(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109196127 B
(45)授权公告日 2020.08.07

(21)申请号 201780029161.5

(22)申请日 2017.04.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109196127 A

(43)申请公布日 2019.01.11

(30)优先权数据
16169646.3 2016.05.13 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/059102 2017.04.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/194269 DE 2017.11.16

(73)专利权人 贺利氏德国有限两合公司
地址 德国哈瑙

(72)发明人 V·蒂尔 M·施泰姆勒
H·冯埃夫 C·克劳斯哈尔
J·罗德 C·罗利希

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 彭立兵 林柏楠

(51)Int.Cl.
C22B 3/00(2006.01)
C23C 14/34(2006.01)

(56)对比文件
JP 2000178721 A,2000.06.27
CN 102560128 A,2012.07.11

审查员 肖睿

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

生产微粒钌的方法

(57)摘要

生产具有≥99.99重量%的纯度和0.2至0.5平方米/克的比表面积的微粒钌的方法包含以下步骤:(1)提供通过将RuO_4溶解在盐酸中制成并具有15至22重量%的溶解钌物质形式的钌含量的盐酸溶液;(2)提供具有200至600克/升的氯化铵含量的水溶液;(3)通过在55至90℃的温度下经0.2至5小时的过程和在-0.6至0的范围内调节和保持pH值的同时以1mol钌:3至6mol氯化铵的摩尔比将步骤(1)中提供的盐酸溶液计量加入到步骤(2)中提供的水溶液中,形成反应混合物;(4)从所述盐酸反应混合物中分离在步骤(3)的过程中形成的固体材料;和(5)在350至1,000℃的物体温度下煅烧在步骤(4)中分离的固体材料。

CN 109196127 B

1.生产具有≥99.99重量%的纯度和0.2至0.5平方米/克的比表面积的微粒钌的方法，其包含以下步骤：

(1)提供通过将RuO_4溶解在盐酸中制成并具有15至22重量%的溶解钌物质形式的钌含量的盐酸溶液；

(2)提供具有200至600克/升的氯化铵含量的水溶液；

(3)通过在55至90℃的温度下经0.2至5小时的过程和在-0.6至0的范围内调节和保持pH值的同时以1mol钌:3至6mol氯化铵的摩尔比将步骤(1)中提供的盐酸溶液计量加入到步骤(2)中提供的水溶液中，形成反应混合物；

