



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.05.77 (P. 198475)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1980

Int. Cl.² C01B 19/00
C01B 27/06
G03G 5/04

Twórcy wynalazku: Krzysztof Schmidt-Szałowski, Józef Moczulo, Wiesława Łukaszek, Bogna Klarner

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania światłoczułego, drobnoziarnistego selenku arsenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania światłoczułego, drobnoziarnistego selenku arsenu o składzie zbliżonym do As_2Se_3 .

Drobnoziarnisty selenek arsenu o składzie zbliżonym do As_2Se_3 jest znany jako fotoprzewodnik o dużej światłoczułości. Może on być stosowany do wytwarzania elementów światłoczułych kopiarek elektrograficznych.

Według polskiego opisu patentowego nr 66 466, w celu otrzymania elementu światłoczułego, drobnoziarnisty selenek arsenu miesza się ze spoiwem lakierniczym o odpowiednich własnościach elektrycznych i z mieszaniną tej wytwarza się warstwę na odpowiednim podłożu metalowym. Podłoże to może mieć kształt płyty, bębna lub taśmy o wymiarach dostosowanych do rodzaju koparki, w której element światłoczuły ma być zainstalowany.

Własności fotoelektryczne tak otrzymanych elementów światłoczułych zależą między innymi od postaci i wielkości ziarna użytego selenku arsenu. Według polskich opisów patentowych nr 66 466 i nr 67 557 elementy światłoczułe o szczególnie korzystnych własnościach uzyskuje się z drobnoziarnistego selenku arsenu o średnicy ziarna nie większej niż $1 \mu m$.

Znany sposób wytwarzania drobnoziarnistego selenku arsenu o średnicy ziarna poniżej $1 \mu m$ według polskich opisów patentowych nr 67 557, 99 469 polega na rozpuszczeniu litego selenku arsenu o składzie zbliżonym do As_2Se_3 w roztworze silnej zasady, na przykład NaOH, a następnie zobojętnieniu zasady kwasem, przez co z roztworu strąca się drobnoziarnisty selenek arsenu. Lity selenek arsenu, który w tym procesie jest substratem, uzyskuje

2

się zwykle przez stapianie selenu z arsenem w temperaturze $700-900^\circ C$.

Proces syntezy selenku arsenu przez stapianie pierwiastków jest znany i opisany w literaturze. Selen i arsen, które w podwyższonej temperaturze są lotne i łatwo reagują z tlenem powietrza, stapia się zwykle w zatopionych szczelnie pod próżnią ampulkach kwarcowych.

Taki sposób wytwarzania litego selenku arsenu bywa stosowany tylko w niewielkiej skali laboratoryjnej, natomiast nie jest on odpowiedni do wytwarzania tego produktu w skali technicznej. Stapianie selenu z arsenem w ampulkach kwarcowych jest operacją kłopotliwą, kosztowną i wymaga bardzo starannej kontroli warunków procesu. W toku operacji występuje zagrożenie bezpieczeństwa obsługi wynikające z możliwości pęknięcia ampulki w czasie jej ogrzewania, przy czym do otoczenia mogą przedostać się silnie toksyczne związki selenu i arsenu. Nie znana jest dotychczas żadna inna metoda otrzymywania litego selenku arsenu na skalę większą niż laboratoryjną.

Celem wynalazku jest uniknięcie niedogodności związanych z operacją stapiania selenu z arsenem przez opracowanie sposobu wytwarzania drobnoziarnistego, światłoczułego selenku arsenu o składzie zbliżonym do As_2Se_3 , z selenu i arsenu w roztworze.

Istota wynalazku polega na roztworzeniu mieszaniny selenu i arsenu w stosunku 1—2 mole Se na 1 mol As, korzystnie 1,5 mola Se na 1 mol As w mocnej zasadzie, korzystnie wodorotlenku sodowym lub potasowym i zakwaszeniu otrzymanego alkalicznego roztworu związków

seleniu i arseniu roztworem takim jak roztwór kwasu nieorganicznego lub organicznego lub nasyceniu gazowym dwutlenkiem węgla, do wytrącenia drobnoziarnistego selenku arsenu.

Wydajność procesu, zależnie od doboru warunków, wynosi 75 do 95% w stosunku do masy substratów selenu i arsenu. Sposób wytwarzania światłoczułego, drobnoziarnistego selenku arsenu według wynalazku może być stosowany zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w skali technicznej.

W wyniku przeprowadzonych badań, stwierdzono że do roztwarzania selenu i arsenu mogą być stosowane mocne zasady, przy czym korzystne jest stosowanie wodorotlenku sodowego lub potasowego. Podwyższenie temperatury oraz mieszanie przyspiesza proces tworzenia się rozpuszczalnych w środowisku alkalicznym związków selenu i arsenu, takich jak selenki, selenity, arseniny, seleno-arseniny i inne.

