



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013106977/05, 18.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.02.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.02.2013

(45) Опубликовано: 10.08.2014 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2189944 C2, 27.09.2002.  
КОЗИЦКИЙ С.В. и др., Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Физика горения и взрыва, 1998, т.34, N1, с.с. 39-44.  
SU 1089050 A1, 30.04.1984; . US 20020164282 A1, 07.11.2002; . GB 2218711 A , 22.11.1989

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский  
государственный университет, отдел охраны  
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Богданкова Любовь Александровна (RU),  
Чухлеб Дмитрий Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Алтайский  
государственный университет" (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в области неорганической химии. Способ получения сульфида металла включает растирание, прессование исходных веществ, воспламенение, сжигание и синтез сульфидов в режиме горения в атмосфере воздуха. В качестве

исходных веществ используют порошкообразную смесь металла и кристаллической серы, взятых в соответствии со стехиометрией реакции с 5%-ным избытком серы. Изобретение позволяет упрощенным способом получить широкий спектр сульфидов переходных металлов. 1 ил., 6 пр.

RU 2 525 174 C1

RU 2 525 174 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 525 174**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.  
*C01G 1/12* (2006.01)  
*C01B 17/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013106977/05, 18.02.2013

(24) Effective date for property rights:  
18.02.2013

Priority:

(22) Date of filing: 18.02.2013

(45) Date of publication: 10.08.2014 Bull. № 22

Mail address:

656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij  
gosudarstvennyj universitet, otdel okhrany  
intelektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

**Bogdankova Ljubov' Aleksandrovna (RU),  
Chukhleb Dmitrij Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Altajskij  
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING METAL SULPHIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of producing a metal sulphide includes grinding and pressing starting materials, igniting, burning and synthesis of sulphides in burning conditions in an air atmosphere. The starting materials used are a powdered mixture of metal and crystalline

sulphur, taken in accordance with the stoichiometry of reaction with 5% excess sulphur.

EFFECT: invention enables to obtain a wide range of transition metal sulphides using a simple method.

1 dwg, 6 ex

RU  
2 525 174  
C 1

RU  
2 525 174  
C 1

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и может быть использовано для получения простых и комплексных порошкообразных сульфидов металлов требуемой дисперсности и морфологии.

5 Известны способы получения сульфидов путем взаимодействия металла с серой. Исходные вещества - металл и серу - в мелкодисперсном состоянии, взятых в стехиометрических количествах, смешивают, помещают в кварцевую ампулу и запаивают под вакуумом. Ампулы нагревают и выдерживают определенное время при температуре реакции. Многие сульфиды при сильном нагревании разлагаются и дают вещества, в  
10 которых металл имеет низкую валентность, в этом случае серу берут в избытке. Смесь металла и серы помещают в фарфоровую трубку и прокалывают в атмосфере чистого азота или водорода, при этом избыток серы улетучивается.

Однако метод требует значительных энергозатрат на нагревание смесей до 800-1000°C и длительную гомогенизацию продукта в течение длительного времени  
15 [Руководство по неорганическому синтезу. / Ред. Г.Брауэр, Т.5, М.: Мир, 1985, с.1597, 1770-1771, 1795-1797].

Известны также синтезы сульфидов металлов при участии газообразного сероводорода или путем разложения серосодержащих соединений металла [Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1971, с.174-175]. Недостатком таких  
20 способов является использование токсичного газообразного сероводорода.

Способы получения сульфидов характеризуются значительными энергетическими затратами, многостадийностью процессов и малой производительностью, так как в основе традиционных технологий лежат процессы медленного протекания реакций при  
высоких температурах.

25 Способ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) основан на использовании внутренней химической энергии системы, позволяет проводить синтез при высоких температурах, малых временах синтеза, незначительных энергетических затратах. Простота оборудования, высокая технологическая производительность, высокая скорость и экологическая чистота процесса также указывают на  
30 целесообразность использования метода.

Известен способ получения сульфида металла самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [RU, Патент РФ, 2189944, C2, C01G 1/12, Способ получения сульфида металла. / А.И.Гаврилов, Р.К.Тухтаев, В.В.Болдырев]. Способ включает прессование исходного вещества, воспламенение, сжигание и синтез сульфида  
35 металла в режиме горения в атмосфере инертного газа при давлении 0,1-5 МПа, в качестве исходного вещества используют порошкообразную смесь кислородсодержащего соединения металла с серосодержащим органическим веществом при мольном соотношении металла и серы, равном 1:(1-2), соответственно. В качестве кислородсодержащих соединений металла используют нитраты или оксиды, а в качестве  
40 серосодержащего органического вещества - тиоамиды или их производные, а также тиоцианат аммония. При синтезе комплексных сульфидов металлов используют смесь нитратов соответствующих металлов.

Недостатком способа является трудоемкость и сложность синтеза, а также использование в качестве исходного вещества порошкообразной смеси  
45 кислородсодержащего соединения металла (нитраты или оксиды) с серосодержащим органическим веществом - тиоамиды или производные, а также тиоцианат аммония.

