



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 25 B
C 25 C

1/00
3/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

638 836

②① Gesuchsnummer: 4687/78

②② Anmeldungsdatum: 28.04.1978

③⑩ Priorität(en): 29.04.1977 GB 18045/77

②④ Patent erteilt: 14.10.1983

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 14.10.1983

⑦③ Inhaber:
National Research Development Corporation,
London SW1E 6SL (GB)

⑦② Erfinder:
Derek John Fray, Trumpington/Cambridge (GB)
Robert Gee, Adel/Leeds (GB)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Metall-beta-Aluminiumoxyd.

⑤⑦ Polykristallines Metall- β -Aluminiumoxyd mit der Ausnahme von Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd, wird durch Elektrolyse von polykristallinem Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd hergestellt. Die Anode enthält das entsprechende flüssige Metall und ein geschmolzenes Salz, welches Ionen des genannten Metalls enthält. Das geschmolzene Salz ist mit dem β -Aluminiumoxyd in Berührung.

Das so hergestellte polykristalline Metall- β -Aluminiumoxyd kann zur Herstellung kohärenter Gegenstände, z.B. Scheiben oder Rohre, deren Dicke oder Durchmesser mehr als 1 mm betragen, verwendet werden. Unter Verwendung des polykristallinen Metall- β -Aluminiumoxyds kann verunreinigtes Metall gereinigt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Metall- β -Aluminiumoxyd mit der Ausnahme von Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd durch Elektrolyse von polykristallinem Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd unter Verwendung des flüssigen Metalls als Anode, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Anode verwendet, welche ausser dem flüssigen Metall ein geschmolzenes Salz, welches Ionen des genannten Metalls enthält, einschliesst, wobei das geschmolzene Salz mit dem β -Aluminiumoxyd in Berührung ist.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metall Kupfer, Silber, Thallium, Indium oder Gallium verwendet.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von polykristallinem Natrium- β -Aluminiumoxyd ausgeht.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein geschmolzenes Salz, welches einwertige Ionen des Metalls enthält, verwendet.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das geschmolzene Salz ein Metallhalogenid, vorzugsweise ein Metallchlorid, ist.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kathode ein geschmolzenes Salz verwendet, welches als Bestandteil der Anode geeignet ist.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man an die Anode und/oder Kathode eine Spannung mit Hilfe einer Wolframzuleitung, welche mit der Anode bzw. Kathode verbunden ist, anlegt.

8. Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silber- β -Aluminiumoxyd durch Elektrolyse von polykristallinem Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd, unter Verwendung von flüssigem Silber als Anode, wobei die Anode ausserdem ein geschmolzenes Salz einschliesst und wobei das Salz mit dem β -Aluminiumoxyd in Berührung ist, dadurch gekennzeichnet, dass man als geschmolzenes Salz PbCl_2 verwendet.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd Natrium- β -Aluminiumoxyd verwendet.

10. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kathode geschmolzenes PbCl_2 verwendet.

11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man an die Anode und/oder Kathode eine Spannung mit Hilfe einer Wolframzuleitung, welche mit der Anode bzw. Kathode verbunden ist, anlegt.

12. Verfahren zur Reinigung eines verunreinigten Metalls, welches die Verfahrensschritte (a) bis (d) umfasst, wobei die Verfahrensschritte (a) bis (c) in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden können, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) das verunreinigte Metall zusammen mit einem Salz, welches in geschmolzenem Zustand Ionen des Metalls enthält, schmilzt;

(b) eine Seite eines polykristallinen Diaphragmas aus Metall- β -Aluminiumoxyd mit dem verunreinigten Metall in Kontakt bringt;

(c) auf die andere Seite des Diaphragmas ein geschmolzenes Salz, welches Ionen des Metalls enthält, bringt, wobei die Salzmenge in (a) und (c) so bemessen wird, dass sie ausreicht, die jeweiligen Seiten des Diaphragmas zu benetzen; und

(d) eine Seite des Diaphragmas in bezug zur anderen Seite als Anode schaltet.

13. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall- β -Aluminiumoxyd, aus dem das Diaphragma besteht, nach dem Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 7 hergestellt wird.

14. Verfahren nach Patentanspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man in Verfahrensschritt (a) und/oder (c) ein Metallsalz verwendet, welches einwertige Ionen des Metalls enthält.

