

**公告本****發明專利說明書**修正  
本98\*P 第10頁  
補充

(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：95103628

※申請日期：95.1.27

※IPC 分類：C01G19/00, B01J13/00

一、發明名稱：(中文/英文)

中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法

二、申請人：(共1 人)

姓名或名稱：忠信科技顧問有限公司 (中文/英文)

代表人：陳忠詒 (中文/英文)

住居所或營業所地址：台北市漢中街176號2樓之6 (中文/英文)

國 籍：中華民國 (中文/英文)

三、發明人：(共1 人)

姓 名：(中文/英文)

陳忠詒

國 籍：(中文/英文)

中華民國

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明一種中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，是一種利用化學處理程序，合成奈米級 (Nano-meter scale) 的中性二氧化錫溶膠水溶液，其顆粒分佈在 1~50nm 範圍，其中氧化錫含量為 0.1~30%之間。

### 【先前技術】

長期以來，多孔性二氧化錫薄膜即因其特有的高反應性、可逆性及導電性，而被大量運用於工業用途，其項目包括著重於觸媒(如汽車排氣)、感應器(主要為氣體感應器，包括：酒精、瓦斯、一氧化碳等)、抗靜電及抗紅外線等作用。

多孔性二氧化錫薄膜的製造方法相當多，比較常見的，包括粉末壓片法、真空蒸鍍法、濺鍍法、熱蒸鍍及溶膠成膜法等多種製造法。

粉末壓片法為較早期的作法，成本低而產量大為其優點，但成品的敏感性低而不耐久，故已逐漸不能滿足精密度高的觸媒及感應器等市場的要求。

真空蒸鍍法(如：U. S. Patent 5, 185, 130、U. S. Patent 4, 592, 967 及中華民國專利第 I2005219239 號、中華民國專利第 00425728 號等皆屬此類)，產品品質優良為其最大優勢，但投資成本高及產出慢，使得產品應用只能限制在高精密的工業，如藥物、電子等領域，一般的工業用途及民生工業較無法考慮。

濺鍍法(如：中華民國專利第 00544752 號)的狀況和真空蒸鍍法類似，其成本較低，但仍有競爭優勢不足的問題。

熱蒸鍍部份，包括中華民國專利第 200506100 號、中華民國

專利第 00434693 號，其產品品質優良，成本低而產量大，但必需高溫處理造成產品類別的限制，而高溫處理造成能源浪費也形成該項技術的主要缺失。

溶膠成膜法在近十年來逐漸受到重視，包括中華民國專利第 I235237 號、中華民國專利第 I234284 號及中華民國專利第 00274078 號等，皆屬於此範圍。基本上，將氯化錫在水中稀釋後，經 pH 調整形成氫氧化錫，以洗淨方式洗去鹽類後，靜置即可得到二氧化錫溶膠；此一過程的最大問題在於，鹽類洗淨不易及形成溶膠的時間相當長(文獻報告指出需 30 天方可完成)。業界針對此兩問題加以改善；其中，中華民國專利第 I235237 號及中華民國專利第 I234284 號是以酸將氯化錫直接水解，塗佈在載體表面，乾燥後燒結而形成多孔性二氧化錫薄膜，其優點為速度快，但鹽類殘留在薄膜中的狀況難免，將影響產品品質及壽命；中華民國專利第 00274078 號即針對此問題，先將氯化錫溶在醇類/水的溶液中溶解後進行水解，以靜置方式作固液分離，經重複多次後得二氧化錫溶膠，此作法可解決鹽類洗淨不易及形成溶膠的時間長的困擾，但和本專利申請案(水性奈米溶膠)的標的物完全無關。

綜合上述專利內容，可以發現，本專利申請案(水性奈米溶膠)為一全新的生產技術及產品。

### 【發明內容】

本發明中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，是一種針對二氧化錫溶膠水溶液製程，所發展出來利用一系列製程設定，合成具奈米級的二氧化錫溶膠的流程，其內容包括預處理、轉化程序等。

預處理程序 1 係將氯化錫溶於水中(參閱第一圖)，藉由 pH 調整使成氫氧化錫固體 (pH 設定範圍為 pH=5~9)，並依設定的固/液比予以洗淨、過濾。本發明中所用氯化錫，包括無水氯化錫： $\text{SnCl}_4$

及含水氯化錫： $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等；所用的 pH 調整劑為氨水、氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液等；設定的氯化錫/水比率為 1：5～1：200，依設備條件而定。中和、水洗過程，除了採用機械攪拌方式保持其均勻性，並將洗淨槽置於超音波槽或微波槽中，以分散包覆鹽類的膠體，達到加強洗淨的目的。洗淨次數為 1 到 5 次；洗淨的目的，為使氯離子濃度低於 1000ppm，即得到洗淨的氫氧化錫濾餅。

