存在。即使只有少部分的較粗粒子或黏聚物都可能不利地影響複合物的性質。對於透明度而言特別是如此。奈米粒子經常藉由改質而適應特定的基質，此改質的目的在於產生較好的分散且進而預防黏聚物形成。

有各種不同方法可進行奈米粒子的合成。除了氣相合成以外，可在溶液中操作，且在該情況中有時候使用模板

。另一個選擇是研磨較粗粒子。此方式的特點為其比由分子前驅物合成更具成本效益。

無論藉由分子前驅物合成粒子或藉由研磨獲得，所得之產物總是具有一個尺寸分佈。雖然在微米範圍之粒子的情況中，分離較粗的粒子可藉由沈降、離心或篩網過濾達成，但這些方法在奈米粒子之情況中實用性有限。若該奈米粒子係在分散物中，較粗粒子也可能經由沈降或離心分離出來，但是在此情況中，極端表面積和時間需求以及批次操作法形態非常不利，使得這些方法在實作上幾乎微不足道。同樣地，諸如粒徑排外層析法（SEC）或凝膠電泳法的技術並不適用於較大量的操作。

在許多應用上，就例如防 UV 聚合物複合物或螢光材料之製造（*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6, 409-413）而言，感興趣的奈米粒子為由金屬氧化物所組成者。因此，對於工業上的實行，有用的是具有能將氧化物奈米粒子分級之連續易實施的方法。已有許多提案建議在此方面使用薄膜過濾法。在此應注意的是薄膜分離作用會受到粒子與薄膜之間的特定交互作用的影響。

一般，為了根據所指定的標準（諸如粒徑）自懸浮液分離出粒子，通常運用過濾技術。在該情形中，一般使用端點過濾（dead-end filtration）的批次操作或橫流過濾的動態操作。在端點過濾的情形中，將欲過濾的全部量直接通過過濾介質，且在此情況中沈積粒子大體上能積累成濾餅，該濾餅因此共同決定過濾的結果。在此過濾的結果於

是不僅由該過濾介質的性質決定，特別是還由已形成且在操作期間改變的濾餅決定。因此濾餅形成式過濾無法用來將粒子分散物分類。只有依據端點法操作之深度過濾能在某些限制內藉由使欲分離之粒子滲過該過濾介質之結構且根據該等粒子對於過濾介質內表面積的黏附力分離而進行分級。此方法的限制為僅能處理非常稀薄的分散物且分級效果具有高的固有不精確性；結果，相當大量的目標產物會保持黏附於該過濾介質中而因此喪失。

在橫流過濾的情況中，使欲過濾的介質剪切地通過該過濾介質上。決定臨界值（cut-off limit）的是過濾介質的孔徑。重要的應用為在微過濾、超過濾及奈米過濾方面。

橫流過濾嘗試藉由，在此情況中與傳統過濾相比，使碰撞該過濾介質的流為剪切的，而避開該端點過濾法的缺點。供入流係被分為透過該過濾介質的過濾流以及在該過濾介質上且平行的流。在薄膜技術中，通過薄膜的流係稱為透過液。留在該薄膜上的物質係稱為阻留物。根據此流動法的結果，自該過濾介質表面將阻留的組份輸送回阻留物流中。這會因此將抵消沈積物及濾餅層在該過濾介質上的形成作用。

Advanced Materials 2005, 17 (5), 532-535 中說明如何將薄膜橫流過濾技術用於將金屬奈米粒子分級。為了該項目的，製造一種含有奈米級通道的特殊薄膜。其實驗係以非常小的實驗室規模進行，且未提供任何轉移至工業規

模的說明。其中沒有提及有關將氧化物奈米粒子分級所需之膜的孔徑或組成的任何實質說明。再者，其中的觀察認為不可能利用傳統薄膜將奈米粒子分類。

Journal of Membrane Science 2006, 284, 361-372 描述二氧化矽奈米粒子之分散物的橫流薄膜過濾。然而，在此並未提供分級可能性的細節；而是，研究由奈米粒子形成動態濾餅層的作用，這種濾餅層會使得分級不可能進行。

