



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 699

(21) FV 5866-88.Z
(22) Přihlášeno 31 08 88

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 3.12.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
KÖHLEROVÁ EVA ing., CHLUMEC NAD CIDLINOU

(54)

Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-
tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající se sloučením kobaltnatých a nikelnatých typu dihydrogenfosforečnanů resp. směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnany či fosforečnany kobaltnatými a nikelnatými nebo s oxidy, hydroxidy, hydroxid-uhličitany či uhličitany kobaltnatými a nikelnatými v množstvích odpovídajících molárnímu poměru $\text{Co/Ni} = (2-x)/a$ a $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Ni})$ rovinnému 0,97 až 1,15, na teploty vyšší než 1060 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným záhřevem na teplotu alespon 500 °C a nižší než 1060 °C zrekrytalizuje za vzniku mikrokrystallků podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-nikelnaté $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 2)$ jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořené čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o barevné sloučeniny s vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Autorem tohoto vynálezu jsou tyto sloučeniny uvedeny jako nové látky a dále je autorem navrhován způsob jejich syntézy, který je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidů, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu kobaltnatého a nikelnatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktů - tj. do 1060°C . Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkty s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, která jsou pro některá použití výhodnější, jedná se např. o použití produktů pro experimentálně výzkumné práce, pro preparativní účely a také pro některá agrochemická a pigmentářská použití.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi částic a vyšší čistotou umožňuje podle vynálezu vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých, vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 2)$,

vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, uhličitánů či hydroxid-uhličitánů kobaltnatých a nikelnatých v takových množstvích, že molární poměr Co/Ni odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $P_2O_5/(Co+Ni)$ rovným hodnotě 0,97 až 1,15, s výhodou 1 až 1,02, se zahřívá s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou vyšší než $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají a poté se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproduktu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí opět zahřeje na teplotu alespoň $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nižší než $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou na teplotu vyšší než $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nižší než $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy nastane rekrytalizace meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltato-nikelnatých, které se s výhodou ještě nakonec rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltato-nikelnatých lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů příslušných dvojmocných kationtů vyjádřený molárním poměrem $P_2O_5/(Co+Ni)$ rovným jedné. nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,97 až 1,15 s výhodou 1 až 1,02. Je proto možné vyjít ze směsi dihydrogenfosforečnanů (hydrátů či anhydridů) nebo ze směsi hydrogenfosforečnanů nebo fosforečnanů ("terciárních") (opět v hydrátové či anhydridové formě) s kyselinou fosforečnou. Výchozí suroviny typu fosforečnanů jsou však pro širší technologické použití méně vhodné, neboť vyžadují přípravu předem, která sama o sobě není jednoduchou ope-

rací, takže se hodí spíše jen pro přípravu menších množství produktů $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití je výhodnější vycházet ze směsí oxidů, hydroxidů nebo hydroxid-uhličitanů nebo uhličitanů kobaltnatých a nikelnatých s kyselinou fosforečnou. Kyselinu lze použít v libovolné koncentraci, je však třeba počítat s tím, že z hlediska účinného proreagování výchozí směsi je výhodnější kyselina zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředovací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí kobaltnaté a nikelnaté sloučeniny a podle energetických možností případného výrobce. Při použití kyseliny vysoké koncentrace může při vysokých rychlostech ohřevu vznikat nebezpečí samostatné kondenzace kyseliny fosforečné na vyšší polyfosforečné kyseliny a při vysokých teplotách dokonce až na oxid fosforečný, který pak může ze směsi vytékat a porušovat tak nepříznivě vzájemný poměr fosforečnanových aniontů a dvojmocných kationtů v kalcinátu, resp. tavenině. Prvním meziproduktem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká je podvojný dihydrogendifosforečnan, při teplotách okolo 200 °C. Ten pak při teplotách zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům. Aby podíl podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které jsou v této fázi také meziproduktem, byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky, a tím případně její ztrátytékáním byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší než 25 °C/min za přítomnosti vodní páry s tenzí 40 až 100 kPa. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinátu alespoň 40 kPa je výhodné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní páry jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproduktů poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabráňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částíček v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace

v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 1060°C , neboť to je nejnižší teplota, kdy příslušné meziproducty tají; vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výše tající látky, je vhodné volit teplotu vyšší, tj. 1250°C . Meziproduct taje nekongruentně, za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců do řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Poté je třeba taveninu prudce zchladit, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu (kovového či keramického). Tím vznikne další meziproduct, který představuje homogenní amorfní hmotu sklovitého charakteru, obsahující anionty ve formě dlouhých řetězců. Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchladnutí a event. oschnutí s výhodou rozele za sucha a opět se zahřeje tak, aby došlo k rekrytalizaci meziproductu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystallků podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x \in (0; 2)$). Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproductu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrytalizace, je-li sklovitý meziproduct předem za sucha rozemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětného záhřevu je 500°C a odpovídá nejnižší teplotě rekrytalizace kobaltnato-nikelnatých meziproductů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, neboť rekrytalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrytalizaci jsou teploty vyšší než 750°C a nižší než 950°C , kdy rekrytalizace sklovitého meziproductu nastane vždy při jakémkoliv rychlosti ohřevu a jakémkoliv konzistenci meziproductu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevzniká přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproductu. Nelze tedy při rekrytalizaci překročit hranici 1060°C , která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných produktů a sice teplotě tání $\text{c-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kdy $x \rightarrow 0$. Konečné produkty - podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-nikelnaté - se po

zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrnné částice mikrokryсталického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před krystalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktů velmi snadné.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10%. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaných produktů při jejich potřebě ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-nikelnaté působení těchto kyselin odolávají.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota produktů, které lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokryсталický jemnozrnný charakter částic produktů, kterou jsou pravidelné a povrchově velmi dobře vyvinuté. Jsou proto vhodné pro některá speciálnější použití.

V dalším jsou uvedeny příklady použití způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu kobaltnatého (45,8% P_2O_5 , 38% Co) a 99,6 g hydrogenfosforečnanu nikelnatého (46% P_2O_5 , 38% Ni) spolu se 215 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 60% H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 15 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 500 °C vyšší než 85 kPa, na teplotu 1250 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazena vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 750 °C a po zchladnutí rozetřen. Produkt obsahoval 98,4% podvojných cyk-

lo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých vzorce $c\text{-CoNiP}_4\text{O}_{12}$ a bylo ho získáno 282 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokrystalků.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu kobaltnatého (49% Co) a 33,9 g uhličitanu nikelnatého (48% Ni) spolu se 440 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 50% H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 450°C vyšší než 80 kPa, na teplotu 1200°C . Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a poté byl zahřát na teplotu 700°C a po zchladnutí rozetřen. Bylo získáno 245 g produktu, který obsahoval více než 98% podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých vzorce $c\text{-Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ v mikrokrystalické jemnozrnné podobě.

Příklad 3

Směs 50 g hydroxid-uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 57% Co) a 157,7 g hydroxid-uhličitanu nikelnatého (s obsahem 54% Ni) spolu se 450 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí $12^\circ\text{C}/\text{min}$ a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 430°C vyšší než 75 kPa, na teplotu 1280°C . Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 780°C . Bylo tak získáno 425 g produktu, který obsahoval 98,7 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých vzorce $c\text{-Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ v mikrokrystalické podobě.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

266 699

1. Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0;2)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů, hydroxid-uhličitanů či uhličitanů kobaltnatých a nikelnatých v takových množstvích, že molární poměr Co/Ni odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Ni})$ rovným hodnotě 0,97 až 1,15, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $25^\circ\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 1060°C , s výhodou vyšší než 1250°C , kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají a poté se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziprojektu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále s výhodou po rozemletí opět zahřeje na teplotu alespoň 500°C a nižší než 1060°C , s výhodou na teplotu vyšší než 750°C a nižší než 950°C , kdy nastane rekrytalizace meziprojektu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-nikelnatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystalického charakteru.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrací 0,5 až 10 %.