

**RU**

(11)

2 186 733

(13)

C2

(51) МПК

[C01G 1/12 \(2000.01\)](#)[C01B 17/20 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: [2000109114/12](#), 11.04.2000(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.04.2000

(45) Опубликовано: 10.08.2002 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2112743 C1, 10.06.1998. SU 306739 A, 07.07.1972. SU 1666446 A1, 30.07.1991. SU 1724583 A1, 07.04.1992. SU 1740314 A1, 15.06.1992. RU 2048440 C1, 20.11.1995. RU 2030468 C1, 10.03.1995. GB 1344076 A, 16.01.1974. FR 8713571 A1, 04.08.1988. US 3615191 A, 26.10.1971.
Руководство по неорганическому синтезу./Под ред. Г.Брауэра, т.5. - М.: Мир, 1985. с. 1652-1653. КЛЮЧНИКОВ Н.Г.
Неорганический синтез - М.: Просвещение, 1971, с.174-175.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр.Ленина, 61,
Алтайский государственный университет,
отд. информации, Н.А.Богатыревой

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Перов Э.И.,
Ирхина Е.П.,
Мощенская Н.В.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение используется в препаративных синтезах сульфидов металлов и технологии получения полупроводниковых материалов. Сущность изобретения

заключается в том, что в реактор вводят оксид или гидроксид металла и карбоновую кислоту, смесь предварительно выдерживают при температуре кипения в течение 1-3 ч, затем добавляют жидкий *n*-декан и серу и проводят синтез сульфида при температуре кипения смеси в течение 4-8 ч, при мольном соотношении металла и карбоновой кислоты 1:(2-5). Изобретение позволяет сократить общую продолжительность синтеза сульфида металла до 8-12 ч, при этом существенно улучшаются технологические и экономические показатели процесса. 1 табл.

Изобретение относится к области неорганических синтезов, конкретно к способам получения неорганических сульфидов, и может быть использовано в препаративных синтезах и технологии получения полупроводниковых материалов.

Известны способы получения сульфидов металлов осаждением сероводородом из водных растворов солей [Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г. Брауэр, Т.5, М.: Мир, 1985, с.1652-1653], а также путем высокотемпературного воздействия металлов с серой и газообразным сероводородом [Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1971, с. 174-175]. Недостатком этих способов является использование токсичного газообразного сероводорода и необходимость обезвреживания его остатков.

Из известных технических решений наиболее близким по своей сущности к заявляемому объекту является способ получения сульфида металла путем взаимодействия соединения металла с серой в среде жидких предельных углеводородов ряда C_nH_{2n+2} , при этом сульфид осаждают в присутствии элементной серы в течение 4-8 ч при 150-250°C, органический растворитель и серу берут в соотношении, равном 1:(0,01-0,05), металл и серу - в стехиометрии [Патент РФ 2112743 С 1, 6 С 01 G 1/12. Способ получения сульфида металла / Э.И. Перов, Е.П. Ирхина, Е.Г. Ильина, И.В. Гончарова, И.С. Федоров, А.Н. Головачев].

Недостатком указанного в качестве прототипа способа является необходимость в предварительном синтезе исходных соединений металла. Как правило, это карбоксилаты металлов - соли уксусной и жирных кислот. Синтез карбоксилатов металлов - достаточно сложный, многостадийный процесс, длительность которого составляет 5-10 ч. Таким образом, общая продолжительность синтеза сульфидов металлов по прототипу составляет 12-20 ч. Кроме того, карбоксилаты металлов образуют аморфные или мелкокристаллические трудно фильтруемые осадки. В большинстве случаев эти соли в той или иной мере гидролизваны.

В предлагаемом способе указанные недостатки устраняются тем, что процесс получения карбоксилатов металлов переносится в реактор основного синтеза. Тем самым исключаются операции выделения, отделения, промывания и сушки осадков исходного реагента. В результате такого свертывания операций общая продолжительность синтеза сульфида металла сокращается до 8-12 ч, т.е. в 1,5-2,5 раза. При этом существенно улучшаются технологические и экономические показатели процесса. Экспериментально установлено, что избыток кислоты (в определенных пределах), используемой для получения карбоксилата металла, не уменьшает выход основного продукта.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что при синтезе сульфида металла совмещаются процессы получения карбоксилата металла и основного продукта в одном реакторе, при этом смесь, содержащую оксид или гидроксид металла и карбоновую кислоту, предварительно выдерживают при температуре кипения до полного растворения исходного соединения (1-3 ч), затем добавляют *n*-декан и серу и проводят синтез при температуре кипения смеси в течение 4-8 ч, при мольном соотношении металла и карбоновой кислоты 1:(2-5).

