

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806382.1

[51] Int. Cl.

C01B 13/18 (2006.01)

C01B 13/34 (2006.01)

C01G 3/00 (2006.01)

C01G 29/00 (2006.01)

C04B 35/45 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1257100C

[22] 申请日 2002.3.6 [21] 申请号 02806382.1

[30] 优先权

[32] 2001.3.13 [33] DE [31] 10111938.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/002408 2002.3.6

[87] 国际公布 WO2002/072471 德 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.11

[71] 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 S·雷姆克 B·穆勒 G·里德尔

S·安布罗修斯 B·达姆

审查员 李 劼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

在脉冲反应器中生产多元金属氧化物粉末的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产适于生产高温超导体的单组分多元金属氧化物粉末的方法。为此，将相应金属盐和/或金属氧化物和/或金属的混合物按所需化学计量比引入含有由无焰燃烧得到的脉冲气流的脉冲反应器中并将其部分或全部转变成多元金属氧化物。

1. 一种生产适于用作高温超导体前体的多元金属氧化物粉末的方法，其特征在于将包含至少三种选自 Cu、Bi、Pb、Y、Tl、Hg、镧系元素和碱土金属的元素的相应金属盐和/或金属氧化物和/或金属的混合物以固体形式或以溶液或悬浮体形式按所需化学计量比引入含有由无焰燃烧得到的脉冲气流脉冲反应器的脉冲反应器中并将其部分或全部转变成多元金属氧化物。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于所引入的混合物是硝酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐、乳酸盐、酒石酸盐、氯化物、氢氧化物、碳酸盐和/或草酸盐的盐水溶液或悬浮体。

3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于将所述混合物直接引入脉冲反应器的燃烧室中或引入与该燃烧室相连接的脉冲反应器共振管中。

4. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于在所述脉冲反应器中由无焰燃烧得到的气流以 20-150Hz 脉冲。

5. 根据权利要求4的方法，其特征在于所述气流以 30-70Hz 脉冲。

6. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于在所述脉冲反应器中由无焰燃烧得到的气流呈湍流，其湍流度为稳态流的湍流度的 5-10 倍。

7. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于脉冲反应器燃烧室中的气流温度高于 650℃。

8. 根据权利要求7的方法，其特征在于所述气流温度高于 800℃。

9. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于所述混合物包含一种或多种选自周期表第 Ib 族，第 IIb 族，第 IVa 族，第 IVb 族以及第 VIIb 族的元素的溶解盐和/或分散固体形式的掺杂剂，掺杂剂的量基于混合物的量至多为 5 重量%。

10. 根据权利要求9的方法，其特征在于第 Ib、IIb、IVa、IVb 和 VIIb 族元素分别为 Ag、Zn、Sn、Zr 和 Mn。

11. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于在所述脉冲反应器中的反应之后，将金属氧化物粉末在 500-960℃ 的温度下进行热后处理。

12. 根据权利要求11的方法，其特征在于所述温度为 550-800℃。

13. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于所述热后处理在室、管、通道、带或旋转管式炉中或在流化床反应器中进行。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所用混合物包含选自如下元素的化合物: Bi-EA-Cu、(Bi,Pb)-EA-Cu、Y-EA-Cu、(Y,SE)-EA -Cu、Tl-EA-Cu、(Tl,Pb)-EA-Cu 或 Tl-(Y,EA)-Cu, 其中 EA 表示碱土金属元素, SE 表示选自钇和镧系元素的元素。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其特征在于 EA 是 Ba、Ca 和/或 Sr。

16. 根据权利要求 14 的方法, 其特征在于所述混合物中的化合物按下列元素摩尔比使用:

$\text{Bi}_{(2.0+/-x)}\text{Sr}_{(2.0+/-x)}\text{Ca}_{(1.0+/-x)}\text{Cu}_{(2.0+/-x)}$, 其中 $x=0.3$, 或

$\text{Pb}_{(0.3+/-y)}\text{Bi}_{(1.7+/-y)}\text{Sr}_{(2.0+/-y)}\text{Ca}_{(2.0+/-y)}\text{Cu}_{(3.0+/-y)}$, 其中 $y=0.3$, 或

$\text{Y}_c\text{Ba}_d\text{Cu}_3$, 其中 $1 < c < 1.8$ 且 $1.5 < d < 2.5$ 。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于 $x=0.2$ 。

18. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所生产的金属氧化物粉末的平均晶粒尺寸 $< 500\text{nm}$ 。