W celu strącenia selenku arsenu z alkalicznego roztworu związków selenu i arsenu można stosować kwasy nieorganiczne i organiczne, a także gazowy dwutlenek węgla. Stosowanie kwasów organicznych ułatwia otrzymanie produktu o wysokiej czystości. Selenek arsenu jest trwały w środowisku kwaśnym i nie rozkłada się nawet pod wpływem stężonych mocnych kwasów. Należy jednak unikać obecności w środowisku reakcji substancji utleniających, np. kwasu azotowego o dużych stężeniach.

Przeprowadzono badania, które wykazały, że otrzymany w ten sposób drobnoziarnisty selenek arsenu jest foto-przewodnikiem o dużej światłoczułości. Użyto go do sporządzania elementów światłoczułych kopiarek elektrograficznych. W tym celu drobnoziarnisty selenek arsenu otrzymany sposobem według wynalazku zmieszano ze spoiwem lakierniczym i z mieszaniny tej sporządzono warstwy światłoczułe na odpowiednich podłożach metalicznych o kształcie płyty lub bębna.

Próby zastosowania tak wykonanych elementów światłoczułych w kopiarkach elektrograficznych różnych typów wykazały, że jakość uzyskiwanych na nich kopii jest lepsza, niż przy zastosowaniu elementów światłoczułych zawierających selenek arsenu otrzymany według dotychczas stosowanego sposobu, przedstawionego w opisie patentowym nr 67 557. Stwierdzono ponadto, że elementy światłoczułe z drobnoziarnistego selenku arsenu otrzymanego sposobem według wynalazku mogą być z korzyścią stosowane w wysokosprawnych kopiarkach rotacyjnych.

Następujące przykłady wyjaśniają szczegóły procesu wytwarzania światłoczułego, drobnoziarnistego selenku arsenu sposobem według wynalazku.

Przykład I. 1 kg czystego selenu i 0,63 kg czystego arsenu (czyli 1,5 mola Se na 1 mol As) rozpuszczono w roztworze 3 kg wodorotlenku sodowego w 2 l wody destylowanej utrzymując temperaturę roztworu 100 do 110°C. Alkaliczny roztwór związków selenu i arsenu po chłodzeniu

przesączono i rozcieńczono przez dodanie kwasu siarkowego użytego w nadmiarze w stosunku do użytego wodorotlenku sodowego: 4 kg H_2SO_4 w 12 l wody destylowanej. Z roztworu strącił się drobnoziarnisty selenek arsenu, który odsączono na filtrze próżniowym i przemity 5-krotnie wodą destylowaną w celu usunięcia jonów sodowych i siarczanowych. Wydajność procesu wynosiła 92% w stosunku do masy substratów: selenu i arsenu. Uzyskany produkt wykazywał wysoką światłoczułość.

Przykład II. Drobnoziarnisty selenek arsenu o szczególnie wysokiej światłoczułości otrzymano przez rozpuszczenie 1 kg selenu i 0,57 kg arsenu w roztworze zawierającym 4,5 kg wodorotlenku potasowego rozpuszczonego w 6 l wody destylowanej. W czasie rozpuszczania roztwór utrzymywano w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany roztwór przesączono i rozcieńczono jak w przykładzie I. Następnie alkaliczny roztwór związków selenu i arsenu wprowadzono powoli, w ciągu 2 godzin do roztworu kwasu octowego zawierającego 2,5 kg CH_3COOH w 10 l wody destylowanej. Przez cały czas roztwór mieszano energicznie za pomocą mieszadła mechanicznego utrzymując go w stanie ruchu burzliwego. Strącony drobnoziarnisty selenek arsenu odsączono na filtrze próżniowym i przemity 3-krotnie wodą destylowaną. Uzyskano w tym procesie wydajność 88%.

Przykład III. Rozpuszczono 1 kg selenu i 0,7 kg arsenu w roztworze 6 kg wodorotlenku sodowego w 3 l wody destylowanej. Roztwór przesączono i rozcieńczono jak w przykładzie I. Następnie roztwór ten zakwaszono przez dodanie 6 kg kwasu mrówkowego rozpuszczonego w 12 l wody destylowanej. Strącony drobnoziarnisty selenek arsenu odsączono na filtrze próżniowym i przemity 2-krotnie wodą i 2-krotnie etanolem. Wydajność procesu wyniosła 89%.

Przykład IV. Alkaliczny roztwór związków selenu i arsenu otrzymano i rozcieńczono jak w przykładzie I. Roztwór ten nasycono dwutlenkiem węgla, który wprowadzono przez bełkotkę w ciągu 6 godzin. Z roztworu strącił się drobnoziarnisty selenek arsenu, który odsączono i przemity, jak w przykładzie I. Uzyskano wydajność 84%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania światłoczułego, drobnoziarnistego selenku arsenu o składzie zbliżonym do As_2Se_3 , **znamienny tym**, że mieszaninę selenu i arsenu w stosunku 1—2 mole Se na 1 mol As, korzystnie 1,5 mola Se na 1 mol As, roztwarza się w mocnej zasadzie, korzystnie w wodorotlenku sodowym lub potasowym, a otrzymany alkaliczny roztwór selenu i arsenu zakwasza się roztworem takim jak roztwór kwasu nieorganicznego lub organicznego lub nasycą dwutlenkiem węgla do wytrącenia drobnoziarnistego selenku arsenu.