(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0030103**

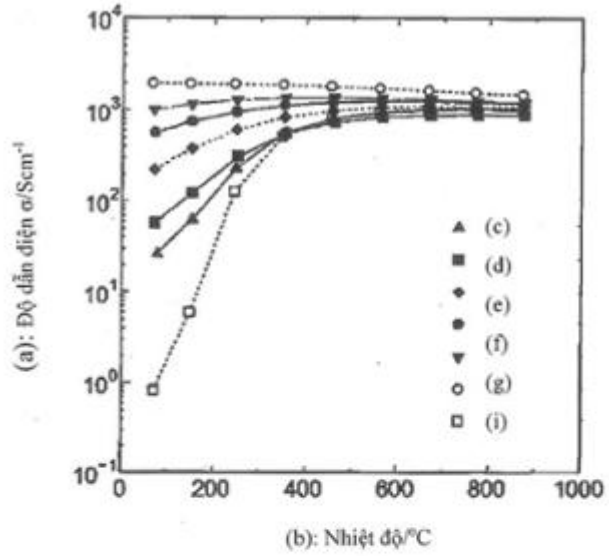
(51)[7] **C04B 35/50**; H05K 1/09; H05K 1/03; C04B 35/01

(13) **B**

(21) 1-2014-03357
(22) 02/04/2013
(86) PCT/JP2013/002283 02/04/2013
(87) WO 2013/150779 A1 10/10/2013
(30) 2012-087078 06/04/2012 JP
(45) 25/11/2021 404
(43) 25/02/2015 323A
(73) NGK SPARK PLUG CO., LTD. (JP)
14-18, Takatsuji-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 4678525 Japan
(72) KOZUKA, Hisashi (JP); HISHIDA, Tomoko (JP); YAMADA, Hideto (JP); OHBAYASHI, Kazushige (JP).
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) VIÊN ÉP OXIT THIÊU KẾT, BẢNG MẠCH VÀ VẬT DẪN ĐIỆN CÓ SỬ DỤNG VIÊN ÉP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến viên ép oxit thiêu kết, mà có độ dẫn điện cao và trị số B nhỏ (hệ số nhiệt độ), và là thích hợp cho việc sử dụng dưới dạng vật dẫn điện, và bảng mạch mà sử dụng viên ép oxit thiêu kết này. Viên ép oxit thiêu kết được thể hiện bằng công thức hợp phần sau: REaCobNicOx (trong đó RE là nguyên tố đất hiếm, $a + b + c = 1$, và $1,3 \leq x \leq 1,7$), viên ép oxit thiêu kết này bao gồm pha perovskit với cấu trúc tinh thể oxit loại perovskit, và các a, b, và c thỏa mãn các biểu thức sau đây: $0,459 \leq a \leq 0,535$, $0,200 \leq b \leq 0,475$, và $0,025 \leq c \leq 0,300$.



(a): Độ dẫn điện

(b): Nhiệt độ

(c): Ví dụ 1

(d): Ví dụ 2

(e): Ví dụ 3

(f): Ví dụ 5

(g): Ví dụ 6

(h): Ví dụ 7

(i): Ví dụ so sánh 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến viên ép oxit thiêu kết bao gồm pha perovskit, và bảng mạch và vật dẫn điện sử dụng viên ép này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một số sản phẩm gốm được tạo cấu hình từ một phần gốm, mà bộ phận chức năng và cấu trúc, và phần điện cực dưới dạng kim loại. Ví dụ về sự kết hợp của các sản phẩm gốm này và phần điện cực bao gồm bộ tụ điện gốm được xếp chồng (Điện cực Ni, Pd, Pt), các thành phần LTCC (Các điện cực Ag, Cu, Ag-Pd), bộ tác động áp điện (Điện cực Pd), các bó bán dẫn (Điện cực W), và bugi (Các điện cực Ir, Pt).

Tuy nhiên, khi nung Ni, Cu, và W với một phần gốm đòi hỏi việc kiểm soát không khí, điều này là khó khăn để thu được hình dạng nhất định của phần gốm. Vấn đề khác là chi phí sản xuất cao. Mặt khác, vì nhiệt độ nóng chảy của Ag thấp (962°C), nên các loại gốm được áp dụng trở nên hạn chế, và hơn nữa, việc nung ở nhiệt độ thấp có thể dưới dạng giảm đặc tính của gốm. Hơn nữa, các kim loại quý như Pd, Ir, và Pt có chi phí cao, và do đó, không áp dụng dễ dàng cho các điện cực mà đòi hỏi diện tích lớn.

Trong khi đó, như ví dụ về oxit để sử dụng trong các phần gốm, oxit được biết như lantan coban oxit có đặc tính nhiệt độ điện trở âm điều này cho thấy trị số điện trở cao ở nhiệt độ thường và trong đó trị số điện trở giảm khi nhiệt độ tăng (tài liệu sáng chế 1 và 2). Hơn nữa, oxit dẫn điện theo tài liệu sáng chế 2 có trị số điện trở cao gần nhiệt độ trong phòng, và hơn thế nữa, có trị số B với gradien nhỏ gần nhiệt độ trong phòng, và có trị số B với gradien lớn ở nhiệt độ cao.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-B2-3286906

Tài liệu sáng chế: JP-A-2002-87882

Trong khi đó, vì các vấn đề khác nhau được mô tả nêu trên xảy ra khi tạo ra phần điện cực của các sản phẩm gốm bằng kim loại, các tác giả sáng chế xem xét việc sử dụng các oxit (gốm) cho phần điện cực. Tuy nhiên, điều này là khó khăn để thay thế các kim loại bằng các oxit bởi vì các oxit thường có độ dẫn điện thấp hơn và các trị số B lớn hơn (hệ số nhiệt độ) so với kim loại. Trong bản mô tả này, mặc dù các oxit ruteni (ví dụ, RuO_2, và $SrRuO_3$) được biết là có độ dẫn điện cao, nhưng có vấn đề ở c là Ru có giá thành cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất viên ép oxit thiêu kết, mà có độ dẫn điện cao và trị số B nhỏ (hệ số nhiệt độ) và thích hợp cho việc sử dụng dưới dạng vật dẫn điện, và bảng mạch có sử dụng viên ép oxit thiêu kết này.