轉化程序 2 係將洗淨後的氫氧化錫濾餅置入去離子水中，攪拌分散均勻後（攪拌速度則保持在 30~1200rpm），依需要加入選定的界面活性劑、改質劑及催化劑。其中，界面活性劑則視需要加入，種類以聚乙烯醇(PEG)/聚丙烯醇(PPG)/壬醇(NP)為主，分子量在 200~1000 之間，添加量為 10~5000ppm 為宜。

改質劑的種類包括鈮/銅/鋅/鎳/釩等金屬的氧化物/氫氧化物/碳酸鹽/磷酸鹽等，其添加量為 1 毫克/升~5 克/升。

本發明中可使用的催化劑，包括雙氧水、氯酸、過氯酸、醋酸、草酸及硝酸等，其添加濃度自 1 克/升至 100 克/升。

添加完成的藥液，即進行轉化處理；轉化處理的方法有二：熱反應法及微波處理法，分別說明如下：

（一）、熱反應法：將添加完成的藥液置於轉化槽中，將溫度控制在 10~95℃，持續攪拌 2 至 72 小時，攪拌速度則保持在 30~1200rpm，以進行轉化反應。

（二）、微波處理法：將添加完成的藥液置於轉化槽中，以頻率 2.45GHz 的微波，強度為 200~1,200W 的條件下，作用時間 1~30 分鐘，即可完成轉化反應。

轉化後的溶膠液，經過濾網過濾，分裝包裝等程序後即為成品。

### 【實施方式】

以下，舉出實施例以說明本發明中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法內容，但本發明之範圍並不只限於此等的例子：

#### 實施例一：

在 4 升的反應槽中加入水 3.5 升，攪拌速度設定在 300rpm，加入無水氯化錫 70 克，在持續攪拌 30 分鐘(至液體澄清透明)，然後以每分鐘 20 毫升的速度加入氨水，攪拌速度則提高到 600rpm 並持續觀察 pH 變化，當 pH =6.5 時，停止添加氨水。將上述溶液以真空過濾機過濾後，將白色濾餅(含氫氧化錫沉澱物)再置入 4 升的清洗槽中，放入軟水至總體積為 4 升；將清洗槽移至超音波槽中，攪拌速度設定為 600rpm，攪拌時間 30 分鐘，然後進行過濾。此一過濾重複三次後，改以純水作水洗，作法同前三次的水洗步驟，過濾後即可將濾餅移入轉化槽中。槽中先放入 2 升的去離子水，攪拌速度保持在 300rpm，濾餅加入後持續攪拌 30 分鐘以使混合均勻，然後加入 NP(濃度為 20ppm)，在常溫下持續攪拌 30 分鐘；然後將溫度升高至 90~95℃，加入雙氧水 50ml，在持溫、攪拌狀態下持續 3 小時後，經降溫冷卻後分裝即為成品。以本方法製備所得氧化錫溶膠為無色透明水溶液，二氧化錫含量為 2% 左右，顆粒粒徑為 5~30nm。

#### 實施例二：

處理步驟同上，但在轉化過程，在常溫下攪拌 36 小時；操作條件同實施例一，所得二氧化錫溶膠液呈無色透明水溶液，二氧化錫含量為 2% 左右，顆粒分佈在 5~20nm 左右。

實施例三：

處理步驟同實施例一，但在轉化過程，改以 2.45GHz 的微波 /700W 的微波，作用 5 分鐘，即可得到無色透明的氧化錫溶膠溶液；其中，二氧化錫含量為 2% 左右，顆粒分佈在 3~10nm 左右。

**【圖式簡單說明】**

第一圖為本發明處理程序流程圖。

**【主要元件符號說明】**

預處理程序 1

轉化程序 2

## 五、中文發明摘要：

本發明一種中性二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 奈米粉體溶膠合成法，此方法是將氯化錫溶於水後，以氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 溶液調整至  $\text{pH}=5.0\sim 9.0$  之間，產生氫氧化錫沉澱物，經水洗過濾後，加入適當的催化劑及改質劑，配合操作條件，形成的二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 奈米級粉體溶膠；本發明的產品可因添加物的種類、濃度及操作條件呈現無色至(淡)黃色或黃褐色溶膠液體，其二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 含量為  $0.1\sim 30\%$  (依條件而定)，其中二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 奈米粉體粒徑依操作條件而變，粒徑分佈為  $1\sim 50\text{nm}$ 。本發明所形成的二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 奈米級粉體溶膠水溶液藉由加工程序，塗佈於被處理物表面，經烘烤或陰乾後在被處理物表面形成吸附良好的薄膜，具有易潔、光滑、抗靜電及擔任感應器 (sensor) 的作用。