Наиболее близким техническим решением-прототипом является способ получения поликристаллического сульфида цинка методом СВС, согласно которому прессованную

смесь порошков цинка и серы помещают в реактор постоянного объема, заполненного азотом до давления 4-12 МПа, и проводят синтез в режиме горения. В результате получают монолитный образец сульфида цинка, состоящий из смеси двух фаз: кубической и гексагональной. Для получения порошкообразного сульфида цинка вводят газифицирующее вещество - диспергатор (например, хлористый аммоний) в исходную шихту, который оказывает влияние на средний размер частиц (с ростом содержания диспергатора средний размер частиц уменьшается) и на фазовый состав сульфида цинка [С.В.Козицкий, В.П.Писарский, О.О.Уланова. Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - Физика горения и взрыва, 1998, т.34, 1, с.39-44].

Недостатками данного способа являются его сложность из-за необходимости использования разрыхляющих веществ - диспергаторов и невозможность получения таким способом сульфидов других металлов.

В заявляемом способе указанный недостаток устраняется тем, что в качестве металлосодержащих реагентов используют порошкообразную смесь металла и кристаллической серы, взятых в соответствии со стехиометрией реакции с 5%-ным избытком серы, вследствие ее возгонки при высоких температурах, а также отсутствие разрыхляющих веществ-диспергаторов.

Сущность изобретения

Заявляемый способ получения сульфида металла (никеля, хрома, кобальта, кадмия и меди), включающий растирание, прессование исходных веществ, воспламенение, сжигание и синтез сульфидов в режиме СВС в атмосфере воздуха, а в качестве исходного вещества используют порошкообразную смесь металла и кристаллической серы, взятых в соответствии со стехиометрией реакции с 5%-ным избытком серы, вследствие ее возгонки при высоких температурах. Для предотвращения образования металлических фаз наряду с сульфидами, баланс по сере должен быть положительным, т.е. избыток порошкообразной серы должен быть достаточным, чтобы весь металл обратился в сульфид.

Заявляемое техническое решение имеет следующую совокупность существенных отличительных признаков по отношению к выбранному прототипу:

- в качестве исходного вещества при синтезе сульфида используют смесь порошкообразного металла с кристаллической серой в соответствии со стехиометрией реакции с 5%-ным избытком серы вследствие ее возгонки при высоких температурах;
- отсутствие разрыхляющих веществ - диспергаторов;
- синтез сульфидов в режиме горения проводят в атмосфере воздуха;
- в результате горения образуются твердый продукт, который при механическом воздействии легко превращается в порошок.

Осуществление изобретения достигается при выполнении технологических операций в следующей последовательности.

В соответствии со стехиометрией реакции берут необходимое количество элементной серы с 5%-ным избытком и порошкообразную смесь металла. Количество серы берут с небольшим избытком вследствие ее возгонки при высоких температурах.

Навески реагентов растирают в агатовой ступке, затем тщательно перемешивают порошки на шаровой мельнице в течение 6 часов. Полученную смесь таблетуют.

Таблетки сжигают в режиме СВС. Схема установки для синтеза в режиме СВС представлена на рис.1. Таблетки помещают на огнеупорную подложку под нихромовую спираль, на которую подается напряжение для инициирования реакции. При этом в прогревом поверхностном слое образца происходит возбуждение химической реакции

и формирование волны синтеза, которая с определенной скоростью распространяется вдоль оси образца. Распространение волны синтеза сопровождается ярким свечением. Таблетка сгорает за несколько секунд. В результате горения образуются твердый продукт, который при механическом воздействии легко превращается в порошок.

5 Предлагаемый способ реализуется в лабораторных условиях, иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

К 6,47 г порошкообразного никеля марки ТПМ добавляют 3,7 г кристаллической серы квалификации "ос.ч". Навески реагентов растирают в агатовой ступке, затем  
10 тщательно перемешивают порошки на шаровой мельнице в течение 6 часов. Полученную смесь таблетуют в форме цилиндра диаметром 10 мм.

Таблетку помещают на огнеупорную подложку под нихромовую спираль, на которую подавалось напряжение для инициирования реакции. При этом в прогретом  
15 поверхностном слое образца происходило возбуждение химической реакции и формирование волны синтеза, которая с определенной скоростью распространялась вдоль оси образца. Распространение волны синтеза сопровождалось ярким свечением. Таблетка сгорает за несколько секунд.

В результате горения образуется твердый продукт, который при механическом воздействии легко превращается в порошок.

20 Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт горения представляет собой фазу высокотемпературного сульфида никеля  $\beta$ -NiS, кристаллическая решетка которого имеет гексагональную симметрию с пространственной группой  $R\bar{6}3/mmc$  и параметрами решетки  $a=b=3.446 \text{ \AA}$ ,  $c=5.405 \text{ \AA}$ .

Пример 2.