在脉冲反应器中生产多元金属氧化物粉末的方法

本发明涉及一种生产适于用作高温超导体前体的细碎的多元金属氧化物粉末，即包含多种元素的粉末的方法。

高温超导体材料(HTSC)为在化学纯度、均一性、确定的相组成和晶粒尺寸以及再生性方面具有高要求的多元氧化物。现有技术公开了一些生产相应的多相金属氧化物粉末的方法，由该粉末通过进一步加工可以生产高温超导体，例如通过压制、挤压和/或烧结生产疏松材料，或通过“管内粉末法(Pulver-in-Rohr-Verfahren)”生产线状或带状导体。

EP 117 059、EP 522 575、EP 285 392、EP 302 830、EP 912 450 和 US 5,298,654 描述了金属化合物如硝酸盐或氯化物的水溶液的共沉淀。这里，用草酸将水不溶性或微溶性金属草酸盐混合物从溶液中沉淀。这些方法的工业实施在共沉淀和在所得降解产物的处理或再利用中均具有高技术复杂性。喷雾干燥这类共沉淀产物(它们通常仅在“母液”中作为固体以低浓度(10%数量级)存在)从能量上讲是不利的。另外，挥发性产物可能在热脱水通过逆反应形成，它们随废气而排放并因此以不可再现的方式影响随后产物的化学组成。

在其它方法中，将需要存在于超导体中的各元素的盐水溶液的混合物进行喷雾热解。

WO 89/02871 描述了一种生产用作 HTSC 陶瓷前体的多元素金属氧化物粉末的方法，其中将金属混合盐溶液喷入加热至 800-1100℃的管式炉中。在该方法中，一方面该管式炉的外部电加热意味着仅得到低能量输出，另一方面仅获得对该混合氧化物的较低转化率。

EP 371 211 要求保护一种生产细碎的均匀陶瓷粉末的喷雾热解方法，其中借助可燃气体，优选氢气将包含待生产粉末的元素的化合物的溶液或悬浮体喷入该气体在其中燃烧的反应器中。喷雾液滴向氧化物粉末的转化在可测温度为 1200-1300℃的火焰中进行。在使用硝酸盐溶液的情况下，必

须假定高得多的温度作用于该液滴/颗粒体系。由于粉末一般还包含挥发性金属氧化物，例如 Bi 或 Pb 氧化物，它们以可变比例挥发，因此用该方法难以生产用于具有确定组成的高温超导体粉末。

DE 195 05 133 描述了一种生产高度分散的氧化粉末的方法，其中将溶解的或液体化合物在氧气中的气溶胶在燃烧前加压供入裂化气反应器中。这里同样需要非常高的反应温度。

EP 681 989 描述了其中将以所需化学计量比包含相应金属盐的混合物的水溶液的气溶胶在氢气/氧气焰中热解的方法。这里火焰温度保持为 800-1100℃。这里必须避免气溶胶和该方法中所生产的粉末与碳或含碳化合物或材料接触。

总之，必须注意的是，生产高温超导体粉末的已知喷雾热解方法具有形成不必要的高温相的缺点。挥发性氧化物的蒸发可能导致化学计量变化或导致化学组成的再现性不足。这些方法导致对该混合氧化物的转化率不足或导致剩余硝酸盐含量高。在反应器壁上形成粗糙和坚硬的附聚物以及粉状沉积，并且它们必须经常除去，这可能使工厂操作中断，并经常导致形成坚硬的附聚物。此外，该有限的反应器几何尺寸意味着不能充分地按比例放大。

DD 245 674 和 DD 245 649 描述了生产硅酸盐物质或单相氧化物的方法，其中将液体硅溶胶或液体或溶解的金属化合物与有机配体在脉冲炉式反应器中雾化并以脉冲燃烧方式热处理。该方法生产具有特定粒度、表面积和表面结构的高度分散硅胶或氧化物。

本发明的目的是提供一种生产多元，至少三元金属氧化物粉末的技术上和经济上有利的方法，该粉末适于用作高温超导体前体并且没有现有技术的缺点。

该目的根据本发明通过一种其中将包含至少三种选自 Cu、Bi、Pb、Y、Tl、Hg、La、镧系元素和碱土金属的元素的相应金属盐和/或金属氧化物和/或金属的混合物以固体形式或以溶液或悬浮体形式按所需化学计量比引入含有由无焰燃烧得到的脉冲气流的脉冲反应器中并将其部分或全部转化成多元金属氧化物的方法来实现。

