

# 發明專利說明書

(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： 96141657

※ 申請日期： 96.11.5

※IPC 分類： B>>F 9/04 (2006.01)

C>| B 15/00 (2006.01)

C>> B 23/00 (2006.01)

C>> B 25/00 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

金屬之化學製備

CHEMICAL PREPARATION OF METALS

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

奈米科技有限公司 / NANOTECHTURE LTD.

代表人：(中文/英文)

溫特 大衛 J. / WINTER, DAVID JOHN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國南安普頓·奇里渥斯科學園區·企業路愛普森宅

Epsilon House, Enterprise Road, Chilworth Science Park, Southampton

SO16 7NS, United Kingdom

國 籍：(中文/英文)

英國 / ENGLAND

## 三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

阿默斯 凱瑟琳 / AMOS, KATHERINE

國 籍：(中文/英文)

英國 / ENGLAND

#### 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：。

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：

1. 英國、 2006/11/06、 0622096.6

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】

本發明係有關金屬之低溫化學製備，該金屬通常難以利用還原法製備，例如藉由錫(II)或錫(III)鹽之還原而製備錫。

### 5 【先前技術】

錫係一種經證實非常適用於電化學電池內之電極的金屬，吾人之前就已發現利用各種不同金屬(包括錫)的液晶模版機制製作電極可使電化學電池具有增強特性。以化學方法沈積錫通常係在較高溫度(~75°C)下進行，然而高溫可能導致液晶模版機制中的相態不穩，因而形成不良結構的材料。

目前，錫在低溫下的化學沈積可利用錫(II)或錫(IV)鹽類完成。然而這些不是僅極少部分可溶解於水中而使反應產物非常小，就是其等難以還原成金屬且需要較強的還原劑，而這些還原劑和許多用於液晶成形之表面活性劑並不相容。若反應係在高溫之下進行，則這些缺點在某種程度上可以解除，然而高溫亦和許多液晶成形中的表面活性劑不相容。

吾人現在驚訝地發現，即使在低溫下(例如周圍溫度)，將容易還原之金屬(例如銅)進行共沈積法，可使較不易還原之金屬(例如錫)能更容易地沈積。

### 20 【發明內容】

因此，本發明提供了一種利用還原劑中的還原反應而自金屬鹽製備第一種金屬之方法，其特徵在於還原反應係在液晶系統之相態中、於第二種金屬的一個化合物存在下進行，其中第二種金屬之化合物比第一種金屬的鹽類更容

易利用還原劑予以還原。

較不易還原之金屬(第一種金屬)的範例包括錫、鎳、鈷及鐵。舉例而言，本發明容許金屬錫在比傳統所使用還低之溫度下(甚至在周圍溫度下)自錫(II)或錫(IV)溶液沈積，錫(IV)鹽類之使用則需要較高濃度的錫離子才能產生有用產物。合適的錫鹽類包括四氟硼酸錫(II)、錫酸鉀、醋酸錫(II)、氯化錫(IV)、溴化錫(II)、氯化錫(II)及甲磺酸錫(II)。其他較不易還原之金屬鹽類(亦即第一種金屬的鹽類)的範例包括氯化鎳(II)、硫酸鎳(II)、醋酸鎳(II)、氯化鈷(II)、醋酸鈷(II)、硫酸鈷(II)、氯化鐵(II)、硫酸鐵(II)、四氟硼酸鐵(II)及胺基磺酸鐵(II)。

較易還原之金屬(第二種金屬)的化合物最好亦為一種鹽，且該鹽之陰離子最好和較不易還原之金屬鹽的陰離子相同。合適的金屬包括銅、白金、鈀、銀、金、鎳及鈷。這些金屬之較佳化合物包括四胺硫酸銅(II)、四氟硼酸銅(II)、六氟鉑酸、四氟鈀酸銨及氯化金(III)。還原容易與否係相對的，因此舉例而言，雖然可利用鎳化合物增強錫鹽的還原，但鎳鹽之還原卻可利用白金化合物予以增強。

所使用之實際溫度並非特別重要，卻是本發明的一項重要優勢，因其容許反應能夠在製造液晶系統中最常使用之表面活性劑的穩定範圍內之溫度下進行，因此，反應最好在2°C到55°C的一個溫度下進行，從10°C到50°C更佳，從20°C到50°C甚至更佳，而在周圍溫度下最佳。

