

[11]公告編號：448132

[44]中華民國 90 年 (2001) 08 月 01 日
發明[51] Int.Cl 06: C01F17/00
B01J23/83

全 17 頁

[54]名 稱：具有毫微級結構之氧化物及氫氧化物及其合成方法

[21]申請案號：086117328

[22]申請日期：中華民國 87 年 (1998) 02 月 06 日

[30]優 先 權：[31]60/031,355

[32]1996/11/18 [33]美國

[31]60/031,672

[32]1996/11/22 [33]美國

[31]60/039,888

[32]1997/03/05 [33]美國

[72]發 明 人：

蕭東山

美國

陳惠敏

美國
美國

彼得·史塔特

美國

王梅東

巴拿·凱爾

美國

[71]申 請 人：

康乃狄格大學

美國

魯格斯·新澤西州立大學

美國

[74]代理 人：林志剛 先生

1

2

[57]申請專利範圍：

1. 一種用於合成毫微級結構氧化物與氫氧化物的方法，其係包含：

準備一起始水溶液與一反應物水溶液；

將反應物水溶液共霧化噴入起始水溶液中，藉此從起始與反應物水溶液的混合物中沉澱出一毫微級結構氧化物或氫氧化物；

加熱處理毫微級結構氧化物或氫氧化物以產生一種熱處理過的毫微級結構氧化物或氫氧化物；並

以超音波處理熱處理過的毫微級結構氧化物或氫氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項中的方法，其中起始水溶液或反應物水溶液至少其中之一包含至少一種毫微級結構氧化物或氫氧化物的水溶性鹽類先驅物。

3. 如申請專利範圍第 2 項中的方法，其中水溶性鹽類先驅物係一金屬鹽或一稀土鹽。

4. 如申請專利範圍第 3 項中的方法，其中水溶性鹽類先驅物係一鎳鹽、一錳鹽、一鈷鹽、一鋯鹽、一鋁鹽、一矽鹽、一鎂鹽、一鈷鹽、一鉻鹽、一鉬鹽、一鋅鹽、一銅鹽、一鈦鹽、一鉻鹽、一鐵鹽、一鎢鹽，或一稀土金屬鹽其中之一。

5. 如申請專利範圍第 3 項中的方法，其中水溶性鹽類係 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiSO_4 、 NiCl_2 、 MnSO_4 、 NaMnO_4 、 LiMnO_4 、 YCl_3 、 ZrOCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項中的方法，其中起始水溶液或反應物水溶液當中至少其中之一包含一氧化劑、一酸，或一鹼。

7. 如申請專利範圍第 1 項中的方法，其中熱處理係有效於轉換沉澱的毫微級結構氧化物或氫氧化物成一更穩定的晶體結構。

20.

利範圍第1項中的方法，其中
毫微級結構氧化物或氫氧化物的直徑範圍係從60°C到800°C。

5. 10.如申請專利範圍第1項中的方法，其中
毫微級結構氧化物或氫氧化物係噴乾，藉此形成
毫微級結構凝聚物，其係具有一直徑
範圍從0.1到200微米。

10.如申請專利範圍第1項中的方法，其中

毫微級結構氧化物或氫氧化物係包含
至少其中之一的鎳、錳、鈷、鋯、
鋁、矽、鎂、鈷、釔、鉬、鋅、銀、
鈦、釔、鐵、鈷、銅、鎢，或其他稀土
金屬。

11.如申請專利範圍第1項中的方法，其中

毫微級結構氧化物或氫氧化物係包含
氫氧化鎳，至少摻雜一種鋁、鈷、
鋸、錳或鋅的氫氧化鎳，氫氧化錳，
至少摻雜一種鈷、鐵或鉑的氫氧化
錳，三氧化二鈷，二氧化鋯，或經三
氧化二鈷安定化之二氧化鋯。

12.一種用於合成毫微級結構氧化物與氫
氧化物的方法，係包含這些連續步
驟：

準備一起始水溶液與一反應物水溶
液；

將反應物水溶液共霧化噴入起始水溶
液中，藉此從起始與反應物水溶液的
混合物中沉澱出毫微級結構氧化物
或氫氧化物；

加熱處理毫微級結構氧化物或氫氧化
物以產生一種熱處理過的毫微級結構
氧化物或氫氧化物；並

以超音波處理熱處理過的毫微級結構
氧化物或氫氧化物。

13.如申請專利範圍第12項中的方法，其中

毫微級結構氧化物或氫氧化物包含氫
氧化鎳或氫氧化錳。

14.一種用於合成毫微級結構氧化物與氫
氧化物的方法，係包含這些連續步
驟：

準備一起始水溶液與一反應物水溶
液；

將反應物水溶液共霧化噴入起始水溶
液中，藉此從起始與反應物水溶液的
混合物中沉澱出毫微級結構氧化物
或氫氧化物；

15.如申請專利範圍第14項中的方法，其中
毫微級結構氧化物或氫氧化物包含三
氧化二鈷、二氧化鋯，或其組成物。

16.一種以如申請專利範圍第1項中的方
法所合成之毫微級結構氧化物或氫氧
化物。

20. 17.如申請專利範圍第16項中的毫微級結
構氧化物或氫氧化物，係包含鎳、
錳、鈷、鋯、鋁、矽、鎂、鈷、釔、
鉬、鋅、銀、鈦、釔、鐵、鈷、銅、
鎢，或其他稀土金屬。

25. 18.如申請專利範圍第16項中的毫微級結
構氧化物或氫氧化物，係氫氧化鎳，
至少摻雜一種鋁、鈷、鋯、錳或鋅的
氫氧化鎳，氧化錳，至少摻雜一種
鈷、鐵或鉑的氧化錳，三氧化二鈷，
二氧化鋯，或經三氧化二鈷安定化之
二氧化鋯。

