

【11】證書號數：I304794

【45】公告日：中華民國98(2009)年1月1日

【51】Int. Cl. : C01G51/04 (2006.01)

發明 全 7 頁

【54】名稱：以過錳酸鹽製備鈷氧化物及鈷氧水合物之合成方法及製成品

THE METHOD OF PREPARING COBALT OXIDES AND COBALT OXYHYDRATES USING
PERMANGANATES AND ITS PRODUCTS

【21】申請案號：093134041

【22】申請日：中華民國93(2004)年11月8日

【11】公開編號：200615236

【43】公開日：中華民國95(2006)年5月16日

【72】發明人：劉嘉吉 LIU, CHIA-JYI

【71】申請人：國立彰化師範大學 NATIONAL CHANGHUA UNIVERSITY OF EDUCATION
彰化縣彰化市進德路1號

【74】代理人：蔡坤財；李世章

【56】參考文獻：

US 6569568B2

1

2

[57]申請專利範圍：

1. 一種以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，包含以下步驟：

將母材鈷氧化物置入過錳酸鹽水溶液中，其中該母材鈷鈷氧化物之通式為 $\text{Na}_a\text{CoO}_{2+\delta}$ ，且 $0.5 \leq a \leq 1$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq +0.1$ ，該過錳酸鹽水溶液係選自於由過錳酸鋰 LiMnO_4 、過錳酸鉀 KMnO_4 及過錳酸鈉 NaMnO_4 所組成之族群；以及

經由過錳酸鹽去除插入母材鈷鈷氧

化物中的鈉、氧化鈷離子並水合產生 c 軸為 $c \approx 19.6$ 埃或 $c \approx 13.9$ 埃的鈷氧水合物，鈷氧水合物包含鈉鈷氧水合物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、鈉鉀鈷氧水合物 $(\text{Na},\text{K})_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、鋰鈷氧水合物 $\text{Li}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 或鈉鋰鈷氧水合物 $(\text{Na},\text{Li})_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，其中 x 為 $0.28 \sim 0.38$ ， y 為含水量， x 值係隨過錳酸鹽與母材中鈉含量之莫耳數比而變， y 值係隨環境濕度大

- 小與溫度高低而改變。
2. 根據申請專利範圍第1項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中該母材鈷鈷氧化物係以快速加熱程序製成。
 3. 根據申請專利範圍第2項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中該快速加熱程序包含以碳酸鈉(Na_2CO_3)與金屬鈷或含金屬鈷的氧化物粉末混合鍛燒。
 4. 根據申請專利範圍第3項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中該含金屬鈷的氧化物粉末包含氧化鈷(CoO)或四氧化三鈷(Co_3O_4)。
 5. 根據申請專利範圍第1項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中浸泡該母材鈷鈷氧化物的過錳酸鹽濃度，係依過錳酸鹽/母材鈷鈷氧化物鈉含量的莫耳比與用來溶解過錳酸鹽的水量而定。
 6. 根據申請專利範圍第5項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中以高莫耳比之過錳酸鹽/母材鈷鈷含量(KMnO_4/Na)浸泡該母材鈷鈷氧化物，可形成 $c \approx 13.9$ 埃的鈷氧水合物。
 7. 根據申請專利範圍第6項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中高莫耳比的過錳酸鉀/鈉為過錳酸鉀的莫耳數與母材鈷鈷含量的莫耳數比值大於或等於4.268。
 8. 根據申請專利範圍第5項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中以低莫耳比之過錳酸鹽/母材鈷鈷含量(KMnO_4/Na)浸泡該母材鈷鈷氧化物，可形成 $c \approx 19.6$ 埃的鈷氧水合物。
 9. 根據申請專利範圍第8項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方