反應通常且最好是在一個溶劑中發生，該溶劑之特性

並不重要，但其必須能夠溶解反應物，至少達到某種程度，且其不會干擾反應或不會干擾至無法接受的程度，合適的溶劑為水，但在合適情況下可使用其他溶劑。

這類還原反應中所通常使用的任何還原劑同樣可用於此處，若干範例包括次磷酸鈉、硼氫化鈉、二甲胺硼烷、聯氨、檸檬酸鈉及鋅金屬。

雖然本發明適用性較廣，其卻來自與液晶系統相關的研究，且對這類系統特別有價值。美國專利第6,503,382號及第6,203,925號中發表了液晶相之製備及使用，茲將其詳細說明在此列為參考。

液晶系統之基礎在於某些有機結構引導劑、最好為表面活性劑。為了使反應混合物達到均勻的溶致液晶相，故將有機結構引導劑加入反應混合物中。液晶相乃作為結構引導介質或用於中孔層沈積的模版，藉由控制溶致型液晶相的奈米結構，可將中孔材料合成使其具有一致的奈米結構。舉例而言，自標準形態之六角液晶相所形成的多孔材料其孔隙乃配置在六角晶格上，而自標準形態之立方液晶相所形成的多孔材料其孔隙乃配置在立方構型中。同樣地，具有薄層奈米結構之多孔材料可自薄層相沈積，因此，藉由充分利用液晶相所呈現的溶致多形性，液晶技術可精確地控制多孔材料之結構，並將具有在大範圍空間及方向上成週期性分佈之相同尺寸孔隙的界線分明多孔材料予以合成。

任何適當的兩性分子有機化合物或能夠形成均質溶致液晶相的化合物均可用作結構引導劑，無論是低莫耳質量

或聚合物，這些可包括有時稱為有機引導劑的化合物。為了提供所需的均質液晶相，兩性分子化合物一般將於高濃度下使用，通常至少約佔重量的10%，最好至少佔重量的20%，且佔重量的至少30%更佳，端視溶劑、來源材料及兩性分子化合物的總重量而定。

有機結構引導劑最好包括化學式RQ的一個有機表面活性劑化合物，其中R代表線性或支鏈烷基、芬基、芳烷基或具有從6到大約60個碳原子、最好從12到18個碳原子的烷芳族，而Q代表選自於下列的一個群組： $[O(CH_2)_m]_nOH$ ，其中m係從1到大約4的一個整數，且m最好為2，而n係從2到大約60的一個整數，且最好從4到12；鍵結到至少一個選自於具有至少4個碳原子之烷基、芬基、芳烷基和烷芳基之群組的氮；以及鍵結到至少2個氧原子的亞磷或硫磺。其他合適的結構引導劑包括單酸甘油酯、磷脂及糖脂。

其他合適之化合物包括化學式 $R_1R_2Q$ 的表面活性有機化合物，其中 $R_1$ 及 $R_2$ 代表具有從6到大約36個碳原子的芬基或烷基族或者其等之組合，而Q代表選自於下列的一個群組： $-(OC_2H_4)_nOH$ ，其中n係從大約2到大約20的一個整數；鍵結到至少兩個選自於具有至少4個碳原子之烷基和芬基之群組的氮；以及鍵結到至少4個氧原子的亞磷或硫磺。

最好以非離子表面活性劑如八乙基二醇單十二烷基醚( $C_{12}EO_8$ ，其中EO代表環氧乙烷)及八乙基二醇單十六烷基醚( $C_{16}EO_8$ )或含有相關分子混合物的商業產品作為有機結構引導劑，其他較佳的有機引導劑包括丙二醇之聚氧乙炔

衍生物，例如那些以商標名稱“Pluronic”販售者，以及離子表面活性劑如CTAB。

## 【實施方式】

### 範例1

#### 5 以50%銅(II)鹽作為共沈積劑的低pH合成

將72g的BC10-TX表面活性劑加熱直到融化，加入含有12.0 cm<sup>3</sup>之1.0 M四氟硼酸錫(II)溶液(水狀)、12.0 cm<sup>3</sup>之1.0 M四氟硼酸銅(II)溶液(水狀)以及在24 cm<sup>3</sup>之去離子水中具有2.11 g之次磷酸鈉的一個混合物。劇烈攪拌所形成之糊劑  
10 直到均勻為止，令其冷卻至室溫，然後維持在室溫下一個晚上。以去離子水重複洗滌，將表面活性劑自合成品移除，於真空下將收集到的粉末乾燥一整晚。利用能量分散x-光技術(EDAX)進行沈積材料的組成分析，結果顯示50原子%的金屬含量為銅，而其餘50原子%為錫。