Bokela, Karlsruhe (Germany) 公司販售一種可藉由動態篩網過濾而將小至 10 微米之粗粒子部分自粒子分散物分離出來的篩網過濾系統 (Dynofilter)。就在此系統中使用薄膜的可能性而言，無從得知。

Langmuir 1997, 13, 1820-1826 描述對具有常在表面電荷之聚合物粒子的薄膜過濾之研究。其中藉由引入表面電荷而改善奈米粒子的阻留。就分類效應而言，未有任何說明。

Anal. Chem. 2006, 78, 8105-8112 概述如何藉由橫流超過濾而自水溶液分離出有機膠體。其中薄膜留住多於 99% 奈米粒子。

US 2004/0067485 A1 描述以蛋白質用作模板來合成以鋅及鎘為基礎且與元素 S、Se 及 Te 組合之奈米級半導體。其中指出所得之錯合物例如硫化鋅/缺鐵鐵蛋白可能可以藉由端點薄膜過濾來分級，且所用的薄膜孔徑遠比粒徑高。其中例舉大量可選用的薄膜材料，但是沒有過濾方法

的實例。利用其方法不可能以工業規模進行奈米粒子分類過濾，因為會形成濾餅。因此，其所請之方法僅能以實驗室規模進行，其中很可能要頻繁更換所需的濾材。

WO 2006/116798 A1 描述以金屬銻為基礎之放射性奈米粒子之製造，這些粒子係經進行端點薄膜過濾程序。該程序中所用之薄膜為親水性的。因此，在此也是使用端點方法，其甚至在低水準的奈米粒子黏聚下也會造成粒子幾乎完全沈積在該薄膜上。其中所提出之奈米粒子分級方法因此僅能在非常低奈米粒子濃度下以實驗室規模進行。

先前技藝中沒有可以工業規模使用且可自主要含有奈米粒子還有粗製粒子之粒子分散物中分類出微細部分的已知薄膜方法。所有先前技藝方法均在薄膜表面上形成濾餅層，所以儘管可能進行分離，但是無法自分散物將奈米粒子分類。

【發明內容】

因此，本發明的目的在於提供一種將金屬氧化物奈米粒子的分散物分級之方法，其可克服先前技藝的缺點（尤其是濾餅層積累在該薄膜上），因此可將奈米粒子分類，即使以工業規模實施亦同。

此目的係利用將氧化物奈米粒子分散物分級之方法達成，其特徵為該方法之至少一個步驟為薄膜橫流過濾步驟，在該步驟中係藉由經驅動之旋轉部件使該分散物在該薄膜上流過。

令人驚訝地發現透過本發明方法可防止該薄膜上積累濾餅層且可進行氧化物奈米粒子分散物的分級。

本發明之方法係利用以橫越旋轉（CR）原理操作的過濾單元來進行。這些為藉由移動內部物使剪切力和流動以和該過濾介質平行的方式產生之過濾機器。這也可包括該過濾介質本身（例如旋轉薄膜）。此種過濾機器的一種可行版本為橫越旋轉過濾器。對照橫流過濾，橫越旋轉過濾利用額外的轉子來將該薄膜上的流與供料及壓力積累去耦合。在典型的CR過濾器中，過濾介質與轉子以夾層形成的方式相互堆疊。在該堆疊體中間有驅動該轉子的轉軸，該轉軸能達到遠高於6米/秒之平均橫流速度-亦即，在整個過濾介質上經空間平均的橫流速度。所供入之介質係透過該板堆疊體被導引至層中。在該板堆疊體的多個區段中，該介質係分數階段濃縮。藉由將該供料（藉由泵）與該薄膜上的流（藉由轉子）去耦合，可達到以低系統壓力成行的高特定濾液通量。這些具有旋轉內部物的系統現今已用於需要分離非常小粒子或黏性物質且需要非常高濃度的應用方面。

