

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 841

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.XI.1968 (P. 129 961)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 19.VII.1973

Kl. 12n,49/00

MKP C01g 49/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Władysław Piekarczyk, Tadeusz Niemyski

Właściciel patentu: Instytut Technologii Elektronowej Naukowo-Produkcyjne Centrum Półprzewodników, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania złożonych tlenków metali lub ich roztworów stałych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania złożonych tlenków metali takich jak ferryty, tytaniany, gliniany, chromiany, niobany i inne, lub ich roztworów stałych w postaci drobnokrystalicznego proszku.

Nieliczne związki tego typu, głównie pochodne metali alkalicznych, można otrzymać na drodze mokrej. Zwykle przygotowuje się je przez prażenie mieszaniny tlenków składowych lub termiczny rozkład odpowiednich związków metali składowych.

Mieszanie tlenków praży się w temperaturach rzędu 1000°—1500°C, ponieważ dopiero w tak wysokich temperaturach szybkość dyfuzji wzajemnej składników w fazie stałej a więc i szybkość syntezy jest zadowalająca. Celem osiągnięcia wysokiego stopnia zmieszania i maksymalnego wzajemnego zbliżenia ziaren tlenków składowych, mieszaninę poddaje się dokładnemu mieleniu. W razie potrzeby operacje mielenia i prażenia powtarza się kilkakrotnie.

Rozkładowi termicznemu poddaje się albo mieszaninę odpowiednich soli, np. azunów amonowych $[(\text{NH}_4)\text{Me}^+(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, albo wspólnie strącany osad mieszany nierozpuszczalnych lub trudnorozpuszczalnych wodorotlenków, szczawianów lub węglanów, lub roztwór stały odpowiednich soli, np. szenitów amonowych $[(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{2+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Przy zastosowaniu jako materiału wyjściowego mieszaniny tlenków lub soli (metoda ceramiczna)

2

z reguły nie osiąga się całkowitej homogenizacji wsadu nawet w wysokich temperaturach. Zwykle otrzymuje się materiał zawierający oprócz syntezowanego związku także pewną ilość niezwiązanych tlenków składowych lub innych faz.

Metoda wspólnego strącania osadów mieszanych w niektórych przypadkach daje dobre rezultaty, z reguły lepsze od metody poprzedniej. Najlepsze wyniki otrzymuje się przez rozkład termiczny roztworów stałych soli (metoda bezdyfuzyjna), i mimo, że metoda ta ma szereg wad, jest stosowana wtedy, gdy wysoka jednorodność materiału odgrywa zasadniczą rolę.

Do zalet metody prażenia należy zaliczyć możliwość dokładnego utrzymania założonego składu, prostotę procesu technologicznego i brak odpadów. Natomiast do wad — małą jednorodność produktu i konieczność dokładnego mielenia mieszaniny tlenków przed i po wypaleniu, co prowadzi zawsze do zanieczyszczenia wsadu.

Głównymi zaletami metody rozkładu termicznego są: możliwość otrzymania wysoce jednorodnego produktu oraz powtarzalność charakterystyk fizyko-chemicznych wsadu. Zasadniczymi wadami są: złożoność procesu technologicznego, trudność utrzymania złożonego składu, konieczność przerabiania dużej ilości surowca, z którego w produkcie końcowym pozostaje tylko mała część masy, wydzielanie się w trakcie kalcynowania dużej ilości gazów zatrujących atmosferę oraz duża ilość bez-

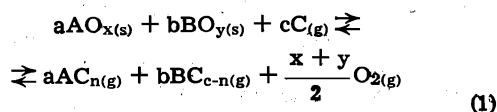
użytecznych wód odpadowych pozostających po strąceniu soli lub wodorotlenków.

Celem wynalazku jest uzyskanie całkowicie prze-reagowanych czyli jednorodnych pod względem chemicznym złożonych tlenków metali lub ich roztworów stałych bezpośrednio z tlenków prostych powszechnie dostępnych w handlu w formie drobnoziarnistych proszków, bez konieczności dodatkowego mielenia mieszaniny i wypalania w bardzo wysokich temperaturach.

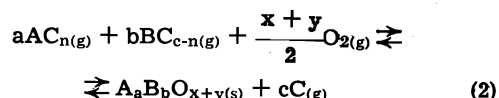
Według wynalazku syntezę tlenków złożonych wykonuje się przez ogrzewanie w zamkniętym reaktorze mieszaniny tlenków składowych wziętych w odpowiednim stosunku w temperaturach od około 500°C wzwyż w obecności gazowego katalizatora. Reakcja syntezy zachodzi tylko wtedy, gdy spełnione są trzy następujące warunki, mianowicie gdy tlenki proste tworzą ze sobą trwałe związki chemiczne o określonym składzie stechiometrycznym lub roztwór stały, gdy pomiędzy katalizatorem i tlenkami składowymi zachodzi odwracalna reakcja chemiczna i gdy produktami reakcji są tylko substancje lotne (gazy lub ciała z wyraźną prężnością pary nasyconej w temperaturze syntezy).

