發明專利說明書

200529705

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：93104176

※ 申請日期：93.02.20　　※IPC 分類：H05H1/00

壹、發明名稱：（中文/英文）

利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

財團法人工業技術研究院

Industrial Technology Research Institute

代表人：（中文/英文）翁政義

住居所或營業所地址：（中文/英文）

310 新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

國　籍：（中文/英文） 中華民國

參、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1.廖世傑/LIAO SHIH-CHIEH　　H121393277

2.洪松慰/HONG SONG-WEIN　　N121143940

3.林秀芬/LIN HSIU-FEN　　B221609221

住居所地址：（中文/英文）

1. 中壢市廣州路 134 號 4 樓

2. 彰化縣二林鎮東和里尚仁街 37 號

3. 台中市北區梅豐街 88 號

國　籍：（中文/英文）

1. 中華民國 /　2. 中華民國 /　3. 中華民國

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種奈米粉體的製造方法，特別是一種以直流電漿熱反應製造奈米級之氧化物粉體的方法。

【先前技術】

奈米粉體是指晶粒尺寸<100nm (nanometer)的超細材料。其結構包括體積百分比可趨近相等的兩個部分：一是直徑為幾個或幾十個奈米的結晶粒子，二是粒子表面或粒子間的界面。前者具有長程有序的晶體結構，後者是既沒有長程序也沒有短程序的無序結構。此特殊結構及高表面積導致材料的力學性能、磁性、介電性、超導性、光學乃至熱力學性能的改變。

多種合成奈米粉體的技術已陸續被發展出來，其製備方法粗分為兩大類：(1)由上而下(Top-down)，例如高能機械研磨(High Energy Mechanical Milling)；(2)由下而上(Bottom-up)，例如氣相凝結(Gas Phase Sondensation, GPC)，液相化學析出(Liquid Phase Chemical Precipition)，溶膠-凝膠(Sol-gel)等。一般而言，以液相的方式來合成奈米粉體，雖然成本較低，但是粉體的純度不高，且其凝聚(Agglomeration)問題較為嚴重。

已知用以製造奈米粉體的技術，例如：美國專利第 5460701 號，其中揭露一種將欲合成之金屬氧化物之金屬棒材作為一消耗式電極置於陽極，在通入電流後，該電極與另一端陰極產生電漿電弧，該金屬棒材氣化，再以鈍氣／氧氣流使氣化之金屬棒材快速凝結固化形成金屬氧化物之粉體，這種方式之金屬棒必須在電極耗盡時補充，才能使得金屬氧化物粉體能夠不斷生成。

在 WO 9705994 號專利中則是揭露一種先將欲製造之金屬先製成一先驅物溶液（precursor），再將該先驅物加熱至超臨界（supercritical）溫度附近，使之霧化狀或氣化；再用載送氣體(carrier gas)將霧（氣）化先驅物噴出，混合成一反應性噴霧，在經過電漿反應而得一粉體。這種方式則是必須將

被處理物製成一溶液狀態才能使用，且必須將先驅物加熱至超臨界溫度。

另外，在美國專利第 5876688 號，係使用噴霧器將鋅有機鹽類化合物溶液噴入溫度在 250 至 2000℃的火焰或電漿中,以製造粒徑≦80nm 的氧化鋅奈米粉體。在美國專利第 5958361 號所揭露的技術，則是將已溶於揮發性或可燃性有機溶劑且包含一種以上 glycolato polymetallooxanei 之陶瓷先驅物溶液(precursor solution)霧化，再以火焰熱解先驅物溶液的液滴，以獲得奈米氧化物粉體。而在美國專利第 6099696 號的技術中，則特別設計了一種消耗式電極組，並在其間導入氫或其它用以產生電漿的氣體，配合直流電流產生所需的電漿，再將碳材、碳氫化合物、或其二者的混合物送入電漿，以製造奈米碳材。

上述這些方法均須將原料金屬施以前處理，例如將金屬製成一消耗式電極，並不時於電極耗盡時加以補充；或是將金屬製成一先驅物原料溶液，再加熱至超臨界溫度等繁雜步驟。

【發明內容】

本發明之主要目的在提供一種可以連續式量產奈米氧化物粉體的方法。

依據本發明的方法，係採用非消耗式電極直流電漿(non-transferred DC plasme)提供反應生成過程所需的能源，再以連續供給的方式將固態的先驅物 (Precursor) 原料送入電漿之中，使之氣化並且產生氧化反應，進而生成奈米(nanometer)級的氧化物粉體，故能達到連續式量產之目的，而且沒有如習知技術採用消耗式電極又須要補充電極的問題。