15. Verfahren nach Patentanspruch 12 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man in Verfahrensschritt (a) und/oder (c) als Metallsalz ein Metallhalogenid, vorzugsweise ein Chlorid oder Jodid verwendet.

16. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Metallsalzes in Verfahrensschritt (a) mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das verunreinigte Metall, beträgt.

17. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Metallsalzes in Verfahrensschritt (c) mindestens 3 mg je mm^2 , vorzugsweise 4 bis 15 mg je mm^2 , beträgt.

18. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man es bei 300 bis 350°C durchführt.

19. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass verunreinigtes Kupfer, Silber, Thallium, Indium oder Gallium reinigt.

20. Verfahren zur Reinigung von verunreinigtem Silber, welches die Verfahrensschritte (a) bis (d) umfasst, wobei die Verfahrensschritte (a) bis (c) in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden können, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) das verunreinigte Silber zusammen mit PbCl_2 schmilzt;

(b) eine Seite eines polykristallinen Diaphragmas aus Silber- β -Aluminiumoxyd mit dem verunreinigten Silber in Kontakt bringt;

(c) auf die andere Seite des Diaphragmas geschmolzenes PbCl_2 bringt, wobei die PbCl_2 -Menge in (a) und (c) so bemessen wird, dass sie ausreicht, die jeweiligen Seiten des Diaphragmas zu benetzen; und

(d) eine Seite des Diaphragmas in bezug zur anderen Seite als Anode schaltet.

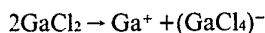
21. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Silber- β -Aluminiumoxyd, aus dem das Diaphragma besteht, nach dem Verfahren nach einem der Patentansprüche 8 bis 11 hergestellt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Metall- β -Aluminiumoxyd, mit Ausnahme von Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd sowie ein Verfahren zur Reinigung von Metall unter Verwendung dieses Metall- β -Aluminiumoxyds. Als Metall kommt bevorzugt Gallium in Betracht, wobei jedoch auch andere Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle, eingesetzt werden können, wie beispielsweise Kupfer, Silber, Thallium und Indium. Aus Gründen der Einfachheit soll die Erfindung im wesentlichen unter Bezugnahme auf Gallium beschrieben werden.

Zunächst soll das Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Gallium- β -Aluminiumoxyd beschrieben werden. Es sind bereits Verfahren zur Herstellung von Einkristallen

dieser Verbindung bekannt, jedoch führt die Anwendung dieser Verfahren bei der Herstellung massiver polykristalliner Gegenstände, wie beispielsweise kohärenten Scheiben mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von 5 mm, nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

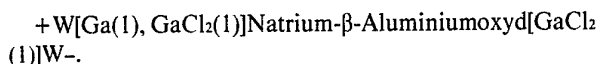
Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Metall- β -Aluminiumoxyd, mit Ausnahme von Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd durch Elektrolyse von polykristallinem Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd unter Verwendung des flüssigen Metalls als Anode, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Anode verwendet, welche ausser dem flüssigen Metall ein geschmolzenes Salz, welche Ionen des genannten Metalls, vorzugsweise einwertige Ionen, enthält, einschliesst, wobei das geschmolzene Salz mit dem β -Aluminiumoxyd in Berührung ist. Als Alkalimetall- β -Aluminiumoxyd kommt bevorzugt Natrium- β -Aluminiumoxyd in Betracht. Das geschmolzene Salz kann z.B. ein Metallhalogenid, üblicherweise das Chlorid, sein. Im Falle von Gallium handelt es sich dabei um GaCl_2 , welches Ga^+ Ionen enthält, da beim Schmelzen eine Dissoziation entsprechend der Gleichung



erfolgt.

Bei der Durchführung des Verfahrens kann das flüssige, d.h. geschmolzene, Metallhalogenid, z.B. das Chlorid, als Kathode verwendet werden. Die Spannung wird üblicherweise an die Anode und/oder Kathode mit Hilfe einer mit diesen Elektroden verbundenen Wolframzuleitung, z.B. einem Wolframdraht, angelegt. Die Durchführung erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 300 bis 350°C, insbesondere dann, wenn Gallium verwendet wird.

