

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

第 095126797 號

民國 102 年 5 月 3 日修正

發明專利說明書

公告

(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：095126797

※申請日期：95 年 07 月 21 日

※IPC 分類：

G21C 17/22 2006.01
G21C 19/307 2006.01

一、發明名稱：

(中) 製備包括含鋅化合物與貴金屬之複合物粒子的方法

(英) Process for the preparation of composite particles comprising zinc-containing compound and noble metal

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 通用電機股份有限公司

(英) GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中) 1. 威廉 伍德本

(英) 1. WOODBURN, WILLIAM A.

地 址：(中) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路 1 號

(英) 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 山森 賀特阿奇奇

(英) HETTIARACHCHI, SAMSON

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 湯馬斯 帝亞斯

(英) DIAZ, THOMAS POMPILLIO

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 安潔莉朵 高薩嘉

(英) GONZAGA, ANGELITO FOZ

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

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. 美國 ; 2005/08/03 ; 11/195,592 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：製備包括含鋅化合物與貴金屬之複合物粒子的方法

一種包括含鋅化合物（36）諸如氧化鋅和貴金屬（38）諸如鉑之複合物粒子（34），及其製造方法。該等粒子有助於同時控制鋅和貴金屬（38）物種之導入於核反應器內。

六、英文發明摘要

發明名稱：Process for the preparation of composite particles comprising zinc-containing compound and noble metal

Composite particle (34) comprising a zinc containing compound (36) such as zinc oxide and a noble metal (38) such a platinum, and process for fabrication thereof. The particles facilitate simultaneous controlled introduction of the zinc and noble metal (38) species into a nuclear reactor.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (8) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

34：複合物粒子

36：含鋅化合物

38：貴金屬

40：沈積物

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

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於核電反應器中的含鋅化合物和貴金屬複合物粒子。更特定言之，本發明提供經貴金屬塗覆的氧化鋅複合物粒子，彼等的製法，及彼等在核電反應器中之用途。

【先前技術】

美國專利 5,448,605；5,600,191；和 5,600,192 述及貴金屬摻雜金屬表面以在該表面賦予催化性質。此等專利中所述方法明顯地偏離習用方法諸如常用來在金屬表面上賦予此等催化性質的電鍍和無電鍍覆。例如，電鍍需要使用外加電壓，而無電鍍覆需要用到強化學還原劑以在表面上沈積貴金屬。再者，電鍍和無電鍍覆都需要高濃度的要沈積之金屬，低或高 pH 及添加其他非所需化學品物種諸如鹵化物和硫酸鹽。如在上列專利中所述者，貴金屬的沈積可經由將含貴金屬的化學品注射到反應器水中而達成。先前的研究證明貴金屬或鉑族金屬諸如鈀、鉑、銥、銱、等的摻入可經由此種相當簡單的處理予以完成，且彼等可在此等表面上賦予催化性質，如由在化學計算過量的氫之存在中及在高溫水內的低 ECPs 與很低的裂紋生長速率所證明者。在此等經貴金屬金沈積的表面上之貴金屬的存在已經使用奧杰光譜術 (Auger Spectroscopy) 的表面分析、原子吸收光譜術和 ESCA 等證明過。貴金屬添加技術已在

(2)

全世界 28 座商用 BWRs 應用過且經處理的表面之 ECP 在多半工廠運轉後，於低含量氫注射的存在中仍保持低值而沒有顯示出在催化活性上有任何惡化跡像。如此，顯然地，貴金屬一旦以這種技術沈積之後，可非常牢固地結合到 BWR 的內部表面。

美國專利 4,756,874；4,950,449；4,759,900；和 5,896,433 都述及在核反應器水中添加氧化鋅（ZnO）、耗乏（depleted）氧化鋅（DZO）或 Zn 離子以壓抑在核心反應器內部表面上的放射性核種之蓄積。Zn 離子或 ZnO 在壓抑核心表面上的放射性核種蓄積及減低乾井劑量率（drywell dose rate）以及降低個人暴露率等的效用係業經在正運轉中的核反應器內展示過者。DZO 添加業經在全世界 43 座 BWR 中實施作為一種手段以控制大部份因非所欲同位素鈷-60（Co⁶⁰）在循環管件中的蓄積所造成的停機劑量率。鋅添加導致在 BWR 內部表面上的含鋅尖晶石型氧化物膜，於該處鋅原子優先地佔據非此情況中會被 Co⁶⁰ 佔據的部位。

至今，貴金屬和乏耗 ZnO（DZO）在反應器中的添加係以兩離散操作，在反應器的兩個不同處所，用兩不同方式實施。例如，貴金屬係以溶液形式加到反應器水中，而 DZO 係以在漿液形式中的 Zn 離子加到給水中或經由令給水流過一固體 DZO 小丸床而添加。再者，兩物種的添加係在兩不同溫度下發生，於一者係將 DZO 添加到給水（350°至 450°F）而另一者為將貴金屬添加在遠較為低溫度（240°

(3)

至 300°F) 的反應器水中。再者，貴金屬添加係主動者（需要泵用以注射）且斷續者，而 DZO 添加為被動且在廠運轉中為連續者。

在核電廠中累積的貴金屬添加經驗為約 120 反應器運轉年而 DZO 經驗則超過 300 反應器運轉年，證明此兩種技術係為核電工業所廣泛接受者。不過，於現時中，尚未有單一種同時將貴金屬與 DZO 添加到操作中的工廠之作法。本發明即為尋求解決此種需要。

【發明內容】

本發明提供一種獨特的貴金屬／含鋅化合物複合產物，其可讓工廠使用被動（無泵）作法，於最小操作員介入情況下同時實施兩種技術。本發明包括鑑定出將貴金屬最大或最優地摻加到含氧化合物中所用的最優化學條件，使得微米或次微米尺寸的含鋅粒子可為具有奈米尺寸分布的貴金屬，諸如鉑所個別地塗覆。因為鉑係從鉑化合物的離子溶液沈積在氧化鋅粒子上，所以鉑的奈米尺寸分布係可達成者。