Để giải quyết các vấn đề được mô tả nêu trên, viên ép oxit thiêu kết theo sáng chế là khác biệt ở chỗ:

viên ép oxit thiêu kết được thể hiện bằng công thức hợp phần sau: REaCobNicOx (trong đó RE là nguyên tố đất hiếm, $a + b + c = 1$, và $1,3 \leq x \leq 1,7$);

viên ép oxit thiêu kết bao gồm pha perovskit với cấu trúc tinh thể oxit loại perovskit; và

các a, b, và c thỏa mãn các biểu thức sau đây:

$0,459 \leq a \leq 0,535$,

$0,200 \leq b \leq 0,475$, và

$0,025 \leq c \leq 0,300$.

Với viên ép oxit thiêu kết này, độ dẫn điện và trị số B (biểu số nhiệt độ của độ dẫn điện) có thể được kiểm soát bằng cách thay đổi tỷ lệ của Co hóa trị ba và Ni hóa trị hai. Hơn nữa, độ dẫn điện có thể được kiểm soát ở mức cao và trị số

B (hệ số nhiệt độ) có thể được kiểm soát ở mức thấp bằng cách thiết lập a, b, và c trong phạm vi được mô tả nêu trên. Với công thức hợp phần được mô tả nêu trên, độ dẫn điện của viên ép oxit thiêu kết này ở 25°C trở thành 3,0S/cm hoặc lớn hơn là được đo bằng cách sử dụng phương pháp bốn đầu cuối DC, và trị số B (hệ số nhiệt độ của độ dẫn điện) nằm trong khoảng từ 25°C đến 870°C trở thành 2500K hoặc nhỏ hơn, nhờ đó viên ép oxit thiêu kết có thể có các đặc tính thích hợp dưới dạng vật dẫn điện. Hơn nữa, bằng cách thiết lập a, b, và c trong phạm vi được mô tả nêu trên, hệ số giãn nở nhiệt dưới nhiệt độ thay đổi nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 1000°C có thể được giảm đến $2,0 \times 10^{-5}K^{-1}$ hoặc nhỏ hơn, và có ưu điểm là hệ số giãn nở nhiệt của viên ép oxit thiêu kết có thể dễ dàng được ghép với vật nền hoặc đế, khi tạo ra viên ép oxit thiêu kết dưới dạng vật dẫn điện trên nền hoặc đế. Hơn nữa, nó có thể thu được viên ép oxit thiêu kết thích hợp cho việc sử dụng trong môi trường nhiệt độ cao.

Được ưu tiên khi RE là La.

Với cấu trúc này, có thể thu được viên ép oxit thiêu kết có hiệu quả độ dẫn điện cao và trị số B nhỏ.

Được ưu tiên hơn là các a, b, và c thỏa mãn các biểu thức sau đây:

$0,474 \leq a \leq 0,524$,

$0,200 \leq b \leq 0,475$, và

$0,025 \leq c \leq 0,300$.

Với cấu hình này, nó có thể thu được viên ép oxit thiêu kết có cấu trúc dày đặc.

Được ưu tiên khi RE là La, và

các b và c thỏa mãn các biểu thức sau đây:

$0,200 \leq b \leq 0,375$, và

$0,125 \leq c \leq 0,300$.

Theo viên ép oxit thiêu kết, độ dẫn điện ở 25°C trở thành 250S/cm hoặc

cao hơn và trị số B trở thành 600K hoặc nhỏ hơn, có nghĩa là, độ dẫn điện trở nên cao hơn và trị số B trở nên thấp hơn. Hơn nữa, trong viên ép oxit thiêu kết, hệ số giãn nở nhiệt có thể được tạo ra nhỏ hơn đến $1,6 \times 10^{-5}K^{-1}$ hoặc nhỏ hơn.

Được ưu tiên hơn là viên ép oxit thiêu kết còn bao gồm $RE_4Co_3O_{10}$ hoặc $RE_4Ni_3O_{10}$ ngoài pha perovskit.

Theo viên ép oxit thiêu kết, độ dẫn điện ở 25°C trở thành 250S/cm hoặc cao hơn và trị số B trở thành 600K hoặc nhỏ hơn, có nghĩa là, độ dẫn điện trở nên cao hơn và trị số B trở nên thấp hơn.

Được ưu tiên hơn là viên ép oxit thiêu kết hầu như không chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ. Nhờ vào việc hầu như không chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ, trọng lượng của bản thân viên ép oxit thiêu kết là không dễ dàng thay đổi, có nghĩa là, sự hấp thụ và giải phóng ôxy là không dễ dàng xảy ra, ngay cả khi viên ép oxit thiêu kết được đặt trong môi trường nhiệt độ cao (ví dụ, 500°C hoặc cao hơn), và sự thay đổi độ dẫn điện và trị số B là không xảy ra dễ dàng. Theo đó, nó có thể thu được viên ép oxit thiêu kết mà thích hợp để được sử dụng dưới dạng vật dẫn điện trong môi trường nhiệt độ cao.

