

發明專利說明書

※申請案號：

※申請日期：

※IPC分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

長纖維氧化錳八面體分子篩之合成法 / A METHOD FOR THE SYNTHESIS OF
A LONG-FIBER MANGANESE OXIDE OCTAHEDRAL MOLECULAR SIEVE

二、申請人：共 人

指定為應受送達人

三、發明人：

◎專利代理人：

四、聲明事項

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：

主張專利法第二十六條微生物：

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種長纖維氧化錳八面體分子篩之合成法，其主要係為利用以助熔劑法(flux method)合成氧化錳八面體分子篩(manganese oxide octahedral molecular sieve)；其合成的起始物為鈉水錳礦(birnessite)，助熔劑為氯化鈉(NaCl)，其係將鈉水錳礦和氯化鈉混合後，裝入氧化鋁坩鍋並加熱，反應完成後加水使產物懸浮並以濾膜過濾，其過濾後會形成自稱持(self-supporting)的薄膜，所得產物為一種長纖維氧化錳八面體分子篩，而這種長纖維能形成自稱持膜的特性，可以增加氧化錳八面體分子篩在觸媒和吸附重金屬應用上的便利性。

六、英文發明摘要：

The invention concerns about a method for the synthesis of a long-fiber manganese oxide octahedral molecular sieve, which is primarily based on flux method to obtain it. The initiator for the synthesis is birnessite and the flux is NaCl. The mixture, birnessite and NaCl after being well mixed up, is put into the aluminum oxide crucible and heated. When the reaction is finished, the product suspends by adding water and then is filtered. After being filtered, a self-supporting film is formed. Such a film is a long-fiber manganese oxide octahedral molecular sieve which, having the character of self-supporting, is able to improve the convenience for the application of catalyst and absorbing heavy metals.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

長纖維氧化錳八面體分子篩製程 . . . 1
鈉水錳礦(birnessite) . . . 10
NaCl . . . 11
氧化鋁坩鍋 . . . 12

氧化錳八面體分子篩 . . . 13

濾膜 . . . 14

自稱持膜 . . . 15

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明揭櫫一種以助熔劑製備長纖維氧化錳八面體分子篩的合成法，其主要之助熔劑法包含有起始物質鈉水錳礦和助熔劑氯化鈉，所得產物為晶體長度可達數百微米之長纖維氧化錳八面體分子篩。

[先前技術]

錳是具有多種氧化態的金屬元素，其氧化物可做為觸媒和重金屬吸附劑。在自然界常見錳離子的價數為+2、+3、+4，人工合成化合物則有+7。由於具有多種氧化態，可以利用化學合成製備各種不同錳氧化物，以滿足不同領域上的應用需求。在諸多的錳氧化物中，又以氧化錳八面體分子篩(manganese oxide octahedral molecular sieve)的應用價值最高。

氧化錳八面體分子篩因其具有類似沸石分子篩般大小的微孔洞而得名。這些微孔洞是由錳氧八面體(MnO_6)做為框架所形成的，依構成框架的錳氧八面體數，氧化錳八面體分子篩的微孔洞大小可

分為(1x1)、(2x1)、(2x2)、(3x2)、(3x3)等—(長框架氧化錳八面體數x寬框架錳氧八面體數)。氧化錳八面體分子篩有自然生成的，例如

Hollandite($BaMn_8O_{16}$)，cryptomelane(KMn_8O_{16})，manjiroite($NaMn_8O_{16}$)，coronadite($PbMn_8O_{16}$)

和todorokite等。

氧化錳八面體分子篩也可以人工合成，水熱法是普遍接受的合成法。以水熱法所合成產物的微孔洞大小多分佈在(2x2)到(4x4)之間，在電子顯微鏡下可觀察到產物具纖維狀外型，其長度約從數微米到數十微米。除極少例外，以水熱法所合成的氧化錳八面體分子篩，一般不具有良好的結晶構造。茲舉一例說明習知水熱法的操作條件、步驟和合成產物特性—在水熱反應容器中裝盛約5克濕鈉水錳礦和10公撮5M濃度的氯化鈉溶液，密封反應器並加熱到適當溫度(453K—513K)，在自產生壓力條件下反應兩天。所得產物為纖維狀，在X光繞射檢驗中出現11.92Å的繞射峰，屬(2x4)型的氧化錳八面體分子篩。目前這些人工合成的氧化錳八面體分子篩，多做為直鏈碳氫化合物脫氫反應的觸媒。這是在1997年才發展出來的技術。

