



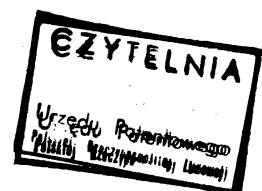
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.02.80 (P. 222114)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.08.81

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1985



Int. Cl.³ **B22F 9/24**
C01G 5/00

Twórcy wynalazku: Selim Achmatowicz, Halina Strojewska, Jan Bekisz;
Stanisław Wroński, Krzysztof Ptasiński, Eugeniusz
Molga

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych,
Warszawa (Polska)

**Sposób otrzymywania proszku srebrowego powstającego w wyniku
chemicznego strącania**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania proszku srebrowego powstającego w wyniku chemicznego strącania, jak na przykład proszku metalu i jego stopów, tlenków metalu lub innych związków chemicznych. Sposób według wynalazku może znaleźć zastosowanie w przemyśle chemicznym, ceramicznym czy materiałów elektronicznych. Szczególnie korzystne zastosowanie sposobu jest wszędzie tam, gdzie ze względu na dalsze przetwórstwo proszku srebrowego, na przykład jako składników tworzyw ceramicznych, past elektronicznych, lakierów itp., niezbędne jest otrzymywanie proszku o wysokiej czystości i właściwym, kontrolowanym, uziarnieniu.

Znane metody otrzymywania proszku w wyniku chemicznego strącania składają się z dwóch zasadniczych etapów. Etap pierwszy polega na wytrącaniu proszku o odpowiednim uziarnieniu, jako produktu reakcji chemicznej w odpowiednim roztworze. Etap drugi polega na oddzieleniu proszku od mieszaniny poreakcyjnej zawierającej pozostałe reagenty i inne substancje stanowiące zanieczyszczenia.

W dotychczasowej praktyce stosuje się cały szereg różnych sposobów wydzielania proszku z mieszaniny poreakcyjnej. Najczęściej stosowane polegają na odfiltrowaniu części cieczy od proszku w urządzeniu filtracyjnym, np. w nuczy, prasie filtracyjnej, wirówce; przemyciu wilgotnego proszku w tym samym lub w innym urządzeniu za po-

2

mocą cieczy płuczającej i następnie przeładowaniu przemytego proszku do urządzenia suszącego, w którym następuje ostateczne usunięcie cieczy płuczającej.

5 Etap wydzielania proszku z mieszaniny poreakcyjnej ma zasadniczy wpływ na jakość otrzymanego proszku; decyduje o jego czystości, granulacji i stopniu rozdrobnienia.

Dotychczas proszek srebra w skali technicznej otrzymuje się w następujący sposób. Wytrącony 10 znanymi sposobami proszek srebra przemycza się wodą demineralizowaną na nucy ciśnieniowej. Następnie poddaje się go dwustopniowemu suszeniu najpierw w suszarce Venuletta pod zmniejszonym 15 ciśnieniem, a następnie w suszarce elektrycznej w strumieniu suchego powietrza. Procesy te przebiegają w warstwie stacjonarnej, przez co uzyskuje się proszek w postaci trwałych brył. Proszek ten rozdrabnia się przez przecieranie przez siatkę. Po 20 tym zabiegu uzyskuje się jednak proszek o dużej aglomeracji powyżej 80 mikrometrów co wymaga dalszej jego deaglomeracji. Wykonuje się ją młynem 25 wibracyjnym razem ze środkiem smarującym, którym jest kwas stearynowy.

W znanym sposobie wydzielania proszku wszystkie 25 lub część operacji przeprowadza się z proszkiem w postaci nieruchomej warstwy (złoża), w której to warstwie cząstki proszku przylegają do siebie i wzajemnie się stykają. Utrudnia to usunięcie zanieczyszczeń, głównie ze względu na występowanie 30

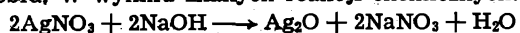
zjawiska kanałowania przy przepływie cieczy płuczającej i wytwarzaniu się martwych przestrzeni warstwy, z których zanieczyszczenia nie są usuwane. Ponadto w czasie przemywania proszku i jego suszenia mogą zachodzić niekorzystne reakcje wtórne prowadzące do aglomerowania się cząstek proszku i niepożądanego wzrostu rozmiarów ziaren. Dodatkową niedogodnością znanych sposobów jest ich duża pracochłonność, na co zasadniczy wpływ ma długi czas przemywania i końcowego suszenia proszków. Duże jest również zużycie cieczy płuczającej.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wydzielania proszku srebrowego z mieszaniny poreakcyjnej, który zapewniłby wysoką czystość proszku z zachowaniem pożądanego jego uziarnienia, a więc korzystną jakość otrzymanego produktu.