19.一種以如申請專利範圍第1項中的方
法所合成之毫微級結構氧化物或氫氧
化物，其中

35. 至少一部份的氧化物或氫氧化物係以
纖維組合形式呈現，其中毫微級結構
纖維具有小於100nm的直徑。

20.如申請專利範圍第19項中的毫微級結
構氧化物或氫氧化物，其中

40. 纖維具有小於50nm的直徑。

- 21.如申請專利範圍第19項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中毫微級結構纖維具有一長徑比大於10。
- 22.如申請專利範圍第19項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中毫微級結構纖維係相互間隔介於0.5到200nm之間。
- 23.如申請專利範圍第22項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中毫微級結構纖維係間隔從5到50nm之間。
- 24.如申請專利範圍第19項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於60體積百分比。
- 25.如申請專利範圍第24項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於80個體積百分比。
- 26.如申請專利範圍第19項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，更進一步包含毫微級結構顆粒，其中毫微級結構顆粒具有小於100nm的直徑。
- 27.如申請專利範圍第26項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中毫微級結構顆粒具有直徑範圍從1到100nm。
- 28.如申請專利範圍第27項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中毫微級結構顆粒係以凝聚物形式呈現，其中凝聚物具有直徑範圍從0.1到200微米。
- 29.如申請專利範圍第28項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中凝聚物係多孔的，細孔係具有直徑範圍從0.5到20nm。
- 30.如申請專利範圍第25項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其中以全部毫微級結構氧化物或氫氧化物

- 的體積來看，毫微級結構顆粒佔60到90百分比。
- 31.如申請專利範圍第19項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其係包含鎳、錳、鈦、鋯、鋁、矽、鎂、鈷、釔、鉬、鋅、銀、鈦、釔、鐵、鈷、銅、鎢，其他稀土金屬或其組成物的氧化物或氫氧化物。
 - 32.如申請專利範圍第19項中的毫微級結構氧化物或氫氧化物，其包含二氧化錳或氫氧化錳。
 - 33.一種組成物，其包含毫微級結構微粒或纖維狀的氫氧化錳，其中氫氧化錳顆粒或纖維具有小於100nm的直徑。
 - 34.如申請專利範圍第33項中的組成物，其中毫微級結構氫氧化錳係摻入至少一種金屬。
 - 35.如申請專利範圍第34項中的組成物，其中該至少一種金屬係鈷、鋁、鉑、銅、鈦、鎢、一種鹼金屬，一種貴重金属，或一種半導金屬。
 - 36.一種組成物，其包含毫微級結構微粒或纖維狀的氫氧化錳，其中氫氧化錳顆粒或纖維具有小於100nm的直徑。
 - 37.如申請專利範圍第36項中的組成物，毫微級結構氫氧化錳係摻入至少一種金屬。
 - 38.如申請專利範圍第37項中的組成物，其中該至少一種金屬係鈷、鋁、鉑、銅、鈦、鎢、一種鹼金屬，一種貴重金属，或一種半導金屬。
 - 39.一種組成物，其包含毫微級結構微粒或纖維狀的二氧化鋯，其中二氧化鋯顆粒或纖維具有小於100nm的直徑。
 - 40.如申請專利範圍第39項中的組成物，其中毫微級結構二氧化鋯更進一步係包含毫微級結構三氧化二鈷。

- 毫微級結構複合材料，其係包含一種毫微級結構纖維組合，其中毫微級結構纖維具有小於 100nm 的直徑；而且至少一種毫微級結構顆粒的凝聚物鄰近或部份或完全在此最低限的一種組合內，其中毫微級結構顆粒具有小於 100nm 的直徑。
- 42.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維具有一長徑比大於 10。
- 43.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維係相互間隔介於 0.5 到 200nm 之間。
- 44.如申請專利範圍第 43 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維係間隔從 5 到 50nm 之間。
- 45.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於 60 體積百分比。
- 46.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於 80 個體積百分比。
- 47.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構顆粒的凝聚物具有直徑範圍從 0.1 到 200 微米。
- 48.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其中以毫微級結構材料的體積來看，毫微級結構顆粒的凝聚物佔 60 到 90 百分比。
- 49.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其係包含鎳、錳、鉻、鋯、鋁、矽、鎂、鈷、

- 釩、鉬、鋅、銀、鈦、钒、鐵、鈷、銅、鎢，其他稀土金屬的氧化物或氫氧化物。
- 50.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其係包含二氧化錳或氫氧化鎳。
- 51.如申請專利範圍第 41 項中的毫微級結構複合材料，其中複合材料具有高滲透速率及高密度活性部位。
- 52.毫微級結構複合材料，其係包含至少一種毫微級結構纖維的組合，其中毫微級結構纖維具有小於 100nm 的直徑；而且毫微級結構顆粒鄰近或部份或完全在此最低限的一種組合內，其中毫微級結構顆粒具有小於 100nm 的直徑。
- 53.如申請專利範圍第 52 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維具有一長徑比大於 10。
- 54.如申請專利範圍第 52 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維係相互間隔介於 0.5 到 200nm 之間。
- 55.如申請專利範圍第 52 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維係間隔從 5 到 50nm 之間。
- 56.如申請專利範圍第 52 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於 60 體積百分比。
- 57.如申請專利範圍第 52 項中的毫微級結構複合材料，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於 80 體積百分比。
- 58.如申請專利範圍第 52 項中的毫微級結構複合材料，其中複合材料具有高滲透速率及高密度活

性部位。

- 59.毫微級結構複合材料，其係包含至少一種毫微級結構纖維的組合，其中毫微級結構纖維具有小於100nm的直徑。
- 60.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其中毫微級結構纖維具有一長徑比大於10。
- 61.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其中毫微級結構纖維係相互間隔介於0.5到200nm之間。
- 62.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其中毫微級結構纖維係間隔從5到50nm之間。
- 63.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於60體積百分比。
- 64.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其中毫微級結構纖維組合的孔隙率係大於80體積百分比。
- 65.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其中複合材料具有高滲透速率及高密度活性部位。
- 66.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其中複合材料具有高滲透速率及高密度活性部位。
- 67.如申請專利範圍第59項中的毫微級結構材料，其係包含鎳、錳、鈷、鋯、鋁、矽、鎂、鈷、釩、鉬、鋅、銀、鈦、釩、鐵、鈷、銅、鎢，其他稀土金屬或其組成物的氧化物或氫氧化物。

