

公告本

A4
C4

483876

申請日期	88. 3. 15
案 號	88104005
類 別	CoB ³⁵ / ₁ , B _{01D} ⁵³ / ₂

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	用於從氣體混合物分離氧的陶瓷材料
	英 文	Ceramic Material for Use in the Separation of Oxygen from Gas Mixture
二、發明 創作人	姓 名	(1)尼爾斯 克利斯提安森 (2)佩楚 高德
	國 籍	丹麥
	住、居所	(1)丹麥 DK-2820 肯多特,維歐維傑 3 號 (2)丹麥 DK-2670 格瑞夫,維貝莫森 21 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	哈爾德拉薩公司
	國 籍	丹 麥
	住、居所 (事務所)	丹麥.寧格拜 DK-2800,丹摩爾伊維傑 55 號
	代 表 人 姓 名	喬吉歐 吉羅拉

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1998.04.01 案號： 60/080,323 ， ☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明關於一種陶瓷材料，特別是鈣鈦礦(perovskite)型陶瓷，用於製造傳導離子及／或電子的陶瓷產品。

相關技藝之描述

用於分離氧之隔膜的鈣鈦礦陶瓷材料，具有下列的一般式：

$$A_xA'_x\cdot A''_xB_yB'_y\cdot B''_yO_{3-\delta}$$

其中

$$x+x'+x''=1，$$

$$y+y'+y''=1，且$$

$$-1<\delta<1，$$

係由美國專利第 5,240,473 號可得知。

上述美國專利的陶瓷材料，具有符合化學配比的鈣鈦礦組成，其中 Σx_i 和 Σy_i 都是 1。

本發明者已經發現：非化學配比的鈣鈦礦型陶瓷材料，其中 Σx_i 及／或 Σy_i 小於 1，與金屬或金屬氧化物支撐其上，或者與此陶瓷材料相結合，其顯示穩定性有改善，並且反應性有降低。

再者，本發明者已經證實：A 位置的空缺不足，導致電子和離子的傳導性增加，這是因為材料中的缺陷濃度增加所致。

發明概述

依照上面所示之沒有想到的發現，本發明提供一種鈣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (ㄣ)

鈦礦陶瓷材料，其具有下列的一般式：



其中

A、A'和 A''每個為選自鈾族金屬當中的一或多種金屬；

B、B'和 B''每個為選自過渡金屬、3a 族、8b 族貴金屬當中的一種金屬；

$$x+x'+x''<1 \text{ 及 } \text{或 } y+y'+y''<1,$$

而使 $\sum x_i \neq \sum y_i$ 。

較佳具體實施例的詳述

於本發明一特定具體實施例中，該材料具有下式的組成：



其中：

Ln 為 Ce、Pr 和 Nd 的組合，選擇性地可再組合一種鈾系金屬；

M 為至少一種鹼土金屬；

M'為選自週期表中 2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、1b、2b、3a、4a 族和 8b 族貴金屬當中至少一種金屬；以及

其中

$$a+b+c<1 \text{ 及 } \text{或 } d+e<1$$

使得 $a+b+c \neq d+e$ 。

範例 1

使用滴落熱解(drip pyrolysis)程序來製造一種陶瓷粉末

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

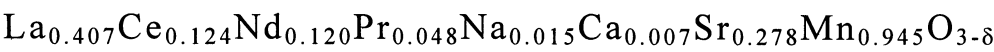
線

五、發明說明 (7)

。根據所提出的化學式，以所需的比例來混合金屬硝酸鹽、醋酸鹽或碳酸鹽的水溶液。然後，把例如葡萄糖或胺基醋酸等燃料加入上述的溶液，以便得到富含燃料的混合物。剛配好的原料溶液滴入旋轉窯中熱解。所得的粉末使用 XRD、SEM、BET 來定其特徵，而使用雷射光散射技術來決定其顆粒大小的分布。

發現此粉末具有鈣鈦礦結構。

範例 1 的材料可以用做如 SOFC 陰極材料、氧化觸媒和感測器，而所提出的化學式為：



此化合物的粉末 XRD 線則列於表 1。

表 1

平面間距 (Å)	尖峰強度 (計數)	相對強度 (%)
3.877	74	17.1
3.528	28	6.5
3.455	23	5.3
3.165	36	8.3
2.742	433	100
2.472	5	1.1
2.343	16	3.7
2.238	66	15.2
2.045	12	2.7
1.936	106	24.5
1.732	10	2.4
1.582	86	20
1.369	31	7.2
1.290	3	0.7
1.224	22	5.1

表 1：範例 1 化合物的 XRD 特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

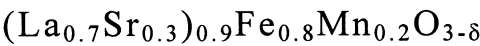
訂

線

五、發明說明 (4)

範例 2

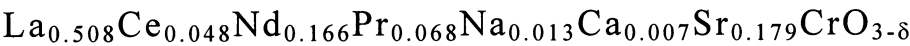
另一種材料，其可以用於例如 SOFC 陰極、電子／離子混合傳導性隔膜、氧化觸媒和感測器等用途，如範例 1 所提到的方式合成。該材料的化學式為：