### 15 範例2

#### 以50%銅(II)鹽作為共沈積劑的低pH合成

將72g的BC10-TX表面活性劑加熱直到融化，加入含有11.88 cm<sup>3</sup>之1.0 M四氟硼酸錫(II)溶液(水狀)、0.12 cm<sup>3</sup>之1.0 M四氟硼酸銅(II)溶液(水狀)以及在24 cm<sup>3</sup>之去離子水中具有2.11 g之次磷酸鈉的一個混合物。劇烈攪拌所形成之糊劑  
20 直到均勻為止，令其冷卻至室溫，然後維持在室溫下一個晚上。以去離子水重複洗滌，將表面活性劑自合成品移除，於真空下將收集到的粉末乾燥一整晚。利用能量分散x-光技術(EDAX)進行沈積材料的組成分析，結果顯示1.5原子%  
25 的金屬含量為銅，而其餘98.5原子%為錫。

**範例3****無銅(II)鹽之低pH合成**

將72g的BC10-TX表面活性劑加熱直到融化，加入12.0 cm<sup>3</sup>之1.0 M四氟硼酸錫(II)溶液(水狀)以及在24 cm<sup>3</sup>之去離子水中具有2.11 g之次磷酸鈉的一個溶液。劇烈攪拌所形成之糊劑直到均勻為止，令其冷卻至室溫，然後維持在室溫下一個晚上。所形成之混合物不含固體生成物，且在去離子水中洗滌之後顯示並無固體生成物。

**範例4****10 以50%銅(II)鹽作為共沈積劑的高pH合成**

將60g的BC10-TX表面活性劑加熱直到融化，加入含有2.0 cm<sup>3</sup>之0.5 M錫酸鉀溶液(水狀)、2.0 cm<sup>3</sup>之0.5 M四胺硫酸銅(II)溶液(水狀)、16 cm<sup>3</sup>之去離子水、以及在20 cm<sup>3</sup>之濃縮氨溶液(35%；SG 0.88)中具有0.30 g之硼氫化鈉的一個混合物。劇烈攪拌所形成之糊劑直到均勻為止，令其冷卻至室溫，然後維持在室溫下一個晚上。以去離子水重複洗滌，將表面活性劑自合成品移除，於真空下將收集到的粉末乾燥一整晚。利用能量分散x-光技術(EDAX)進行沈積材料的組成分析，結果顯示1.5原子%的金屬含量為銅，而其餘98.5原子%為錫。

**20 【圖式簡單說明】**

(無)

**【主要元件符號說明】**

(無)

### 五、中文發明摘要：

一種難以利用液晶系統內還原法而自其鹽類製備之金屬若於第二種金屬之化合物存在下進行還原時可能更容易達到，其中該第二種金屬之化合物比該第一種金屬的鹽類更容易利用還原劑予以還原。

### 六、英文發明摘要：

A metal which it is difficult to prepare from its salt by reduction in a liquid crystal system may more readily be obtained if the reduction is carried out in the presence of a compound of a second metal, where the compound of the second metal is more readily reduced by the reducing agent than is the salt of the first-mentioned metal.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種藉由還原劑之存在下進行還原反應而自金屬鹽製備一第一金屬的方法，其特徵在於該還原反應係於一液晶系統之相態中、於一第二金屬的一個化合物存在下進行，其中該第二金屬之化合物較該第一金屬的鹽類更容易利用還原劑予以還原。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一金屬為錫、鎳、鈷或鐵。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一金屬的鹽類為四氟硼酸錫(II)、錫酸鉀、醋酸錫(II)、氯化錫(IV)、溴化錫(II)、氯化錫(II)、甲磺酸錫(II)、氯化鎳(II)、硫酸鎳(II)、醋酸鎳(II)、氯化鈷(II)、醋酸鈷(II)、硫酸鈷(II)、氯化鐵(II)、硫酸鐵(II)、四氟硼酸鐵(II)或胺基磺酸鐵(II)。
4. 如申請專利範圍第2或3項之方法，其中該第一金屬為錫。
5. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該第二金屬為銅、白金、鈮、銀、金、鎳或鈷。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該第二金屬之化合物為四胺硫酸銅(II)、四氟硼酸銅(II)、六氟鉑酸、四氟鈮酸銨或氯化金(III)。
7. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其係於從2°C到55°C的一個溫度下完成。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該溫度係從20°C到50°C。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該溫度係周圍溫度。

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**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)