Warunek drugi i ostatni najczęściej spełniają chlor, chlorowódor i niektóre chlorki pierwiastków V i VI grupy układu okresowego np. $AsCl_3$, $SeCl_4$, $TeCl_4$ a także CCl_4 itp.

Proces prowadzony sposobem według wynalazku przebiega w trzech etapach. W pierwszym etapie zachodzi reakcja pomiędzy katalizatorem i tlenkami składowymi według następującego schematu:



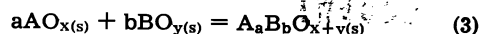
gdzie a, b, c, n, x i y oznaczają współczynniki, A, B i O — składniki, C oznacza katalizator, s — fazę stałą i g — gazową, w drugim etapie następuje wzajemna dyfuzja i mieszanie się gazowych produktów reakcji (1) a w trzecim reakcja pomiędzy nimi z wydzielaniem syntezowanego związku według schematu:



Katalizator wyzwalaający się na końcu procesu ponownie reaguje z tlenkami składowymi i w ten sposób rozpoczyna kolejny cykl. Dzięki temu dla przeprowadzenia syntezy wystarczająca jest niewielka ilość katalizatora w stosunku do masy reagujących tlenków. Wystarczające jest stężenie rzędu 10^{-5} mola na każdy mililitr wolnej przestrzeni w reaktorze. Katalizator spełnia rolę pośrednika ułatwiającego kontakt pomiędzy tlenkami przenosząc je w formie substancji gazowych powstających w wyniku reakcji (1). Dzięki niemu reakcja syntezy może zachodzić pomimo braku ścisłego kontaktu pomiędzy tlenkami i dokładne mielenie mieszaniny tlenków jest zbędne.

Proces syntezy idzie cały czas w prawo aż do

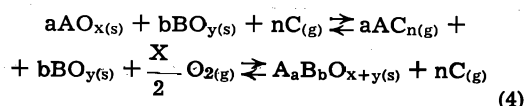
całkowitego związania tlenków składowych według sumarycznej reakcji:



ponieważ tlenek złożony jest bardziej trwały niż mieszanina tlenków prostych.

Po zakończeniu syntezy katalizator pozostaje w równowadze z wytworzonym związkiem. W fazie gazowej oprócz wolnego katalizatora znajdują się równowagowe ilości produktów reakcji (1). W trakcie studzenia wsadu stężenie ich maleje a koncentracja wolnego katalizatora rośnie, ponieważ z reguły reakcja (2) jest reakcją egzotermiczną. Proces ten nie powoduje naruszenia składu stechiometrycznego związku.

W przypadku, gdy jeden ze składników słabo reaguje z katalizatorem synteza może zająć o ile pozostałe składniki reagują odwracalnie i dają lotne produkty reakcji. Wtedy proces zachodzi według schematu:



Czas potrzebny do całkowitego przereagowania mieszaniny zależy bardzo od temperatury syntezy a także aktywności katalizatora względem tlenków składowych. Tlenki bardzo trwałe jak np. Al_2O_3 lub Y_2O_3 , dostatecznie szybko reagują dopiero w temperaturze około 800°C. Ogólnie rzecz biorąc w temperaturze około 500°C czas syntezy wynosi kilka a czasem nawet kilkanaście dób, podczas gdy w temperaturze około 1000°C już tylko kilka godzin.

Po zakończeniu syntezy reaktor z wsadem studzi się razem z piecem do temperatury pokojowej a następnie po otwarciu reaktora produkt przenosi do tygla i ogrzewa w temperaturze zbliżonej lub niższej od temperatury syntezy w zależności od potrzeby w czasie od kilkunastu do kilkudziesięciu minut celem odpędzenia wolnego katalizatora i śladowych domieszek chlorków metali składowych. Ze względu na bardzo małą ilość tych chlorków i proporcjonalny do składu związku stosunek pomiędzy nimi, ten nieznaczny ubytek metali składowych nie wywołuje naruszenia składu produktu.

Sposób według wynalazku umożliwia syntezę złożonych tlenków metali lub ich roztworów stałych bezpośrednio z tlenków prostych bez konieczności dodatkowego mielenia mieszaniny proszków wyjściowych. Metoda nadaje się do syntezy różnego typu tlenków złożonych jak np. spinele żelazowe, glinowe, chromowe — $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4$, granaty żelazowe, glinowe, galowe — $Me_3^{3+}Me_5^{3+}O_{12}$, orto-ferryty — $Me^{3+}Fe^{3+}O_3$, meta-tytaniany — $Me^{2+}TiO_3$, orto-tytaniany — $Me^{2+}TiO_4$ i inne.