圖式簡單說明：

第一圖係圖示一已知毫微級結構複合材料，其係展示高比例的原子存在於微或顆粒邊界。

5. 第二圖係概略圖解，其係為一套適用於依照本發明的水溶液方法中的裝置。

10. 第三圖A-第三圖C係圖示(A)依照本發明的毫微級結構顆粒，其係具有一低滲透速率；(B)依照本發明的毫微級結構顆粒凝聚物與毫微級結構纖維的二成分(混合)複合材料，其係具有一中等滲透速率；(C)依照本發明的毫微級結構顆粒與毫微級結構纖維，其係具有一高滲透速率；及(D)依照本發明的一不規則排列編織，粗孔毫微級結構纖維組合，其係具有一高滲透速率。
15. 第四圖係依照本發明的毫微級結構Ni(OH)₂之一掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察，其係展示球形形態。

20. 第五圖A及第五圖B係依照本發明的毫微級結構Ni(OH)₂之穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察，其係展示(A)等軸微粒；及(B)高孔性毫微級纖維及等軸顆粒之一混合物。

25. 第六圖為一掃瞄式電子顯微圖片，其係展示本發明的一毫微級結構二氧化錳複合材料的鳥巢結構。

30. 第七圖A-第七圖D為掃瞄式電子顯微圖片，其係展示依照本發明歷經(A)沉澱，(B)熱處理2小時，(C)熱處理8小時，及(D)熱處理24小時後的毫微級纖維狀鳥巢結構；

35. 第八圖係X射線繞射數據，其係展示依照本發明隨著熱處理期間所得之毫微級結構纖維狀二氧化錳之成長。

40. 第九圖A-第九圖D係電子顯微圖片，其係展示以鈷摻入，歷經(A)沉澱，(B)熱處理2小時，(C)熱處理12小時，及(D)熱處理48小時後的毫微級纖維狀鳥巢結構的成長。

第十圖 A 及第十圖 B 係依照本發明
之二氧化錳毫微結構纖維的高解穿
透式電子顯微鏡(HRTEM)晶格影像(A)正常
觀察下的毫微級纖維截面，其中晶格隧
道及毫微級結構孔洞係明顯的，及(B)一
晶格隧道之放大觀察，其中單位晶格之
概略表示(邊界明示於右側)係疊在高解穿
透式電子顯微鏡影像之上(兩圖展示同一觀
察)。

第十一圖 A-第十一圖 D 係圖示(A)依
照本發明的一毫微級結構纖維內部結
構，其係展示邊緣不對位偶極(edge dis-
location dipoles)、晶格隧道及毫微級結構
孔洞，及(B)本質活性基；(C)非本質活性
基，及(D)混合活性毫微級結構纖維，其
係展示本質與非本質基。

第十二圖 A-第十二圖 E 圖示依照本
發明的二氧化錳鳥巢結構的轉變(A)毫微
級顆粒凝聚物(B)成核的未發育毫微級纖
維(C)轉變成長纖維(D)內穿式纖維管束，
及(E)完全長成之鳥巢。

第十三圖 A 及第十三圖 B 係(A)依照
本發明的 MnO_2 之毫微級結構纖維之高

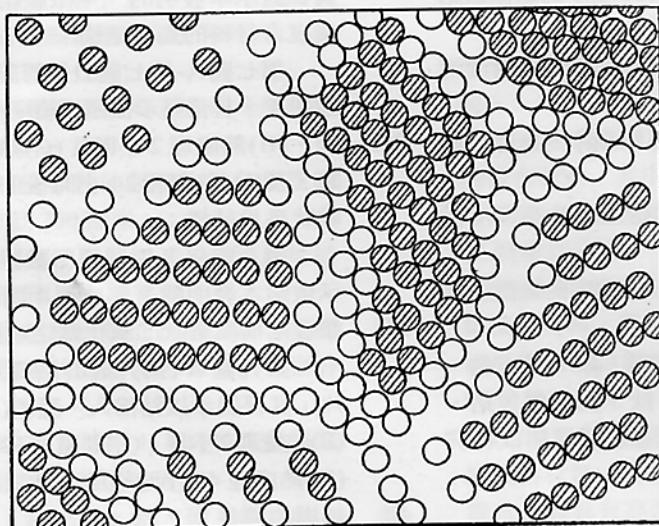
解析穿透式電子顯微鏡影像，其係觀察
垂直於毫微級纖維截面；(B)展示於第
十三圖 A 中的不對位偶極之一圖示。

第十四圖 A 及第十四圖 B 係依照本
發明的 MnO_2 之毫微級結構纖維之高解
析穿透式電子顯微鏡影像，觀察平行於
纖維軸展示(A)不對位線的末端展示四邊
緣不對位，其中不對位軸以箭頭表示；
及(B)纖維表面之不同形狀。