Bảng mạch theo sáng chế là bảng mạch trong đó viên ép oxit thiêu kết được tạo ra dưới dạng lớp dẫn điện trên bề mặt của nền gốm. Theo cách này, sáng chế đề xuất bảng mạch có lớp dẫn điện của độ dẫn điện mong muốn được tạo ra trên bề mặt cấu trúc gốm, mà không phải sử dụng vật kim loại quý.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là giãn đồ thể hiện mối liên hệ giữa độ dẫn điện và nhiệt độ cho mỗi ví dụ và ví dụ so sánh 1.

FIG.2 là giãn đồ thể hiện biểu đồ XRD của ví dụ 7.

FIG.3 là giãn đồ thể hiện biểu đồ XRD của ví dụ so sánh 1.

FIG.4 là giãn đồ thể hiện biểu đồ XRD của ví dụ so sánh 4.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án theo sáng chế sẽ được mô tả dưới đây.

Viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế được thể hiện bằng công thức hợp phần: REaCobNicOx (trong đó RE là nguyên tố đất hiếm, a + b + c = 1, và $1,3 \leq x \leq 1,7$), và bao gồm pha perovskit với cấu trúc tinh thể oxit loại perovskit, trong đó a, b, và c thỏa mãn các biểu thức sau đây $0,459 \leq a \leq 0,535$; $0,200 \leq b \leq 0,475$, và $0,025 \leq c \leq 0,300$.

Khi a nhỏ hơn 0,459 (có nghĩa là, tỷ lệ của RE là quá nhỏ) hoặc khi a vượt quá 0,535 (có nghĩa là, tỷ lệ của RE là quá lớn), viên ép oxit thiêu kết có khả năng thiêu kết kém.

Khi c nhỏ hơn 0,025 (có nghĩa là, tỷ lệ của Ni là quá nhỏ), độ dẫn điện ở 25°C trở nên nhỏ hơn 3,0S/cm, và trị số B vượt quá 2500 K, dưới dạng cho viên ép oxit thiêu kết không thích hợp dưới dạng vật dẫn điện. Mặt khác, khi c vượt quá 0,300 (có nghĩa là, tỷ lệ của Ni là quá lớn), viên ép oxit thiêu kết có khả năng thiêu kết kém.

Khi b nhỏ hơn 0,200 (có nghĩa là, tỷ lệ của Co là quá nhỏ) hoặc khi b vượt quá 0,475 (có nghĩa là, tỷ lệ của Co là quá lớn), tỷ lệ của các nguyên tố khác nằm ngoài phạm vi được mô tả nêu trên, và viên ép oxit thiêu kết là không thích hợp dưới dạng vật dẫn điện hoặc có khả năng thiêu kết kém.

Cần lưu ý ở đây x là 1,5 theo lý thuyết khi viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế là duy nhất của pha perovskit. Mặc dù như nêu trên, phạm vi $1,3 \leq x \leq 1,7$ là được thiết lập bởi vì ôxy có thể lệnh khỏi hợp phần hệ số tỷ lượng.

Điều này là cần thiết mà RE (nguyên tố đất hiếm) là ít nhất một nguyên tố RE được chọn từ các nguyên tố nhóm III của bảng tuần hoàn hóa học. Tốt hơn là, nó thích hợp để sử dụng ít nhất một nguyên tố được chọn từ La, Pr, Ce, và Gd để kiểm soát độ dẫn điện và trị số B. Cụ thể là, La được ưu tiên cho khả năng kiểm

soát độ dẫn điện để có hiệu quả cao và kiểm soát trị số B là nhỏ.

Trong viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế, nó là cần thiết khi viên ép oxit thiêu kết bao gồm pha perovskit, và hàm lượng của pha perovskit trong viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế là không được giới hạn cụ thể. Trong bản mô tả này, viên ép oxit thiêu kết được quan tâm là bao gồm pha perovskit khi đỉnh của oxit bậc ba trong $RE{\cdot}MO_3$ (M là Co hoặc Ni) là được phát hiện trong phép đo (XRD) bột nhiễu xạ tia X của viên ép oxit thiêu kết (xem FIG.2 đến 4). Được ưu tiên hơn là, viên ép oxit thiêu kết bao gồm pha perovskit trong 50% khối lượng hoặc lớn hơn.

Hơn nữa, điều này thích hợp hơn cho a, b, và c để thỏa mãn các biểu thức $0,474 \leq a \leq 0,524$, $0,200 \leq b \leq 0,475$, và $0,025 \leq c \leq 0,300$ bởi vì nó dưới dạng cho cấu trúc của viên ép oxit thiêu kết dày đặc.

Cụ thể là, được ưu tiên hơn là La là được sử dụng dưới dạng RE (nguyên tố đất hiếm), và b và c thỏa mãn các biểu thức $0,200 \leq b \leq 0,375$ và $0,125 \leq c \leq 0,300$, bởi vì độ dẫn điện ở 25°C trở thành 250S/cm hoặc cao hơn và trị số B trở thành 600K hoặc nhỏ hơn, có nghĩa là, độ dẫn điện trở nên cao hơn và trị số B trở nên thấp hơn. Hơn nữa, viên ép oxit thiêu kết có xu hướng chứa $RE_4Co_3O_{10}$ hoặc $RE_4Ni_3O_{10}$ ngoài pha perovskit, khi các tỷ lệ mol của b và c nằm trong phạm vi được mô tả nêu trên. Lưu ý rằng viên ép oxit thiêu kết được quan tâm là chứa $RE_4Co_3O_{10}$ hoặc $RE_4Ni_3O_{10}$ khi đỉnh của $RE_4Co_3O_{10}$ hoặc $RE_4Ni_3O_{10}$ được phát hiện trong phép đo (XRD) bột nhiễu xạ tia X của viên ép oxit thiêu kết (xem FIG.2 đến 4).

