

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

86 212

Patent dodatkowy
do patentu _____

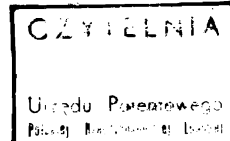
MKP C01g 55/00

Zgłoszono: **12.04.74 (P. 170345)**

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C01G 55/00

Zgłoszenie ogłoszono: **02.06.75**



Opis patentowy opublikowano: **30.11.1978**

Twórcy wynalazku: Wanda Dudek, Bolesław Fleszar, Andrzej Kusy,
Stanisław Paszczyński

Uprawniony z patentu : Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,
Rzeszów (Polska)

Sposób otrzymywania proszku RuO_2

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania proszku RuO_2 o rozmiarach krystalitów poniżej 500 Å, który wykorzystywany jest zwłaszcza do wytwarzania rezystywnych elementów układów elektronicznych techniką warstw grubych.

Stosowane do tej pory sposoby otrzymywania RuO_2 polegały na rozkładzie termicznym związków rutenu takich jak na przykład chlorek rutenu, lub utlenianie w wysokiej temperaturze rutenu metalicznego lub też metodą chemiczną podaną przez Mellorsa. Metoda podana przez Mellorsa charakteryzuje się tym, że po stopieniu Ru metalicznego z KOH i KNO_3 dodaje się tylko kilka mililitrów H_2O w celu oddzielenia stopu od tygla. Na stop działa się ogrzanym do 40°C alkoholem etylowym, który się następnie zlewa i osad rutenianu potasu rozpuszcza się w kwasie solnym. Po odparowaniu nadmiaru kwasu osad chlorku rutenu traktuje się wodą i dodaje KOH lub węglany metali alkalicznych, co powoduje wytrącenie wodorotlenku rutenu. Po wytrąceniu Ru(OH)_3 osad praży się w powietrzu w temperaturze 750°C przez 1 godzinę w celu uzyskania RuO_2 o rozmiarze krystalitów poniżej 500 Å.

Dwutlenek rutenu otrzymany przez wielogodzinne prażenie w wysokiej temperaturze rutenu metalicznego, posiada najczęściej nieutlenione wnętrze ziarn co można wykryć przez badanie rentgenograficzne. Powyższa cecha RuO_2 jest niepożądana przy wykorzystywaniu go jako surowca do otrzymywania warstw rezystywnych techniką sitodruku i wypalania o korzystnych dla mikroukładów grubowarstwowych parametrach elektrycznych. Otrzymywanie RuO_2 przez termiczny rozkład chlorku rutenu daje duże ziarno ze śladami 2–3% chlorku co również jest niekorzystne z punktu widzenia wytwarzania warstw rezystywnych. Chemiczna metoda Mellorsa otrzymywania RuO_2 pozwala na uzyskanie surowca do wytwarzania warstw rezystywnych o właściwych parametrach, jednak wymaga wielu skomplikowanych zabiegów, co wiąże się ze stosunkowo długim cyklem wytwarzania.

Celem wynalazku jest uniknięcie wad dotychczas znanych i stosowanych sposobów otrzymywania RuO_2 . Dla zrealizowania wytyczonego celu postawiono zadanie opracowania sposobu otrzymywania RuO_2 o rozmiarze krystalitów poniżej 500 Å, charakteryzującego się krótkim cyklem wytwarzania.

Zgodnie z wytyczonym zadaniem opracowano sposób otrzymywania RuO_2 o rozmiarze krystalitów

poniżej 500 Å, zgodnie z którym metaliczny Ru stapia się z KOH oraz KNO₃ w tyglu odpornym na alkaliczne topniki utleniające, przy czym ilość KOH oraz KNO₃ powinna być przynajmniej trzykrotnie wyższa wagowo w stosunku do stapianego Ru, podgrzewając stopniowo aż do uzyskania jednolitego stopu i przetrzymuje w tym stanie przynajmniej 15 minut. Następnie uzyskany stop ochładza się do temperatury pokojowej i ekstrahuje z tygla wodą destylowaną w ilości zapewniającej całkowite rozpuszczenie stopu. Do otrzymanego roztworu rutenianu potasu wlewa się w trakcie mieszania alkohol metylowy w ilości przynajmniej dziesięciokrotnie wyższej niż wynika to ze stechiometrii reakcji, powodując wytrącenie uwodnionego osadu RuO₂, który podgrzewa się w roztworze najkorzystniej do temperatury nie wyższej niż 100°C celem przyspieszenia reakcji, a następnie oddziela od roztworu najlepiej przez odwirowywanie oraz przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 150 a następnie praży w temperaturze 600°C.