本发明方法的特征在于将相应金属盐、金属氧化物或金属的混合物引入脉冲反应器中并转变成多元金属氧化物，即包含多种元素的氧化物的事实。这里的金属或金属化合物以所需化学计量比使用，并包含至少三种，优选三种、四种或五种选自 Cu、Bi、Pb、Y、Tl、Hg、La、镧系元素和碱土金属的元素。所得的包含多种元素的细碎金属氧化物粉末适于生产高温超导体陶瓷。

令人吃惊的是，尽管在该反应器中停留时间极短，但本发明方法得到了具有高转化率的多元氧化物。该方法呈现出对于靶相形成的高反应性和良好的组成再现性。根据本发明生产的颗粒具有小粒度且在生产过程中不形成粗糙或坚硬的附聚物。

该脉冲反应器的工作原理与吸音腔共振室的相同，由燃烧室、共振管和旋风分离器或粉末分离用过滤器组成。本发明脉冲反应器描述于图 1 中。该反应器包括燃烧室(1)，在该燃烧室的废气侧连接有与该燃烧室相比流动截面显著减小的共振管(2)。该燃烧室基座装有一个或多个用于进燃烧气体的阀门。使用超细颗粒用的合适过滤器(3)使粉末与气流分离。

将进入燃烧室的燃烧气体混合物点火，由于该气体入口侧在压力过大的情况下基本被气动阀门密封，因此该混合物迅速燃烧并沿共振管方向产生压力波。流入该共振管的气体在燃烧室中产生真空，这意味着新鲜的气体混合物经由阀门流入并自点火。阀门因压力和真空而开关的过程以自调节方式周期性地进行。燃烧室中的脉冲无焰燃烧过程随着共振管中压力波的传播而释放出能量并在其中引起吸音振动。此类脉冲流的特征在于它呈高度湍流。该脉冲频率可以由该反应器几何尺寸设定并通过温度以目标方式改变。这对于本领域熟练技术人员根本不难。由无焰燃烧得到的气流优选以 20-150Hz，特别优选 30-70Hz 脉冲。

关于共振管中的燃烧室压力和气体速率，它们存在非稳态条件，以确保特别强烈的传热，即从脉冲热气流向固体颗粒的能量传递非常迅速和充分。因此，根据本发明，在以毫秒计的非常短的停留时间内实现了相当显著的反应进程。令人吃惊的是，在这些条件下，甚至在多元物质体系的情况下可以高度形成确定的混合氧化物。有利的是，本发明方法可以按比例

放大。

合适的燃料气体原则上是适于生产热气的任何气体。需要的话，这以含有氧气的混合物的形式使用。优选使用天然气和/或与空气混合，或需要的话与氧气混合的氢气。然而，也可以考虑例如丙烷或丁烷。与热解方法相反，例如在渗透反应器中，该燃烧空气因而还用作反应器中传质用载气。

可以将相应金属和/或金属化合物的混合物以固体形式，尤其是以粉末形式或以溶液或悬浮体形式引入反应器中。可以将待煅烧的固体物质混合物通过喷射器输送到该气流中，其中该脉冲的湍流导致该材料在反应空间中精细分布。将溶液或悬浮体以极细碎的形式通过一个或多个喷嘴，优选通过双组件喷嘴引入。因此反应物发生非常迅速的脱水或热分解，而且剩余的固体颗粒可以在热气流中反应，形成混合的氧化物。

在本发明方法的优选实施方案中，将混合物以相应金属的硝酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐、乳酸盐、酒石酸盐、氯化物、氢氧化物、碳酸盐和/或草酸盐的盐水溶液或悬浮体形式引入。特别优选使用含有相同抗衡阴离子的相应金属盐溶液。

根据本发明，将混合物引入由无焰燃烧得到的脉冲反应器的热气流中。在通过热转化、氧化和/或还原的进一步反应过程中，这使得所存在的任何溶剂蒸发或燃烧，并形成金属盐或金属氧化物颗粒，它们随后全部或部分转变成多元金属氧化物。

在本发明方法中，可以将混合物直接引入脉冲反应器的燃烧室中或引入与燃烧室相连接的脉冲反应器共振管中。引入共振管中的优点在于使燃烧过程与化学固态反应分开。

无焰燃烧和湍流条件意味着在反应空间中存在均匀的温度分布，这意味着所引入原料进行同样的热处理。因此，在喷雾热解方法中，导致形成粗糙和坚硬的附聚物的局部过热和壁沉积得以避免。在脉冲反应器中，由脉冲燃烧得到的气流呈湍流，其湍流度在优选的实施方案中为稳态流的湍流度的5-10倍。脉冲反应器燃烧室中的气流温度优选高于650℃，尤其高于800℃。若燃烧室和需要的话，共振管具有陶瓷衬里，则本发明方法也可以在非常高的气流温度下进行，而这在使用其它方法时不能实现。