Được ưu tiên hơn là viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế hầu như không chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ, mặc dù điều này không loại trừ chứa lượng rất nhỏ nguyên tố kim loại kiềm thổ đến mức độ mà độ dẫn điện là không bị ảnh hưởng bất lợi. Trọng lượng của viên ép oxit thiêu kết là không dễ dàng thay đổi, có nghĩa là, sự hấp thụ và giải phóng ôxy là không dễ dàng xảy ra,

ngay cả khi viên ép oxit thiêu kết được tiếp xúc với nhiệt độ nằm trong phạm vi nhiệt độ trong phòng đến 900°C. Theo đó, nó có thể thu được viên ép oxit thiêu kết mà có thể thích hợp được sử dụng dưới dạng vật dẫn điện trong môi trường nhiệt độ cao. Cần lưu ý rằng, trong sáng chế này, "hầu như không chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ" có nghĩa là nguyên tố kim loại kiềm thổ là không được phát hiện hoặc có thể được phát hiện bằng thiết bị phân tích huỳnh quang tia X (XRF).

Viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế có thể được sản xuất bằng cách nung hỗn hợp bùn của bột nguyên liệu thô và vật dính hữu cơ hoặc vật tương tự, ví dụ, khoảng từ 1250 đến 1450°C trong khoảng từ 1 đến 5 giờ trong không khí hoặc ôxy. Nếu nhiệt độ nung là dưới 1250°C, nó có thể không thể dưới dạng đặc vật, và do đó, nó có thể không thể thu được độ dẫn điện và trị số B mong muốn. Nếu nhiệt độ nung cao hơn 1450°C, xảy ra quá thiêu kết này và sự cô đặc bị giảm, và do đó, nó có thể không thể thu được độ dẫn điện và trị số B mong muốn.

Viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế có thể được sử dụng dưới dạng nền cho kim loại, ví dụ, các vật điện cực khác nhau, các vật dây dẫn điện, các vật nhiệt điện, các vật nung, và các nguyên tố phát hiện nhiệt độ. Viên ép oxit thiêu kết theo phương án theo sáng chế cũng có thể được sử dụng cho, ví dụ, các nguyên tố điện trở.

Bảng mạch theo phương án theo sáng chế bao gồm viên ép oxit thiêu kết dẫn điện được tạo ra dưới dạng lớp dẫn điện trên bề mặt của nền gốm. Như nền gốm, vật gốm như nhôm ôxit, zirconia, và silic nitrat hóa có thể được sử dụng.

Điều này được hiểu rằng sáng chế là không bị hạn chế bởi các phương án được mô tả nêu trên, và sáng chế bao gồm các thay đổi khác nhau và tương đương giữa tinh thần và phạm vi theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

$REOH_3$ hoặc RE_2O_3, Co_3O_4 và NiO (RE là các nguyên tố đất hiếm thể hiện trong bảng 1, và tất cả các nguyên tố đó có sẵn trên thị trường với độ tinh khiết khoảng 99% hoặc cao hơn) được sử dụng dưới dạng bột nguyên liệu thô. Bột nguyên liệu thô này được cân để trở thành hợp phần REaCobNicOx được thể hiện trong bảng 1, và hỗn hợp ướt và sấy khô để xử lý sơ bộ hỗn hợp bột nguyên liệu thô. Bổ sung không có nguyên tố kim loại kiềm thổ vào quá trình điều chế hỗn hợp bột nguyên liệu thô. Hỗn hợp bột nguyên liệu thô được nung khoảng từ 1000 đến 1200°C trong khoảng từ 1 đến 5 giờ để thu được bột tạo khuẩn. Sau đó, bổ sung lượng thích hợp vật dính hữu cơ vào bột được tạo khuân, hỗn hợp được cho vào bình nhựa cùng với etanol đóng vai trò dưới dạng môi trường phân tán và được trải qua trộn hỗn hợp ướt bằng cách sử dụng bóng zirconia để thu được bùn. Bùn được sấy khô ở 80°C trong khoảng 2 giờ, và và được tạo hạt qua sàng có lỗ khoảng 250μm để thu được bột tạo hạt.

Bột được tạo hạt được tạo khuân thành vật dụng tạo khuân dạng lăng trụ đo chiều cao 4,0mm × 4,0mm × 20mm bằng cách sử dụng máy ép (áp lực tạo khuân: 98MPa), và đã được nung trong không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1250 đến 1450°C trong khoảng từ 1 đến 5 giờ. Vật được thiêu kết này thu được là đất bề mặt để thu được viên ép oxit thiêu kết đo chiều cao 3,0mm × 3,0mm × 15mm.

Độ dẫn điện của mỗi viên ép oxit thiêu kết là được đo bằng cách sử dụng phương pháp bốn đầu cuối DC. Pt được sử dụng cho các điện cực đo và các dây điện cực. Máy phát dòng điện áp (Bộ điều chỉnh 6242; được sản xuất bởi ADC Corporation) được sử dụng để đo độ dẫn điện.

Từ các trị số độ dẫn điện đo được ở 25°C và 870°C, trị số B (K) đã được tính bằng cách sử dụng phương trình sau (1).

$$\text{Trị số B} = \ln(\rho 1/\rho 2)/(1/T1-1/T2) \quad \ldots(1)$$

$\rho 1 = 1/\sigma 1$

$\rho 2 = 1/\sigma 2$

$\rho 1$: điện trở suất (Ωcm) ở nhiệt độ tuyệt đối T1 (K)

$\rho 2$: điện trở suất (Ωcm) ở nhiệt độ tuyệt đối T2 (K)

$\sigma 1$: độ dẫn điện (S/cm) ở nhiệt độ tuyệt đối T1 (K)

$\sigma 2$: độ dẫn điện (S/cm) ở nhiệt độ tuyệt đối T2 (K)

T1 = 298,15 (K)

T2 = 1143,15 (K)

Hơn nữa, mỗi viên ép oxit thiêu kết thu được được nghiền thành bột, và được trải qua việc đo bột nhiễu xạ tia X (XRD) để nhận dạng pha tinh thể. Các môi trường đo như sau.