本案發明人從事材料科學之開發與研究多年，對於相關實務上的優缺點有相當程度的熟悉了解，由前述的分析得知習知的氧化錳八面體分子篩人工合成皆以水熱法製作完成，但水熱法合成氧化錳八面體分子篩有費時長，生產成本較高，晶體細小且結晶構造不佳等缺點，因而減損其應用價值。有鑑於此，本案發明人遂針對以上之缺失，而進行研究改良，希望能夠發明出能夠大量生產高品質，且於應用時容易操作的氧化錳八面體分子篩的合成法。

[發明內容]

即，本發明之目的在於提供一種長纖維氧化錳八面體分子篩之合成法。

依據上述之目的，本發明所揭櫫的是以助熔劑法(flux method)合成氧化錳八面體分子篩。合成的起始物為鈉水錳礦(birnessite)，助熔劑為氯化鈉，其係將鈉水錳礦和固定比例的氯化鈉混合後，裝入氧化鋁坩鍋，加熱至特定溫度範圍並維持一段時間。反應完成後加水使產物懸浮，並以濾膜過濾。所得產物是一種晶體長度可達數百微米的長纖維氧化錳八面體分子篩。由於這種長纖維性狀，使氧化錳八面體分子篩懸浮液在過濾後會形成自稱持(self-supporting)的薄膜。這種自稱持特性可以增加氧化錳八面體分子篩在觸媒和吸附重金屬應用上的便利性。

[實施方式]

為期使對於本發明之目的、功效及構造特徵能有更詳細明確的瞭解，茲舉出如下述較佳之實施例並配合圖示說明如下：由第一圖所示，其為本發明之流程圖；如圖所示，本發明為一種長纖維氧化錳八面體分子篩之合成法1，其依序包含有以下步驟：主要提供鈉水錳礦(birnessite)10和氯化鈉($NaCl$)11；其先將鈉水錳礦(birnessite)10和氯化鈉($NaCl$)11混合，以氯化鈉($NaCl$)11為助熔劑，裝入氧化鋁坩鍋12以高溫爐煅燒，在煅燒1小時即可得長纖維氧化錳八面體分子篩13，再倒入水使氧化錳八面體分子篩13懸浮在水中，之後再經濾膜14過濾，而附著在濾膜14上留下的氧化錳八面體分子篩13即形成一自稱持膜15，此成品可應用在重金屬吸附和觸媒等用途上。

由附件一並配合附件二、三及第一圖所示可知，其為自稱持膜之實驗成品、煅燒後產物的電子顯微鏡圖、X光繞射圖和本發明之流程圖；由附件一、二、三所示可知，其為實驗後附著在濾膜上留下氧化錳八面體分子篩之成品，其鈉水錳礦(birnessite)10本身就擁有鈉，故習知才會使用水熱法將鈉水錳礦轉變成氧化錳八面體分子篩。但以水熱法合成氧化錳八面體分子篩，不僅耗時長，量產成本較高，且又有所得產物晶體小和晶體構造差等缺點。故本案使用大量的氯化鈉做為助熔劑，和鈉水錳礦(birnessite)相混合後，加熱至特定溫度範圍並維持一段時間，在助熔劑氯化鈉的協助之下，在較短時間內（相較於水熱法）就能使鈉水錳礦轉變成具有纖維狀晶體外型，其長度可達數百微米，且結晶構造佳的氧化錳八面體分子篩。

由實驗知，以氯化鈉為助熔劑，從鈉水錳礦轉變成氧化錳八面體分子篩，適當反應溫度在973K到1373K（附件二的操作溫度為1173K）。在上述反應溫度內，氧化錳八面體分子篩在極短時間內便可生成。但為確保反應完全，生成大而晶體構造好的晶體，實際煅燒時間設定為1小時以上。待反應物冷卻後，用水把燒結在坩堝內的產物（氧化錳八面體分子篩）洗出，所得的產物懸浮液以濾膜過濾後，就可以得到附件一，由氧化錳八面體分子篩所組成的自稱持膜。取部分自稱持膜做電子顯微鏡和X光繞射分析，可以得到附件二和附件三的結果。附件二電子顯微鏡的結果顯示，本發明的產物為長纖維狀晶體，其長度可達數百微米。附件三為X光繞射結果，顯示產物在13.17

