



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013115719/05, 08.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.04.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2014 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 10.02.2015 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Под ред. БРАУЭРА Г., Руководство по неорганическому синтезу, Москва, Мир, 1985, т. 4, с.1467. SU 1079610 A1, 15.03.1984; . UA 74445 C2, 15.12.2006; . US 4259310 A, 31.03.1981; . JP 59190221 A, 29.10.1984; . JP 61295235 A, 26.12.1986

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 СУЛЬФИДОВ ТИТАНА**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в неорганической химии. Способ получения сульфидов титана включает взаимодействие титана с серой. Синтез сульфидов проводят в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в вакууме  $10^{-3}$  атм. В качестве исходных веществ

используют порошкообразную смесь титана и кристаллической серы, взятых в соответствии со стехиометрическим соотношением с 5% избытком серы. Изобретение позволяет упростить получение сульфидов титана, повысить скорость и экологическую чистоту процесса, снизить энергетические затраты. 1 ил., 2 пр.

RU 2 541 065 C 2

RU 2 541 065 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01G 23/00* (2006.01)  
*C01G 1/12* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013115719/05, 08.04.2013**(24) Effective date for property rights:  
**08.04.2013**

Priority:

(22) Date of filing: **08.04.2013**(43) Application published: **20.10.2014** Bull. № 29(45) Date of publication: **10.02.2015** Bull. № 4

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF OBTAINING TITANIUM SULPHIDES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be applied in inorganic chemistry. Method of obtaining titanium sulphide includes interaction of titanium with sulphur. Synthesis of sulphides is carried out in mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in vacuum  $10^{-3}$  atm. As initial substances, applied are powder-like mixture

of titanium and crystalline sulphur, taken in accordance with stoichiometrical ratio with 5% sulphur excess.

EFFECT: invention makes it possible to simplify obtaining titanium sulphides, increase speed and ecological purity of the process, reduce energy consumption.

1 dwg, 2 ex

RU 2 541 065 C 2

RU 2 541 065 C 2

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и может быть использовано для получения сульфидов титана.

Известен способ получения дисульфида титана, включающий нагрев серы до паробразного состояния и порошка металлического титана и их взаимодействие в замкнутом объеме. Серу нагревают до 450-470°C и взаимодействие ведут путем пропускания паров серы через слой порошка титана в две стадии, причем на первой стадии используют 50-60% расчетного количества серы, после чего полученный продукт измельчают и обрабатывают оставшимся количеством серы [патент SU 1079610, C01G 23/00, Способ получения дисульфида титана / Г.М.Загоровский, А.Н.Белоус, А.А.Великанов, А.П.Гринюк].

Известен также способ получения дисульфида титана нагреванием металлического титана с серой при 400-1000°C в течение 7 сут в evacuated сосуде с последующим отжигом в течение 7 сут образовавшегося нестехиометрического дисульфида титана при 400-600°C в атмосфере, парциальное давление паров серы которой соответствует равновесному давлению серы над стехиометрическим дисульфидом титана [патент US 3980761, C01G 23/00, Production of finely divided, low defect, stoichiometric titanium disulfide / Arthur H., Fred R. кл. 423-565, 1976].

Известен еще способ получения дисульфида титана путем взаимодействия титана и серы, взятых в стехиометрическом соотношении. Титановую губку и элементарную серу загружают в разные концы кварцевой трубки, которую после вакуумирования герметично заваривают и помещают в горизонтальную электрическую печь, имеющую две зоны нагрева. Титан нагревают от 475 до 600°C, а серу - от 200 до 360°C. Парциальное давление паров серы в ходе реакции изменяется от 0,05 до 0,75 атм. После выдержки трубки в течение 41 ч последнюю разбивают и извлекают стехиометрический дисульфид титана [патент GB 1556503A, C01G 23/00, Preparation of stoichiometric titanium disulfide. / M.S.Whittigham. 1976].

Сульфиды титана с меньшим содержанием серы получены либо синтезом из простых веществ, либо путем взаимодействия металлического титана с  $TiS_2$ , либо путем восстановления  $TiS_2$  водородом при высоких температурах почти до моносульфида [Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г.Брауэр, Т.4, М.: Мир, 1985, с.1467].

Недостатком рассмотренных способов является многостадийность процесса и длительность, а также значительные энергетические затраты.