本發明之另一目的在提供一種可以連續式量產具有高純度、高度分散之奈米氧化物粉體的方法。

本發明所揭露的方法，更透過控制電漿噴出口之大小的方式，形成高速的電漿射流(plasma jet)，其速度再依電漿功率、電漿生成氣體(plasma gas) 流量及種類調整，最高可達 2 馬赫(Mach)以上，使得整個反應約在 10^{-2}~10^{-1} 秒內完成，可防止反應生成的奈米氧化物粉體粗化及凝結團聚，並

得到一高純度且高度分散之奈米級氧化物粉體。而此一方法並能控制該奈米粉體之化學組成、相純度、結構、粉體尺寸及形狀等特性。

依據本發明所揭露的方法，可以採用微米級金屬粉體，微米級氧化物粉體或是金屬線材作為原料，而不使用消耗式電極，故能以較低成本的原料製造高純度、多元成分的奈米氧化物粉體。尤其是超音速的電漿射流在高溫製程中對奈米團簇的分散更具有重要的助益。

另一方面，依據本發明所揭露的方法，其可以控制的製程參數包括電漿功率、產生電漿的氣體種類及流速、先驅物原料的種類，以及電漿射流的速度...等；故能控制該奈米氧化物粉體之化學組成、相純度、結構、粉體尺寸及形狀等特性。

【實施方式】

本發明所揭露的方法，基本上包括有：

提供一種非消耗式電極直流電漿(non-transferred DC plasme)產生器10(請參考「第1圖」)，這個電漿產生器10透過在其非消耗式電極11導入直流電流的方式產生電弧(arc)，並且將用以產生電漿所需的電漿生成氣體(plasma gas)12導入電弧而在其電漿區20生成電漿，用以提供反應生成過程所需的能源；

產生電漿射流(plasma jet)22的步驟，係透過控制電漿區20之電漿噴出口21之大小的方式，形成高速的電漿射流22，其速度再依電漿功率、電漿生成氣體12的流量及種類調整；

將高純度的固態先驅物原料30送入電漿區20的步驟，使之氣化並產生氧化反應，然後隨著電漿射流22噴出；以及

冷卻的步驟，係利用大量冷卻氣體50對隨著電漿射流22噴出的氣化原料粉體快速冷卻，而以均質成核方式生成奈米氧化物粉體40。

依據本發明的較佳實施例，所選用的固態先驅物原料原料30包括有：高純度金屬線或微米級金屬、金屬碳酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬草酸鹽、金屬含氧酸銨鹽、金屬氧化物粉體；其中的各種微米級金屬及其鹽類化合物

粉體或是微米級的氧化物粉體，係藉由載送氣體(carrier gas)31 經由導管 32 而被送入電漿區 20，而這裡所選用的載送氣體 31 視固態先驅物原料 30 的原料種類而定，其包含空氣、氬氣、氮氣、氧氣之中的任一種或任二種(含)以上的混合氣體，而這種載送氣體 31 除了可以與固態先驅物原料 30 在電漿區 20 的電漿射流 22 中先行發生反應(如氧化反應)之外，亦可以透過控制載送氣體 31 之流量的方式影響最後生成之奈米氧化物粉體 40 的特性。

以下就配合圖式，以一較佳實施例(請參考「第 2 圖」)說明本發明用以製造奈米氧化物粉體的過程如下。

對電漿產生器 10 導入鈍氣如氬、氦氣或其它如氫、氮氣等用以產生電漿之電漿生成氣體(plasma gas)12，該電漿生成氣體 12 包含 0-100%的氬(Ar)、0-100%的氮(N_2)、0-25%的氫(H_2)，換句話說即是該電漿生成氣體 12 可以是氬氣或氮氣，亦可以是氬氣、氮氣和氫氣三者中任二種或以上的混合氣，電漿生成氣體 12 的流速係為每分鐘 100-250L (L/min)電漿功率為 50-140kw；