A等處出現繞射峰，對錳氧化物而言，在13.17**A**如此低角度出現繞射峰是極為特殊的。藉由本發明所合成氧化錳八面體分子篩所具有的自稱持特性（如附件一所示），相信可以提供其在觸媒和重金屬吸附應用上的便利性。

綜上所述，本發明在同類產品中實有其極佳之進步實用性，同時遍查國內外關於此類結構之技術資料、文獻中亦未發現有相同的構造存在在先，應已符合「新穎性」及「合於產業利用性」以及「進步性」等專利要件，爰依法提出申請。

唯，以上所述者，僅係本發明之一較佳可行實施例而已，大凡應用本發明說明書及申請專利範圍所為之其它各種等效結構變化，均屬可行，故理應包含在本發明申請專利所涵蓋之範圍內。

[圖式簡單說明]

第一圖其係為本發明之流程圖；附件一其係為自稱持膜之實驗成品附件二其係為形成纖維狀晶體之放大圖附件三其係為X光繞射圖

十、申請專利範圍：

1. 一種長纖維氧化錳八面體分子篩的合成法，其依序包含有以下步驟：提供鈉水錳礦(birnessite)；提供氯化鈉(NaCl)；其係將鈉水錳礦和氯化鈉混合後裝入氧化鋁坩堝加熱煅燒，所得氧化錳八面體分子篩以水洗出後成為懸浮液，再經濾膜過濾，由於產物長纖維特性，留在濾膜上的氧化錳八面體分子篩即形成一自稱持膜。

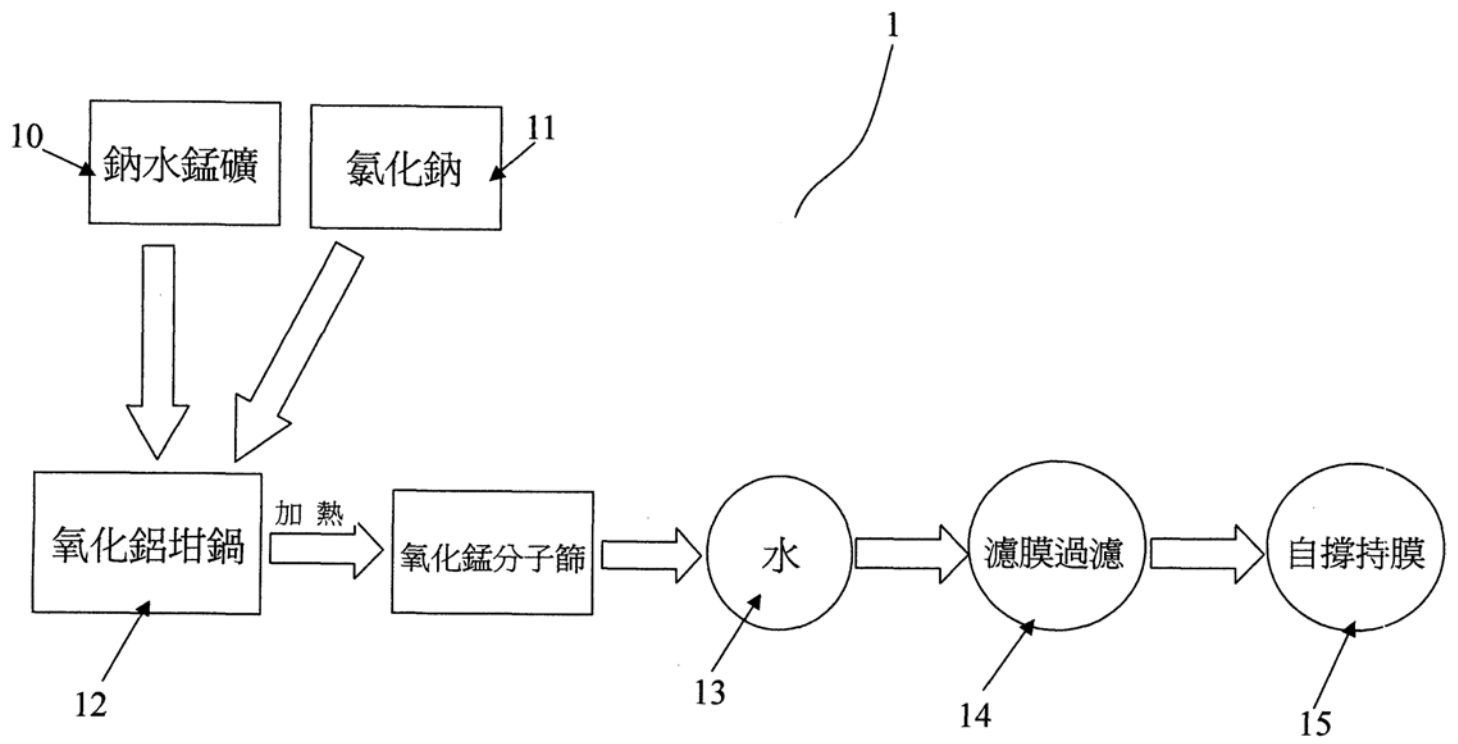
2. 依據申請專利範圍第1項所述的長纖維氧化錳八面體分子篩的合成法，其中鈉水錳礦和氯化鈉混合加熱煅燒的溫度為973K—1373K之間。