於第一方面中，提出一種包括含鋅化合物和貴金屬的複合物粒子。於第二方面中，提供一種製備包括貴金屬／含鋅化合物複合物的複合物粒子之方法，其中更特別者該含鋅化合物為耗乏氧化鋅、碳酸鋅、草酸鋅、醋酸鋅或對核反應器應用為良性之類似鋅化合物。

(4)

【實施方式】

發明詳細說明

本發明有賴於下述發現：可以經由包括含鋅化合物，典型地氧化鋅或耗乏氧化鋅，和貴金屬之複合物粒子，將鋅和貴金屬在反應器運轉時導到反應器內，藉此避免將反應器停機以助成任一物種的添加之需要。本發明提供一種溶液化學程序，其可促成在粒子與貴金屬離子物種或粒之間發生所選定的表面交互作用以達到貴金屬在粒子表面上的所欲裝載。

參照圖1，其中示意地顯示出一種裝置2，其係用來將複合物粒子導到反應器水中，該水隨後送到反應器4。貴金屬和含鋅溶液係經由使用流動控制閥（FCV）10與最後給水泵12之間的差壓而透過管線6，8自動地回給到給水之內。該設備不需動力，不需泵或其他機械裝置來將貴金屬和鋅同時注射到反應器內。僅需要最低的操作員介入來操縱該閥，於需要時，改變進入反應器容器內的鋅或貴金屬濃度。此種方法所要求者為根據反應器的鋅需求及其沈積貴金屬的效率來量身定製DZO／貴金屬複合物。

圖2顯示得自文獻的表面電荷效應（黏附到表面上的粒子之其他電位和分量）對時間的變化之例子。可以看出最大的交互作用係發生在pH約5與6之間。由此及由圖3至6，可以了解，在本發明中，可依貴金屬在DZO粒子上的所欲裝載含量來選擇pH。此圖與圖5的目的係為闡明在DZO與Pt之間的交互作用可經由在平衡程序中明智選擇pH

(5)

而予以最優化。

圖 3 顯示出在添加耗乏氧化鋅 (DZO) 於水中之前與之後的實際實驗 pH 數據。於此等實驗中，係經由在以氬氣通氣泡的 35 毫升去離子 (DI) 水 (以維持溶液中不含二氧化碳) 之中添加數微升的 0.1M NaOH 或 0.1M HNO₃ 而調整水的 pH 到所欲值。溶液的起始 pH 係以 DZO 添加之前的零時之 pH 值表之。在添加 0.5 克的 DZO 粉之後，監測 pH 變異，但使用磁攪拌器攪拌溶液且用氬氣通以氣泡。若起始 pH 低於 DZO 的零電荷 pH (pH of zero charge) (pzc)，則會因為質子吸附到 DZO 表面上而發生 pH 隨時間的增加。類似地，於較高起始 pH 時，會因為羥基離子吸附在 DZO 表面上導致 pH 發生減低。pH 不發生變化的 pH 為 DZO 的 pzc。圖 3 顯示 DZO 的 pzc 為 9.00。

圖 4 類似於圖 3，不同處在於起始溶液包含 50ppb Pt，其係呈 Na₂Pt(OH)₆ 之形式。在低 pH 下，荷正電 DZO 與 [Pt(OH)₆]⁻ 陰離子之間發生很強的交互作用，且於此情況中的 pzc 已偏移到較低值，亦即如圖中所示 8.63 者。在低 pH 下，於 DZO 與 [Pt(OH)₆]⁻ 陰離子之間的強交互作用也經由分析濾過的溶液 (通過 0.2 微米濾器) 中保留在溶液內的 Pt 含量而予以進一步確認。濾過的 pH 5.13 溶液顯示 0.047ppb 之殘留 Pt 濃度，表示大部份的 Pt 都與 DZO 交互作用。pH 12.03 溶液顯示 19.8ppb 的殘留 Pt 濃度，且在 6 分鐘期間，pH 變化很少而下降到 11.97。該數據確認 Pt 在 DZO 上的微觀層次最優交互作用係在低 pH 發生，且更特定言

(6)

之，係接近 pH 5 處。

圖 5 係圖示在有與無 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ 陰離子下，如何隨著 pH 變化而在 DZO 上發生表面電荷。DZO 的 pzc 發生向較低值偏移，係因為在荷正電的 DZO 粒子與 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ 陰離子之間有強交互作用之故。

此種交互作用造成 DZO 的電荷逆反，如圖 6 中所圖示者。由於溶液中的 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ 陰離子與每一 DZO 粒子於微觀層次上強烈地交互作用，因此得到在 DZO 與 Pt 之間的最優均勻性，其遠優於將 DZO 粉與 Pt 化合物，氧化物或細分固體 Pt 粒子在乾混合條件下混合所得者。此外，如本發明中所述正確 pH 的選擇對於在 DZO 與 Pt 之間的最大交互作用以及獲得 Pt 在 DZO 粉上的最大裝載率，都是有決定性者。

於一典型具體實例中，係採用市售 DZO 粉，其具有 0.1 至 50 微米，且更特別者 1 至 10 微米的微米級或次微米級粒子尺寸，及市售貴金屬化學品，諸如 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ， $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ， $\text{Na}_2\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ 或類似的其他貴金屬化合物。其他化合物的例子為具有 M_xA_y 形式者，其中 M 為可為反應器水環境所接受的金屬諸如鈉、鉀、鐵、鎳、鈦、鋯、鋇、鎢、鎢、鈮、鉭、鉍、鉑、鈮、鐵、銻、釷、鎳、鉻、錳；且陰離子為氫氧根、硝酸根、亞硝酸根或可為核反應器水環境接受的任何其他簡單或複雜的陰離子。或者，金屬（選自上面所列金屬中任何一者）可呈陰離子形式且陽離子可為能被核反應器水環境所接受的任何金屬離子。此等化合物的一個例子為 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 。

(7)

本發明係在於下述發現：可以經由使用有利於形成經貴金屬塗覆至所欲量的粒子之特定化學條件而製造複合貴金屬／鋅產物，諸如將最優量的貴金屬和鋅離子／粒子注射到給水中。根據本發明發現將貴金屬溶液或貴金屬粒子與含鋅粒子單純混合係不足者。因為如此會因為混合物的不均勻性而對進入給水中的鋅或貴金屬之量無法控制。舉例而言，若給水鋅濃度為0.4ppb，而依混合過的化合物之不均勻性而定，貴金屬濃度可能為0.1ppb或5ppb。由於兩種化學品之間的混合在巨觀上係不均勻者，因此對該兩物種的濃度之個別控制係不可能者。