## 六、英文發明摘要：

## 十、申請專利範圍：

1、一種中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，係將氯化錫溶於水中，經 pH 調整及洗淨，得到含氫氧化錫的洗淨固體沉澱後，利用設定的製程條件，合成奈米級(nano-meter scale)的結晶型二氧化錫溶膠的方法，內容包括下列步驟：

(i) 預處理程序：將氯化錫溶解於水中，經由 pH 調整，形成氫氧化錫固體；經過一系列的設定洗淨程序，得到洗淨的氫氧化錫固體；其中預處理所用 pH 調整劑為氨水、氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液等，調整的 pH 設定範為  $\text{pH}=5\sim9$ ；

(ii) 轉化程序：將洗淨的含鋅的氫氧化物固體在純水(去離子水)中攪拌混合均勻後，加入選定的催化劑，或並同時加入改質劑及界面活性劑後，依設定的溫度、時間進行轉化；轉化完成的溶膠，經過過濾/分裝即為成品；其中，界面活性劑則視需要加入，種類以聚乙醇(PEG)/聚丙烯醇(PPG)/壬醇(NP)為主，分子量在 200~1000 之間，添加量為 10~5000ppm；改質劑的種類包括鈮/銅/鋅/鎳/釩等金屬的氧化物/氫氧化物/碳酸鹽/磷酸鹽等，其添加量為 1 毫克/升~5 克/升。

2、如申請專利範圍第 1 項所述之中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，其中預處理程序所使用的氯化錫，包括無水氯化錫： $\text{SnCl}_4$  及含水氯化錫： $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等。

3、如申請專利範圍第 1 項所述之中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，其中預處理程序所用 pH 調整劑為氨水、氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液等，調整的 pH 設定範為  $\text{pH}=5\sim9$ 。

4、如申請專利範圍第 1 項所述之中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，其中洗淨設定的氯化錫/水比率為 1：5~1：200，依設備

條件而定，洗淨次數為 1 到 5 次；中和、洗淨過程，除了採用機械攪拌方式保持其均勻性，並將洗淨槽置於超音波槽或微波槽中，以分散包覆鹽類的膠體，達到加強洗淨的目的；洗淨的目的為使氯離子濃度低於 1000ppm。

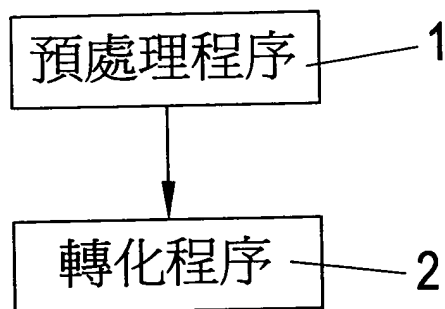
5、如申請專利範圍第 1 項所述之中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，洗淨過濾後的濾餅加入已定量的純水(去離子水)中攪拌混合均勻後，依需要加入選定的界面活性劑、改質劑及催化劑；其中，界面活性劑則視需要加入，種類以聚乙二醇(PEG)/聚丙烯醇(PPG)/壬醇(NP)為主，分子量在 200~1000 之間，添加量為 10~5000ppm 為宜。

6、如申請專利範圍第 1 項所述之中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，其中改質劑的種類包括銦/銅/鋅/鎳/釩等金屬的氧化物/氫氧化物/碳酸鹽/磷酸鹽等，其添加量為 1 毫克/升~5 克/升。

7、如申請專利範圍第 1 項所述之中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，其中使用的催化劑，包括雙氧水、氯酸、過氯酸、醋酸、草酸及硝酸等，其添加濃度自 1 克/升至 100 克/升。

8、如申請專利範圍第 1 項所述之中性二氧化錫奈米粉體溶膠合成法，其中轉化處理的方法有二：熱反應法及微波處理法，其中，熱反應法是將添加完成的藥液置於轉化槽中，將溫度控制在 10~95℃，持續攪拌 2 至 72 小時，攪拌速度則保持在 30~1200rpm，以進行轉化反應；微波處理法則是將添加完成的藥液置於轉化槽中，以頻率 2.45GHz 的微波，強度為 200~1,200W 的條件下，作用時間 1~30 分鐘，完成轉化反應，轉化後的溶膠液，經過濾網過濾，分裝包裝等程序後即為成品。

十一、圖式：



第一圖

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第（ 一 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

預處理程序 1

轉化程序 2

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**