3. 依據申請專利範圍第1項所述的長纖維氧化錳八面體分子篩的合成法，其中鈉水錳礦和氯化鈉混合加熱煅燒的時間為5分鐘以上。

4. 依據申請專利範圍第1項所述的長纖維氧化錳八面體分子篩的合成法，所得的長纖維氧化錳八面體分子篩形成之自稱持膜，可吸附重金屬。

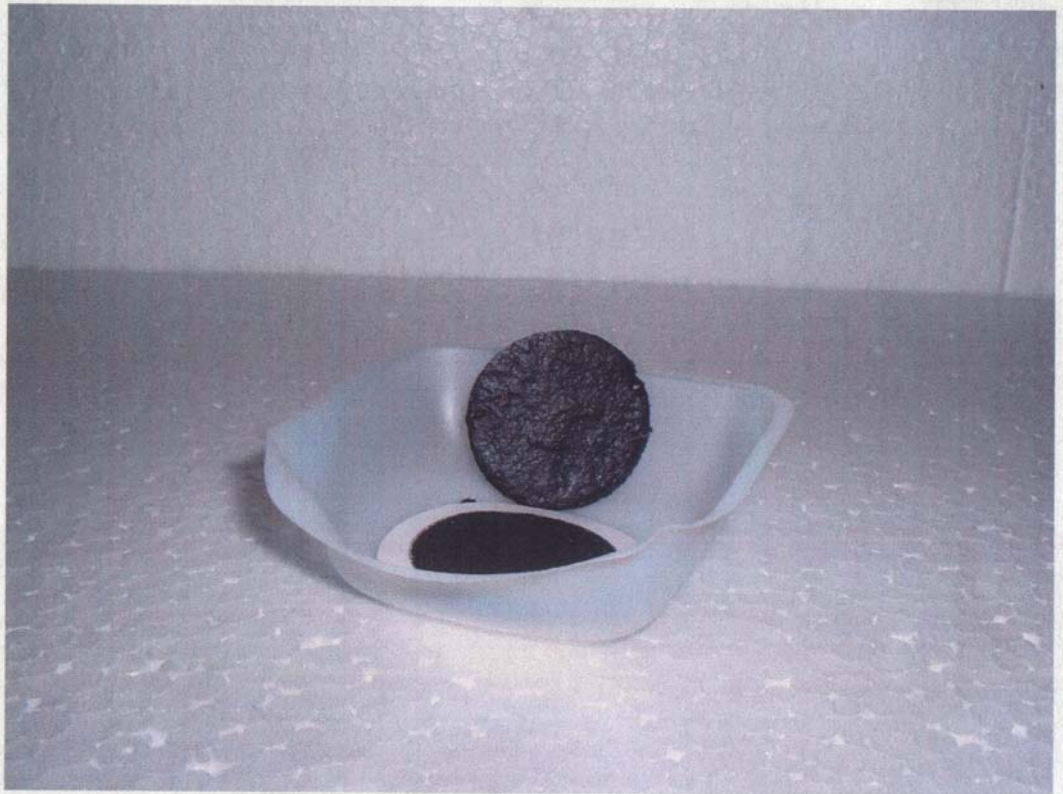
5. 依據申請專利範圍第1項所述的長纖維氧化錳八面體分子篩的合成法，所得的長纖維氧化錳八面體分子篩形成之自稱持膜，可利用在觸媒之應用上。