本發明複合物粒子可以使用已知量，具有1至100平方米/克，或更特別者約10平方米/克的表面積之氧化鋅粉末或耗乏氧化鋅粉末，及用經pH調整過的含Pt陰離子溶液，諸如 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ，在充分攪拌或超音波條件下與其平衡化而製備成。pH係經調整以維持在荷正電的DZO粒子與荷負電的含Pt陰離子，諸如 $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ 之間的強交互作用。典型地，如圖4&5中所圖示者，為了最大交互作用，pH係經維持在5至6的範圍內。不過，若需要減低的交互作用，可以選擇不同的pH。

由於在一所給電廠中給水溫度係相當固定者（典型地為350至450°F），因此氧化鋅的溶解度及因而進入給水中的鋅離子量也因使用給水作為鋅離子的載體而依運轉中的給水溫度而固定下來。欲針對一所給小丸床的裝載量而控制給水流中的鋅濃度所用方法為使用圖1中所示流動控制

(8)

閥 (FCV) 6 來改變給水流的流速。不過，此舉也會增加進入反應器的貴金屬輸入量。因此，依所需鋅濃度，經由在恰當 pH 下平衡化該混合物在氧化鋅粒子上裝載不同量的貴金屬。舉例而言，若需要較高的貴金屬裝載量，要在製造小丸之前將懸浮液的 pH 維持在最高交互作用或黏著性的 pH，亦即約 5.5 的 pH 值。若需要較低的貴金屬裝載量，係選擇會有較低交互作用的 pH，例如高於 5.5 的 pH，其取決於所需貴金屬裝載量。若需要非常低的貴金屬裝載量，係將 pH 維持在非常低交互作用的區內，亦即 $\text{pH} > 9.0$ (DZO 的 pzc)。如此，本發明複合物粒子可經量身訂造以具有所欲貴金屬裝載量及進入給水中的鋅輸入量。

另一種方法為採用經最高量貴金屬裝載的氧化鋅或耗乏氧化鋅，併行著帶有另一流動控制閥的純氧化鋅／耗乏氧化鋅床，如圖 9 中所示者。此可促成依通過個別床的流速獨立地控制進入給水中的鋅濃度與貴金屬。通過純耗乏氧化鋅床的任何流都可降低貴金屬進入給水的濃度輸入。

在達到貴金屬陰離子與含鋅粒子之間的最大交互作用之後 (圖 4 & 5)，如由含鋅粒子的表面電荷所判定者，溶液中 Pt 含量的穩態濃度即表示交互作用程序之完成。將混合物過濾，超離心或乾燥以分離出摻雜貴金屬的複合粒子。

圖 7 為製造本發明複合物粒子的典型程序之示意圖。從供給器 14 所得起始物在 16 處與水混合且將所得水懸浮液送到充分攪拌或經超音波處理的浴 18。若 DZO 粒子有黏聚

(9)

時，可能需要超音波處理。於需要時，使用慣用的超音波裝置對懸浮液進行超音波處理以使粒子減小到所欲粒子尺寸範圍，典型地為微米（1至10微米）或次微米（0.1至1微米）尺寸的實體。初步研究已指出水中的氧化鋅／耗乏氧化鋅粒子具有表面正電荷。本發明利用此性質創造出在含鋅粒子與陰離子性含Pt物種之間的強交互作用。該交互作用係經由下述而增進：利用攪拌或超音波處理以使含鋅粒子解體到微米或次微米尺寸以增加表面積及創造出貴金屬在水懸浮液中的含鋅材料上的最大裝載量。經充分攪拌或超音波處理的水懸浮液之pH值係在站18處測量且在管線20中調整，其係經送到混合站22，於該處將貴金屬以貴金屬陰離子溶液，例如 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 的溶液之形式加入。典型地，pH約5.1的50ppb Pt溶液可與0.5克具有1至100平方米/克或更特別者1至10平方米/克的表面積之DZO攪拌平衡化10分鐘至1小時。在混合站22攪拌該混合物一段約5分鐘至5小時，更常者約10分鐘至1小時之時間。於鋅材料與貴金屬在最優化環境中足夠地平衡之後，在24處將材料離心，過濾或乾燥而得複合物產物。在22或24處，使用添加劑26諸如黏合劑、燒結劑等處理該複合產物，接著在28處乾燥、壓製成小丸，在約500℃溫度煅燒，然後在30處於約800℃燒結4至8小時使32處所得最後產物密實化。

圖8顯示出本發明複合物粒子34的橫截面。該粒子包括含鋅化合物36和貴金屬38。典型地，該含鋅化合物36為耗乏氧化鋅。耗乏氧化鋅為Zn-64同位素耗乏以防止Zn-64

(10)

在反應器內活化成為 γ - 輻射發射體的 Zn-65。貴金屬 38 係選自鉑、銻、鈳、鈹、鐵和鈦，常用者為鉑。

貴金屬係在 DZO 粒子上以沈積物 40 形式存在，且於初始係以陰離子物種形式，如 $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ ，存在，但在煅燒過程中即轉化成為金屬 Pt 或 Pt 氧化物。經沈積的貴金屬可有分子尺寸之厚度，因其係從離子狀態沈積之故，例如從數埃（Angstroms）至 1 微米且更特別者 5 至 1000 埃。貴金屬粒子沈積物可為連續者或不連續者。

該複合物粒子通常具有在 0.1 至 50 微米，例如 1 至 20 微米範圍內之尺寸。

複合物粒子可進一步包含黏合劑。此應用所用的典型黏合劑包括硬脂酸鋅，其作為黏合劑也作為固體潤滑劑。硬脂酸鋅的含量為 0.1 至 5% 且更特別者在 0.5 至 1% 的範圍內。

圖 9 示意地顯示圖 1 裝置的修改，其中加裝兩個儲器 a 和 b 用以（a）只供給 DZO 小丸及（b）同時注射 DZO 和貴金屬複合小丸。其他組件都與上述圖 1 說明中者相同。