Istota wynalazku polega na tym, że operację związane z wydzielaniem proszku srebrowego z zawiesiny poreakcyjnej prowadzi się z proszkiem stale zdyspergowanym z tym, że zawiesinę poddaje się filtracji dynamicznej aż do całkowitego usunięcia zanieczyszczeń rozpuszczalnych w cieczy płuczającej, następnie zawiesinę czystego proszku w cieczy płuczającej poddaje się suszeniu azeotropowemu. W procesie suszenia azeotropowego stosuje się ciecze porywające o temperaturze wrzenia 40—200°C, które zdolne są do wytworzenia z wodą mieszanin azeotropowych o temperaturze wrzenia w granicach 30—99°C, pod warunkiem, iż temperatura wrzenia tych cieczy nie przekracza dopuszczalnej temperatury suszenia danego proszku. Do cieczy płuczającej albo do cieczy porywającej wprowadza się ewentualnie substancje rozpuszczalne w danej cieczy, które po oddzieleniu cieczy osadzają się na powierzchni poszczególnych ziaren proszku.

W celu uzyskania pożądanego efektu ze stosowania sposobu według wynalazku należy określić rodzaj cieczy płuczającej i dyspergującej, rodzaj przegrody filtracyjnej i szybkość wirowania elementów filtru dynamicznego, warunki suszenia i końcowego oddzielania cieczy dyspergującej. Poprzez właściwe dobranie tych czynników uzyskuje się proszek bardzo wysokiej czystości i o właściwym, kontrolowanym uziarnieniu. Dodatkową korzyść ze stosowania sposobu według wynalazku polega na możliwości łatwego i równomiernego osadzania na powierzchni ziaren proszku dodatkowej substancji, na przykład: środków poślizgowych, substancji barwiących, substancji powierzchniowo czynnych, katalizatorów itp., przydatnych w dalszej obróbce lub wykorzystaniu proszku. Osiąga się to przez rozpuszczenie odpowiedniej substancji w cieczy płuczającej i/lub w cieczy porywającej po oddzieleniu cieczy płuczającej.

Elizsze omówienie istoty wynalazku zawarte jest poniżej. Dla omówienia ogólnej zasady postępowania sposobem według wynalazku wybrano przykładowo otrzymywanie tlenku srebra lub proszku srebra. W wyniku znanych reakcji chemicznych:



$\text{Ag}_2\text{O} + \text{HCHO} + \text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$
wytrąca się tlenek srebra lub proszek srebra, który w postaci zawiesiny poreakcyjnej jest kierowany do

filtru dynamicznego zasilanego wodą dejonizowaną stanowiącą ciecz płuczającą.

Proces filtracji i przemywania jest prowadzony aż do momentu, kiedy woda płuczająca na wyjściu filtru uzyska wymaganą czystość (rezystywność). Po tej operacji zawiesina proszku w wodzie jest przetransportowywana do aparatu suszącego, do którego wprowadzana jest również ciecz dyspergująca, którą mogą być rozpuszczalniki organiczne nie miesza-
jącej się z wodą, takie jak: węglowodory alifatyczne, aromatyczne lub cykloalifatyczne oraz chlorowcopo-
chodne wymienionych związków o temperaturze wrzenia zawartej w granicach 40—200°C, korzystnie benzyna ekstrakcyjna, które zdolne są do wytworzenia z wodą mieszanin azeotropowych o temperaturze wrzenia w granicach 30—99°C.