微過濾、超過濾及奈米過濾亦涵括於壓力驅動的薄膜程序中。被稱之為薄膜的結構一般為在兩種流體相之間形成阻障且允許兩側之間的材料進行選擇性交換的二維構造。因此，薄膜為具有限定之臨界值，或在驅動力（壓力）存在下阻留特定大小之粒子的過濾介質。該驅動力的本質，還有與該薄膜本質相關之薄膜處的壓力及流動條件決定

分離結果。將合成薄膜分成不同類別的作用係根據合成薄膜之構造和聚集狀態及其電化學特性來進行。在此應用的含義中薄膜具有至多 10 微米的直徑。若其具有較大的孔徑，則其結構係稱為篩網。

作為薄膜，可使用任何商業上可取得的薄膜，例如由聚乙烯、聚四氟乙烯、聚砜或纖維素所製成者。較佳為對稱薄膜，即該薄膜在其整個斷面上具有固定孔徑。根據本發明使用的薄膜具有至多 10 微米的孔徑，較佳為介於 0.01 與 5 微米之間，更佳為介於 0.1 與 1 微米之間。

本發明之方法中所產生的平均橫流速度總計為介於 5 與 25 米/秒之間，較佳為至少 8 米/秒，且更佳為至少 10 米/秒。這些條件係以欲過濾的介質與該薄膜之間的相對速度之形式，透過內部物的旋轉（例如攪動器）實現。該平均橫流速度係藉由測量在整體過濾介質上的速度然後求取平均值而測定。本文中特別有利的是將此橫流速度與壓力積累去耦合，藉以在低透膜壓力（ < 1 巴）下產生上述的高橫流速度。在這些條件下幾乎可完全防止濾餅層的形成。此外，該濾餅層的形成可藉由以透過液或液體（例如水）或液/氣混合物（例如水與壓縮空氣）的定期逆洗來抵銷。

在本發明方法的含義中所用之奈米粒子可為任何金屬氧化物的粒子。該金屬氧化物可例如藉由火焰熱解、沈澱程序或溶凝膠操作予以製備。該金屬氧化物也可為衍生自二或多種不同金屬的混合式氧化物。較佳為氧化鈦、氧化

鈾、氧化鋁、二氧化矽、二氧化鋯、氧化鋅、氧化銦錫、氧化銻錫、鈦酸鋇或含有這些組份的混合式氧化物。再者，在此分散物中也可存在混合物形式之二或多種不同金屬氧化物。藉由在液相中研磨製備金屬氧化物奈米粒子分散物可依例如 DE 10204470 A1 中所述的方式進行。在高壓下將液體噴出物彼此噴射，造成彼等碰撞且，因此，降低彼等所含之材料的尺寸且予以分散的原理亦稱為濕式噴射研磨。在其生產上伴隨發生的狀況是，此分散物具有非對稱的粒子大小分佈。其他用於製造分散物的技術包括，例如，單獨或合併使用噴射磨機、攪拌球磨機、超音波分散設備、轉子-定子機器、Ultra-Turrax、行星式捏合器/混合器或高壓均質器。以此類技術所形成之分散物也可具有對稱粒徑分佈，且同樣適於本發明的方法。

用於所述方法的目的之分散物可，例如，藉由合成直接由金屬氧化物獲得，或藉由再分散該金屬氧化物事先乾燥分散物的固態部分獲得。在分散操作之前或期間可，例如添加分散助劑，以調整 pH 或進行該金屬氧化物之化學表面改質（例如，藉由使用反應性矽烷化合物或靜電地結合至該粒子的化合物來改質）。這也適用於再分散金屬氧化物的情況。用於該分散物的液體組份可為水、以水為基礎的液體、有機液體或離子性液體，或所述群組中的一種群組的二或多種代表物的混合物，或不同群組之代表物的混合物。該等液體也可為溶液。