第十五圖 A 及第十五圖 B 係毫微級
結構纖維狀二氧化錳材料的孔徑分佈，
其係含(A)銅濃度 0.1M，及(B)銅濃度
0.4M。

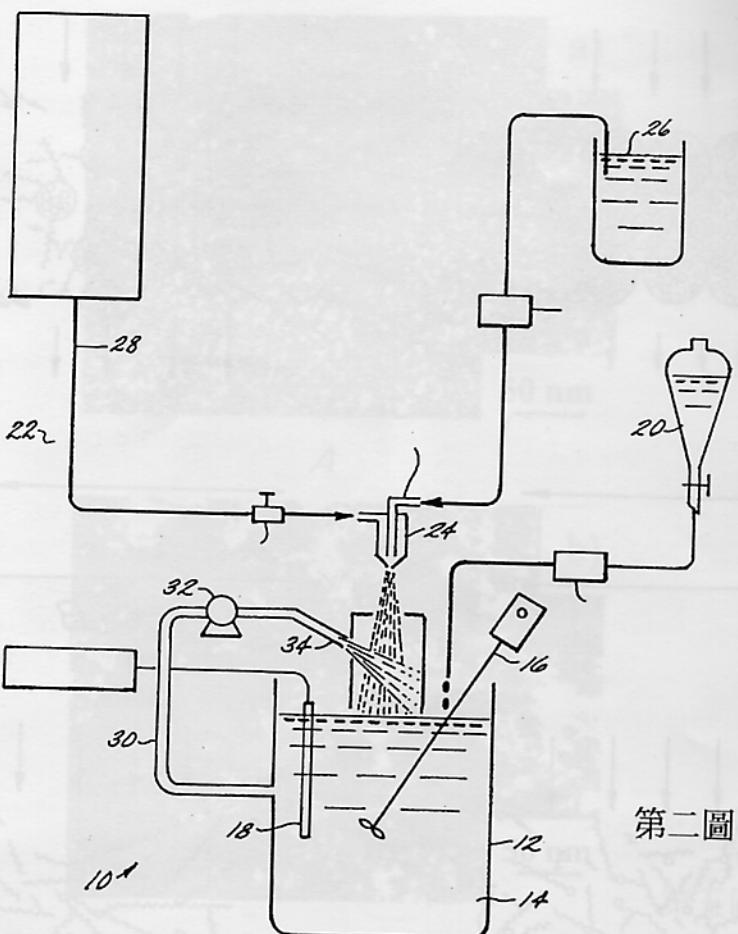
第十六圖 A 及第十六圖 B 係(A)0.1M
銅摻入二氧化錳中，及(B)0.4M銅摻入二
氧化錳中之吸附／脫附遲滯曲線。

第十七圖 A 及第十七圖 B 係(A)一穿
透式電子顯微影像，其係依照本發明合
成的毫微級結構三氧化二鈷安定化二氧
化鋯的顆粒形態；及(B)一高解析穿透式
電子顯微顯像，其係展示(A)中顆粒的晶
格影像。



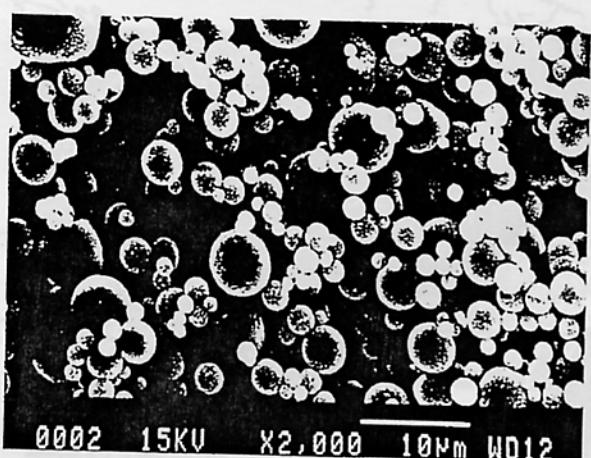
第一圖

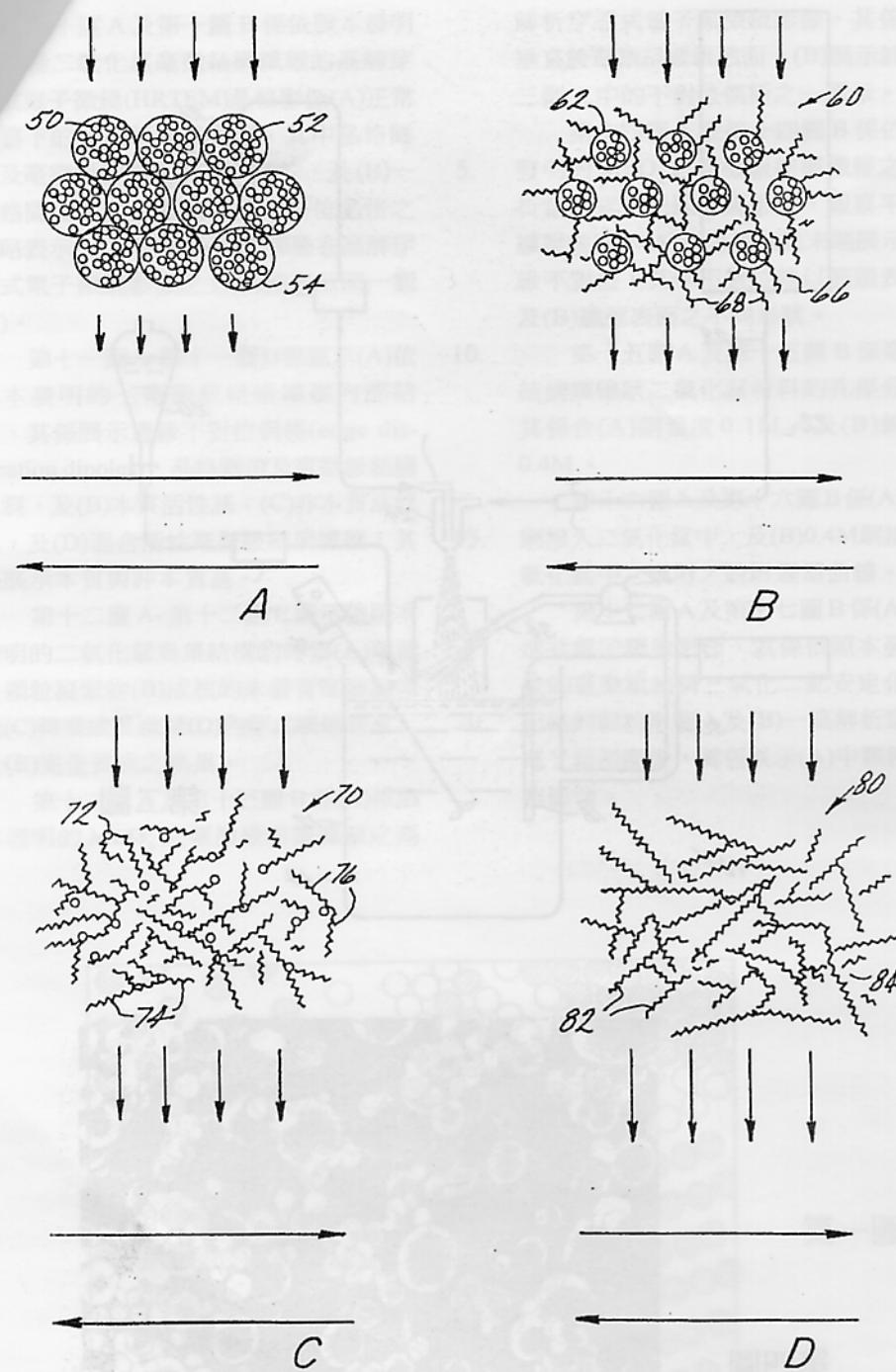
第十圖 A 及第十圖 B 係一個二氧化鑑臺微結構
式電子顯微鏡(HRTEM)晶格影像
觀察下的臺微級纖維
道及毫微級結構
晶格隧道之
概略圖。



