



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 82/97

(51) Int.Cl.⁶ : C01F 5/04
C01F 11/02

(22) Anmeldetag: 21. 1.1997

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1997

(45) Ausgabetag: 25. 6.1998

(56) Entgegenhaltungen:

DE 3636704A1 DE 3418424A1

(73) Patentinhaber:

KNÖZINGER ERICH DR.
A-3400 KLOSTERNEUBURG, NIEDERÖSTERREICH (AT).
HOFMANN PETER DIPL.CHEM.
A-1080 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREAKTIVEN UND HOCHREINEN NANOKRISTALLINEN
ERDALKALIMETALLMISCHOXIDEN

(57) Die Erfindung ermöglicht die Herstellung von nanokristallinen, hochreinen Erdalkalimetallmischoxiden mit über die Produktionsdauer konstanter Zusammensetzung durch Einführung eines über einen Trägergasstrom eingebrachten, zwei Erdalkalimetalldämpfe enthaltenden Dampfgemisches in eine Reaktionszone, in der elementarer Sauerstoff als Oxidans zu dem Erdalkalimetalldampfgemisch eingeleitet wird; die sich dort bildenden Erdalkalimetallmischoxide werden durch raschen Transport aus der heißen Reaktionszone in Bereiche bei Raumtemperatur als Ungleichgewichtsfestkörper abgeschreckt; in einem Probenauflangs- und Sammelbereich werden die Erdalkalimetallmischoxide von der Reaktionsmischung abgetrennt und mittels eines Filters abgeschieden.

B
906
403
AT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von nanokristallinen, hochreinen Erdalkalimetallmischoxiden durch chemische Gasphasendeposition.

Es ist allgemein bekannt, daß Kleine Teilchen verschiedener reiner Metalloxide, z.B. Magnesiumoxid und Calciumoxid, eine ausgezeichnete Wärmewiderstandsfähigkeit aufweisen und ausgezeichnete elektrisch isolierende Eigenschaften haben und infolgedessen in vorteilhafter Weise zur Herstellung von keramischen Materialien, Katalysatoren, Pigmenten oder Füllstoffen auf den verschiedensten technischen Gebieten Verwendung finden. Im besonderen zeigt sich, daß sehr kleine Erdalkalimetalloxide besondere chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, welche sich stark von denen der makroskopischen Kristallite unterscheiden. Diese Eigenschaften sind geändertes Sinterverhalten, hohe katalytische Aktivität, eine extrem hohe spezifische Oberfläche, eine große Oberflächenenergie und geänderte optische Eigenschaften.

Theoretische Berechnungen lassen für Erdalkalimetallmischoxide zusätzlich noch überraschende Eigenschaften erwarten, die nicht auf additiven Effekten beruhen. Dabei geht es um thermische Stabilität, Basizität und erhöhte Reaktivität der Oberfläche, sowie um Segregation.

Stand der Technik ist, daß entweder nur naßchemische Verfahren Anwendung finden (mit Nachteilen bzgl. Lösungsmitteleinflüssen, und starker thermischer Belastung der Proben während der Herstellung) oder aber die Gasphasendeposition sich auf die reinen Erdalkalimetalloxide beschränkt (z.B. Patentdokumente DE 3636704 A1, DE 3418424 A1). Unsere Erfindung aber ermöglicht die Vorteile der Gasphasenreaktion (große spezifische Oberfläche, hohe Reinheit, Mischung von sonst nicht mischbaren Substanzen unabhängig vom Mischungsverhältnis, Ausbildung von Oberflächenfilmen auf MgO) mit den angestrebten Eigenschaften des Mischoxides zu verbinden (geänderte Basizität, Stabilität, Reaktivität).

Die erwähnten Eigenschaften eröffnen für nanokristalline Erdalkalimetallmischoxideneue Anwendungsbiete, z.B. als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Katalysatoren, gesinterten Stoffen, porösen Materialien, Sensormaterialien und Pigmenten.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in vorteilhafter Weise in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung (Fig. 1), wie im folgenden näher beschrieben, durchführen:

- a) eine bezüglich maximaler Ausbeute und konstanter Zusammensetzung des Mischoxids geregelten thermischen Verdampfung (Ofen 3, 4) aus zwei, jeweils ein Erdalkalimetall enthaltenden Magnesiaschiffchen (1, 2).
- b) die Durchmischung und der Transport des Dampfes mittels Argon (8) in einem inneren Quarzrohr (5).
- c) die Oxidation des Metaldampfes mit molekularem Sauerstoff (7) am Ende des inneren Quarzrohres (5) unter Bildung der Erdalkalimetallmischoxide (Reaktionszone).
- d) die Probenentnahme mittels eines Probennehmers, welcher aus folgenden Teilen besteht: Sieb zur Abscheidung und Speicherung der Stichproben (14, Halterung 15), eine Schiebedurchführung (17); die das Bewegen der Siebe in der Strömung erlaubt, Dichtringe (16), die die einzelnen Proben vor Verunreinigungen schützen.
- e) die Umlenkung des Gas/Teilchenstroms vor bzw. nach der eigentlichen Produktion, zur Vermeidung von Verunreinigungen der Hauptfraktion mittels eines Bypasses (Ventil 11 geschlossen Ventil 9 geöffnet).
- f) die Trennung des Mischoxides vom Gasstrom und Sammlung des Mischoxides mittels eines Edelstahlnetzes (12).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Beispielen und Testbeispielen beschrieben:

Beispiele:

In der nachfolgenden Tabelle 1 werden Parameter aufgelistet, die es gestatten, CaO/MgO-Mischoxide variabler, aber einheitlicher Zusammensetzung zu erzeugen. Jede Zeile entspricht einem Beispiel.

Tabelle 1

	X _{CaO}	Temperatur T ₁ [°C](1)	Temperatur T ₂ [°C](2)	Schiffchen bei T ₂ (2)	Schiffchen bei T ₁ (1)
5	0.00	615	620	-	2•Mg
	0.02	615	640	1•Ca	2•Mg
	0.03	625	670	1•Ca	2•Mg
	0.04	625	650	1•Ca	2•Mg
	0.05	625	660	1•Ca	2•Mg
10	0.10	630	680	1•Ca	2•Mg
	0.11	630	680	1•Ca	2•Mg
	0.17	620	670	1•Ca	2•Mg
	0.24	630	690	1•Ca	2•Mg
	0.27	630	710	1•Ca	2•Mg
15	0.33	630	740	1•Ca	2•Mg
	0.47	630	790	1•Ca	1•Mg
	0.62	630	790	2•Ca	1•Mg
	0.70	620	790	2•Ca	1•Mg
	0.71	610	790	2•Ca	1•Mg
20	0.87	520	800	2•Ca	1•Mg
	0.93	500	820	2•Ca	1•Mg
	0.95	500	820	2•Ca	1•Mg
	1.00	630	820	2•Ca	1•Mg
	T ₁ , T ₂ : Starttemperatur im jeweiligen Ofen (3, 4, Fig.1), wobei T ₁ konstant gehalten wird, während T ₂ - in geeigneter Weise programmiert - über die Dauer eines Produktionszyklus erhöht werden muß, (um Teilchen konstanter Zusammensetzung zu erhalten (s.o.).				

Bei allen Beispielen werden Ausgangssubstanzen der Reinheit Ar 4.8, O₂ 4.8, Ca 99%, Mg 99% verwendet. Die Ausbeute belief sich auf ~1g Mischoxid. Der Gesamtdruck in der Apparatur bewegt sich während der Herstellung zwischen 10 und 30mbar. Die Massenflußströme betragen 1000 Standard Kubikzentimeter pro Minute Ar, 70 Standard Kubikzentimeter pro Minute O₂.

Testbeispiele:

Die große spezifische Oberfläche und die erhöhte Stabilität der über CVD hergestellten Mischoxide nach thermischer Belastung der Proben zeigt Tab.2.

Tabelle 2

		MgO	CaO	Ca _{0.2} Mg _{0.8} O
45	spez. Oberfläche nach Herstellung der Probe [m ² /g]	400	540	400
50	spez. Oberfläche nach Temperung der Probe bei 900°C für 20min [m ² /g]	280	70	330

Tab. 2 Einfluß der Ausheiztemperatur (20min) auf die spezifische Oberfläche der nanostrukturierten Erdalkalimetalloxide (ausgewertet nach BET. Adsorptiv: N₂).

Die mittels CVD hergestellten Erdalkalimetalloxide weisen direkt nach der Herstellung spezifische Oberflächen von mehr als $400\text{m}^2/\text{g}$ auf. Durch die Temperung der Proben bei 900°C (20min) verliert das Mischoxid MgO/CaO weit weniger an spezifischer Oberfläche durch Sinterung als die reinen Komponenten CaO und MgO . Die erhöhte Reaktivität von CaO/MgO -Mischoxiden (vergleichen zu MgO) wird IR-spektroskopisch nachgewiesen (Fig.2, Aktivierung der nanostrukturierten Oxidproben bei 900°C (20min) im Vakuum). Figur 2 zeigt IR-Spektren von chemisorbiertem Methan (1.3mbar Methan über beiden Proben. Rotationsfeinstruktur um 3017cm^{-1} von gasförmigem Methan). Das Signal der adsorbierten Kohlenwasserstoffe (Banden bei 2810 und $2740/2773\text{cm}^{-1}$) ist auf dem Mischoxid um mehr als eine Größenordnung intensiver als auf reinem MgO .