此外，在該分散物之液體組份中，還可存在有經溶解

或充分細碎分散的成分，其例子為安定劑、抑制劑、抗老化劑、殺生物劑、染料、抗靜電劑、鹽類、表面活性物質或腐蝕控制劑。

在本發明方法的一個特定具體例中，該薄膜橫流過濾步驟與上游研磨程序連結使得被分離掉的粗材料（阻留物）返回該研磨操作，且自該操作除去微細部分（透過液 1）。然後適當的話，經由分離及／或濃縮步驟，例如藉由超過濾，使該透過液 1 提高固體含量，同時在該濃縮程序中所獲得之透過液 2 係實質上不含奈米粒子且在下文中稱為潔淨部分，或對應於該透過液 2 的濃縮液係返回該操作，即先前的過濾步驟，用作"洗滌水（washwater）"。然而，也可自外部添加"洗滌水"。在一個較佳具體例中，該過濾步驟的阻留物係經由膜滲濾清洗。在該情況中將新"洗滌水"持續供給至該阻留物直到舊"洗滌水"已完全經由該薄膜被取代，且存在於該阻留物中的殘留奈米粒子通過該薄膜進入透過液為止。另一個可行之道為將其計量回到該研磨操作。在一個較佳具體例中整個操作係連續進行。

【實施方式】

第 1 圖顯示一個可行操作方式的基本流程圖。

為了自分散物更實質地分離微細部分，可能需要使用額外的"洗滌水"，其中適當的話與分散介質一起使用。

除了使用術語水或"洗滌水"，可更通常使用術語液體，因為除了水和以水為基礎的液體之外，也可適當使用液

態有機化合物或離子性液體。該等液體也可為同類物質之二或多種化合物的混合物，或所述的液體群組之個體的混合物，其不僅可形成奈米粒子分散物的基底也可用作"洗滌水"。

下文藉由實施例更詳細地說明本發明，但不應視為將本發明的保護範圍限制於此。

實施例

下述試驗係以二氧化鈦在水中的 30% 分散物進行，而該分散物可，例如，藉由 DE 10204470 A1 中所述的方法予以製備。所用的分散物具有約 0.09 微米的 D_{50} 值以及約 0.2 微米的 D_{90} 值；亦即，50% 的粒子具有小於或等於 0.9 微米的直徑，且 90% 具有小於或等於 0.2 微米的直徑。

使用下列來自 Millipore 之市售薄膜：

試驗 1：具有 1 微米孔徑的聚四氟乙烯薄膜

試驗 2：具有 0.45 微米孔徑的聚四氟乙烯薄膜

試驗 3：具有 0.2 微米孔徑的聚四氟乙烯薄膜

在各情況中攪動器速度為 1264/分鐘。這對應於約 9 米/秒的平均橫流速度。

在分級之前（使用方形測量點的測量系列）及之後（使用圓形測量點的測量系列）測量粒子大小分佈（第 2 圖）。

此外，對試驗 3 的分散物，在兩個不同解析度（UHR

偵測器，高電壓，10 及 20 千伏）下拍攝掃描式電子顯微照片（第 3 圖）。

由試驗 1 至 3 的結果可清楚見到透過本發明的方法，所使用之分散物的粒子大小分佈係往較小粒子大小移動，使得分級完成之後，該分散物中沒有具有 100 奈米或更大的直徑之粒子。此發現亦經以純粹定性的方式由該掃描式電子顯微照片獲得支持。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示一個可行操作方式之基本流程圖。

第 2 圖描述分級之前（使用方形測量點的測量系列）及之後（使用圓形測量點的測量系列）測量的粒子大小分佈。

第 3 圖顯示對試驗 3 的分散物，在兩個不同解析度（UHR 偵測器，高壓，10 及 20 千伏）下所拍攝的掃描式電子顯微照片。

十、申請專利範圍

1. 一種將氧化物奈米粒子分散物分級之方法，其特徵為該方法之至少一個步驟為薄膜橫流過濾步驟，在該步驟中係藉由經驅動之旋轉部件使該分散物在該薄膜上流過。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中直接在該薄膜上面攪動該分散物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該過濾步驟中使用孔徑介於 0.01 微米與 5 微米之間的薄膜作為過濾介質。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該過濾步驟中使用孔徑介於 0.1 微米與 1 微米之間的薄膜作為過濾介質。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中以介於 5 與 25 米/秒之間的薄膜上分散物平均流速進行該過濾步驟。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中以至少 8 米/秒之薄膜上分散物平均流速進行該過濾步驟。

