



(51) МПК  
*C01G 51/00* (2006.01)  
*C01G 37/00* (2006.01)  
*C01G 1/12* (2006.01)  
*C01B 17/20* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014126552/05, 30.06.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 30.06.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.06.2014

(45) Опубликовано: 20.01.2016 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ЛОТГЕРИНГ Ф.К., О ферримагнетизме некоторых сульфидов и окислов, Успехи физических наук, 1958, т. 66, вып. 10, сс. 247-300. SU 432095 A1, 15.06.1974. US 8361654 B2, 29.01.2013. JP 1317105 A, 21.12.1989.

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВПО "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 КОБАЛЬТОВОЙ ИЛИ КОБАЛЬТОХРОМОВОЙ ТИОШПИНЕЛИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в неорганической химии. Кобальтовую или кобальтохромовую тиошпинель получают в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в атмосфере воздуха. В качестве исходных веществ используют порошкообразную смесь сульфида кобальта CoS с добавлением порошка металла

кобальта для синтеза Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, хрома для синтеза CoCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и кристаллической серы, взятых до соответствующего стехиометрического состава с 5% избытком серы. Изобретение позволяет упростить процесс, повысить его производительность, скорость и экологическую чистоту. 1 ил., 2 табл., 4 пр.

RU 2 573 522 C 1

C 1  
 2 573 522  
 RU



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01G 51/00* (2006.01)  
*C01G 37/00* (2006.01)  
*C01G 1/12* (2006.01)  
*C01B 17/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014126552/05, 30.06.2014**(24) Effective date for property rights:  
**30.06.2014**

Priority:

(22) Date of filing: **30.06.2014**(45) Date of publication: **20.01.2016** Bull. № 2

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VPO  
"Altajskij gosudarstvennyj universitet", otdel  
okhrany intellektual'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 COBALT OR COBALT-CHROMIUM THIOSPINEL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: cobalt or cobalt-chromium thiospinel is obtained in a self-propagating high-temperature synthesis mode in an air atmosphere. The raw material used is a powdered mixture of cobalt sulphide CoS with the addition of cobalt metal powder for the synthesis of Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, chromium for the synthesis of CoCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and

crystalline sulphur, taken to the corresponding stoichiometric composition with a 5% sulphur excess.

EFFECT: invention simplifies the process, improves the efficiency, rate and environmental friendliness of the process.

1 dwg, 2 tbl, 4 ex

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и может быть использовано для получения кобальтовой  $\text{Co}_3\text{S}_4$  и кобальтохромовой тиошпинели  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ .

5 Известен способ получения тиошпинелей [R.J. Bouchard, P.A. Russo, A. Wold. Preparation and electrical properties of some thiospinels. - Inorganic Chemistry, 1965, Vol, 4, No. 5, Pp. 685-688] путем высокотемпературной комбинации металлов (чистотой 99,99%) с серой. Реакцию проводят в вакуумированной кварцевой трубке. Необходимо несколько  
10 обжигов с измельчениями в атмосфере сухого азота (около 1 часа в механической ступке) между обжигами для достижения однородности. Для синтеза  $\text{Co}_3\text{S}_4$  проводят два последовательных обжига: 24 часа при  $600^\circ\text{C}$  и 70 часов при  $700^\circ\text{C}$  соответственно, для  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  три обжига: 48 часов при  $600^\circ\text{C}$ , 24 часа при  $900^\circ\text{C}$  и 48 часов при  $900^\circ\text{C}$ . Авторы обнаружили, что некоторые из тиохромитов также могут быть получены по  
15 реакции соответствующих оксидных шпинелей с  $\text{H}_2\text{S}$  при повышенных температурах в соответствии с общей реакцией:  $\text{AB}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{AB}_2\text{S}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Известен способ получения тиохромата кадмия [SU, Патент СССР, 432095, C01B 17/20, Способ получения халькогенидной шпинели. / Е.М. Шумилкина, Н.Н. Парфенова] синтезом из порошков исходных соединений в вакууме. Для сокращения времени синтеза  
20 и упрощения технологии получения халькогенидной шпинели предлагается синтез из сульфидов осуществлять при  $600\text{-}650^\circ\text{C}$  в течение 0,5-1 ч и давлении в реакционной камере  $10^{-4}\text{-}5 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст.

Известен также способ [US, Патент США, 4041140, C01B 17/20, C04B 35/70, Method of making a sulphide ceramic body. / Tsuneharu Nitta, Shigeru Hayakawa, Yukio Kasahara, Ziro Terada. Appl. No: 489,048, 1974] получения поликристаллического сульфида  
25 сульфированием оксидного материала в атмосфере сероуглерода при температуре в диапазоне от  $400\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Недостатками известных способов является длительность и многостадийность  
30 процесса, а также значительные энергетические затраты на нагревание смесей и длительную гомогенизацию, использование токсичного газообразного сероводорода.