對非消耗式電極 11 供給 440V 及 170-250A 的直流電，使電極 11(含正負電極)間產生電弧，前述的電漿生成氣體 12 通過電弧時，將因為電弧之高能量而被離子化而在電漿區 20 形成電漿，同時因高溫電漿之體積急速膨脹，自電漿區 20 之電漿噴出口 21 噴出而形成一電漿射流(plasma jet)22，透過控制電漿區 20 之電漿噴出口 21 之大小的方式，即可形成高速的電漿射流 22，其速度再依電漿功率、電漿生成氣體 12 之流量及種類調整即可；

將固態先驅物原料 30，如微米級的高純度金屬、金屬氯化物、金屬碳酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬草酸鹽、金屬含氧酸銨鹽或金屬氧化物粉體利用載送氣體 31 送入電漿射流 22 之中使固態先驅物原料 30 氣化解離，其中載送氣體 31 流速每分鐘 3-25L，固態先驅物原料 30 的進料速率為每小時為 0.5-2.0kg；

電漿射流 22 連同氣化的原料粉體進入一反應腔 33，在反應腔 33 中的氣氛含有氧氣，壓力控制在 1 bar；

氣化之原料粉體的金屬氣體分子在反應腔 33 中與氧氣分子反應而氧

化，並以均質成核方式生成奈米氧化物粉體 40；

通入冷卻氣體 50 使奈米氧化物粉體 40 冷卻，以防止奈米氧化物粉體 40 粗化及凝結，可選用的冷卻氣體 50 包含：空氣、氮(N_2)或是空氣與氮(N_2)之混合，冷卻空氣每分鐘的流量為 1-5m^3 (m^3/min)。

如「第 3 圖」所示，係為採用本發明之方法所製成的氧化鋅(ZnO)粉體，經由場發射電子顯微鏡所拍攝之微觀相片，該粉體平均粒度分布為 25nm、經由 BET 氣體吸附測得其比表面積為 28m^2/g。

如「第 4 圖」所示，係為採用本發明之方法所製成的氧化錫(SnO_2)粉體，經由測量，其粉體平均粒度分布為 15nm。

如「第 5 圖」所示，為採用本發明之方法所成的氧化鋁(Al_2O_3)粉體，其平均粒度分布為 40nm，經由 BET 氣體吸附測得其比表面積為 41m^2/g。

雖然本發明的技術內容已透過上述的實施例揭露如前，惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以之限定本發明之保護範圍，即凡依本發明申請專利範圍所作之均等變化與修飾，皆應仍屬本發明保護之範圍。

【圖式簡單說明】

第１圖，係為實現本發明之方法的設備之功能方塊圖。

第２圖，係本發明之較佳實施例的方法步驟流程圖。

第３圖，係為採用本發明之方法製成的氧化鋅(ZnO)奈米粉體之電子顯微鏡照片。

第４圖，係為採用本發明之方法製成的氧化錫(SnO_2)奈米粉體之電子顯微鏡照片。

第５圖，係為採用本發明之方法製成的氧化鋁(Al_2O_3)奈米粉體之電子顯微鏡照片。

【圖式符號說明】

10・・・・・・・・・電漿產生器

11・・・・・・・・・非消耗式電極

12・・・・・・・・・電漿生成氣體

20・・・・・・・・・電漿區

21・・・・・・・・・電漿噴出口

22・・・・・・・・・電漿射流(plasma jet)

30・・・・・・・・・固態先驅物原料

31・・・・・・・・・載送氣體

32・・・・・・・・・導管

33・・・・・・・・・反應腔

40・・・・・・・・・奈米氧化物粉體

50・・・・・・・・・冷卻氣體

伍、中文發明摘要：

本發明是一種利用直流電漿熱反應製造奈　化物粉體之方法，主要係以非消耗式電極直流電漿供給能量，在常壓　控制氣氛下，將一高純度的固態先驅物原料送入電漿區(plasma zone)，使　之氣化解離，其中金屬氣體分子與氧反應而氧化，並以均質成核方式生成奈米級粒子，本發明所提出的方法更透過控制電漿噴出口之大小的方式，形成高速的電漿射流(plasma jet)，再以大量空氣冷卻，以防止粒子粗化及凝結團聚，最後生成一種高純度且高度分散之奈米級氧化物粉體。