将反应器中生产的颗粒在合适的分离器中与气流分离，分离器的选择对本领域熟练技术人员根本不难，例如是气体旋风分离器、表面过滤器或静电过滤器。

在进入分离器之前，将该反应气冷却至必需的温度，这一点因过滤器类型而异。这通过热交换器和/或通过将冷却气体引入废气流中而进行。本发明方法的特别优点在于可以使用廉价的具有较大过滤器比表面积和生产效率的高性能悬浮物过滤器来代替热气过滤器。不含 CO₂ 的冷却气体的引入可以生产具有特别低剩余碳含量的粉末。在引入冷却气体的过程中，通过改变氧气分压，可以影响粉末的相组成。

在本发明方法的变体中，所用的相应金属或金属化合物的混合物还可以溶解盐和/或分散固体的形式包含掺杂剂。这些掺杂剂以少量，即至多该混合物的 5 重量%，优选至多 1 重量%加入该混合物中，以具体影响待生产的多元金属氧化物粉末的某些性能。例如，掺杂剂可以限制起联结中心作用的第二相的晶粒尺寸或者改进疏松材料的机械性能。术语“晶粒尺寸”意指粉末颗粒的结晶学上的均匀区的尺寸，而“联结中心”为超导体中磁通量的粘附中心(例如在非超导第二相上)。所用掺杂剂为一种或多种选自周期表第 Ib 族元素如 Ag、IIb 族元素如 Zn、IVa 族元素如 Sn、IVb 族元素如 Zr 和/或 VIIb 族元素如 Mn 的元素。

在本发明方法的另一变体中，在脉冲反应器中的反应之后，可以将金属氧化物粉末在 500-960℃，优选 550-800℃ 的温度下进行热后处理。根据粉末类型、所需相组成和应用对合适类型的后煅烧的选择对本领域熟练技术人员来说根本不难。特别优选在室、管、通道、带或旋转管式炉中以粉末床形式或以流化床形式进行后煅烧。这里，条件的设定应使得首先达到所需的相组成，其次不会因初级晶粒的烧结或熔化而形成坚硬的附聚物。需要的话，将粉末通过空气喷射磨机、磨料磨机、冲击研磨机或其它研磨机进行研磨。

根据本发明，优选其中相应金属或金属化合物选自下列组成之一的方法：Bi-EA-Cu、(Bi,Pb)-EA-Cu、Y-EA-Cu、(Y,SE)-EA-Cu、Ti-EA-Cu、(Ti,Pb)-EA-Cu 或 Ti-(Y,EA)-Cu，其中 EA 表示碱土金属元素，尤其是 Ba、

Ca 和/或 Sr, SE 表示选自钇和镧系元素的元素。

在本发明方法中特别优选使用其中所用物质具有下列相应金属的摩尔比的混合物:

其中 $x=0.3$, 优选 $x=0.2$ 的 $\text{Bi}_{(2.0+/-x)}\text{Sr}_{(2.0+/-x)}\text{Ca}_{(1.0+/-x)}\text{Cu}_{(2.0+/-x)}$ 或其中 $y=0.3$ 的 $\text{Pb}_{(0.3+/-y)}\text{Bi}_{(1.7+/-y)}\text{Sr}_{(2.0+/-y)}\text{Ca}_{(2.0+/-y)}\text{Cu}_{(3.0+/-y)}$ 或其中 $1<c<1.8$ 且 $1.5<d<2.5$ 的 $\text{Y}_c\text{Ba}_d\text{Cu}_3$ 。

此外, 本发明涉及一种通过本发明方法生产的细碎的多元金属氧化物粉末。在特别优选的实施方案中, 根据本发明生产的金属氧化物粉末的平均晶粒尺寸, 即粉末颗粒的结晶学上均匀区的平均尺寸 $<500\text{nm}$ 。根据本发明, 优选生产由下列组成之一组成的金属氧化物粉末: Bi-EA-Cu-O、(Bi,Pb)-EA-Cu-O、Y-EA-Cu-O、(Y,SE)-EA-Cu-O、Ti-EA-Cu-O、(Ti,Pb)-EA-Cu-O 或 Ti-(Y,EA)-Cu-O, 其中 EA 表示碱土金属元素, 尤其是 Ba、Ca 和/或 Sr, SE 表示选自钇和镧系元素的元素。

