

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67557

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.I.1970 (P 138 496)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.II.1973

Kl. 12i,27/00

MKP C01b 27/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bogna Klarnier, Zbigniew Miarzyński, Krzysztof Schmidt-Szałowski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania drobnoziarnistego, światłoczułego selenku arsenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania drobnoziarnistego, światłoczułego selenku arsenu metodą mokrą.

Selenki arsenu, a zwłaszcza o składzie zbliżonym do As_2Se_3 , są znanymi fotopółprzewodnikami. Niektóre z nich odznaczają się wyjątkowo dużą światłoczułością i korzystnym rozkładem widmowym światłoczułości. Związki te mogą być z korzyścią stosowane w różnych urządzeniach, których działanie oparte jest na fotoefekcie wewnętrznym. W szczególności nadają się one do otrzymywania warstw światłoczułych, stosowanych między innymi w elektrofotografii.

Jeden ze znanych sposobów otrzymywania warstw światłoczułych polega na nanoszeniu na podłoże drobno sproszkowanej substancji światłoczułej w postaci ciekłej zawiesiny w roztworze zawierającym odpowiednie spoiwo organiczne (na przykład żywicę syntetyczną). W zależności od rodzaju użytej substancji światłoczułej oraz od rodzaju i ilości spoiwa organicznego otrzymuje się warstwy światłoczułe o różnych właściwościach.

Na właściwości fotoelektryczne tych warstw wpływa także w dużym stopniu wielkość ziarna użytej do ich wytworzenia substancji światłoczułej. Na przykład warstwy o dużej światłoczułości i dużej oporności właściwej (w ciemności) — takie, jakie stosuje się w technice elektrofotograficznej — otrzymuje się z substancji światłoczułej (na przykład z selenku arsenu) rozdrobnionej na ziarno

2

o średnicy nie większej niż $1 \mu m$, a najlepiej o średnicy $0,01-0,1 \mu m$.

Substancje drobnoziarniste otrzymuje się zwykle przez rozdrabnianie mechaniczne, na przykład w młynach koloidalnych. Jednak mechaniczne rozdrabnianie substancji stałych na bardzo drobne ziarno jest kłopotliwe, kosztowne, a nawet często praktycznie niemożliwe. Ponadto przy rozdrabnianiu mechanicznym następuje zwykle zanieczyszczenie substancji rozdrabnianej z powodu erozji powierzchni trących urządzenia rozdrabniającego (na przykład tarczy młyna koloidalnego). Zanieczyszczenia takie, nieszkodliwe w wielu przypadkach, wpływają jednak ujemnie na właściwości substancji światłoczułych, gdzie wymagana jest szczególnie duża czystość.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania metodą chemiczną światłoczułego selenku arsenu o uziarnieniu i czystości odpowiednich do sporządzania światłoczułych warstw elektrofotograficznych.

W sposobie według wynalazku, selenek arsenu o składzie As_2Se_3 , lub zbliżonym, rozpuszcza się w roztworze silnej zasady, np. w roztworze wodorotlenku sodowego stosując 220g NaOH na 100 g selenku arsenu, a z otrzymanego alkalicznego roztworu związków arsenu i selenu strąca się w temperaturze pokojowej światłoczuły, drobnoziarnisty selenek arsenu przez dodanie silnego kwasu mineralnego, np. roztworu kwasu siarkowego stosując

280 g H_2SO_4 na 100 g selenku arsenu. Strącanie selenku arsenu z alkalicznego roztworu związków arsenu i selenu można również prowadzić w temperaturze podwyższonej, np. 75 — 85°C. Selenek arsenu z alkalicznego roztworu związków arsenu i selenu strąca się przez stopniowe dodawanie kwasu w ciągu 1 — 100 godzin, korzystnie w ciągu 10 godzin.