Thiết bị đo: RINT-TTR-3 (bán kính giác kế 285mm), được sản xuất bởi Rigaku

Hệ thống quang học: Hệ thống quang học hội tụ Bragg-Brentano

Công suất tia X: 50 kV-300 mA

Các môi trường khác:

Khe phân kỳ: 1/3°

Khe giới hạn phân kỳ dọc: 10mm

Khe phân tán: 1/3°

Khe nhận: 0,3 mm

Loại quét: FT

Thời gian đếm: 2,0 giây

Chiều rộng bậc: 0,0200°

Trục quét: $2\theta/\theta$

Phạm vi quét: 20,00° đến 120,00°

Chuyển động quay: có mặt

Hơn nữa, khả năng thiêu kết này của mỗi viên ép oxit thiêu kết được đánh

giá theo JIS-R-1634. Cụ thể là, trọng lượng khô W1 và trọng lượng bão hòa W3 của mẫu được đo thứ nhất, và sự hấp thụ nước được tính bằng cách sử dụng các trị số và phương trình sau (2).

Sự hấp thụ nước (%) = (W3-W1)/W1 × 100 ...(2)

Đánh được thực hiện theo các tiêu chí sau.

×: sự hấp thụ nước là cao hơn 0,10% theo trọng lượng

Δ: sự hấp thụ nước nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,10% theo trọng lượng

○: sự hấp thụ nước là thấp hơn 0,05% theo trọng lượng

Khi kết quả đánh giá sự hấp thụ nước là Δ hoặc ○, cấu trúc của viên ép oxit thiêu kết là dày đặc và khả năng thiêu kết này là tốt, và các vật được thiêu kết này không gây ra vấn đề khi được sử dụng dưới dạng vật dẫn điện trong các ứng dụng thực tế.

Hệ số giãn nở nhiệt của mỗi viên ép oxit thiêu kết được đo dưới nhiệt độ thay đổi nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 1000°C. Các môi trường đo như sau.

Thiết bị đo: TMA8310, được sản xuất bởi Rigaku

Mẫu chuẩn: SiO_2

Môi trường đo: không khí

Tốc độ tăng nhiệt độ: 10,0°C/phút

Kết quả thu được là được thể hiện trong bảng 1 và FIG.1 đến 4. Trong bản mô tả này, mặc dù không được thể hiện trong bảng 1, là kết quả đo sự nhiễu xạ huỳnh quang (XRF) tia X, mà được dẫn điện riêng biệt cho mỗi viên ép oxit thiêu kết thu được, không có nguyên tố kim loại kiềm thổ được phát hiện cho tất cả các nguyên tố.

Bảng 1

	Hợp phần: $RE_aCo_bNi_cO_x$				Pha tinh thể	Đánh giá				Hệ số giãn nở nhiệt (K^{-1})
	RE	Các yếu tố cấu thành (tỷ lệ mol)				Độ dẫn điện σ (S/cm)		hằng số B_{25-870} (K)	Khả năng thiêu kết	
		a	b	c		25°C	870°C			
Ví dụ 1	La	0,500	0,475	0,025	$REMO_3$	17	881	1589	○	$2,1 \times 10^{-5}$
Ví dụ 2	La	0,500	0,450	0,050	$REMO_3$	45	881	1201	○	$2,0 \times 10^{-5}$
Ví dụ 3	La	0,500	0,400	0,100	$REMO_3$	148	1082	802	○	$1,9 \times 10^{-5}$
Ví dụ 4	La	0,500	0,375	0,125	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	291	1030	510	○	$1,8 \times 10^{-5}$
Ví dụ 5	La	0,500	0,350	0,150	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	461	1193	383	○	$1,8 \times 10^{-5}$
Ví dụ 6	La	0,500	0,300	0,200	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	1037	1210	62	○	$1,6 \times 10^{-5}$
Ví dụ 7	La	0,500	0,250	0,250	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	1903	1465	-106	○	$1,4 \times 10^{-5}$
Ví dụ 8	La	0,500	0,200	0,300	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	275	1051	540	○	$1,3 \times 10^{-5}$
Ví dụ 9	La	0,474	0,263	0,263	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	1681	1389	-77	○	$1,6 \times 10^{-5}$
Ví dụ 10	La	0,487	0,256	0,256	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	1808	1317	-128	○	$1,6 \times 10^{-5}$
Ví dụ 11	La	0,512	0,244	0,244	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	505	1236	361	○	$1,6 \times 10^{-5}$
Ví dụ 12	La	0,524	0,238	0,238	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	373	943	374	○	$1,5 \times 10^{-5}$
Ví dụ 13	La	0,459	0,270	0,270	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	534	1074	282	Δ	$1,6 \times 10^{-5}$
Ví dụ 14	La	0,535	0,233	0,233	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$, NiO	256	702	407	Δ	$1,6 \times 10^{-5}$
Ví dụ 15	Pr	0,500	0,250	0,250	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$	147	814	1619	○	$1,4 \times 10^{-5}$
Ví dụ 16	Nd	0,500	0,250	0,250	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$, NiO	3.2	798	2226	○	$1,5 \times 10^{-5}$
Ví dụ so sánh 1	La	0,500	0,500	0,000	$REMO_3$	0,33	1031	3245	Δ	$2,2 \times 10^{-5}$
Ví dụ so sánh 2	La	0,500	0,150	0,350	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$, NiO	83	809	919	×	$1,7 \times 10^{-5}$
Ví dụ so sánh 3	La	0,500	0,100	0,400	$RE_4M_3O_{10}$, NiO	75	757	934	×	$1,8 \times 10^{-5}$
Ví dụ so sánh 4	La	0,500	0,000	0,500	RE_2MO_4, NiO	41	531	1032	×	$1,9 \times 10^{-5}$
Ví dụ so sánh 5	La	0,444	0,278	0,278	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$, NiO	127	901	790	×	$1,6 \times 10^{-5}$
Ví dụ so sánh 6	La	0,545	0,227	0,227	$REMO_3$, $RE_4M_3O_{10}$, NiO, Co_3O_4	101	326	473	×	$1,7 \times 10^{-5}$
Ví dụ so sánh 7	La	0,500	0,495	0,005	$REMO_3$	21	1091	2522	Δ	$2,1 \times 10^{-5}$