7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中以至少 10 米/秒之薄膜上分散物平均流速進行該過濾步驟。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該氧化物奈米粒子為氧化鈦、氧化銻、氧化鋁、二氧化

矽、二氧化鋯、氧化鋅、氧化銻錫、氧化銻錫、鈦酸鋇或含有這些組份之混合氧化物的粒子。

9. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該過濾步驟接在該方法之至少一個有研磨的步驟之後。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該研磨係以球磨機、攪拌球磨機或濕式噴射磨機進行。

11. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中經由濾洗法清洗該過濾步驟的阻留物。

12. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中使該過濾步驟的阻留物回到該研磨步驟。

13. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中在另外的分離步驟中濃縮該過濾步驟的濾液。

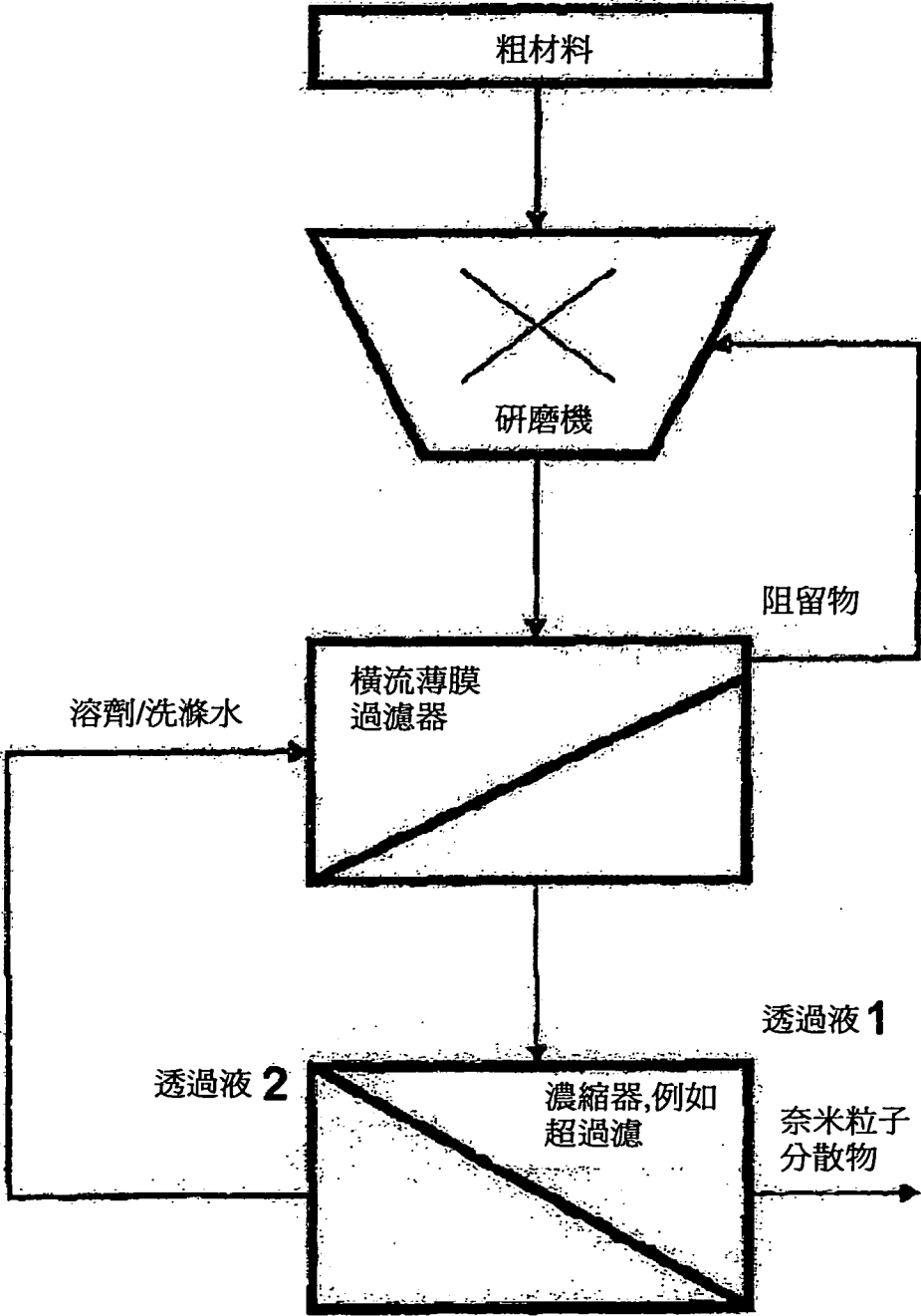
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該後續的分離步驟為超濾步驟。