陸、英文發明摘要：

拾、申請專利範圍：

1. 一種利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其包含下列步驟：

提供一種非消耗式電極直流電漿(non-transferred DC plasme)產生器的步驟，該電漿產生器具有一非消耗式電極，一電漿區及一電漿噴出口；

在該電漿區生成電漿的步驟，係透過在該非消耗式電極導入直流電流的方式產生電弧(arc)，並且將用以產生電漿所需的電漿生成氣體(plasma gas)送至該電弧而在該電漿區生成該電漿；

產生一電漿射流(plasma jet)的步驟，透過控制該電漿區之電漿噴出口之大小的方式，形成該電漿射流；

將高純度的固態先驅物原料連續送入該電漿區之電漿射流的步驟，使該固態先驅物原料氣化並產生氧化反應，然後隨著該電漿射流噴出；以及

冷卻的步驟，係利用大量冷卻氣體對隨著該電漿射流噴出的氣化原料粉體快速冷卻，以生成一奈米氧化物粉體。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該電漿生成氣體係選自於由氬、氦、氫和氮氣所組成的群族之一。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該電漿生成氣體為選自於由氬氣、氮氣和氫氣所組成的群族中任二種或以上的混合氣。

4. 如申請專利範圍 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該固態先驅物原料的進料速度係為 0.5-2.0kg/hour。

5. 如申請專利範圍 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該固態先驅物原料係為一金屬線。

6. 如申請專利範圍 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該固態先驅物原料係為選自於由微米級的金屬、金屬碳酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬草酸鹽、金屬含氧酸銨鹽和金屬氧化物粉體所組

成的群族之一。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該固態先驅物原料係由一載送氣體連續送入該電漿區之電漿射流。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該載送氣體係選自於包含空氣、氬氣、氮氣和氧氣所組成之群組之一。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該載送氣體係選自於包含空氣、氬氣、氮氣和氧氣所組成之群組中任二種或以上的混合氣。

10. 如申請專利範圍第 7 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該載送氣體之流速為 3-25 L/min。

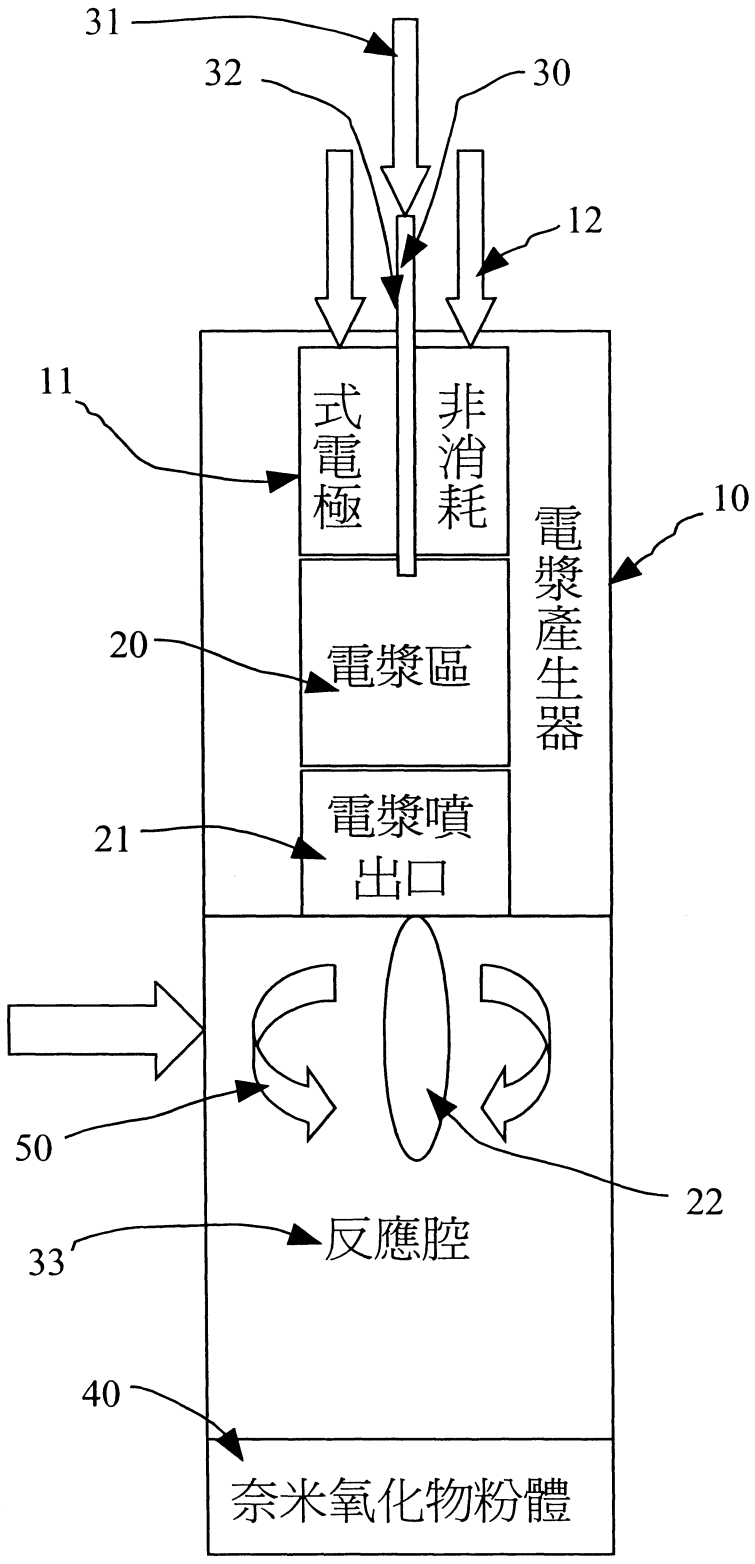
11. 如申請專利範圍第 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該冷卻氣體為空氣。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該冷卻氣體為氮氣。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該冷卻氣體為空氣與氮氣之混合氣體。