該複合貴金屬 / DZO 複合產物係用來將貴金屬和 DZO 同時導到反應器給水中。此種作法可免除現行於關鍵途徑時間之工廠停機中添加貴金屬物種於反應器內之需要令人咋舌昂貴費用的作業。該方法係被動性者，其中係將貴金屬和含鋅複合產物裝載到一容器內（圖 1），使反應器給水通過該容器，藉此將鋅和貴金屬兩者於一操作中同時導到反應器內。

(11)

雖然已就現時認為最實用且較佳的具體實例說明了本發明，不過要了解者，本發明並未僅限於所述之具體實例，反而，係涵蓋包括在後附申請專利範圍的旨意與範圍內之各種修正和等效安排。

舉例而言，除了在低 pH 具有 DZO 與貴金屬陰離子之間的交互作用者，也可能代之在高 pH 於該兩物種之間具有強交互作用。不過，於後述情況中，乃需要使用貴金屬陽離子諸如 Pt^{4+} ，且其陰離子必須均可為核反應器水環境中所接受者，諸如硝酸根、亞硝酸根、氫氧根等物種，此外，相同的作法也可用來將貴金屬以外的任何金屬與 DZO 以外的氧化物一起加到反應器內。

【圖式簡單說明】

至此要參照所附圖式進一步說明本發明，其中：

圖 1 為將貴金屬／鋅複合物粒子導到要導入反應器中的反應器水內所用的裝置之示意圖，於其中可經由在 ZnO ／貴金屬溶液平衡化程序中調整貴金屬溶液濃度而將貴金屬裝載到氧化鋅上至任何所欲含量；

圖 2 顯示得自文獻所繪圖形的例子，為由於氧化物／表面交互作用程序而導致經附著在表面上的氧化物其他電位和分量作為 pH 之函數的圖形；

圖 3 顯示將 DZO 加到具有 DZO 添加之前的零時所示起始 pH 的水中（零電荷的 pH 為 9.0），pH 相對於時間而變化的實際實驗數據。

(12)

圖 4 顯示將 DZO 加至具有 DZO 添加之前的零時所示起始 pH 的含 50ppb 的 Pt 之 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 溶液中（零電荷的 pH 為 8.63），pH 相對於時間而變化的實際實驗數據。

圖 5 示意地顯示在有和無 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ 陰離子之下，DZO 上的表面電荷隨 pH 改變之變化，有摻加時導致 DZO 的電荷逆反；

圖 6 示意地顯示如何因為以 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ 陰離子形式在 DZO 表面上摻加 Pt 所致而發生的 DZO 電荷逆反；

圖 7 示意地顯示本發明複合物粒子製造方法中所涉及的步驟；

圖 8 顯示出本發明複合物粒子的橫截面；且

圖 9 示意地顯示出圖 1 裝置之修改。

【主要元件符號說明】

2：裝置

4：反應器

6，8：管線

6：流動控制閥（FCV）

10：流動控制閥（FCV）

12：給水泵

14：供給器

16：水

18：浴

18：站

(13)

20 : 管 線

22 : 混 合 站

24 : 過 濾 或 乾 燥

26 : 添 加 劑

28 : 小 丸

30 : 燒 結

32 : 所 得 最 後 產 品

34 : 複 合 物 粒 子

36 : 含 鋅 化 合 物

38 : 貴 金 屬

40 : 沈 積 物

十、申請專利範圍

1. 一種製備複合物粒子 (34) 之方法，其包括令含鋅粒子與 pH 經調整的貴金屬 (38) 溶液接觸之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該貴金屬 (38) 係呈水溶液之形式且其 pH 係經選擇以達到該貴金屬 (38) 在該粒子上的所欲裝載量。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含鋅粒子係呈水性懸浮液之形式。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含鋅粒子包括耗乏 (depleted) 氧化鋅。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該貴金屬 (38) 為鉑。