Otrzymany RuO₂ sposobem według wynalazku posiada krystality o rozmiarze poniżej 500 Å oraz wszystkie inne własności takie same jak RuO₂ otrzymany sposobem chemicznego wytrącania Mellorsa. Istotną zaletą sposobu według wynalazku jest skrócenie cyklu otrzymywania RuO₂ przez pominięcie w stosunku do metody Mellorsa operacji rozpuszczania rutenianu potasu w kwasie solnym, a następnie odparowywania kwasu. Również pomija się rozpuszczanie otrzymanego chlorku rutenu w wodzie i strącanie dopiero za pomocą węglanów lub wodorotlenków alkalicznych Ru(OH)₃ stanowiącego surowiec poddawany prażeniu w celu otrzymania RuO₂.

W przykładowym wykonaniu wynalazku zrealizowano proces otrzymywania RuO₂ stapiając 1 g Ru z 7,5 g KOH oraz 1 g KNO₃ w tyglu srebrnym ogrzewając składniki stopniowo aż do temperatury 500°C i przetrzymując w tej temperaturze 1 godzinę. Uzyskany stop po ochłodzeniu do temperatury pokojowej ekstrahuje się z tygla wodą destylowaną w ilości 350 ml. Otrzymuje się roztwór rutenianu potasu o kolorze czerwono-brązowym, do którego przy ciągłym mieszaniu wlewa się 200 ml alkoholu metylowego, co powoduje wytrącenie osadu RuO₂. Wytrącony osad podgrzewa się w roztworze na łaźni wodnej przez 0,5 godziny. Następnie osad oddziela się od roztworu przez odwirowywanie i przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną. Otrzymuje się w ten sposób uwodniony dwutlenek rutenu, który suszy się a następnie praży przez 1 godzinę w temperaturze 600°C.

Otrzymany proszek RuO₂ posiada krystality o rozmiarze poniżej 500 Å, przy czym charakteryzuje się dużym stopniem czystości.

Położenie i intensywności linii dyfrakcyjnych otrzymanego proszku dwutlenku rutenu są następujące:

hkl	RuO ₂ d(Å)	I/I ₀
110	3,18	100
101	2,55	99
200	2,26	21
211	1,69	64
220	1,59	17
310	1,42	12
112	1,39	17
301	1,35	16

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania proszku RuO₂ o rozmiarach krystalitów poniżej 500 Å przez topienie metalicznego Ru z KOH oraz KNO₃ w tyglu odpornym na alkaliczne topniki utleniające, przy czym ilość KOH oraz KNO₃ powinna być przynajmniej trzykrotnie wyższa wagowo w stosunku do stopionego Ru, podgrzewanie stopniowo aż do uzyskania jednolitego stopu i przetrzymywanie w tym stanie przynajmniej 15 minut, a następnie ochłodzenie do temperatury pokojowej, z n a m i e n n y t y m, że stop ekstrahuje się z tygla wodą destylowaną w ilości zapewniającej całkowite jego rozpuszczenie, po czym do otrzymanego roztworu rutenianu potasu ciągle go mieszając wlewa się alkohol metylowy w ilości przynajmniej dziesięciokrotnie wyższej niż wynika to ze stechiometrii reakcji powodując wytrącenie uwodnionego osadu RuO₂, który podgrzewa się w roztworze najkorzystniej do temperatury nie wyższej niż 100°C w celu przyspieszenia reakcji a następnie oddziela od roztworu najlepiej przez odwirowywanie oraz przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze - 150–600°C.