



(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) **DD 290 001 A5**

5(51) C 01 G 1/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 G / 335 497 4	(22)	11. 12. 89	(44)	16. 05. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72)	Son, Do Quy, Dr., VN; Reetz, Teja, Prof. Dr., DE; Schütze, Sigrid, DE
(73)	Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Kernforschung, Patentbüro, Postschließfach 19, O - 8051 Dresden, DE
(74)	siehe (73)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Metalloxidpulvern**

(55) Metalloxidpulver; feindispers, enges Kornband; kräftiger Sauerstoffstrom; Kationenäquivalent

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feindispersen Metalloxidpulvern. Diese Pulver können in unterschiedlichen Anwendungsgebieten eingesetzt werden, so als Farbstoffpigment, als Leuchtstoff, als Poliermittel, als Ausgangsmaterial für oxidische Hochleistungskeramiken, als Sinterhilfsmittel in der Keramikfertigung oder als Adsorptionsmaterial. Das Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines feinteiligen Metalloxidpulvers mit engem Kornband. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem aus einer Metallsalzlösung ein feiner basischer Niederschlag gewonnen werden kann, der nach dem Trocknen und Calcinieren zu einem feinteiligen Oxidpulver mit geringem Kornband führt. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß während des Fällprozesses das Reaktionsvolumen mit einem kräftigen Sauerstoffstrom in Berührung gebracht wird, wobei je gefälltem Kationenäquivalent mindestens 6 l gasförmigem Sauerstoffs eingesetzt werden, und der gewonnene Niederschlag in bekannter Weise weiterbehandelt wird.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Metalloxidpulvern hoher Feinteiligkeit und geringem Kornband durch Fällung eines Oxidhydrats aus einer wäßrigen Lösung der basischen Metallsalze mit anschließendem Trocknen und Calcinieren des Fällprodukts, **dadurch gekennzeichnet**, daß während des Fällprozesses das Reaktionsvolumen mit einem Strom gasförmigen Sauerstoffs durchwirbelt wird, wobei je Kationenäquivalent mindestens 6l Sauerstoff eingebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallsalzlösung mit gasförmigem Sauerstoff in die Fällsuspension verdüst wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feindispersen Metalloxidpulvern. Diese Pulver können in unterschiedlichen Anwendungsgebieten eingesetzt werden, so als Farbstoffpigment, als Leuchtstoff, als Poliermittel, als Ausgangsmaterial für oxidische Hochleistungskeramiken, als Sinterhilfsmittel in der Keramikfertigung oder als Adsorptionsmaterial.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Herstellung feindisperser Oxide sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Sie basieren auf mechanischen, chemischen oder physikalischen Prinzipien der Teilchenbildung. Die mechanischen Methoden der Feinstzerkleinerung werden am häufigsten im Labor und im industriellen Maßstab verwendet. Abgesehen von einer begrenzten Feinheit bergen die mechanischen Verfahren aber immer die Gefahr einer zusätzlichen Materialverschmutzung in sich. Auch kann die mit der mechanischen Verteilung eingebrachte hohe Gitterstörung der Pulverkristallite in bestimmten Fällen sich nachteilig z. B. auf das optische Reflexionsvermögen auswirken. Die physikalischen Methoden, die über eine Verdampfung, Zerstäubung oder Sputterung die Feinteiligkeit erreichen, sind im allgemeinen apparativ und energetisch aufwendig.

Die größte Verbreitung haben chemische Verfahren gefunden, bei denen im chemischen Prozeß direkt das Oxidpulver oder ein durch nachfolgende thermische Behandlung in das Oxidpulver überführbarer Precursor synthetisiert werden.

Aus der Vielfalt der chemischen Verfahren ragen die Fällungsverfahren in wäßriger Lösung hervor, weil hier mit apparativ relativ geringem Aufwand eine befriedigende Pulverqualität erreicht werden kann. Gleichzeitig wirkt hierbei die Übertragung in den kleintechnischen bis industriellen Maßstab keine unlösbaren Probleme auf. Als Fällreaktionen haben sich solche bewährt, bei denen das Fällprodukt bereits bei relativ niedrigen Temperaturen in das Oxid überführt werden kann. Das sind vor allem die Fällung der Oxalate, Carbonate und Hydroxide (WP C 01 G/324 269). Die Hydroxidfällungen haben dabei den Vorteil, daß kein Anion mitgeführt werden muß, was bei der thermischen Umsetzung in das Oxid durch Freisetzung großer Gasmengen, Reaktion der gasförmigen Zersetzungsprodukte mit den Kationen, unvollständige Reaktion und/oder erhöhte Umweltbelastung, zu Problemen führen kann. Die Hydroxidfällungen haben aber auch oft den Nachteil, daß der Niederschlag amorph oder sehr feinkristallin anfällt. Dies tritt insbesondere auch dann auf, wenn als Fällmittel Ammoniak oder eine andere Stickstoffbase verwendet wird. Diese besondere Art des Niederschlages erfordert besondere Maßnahmen der Trocknung, die darauf abzielen, die Oberflächenspannung des Lösungsmittels zu vermindern (Austausch des Wassers gegen organische Lösungsmittel) oder gänzlich auszuschalten (Gefriertrocknung, überkritische Trocknung). Trotzdem weisen auch so hergestellte Oxidpulver oft ein zu breites Kornband und eine hohe Neigung zur Agglomeration auf.