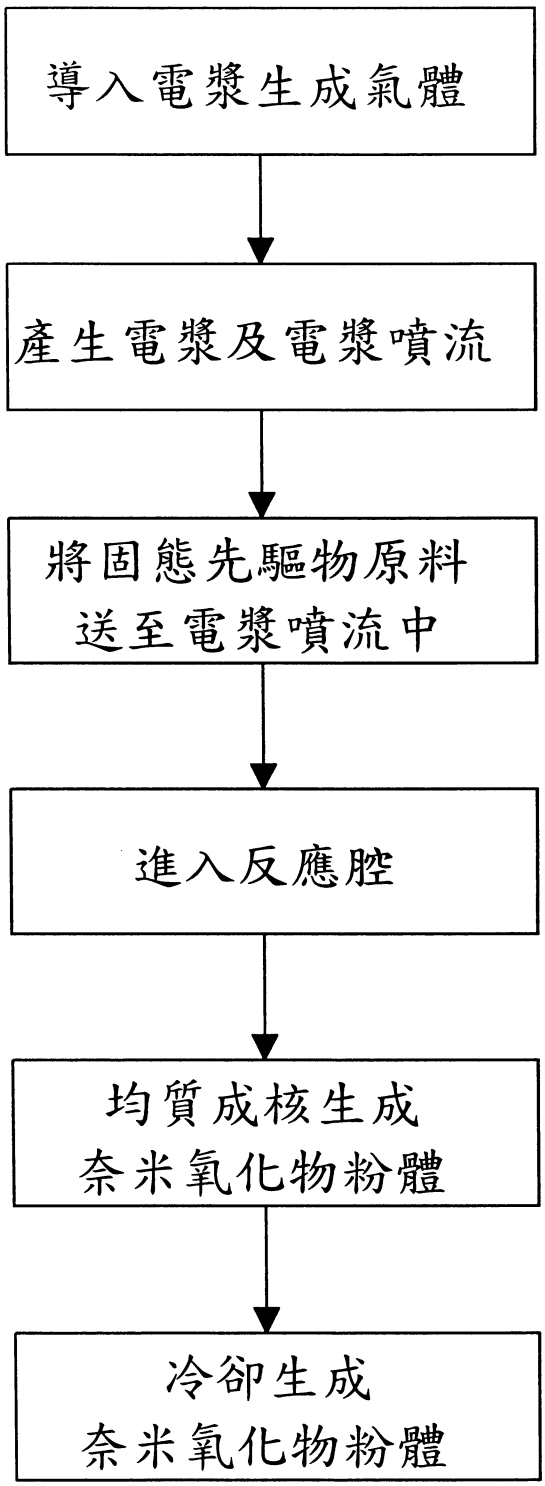
14. 如申請專利範圍第 1 項所述利用直流電漿熱反應製造奈米氧化物粉體之方法，其中該冷卻氣體的流速為 1-5m^3/min。