Den Nachweis einer Mischphasenbildung bis zu $X_{\text{CaO}} = 0.1$ liefert die Röntgenpulverdiffraction. Mit dieser Methode wird bis zu $X_{\text{CaO}} = 0.1$ eine, der Vegard'schen Regel folgende, Aufweitung des MgO -Gitters beobachtet. Bei höheren CaO -Gehalten wird, bis $X_{\text{CaO}} = 0.34$, röntgenographisch keine CaO -Phase detektiert und die Gitterkonstante bleibt weitgehend konstant auf dem Wert für $X_{\text{CaO}} = 0.1$. Das nicht im Kristallit gebundene CaO liegt somit als Oberflächenfilm vor.

75

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen, hochreinen Erdalkalimetallmischoxiden durch Oxidation eines Transportgas/Erdalkalimetalldampfgemisches mit molekularem Sauerstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß folgende Verfahrensstufen vorgesehen sind:
Gezielte Erzeugung und Durchmischung eines aus zwei Erdalkalimetalldämpfen und einem Transportgas bestehenden gasförmigen Reaktionsgemisches,
Einführung von elementarem Sauerstoff in eine Reaktionszone zu dem Reaktionsgemisch, schneller Abtransport der entstehenden Erdalkalimetallmischoxide aus dem heißen Bereich in einen Bereich niedriger Temperatur (Raumtemperatur),
Einführen des Gasstroms, welcher die nanokristallinen Erdalkalimetallmischoxidpartikel enthält, in eine Mischoxidauffangzone.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch programmierte Variation der Ofentemperaturen die Zusammensetzung der Mischoxide über die Produktionsdauer konstant gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis der Metaldämpfe und der **dadurch gekennzeichneten** Mischoxidzusammensetzung zwischen 0 und 1 variiert werden kann.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Homogenität bzgl. der molaren Zusammensetzung der entstehenden Erdalkalimetallmischoxide während der Produktion im zeitlichen Verlauf kontrolliert werden kann und bei Abweichungen von Toleranzwerten durch eine programmierte Temperaturänderung ΔT an einer der zwei Verdampferquellen auszugleichen ist (Ausgleich von sich, während der Produktionszeit, ändernden Verdampfungsgraten).
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Herstellung bei 10-30mbar erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strömungsgeschwindigkeit zwischen 1 und 4m/s liegt.
7. Vorrichtung zur Herstellung von nanokristallinen, hochreinen, homogenen Erdalkalimetallmischoxiden, **gekennzeichnet** durch:
 - (A) eine Düse mit offener Stirnseite zum Einführen eines Gemisches aus Transportgas und den Dämpfen von 2 Erdalkalimetallen in einen Bereich, in dem molekularer Sauerstoff auf dieses Gemisch trifft (Reaktionszone).
 - (B) einen Probennehmer, der mittels darauf befindlichen Sieben eine Probenentnahme ermöglicht.
 - (C) eine Auffangvorrichtung, die das Reaktionsgemisch in die entstandenen festen Erdalkalimetallmischoxide und die gasförmigen Komponenten auftrennt.
 - (D) einen Bypass, der es erlaubt, die Vor- bzw. Nachfraktion von der Hauptfraktion zu trennen.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