Ein weiteres Kennzeichen ist eine oft starke Zunahme der Teilchengröße mit steigender Calcinierungstemperatur, offensichtlich eine Folge frühzeitiger Versinterung an den Kontaktstellen der Pulvertelchen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines feinteiligen Metalloxidpulvers mit engem Kornband.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem aus einer Metallsalzlösung ein feiner basischer Niederschlag gewonnen werden kann, der nach dem Trocknen und Calcinieren zu einem feinteiligen Oxidpulver mit geringem Kornband führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß während des Fällungsprozesses das Reaktionsvolumen mit einem kräftigen Sauerstoffstrom in Berührung gebracht wird, wobei je gefällttem Kationenäquivalent mindestens 6l gasförmigen Sauerstoffs eingesetzt werden, und der gewonnene Niederschlag in bekannter Weise weiterbehandelt wird.

Für das Einbringen des Sauerstoffs in das Reaktionsvolumen kann beispielsweise ein einfaches Einblasen in die Fällsuspension während des Fällvorganges an den Ort der Vereinigung von Metallsalzlösung und Fällmedium oder ein Eindüsen der Metallsalzlösung in die Fällvorlage mit einem Sauerstoffstrom genutzt werden. Die erfindungsgemäße Wirkung tritt ein, unabhängig davon, ob das Metallkation mit dem Sauerstoff in einem Redoxprozeß zu reagieren vermag oder nicht. Die positive Wirkung des Sauerstoffes auf die Eigenschaften des Fällproduktes und daraus hergestellter Oxidpulver geht jedoch verloren,

wenn dem Sauerstoff größere Mengen eines anderen Gases beigemischt werden. So bringt das Einblasen von Luft anstelle reinen Sauerstoffs keine oder nur geringfügige Verbesserungen der Produkteigenschaften gegenüber einer Fällung ohne jegliches Kontaktieren der Fälllösung/Fällsuspension mit einem Gasstrom. Die überraschende Wirkung des Sauerstoffs auf die Eigenschaften des Fällproduktes und daraus hergestellter Oxidpulver ist nicht geklärt. Möglicherweise beeinflusst chemisch sorbierter Sauerstoff in spezifischer Weise den Zusammenhalt zwischen den Primärkristalliten in den Pulverteilchen. Insbesondere bemerkenswert ist bei dem unter Sauerstoffeinfluß hergestellten Material neben dem engeren Kornspektrum eine nur relativ geringe Änderung der Kornverteilungsfunktion bei niedrigen und mittleren Calciniertemperaturen. In bestimmten Fällen, z. B. bei Ceroxidpulver tritt sogar eine deutliche Verkleinerung der mittleren Korngröße auf.

Ausführungsbeispiele

1. 0,3 M Ce-III-Nitratlösung und 25%ige Ammoniaklösung werden bei Raumtemperatur gleichzeitig in ein 3-l-Laborbecherglas so dosiert (Dosiergeschwindigkeit der Metallsalzlösung 0,5 l/h), daß der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert bei 7,6 liegt. Unter die Eintropfstelle der Metallsalzlösung wird über ein Glasrohr ein Sauerstoffstrom von 100 l/h eingeblasen. Gleichzeitig wird die Lösung kräftig gerührt.

Nach beendeter Fällung wird der Niederschlag abfiltriert, bis zur Nitratfreiheit gewaschen und gefriergetrocknet. Das trockene Oxidhydrat wird an Luft calciniert.

Folgende Teilchengrößen stellen sich ein (Shimadzu-Zentrifuge-SA-CP-3, Ultraschalldispersierung):

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Oxidhydrat	0,1	0,6	8,8
CeO ₂ (bei 500 °C 1,5 h calciniert)	0,2	0,5	2,5
CeO ₂ (bei 650 °C 1,5 h calciniert)	0,1	0,6	4,0

Wird die Fällung in der gleichen Weise wiederholt, aber statt Sauerstoff Luft eingeblasen, ergeben sich die Teilchengrößen wie folgt:

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Oxidhydrat	0,1	0,5	2,5
CeO ₂ (bei 500 °C, 1,5 h calciniert)	0,8	3,8	12,2
CeO ₂ (bei 650 °C, 1,5 h calciniert)	0,6	3,8	12,7

Die röntgenographisch feststellbare Struktur der Produkte entspricht in beiden Fällen reinem CeO₂, unabhängig von der Art des verwendeten Gases.

2. Aus einer 0,3-M-Eisensulfatlösung wird mit Ammoniaklösung bei einem pH-Wert = 8 Eisenoxidhydrat wie in Beispiel 1 beschrieben ausgefällt, filtriert, sulfatfrei gewaschen und calciniert. Es ergeben sich folgende Teilchengrößen:

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Oxidhydrat	0,4	1,0	1,8
Oxid nach Calcination (450 °C, 2 h, Luft)	0,1	0,4	1,2

Wird die Fällung in der gleichen Weise aber unter Durchblasen von Luft wiederholt, stellen sich folgende Teilchengrößen ein:

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Oxidhydrat	0,90	1,7	2,8
Oxid nach Calcination (450 °C, 2 h, Luft)	0,3	1,1	1,8

Wird während der ansonsten in analoger Weise ausgeführten Fällung kein Gas durch das Reaktionsvolumen geblasen, ergeben sich folgende Werte:

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Oxidhydrat	0,2	2,0	5,7
Oxid nach Calcination (450 °C, 2 h, Luft)	0,2	4,1	5,6