- 法，其中低莫耳比的過錳酸鉀/鈉為過錳酸鉀的莫耳數與母材鈷鈷含量的莫耳數比值小於或等於2.29。
10. 根據申請專利範圍第1項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中該去除插入及氧化步驟係使用過錳酸鉀 KMnO_4 浸泡該母材鈷鈷氧化物，使母材鈷鈷氧化物結構中的鈉離子被鉀離子部分取代，並氧化鈷離子。
 11. 根據申請專利範圍第1項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中該去除插入及氧化步驟係使用過錳酸鋰 LiMnO_4 浸泡該母材鈷鈷氧化物，使母材鈷鈷氧化物結構中的鈉離子被鉀離子部分取代，並氧化鈷離子。
 12. 根據申請專利範圍第1項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，其中該水合步驟為鈉部分去除後，水分子插入母材鈷鈷氧化物結構中，產生完全水合的鈷鈷氧水合物 $\text{Na}_x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。
 13. 根據申請專利範圍第1項以過錳酸鹽製備鈷氧水合物及鈷氧化物之方法，更包含經由脫水產生與母材不同組成之鈷鈷氧化物 $(\text{Na}, \text{K})_x\text{CoO}_2$ 或 $(\text{Na}, \text{Li})_x\text{CoO}_2$ ，其中 x 為0.28~0.38。
 14. 根據申請專利範圍第13項以過錳酸鹽製備鈷鈷氧化物之方法，其中該脫水係主動移去或於周遭空氣中失去鈷鈷氧水合物結構中的水分子，其化學式如下：
 $(\text{Na}, \text{K})_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow (\text{Na}, \text{K})_x\text{CoO}_2$ ，或
 $(\text{Na}, \text{Li})_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow (\text{Na}, \text{Li})_x\text{CoO}_2$
 - 圖式簡單說明：
 第1圖(a)，(b)係本發明之以過錳酸鉀浸泡製備得到的鈷鈷氧水合物之粉末X光繞射圖案。
 第2圖係本發明之0.3X的粉末X

光繞射圖案。

第3圖係本發明之10X的粉末X光繞射圖案。

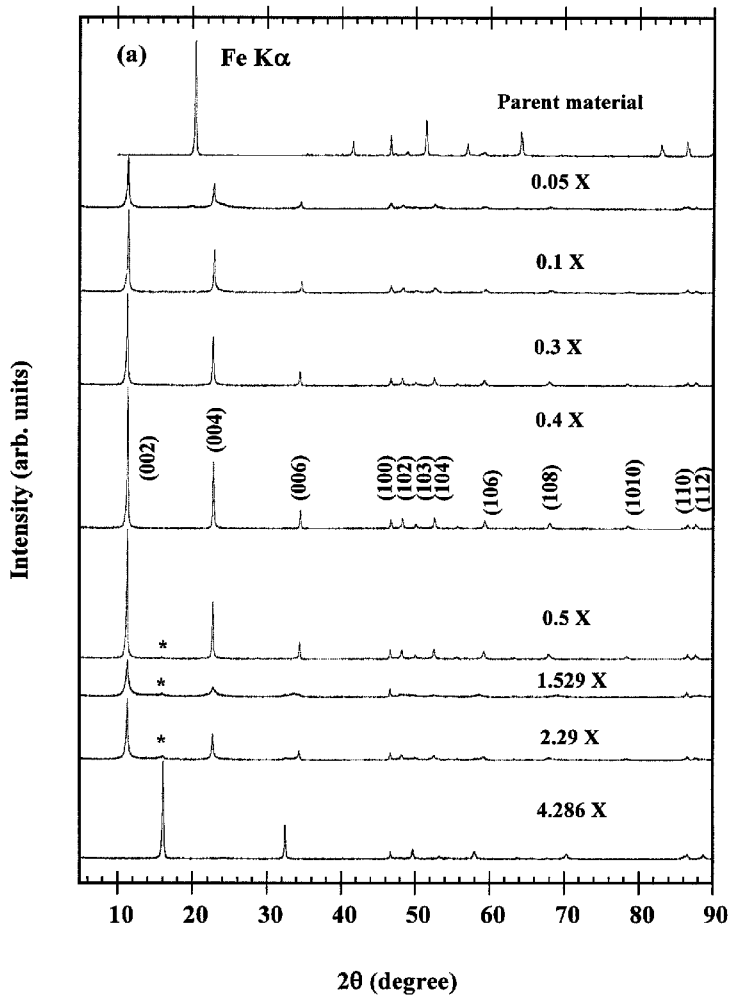
第4圖係本發明之以過錳酸鹽製備鈷氧化物及鈷氧水合物之方法的超導體粉末之晶體結構圖。