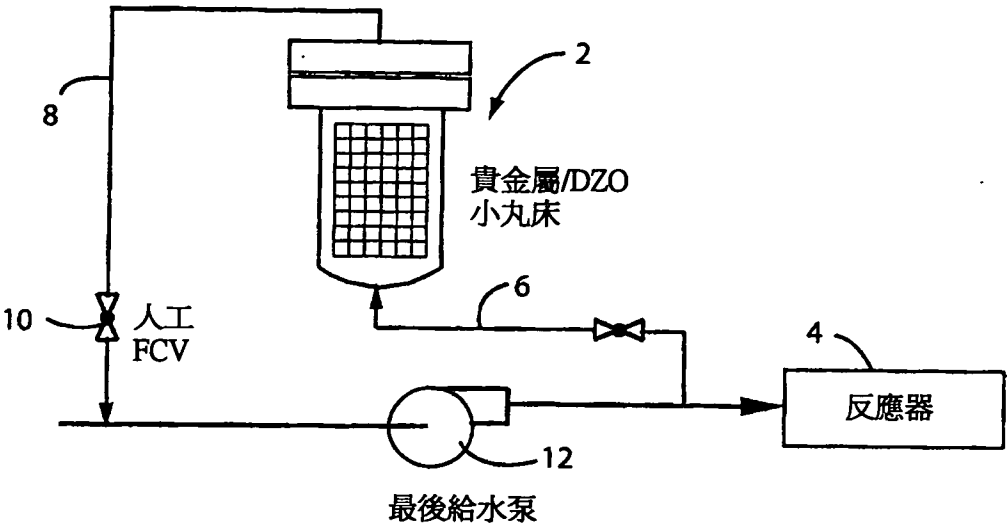


圖 1

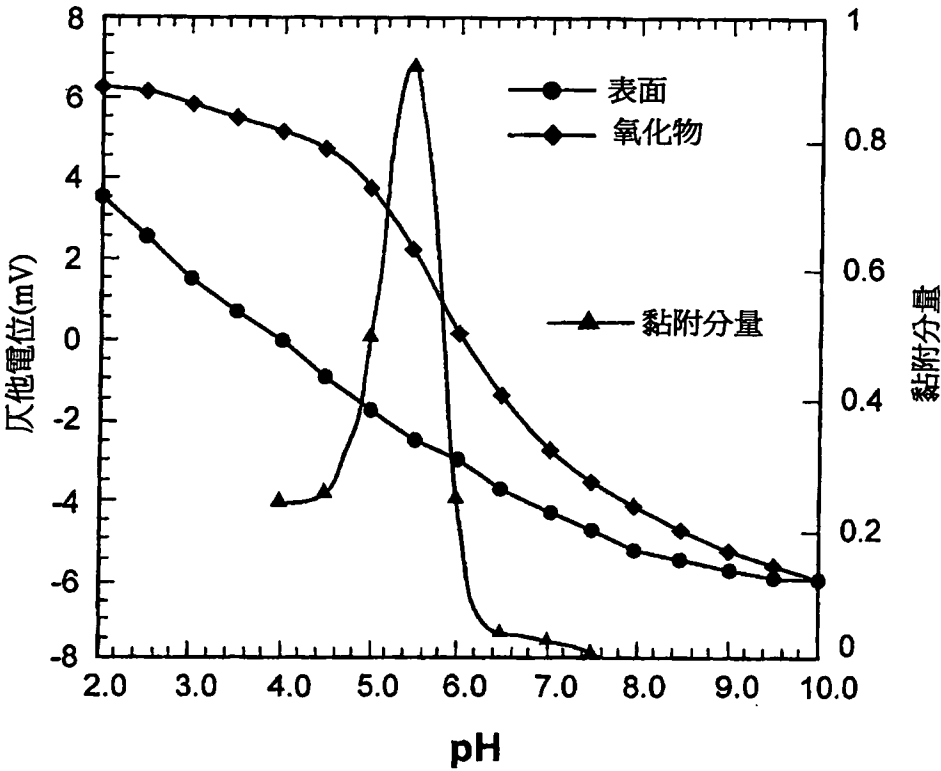


圖 2