*RE = kim loại đất hiếm, M = Co hoặc Ni

Như được thể hiện rõ ràng trong bảng 1 và FIG.1, trong ví dụ mà được tính bằng công thức hợp phần: REaCobNicOx và trong đó a, b, và c thỏa mãn biểu thức $0,459 \leq a \leq 0,535$; $0,200 \leq b \leq 0,475$, và $0,025 \leq c \leq 0,300$, pha perovskit đã được bao gồm, độ dẫn điện ở 25°C là 3,0S/cm hoặc lớn hơn, và trị số B (hệ số nhiệt độ của độ dẫn điện) ở 25°C đến 870°C là 2500 K hoặc nhỏ hơn, do đó có đặc tính thích hợp dưới dạng vật dẫn điện.

Tham chiếu theo ví dụ 1 đến 14 mà được sử dụng cùng RE (La), trong ví dụ 4 đến 14 trong đó b và c thỏa mãn biểu thức $0,200 \leq b \leq 0,375$ và $0,125 \leq c \leq 0,300$, độ dẫn điện ở 25°C là 250S/cm hoặc lớn hơn và trị số B là 600K hoặc nhỏ hơn, điều này là cao hơn độ dẫn điện và trị số B của ví dụ 1 đến 3 mà không thỏa mãn biểu thức. Nó cũng đã được tìm thấy rằng, trong ví dụ 4 đến 16 trong đó tỷ lệ mol của b và c nằm trong phạm vi được mô tả nêu trên, viên ép oxit thiêu kết chứa $RE_4Co_3O_{10}$ hoặc $RE_4Ni_3O_{10}$ ngoài pha perovskit.

Trong ví dụ 7, 15, và 16 mà có tỷ lệ mol tương tự của các yếu tố cấu thành (tỷ lệ của a, b, và c) nhưng được sử dụng các loại khác nhau của RE, độ dẫn điện là cao nhất và trị số B là nhỏ nhất trong ví dụ 7 trong đó RE là La. Kết quả cho thấy rằng La thích hợp hơn dưới dạng RE.

Trong khi đó, trong ví dụ so sánh 1 và 7 trong đó c là nhỏ hơn 0,025 (có nghĩa là, tỷ lệ của Ni là quá nhỏ), độ dẫn điện ở 25°C là nhỏ hơn 3,0S/cm, và trị số B vượt quá 2500K, cho thấy rằng các viên ép oxit thiêu kết là không dễ dàng có thể sử dụng dưới dạng vật dẫn điện. Lưu ý rằng, ví dụ so sánh 7 thể hiện sự tái tạo hợp phần theo tài liệu sáng chế.

Trong ví dụ so sánh 2 đến 4 trong đó c là lớn hơn 0,300 (có nghĩa là, tỷ lệ của Ni là quá lớn), sự hấp thụ nước bởi viên ép oxit thiêu kết là tương đối lớn, và khả năng thiêu kết này là kém.

Sự hấp thụ nước tương đối lớn, và khả năng thiêu kết này kém cũng được quan sát trong ví dụ so sánh 5 trong đó a là nhỏ hơn 0,459 (có nghĩa là, tỷ lệ của RE là quá nhỏ), và trong ví dụ so sánh 6 trong đó a là lớn hơn 0,535 (có

nghĩa là, tỷ lệ của RE là quá lớn).

FIG.1 thể hiện mối liên hệ giữa độ dẫn điện và nhiệt độ cho ví dụ 1 đến 3, ví dụ 5 đến 7, và ví dụ so sánh 1. Như thể hiện rõ ràng trong FIG.1, ví dụ 1 đến 7 có độ dẫn điện cao hơn so với ví dụ so sánh 1 ngay cả ở nhiệt độ thấp, và sự thay đổi độ dẫn điện phụ thuộc vào nhiệt độ (Trị số B) là nhỏ. Ví dụ 5 đến 7, trong đó b và c thỏa mãn biểu thức $0,200 \leq b \leq 0,375$ và $0,125 \leq c \leq 0,300$, có độ dẫn điện cao hơn so với ví dụ 1 đến 3 ngay cả ở nhiệt độ thấp, và ngay cả trị số B nhỏ.