Najkorzystniej jest stosować ciecze porywające, które tworzą mieszaniny azeotropowe możliwie z dużym udziałem wody, jednak z zastrzeżeniem, aby temperatura wrzenia tych cieczy nie przekroczyła dopuszczalnej temperatury suszenia danego proszku. W przypadku konieczności zachowania szczególnej ostrożności przeciwpożarowej korzystne jest stosowanie jako cieczy porywających wysoko schlorowcowanych pochodnych węglodorów alifatycznych, jak freony, tetrachloroetylen itp. W trakcie suszenia azeotropowego ciecz porywająca, po skropleniu w kondensatorze, jest oddzielana od wody w separatorze i ponownie zwracana do aparatu suszącego, a proces destylacji jest kontynuowany aż do całkowitego usunięcia wody.

W końcowym etapie procesu usuwana jest również ciecz dyspergująca, najkorzystniej w tym samym aparacie suszącym, przykładowo przez oddestylowanie tej cieczy pod obniżonym ciśnieniem. Niżej podano przykłady zastosowania sposobu według wynalazku.

Przykład I. W dwóch mieszalnikach o pojemności 10 l wyposażonych w dolnospust rozpuszczono:

— w pierwszym: azotan srebra (2500 g, 14,70 mola) w wodzie dejonizowanej (4,9 l);

— w drugim: wodorotlenek sodu (625 g, 15,65 mola) w wodzie dejonizowanej (5,8 l)

Oba roztwory spuszczone do reaktora szklanego o pojemności 20 l wyposażonego w mieszadło mechaniczne i termometr, napełnionego wcześniej wodą dejonizowaną (4 l), z taką szybkością, aby temperatura w reaktorze nie przekroczyła 20°C. Mieszanie kontynuowano przez około 15 minut, po czym — nie przerywając mieszania — rozpoczęto wprowadzanie mieszaniny poreakcyjnej do filtru dynamicznego o objętości roboczej 3 l. Po wypełnieniu filtru mieszaniną poreakcyjną odprowadzono przesącz, przy dalszym doprowadzaniu mieszaniny poreakcyjnej. Zagęszczanie zawiesiny przerywano po wprowadzeniu całej partii mieszaniny poreakcyjnej. Do zagęszczonej zawiesiny znajdującej się w filtrze dynamicznym doprowadzono wodę dejonizowaną przy jednoczesnym odprowadzaniu przesączu. Przemywanie zawiesiny prowadzono aż do uzyskania spadku przewodnictwa właściwego przesączu poniżej 50 mikrosimensów.

Otrzymaną zawiesinę czystego tlenku srebra w ilości 1700 g spuszczone do suszarki azeotropowej;

o objętości roboczej 5 l wyposażonej w mieszadło mechaniczne, kondensator i separator. Do przemytej zawiesiny tlenku srebra dodano toluen w ilości 0,7 kg i benzynę ekstrakcyjną w ilości 0,7 kg. Zawiesinę tlenku srebra w wodzie i cieczy porywającej (toluen + benzyna ekstrakcyjna) ogrzano do wrzenia przy jednoczesnym intensywnym mieszanii. Destylujące z suszarki opary wody i cieczy porywającej skraplały się w kondensatorze. Otrzymane skropliny rozdzielano w separatorze na dwie fazy i ciecz porywającą zawracano do suszarki. Zawracanie cieczy porywającej przerwano z chwilą zaprzestania wydzielania się wody w separatorze, jednak proces destylacji kontynuowano aż do całkowitego usunięcia toluenu i benzyny ekstrakcyjnej z suszarki azeotropowej. Suchy proszek tlenku srebra rozładowano przez odpowiedni otwór wysypowy.

Uzyskany tlenek srebra miał następujące własności:

— zawartość azotanów	max. 0,01%
— alkaliczność (jako NaOH)	max. 0,01%
— wilgotność	max. 0,2%
— powierzchnia właściwa	min. 1 m ² /g

Otrzymany sposobem według wynalazku tlenek srebra może być stosowany do produkcji stałych źródeł prądu elektrycznego, zwłaszcza baterii miniaturowych.

Przykład II. Postępując jak opisano w przykładzie pierwszym, po zakończeniu przemywania zawiesiny tlenku srebra wodą dejonizowaną, wprowadzono do filtru dynamicznego roztwór wodorotlenku sodowego w ilości 17 g rozpuszczonego w 100 g wody dejonizowanej. Dalej postępowano tak, jak opisano w przykładzie pierwszym.