(4)从所述反应混合物中分离在步骤(3)的过程中形成的固体材料；和

(5)在350至1,000℃的物体温度下煅烧在步骤(4)中分离的固体材料。

2.根据权利要求1的方法，由此步骤(1)中提供的盐酸溶液具有-0.9至-0.7的pH值。

3.根据权利要求1的方法，由此在根据本发明的方法的步骤(2)中提供的水溶液是氯化铵水溶液。

4.根据权利要求2的方法，由此在根据本发明的方法的步骤(2)中提供的水溶液是氯化铵水溶液。

5.根据权利要求1-4中任一项的方法，由此步骤(3)中的温度为65至85℃。

6.根据权利要求1-4中任一项的方法，由此步骤(3)中的计量加入持续时间为1至5小时。

7.根据权利要求5的方法，由此步骤(3)中的计量加入持续时间为1至5小时。

8.根据权利要求1-4中任一项的方法，由此所述摩尔比为1mol钌:4.5至6mol氯化铵。

9.根据权利要求5的方法，由此所述摩尔比为1mol钌:4.5至6mol氯化铵。

10.根据权利要求6的方法，由此所述摩尔比为1mol钌:4.5至6mol氯化铵。

11.根据权利要求7的方法，由此所述摩尔比为1mol钌:4.5至6mol氯化铵。

12.根据权利要求1-4中任一项的方法，由此所述煅烧在450至900℃的物体温度下进行。

13.根据权利要求5的方法，由此所述煅烧在450至900℃的物体温度下进行。

14.根据权利要求6的方法，由此所述煅烧在450至900℃的物体温度下进行。

15.根据权利要求8的方法，由此所述煅烧在450至900℃的物体温度下进行。

16.根据权利要求11的方法，由此所述煅烧在450至900℃的物体温度下进行。

17.根据权利要求1-4中任一项的方法，由此煅烧的持续时间为1.5至7小时。

18.根据权利要求5的方法，由此煅烧的持续时间为1.5至7小时。

19.根据权利要求6的方法，由此煅烧的持续时间为1.5至7小时。

20.根据权利要求8的方法，由此煅烧的持续时间为1.5至7小时。

21.根据权利要求12的方法，由此煅烧的持续时间为1.5至7小时。

22.根据权利要求16的方法，由此煅烧的持续时间为1.5至7小时。

23.根据权利要求1-4中任一项的方法，由此所述煅烧在空气中、在惰性气氛中或在还原气氛中进行。

24.根据权利要求5的方法，由此所述煅烧在空气中、在惰性气氛中或在还原气氛中进行。

25.根据权利要求6的方法，由此所述煅烧在空气中、在惰性气氛中或在还原气氛中进行。

26.根据权利要求8的方法，由此所述煅烧在空气中、在惰性气氛中或在还原气氛中进行。

27.根据权利要求12的方法，由此所述煅烧在空气中、在惰性气氛中或在还原气氛中进行。

28.根据权利要求17的方法，由此所述煅烧在空气中、在惰性气氛中或在还原气氛中进行。

29.根据权利要求22的方法，由此所述煅烧在空气中、在惰性气氛中或在还原气氛中进行。

30.根据权利要求1-4中任一项的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

31.根据权利要求5的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

32.根据权利要求6的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

33.根据权利要求8的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

34.根据权利要求12的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

35.根据权利要求17的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

36.根据权利要求23的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

37.根据权利要求29的方法，其包含步骤(6)，其中对由此获得的微粒钌施以还原处理。

38.根据权利要求30的方法，由此所述还原处理由在120至900℃的温度下用氢气处理构成。

39.根据权利要求37的方法，由此所述还原处理由在120至900℃的温度下用氢气处理构成。

生产微粒钌的方法

[0001] 本发明涉及生产微粒钌的方法。

[0002] 通过氯钌酸铵化合物的煅烧生产钌是例如EP 2 090 669 A2、EP 2 096 084 A1、EP 2 236 633 A1和DE 42 06 156 C1中已知的。可描述钌生产过程的反应方程的实例包括：

[0003] $2(NH_4)_3RuCl_6 \rightarrow 2Ru+N_2+4NH_4Cl+8HCl$

[0004] $3(NH_4)_2RuCl_6 \rightarrow 3Ru+2N_2+2NH_4Cl+16HCl$

[0005] $3(NH_4)_4[Ru_2Cl_{10}O] \rightarrow 6Ru+4N_2+4NH_4Cl+26HCl+3H_2O$

[0006] $6(NH_4)_2RuCl_5OH \rightarrow 6Ru+4N_2+4NH_4Cl+26HCl+6H_2O$

[0007] 对申请人显而易见地，具有≥99.99重量％的纯度和0.2至0.5平方米/克的比表面积的微粒钌特别适用于生产钌靶，特别是根据火花等离子体烧结法。此外，申请人发现可用于生产所述微粒钌的方法。

[0008] 相应地，本发明涉及具有≥99.99重量％的纯度和0.2至0.5平方米/克，优选0.22至0.35平方米/克的比表面积的微粒钌，和生产所述微粒钌的方法。该方法包含以下步骤：

[0009] (1)提供通过将RuO_4溶解在盐酸中制成并具有15至22重量％的溶解钌物质形式的钌含量的盐酸溶液；

[0010] (2)提供具有200至600克/升，优选200至500克/升，特别是200至400克/升的氯化铵含量的水溶液；

[0011] (3)通过在55至90℃，优选65至85℃的温度下经0.2至5小时，优选1至5小时，特别是1至3小时的过程和在-0.6至0的范围内调节和保持pH值的同时以1mol钌:3至6mol氯化铵，优选1mol钌:4.5至6mol氯化铵的摩尔比将步骤(1)中提供的盐酸溶液计量加入到步骤(2)中提供的水溶液中，形成反应混合物；