Hơn nữa, FIG. 2 đến 4 thể hiện biểu đồ XRD của ví dụ 7, ví dụ so sánh 1, và ví dụ so sánh 4, tương ứng. Có thể thấy rằng đỉnh của oxit bậc ba của $RE{\cdot}MO_3$ (M là Co hoặc Ni) là được phát hiện trong ví dụ 7 và ví dụ so sánh 1 (FIG. 2 và 3), và những viên ép oxit thiêu kết bao gồm pha perovskit. Mặt khác, đỉnh của oxit bậc ba của $RE{\cdot}MO_3$ là không được phát hiện trong ví dụ so sánh 4 (FIG.4). Hơn nữa, trong ví dụ 7, đỉnh thuộc $RE(La)_4Co_3O_{10}$ cũng được quan sát ngoài đỉnh oxit bậc ba của $RE{\cdot}MO_3$.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, viên ép oxit thiêu kết mà có độ dẫn điện cao và trị số B nhỏ (hệ số nhiệt độ) và là thích hợp cho việc sử dụng dưới dạng vật dẫn điện (vật dẫn điện), và bảng mạch mà có sử dụng viên ép oxit thiêu kết có thể được đề xuất.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Viên ép oxit thiêu kết, trong đó:

viên ép oxit thiêu kết này được thể hiện bằng công thức hợp phần sau: REaCobNicOx (trong đó RE là nguyên tố đất hiếm, $a + b + c = 1$, và $1,3 \leq x \leq 1,7$);

viên ép oxit thiêu kết này bao gồm pha perovskit với cấu trúc tinh thể oxit loại perovskit;

trong đó a, b, và c thỏa mãn các biểu thức sau đây:

$0,474 \leq a \leq 0,524$,

$0,200 \leq b \leq 0,475$, và

$0,025 \leq c \leq 0,300$; và

trong đó viên ép oxit thiêu kết này còn bao gồm $RE_4Co_3O_{10}$ hoặc $RE_4Ni_3O_{10}$ ngoài pha perovskit.

2. Viên ép oxit thiêu kết theo điểm 1, trong đó RE là La.

3. Viên ép oxit thiêu kết theo điểm điểm 1, trong đó:

RE là La, và

b và c thỏa mãn các biểu thức sau đây:

$0,200 \leq b \leq 0,375$, và

$0,125 \leq c \leq 0,300$.

4. Viên ép oxit thiêu kết theo điểm 1,

trong đó viên ép oxit thiêu kết này hầu như không chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ.

5. Bảng mạch, trong đó viên ép oxit thiêu kết theo điểm 1 được tạo ra dưới dạng lớp dẫn điện trên bề mặt của nền cách điện.

6. Viên ép oxit thiêu kết theo điểm 1,

trong đó viên ép oxit thiêu được tạo ra bằng cách nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1250 đến 1450°C trong thời gian từ 1 đến 5 giờ dưới môi trường không khí hoặc oxy.

7. Vật dẫn điện được tạo ra từ viên ép oxit thiêu kết theo điểm 1.

8. Bảng mạch, trong đó:

lớp dẫn điện được tạo ra trên bề mặt của nền cách điện,

lớp dẫn điện này được định hình bởi viên ép oxit thiêu kết,

viên ép oxit thêu kết này được thể hiện bởi công thức hợp phần sau: REaCobNicOx (trong đó, RE là nguyên tố đất hiếm, $a + b + c = 1$, và $1,3 \leq x \leq 1,7$),

viên ép oxit thiêu kết này bao gồm pha perovskit với cấu trúc tinh thể oxit loại perovskit, và

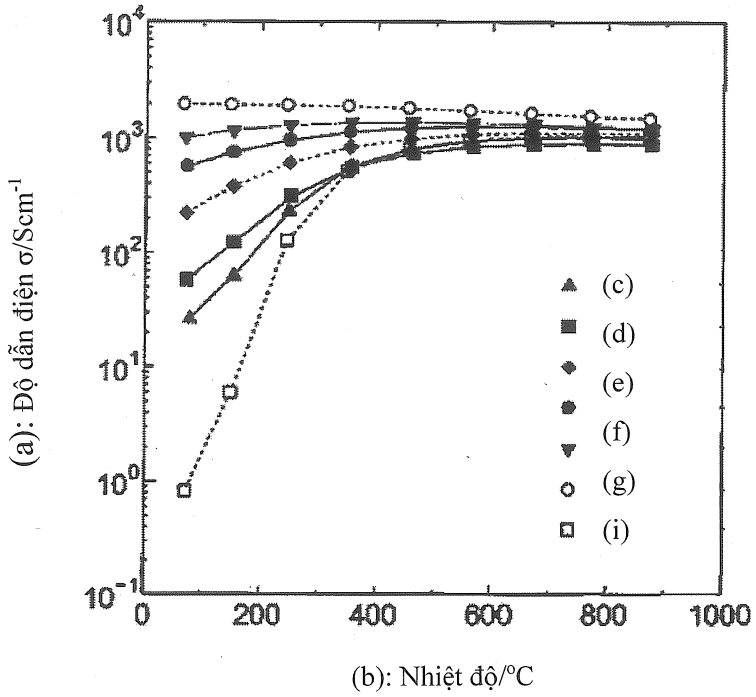
a, b, và c thỏa mãn các biểu thức sau đây:

$0,459 \leq a \leq 0,535$,

$0,200 \leq b \leq 0,475$, và

$0,025 \leq c \leq 0,300$.

