

KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG SUPERREINER METALLPULVER VON MILLIMIKRON-GRÖSSENORDNUNG MITTELS ELEKTRISCHER EROSION UND IHRE CHEMISCHE VERWENDUNG

Von

L. MÉSZÁROS und M. SZABÓ

Institut für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität, Szeged, Ungarn

(Eingegangen am 4. Juli 1972)

Mit Hilfe eines elektrischen Erosions- und elektromagnetischen Zerstäubungsverfahrens lassen sich hochreine Metallpulver von außergewöhnlich kleiner Korngröße ($\sim 10\text{--}40$ nm) herstellen. Die so erhaltenen Pulver können „in statu nascendi“ zur Reaktion gebracht werden; damit ist die Möglichkeit zur Entwicklung kontinuierlicher chemischer Technologien mit Metallverwendung gegeben. Mit dieser Methode konnten Metallpulver des gleichen Reinheitsgrades wie der der Ausgangsmetalle hergestellt werden, die als Katalysatoren und chemische Reagenzien gleichermaßen verwendbar sind. Die Methode eignet sich auch zur Bereitung verschiedener Legierungspulver, die zur pulvermetallurgischen Herstellung von Elektroden für Brennstoffelemente zu Versuchszwecken geeignet sind. Bei entsprechender Wahl der Metallkomponenten und Versuchsbedingungen entstehen Legierungen, die im weiteren als den Raney-Metallen ähnliche Gerüstkatalysatoren verwendet werden können, die aber, von den Raney-Katalysatoren abweichend, keine Alkali-Ionen als Verunreinigung enthalten.

Am Lehrstuhl für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität wurden seit längerer Zeit sog. „Komplette Katalytische Laboratorien“ entwickelt die zur Durchführung organisch-katalytischer Verfahren im Laboratoriumsmaßstab geeignet sind und für Forschung- und Unterrichtszwecke in verschiedene europäische und asiatische Länder in zunehmendem Maße exportiert wurden [1]. Eine Einheit davon bilden die „Katalysatorbereitungs-Laboratorien“, die geeignet sind, Metallpulver festgesetzter Teilchengrößen mittels Zerstäubung auf pneumatischem [2], elektromagnetischem Wege [3] und mittels elektrischer Erosion [4] herzustellen. Die feinsten Pulver ($\sim 10\text{--}40$ nm) lassen sich im Erosionsverfahren herstellen (Abb. 1, 2). Ein großer Vorteil der Methode ist, daß das gewonnene Pulver von demselben Reinheitsgrad ist, wie das Material der Ausgangselektrode. Das Medium, in dem die Zerstäubung erfolgt, wird stets den dem zu fertigenden Pulver entsprechenden Forderungen gemäß gewählt [5].

Anfangs wurde der dazu dienende Apparat mit einer Funkenstelle angefertigt. Auf diese Weise lassen sich aber nur geringe Mengen des Metallpulvers herstellen, da ein Funke nur etwa $10^9\text{--}10^{12}$ Metallkörnchen des erwähnten Durchmessers erzeugt. Im Interesse der Produktionssteigerung haben wir dann auch Einrichtungen, — sog. Mehrfunkenstellen-Apparate — konstruiert, wo jede Funkenstelle über einen selbständigen Stromkreis verfügt. Im Laufe der weiteren Ausbauentwicklung entstand die betriebsmäßige Variante mit vielen Funkenstellen, die sog. „Erosions-Mühle“, die, von Metallkugeln ausgehend, große Mengen des homodispersen Metallpulvers

von 10—40 nm Teilchengröße in Vakuum, inertem Gas oder in Flüssigkeiten erzeugt.

Die Metallkörnchen sind um so aktiver, je kleiner ihr Durchmesser ist. So sind die mittels elektrischer Erosion erhaltenen Metallpulver unmittelbar als chemische Reagenzien sowie als Ausgangsmaterialien für Katalysatorherstellung gleich gut zu



Abb. 1. Raney-Nickel
(Elektronenmikroskopische Aufnahme).

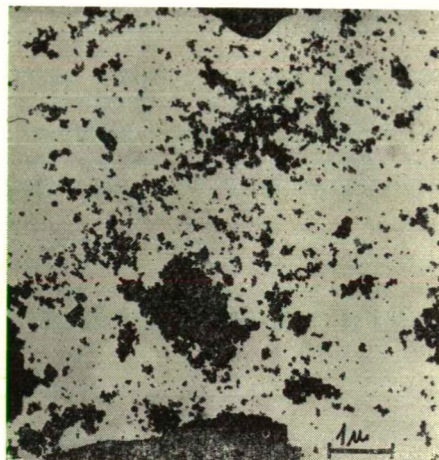


Abb. 2. Blei
(Elektronenmikroskopische Aufnahme).

verwenden. Ihre Verwendung in der Pulvermetallurgie, in der elektronischen Grundstoffindustrie und als Pigment ist ebenfalls neu.