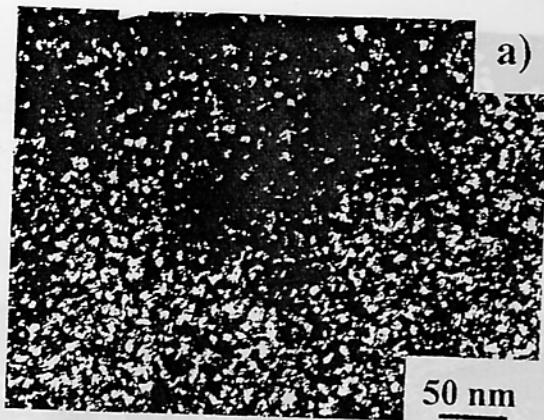
第二圖

第四圖

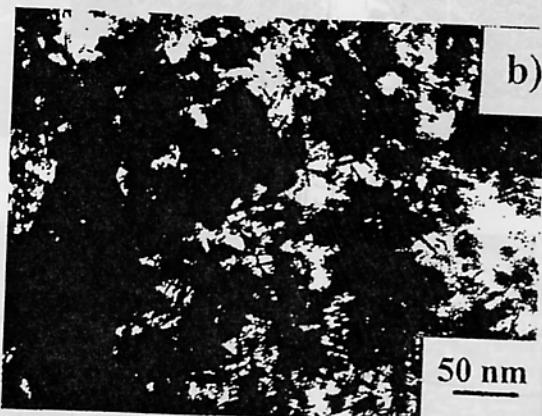




第三圖



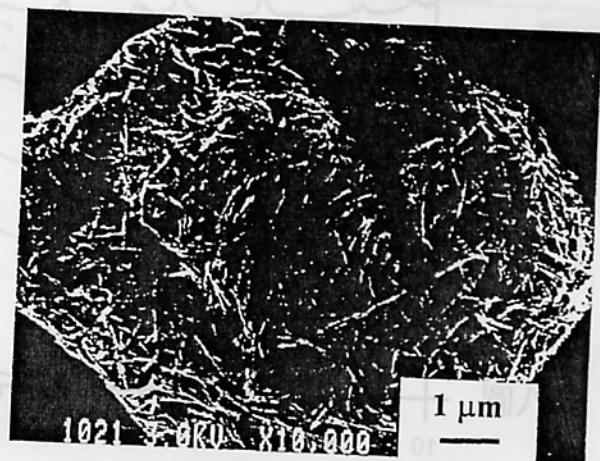
A



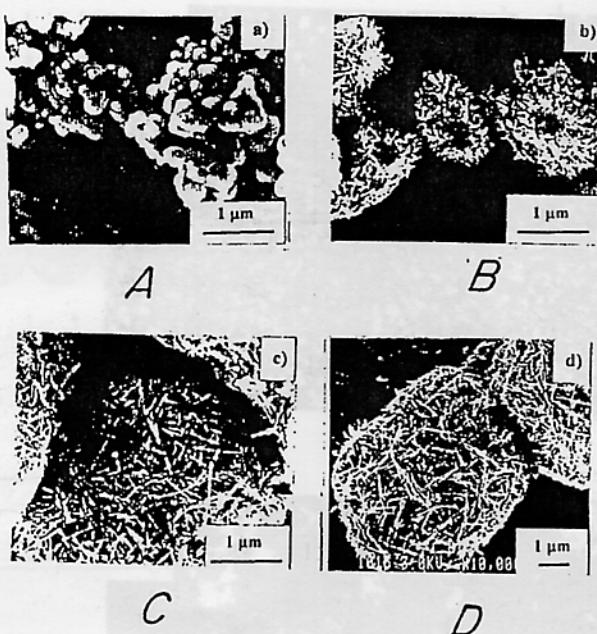
b)