15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中使該另外分離步驟之潔淨部分回到先前的過濾步驟。

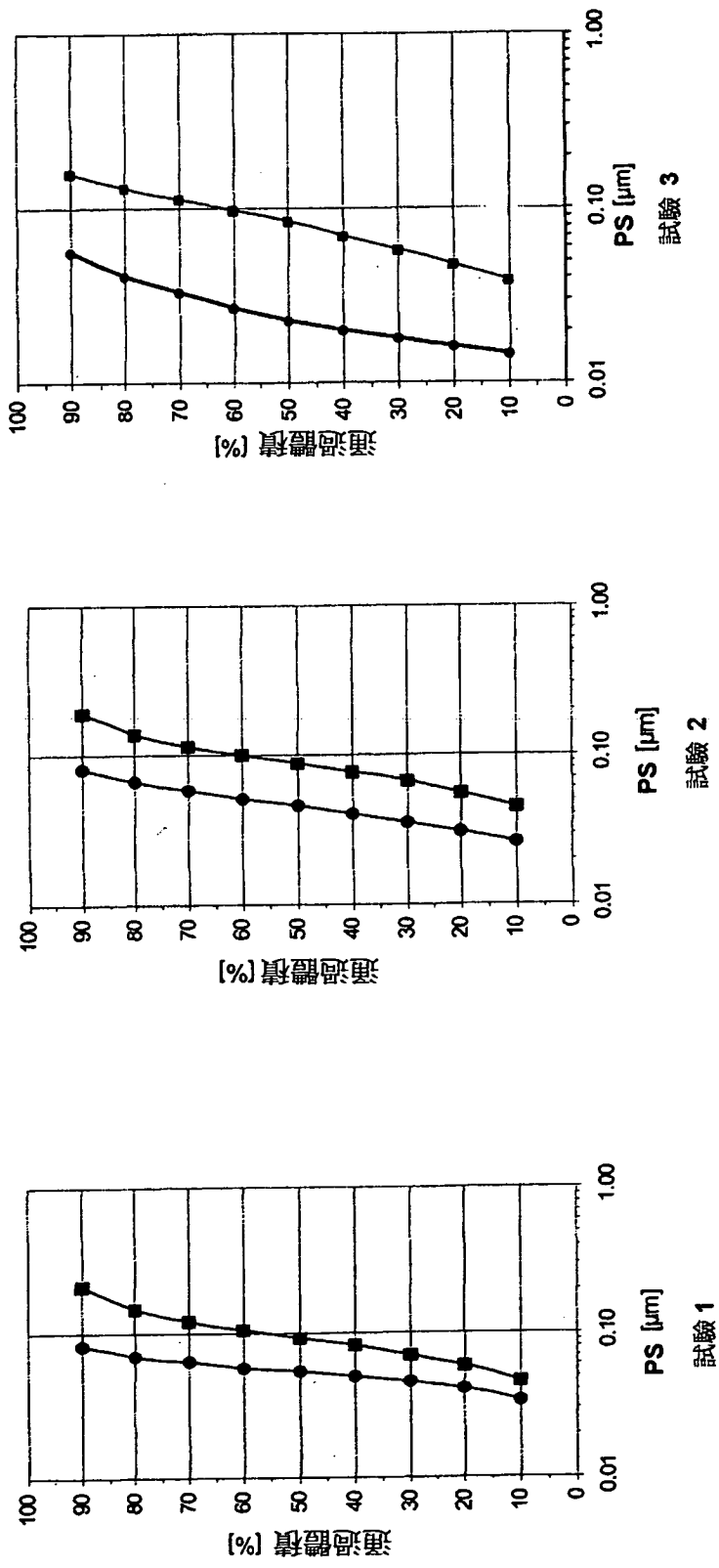
16. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該過濾步驟係配合該薄膜之定期逆洗而進行。

17. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中在該薄膜橫流過濾操作之前稀釋初始分散物。

第1圖



第2圖

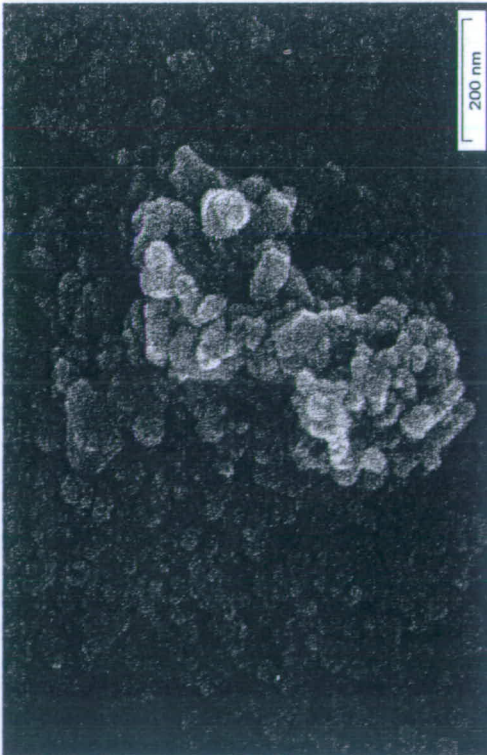


第3圖



Bildna A070003252-3 M:\Feg\FEGFeb07\6B4DV797_Vol1\Archive 6B4DV797.d00.d00.d00\Archive 6B4DV797

供料

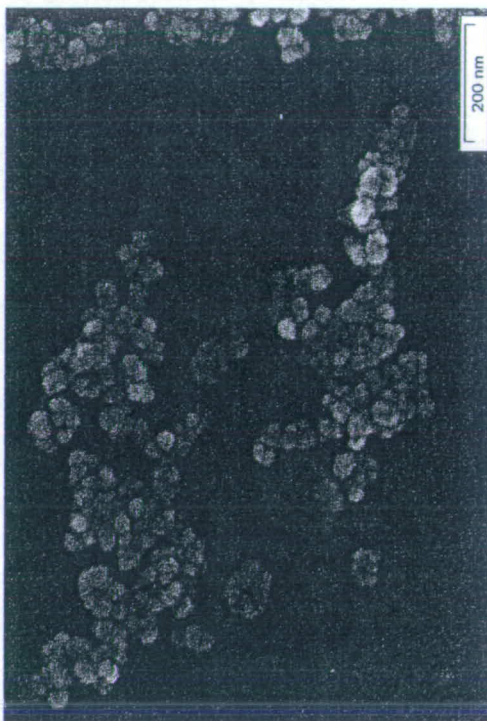


Bildna A070003252- M:\Feg\FEGFeb07\6B4DV797_Vol1\Archive 6B4DV797.d00.d00.d00\Archive 6B4DV797



Bildna A070003252- M:\Feg\FEGFeb07\6B4DV797_Vol1\Archive 6B4DV797.d00.d00.d00\Archive 6B4DV797

透過液



Bildna A070003252- M:\Feg\FEGFeb07\6B4DV797_Vol1\Archive 6B4DV797.d00.d00.d00\Archive 6B4DV797