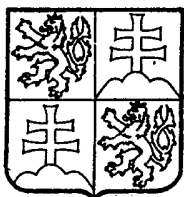


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 734

(21) PV 789-89.P
(22) Přihlášeno 07 02 89

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 06 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 F 11/02

(75) Autor vynálezu

NIŽŇANSKÝ DANIEL RNDr., OLDŘICHovice,
HANSLÍK TOMÁŠ ing. CSc.,
ZAPLETAL VLADIMÍR ing. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob přípravy prekurzorů pro směsné oxidy kovů

(57) Příprava prekurzorů směsných oxidů kovů se provádí redukčním rozkladem směsných roztoků dusičnanů zúčastněných kovů komplexotvornou polykarbonovou organickou kyselinou za zvýšené teploty v prostředí s řízenou hodnotou kyselosti. Způsob umožňuje dospět k prekurzorům směsných oxidů kovů, jako jsou vysokoteplotní supravodivé oxidy či magnetické oxidy, jež poskytují vyšší užité vlastnosti finálních směsných oxidů, např. vyšší obsah supravodivé fáze.

Vynález se týká přípravy prekurzorů pro směsné oxidy kovů, zahrnující zejména kovy z I. vedlejší, II. hlavní, III. a IV. hlavní i vedlejší, V. hlavní a VIII. vedlejší podskupiny periodického systému prvků. Vybrané kombinace těchto směsných oxidů mají technicky důležité vlastnosti, jako jsou magnetismus anebo supravodivost.

Prekurzorem směsného oxidu se rozumí látka, která obsahuje všechny nebo většinu složek směsného oxidu v nesloučené anebo nedokonale sloučené formě či v jiné krystalografické modifikaci (modifikacích).

Směsné oxidy kovů se v současné technické a výzkumné praxi připravují řadou různých metod, jež uvedeme jen stručně. Nejobvyklejším způsobem je tzv. keramický postup, který záleží ve vytvoření intimní směsi oxidů a/nebo uhličitánů příslušných kovů mechanickou cestou, zpravidla suchým či mokřým mletím a v následujícím vyžhání získané směsi vhodným režimem tak, aby přítomné složky zreagovaly na žádoucí směsný oxid. Tento postup je energeticky náročný (mletí) a ze zásadních důvodů jím nelze dosáhnout menších velikostí primárních částic než několik mikronů. Velikost primárních částic má však pro rychlost a stupeň přeměny difuzní reakce v tuhé fázi, kterou finální produkt zpravidla vzniká, kritický vliv. To se projevuje nejen na rychlosti reakce, ale často i na potřebné reakční teplotě.

Z tohoto důvodu bylo navrženo několik způsobů, jež mají nevýhody keramického postupu odstranit tím, že získají jemné částice prekurzoru chemickou reakcí a vytvoří quasi-homogenní směsi chemickou nebo fyzikálně chemickou cestou.

Patří sem především metody koprecipitační, metody vakuové dehydratace za nízké teploty (tzv. freeze-drying) a metody sol-gel.

Koprecipitační postupy zpravidla poskytují směsné sraženiny nerozpustných sloučenin zúčastněných prvků, jen ve výjimečně příznivých případech sraženiny jejich směsných sloučenin. Použití koprecipitace je tudíž omezeno jen na případy, kdy lze nalézt aniont, jehož soli zúčastněných kovů se vylučují kvantitativně za stejných podmínek a je možno jej termicky rozložit za teplot, které nepřevyšují mez stability žádoucího produktu. Přitom se nesmí produkty rozkladu v materiálu chemicky ani fyzikálně vázat.

Metoda vakuové dehydratace poskytuje pravděpodobně nejjemnější primární částice prekurzorů a spočívá v odpaření ztuhlých (zmrzlých) zpravidla vodných roztoků směsi solí za velmi nízkých teplot ve vysokém vakuu. Již z toho je zřejmé, že jde o způsob velmi nákladný a využitelný prakticky jen ve zcela mimořádných případech.

Metoda sol-gel záleží v přeměně roztoku směsi sloučenin zúčastněných prvků, např. alkoholátů křemíku a některých kovů, chemickou cestou, např. řízenou hydrolýzou, na zpravidla hydroxidový gel využívá immobilizace iontů ve viskózním prostředí k výraznému omezení růstové fáze vznikajících krystalů. V krajním případě tento způsob umožňuje dosažení skelného stavu za nízké teploty.

