

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62514

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.II.1968 (P 125 100)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.III.1971

Kl. 12 n,23 /04

MKP C 01 g, 23/04

UKD 661.882.2

Współtwórcy wynalazku: Władysław Piekarczyk, Mieczysław Chabiera

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Technologii
Elektronowej), Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania spektralnie czystego dwutlenku tytanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spektralnie czystego dwutlenku tytanu z krystaliczną strukturą anatazu, w formie proszku nadającego się do wytwarzania monokryształów rutylu metodą Verneuil'a. Znanych jest wiele metod otrzymywania dwutlenku tytanu w formie proszków, które znajdują zastosowanie przede wszystkim jako pigment znany pod nazwą bieli tytanowej. Tego rodzaju proszki jedynie z trudem dają się stosować do wytwarzania monokryształów rutylu, ponieważ nie są dostatecznie czyste i na ogół wykazują dużą skłonność do zbrylania (aglutynacji).

Proszek odpowiedni do wytwarzania monokryształów można otrzymać przez kalcynowanie siarczany amonowo-tytanowego w temperaturze 850°—1100°C według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2,512,392, tytano-szczawianu amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 700°—800°C (W. Piekarczyk, Reinststoffprobleme, Teil I: Reinststoffdarstellung, Akademie Verlag, Berlin 1966, ss. 213—219) lub przez kalcynowanie w temperaturze 600°—700°C niestechiometrycznego związku strąconego z wodnego roztworu czterochlorku tytanu, kwasu szczawowego i chlorku amonowego w temperaturze 30°—80°C, według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 3,105,743 oraz opisu patentowego NRF Nr 1,191,352. W pierwszym przypadku, z powodu wysokiej temperatury rozkładu siarczany

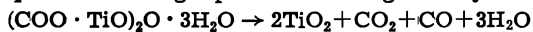
2

amonowo-tytanowego, otrzymuje się proszek z krystaliczną strukturą rutylu. Przez kalcynowanie pochodnych kwasu szczawowego w temperaturze do 800°C otrzymuje się proszek ze strukturą anatazu. Jest on bardziej odpowiedni do wytwarzania monokryształów metodą Verneuil'a, ponieważ topi się szybciej i łatwiej niż proszek ze strukturą rutylu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2,792,287).

Obecność grupy amonowej w wyżej wymienionych związkach stwarza możliwość związania azotu z tytanem i dlatego proszek TiO_2 otrzymany przez kalcynowanie tych związków może zawierać jako zanieczyszczenie niewielką ilość azotu w formie TiN (Č. Barta, II, celostatni konference o monokrystalech v Turnově, Turnov 1956, ss. 70—76). Obecność azotu w proszku wywiera bardzo niekorzystny wpływ na jakość kryształów oraz zachowanie się ich w trakcie wzrostu w piecu Verneuil'a (T. Niemyski, W. Piekarczyk, Elektronika Półprzewodników. Materiały z II Krajowego Sympozjum Elektroniki Półprzewodników, PWN, Warszawa 1969, ss. 129—136).

Proszek TiO_2 otrzymany sposobem według wynalazku pozbawiony jest wyżej wymienionych wad: jest on spektralnie czysty, nie zawiera azotu, ma strukturę anatazu i nie wykazuje skłonności do zbrylania. Według wynalazku bowiem strąca się szczawian tytanu o składzie $(\text{COO} \cdot \text{TiO})_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ze stężonego roztworu wodnego

czterochlorku tytanu i stechiometrycznej ilości nasyconego wodnego roztworu kwasu szczawiowego przez ogrzewanie w temperaturze 80°—90°C, a następnie poddaje się go rozkładowi termicznemu w temperaturze 700°—800°C otrzymując TiO_2 w postaci lekkiego proszku według reakcji:



Strącanie szczawianu tytanu zachodzi w silnie kwaśnym środowisku kwasu solnego, który powstaje wskutek częściowej hydrolizy TiCl_4 . Ponieważ większość metali tworzy szczawiany rozpuszczalne w gorącym kwasie solnym, metale zawarte w materiałach wyjściowych (TiCl_4 ; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; H_2O) i stanowiące ich zanieczyszczenia, nie wytrącają się równocześnie ze szczawianem tytanu lecz pozostają w roztworze. Dzięki temu nie ma miejsca koncentrowanie się zanieczyszczeń w wytrąconym osadzie i otrzymuje się produkt zawierający mniej zanieczyszczeń niż materiały wyjściowe. Dodatkową sprzyjającą tu okolicznością jest mała ilość zużywanego kwasu szczawiowego i wody. Dla otrzymania produktu o czystości spektralnej wskazane jest jednakże stosowanie oczyszczonych surowców. Proszek spektralnie czysty otrzymuje się przy zastosowaniu wody dejonizowanej a następnie destylowanej z naczynia kwarcowego, kwasu szczawiowego o czystości do analizy oraz czterochlorku tytanu destylowanego dwukrotnie, w tym raz z naczynia kwarcowego.

W trakcie kalcynowania, szczawian tytanu, nie topiąc się ani nie rozpuszczając w wodzie krystalizacyjnej, przechodzi w dwutlenek tytanu, tracąc przy tym prawie 45% swojej masy. Produktem rozkładu jest lekka, porowata masa łatwo rozsypująca się na delikatny, sypekli proszek o czystości odpowiadającej czystości szczawianu. Przez zastosowanie szczawianu, w skład którego nie wchodzi grupa amonowa, wyeliminowana została możliwość zanieczyszczenia proszku TiO_2 azotem pochodzącym z tej grupy.

Po przesianiu proszek nadaje się do wytwarzania monokryształów rutylu metodą Verneuil'a a także ceramiki rutylowej i spiekanych tytanianów. Do syntezy tytanianów przez rozkład termiczny szczawianów nadaje się również szczawian tytanu w mieszaninie ze szczawianami odpowiednich metali.

Przykład. Stężony wodny roztwór czterochlorku tytanu, otrzymany przez rozpuszczenie TiCl_4 w wodzie, przy energicznym mieszaniu i chłodzeniu naczynia, w stosunku 1 mol TiCl_4 na 20 moli wody, miesza się z gorącym, nasyconym roztworem 0,5 mola kwasu szczawiowego w 7 moli wody. Otrzymany przezroczysty roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej w temperaturze 80°—90°C w ciągu 2 godzin. W trakcie ogrzewania wytrąca się biały, drobnokrystaliczny osad szczawianu tytanu. Osad odsącza się, przemywa kilkakrotnie gorącą wodą i suszy w temperaturze około 115°C. Wyszuszony osad posiada następujący skład chemiczny:

Ti	33,3%
C_2O_4	30,2%
H_2O	19,5%
Cl	0,3%

który odpowiada wzorowi $(\text{COO} \cdot \text{TiO})_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Następnie osad poddaje się termicznemu rozkładowi przez ogrzewanie w powietrzu do temperatury 800°C w ciągu 3 godzin. Produktem rozkładu jest TiO_2 ze strukturą anatazu w formie białej, kruchej masy nadającej się przesiewać bez uprzedniego mielenia przez sita o przekroju oczek 60 μm . Analiza spektralna wykazała w proszku obecność następujących zanieczyszczeń:

Fe	5.10—50%
Si	10—50%
Mg	10—50%

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania spektralnie czystego dwutlenku tytanu z krystaliczną strukturą anatazu przez kalcynowanie szczawianowych związków tytanu, **znamienny tym**, że strąca się szczawian tytanu o składzie odpowiadającym wzorowi $(\text{COO} \cdot \text{TiO})_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ze stężonego roztworu wodnego czterochlorku tytanu i nasyconego roztworu kwasu szczawiowego wziętego w ilości stechiometrycznej, a następnie otrzymany szczawian tytanu o składzie wyżej podanym kalcynuje się po odsączeniu i wysuszeniu w temperaturze 700°—800°C.