FIG.1



(a): Độ dẫn điện

(b): Nhiệt độ

(c): Ví dụ 1

(d): Ví dụ 2

(e): Ví dụ 3

(f): Ví dụ 5

(g): Ví dụ 6

(h): Ví dụ 7

(i): Ví dụ so sánh 1

FIG.2

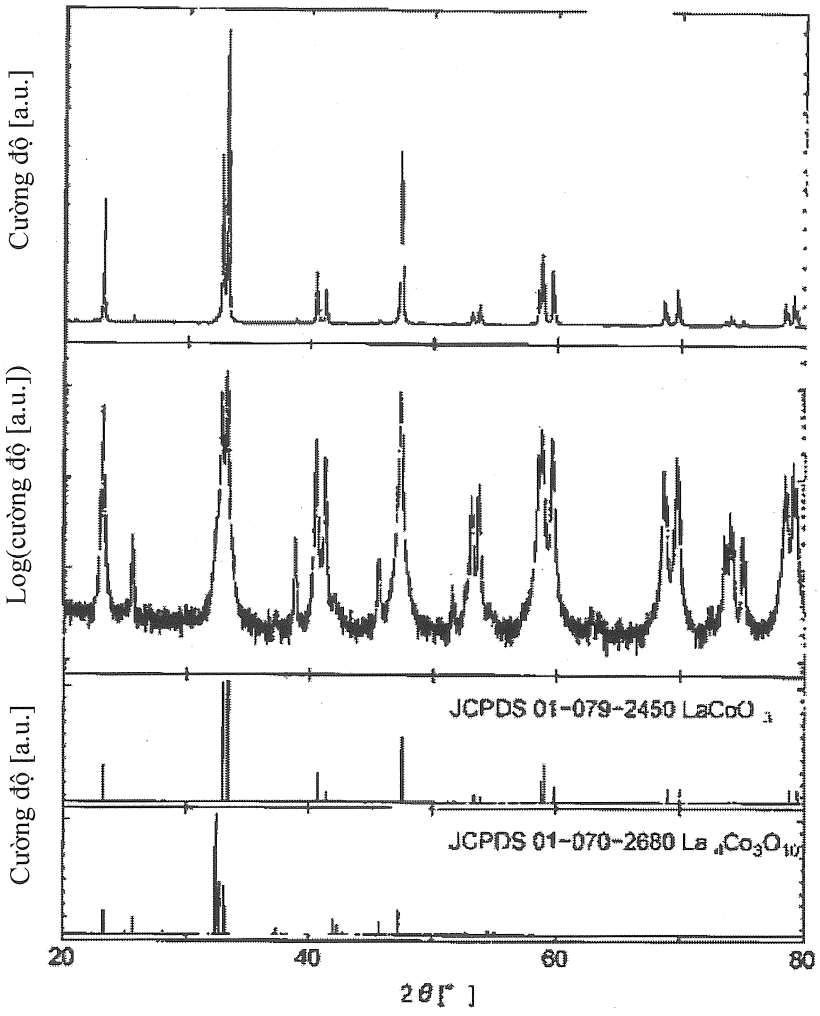

Cường độ [a.u.]
Log(cường độ [a.u.])
Cường độ [a.u.]
JCPDS 01-079-2450 LaCoO 3
JCPDS 01-070-2680 La 4Co3O10
20
40
60
80
2θ[°]

FIG.3

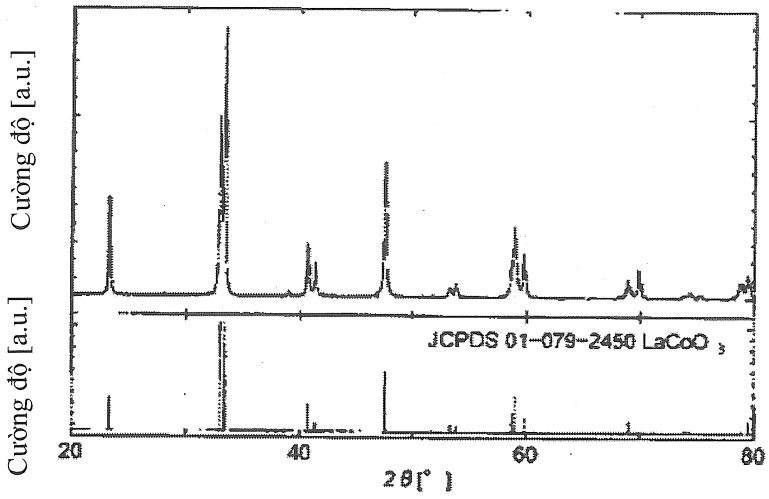
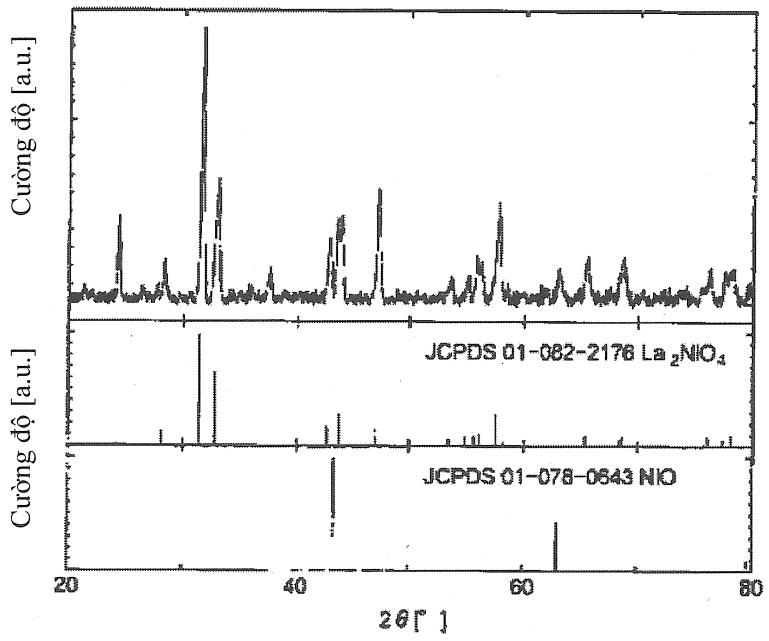

Cường độ [a.u.]
Cường độ [a.u.]
JCPDS 01-079-2450 LaCoO 3
20
40
60
80
2θ[°]

FIG.4


Cường độ [a.u.]
Cường độ [a.u.]
JCPDS 01-082-2176 La 2NiO4
JCPDS 01-078-0643 NiO
20
40
60
80
2θ[°]