Modifikací metody sol-gel je tzv. citrátová metoda, která spočívá v reduktivním rozkladu směsného roztoku dusičnanů zúčastněných kovů kyselinou citronovou (Wang H. H. et al., Inorg. Chem. 26 (1987) 1474 až 1476; Chung-Tse Chu a Dunn B., Comm. Am. Ceram. Soc. 70 (12) C-375-C377 (1987); Pernet M. et al., IEEE Trans. Mag. 24 (2) 1898 (1988)). Kyselina citronová slouží zároveň jako komplexotvorné činidlo, jež má udržet kovové ionty v roztoku až do konce zahušťování a počátku rozkladu reakční směsi. K témuž účelu, a pro zvýšení viskozity a bodu varu, se přidává glykol. Uváděná množství těchto přísad jsou poměrně značná. Wang et al. přidávají na každý gram konečného produktu (poč. jako oxid) 1,3 g kyseliny citronové a 1,1 mL glykolu, zatímco Chu a Dunn uvádějí gramekvivalent kyseliny citronové na gramekvivalent kovu, což reprezentuje v prvním případě 720 g kyseliny citronové a 610 mL glykolu a v druhém případě 833 g kyseliny citronové na 1 mol oxidu složení $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (M. v. 554,26), což je známý supravodič. Je třeba uvést, že v práci Chu a Dunna, která se týká výhradně systému Y-Ba-Cu-O, je diskutován příznivý vliv snížení kyselosti

výchozího citrátového roztoku na průběh kalcinační reakce a přisuzuje se zvýšení stability citrátových komplexů barya v roztoku.

Předmětem vynálezu je zjištění, že prekursor směsných oxidů kovů, poskytující žádoucí vlastnosti směsných finálních oxidů ve zvýšené míře, lze získávat rozkladem směsných roztoků vhodných solí komponentních kovů potom, co byla kyselost těchto roztoků upravena na předem zjištěnou hodnotu pH bez ohledu na to, zda při této kyselosti dochází nebo nedochází k vylučování jednoho nebo více hydroxidů a/nebo oxidhydroxidů komponentních kovů.

Podstatou vynálezu je dále zjištění, že pro vznik intimní reaktivní směsi částic prekursoru je velmi výhodné, jestliže je během procesu tvorby prekursoru splněno několik předpokladů, zejména:

- a) Zvýšení hodnoty pH reakční směsi, jímž se dosáhne snížení stability kovových iontů v roztoku, usnadní se jejich hydrolytické vylučování a výrazně zlepší schopnost adsorpce na vznikající pevné fázi, ať už tato vzniká ve směsi následkem hydrolýzy solí anebo jejich rozkladem.
- b) Snížení obsahu organických látek na minimum, které přibližně odpovídá množství, potřebnému pro (redukční) rozklad dusičnanů přítomných kovů. Organické látky a jejich rozkladné produkty (uhlík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a jiné) jsou příčinou tvorby obtížně rozložitelných uhličitánů (zejm. kovů alkalických zemin) a působí jako bariéry ztěžující difuzní procesy při tepelném zpracování prekursorů. Kromě toho jeví nepříznivé redukční účinky a ztěžují oxidaci finálních produktů, která je někdy kritickým krokem syntézy, např. u vysokoteplotních supravodivých oxidů.

Bylo dále zjištěno, že příznivý účinek dosažený zvýšením hodnoty pH reakční směsi se objevuje i tehdy, jestliže v takové směsi dojde ještě před počátkem rozkladu aniontů k hydrolytickému vyloučení hydroxidu a/nebo hydratovaného oxidu či bazické soli jednoho nebo více přítomných kovů, jako je tomu vždy, když směs obsahuje vizmut. To je důkazem, že uvedený efekt nesouvisí se zvýšením stability organických komplexů některého z přítomných kovů, tj. toho, který tvoří nejlabilnější komplex. To je ostatně potvrzeno zjištěním, že se uvedený příznivý účinek pozoruje i v systémech, kde se ve formě takových komplexů může nacházet jen zlomek celkového obsahu přítomných kovových iontů.