十一、圖式：



第一圖

附件一

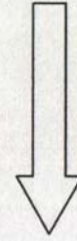


長纖維氧化錳八面體分子篩所形成的自撐持膜

附件二



Birnessite

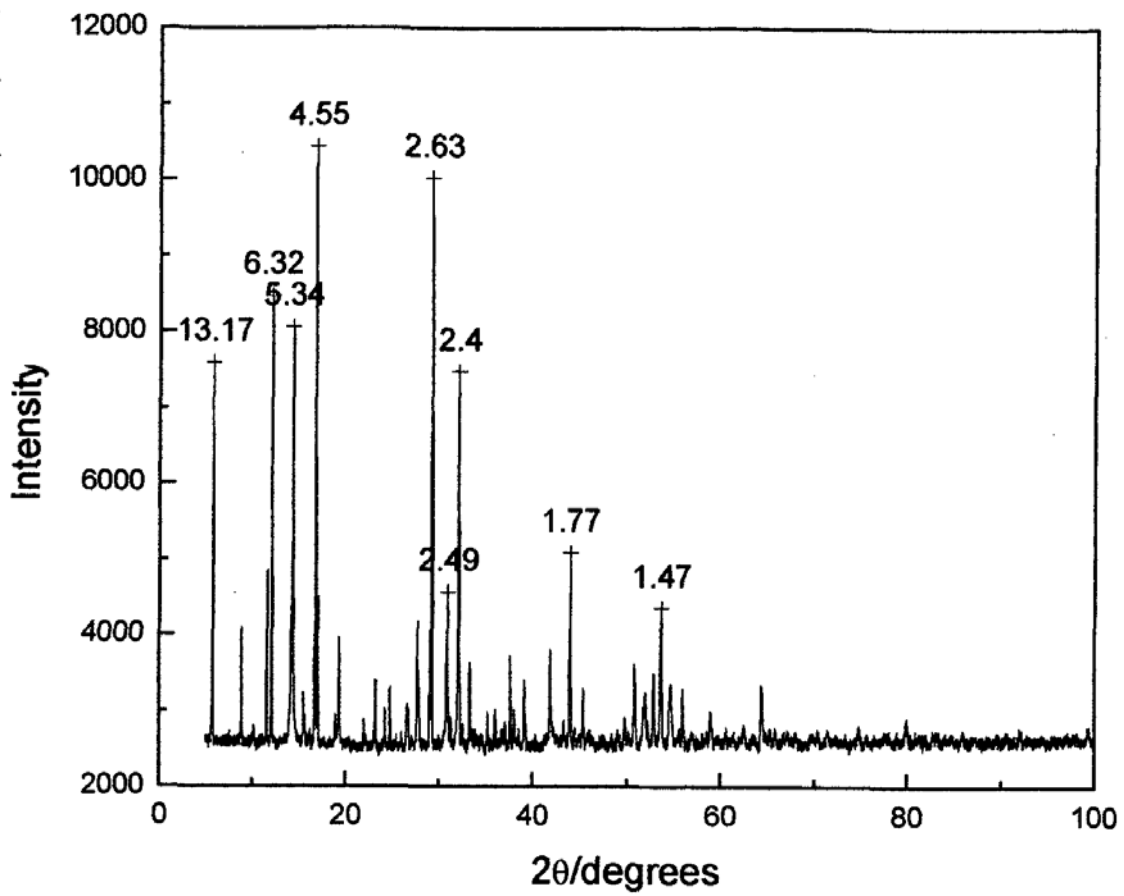


NaCl

長纖維氧化錳八面體分子篩

鈉水錳礦與氯化鈉混合物在 1173 K 煅燒後產物的電子顯微鏡圖

附件三



長纖維氧化錳八面體分子篩的 X 光繞射圖