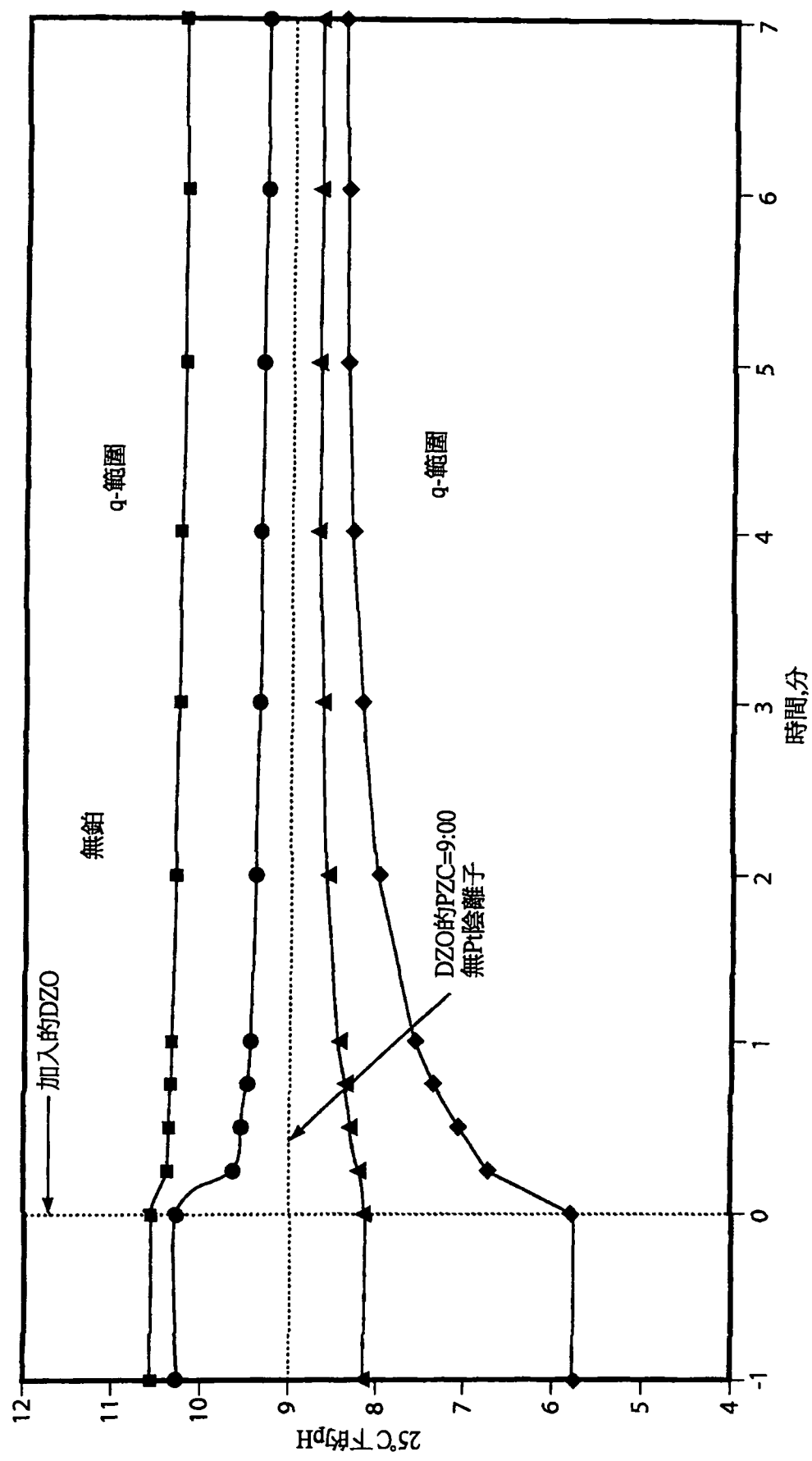


圖3

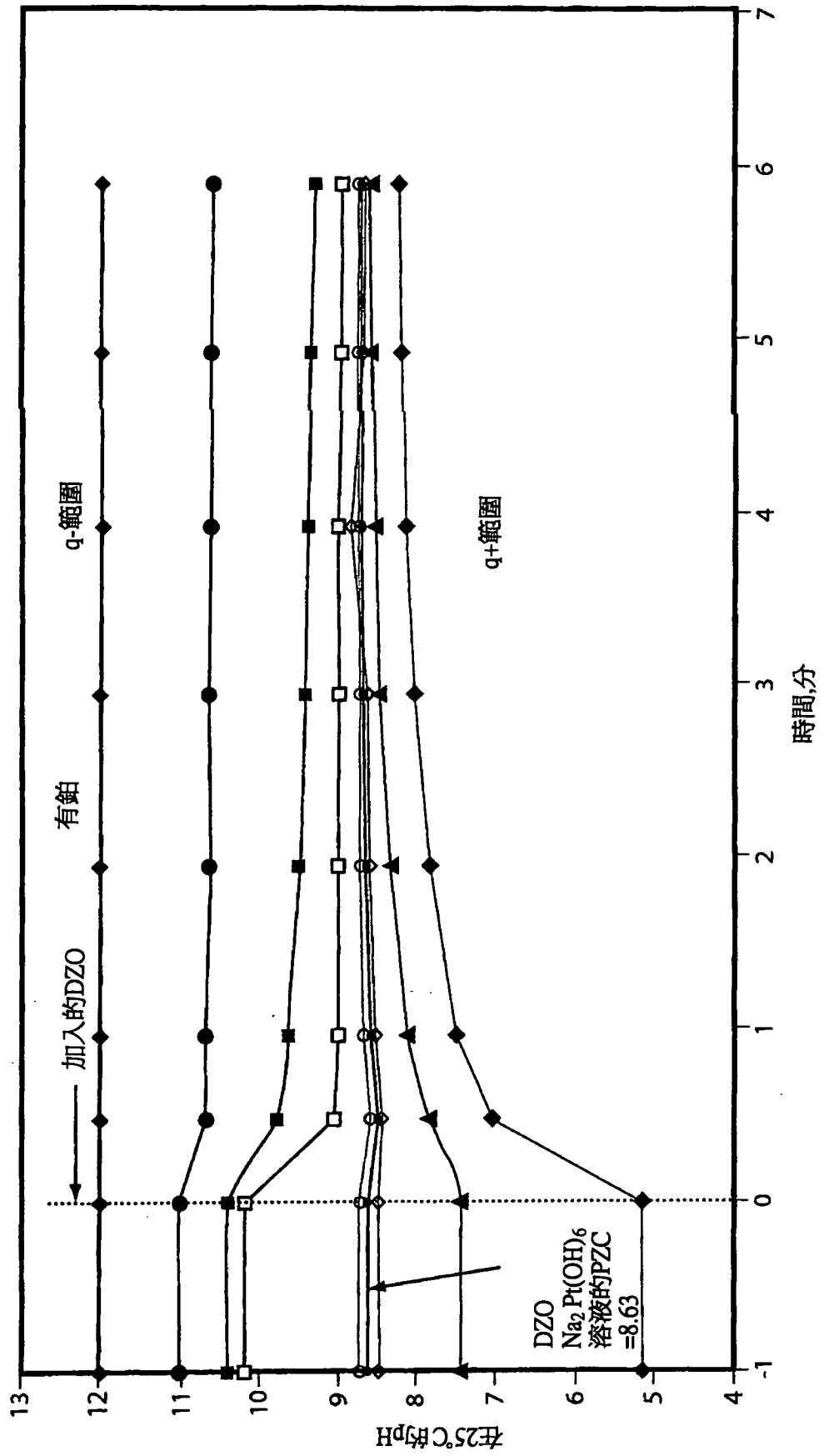


圖4

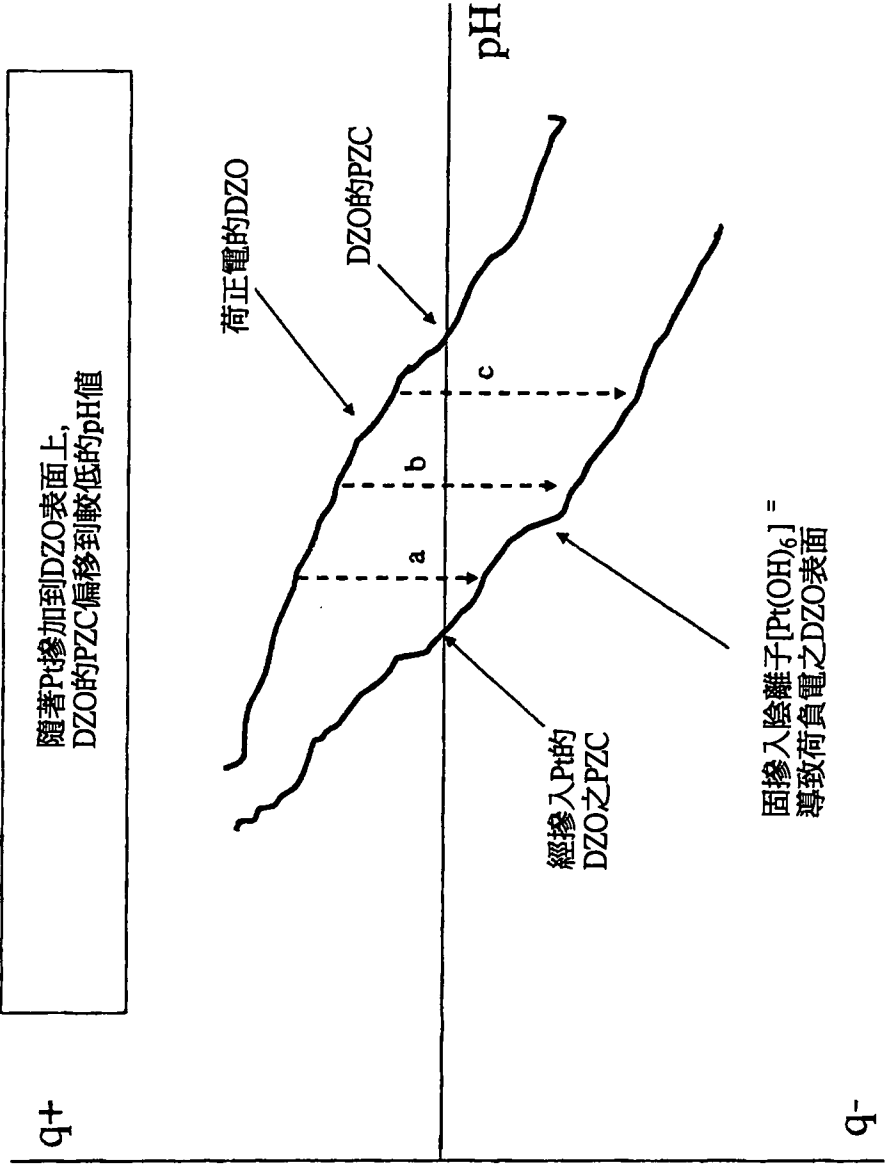