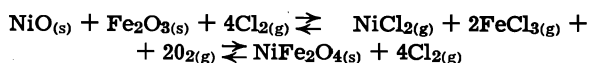
Omawianym sposobem otrzymuje się jednorodny proszek o ściśle określonym składzie i czystości odpowiadającej czystości materiałów wyjściowych. Ponieważ synteza zachodzi w zamkniętym reaktorze bez dostępu powietrza i bez możliwości ulatniania się gazowych produktów reakcji, produkt syntezy ma skład odpowiadający ściśle składowi mieszaniny tlenków. Odnosi się to także do zawartości tlenu.

Rozdrobnienie uzyskiwanego proszku zależy przede wszystkim od temperatury syntezy. Dobierając odpowiednio temperaturę można uzyskać proszek o pożądanej wielkości ziarna. Najbardziej drobnoziarniste proszki, które nadają się i mogą być zastosowane do wytwarzania monokryształów metodą Verneuil'a, uzyskuje się w temperaturach niskich (500°—700°C).

Przykład I. Synteza ferrytu niklowego, NiFe_2O_4 .

Proszki NiO i Fe_2O_3 dokładnie zmieszane w stosunku molowym 1:1 umieszcza się w ampule kwarcowej, z której następnie odpompowuje się powietrze, parę wodną i inne zaadsorbowane gazy. Dla przyspieszenia desorpcji ampulę wraz z mieszaniną tlenków ogrzewa się do temperatury około 500°C. Po uzyskaniu próżni rzędu 10^{-4} — 10^{-5} tora ampulę zamyka się i bez dostępu powietrza wprowadza do niej chlor w ilości około 10^{-5} mola na każdy mililitr niezajętej przestrzeni w ampule, co odpowiada w przybliżeniu ciśnieniu 0,25 atm. (w temperaturze pokojowej).

Następnie ampulę zamyka się przez zatopienie, umieszcza w piecu i ogrzewa w temperaturze 700°—800°C w ciągu kilkunastu godzin. Synteza ferrytu zachodzi według następującego schematu:



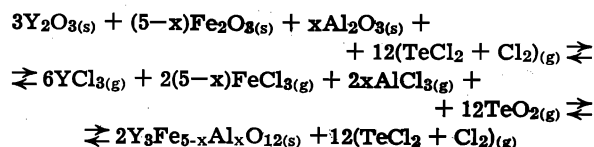
Po ostudzeniu ampulę otwiera się i produkt praży w ciągu kilkunastu minut w temperaturze około 500°C celem odpędzenia śladowych domieszek chlorków niklu i żelaza. Produktem reakcji jest ferryt niklowy w formie czarnego, drobnokrystalicznego proszku ze strukturą spinelu.

Przykład II. Synteza roztworów stałych granatu itrowo-żelazowego i granatu itrowo-glinowego, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ — $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

W ampule kwarcowej umieszcza się dokładnie zmieszane w stosunku molowym $\text{Y}_2\text{O}_3 : (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 3:5$, tlenki itru, żelaza i glinu.

Odpompowanie ampuly wykonuje się analogicznie jak opisano w poprzednim przykładzie. Następnie do ampuly wprowadza się czterochlorek

telluru w ilości około 10^{-5} mola na każdy mililitr wolnej przestrzeni w ampule i po zatopieniu ogrzewa ją w ciągu jednej doby w temperaturze około 900°C. Reakcja syntezy zachodzi według następującego schematu:



Po ostygnięciu ampulę otwiera się i ogrzewa w ciągu kilkudziesięciu minut w temperaturze około 500°C celem odpędzenia czterochloru telluru i śladowych ilości chlorków glinu, itru i żelaza.

Produktem syntezy jest jednofazowy roztwór stały w postaci drobnokrystalicznego proszku ze strukturą granatu o składzie $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$. Zabarwienie proszku zmienia się od czarnego dla $x=0$ do białego dla $x=5$ poprzez całą gamę zabarwienia żółtozielonego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania złożonych tlenków metali lub ich roztworów stałych na drodze termicznej obróbki mieszaniny tlenków składowych wziętych w odpowiednim stosunku **znamienny tym**, że w zamkniętym reaktorze ogrzewa się mieszaninę tych tlenków w obecności gazowego katalizatora w postaci chloru, chlorowodoru lub chlorków pierwiastków V i VI grupy układu okresowego takich jak AsCl_3 , SeCl_4 , TeCl_4 a także CCl_4 w temperaturze co najmniej 500°C, po czym po całkowitym związaniu tlenków składowych na odpowiedni złożony związek tlenkowy, reaktor wraz z wsadem studzi się do temperatury pokojowej i otwiera, a wyzwolony na końcu procesu katalizator i ślady chlorków metali składowych usuwa się z produktu przez odparowanie.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości 10^{-5} mola na każdy mililitr wolnej przestrzeni w reaktorze.