Наиболее близким техническим решением, прототипом является способ синтеза сульфидов титана любого состава путем взаимодействия титана с серой. Для этого используют либо измельченные кусочки листового титана, либо порошкообразный титан. Сначала в течение четырех дней нагревают до 650°C 1,5 г титана с 4 г серы в толстостенных ампулах из стекла супремакс, перед запаиванием тщательно освобожденных в высоком вакууме от присутствия газов. Еще оставшиеся в препарате крупинки металла измельчают отдельно и вместе с полученным сульфидом (всего ~3 г) еще раз нагревают в течение 2 сут в ампуле до 600°C, прибавив 1,7 г серы. В заключение производят откачку легколетучих компонентов в вакууме. Полученный таким способом продукт представляет собой смесь графитообразного трисульфида титана и непрореагировавшей серы. Путем нагревания в вакууме до 400°C свободную серу можно отогнать. Выше 500°C наступает термическое разложение  $TiS_3$  и образуется  $TiS_2$  [Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г.Брауэр, Т.4, М.: Мир, 1985, с.1467].

Недостатками указанного способа являются трудоемкость, многостадийность синтеза, значительные энергетические затраты на нагревание смесей до 600-1200°C и гомогенизация продукта в течение длительного времени.

В заявляемом способе указанные недостатки устраняются тем, что синтез сульфидов титана проводят методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который позволяет радикально удешевить получение тугоплавких материалов. Такой процесс, основанный 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 целесообразность использования этого метода.

#### Сущность изобретения

В заявляемом способе получения сульфидов титана, включающем растирание, прессование исходных веществ, воспламенение, сжигание и синтез сульфидов в режиме СВС в вакууме, в качестве исходных веществ используют порошкообразную смесь титана и кристаллической серы, взятых в соответствии со стехиометрическим соотношением с 5%-ным массовым избытком серы вследствие ее возгонки при высоких температурах.

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

- синтез сульфидов титана проводят методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);
- в качестве реагентов используют порошкообразную смесь титана и кристаллической серы, взятых в стехиометрическом соотношении с 5%-ным массовым избытком серы, вследствие ее возгонки при высоких температурах, для предотвращения образования металлических фаз;
- синтез сульфидов в режиме горения проводят в вакууме с разрежением  $10^{-3}$  атм, до полного остывания продуктов синтеза.

Осуществление изобретения достигается при выполнении технологических операций в следующей последовательности.

В соответствии со стехиометрией реакции берут необходимое количество порошкообразного титана и элементарной серы с 5%-ным массовым избытком, вследствие ее возгонки при высоких температурах.

Навески реагентов растирают в агатовой ступке, затем тщательно перемешивают порошки на механической шаровой мельнице в течение 6 часов. Полученную смесь таблетуют. Таблетки сжигают в режиме СВС в вакуумной установке. Схема установки для синтеза в режиме СВС представлена на чертеже.

#### Краткое описание чертежа.

Платформа установки (1) снабжена газоотводным каналом (2) и электрическими клеммами (3). Таблетки (4) помещают на огнеупорную подложку (5) под нихромовую спираль (6), на которую подается напряжение для инициирования реакции. Между колоколом (7) и платформой расположена резиновая прокладка (8). С помощью вакуумного насоса, подсоединенного к газоотводному каналу, в колоколе вакуумной системы создается разрежение  $10^{-3}$  атм.

В результате инициирования в прогретом 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. После

прохождения реакции система оставалась под вакуумом до полного остывания продуктов синтеза.

Предлагаемый способ реализуется в лабораторных условиях, иллюстрируется следующими примерами.

5 Пример 1

Количество исходных веществ для синтеза сульфида титана определяют по уравнению реакции:  $2\text{Ti} + \text{S} = \text{Ti}_2\text{S}$ .

Для этого к 3,75 г порошкообразного титана марки ТПМ добавляют 1,31 г кристаллической серы квалификации "ос. ч" с учетом 5%-ного массового избытка.  
10 Навески реагентов растирают в агатовой ступке, затем тщательно перемешивают порошки на шаровой мельнице в течение 6 часов до однородной смеси. Полученную смесь таблетуют в форме цилиндра диаметром 10 мм.

15 Таблетку помещают на огнеупорную подложку под нихромовую спираль, на которую подают напряжение для инициирования реакции. С помощью вакуумного насоса в системе создается разрежение  $10^{-3}$  атм.

Путем кратковременной подачи электрического импульса на нихромовую спираль иницируются горение и синтез сульфида титана. При этом в прогретом поверхностном слое образца происходят возбуждение химической реакции и формирование волны синтеза, которая с определенной скоростью распространяется вдоль оси образца.  
20 Распространение волны синтеза сопровождается ярким свечением. Таблетка сгорает за несколько секунд. После прохождения реакции система остается под вакуумом до полного остывания продуктов синтеза.