Eine zur Durchführung des Verfahrens bevorzugte Elektrolysezelle kann wie folgt dargestellt werden:



Die Durchführung des Verfahrens wird zweckmässigerweise so lange fortgesetzt, bis eine genügend grosse Menge Gallium von der linken nach der rechten Seite gewandert ist, um so einen vollständigen Ersatz des Natriums aus dem Elektrolyten zu gewährleisten. Es scheint, dass das geschmolzene GaCl_2 das β -Aluminiumoxyd benetzt und so eine Quelle von Ga^+ Ionen, wodurch die Reaktion $\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^+ + e^-$ erleichtert wird, schafft und auf der anderen, d.h. rechten, Seite als Vorrat für Na^+ Ionen, welche durch die Austauschreaktion aus dem β -Aluminiumoxyd geliefert werden, wirkt. Aus dem polykristallinen Metall- β -Aluminiumoxyd können kohärente Gegenstände wie beispielsweise Scheiben oder Rohre, deren Dicke und Durchmesser mehr als 1 mm betragen kann, hergestellt werden.

Wendet man sich nun der Reinigung von Metallen zu, so ist festzustellen, dass bereits vorgeschlagen wurde, Natrium zu reinigen, indem man dieses durch Natrium- β -Aluminiumoxyd passieren lässt. Beim Transport von Natrium durch Natrium- β -Aluminiumoxyd handelt es sich um einen gut dokumentierten Vorgang, welcher ein wesentliches Merkmal der Natrium-Schwefel-Batterie darstellt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von verunreinigtem Metall, welches die Verfahrensschritte (a) bis (d) umfasst, wobei die Verfahrensschritte (a) bis (c) in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden können. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) das verunreinigte Metall zusammen mit einem Salz, welches in geschmolzenem Zustand Ionen des Metalls enthält, schmilzt;

(b) eine Seite eines polykristallinen Diaphragmas aus Metall- β -Aluminiumoxyd mit dem verunreinigten Metall, z.B. dem Gallium, in Kontakt bringt;

(c) auf die andere Seite des Diaphragmas ein geschmolzenes Salz, welches Ionen des Metalls enthält, bringt, wobei die Salzmenge in (a) und (c) so bemessen wird, dass sie ausreicht, die jeweiligen Seiten des Diaphragmas zu benetzen; und

(d) eine Seite des Diaphragmas in Bezug zur anderen Seite als Anode schaltet.

Bei der Durchführung des Verfahrens wird bevorzugt ein Diaphragma verwendet, das aus Metall- β -Aluminiumoxyd besteht, wie man es nach dem eigangs beschriebenen Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Metall- β -Aluminiumoxyd erhält.

In den Verfahrensschritten (a) und/oder (c) wird vorzugsweise ein Metallsalz verwendet, welches einwertige Ionen des Metalls enthält, z.B. ein Halogenid. Für die Reinigung von Gallium kann beispielsweise Galliumchlorid GaCl_2 eingesetzt werden. Anstelle des Galliumchlorids kann jedoch im Verfahrensschritt (a) und/oder (c) z.B. auch Galliumjodid verwendet werden. Der Anteil des Metallsalzes beträgt im Verfahrensschritt (a) vorzugsweise mindestens 1, besonders vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das verunreinigte Metall. Die Menge des Metallsalzes in Verfahrensschritt (c) sollte vorzugsweise mindestens 3 mg, besonders vorzugsweise 4 bis 15 mg je mm^2 , betragen. Die Durchführung des Verfahrens erfolgt zweckmässigerweise bei 300 bis 350°C. Die Erfindung erstreckt sich auch auf das nach diesem Verfahren gereinigte Metall, z.B. Gallium.

Wird das obengenannt Reinigungsverfahren z.B. unter Verwendung von Gallium, in Abwesenheit eines geschmolzenen Salzes durchgeführt, so wird kein messbarer Galliumtransport bis zu Temperaturen von 800°C und Spannungen von bis zu 30 Volt festgestellt und dies bei einer Verfahrensdauer von 7 und mehr Tagen. In einigen Fällen erfolgte schliesslich ein Durchschlag durch das Diaphragma oder durch die Abdichtungen. Die Anwesenheit des geschmolzenen Galliumsalzes bewirkt eine merkliche Reduktion des Grenzflächenwiderstandes zwischen dem geschmolzenen Gallium und dem Gallium- β -Aluminiumoxyd. Ähnliche Beobachtungen konnte bei entsprechenden Versuchen mit Kupfer, Silber oder Thallium gemacht werden.