25 Смесь из 3,99 г кристаллической серы и 6,2 г порошкообразного хрома в мольном соотношении 1:1 соответственно готовят и прессуют, также как, в примере 1. Таблетки сжигают в режиме СВС. В результате горения образуется фаза сульфида хрома(II) CrS, имеющего гексагональную ячейку с параметрами решетки:  $a=12.00 \text{ \AA}$ ,  $c=11,52 \text{ \AA}$ .

Пример 3.

30 4,93 г кристаллической серы перемешивают с 5,3 г порошкообразного хрома в мольном соотношении 3:2 соответственно, растирают и прессуют в таких же условиях, как в примерах 1 и 2. По данным РФА полученный продукт представляет собой фазу сульфида хрома(III)  $Cr_2S_3$ , имеющего тригональную ячейку с параметрами решетки:  $a=b=c=6,524 \text{ \AA}$ , угол  $\alpha=\beta=\gamma=54,15^\circ$ , принадлежащего к собственному структурному типу  
35  $Cr_2S_3$ .

Пример 4.

3,7 г кристаллической серы перемешивают с 6,48 г порошкообразного кобальта в мольном соотношении 1:1 соответственно, растирают и прессуют в таких же условиях,  
40 как в примерах 1 и 2. Согласно данным РФА в результате горения образуется смесь сульфидов кобальта, большую часть (~60%) составляет сульфид кобальта  $CoS_{1,035}$ , согласно литературным данным, кристаллическая решетка которого имеет гексагональную симметрию с пространственной группой  $R\bar{6}3/mmc$  и параметрами решетки  $a=b=3.384 \text{ \AA}$ ,  $c=5.196 \text{ \AA}$ , структурный тип арсенида никеля. Около 40% в образце  
45 составляет фаза  $Co_9S_8$ , имеющая кубическую гранцентрированную структуру ( $Co_9S_8$  тип) с параметром  $a=9,93 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ .

Пример 5.

Смесь из 2,33 г кристаллической серы и 7,7 г порошкообразного кадмия в мольном

соотношении 1:1 соответственно готовят и прессуют так же, как в примере 1. Согласно данным РФА продукт горения представляет собой фазу сульфида кадмия(II) CdS имеющего гексагональную ячейку с параметрами решетки:  $a=4,14 \text{ \AA}$  и  $c=6,72 \text{ \AA}$ , структурный тип вюртцита.

5 Пример 6.

Смесь из 2,11 г кристаллической серы и 7,99 г порошкообразной меди в мольном соотношении 1:2 соответственно, готовят и прессуют так же, как в примере 1.

Сухую смесь прессуют стандартным образом и сжигают в режиме горения в атмосфере воздуха. Согласно данным, основной и единственной фазой является сульфид меди(I)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , имеющий ромбическую ячейку с параметрами решетки:  $a=13,491$ ,  $b=27,323$ ,  $c=11,881 \text{ \AA}$ , принадлежащий к собственному структурному типу  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Задача, решаемая заявляемым техническим решением, заключается в упрощении способа и возможности получения широкого спектра сульфидов.

15 Порошки сульфидов металлов, полученные в результате сжигания смесей, изучены рентгенографически (дифрактометр D8-GADDS фирмы Bruker, метод порошка,  $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Синтез сульфидов в режиме горения проводят в атмосфере воздуха, в результате образуется твердый продукт, который при механическом воздействии легко превращается в порошок.

20

#### Формула изобретения

Способ получения сульфида металла, включающий прессование исходного вещества, воспламенение, сжигание и синтез сульфида, отличающийся тем, что в качестве исходного вещества используют порошкообразную смесь металла с кристаллической серой, взятых соответственно стехиометрии реакции с 5%-ным избытком серы, вследствие возгонки при высоких температурах при синтезе сульфида в режиме горения в атмосфере воздуха.

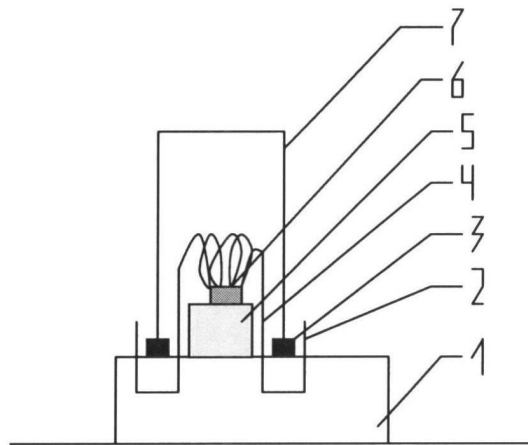
30

35

40

45

Схема установки для СВС



- 1 – платформа вакуумной системы;
- 2 – клеммы для подключения электроприбора;
- 3 – резиновая прокладка;
- 4 – спираль, на которую подаётся напряжение;
- 5 – огнеупорная подставка для образца;
- 6 – образец;
- 7 – колокол вакуумной системы.

Рис. 1