Согласно данным рентгенофазового анализа в результате горения образуется фаза сульфида титана  $\text{Ti}_2\text{S}$ , имеющего орторомбическую ячейку с параметрами решетки:  $a = 11,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,06 \text{ \AA}$  и  $c = 3,32 \text{ \AA}$ .  
25

Пример 2

Количество исходных веществ для синтеза сульфида титана определяли по уравнению реакции:  $\text{Ti} + \text{S} = \text{TiS}$ .

30 Смесь из 2,1 г кристаллической серы (с учетом 5%-ного массового избытка) и 3 г порошкообразного титана готовят и прессуют так же, как в примере 1. Таблетки сжигают в режиме СВС. В результате горения образуется фаза сульфида титана (II)  $\text{TiS}$ , имеющего гексагональную ячейку с параметрами решетки:  $a = 3,416 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,4 \text{ \AA}$ , структурный тип  $\text{NiAs}$  с плотнейшей гексагональной упаковкой из атомов серы, в которой октоэдрические пустоты заполняются атомами титана.  
35

Задача, решаемая заявляемым техническим решением, заключается в упрощении способа и возможности получения широкого спектра сульфидов титана с минимальными энергетическими затратами.

40 Порошки сульфидов титана, полученные в результате сжигания смесей, изучены рентгенографически (дифрактометр D8-GADDS фирмы Bruker, метод порошка,  $\text{CoK}\alpha$ -излучение).

### Формула изобретения

Способ получения сульфидов титана, включающий синтез сульфидов титана путем взаимодействия титана с серой, отличающийся тем, что синтез сульфидов проводят в режиме СВС в вакууме  $10^{-3}$  атм, а в качестве исходных веществ используют порошкообразную смесь титана и кристаллической серы, взятых в соответствии со стехиометрическим соотношением с 5% избытком серы, вследствие ее возгонки при  
45

высоких температурах.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

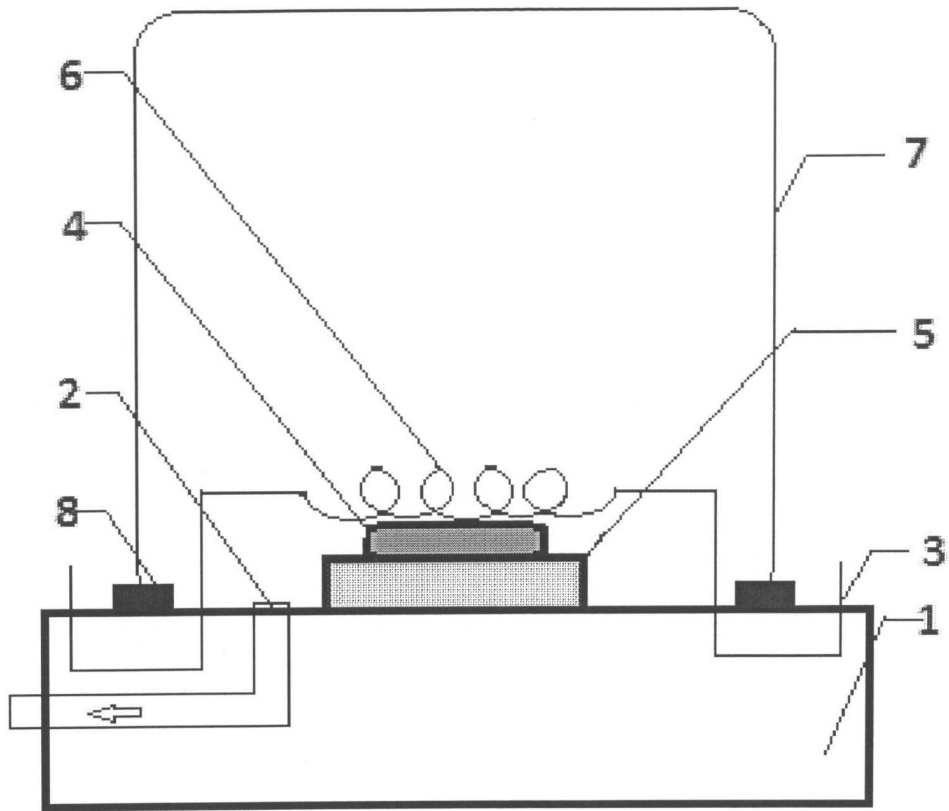


Схема установки для СВС