第5圖為三元層狀硫化物 A_xMS_2 的圖解。

第6圖為使用過錳酸鉀當氧化劑所製備的鈉鉀鈷氧水合物之感應耦合電漿-原子發射分譜儀的化學分析。

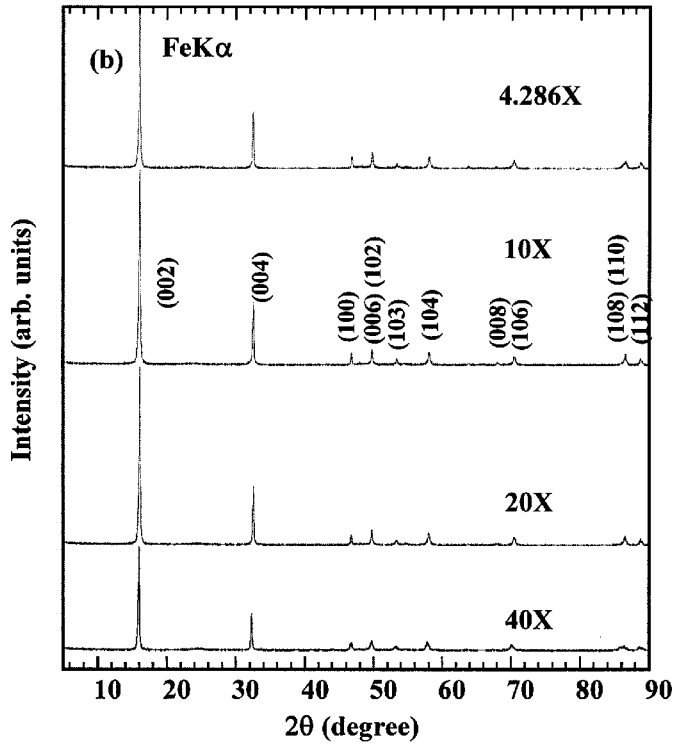
第7圖為水合鹼金族的相關數據比較。

第8圖為水合鹼土族的相關數據比較。

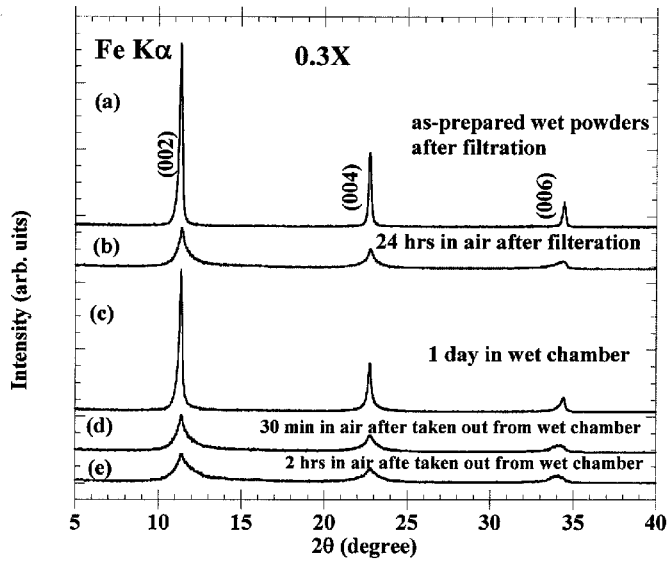


第 1a 圖

(4)