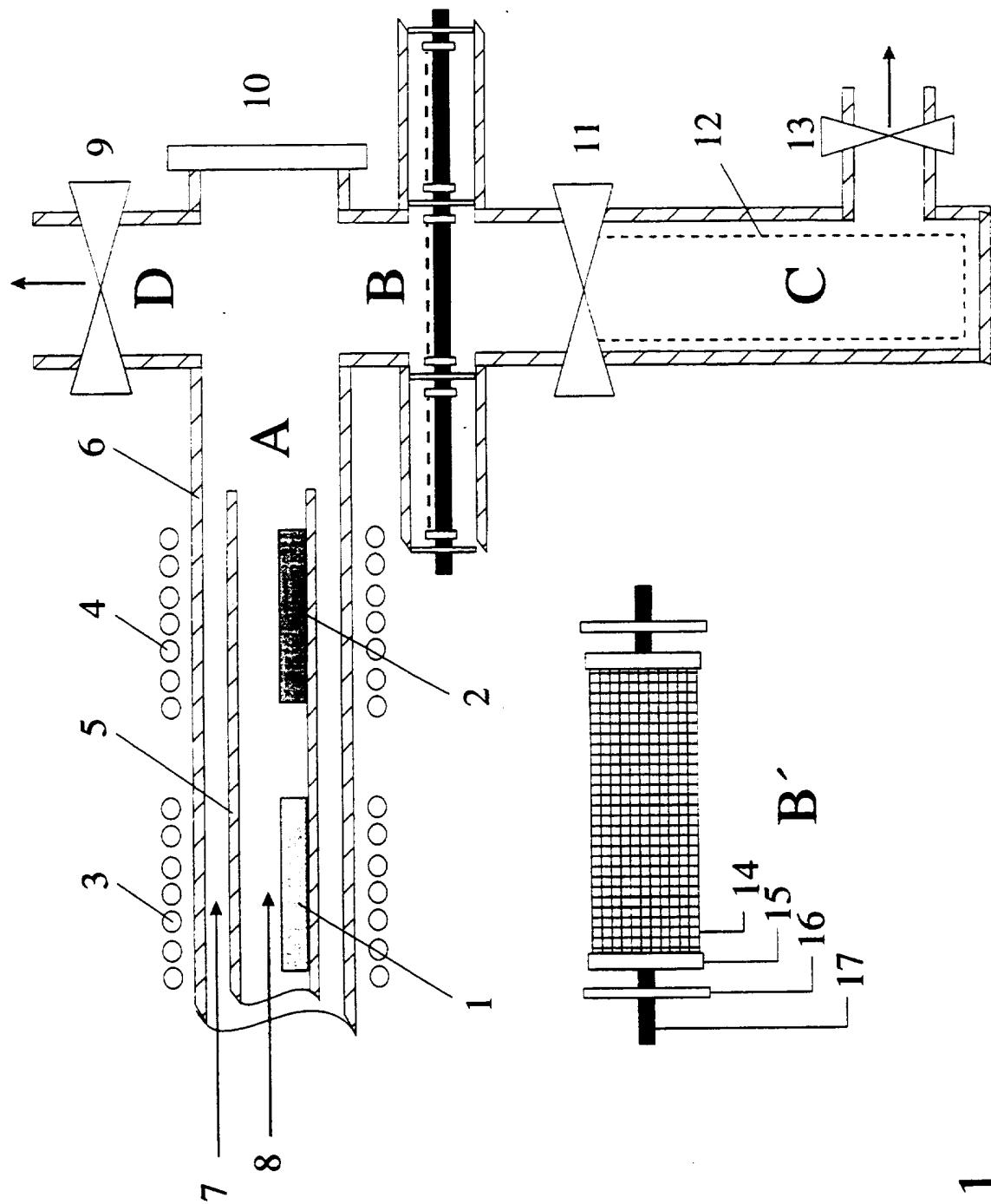


Fig. 1

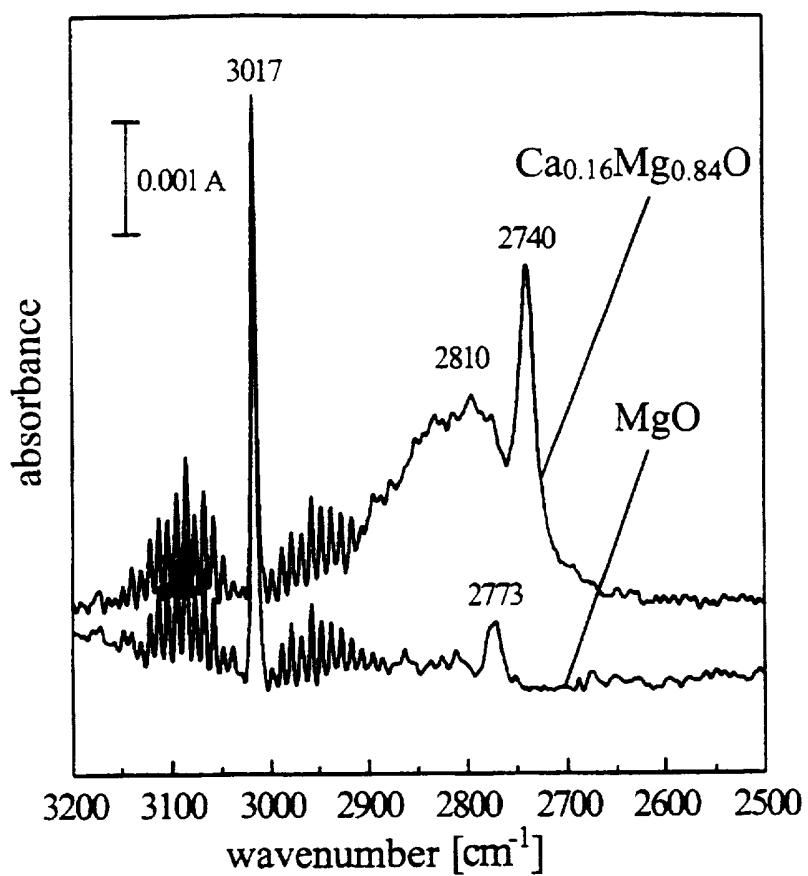


Fig. 2