Postup přípravy prekursorů pro směsné oxidy kovů podle vynálezu se v porovnání se známými metodami vyznačuje zásadními přednostmi, které spočívají především ve:

- a) Výrazném snížení spotřeby organické (komplexotvorné) kyseliny použité v tomto případě ve funkci redukčního činidla. Při postupu podle vynálezu činí tato spotřeba přibližně 0,1 g na každý gram konečného oxidu, což je 13krát méně, než uvádějí Wang et al. (cit. vpředu) a 15krát méně, než uvádějí Chu a Dunn (cit. vpředu). Potřeba glykolu úplně odpadá. Kromě toho je zřejmé, že k redukci je možno použít většinu podobných polykarbonových, příp. hydroxykarbonových kyselin, jako je např. kyselina vinná.
- b) Výrazném rozšíření možností aplikace této metody na takové směsi dusičnanů kovů, které není možné udržet v roztoku mimo silně kyselé prostředí (vizmut, titan atd.), protože bylo prokázáno, že vyloučení hydrolyzátu nijak záporně neovlivňuje výsledek procesu.

Postup podle vynálezu se de facto vyhýbá zvyšování viskozity reakční směsi pomocí přísad, a k tomuto cíli využívá tvorby amorfních objemných sraženin hydratovaných oxidů či hydroxidů přítomných kovů. Tím zároveň využívá potenciálu, který pro styk jednotlivých reakčních složek skýtá adsorpce kovových iontů na velkém povrchu takové sraženiny.

Praktické provedení vynálezu je přibliženo pomocí následujících příkladů, jež zároveň osvětlují rozsah, v němž lze ovlivňovat žádoucí vlastnosti finálních směsných oxidů na technicky významných materiálech; tyto příklady nemají nijak omezovat obsah či rozsah vynálezu.

Příklad 1

Výchozí směsný roztok připravený smísením zanalyzovaných roztoků jednotlivých dusičnanů

měl ve všech pokusech složení:

100 ml 0,25 M dusičnanu vizmutitého (okyselen HNO_3), 25 ml 1 M dusičnanu vápenatého, 25 ml 1 M dusičnanu strontnatého, 50 ml 1M dusičnanu měďnatého a 1,5 g kyseliny citronové. V jednotlivých pokusech byla kyselost roztoku upravena na udanou hodnotu pH amoniakem. 200 ml výchozího směsného roztoku bylo zahříváno za stálého míchání ve 400 ml kádince na ploténce elektrického vařice k varu a nakonec za rozkladu, který se projevoval únikem plynných oxidů dusíku, odpařeno do sucha. Pevný podíl byl potom zbaven zbytků organických látek a NO_x ohřevem na ploténce na teplotu 450 až 500 °C. Vzniklý prekurzor vysokoteplotního supravodivého oxidu byl zpracován 48 hodinovou kalcinací při 820 °C, slisován do tablet a znovu kalcinován 60 hodin při 850 až 860 °C a potom temperován 72 hodin při teplotě 450 až 550 °C. Tabulka 1 uvádí relativní zastoupení jednotlivých supravodivých fází ve finálních oxidech, jak byla odečtena z měření střídavé susceptibility.

Tabulka 1

Vzorek	pH roztoku	Fáze I %	Fáze II %	Fáze III %
1	0,5	-	24	75
2	2,0	50	42	8
3	4,0	57	43	-
4	7,0	60	40	-

Fáze I - $T_k = 106$ až 107 K, Fáze II - $T_k = 85$ až 89 K, Fáze III $T_k < 55$ K

Příklad 2

Stejně jako v příkladu 1 byl připraven výchozí roztok smíšením 40 ml 1 M dusičnanu yttritého, 320 ml 0,25 M dusičnanu barnatého, 120 ml 1 M dusičnanu měďnatého a přidáním 2 g kyseliny citronové.

Po úpravě hodnoty pH byl prekurzor vysokoteplotního supravodivého oxidu připraven stejně jako v příkladu 1. Prekurzor byl potom vyžhán v práškovém stavu při teplotě 920 až 930 °C, slisován do tablet a znovu žhán 60 hodin při teplotě 950 °C. Tableta byla potom zahřívána v kyslíkové atmosféře na 500 až 550 °C po dobu 48 hodin. Tabulka 2 uvádí teploty přechodu jednotlivých vzorků do supravodivého stavu, zjištěné měřením odporu, v závislosti na hodnotě pH výchozího roztoku.