圖5

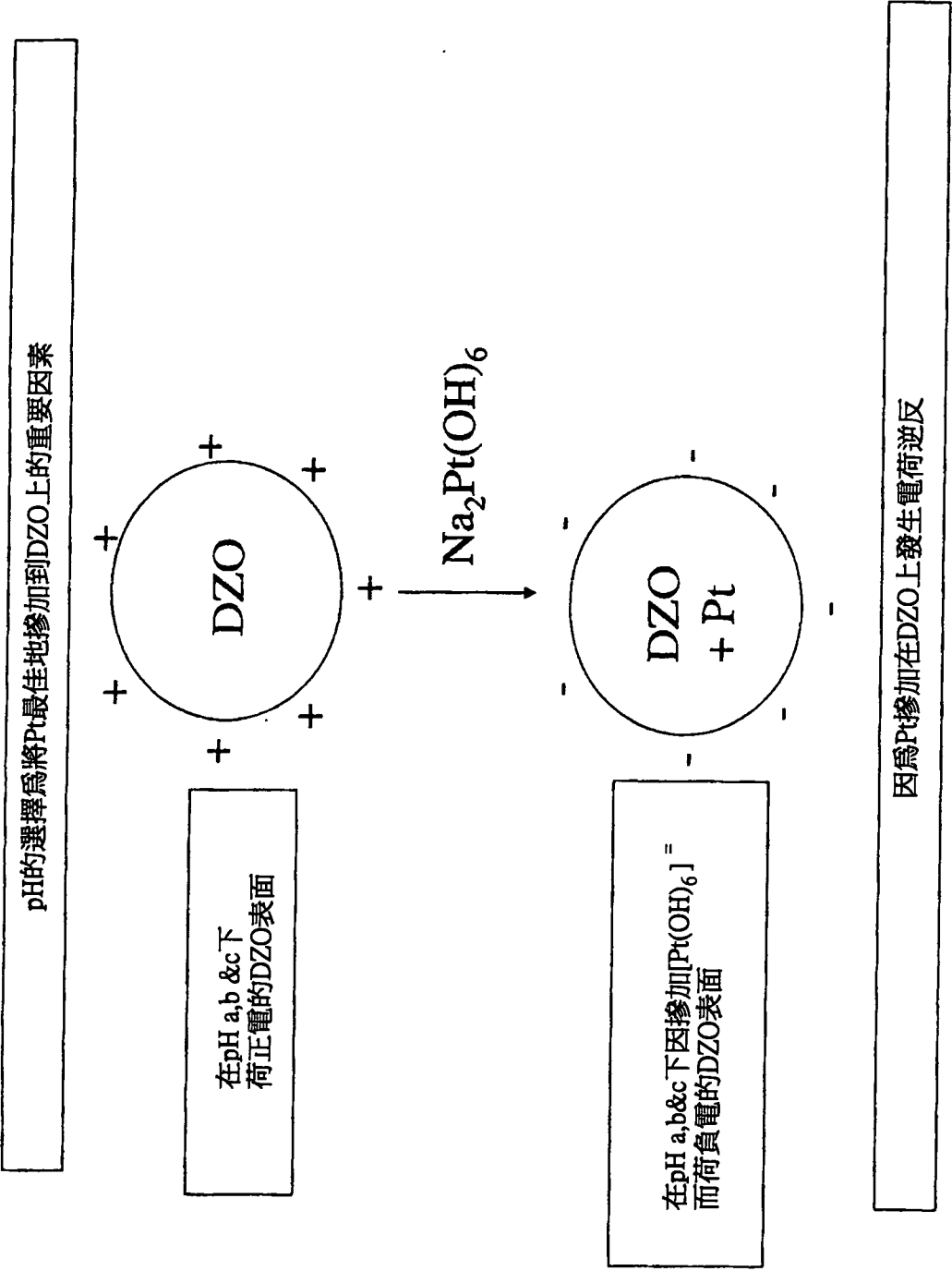


圖6

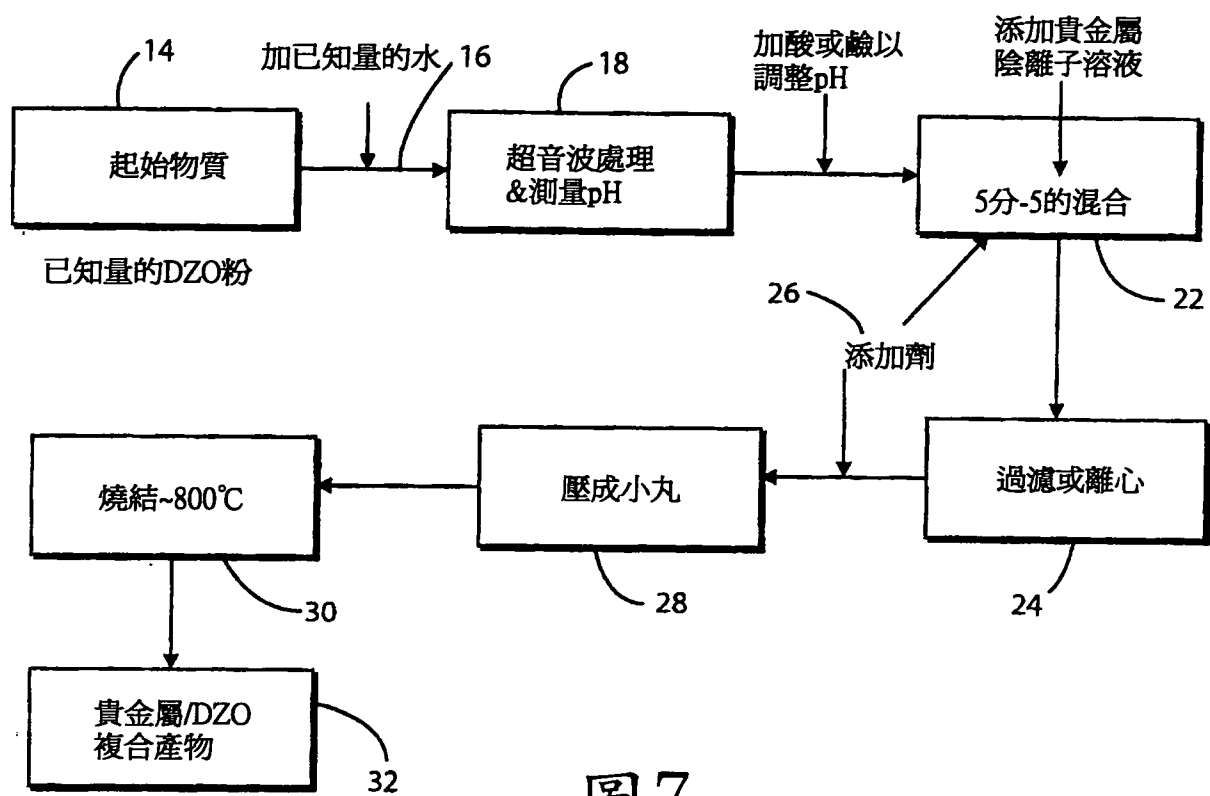


圖 7