Przykład ten ilustruje możliwości aktywowania tlenku srebra — w tym przypadku — 1-procentowym dodatkiem wodorotlenku sodowego.

Przykład III. W trzech mieszalnikach o pojemności 10 l wyposażonych w dolnospust rozpuszczono:

- w pierwszym: azotan srebra (2400 g, 14,12 mola) w wodzie dejonizowanej (8,2 l);
- w drugim: wodorotlenek sodowy (1020 g, 25,50 mola) w wodzie dejonizowanej (6,15 l);
- w trzecim: 37-procentową formalinę (783 g, 7,24 mola w przeliczeniu na aldehyd mrówkowy) w wodzie dejonizowanej (4,65 l).

Roztwory wodorotlenku sodowego i azotanu srebra połączono przez spuszczenie do reaktora szklanego wyposażonego w płaszcz grzejno-chłodzący, mieszadło mechaniczne i termometr. Połączone roztwory mieszano, utrzymując temperaturę między 25 a 40°C. Po zakończeniu procesu wytrącania tlenku srebra rozpoczęto dozowanie roztworu formaliny z taką szybkością, aby nie przekroczyć temperatury 40°C. Wykorzystanie chłodzenia w celu odbierania wydzielającego się ciepła powstającego w wyniku reakcji egzotermicznej redukcji tlenku srebra wydawnie skraca proces redukcji, jednakże ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej poniżej 35°C jest niewskazane. Tak otrzymaną zawiesinę proszku srebra wprowadzono stopniowo do filtru dynamicznego o objętości roboczej 3 l.

Po wypełnieniu filtru mieszaniną poreakcyjną rozpoczęto odprowadzanie przesączu przy dalszym doprowadzaniu mieszaniny poreakcyjnej do filtru. Zagęszczanie zawiesiny przerwano po wprowadzeniu całej partii mieszaniny poreakcyjnej. Do zagęszczonej zawiesiny znajdującej się w filtrze dynamicznym doprowadzono wodę dejonizowaną przy jednoczesnym odprowadzaniu przesączu. Przemycie prowadzono aż do uzyskania spadku przewodnictwa właściwego przesączu poniżej 30 mikrosimensów.

Po zakończeniu przemywania proszku srebra wprowadzono do filtru dynamicznego emulsję wodną specjalnych olejów silikonowych, np. 20-procentowa emulsja oleju silikonowego w wodzie. Następnie zawartość filtru spuszczonego do suszarki azeotropowej o objętości roboczej 5 l wyposażonej w kondensator, separator i mieszadło mechaniczne. Zawartość suszarki uzupełniono w toluen (0,6 kg) i benzynę ekstrakcyjną (0,6 kg). Wszystkie operacje wykonywano przy ciągłym mieszanii. Zawiesinę proszku srebra w wodzie i cieczy porywającej (toluen + benzyna ekstrakcyjna) ogrzano do wrzenia. Destylujące z suszarki opary wody i cieczy porywającej skraplano w kondensatorze. Otrzymane skropliny rozdzielano w separatorze na dwie fazy, przy czym ciecz porywającą zawracano do suszarki. Zawracanie cieczy porywającej przerwano z chwilą zaprzestania wydzielania się wody w separatorze, proces destylacji kontynuowano aż do całkowitego usunięcia toluenu i benzyny ekstrakcyjnej z suszarki azeotropowej. Suchy proszek srebra rozładowano przez odpowiedni otwór wysypowy.

Przykład IV. Postępując jak opisano w przykładzie trzecim, po zakończeniu przemywania zawiesiny proszku srebra wodą dejonizowaną, zawartość filtru dynamicznego spuszczonego do suszarki azeotropowej. Zawartość suszarki uzupełniono w toluen (0,6 kg), benzynę ekstrakcyjną (0,6 kg) i roztwór żywicy metylosilikonowej, np. 25-procentowy roztwór niskocząsteczkowej żywicy metylosilikonowej w mieszaninie rozpuszczalników. Dalej postępowano tak, jak w przykładzie trzecim aż do rozładowania suchego proszku srebra.