Осуществление изобретения достигается при выполнении технологических операций в приведенной ниже последовательности. В основной реактор помещают определенные количества оксида или гидроксида металла, уксусной кислоты или другой карбоновой кислоты жирного ряда. Смесь нагревают с обратным холодильником при температуре кипения до полного превращения исходного соединения в карбоксилат металла (1-3 ч), затем смесь нагревают при той же температуре с прямым холодильником еще 1-2 ч для удаления воды и упаривания раствора. К нагретой смеси добавляют жидкий углеводород и серу в соответствии с ее растворимостью и стехиометрией реакции. Синтез сульфида металла проводят при температуре кипения раствора (170-250°C) в течение 4-8 ч. Полученный продукт очищают от исходных веществ и растворителя и высушивают. Выход сульфида металла составляет 97-99%.

Опытным путем установлено, что для полного растворения исходных оксидов и гидроксидов металлов в уксусной и октановой кислотах достаточно их выдерживать при температурах кипения кислот (118,1°C и 239,3°C) соответственно в течение 1-3 ч. Соотношение оксида и кислоты, равное 1:2, соответствует стехиометрии, соотношение более чем 1:5 (избыток кислоты) не выгодно по экономическим соображениям.

Способ испытан в лабораторных условиях, его технологическая схема иллюстрируется примерами, параметры процесса сведены в таблицу.

Пример 1. В круглодонную колбу помещают 1,72 г предварительно полученного гидроксида германия (IV), добавляют 43 мл концентрированной уксусной кислоты. Смесь кипятят в течение 2 ч, после чего жидкость упаривают и приливают 50 мл декана, затем добавляют 1 г серы (по стехиометрии). Синтез проводят при температуре кипения растворителя (174°C), в течение 8 ч. Продукт отфильтровывают, промывают горячим гептаном и этиловым спиртом, затем высушивают при 130°C. Практический выход GeS₂ - 98%. Содержание германия - 53,06 мас.%, серы - 48,26 мас.%.

Пример 2. В реакционную колбу помещают 4,34 оксида олова (II) и приливают 30 мл уксусной кислоты. Смесь кипятят в течение 2 ч. Жидкость упаривают и приливают 50 мл декана, затем добавляют 1,5 г серы (по стехиометрии). Синтез проводят 8 ч при температуре кипения декана (174°C). Продукт отфильтровывают, промывают и сушат. Практический выход SnS - 99%. Содержание олова - 78,65 мас.%, серы - 21,20 мас.%.

Пример 3. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 20 мл октановой кислоты и 2,41 г оксида меди. Доводят раствор до кипения. Смесь кипятят в течение 1 ч, затем упаривают, добавляют 30 мл декана и 1,04 г элементарной серы. Синтез проводят в течение 4 ч при температуре 174°C. Выделившийся продукт отфильтровывают, промывают горячим гептаном и высушивают. Выход продукта 97%. Химический состав сульфида (мас.%): Cu - 66,62; S - 33,31; Cu:S - 1:0,99.

Формула изобретения

Способ получения сульфида металла, отличающийся тем, что в реактор вводят оксид или гидроксид металла и карбоновую кислоту, смесь предварительно выдерживают при температуре кипения в течение 1-3 ч, затем добавляют жидкий н-декан и серу и проводят синтез сульфида при температуре кипения смеси в течение 4-8 ч, при мольном соотношении металла и карбоновой кислоты 1:(2-5).

Свернутый синтез сульфидов металлов

Реагенты	Мольное отношение металл : кислота	Темпе- ратура синтеза, °С	Продолжитель- ность синтеза, ч $t_{\text{факт}}/t_{\text{прототип}}$	Выход сульфида, % (мас.)
Ge(OH) ₄ , CH ₃ COOH, сера, н-декан	1 : 5	174	12/20	98
SnO, CH ₃ COOH, сера, н-декан	1 : 2	174	12/15	99
CuO, C ₇ H ₁₅ COOH, сера, н-декан	1 : 4	174	8/12	97

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **11.04.2002**

Извещение опубликовано: **20.11.2003**БИ: 32/2003