第五圖

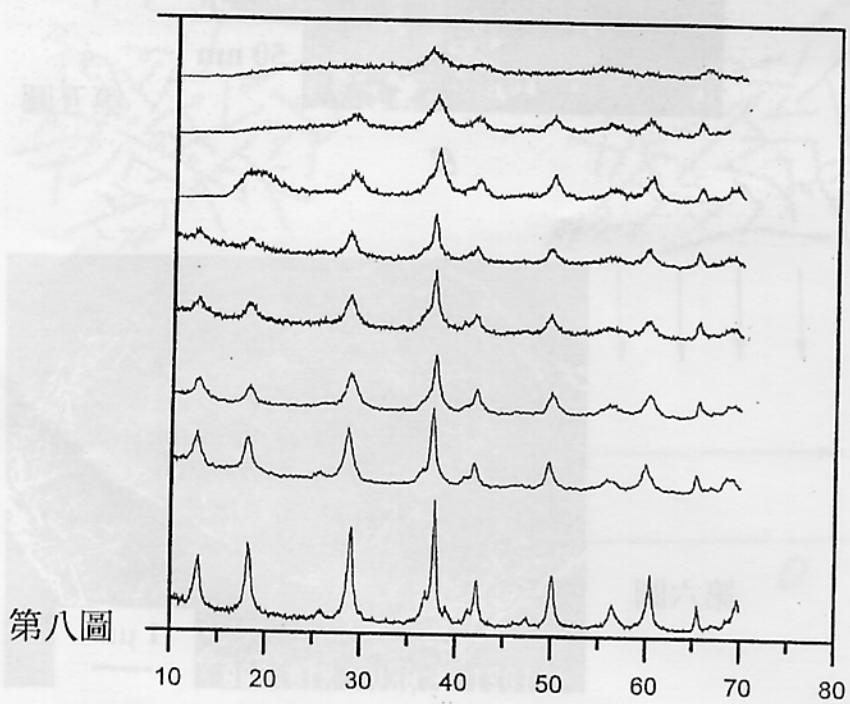
B



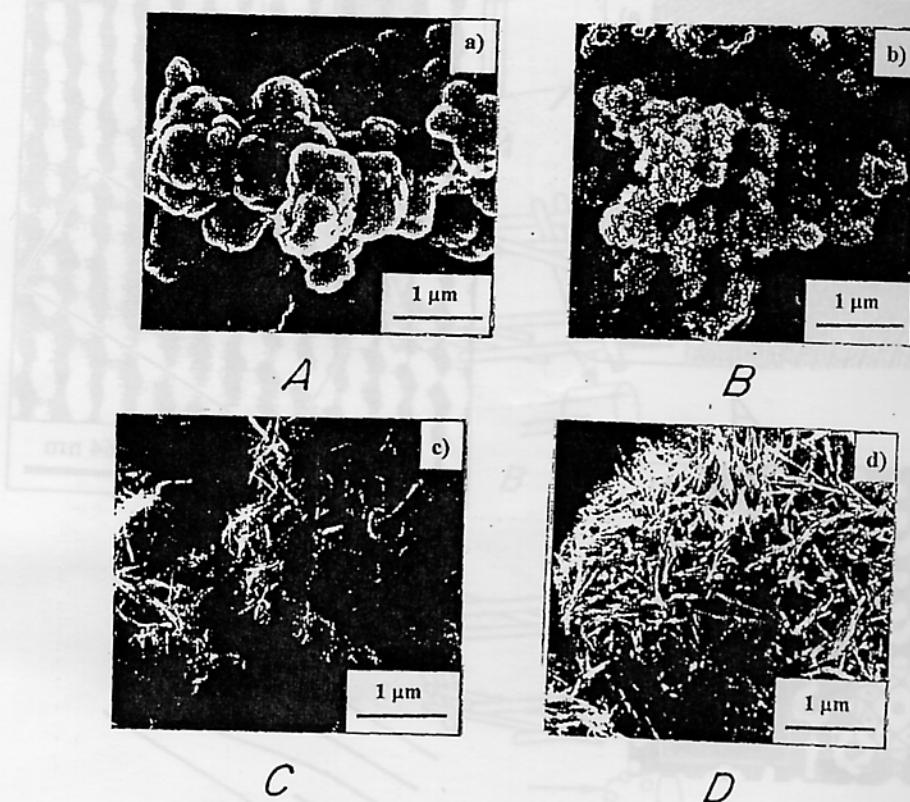
第六圖



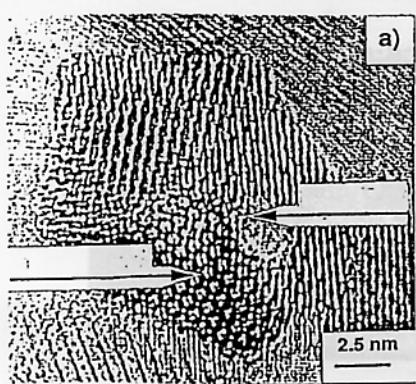
第七圖



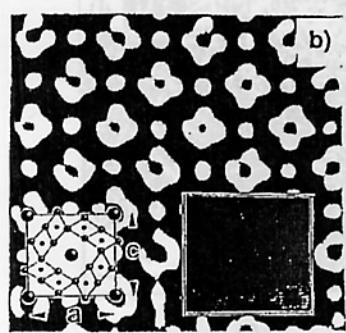
第八圖



第九圖

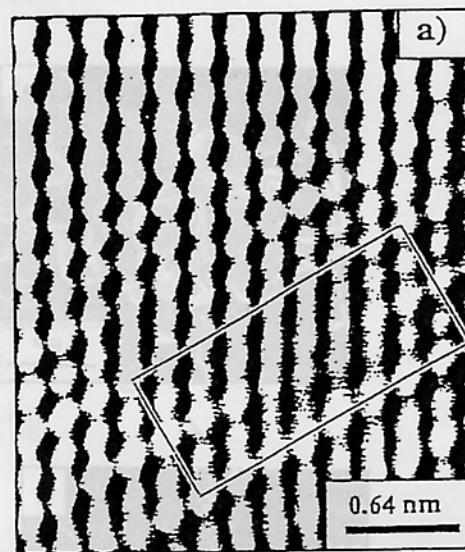


A

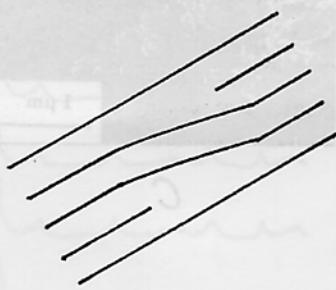


B

第十圖