此種 A 位置空缺不足的鈣鈦礦化合物已證實：相較於 A/B=1 的氧化釷穩定化之氧化鋯，具有更佳的化學穩定性。同時，此化合物顯現高的電子傳導性(120 S/cm，於 850°C 的空氣中)。晶體結構則為斜方六面體，其參數為(以六方晶系表示)： $a_H=5.520\text{\AA}$ ， $c_H=13.510\text{\AA}$ 。

範例 3

另一種可以用於 SOFC 交互連接，以及例如磁流體動力學(Magneto-Hydro-Dynamic，MHD)裝置中感測器和加熱元件之電子陶瓷化合物的材料，則為：



此剛合成的材料(於範例 1 所提到的程序之後)，顯示出根據表 2 的鈣鈦礦結構。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄙ)

表 2

平面間距 (Å)	尖峰強度 (計數)	相對強度 (%)
3.879	79	19.4
2.740	408	100
2.340	9	2.2
2.236	66	16.1
1.937	98	24
1.731	17	4.1
1.581	85	20.7
1.369	26	6.4
1.290	9	2.2
1.224	16	3.9

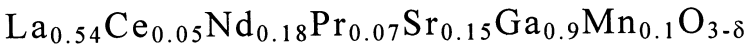
表 2：範例 3 化合物的 XRD 特徵。

冷壓出小丸，並於 1600°C 燒結。於 1000°C 時，其導電性和環境氣氛之關係如下：

50.5 S/cm ($P_{O_2}=0.21$ atm)，26.0 S/cm ($P_{O_2}=10^{-16}$ atm)，
6.4 S/cm ($P_{O_2}=5 \cdot 10^{-18}$ atm)。

範例 4

另一種用於 SOFC 電解質、氧離子隔膜和觸媒的材料，根據範例 1 而合成。本範例的化學式則為：



雖然本發明已經以相關的特定具體實施例加以描述，但是對於熟於此技藝者而言，很明顯的有許多其他的變化、改良和其他用途。因此，本發明不宜以此特定的揭示所限制，而僅由所附的申請專利範圍來設限。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

用於從氣體混合物分離氧的陶瓷材料

一種鈣鈦礦陶瓷材料，其具有下列的一般式：

$$A_x A'_{x'} A''_{x''} B_y B'_{y'} B''_{y''} O_{3-\delta}$$

其中

A、A'和 A''每個為選自鐳族金屬當中的一或多種金屬；

B、B'和 B''每個為選自過渡金屬、3a 族、8b 族貴金屬當中的一種金屬；

$$x+x'+x''<1 \text{ 及 } / \text{ 或 } y+y'+y''<1 ,$$

而使 $\sum x_i \neq \sum y_i$ 。

英文發明摘要 (發明之名稱： Ceramic Material for Use in the Separation of)
Oxygen from Gas Mixture

Perovskite ceramic material having the general formula:

$$A_x A'_{x'} A''_{x''} B_y B'_{y'} B''_{y''} O_{3-\delta},$$

wherein

A, A' and A'' each is one or more metals selected from the group of lanthanide metals;

B, B' and B'' each is a metal selected from the group of transition metals and group 3a, and noble metals of group 8b;

$$x + x' + x'' < 1 \text{ and/or } y + y' + y'' < 1$$

such that $\sum x_i \neq \sum y_i$.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

1. 一種鈣鈦礦陶瓷材料，其具有下列的一般式：



其中

A、A'和 A''每個為選自鐳族金屬當中的一或多種金屬；

B、B'和 B''每個為選自過渡金屬、3a 族、8b 族貴金屬當中的一種金屬；

$$x+x'+x''<1 \text{ 及 } / \text{ 或 } y+y'+y''<1,$$

而使 $\sum x_i \neq \sum y_i$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項的陶瓷材料，其具有下式的組成：



其中

Ln 為 Ce、Pr 和 Nd 的組合，選擇性地可再組合一種鐳系金屬；

M 為至少一種鹼土金屬；

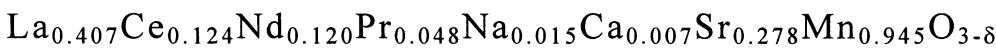
M'為選自週期表中 2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、1b、2b、3a、4a 族和 8b 族貴金屬當中至少一種金屬；以及

其中

$$a+b+c<1 \text{ 及 } / \text{ 或 } d+e<1$$

使得 $a+b+c \neq d+e$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項的陶瓷材料，其具有下式的組成：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

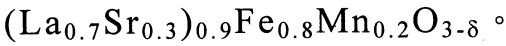
訂

線

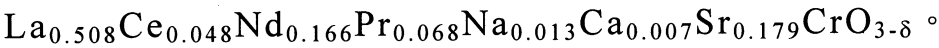
六、申請專利範圍

。

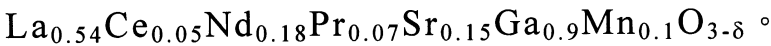
4. 如申請專利範圍第 1 項的陶瓷材料，其具有下式的組成：



5. 如申請專利範圍第 1 項的陶瓷材料，其具有下式的組成：



6. 如申請專利範圍第 1 項的陶瓷材料，其具有下式的組成：



7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項的陶瓷材料，其用於製造傳導離子及／或電子的材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線