Das Zerstäuben von reinen Metallen oder Metallgemischen im Vakuum bzw. in inertem Gas liefert Metall- bzw. Legierungspulver des gewünschten Reinheitsgrades. Werden zwei verschiedene Metalle unter Wasser zerstäubt und sind die reinen Komponenten einer Mischkristallbildung fähig, so lassen sich günstigenfalls Raney-Legierungen herstellen. Das erhaltene Metallpulvergemisch kann in der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung sein, denn die „inerte“, d.h. nur die Hervorbringung der günstigen Gerüststruktur sichernde, Metallkomponente wird unter den genannten Umständen unter Wasserstoffbildung in Metallhydroxyd umgewandelt. So erhält man eine Art Gerüstkatalysator, die keine Alkalimetallspuren enthält. Das Verfahren gewährleistet auch potentiell die Erzeugung von Gerüstkatalysatoren, die bisher überhaupt nicht oder nur sehr umständlich herstellbar waren.

Die klassischen, Metall verwendenden chemischen Verfahren sind größtenteils nicht kontinuierlich, da die Auflösung der Metallsplitter und -Späne ungleichmäßig vor sich geht. Unsere Erosionsmethode ermöglicht dagegen die Entwicklung einer kontinuierlichen Technologie, da die winzigen Metallstäubchen im Moment ihres Entstehens reagieren und nicht deaktiviert werden. Das Einführen der Reaktionskomponente kann laufend erfolgen und die Teilchengröße des Metallpulvers ist mittels der elektrischen Parameter in der Mehrzahl der Fälle auf den gewünschten Wert einstellbar. Die Einrichtung beansprucht verhältnismäßig wenig Raum, ist leicht zu handhaben und betriebssicher.

Dem Erosionsverfahren kommt besonders bei der kontinuierlichen Herstellung von Organometallverbindungen große Bedeutung zu; hier ist nämlich der Ausschluß von Sauerstoff und Wasser äußerst wichtig und eine große spezifische Oberfläche des Metallpulvers für den schnellen Ablauf der chemischen Reaktion entscheidend. Die laufende, ökonomische Herstellung von Organometallverbindungen kann durch Herabsetzen der Korngröße der Metallkomponente, d.h. durch Anwendung der Erosionsmethode gelöst werden. Die winzig feinen Metallkörnchen von 10—40 nm Durchmesser reagieren bereits in einigen Sekunden mit den entsprechenden Organometallverbindungen [6].

In Wurtz-schen Synthesen haben wir anstatt der herkömmlich benutzten Alkalimetalle auf dem Erosionswege gewonnene Blei-, Zinn-, Kadmium- und Wismutpulver verwendet. Nach den anfänglichen Erfolgen werden weitere Untersuchungen entscheiden, welche Metalle im Interesse der Erzielung einer eventuellen selektivpräparativen Wirkung am geeignetsten sind [7, 8], bzw. welche weiteren Metalle noch zur Durchführung Wurtz-scher Reaktionen anwendbar sind.

Im Verlaufe der Wurtz-schen Synthesen entstehen Metallalkyle als Zwischenprodukte, somit können diese Reaktionen in der gleichen Apparatur und unter ähnlichen Umständen durchgeführt werden, wie die Synthese der Organometallverbindungen.

Literatur

- [1] Mészáros, L.: A specifikus felületnövelés hatása folyamatos kémiai átalakulásokra. (Wirkung der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche auf kontinuierliche chemische Reaktionen). Komplet katalitikus laboratóriumok, II. Acta Phys. et Chem. Szeged 16, Suppl. 1. (1970).
- [2] Mészáros, L.: Hung. Pat. 153.189 (9. April, 1963).
- [3] Mészáros, L.: Brit. Pat. 1.146.462 (23 July, 1969).
- [4] Mészáros, L.: Method and apparatus for comminuting metals in an electric arc. ME-773. U.S. Pat. Appl. 18.213/68. (15. April, 1968).
- [5] Mészáros, L., K. Varga: Acta Phys. et Chem. Szeged 18 263 (1972).
- [6] Mészáros, L.: Poudres métalliques et d'oxydes métalliques a pureté élevée, préparées par procédé continu, pour réaliser des réactions organiques. XXVIII^e Congrès International de Chimie Industrielle. Istanbul, 8—12. Sept., 1969. No. 2—27/42.
- [7] Mészáros, L., F. Sirokmán, K. Soós: Acta Phys. et Chem. Szeged 16, 51 (1970).
- [8] Mészáros, L.: Hung. Pat. 152.090 (11. März 1964).

БЕСПРЕРЫВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХЧИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МИЛИМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭРОЗИИ

Л. Месарош и М. Сабо

С применением предлагаемых электромагнитных методов и электрической эрозии распыления металлов, можно получить металлические порошки с размером частиц 10—40 нм высокой степени чистоты, обладающих весьма развитой удельной поверхностью. Образующиеся порошки в момент образования могут быть введены в химические реакции. Таким образом возникает возможность применения непрерывных технологических процессов с использованием металлов. Это позволяет получение металлических порошков с системой исходного металла, которые могут быть использованы как катализаторы или реагенты. Способ позволяет получение порошков металлических сплавов из которых для опытных целей с применением методов порошковой металлургии можно изготовить электроды для топливных элементов. Были изготовлены скелетные катализаторы разного типа, например, никелевый гидрирующий катализатор Ренэя ($\text{Ni}/\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3$), не содержащий примеси натрия. Изложенные представления подтверждаются электроскопическими снимками.