本发明同样还涉及根据本发明生产的金属氧化物粉末在生产高温超导体中的用途。

根据本发明生产的金属氧化物粉末例如可用于生产呈片状、盘状、环状、管状、棒状等形式的高温超导的中空或实心制品, 这些制品可以用作电源或轴承组件。可以将粉末或压制棒用于生产镀银的高温超导金属线或条状导体。例如将金属线和条状导体用于电力电缆、电线、变压器、电动机和发电机线圈、磁铁、电源或轴承。此外, 根据本发明生产的金属混合氧化物粉末可以用于生产涂敷方法用的靶或可以用于生产涂敷的条状导体。

本申请引入上下文中提到的所有申请、专利和出版物以及在 2001 年 3 月 13 日提交的相应申请 DE 101 11 938.0 的全部公开内容, 以作为参考。

尽管没有进一步说明, 但认为本领域熟练技术人员应能在最宽范围内利用上述说明。因此, 本发明方法的优选实施方案和实施例应仅仅认为是绝对不起限制作用的说明性公开。

实施例 1:

按化学计量 $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.98}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_3\text{O}_x$ 生产元素 Bi、Pb、Sr、Ca 和 Cu 的硝酸盐水溶液的混合物，其中该混合的硝酸盐溶液的总盐含量为 40%。

脉冲反应器的几何尺寸由 2.2 的燃烧室长度与燃烧室直径之比和 33 的共振管长度与共振管直径之比来限定。将上述混合的硝酸盐溶液以气溶胶形式通过双组件喷嘴引入共振管的前部。燃料(氢气)量 V_{H_2} 和燃烧空气量 V_{VL} 工艺参数根据以 M 喷雾的混合硝酸盐溶液进行选择，使得该共振管中建立 700℃ 的所需反应温度： $V_{\text{H}_2}=2.5\text{kg/h}$ ； $V_{\text{VL}}=195\text{kg/h}$ ； $M=10\text{kg/h}$ 。该共振管末端的燃烧气体包含 16.9% O_2 、0.09% CO_2 和 0.24% NO 。

粉末的分离通过过滤器面积为 24m^2 且最大表面温度为 130℃ 的盒式过滤器来进行。

所生产的 $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.98}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_3\text{O}_x$ 粉末的性能如下：

- 平均粒度为 $0.15\mu\text{m}$ ；
- 比表面积为 $9.4\text{m}^2/\text{g}$ ；
- 残留硝酸盐含量为 6.0%。

后煅烧在室炉中在 810℃ 的温度下进行 8 小时，其中将多元金属氧化物粉末引入最大床深度为 4cm 的银舟皿中。样品的硝酸盐含量降低到 <100ppm 的值，并设定所生产的多元金属氧化物粉末的所需相组成。

实施例 2:

将如实施例 1 所述的混合物沿轴向喷入脉冲反应器的燃烧室中。其中 $V_{\text{H}_2}=3.1\text{kg/h}$ ； $V_{\text{VL}}=195\text{kg/h}$ ； $M=10\text{kg/h}$ ，设定反应器的温度为 900℃。燃烧气体包含 14.6% O_2 、0.08% CO_2 和 0.28% NO 。所有其它参数对应于实施例 1。

所生产的 $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.98}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_3\text{O}_x$ 粉末的性能如下：

- 平均粒度为 $0.24\mu\text{m}$ ；
- 比表面积为 $8.4\text{m}^2/\text{g}$ ；
- 残留硝酸盐含量为 4.4%。

后煅烧在室炉中在 800℃ 的温度下进行 8 小时，其中将多元金属氧化

物粉末引入最大床浓度为 4cm 的银舟皿中，样品的硝酸盐含量降低到 <100ppm 的值，并设定所生产的多元金属氧化物粉末的所需相组成。

实施例 3:

将对应于化学计量比 $Y_{1.5}Ba_2Cu_3$ 的元素 Y、Ba 和 Cu 的氯化物的混合物喷入如实施例 1 所述的反应器的燃烧室中。其中 $V_{H_2} = 1.0\text{kg/h}$;
 $V_{VL} = 75\text{kg/h}$; $M = 3.0\text{kg/h}$, 设定反应器温度为 900°C 。

粉末性能如下:

- 平均粒度为 70nm;
- 比表面积为 $12\text{m}^2/\text{g}$;
- 残留氯化物含量为 2.5 %。

后煅烧在室炉中在 710°C 下进行 4 小时。这使残留氯化物含量降低到 <50ppm, 而该粉末的烧结反应性并未降低。

图1