Die Erfindung wird nunmehr anhand der Beispiele erläutert. Dabei beschreibt Beispiel 1 ein Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Gallium- β -Aluminiumoxyd und Beispiel 2 ein Verfahren zur Reinigung von Gallium.

Beispiel 1

Eine zylindrische Scheibe oder Pille aus polykristallinem Natrium- β -Aluminiumoxyd (Durchmesser 5 mm, Dicke 2 mm) wurde in das Ende eines Quarzrohres (Innendurchmesser 5 mm, Länge 50 mm) eingebracht und dort durch Abdichten befestigt, so dass das Rohr an diesem Ende verschlossen war. Das so vorbereitete Quarzrohr wurde dann mit dem verschlossenen Ende nach unten in einen mit Argon gefüllten Trockenbehälter überführt. In der Zwischenzeit wurden 4 g reines Gallium und eine geringe Menge (100 bis 200 mg) GaCl_2 in ein temperaturbeständiges Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm und einer Länge von 200 mm eingebracht. Die gleiche Menge GaCl_2 wurde in das Quarzrohr eingebracht. Das Glasrohr wurde dann nach unten gerichtet, in das Glasrohr eingeführt und oberhalb des Gemisches aus Gallium und GaCl_2 in dem Glasrohr untergebracht. Dann wurde ein Wolframdraht innerhalb des Quarz-

rohres und ein Wolframdraht ausserhalb des Quarzrohres, jedoch innerhalb des Glasrohres, untergebracht. Das Ende des Glasrohres wurde abgedichtet, und zwar derart, dass die Wolframdrähte mit elektrischen Zuleitungen verbunden werden konnten und dass innerhalb der Apparatur eine inerte Atmosphäre aufrechterhalten werden konnte. Diese Anordnung wurde dann aus dem Trockenbehälter genommen und in der heissen Zone eines aufrecht stehenden Röhrenofens untergebracht. Dabei wurden das Gallium und das GaCl_2 geschmolzen. Da die beiden Schmelzen nicht mischbar sind, bildete die GaCl_2 -Schmelze eine Schicht über dem geschmolzenen Gallium. Das Quarzrohr wurde mit Hilfe des inneren Wolframdrahtes nach unten in die Schmelze gedrückt. Da das geschmolzene GaCl_2 im Gegensatz zu der Galliumschmelze die Scheibe bzw. Pille aus β -Aluminiumoxyd benetzt, erhielt diese einen Oberflächenüberzug aus GaCl_2 , wodurch ein guter elektrischer Kontakt zwischen dieser Schmelze und der Oberfläche des β -Aluminiumoxyds gewährleistet wurde. Während des Versuchs wurde ein schwacher Strom Argongas durch die Apparatur hindurchgeleitet, um sowohl die Oxydation des Galliums als auch die Hydrolyse des Salzes zu verhindern.

Dann wurden die Wolframdrähte mit einem Gleichstromnetzgerät und einem Ampèremeter in Reihe geschaltet, derart, dass der innere Wolframdraht mit dem negativen Pol und der zweite Draht mit dem positiven Pol verbunden wurde. Sobald die Ofentemperatur 350°C erreicht hatte, wurde eine konstante Spannung von 1 Volt angelegt. Der Anfangsstrom betrug 1 mA und stieg nach 30 Minuten auf 50 mA und nach 90 Minuten auf 100 mA an. An diesem Punkt wurde eine Begrenzung des Stromflusses auf 100 mA vorgenommen. Nach 18 Stunden (über Nacht) war das meiste Gallium aus dem Glasrohr in das Quarzrohr gewandert, wodurch der elektrische Kontakt zu dem zweiten Wolframdraht unterbrochen wurde. Nach dem Entfernen des Quarzrohres aus der Apparatur wurde die im Quarzrohr vorhandene Galliummenge bestimmt; sie betrug 3 g. Das Quarzrohr wurde weiterhin vakuumdicht gehalten. Soweit dies bestimmt werden konnte, war das gesamte ursprünglich in der Scheibe bzw. Pille vorhandene Natrium vollständig durch Gallium ersetzt worden. Demzufolge stellte die Scheibe bzw. Pille nunmehr einen polykristallinen Formkörper aus Gallium- β -Aluminiumoxyd dar.