Tabulka 2

Vzorek	ph roztoku	T_k [K]
1	0,5	72
2	1,5	74
3	4,5	78
4	6,5	86

Příklad 3

Stejně jako v příkladu 1 byl připraven výchozí roztok o tomto složení 60 ml 0,25 M dusičnanu vizmutitého, 40 ml 0,25 M dusičnanu olovnatého, 20 ml 1 M dusičnanu vápenatého, 30 ml 1 M dusičnanu strontnatého, 45 ml 1 M dusičnanu měďnatého.

K roztoku bylo nakonec přidáno 1,5 gramu kyseliny citronové. Po zpracování, obdobně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že tableta byla kalcinována 48 hodin při 840 až 855 °C a temperována při 450 až 500 °C 48 hodin, bylo dosaženo tohoto relativního zastoupení supravodivých fází (stříd. susceptibilita):

Tabulka 3

Vzorek	pH roztoku	Fáze I %	Fáze II %	Fáze III %
1	0,5	20	60	20
2	5,5	80	18	-

Příklad 4

Byl připraven výchozí roztok smíšením 112 ml 1 M dusičnanu železitého, 40 ml 0,25 M dusičnanu barnatého, 20 ml 0,20 M dusičnanu cínatého, 20 ml 0,20 M dusičnanu kobaltnatého, a přidáno 1,5 g kyseliny citronové.

Roztok byl zpracován tak, jak se popisuje v příkladu 1. Získaný prekurzor směsného oxidu byl vyžhán při 950 °C (24 hodin). Hodnota pH výchozího roztoku byla před ohřevem upravena amoniakem. Byly změřeny základní magnetické vlastnosti produktu.

Tabulka 4

Vzorek	pH roztoku	H_C	J_m	J_r
1	0,5	784	356	212
2	4,0	630	752	430

$$H_C = |A \cdot \text{cm}^{-1}|$$

$$J_m, J_r = |10^{-4} \cdot T \cdot g^{-1} \cdot \text{cm}^3|$$

Příklad 5

Podobně jako v příkladu 4 byly připraveny substituované hexaferity barnaté s cílem snížení hodnoty H_C (koercivity) a zvýšení hodnot magnetizace v nasycení J_m a remanentní magnetizace J_r . Po zpracování roztoků o výchozí hodnotě pH 4,5 byly získané prekurzory žháný 24 hodin na teplotu 950 °C.

Tabulka 5

Složení vzorku	H_C	J_m	J_r
BaFe ₁₂ O ₁₉	1 564	310	146
BaYFe ₁₁ O ₁₉	678	318	123
BaBiFe ₁₁ O ₁₉	1 034	497	313
BaAlFe ₁₁ O ₁₉	1 135	353	240
BaTi _{0,5} Co _{0,5} Fe ₁₁ O ₁₉	830	754	440

$$H_C = |A \cdot \text{cm}^{-1}|$$

$$J_m, J_r = |10^{-4} \cdot T \cdot g^{-1} \cdot \text{cm}^3|$$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy prekurzorů pro směsné oxidy kovů zahrnující kovy z I. vedlejší, II. hlavní, III. vedlejší, IV. hlavní a vedlejší, V. hlavní a VIII. vedlejší podskupiny periodické soustavy prvků rozkladem směsných roztoků dusičnanů, případně reakčních směsí obsahujících dusičnany a/nebo hydratované oxidy a/nebo hydroxidy těchto kovů v přítomnosti komplexotvorných organických kyselin za zvýšené teploty, vyznačující se tím,

že se rozklad takového roztoku, případně reakční směsi, provede po úpravě kyselosti roztoku nebo směsi na stav charakterizovaný hodnotou pH v rozmezí 4 až 7.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se komplexotvorná organická kyselina použije v množství, které odpovídá nejméně jedné dvacetině a nejvíce jedné pětině hmotnostního množství finálního směsného oxidu.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že kovem z I. vedlejší podskupiny periodického systému je měď, kovy z II. hlavní podskupiny jsou vápník, stroncium a baryum, kovy z III. vedlejší podskupiny jsou yttrium, lanthan a lanthanidy, kovy ze IV. hlavní a vedlejší podskupiny jsou titan, cín a olovo, kovem z V. hlavní podskupiny je vismut a kovy z VIII. vedlejší podskupiny jsou kobalt, železo a nikl.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že komplexotvornou organickou kyselinou je kyselina citronová.