[0012] (4)从所述盐酸反应混合物中分离在步骤(3)的过程中形成的固体材料；和

[0013] (5)在350至1,000℃，优选450至900℃的物体温度下煅烧在步骤(4)中分离的固体材料。

[0014] 在本文中使用术语“比表面积”。可以借助根据DIN ISO 9277:2014-01(根据章节6.3.1，统计-体积测量程序，所用气体：氮气)的BET测量法测定以平方米/克计的比表面积。

[0015] 在根据本发明的方法的步骤(1)中，提供通过将RuO_4溶解在盐酸中提供并具有15至22重量％的溶解钌物质形式的钌含量的盐酸溶液。在这方面要提到的溶解钌物质的实例特别包括氯化钌和六氯钌酸。将RuO_4溶解在盐酸中的程序是本领域技术人员已知的，例如从EP 2 090 669 A2、EP 2 096 084 A1和EP 2 236 633 A1中。方便地，使用5至12摩尔盐酸溶解RuO_4。

[0016] 步骤(1)中提供的盐酸溶液可具有例如-0.9至-0.7的pH值。

[0017] 在根据本发明的方法的步骤(2)中，提供具有200至600克/升，优选200至500克/升，特别是200至400克/升的氯化铵含量的水溶液。特别地，这涉及氯化铵的水溶液，尤其是在该水溶液中未添加或不存在其它物质的氯化铵水溶液。所述水溶液的制造对本领域技术人员而言没有困难，因此不需要进一步解释。

[0018] 在根据本发明的方法的步骤(3)中，通过在55至90℃，优选65至85℃的温度下经0.2至5小时，优选1至5小时，特别是1至3小时的过程和在-0.6至0的范围内调节和保持反应混合物pH值的同时以1mol钌:3至6mol氯化铵的摩尔比将步骤(1)中提供的盐酸溶液计量加入到步骤(2)中提供的水溶液中，形成反应混合物。

[0019] 在步骤(3)中通过将步骤(1)中提供的溶液计量加入到步骤(2)中提供的溶液中(而非反过来)而将步骤(1)和(2)中提供的溶液合并成反应混合物。方便的是在计量加入过程中搅拌。

[0020] 该计量加入以1mol钌:3至6mol氯化铵，优选1mol钌:4.5至6mol氯化铵的摩尔比进行，即步骤(1)和(2)中提供的溶液以1mol钌:3至6mol氯化铵的比率，优选以1mol钌:4.5至6mol氯化铵的比率合并以形成反应混合物。

[0021] 在步骤(3)的过程中，将温度调节到和保持在55至90℃，优选65至85℃的范围内。换言之，从将步骤(1)中提供的溶液计量加入到步骤(2)中提供的溶液中的开始到结束，将反应混合物的温度调节到和保持在55至90℃，优选65至85℃的范围内。

[0022] 在步骤(3)的过程中，将反应混合物的pH值调节到和保持在-0.6至0的范围内。在计量加入开始时，所得反应混合物的pH通常高于0，然后在逐渐计量加入加入步骤(1)中提供的盐酸溶液时快速下降。但是，在开始计量加入之前也可用盐酸将pH值调节到-0.6至0的pH值。在计量加入过程中，可以通过添加相应量的适当浓缩的盐酸辅助在-0.6至0的范围内的pH值的调节和保持。

[0023] 步骤(3)中的计量加入经0.2至5小时，优选1至5小时，特别是1至3小时的过程进行。

[0024] 在步骤(3)的过程中从盐酸反应混合物中沉淀固体材料。

[0025] 可以方便地继续搅拌在该计量加入完成后由此制成的反应混合物例如30至60分钟的时间。

[0026] 在根据本发明的方法的步骤(4)中，分离在步骤(3)中从盐酸反应混合物中形成的固体材料。在这方面可以使用本领域技术人员已知的传统固-液分离程序，例如倾析、lifting、过滤或所述分离程序的合适组合。