Różnice występujące pomiędzy proszkiem srebra otrzymanym znany sposób, a proszkiem otrzymanym według wynalazku, obejmujące charakterystykę prowadzonych operacji technologicznych, właściwości proszków oraz warstw powstających z past elektronicznych wytworzonych z tych proszków, obrazuje poniższa tabela.

Tabela

	Proszek srebra otrzymany znanym sposobem	Proszek srebra otrzymany sposobem według wynalazku
1	2	3
1. pracochłonność	czterokrotne ręczne załadowanie i rozładowanie pięciu odrębnych urządzeń	samoczynny przebieg przez dwa urządzenia plus ręczny rozładunek urządzenia końcowego

c. d. tabeli

1	2	3
2. straty materiałowe	duże	znikome
3. podatność na modyfikowanie proszku (płatkowanie)	ograniczona	bardzo dobra
4. poziom zanieczyszczeń	niski (nieorganiczne, lecz niewypalane w obróbce termicznej pogarszające parametry wykonanych z nich warstw)	niski (organiczne)
5. stopień aglomeracji	wysoki $>80 \mu\text{m}$	niski $<30 \mu\text{m}$
6. tworzenie z proszku zawiesin	utrudnione	uproszczone (łatwe dostosowanie zwilżalności proszku do cech ośrodka dyspergującego)
7. warstwy powstające w wyniku obróbki termicznej z past wytworzonych z proszków	porowate, niedostatecznie spieczone	zwarte, szczelnie upakowane
8. przewodnictwo warstw j.w.	bardzo dobre ($<3 \text{ m}\Omega/\square$) przy grubości $>15 \mu\text{m}$	bardzo dobre ($<3 \text{ m}\Omega/\square$) przy grubości $>10 \mu\text{m}$
9. lutowalność i odporność na ługowanie warstw j.w.	bardzo dobra	bardzo dobra pomimo zmniejszenia grubości warstwy

1	2	3
10. adhezja do podłoża po starzeniu	dobra	bardzo dobra

Zaletą sposobu według wynalazku wykazaną na przykładach jest to, że otrzymane proszki srebra mają wysoką czystość, pożądany kształt i wielkość ziarna począwszy od 0,1 mikrometra oraz powierzchnię pokrytą różnorodnymi substancjami, co predysponuje je do stosowania w produkcji past elektronicznych. Natomiast otrzymane tym sposobem proszki tlenku srebra mają również wysoką czystość i znacznie rozwiniętą powierzchnię oraz mogą być aktywowane, przez co mają bardzo korzystne właściwości elektrochemiczne, znajdując zastosowanie w produkcji baterii miniaturowych.

Proszek otrzymany sposobem według wynalazku pozwala na uzyskanie znacznie cieńszych warstw przy zachowaniu ich wysokich parametrów technicznych, dzięki czemu uzyskuje się znaczne oszczędności materiałowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania proszku srebrowego powstającego w wyniku chemicznego strącania, polegający na oddzieleniu proszku od mieszaniny po reakcyjnej a następnie osuszeniu proszku, **znamienny tym**, że operacje związane z wydzielaniem proszku z zawiesiny po reakcyjnej prowadzi się z proszkiem stale zdyspergowanym z tym, że zawiesinę poddaje się filtracji dynamicznej, aż do całkowitego usunięcia zanieczyszczeń rozpuszczalnych w cieczy płuczącej, a następnie zawiesinę czystego proszku w cieczy płuczącej poddaje się suszeniu azeotropowemu, w którym stosuje się cieczy porywające o temperaturze wrzenia $40-200^\circ\text{C}$, zdolne do wytworzenia z wodą mieszanin azeotropowych o temperaturze wrzenia w granicach $30-99^\circ\text{C}$, pod warunkiem iż temperatura wrzenia tych cieczy nie przekracza dopuszczalnej temperatury suszenia danego proszku.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy płuczącej wprowadza się substancje rozpuszczalne w tej cieczy, które po oddzieleniu cieczy płuczącej osadzają się na powierzchni poszczególnych ziaren proszku.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy porywającej wprowadza się substancje rozpuszczalne w tej cieczy, które po oddzieleniu cieczy porywającej osadzają się na powierzchni poszczególnych ziaren.