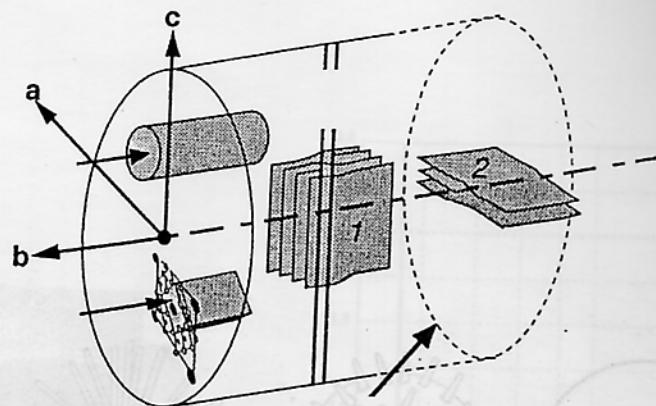


A

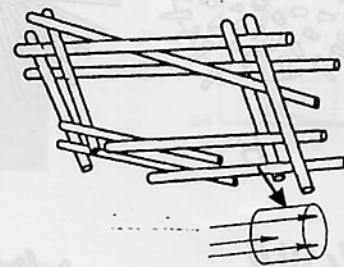


B

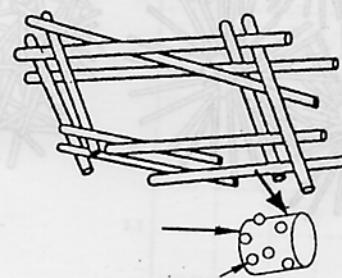
第十三圖



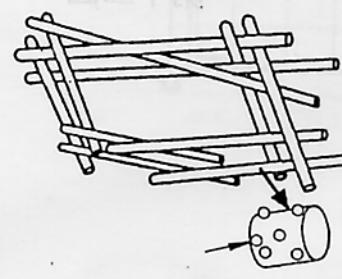
A



B

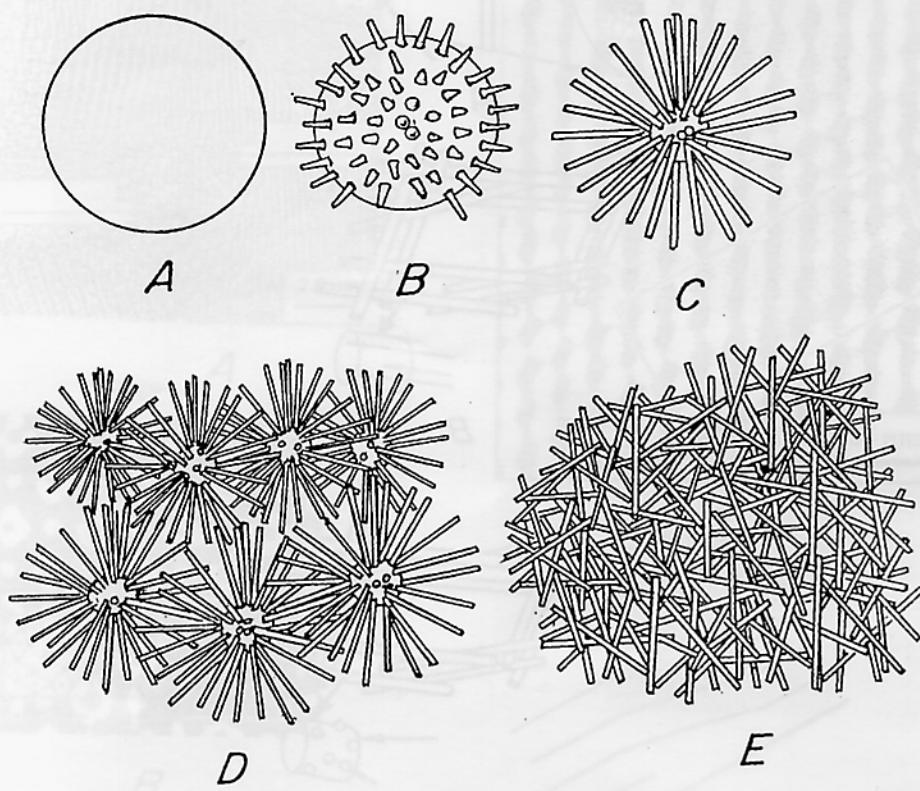


C

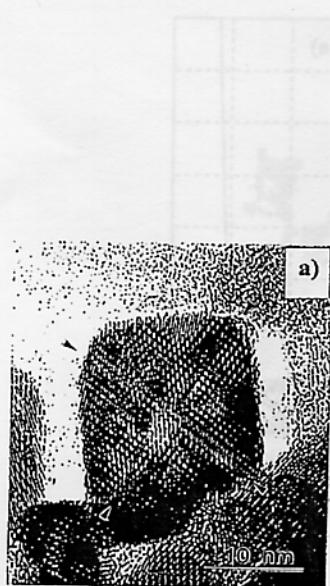


D