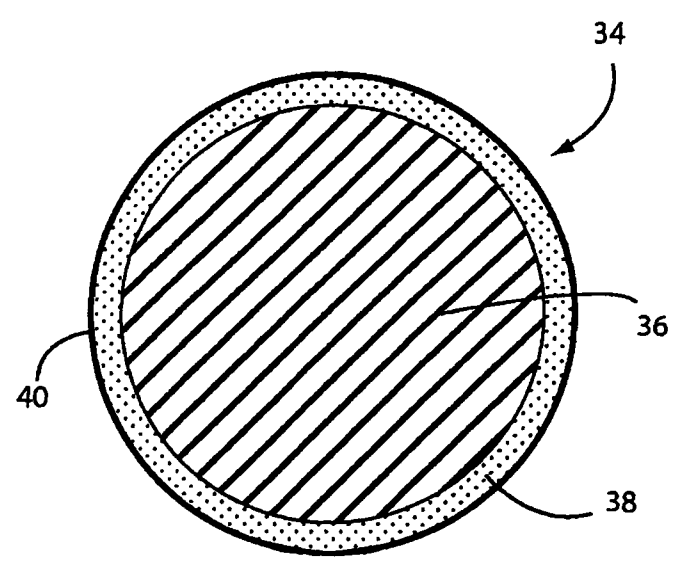
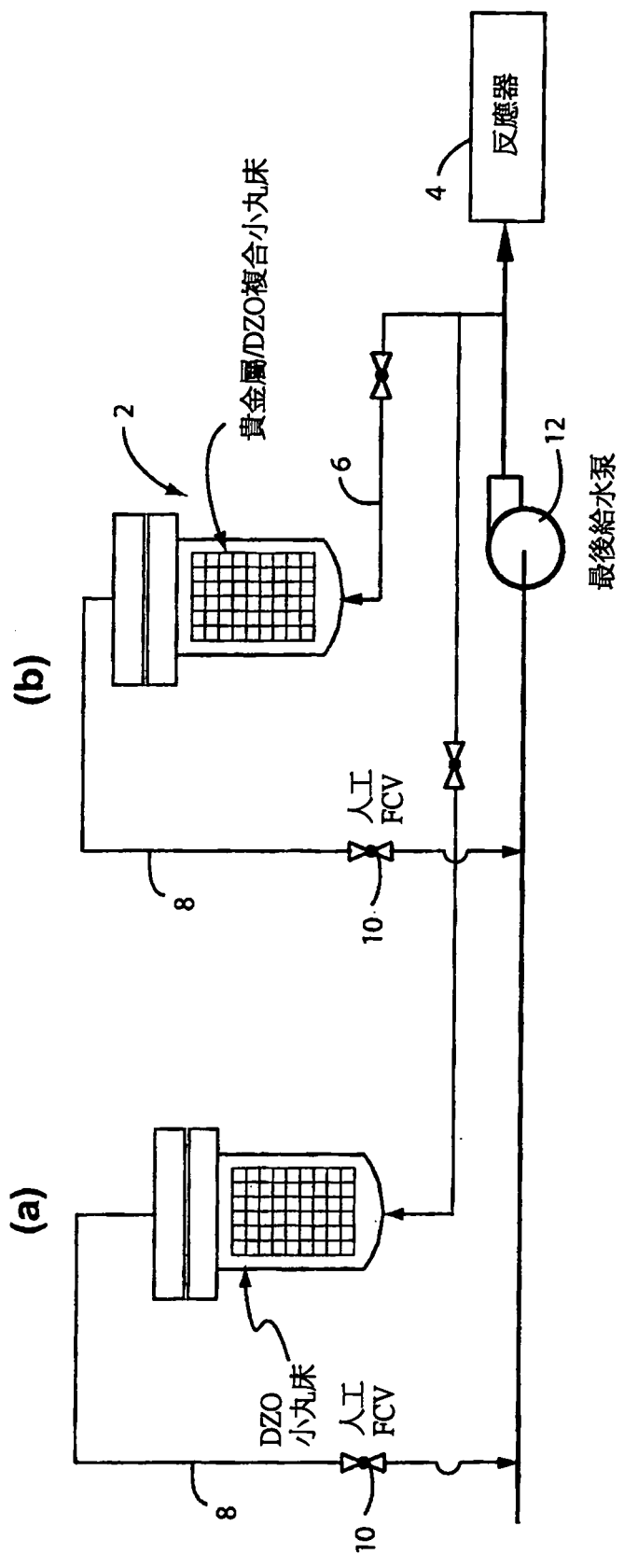


圖 8



(a) 只用於DZO注射
(b) 同於同時DZO和貴金屬(複合物)注射

圖9