Otrzymany sposobem według wynalazku selenek arsenu jest wysoko światłoczuły i wykazuje uziarnienie poniżej 1 μm . Warstwy światłoczułe wytwarzane z selenku arsenu otrzymanego tym sposobem odznaczają się również dużą światłoczułością oraz korzystnym rozkładem widmowym światłoczułości. Spełniają one dobrze wszystkie wymagania stawiane warstwom światłoczułym, stosowanym w technice elektrofotograficznej.

Szczegóły sposobu wytwarzania droбноziarnistego, światłoczułego selenku arsenu sposobem według wynalazku, wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Czysty selen i czysty arsen miesza się w stosunku 3 mole selenu na 2 mole arsenu i zatapia w rurze kwarcowej opróżnionej z powietrza. Mieszaninę stapia się przez powolne nagrzewanie i utrzymuje się ją w stanie stopionym w ciągu 6 godzin, mieszając ją co 1/2 godziny. Rurę otwiera się po ochłodzeniu jej do temperatury otoczenia.

100 g otrzymanego w ten sposób trójselenku arsenu rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 2 l roztworu zawierającego 220 g NaOH. Roztwór przesącza się i dodaje się do niego 4 l wody.

Do roztworu umieszczonego w kolbie z mieszadłem mechanicznym wkrapla się w ciągu 10 godzin podczas energicznego mieszania, 1 l roztworu zawierającego 280 g H_2SO_4 . Strącony selenek arsenu odsącza się i przemywa kilkakrotnie wodą, aż do usunięcia jonów siarczanowych w przesączu. Produkt suszy się w temperaturze 105°C. Wydajność procesu około 95% w stosunku do wyjściowych substratów, selenu i arsenu. Otrzymany produkt jest wysoko światłoczuły i wykazuje uziarnienie poniżej 1 μm .

Przykład II. 100 g czystego trójselenku arsenu, otrzymanego w dowolny sposób, rozpuszcza się

w 6 l roztworu wodnego, zawierającego 220 g NaOH. Roztwór przesącza się. Roztwór podgrzewa się do temperatury 75 — 85°C i w tej temperaturze dodaje się do niego stopniowo, w ciągu 10 godzin 1 l roztworu zawierającego 280 g H_2SO_4 . Strącony selenek arsenu odsącza się, przemywa i suszy, jak w przykładzie I. Wydajność procesu około 98% w stosunku do wyjściowego trójselenku arsenu. Otrzymany produkt jest wysoko światłoczuły i wykazuje uziarnienie poniżej 1 μm .

Przykład III. 100 g czystego trójselenku arsenu, otrzymanego w dowolny sposób, rozpuszcza się w roztworze NaOH, jak w przykładzie II. Do roztworu dodaje się 600 ml 20% roztworu H_2SO_4 . Roztwór z osadem rozgrzewa się do 80°C i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu do roztworu dodaje się 800 ml 20% roztworu H_2SO_4 . Strącony selenek arsenu odsącza się przemywa do zaniku siarczanów w przesączu i suszy, jak w przykładzie I. Wydajność jak w przykładzie II. Otrzymany produkt jest wysoko światłoczuły i wykazuje uziarnienie poniżej 1 μm .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania droбноziarnistego, światłoczułego selenku arsenu metodą moką **znamienny tym**, że selenek arsenu o składzie As_2Se_3 lub zbliżonym rozpuszcza się w roztworze silnej zasady, takiej jak wodorotlenek sodowy, stosując 220 g NaOH na 100 g selenku arsenu, a z otrzymanego alkalicznego roztworu związków arsenu i selenu strąca się w temperaturze pokojowej albo podwyższonej światłoczuły, droбноziarnisty selenek arsenu przez dodanie silnego kwasu mineralnego, takiego jak kwas siarkowy, stosując 280 g H_2SO_4 na 100 g selenku arsenu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strącanie selenku arsenu z alkalicznego roztworu związków arsenu i selenu prowadzi się w temperaturze podwyższonej 75—85°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że strącanie selenku arsenu z alkalicznego roztworu związków arsenu i selenu prowadzi się przez stopniowe dodawanie kwasu siarkowego w ciągu 1 — 100 godzin, korzystnie w ciągu 10 godzin.