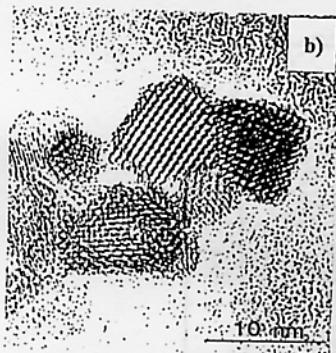
第十一圖



第十二圖

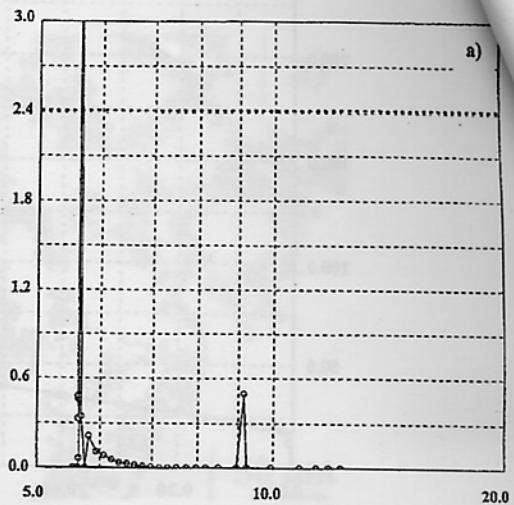


A

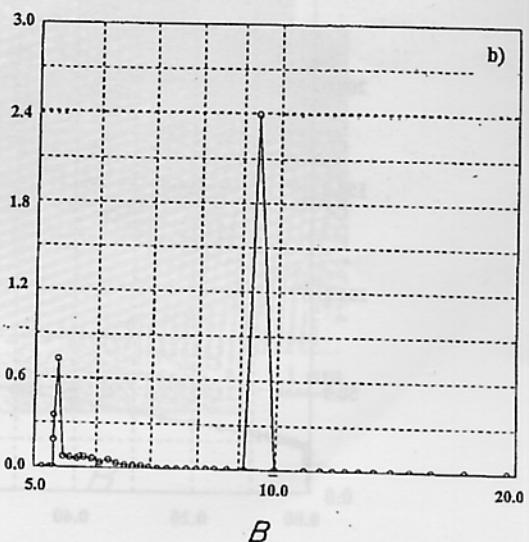


B

第十四圖

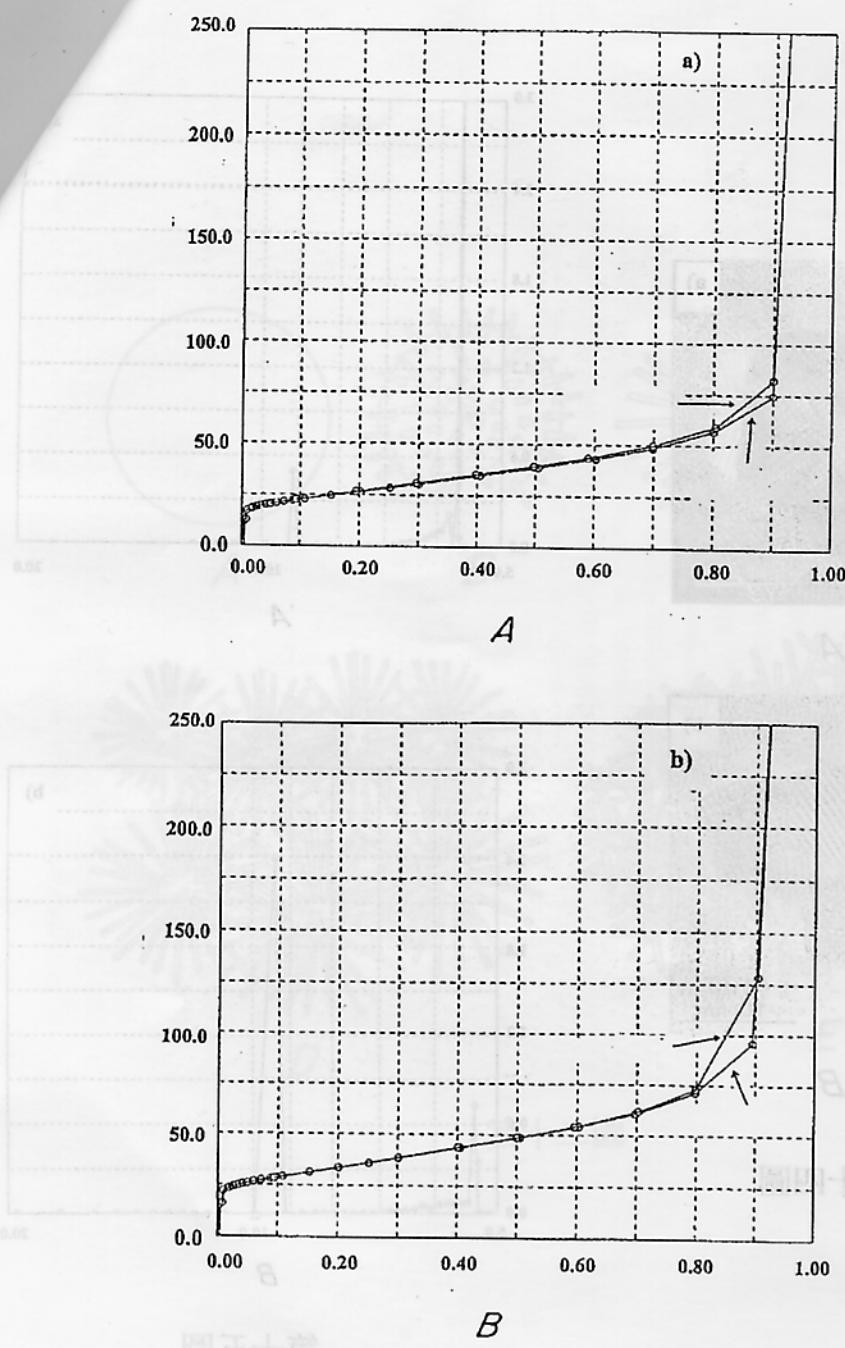


A

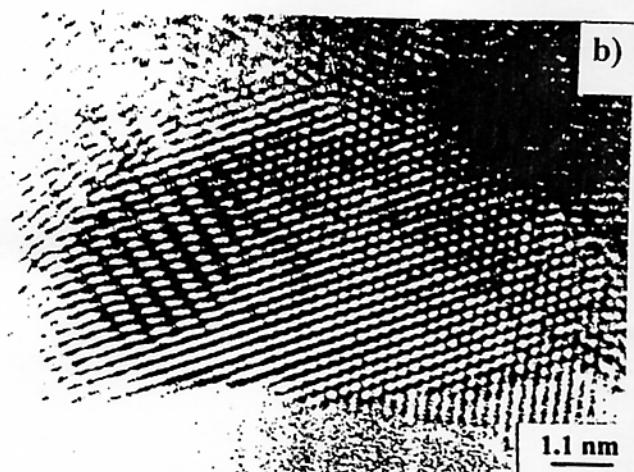
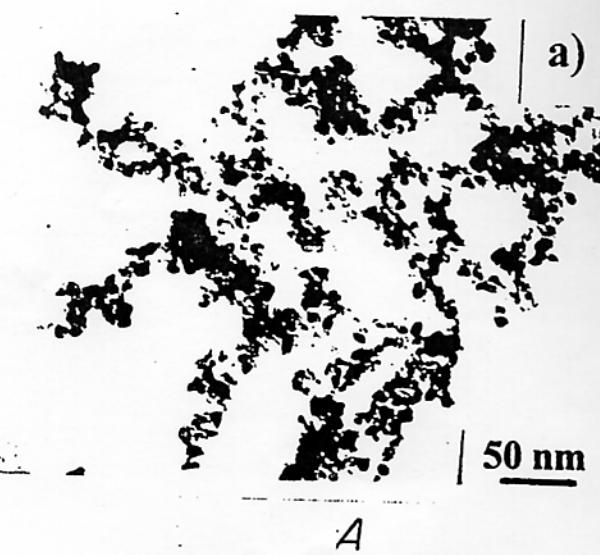


第十五圖

圖六十



第十六圖

250.0
200.0

第十七圖