[0027] 在根据本发明的方法的步骤(5)中，在步骤(4)中分离的固体材料在350至1,000℃，特别是450至900℃的物体温度(要煅烧的材料的温度)下煅烧例如至少1.5小时，特别是1.5至7小时的时间。

[0028] 该煅烧可以在空气中、在惰性气氛中，例如在氮气和/或氩气中，或在还原气氛中，例如在90:10至95:5体积比的氮气/氢气中进行。

[0029] 方便地，借助气流(所述空气、惰性气体或还原气体混合物的流)从煅烧炉中除去煅烧过程的气态分解产物。

[0030] 金属钌以具有0.2至0.5平方米/克，优选0.22至0.35平方米/克的比表面积的微粒形式留下。

[0031] 由此获得的钌的纯度可以≥99.99重量%；特别如果在阻止空气进入的同时，即在惰性气氛中或在还原气氛中进行煅烧，情况通常如此。

[0032] 可以有利地进行由此获得的微粒钌的还原处理形式的步骤(6)(这是本领域技术人员常见的)，特别是如果根据步骤(5)的煅烧在空气中，即在大气氧进入的同时进行，但在

另一些情况下也是有利的。因此可以使纯度为例如≥99.99重量%。合适的还原处理是例如在例如120至900℃的升高的温度下用氢气处理。任选步骤(6)通常不影响在步骤(5)完成后获得的微粒钌的比表面积。

[0033] 在步骤(5)或(6)完成后获得的微粒钌的平均粒径d50，或更具体地，微粒钌的一次粒子的平均粒径d50可在例如5至50μm的范围内。可以借助激光衍射法，例如使用激光粒度计(例如Quantachrome,Odelzhausen,Germany制造的CILAS 920)测定d50值。

实施例

[0034] 在实验室中在改变各种参数的同时重复实施包含步骤(1)至(5)的根据本发明的方法。此外，实施在本发明的范围外的参比实验。

[0035] 基于根据EP 2 236 633 A1的实施例1制成的材料，根据EP 2 096 084 A1的章节[18]-[27]中公开的实施例实施该方法的步骤(1)。改变钌含量。

[0036] 在步骤(2)中，制备各种浓度的氯化铵水溶液。

[0037] 在每种情况下，步骤(3)涉及1:5.4的钌:氯化铵摩尔比和150至400mL的样品量。改变反应混合物的pH值和温度以及步骤(1)中提供的溶液的计量加入持续时间。

[0038] 在步骤(5)中，在氮气流中在800℃的物体温度下进行煅烧2小时。

[0039] 在每种情况下，获得具有≥99.99重量%的纯度和15至45μm的平均粒径d50的微粒钌。

[0040] 下表显示各种实施例(根据本发明的1-18，19-21参比)中使用的参数和对使用上述方法获得的微粒钌测定的比表面积。

[0041]

实施例	Ru 含量(重量%)	NH_4Cl 含量(g/L)	pH	T (°C)	计量加入持续时间(h)	BET (m^2/g)
1	15	200	-0.6	55	0.2	0.41
2	22	600	0	55	3	0.27
3	15	200	-0.6	90	3	0.27
4	15	600	-0.6	90	0.2	0.40
5	22	200	0	55	0.2	0.44
6	22	200	-0.6	55	3	0.43
7	22	600	-0.6	55	0.2	0.33
8	15	200	0	55	3	0.30
9	15	200	0	90	0.2	0.32
10	22	600	0	90	0.2	0.43
11	22	200	-0.6	90	0.2	0.43
12	15	600	-0.6	55	3	0.23
13	18.5	400	-0.2	72.5	1.6	0.33
14	15	600	0	55	0.2	0.23
15	22	200	0	90	3	0.27
16	22	600	-0.6	90	3	0.44
17	18.5	400	-0.2	72.5	1.6	0.28
18	15	600	0	90	3	0.28
19 (参比)	25	190	-0.6	50	0.2	0.61
20 (参比)	12	180	0	90	3	0.18
21 (参比)	15	600	0.3	55	4	0.16