Beispiel 2

Ein mit einer Gallium- β -Aluminiumoxydpille, wie sie nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren erhalten wurde, verschlossenes Quarzrohr wurde in einem mit Argon gefüllten Trockenbehälter untergebracht. In der Zwischenzeit wurden 3,5 g einer Legierung zusammen mit einer geringen Menge (100 bis 200 mg) GaCl_2 in einem temperaturbeständigen Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm und einer Länge von 200 mm eingebracht. Die Legierung bestand aus Gallium mit 1 Gew.-% Zinn. Die gleiche Menge GaCl_2 , d.h. 100 bis 200 mg, wurde in das Quarzrohr eingebracht, wonach das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wiederholt wurde.

Die Temperatur der heissen Zone des Ofens wurde auf 300°C gehalten, um eine übermässige Verflüchtigung des geschmolzenen Galliumchlorids, was ein schwerwiegendes Problem bei Temperaturen oberhalb 350°C darstellt, 5 gehalten. Bei einer konstanten Spannung von 1 Volt wurde nach etwa 1 Stunde ein Strom von 4 mA gemessen. Von diesem Punkt an wurde die Begrenzung des Stromes stufenweise (bei einer maximalen Spannung von 1,5 Volt) erhöht, so dass die Gesamtzahl der durchgehenden Coulombs 10 berechnet werden konnte. Der Stromfluss wurde nach 30 Stunden unterbrochen, bei welcher Zeit der Stromdurchgang 100 mA bei 1 Volt Spannung betrug.

Danach wurde die Galliummenge bestimmt; sie betrug innerhalb des Quarzrohres 1,79 g und ausserhalb des Quarzrohres 1,55 g. Die verbleibenden 0,16 g aus der ursprünglich eingesetzten Menge der Legierung gingen durch Niederschlagsbildung an verschiedenen Teilen der Apparatur verloren. Die beiden derart gewonnenen Galliummengen wurden in je 100 ml einer 50-%igen Salzsäurelösung aufgelöst. Die chemische Analyse zeigte, dass das aus dem Inneren des Quarzrohres gewonnene Gallium weniger als 0,2 mg Zinn (Grenze der Analysengenauigkeit), was etwa 100 ppm entspricht, enthielt, während das von ausserhalb des Quarzrohres gewonnene Gallium 38,9 mg entsprechend 25 2,45 Gew.-% Zinn enthielt. Die letztgenannte Menge von 38,9 mg Zinn entspricht dem Gesamtzinngehalt der ursprünglich eingesetzten Legierung.

Die Stromdichte betrug im Mittel $0,5 \text{ Ampère/cm}^2$ und erwies sich für die Reinigung von Gallium als vollständig 30 befriedigend.

Die Menge des transportierten Galliums (durch Wägen bestimmt) betrug 0,29 g weniger als die aus dem Stromdurchgang berechnete Menge. Zieht man die eingeschlossenen Fehlerquellen in Betracht, so ist es jedoch unwahrscheinlich, dass dies einen bemerkenswerten Verlust an Stromausbeute darstellt, wie er beispielsweise durch die elektronische Leitfähigkeit im β -Aluminiumoxyd hervorgerufen werden könnte.

Ähnliche Resultate wurden bei Verwendung von Galliumjodid erhalten.

Bei der Durchführung des Verfahrens zur Reinigung von Kupfer wurde als Kupfersalz CuCl verwendet, wobei jedoch die Verwendung eines Cu(II) -Salzes nicht auszuschliessen ist. Durch die Verwendung eines Kupfersalzes wird der Grenzflächenwiderstand um mehrere Grössenordnungen herabgesetzt, im Vergleich zu den Fällen, in denen kein Kupfersalz anwesend ist. 45

Bei der Anwendung des Verfahrens zur Reinigung von Silber erwies sich z.B. die Verwendung von AgNO_3 als Silbersalz als erfolgreich. Es wurde jedoch festgestellt, dass unerwarteterweise auch PbCl_2 bei der Reinigung von Silber verwendet werden kann, weshalb sich die Erfindung auch auf diese Verfahrensvariante erstrecken soll.

PbCl_2 anstelle von geschmolzenem Silbersalz kann auch beim Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silber- β -Aluminiumoxyd verwendet werden. 55

Die gekannten Verfahrensvarianten sind in den Patentansprüchen 8 bis 11, 2 und 21 genannt.