圖式


31
32
30
12
11
式電極
非消耗
10
電漿產生器
20
電漿區
電漿噴出口
21
50
22
33
反應腔
40
奈米氧化物粉體

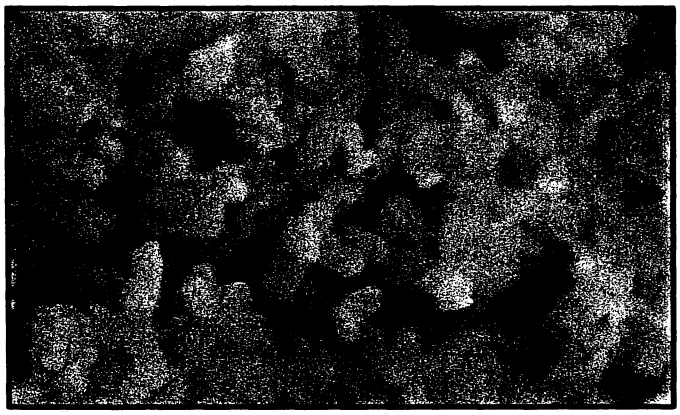
第1圖

圖式

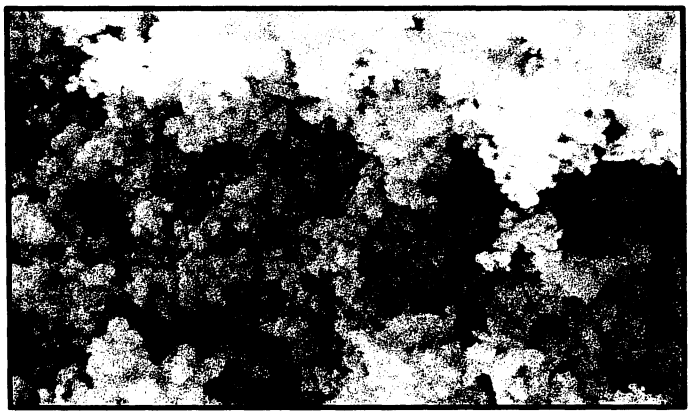

導入電漿生成氣體
產生電漿及電漿噴流
將固態先驅物原料
送至電漿噴流中
進入反應腔
均質成核生成
奈米氧化物粉體
冷卻生成
奈米氧化物粉體

第2圖

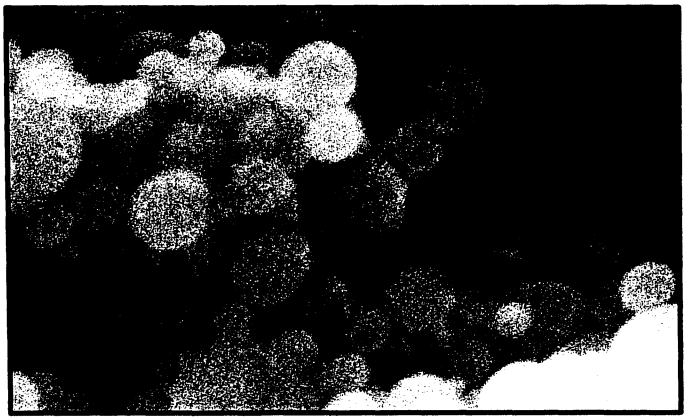
圖式



第3圖



第4圖



第5圖

柒、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:

10・・・・・・・・・電漿產生器

11・・・・・・・・・非消耗式電極

12・・・・・・・・・電漿生成氣體

20・・・・・・・・・電漿區

21・・・・・・・・・電漿噴出口

22・・・・・・・・・電漿射流(plasma jet)

30・・・・・・・・・固態先驅物原料

31・・・・・・・・・載送氣體

32・・・・・・・・・導管

33・・・・・・・・・反應腔

40・・・・・・・・・奈米氧化物粉體

50・・・・・・・・・冷卻氣體