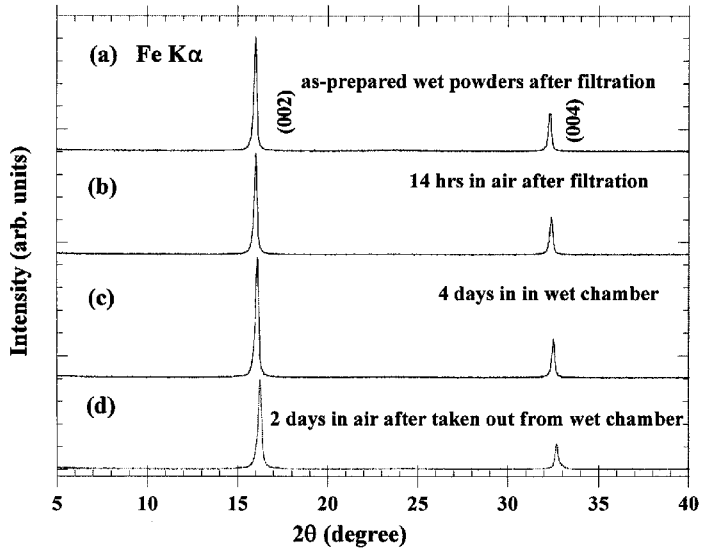


第 1b 圖

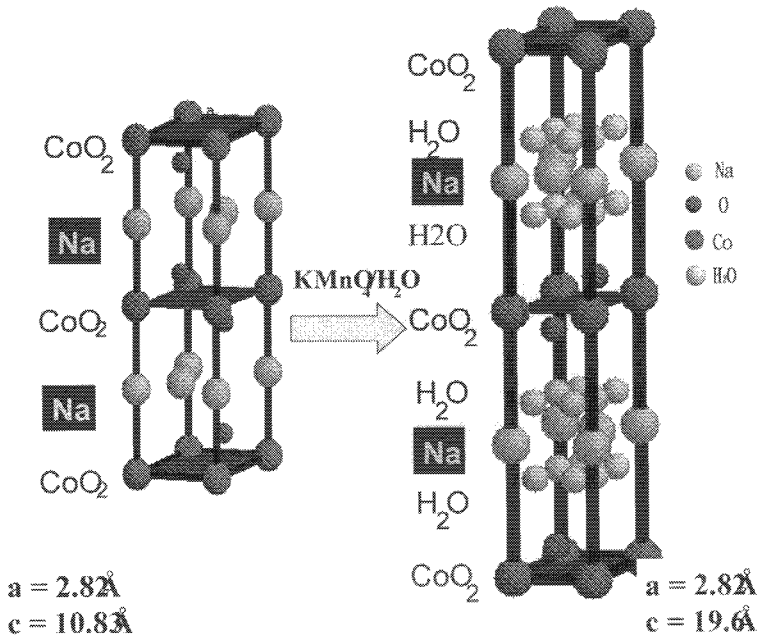


第 2 圖

(5)

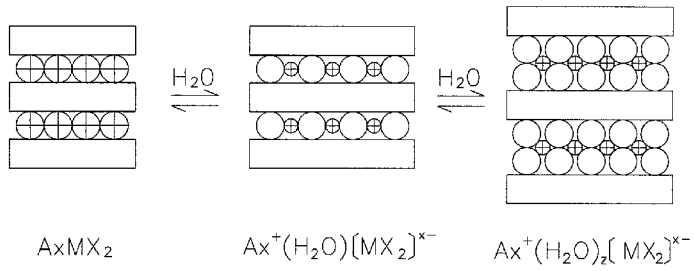


第 3 圖



第 4 圖

(6)



第 5 圖

KMnO ₄ /Na 莫 耳比 (molar ratio)	鉀 (K)	鈉 (Na)	x = 鉀 (K) + 鈉 (Na)		
			錳 (Mn)	鈷 (Co)	
0.05X	0.00	0.38	0.38	0.04	1
0.1X	0.01	0.34	0.35	0.07	1
0.3X	0.02	0.33	0.35	0.08	1
0.4X	0.02	0.34	0.36	0.08	1
0.5X	0.02	0.34	0.36	0.08	1
1X	0.03	0.35	0.38	0.08	1
1.529X	0.05	0.31	0.36	0.07	1
2.29X	0.08	0.28	0.36	0.07	1
4.286X	0.18	0.15	0.33	0.07	1
10X	0.21	0.07	0.28	0.08	1
20X	0.26	0.05	0.31	0.08	1
40X	0.25	0.03	0.28	0.08	1

第 6 圖

(7)

A ⁺	A ⁺ 0.5 (H ₂ O) _y 【TiS ₂ 】 ^{0.5-}				A ⁺ 0.5 (H ₂ O) _y 【NbS ₂ 】 ^{0.5-}			
	a	c	d	△d	a	c	d	△d
鋰離子 (Li ⁺)	3.38	11.40	11.40	5.69	3.35	22.82	11.41	5.46
鈉離子 (Na ⁺)	3.43	11.43	11.43	5.72	3.34	23.37	11.69	5.74
鉀離子 (K ⁺)	3.45	8.86	8.86	3.15	3.35	17.81	8.91	2.96
銨根離子 (NH ₄ ⁺)	3.45	8.83	8.83	3.12	3.34	17.95	8.98	3.03
銻離子 (Rb ⁺)	3.46	8.91	8.91	3.20	3.33	17.96	8.98	3.03
銻離子 (Cs ⁺)	3.46	9.19	9.19	3.48	3.34	18.36	9.18	3.23

銨根離子 (NH₄⁺) 由陽離子交換法求得。

A ⁺	A ⁺ 0.3 (H ₂ O) _y 【TaS ₂ 】 ^{0.3-}			
	a	c	d	△d
鋰離子 (Li ⁺)	3.33	23.29	11.65	5.60
鈉離子 (Na ⁺)	3.33	23.63	11.82	5.77
鉀離子 (K ⁺)	3.35	18.18	9.09	3.04
銨根離子 (NH ₄ ⁺)	3.34	17.94	8.97	2.92
銻離子 (Rb ⁺)	3.33	18.18	9.09	3.04
銻離子 (Cs ⁺)	3.32	18.53	9.27	3.22

第 7 圖

A ²⁺	M=Ti		M=Nb		M=Ta	
	d	△d	d	△d	d	△d
鎂離子 (Mg ²⁺)	11.94	6.23	11.74	5.79	11.98	5.93
鈣離子 (Ca ²⁺)	11.68	5.97	11.77	5.82	11.88	5.83
銻離子 (Sr ²⁺)	11.73	6.02	11.84	5.89	11.95	5.90
鋇離子 (Ba ²⁺)	11.81	6.10	11.90	5.95	11.99	5.94

第 8 圖