Наиболее близким техническим решением - прототипом является способ синтеза сульфохромитов [Ф.К. Лотгеринг. О ферримагнетизме некоторых сульфидов и окислов. - Успехи физических наук, 1958, Т. 66, вып. 10, с. 247-300]. Процесс проводят путем  
35 нагревания смеси двух металлических порошков и серы в эвакуированной кварцевой трубке при температуре  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  в течение длительного времени. Поскольку металлические зерна обычно являются довольно грубыми, препарат после первого прокаливании не является однородным. Поэтому материал прокалывают снова почти вдвое дольше при температуре  $500^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ , а затем размалывают и спрессовывают в  
40 форме шарика. Методы изготовления и получаемые фазы (идентифицированные с помощью рентгенограмм) приведены в таблице 1.

Недостатками указанного способа являются трудоемкость, многостадийность синтеза, значительные энергетические затраты на нагревание смесей до  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  и гомогенизацию продукта в течение длительного времени.

45 В заявляемом способе недостатки устраняются тем, что синтез кобальтовой и кобальтохромовой тиошпинели проводят методом 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.

Исходными реагентами для получения поликристаллических образцов служат простые вещества, чистотой 99,99% масс. Для определения благоприятных условий был проведен сравнительный синтез тиошпинелей, полученных из исходных металлов и серы, а также из сульфидов металлов с добавлением металлов и серы до соответствующего стехиометрического состава (Таблица 2).

Сущность изобретения

В заявляемом способе получения кобальтовой или кобальтохромовой тиошпинели, включающем растирание, прессование исходных веществ, воспламенение, сжигание и синтез тиошпинелей в режиме СВС в атмосфере воздуха, в качестве исходных веществ используют порошкообразную смесь сульфида металла (CoS) с добавлением порошка металла кобальта для синтеза  $Co_3S_4$ , хрома для синтеза  $CoCr_2S_4$  и кристаллической серы, взятых до соответствующего стехиометрического состава с 5%-ным избытком серы вследствие ее частичной возгонки при высоких температурах.

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

- синтез кобальтовой и кобальтохромовой тиошпинели проводят методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);
- в качестве реагентов используют порошкообразный сульфид металла (CoS) с добавлением порошка металла кобальта для синтеза  $Co_3S_4$ , хрома для синтеза  $CoCr_2S_4$  и кристаллической серы, взятых до соответствующего стехиометрического состава с 5%-ным избытком серы вследствие ее возгонки при высоких температурах;
- синтез тиошпинели в режиме горения проводят в атмосфере воздуха, т.к. быстротечность процесса не позволяет продуктам синтеза активно взаимодействовать с окружающей средой.

Осуществление изобретения достигается при выполнении технологических операций в следующей последовательности.

Для синтеза тиошпинели  $Co_3S_4$  берут необходимое количество порошкообразного сульфида кобальта, кобальта и элементарной серы с 5%-ным избытком. Для синтеза  $CoCr_2S_4$  берут необходимое количество порошкообразного сульфида кобальта, хрома и элементарной серы с 5%-ным избытком.

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. Схема установки для синтеза в режиме СВС представлена на рис. 1. 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). 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.

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

Предлагаемый способ реализуется в лабораторных условиях, иллюстрируется

следующими примерами.

#### Пример 1.

Берут 1,49 г порошкообразного сульфида кобальта  $\text{CoS}$ , перемешивают с 1,93 г порошкообразного кобальта марки ТПМ и 1,66 г кристаллической серы квалификации "ос. ч" с учетом 5%-ного избытка. Навески реагентов растирают в агатовой ступке, затем тщательно перемешивают порошки на шаровой мельнице в течение 6 часов до однородного состояния. Полученную смесь таблетуют в форме цилиндра диаметром 10 мм.

Таблетку помещают на огнеупорную подложку под нихромовую спираль. Путем кратковременной подачи электрического импульса на нихромовую спираль инициируют горение и синтез кобальтовой тиошпинели. При этом 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. В результате горения образуется твердый продукт, который при механическом воздействии легко превращается в порошок.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) продукт горения представляет собой фазу кобальтовой тиошпинели, имеющей кубическую ячейку со структурой нормальной шпинели, с параметром решетки  $a=9,40 \text{ \AA}$ .

#### Пример 2.

Берут 1,56 г порошкообразного сульфида кобальта  $\text{CoS}$ , перемешивают с 1,79 г порошкообразного хрома и 1,73 г кристаллической серы с учетом 5%-ного избытка, растирают и прессуют в таких же условиях, как в примере 1. По данным РФА полученный продукт представляет собой фазу кобальтохромовой тиошпинели, имеющей кубическую ячейку (тип  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) с параметром решетки  $a=9,91 \text{ \AA}$ .

#### Пример 3.

Берут 3,44 г порошкообразного сульфида хрома  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , перемешивают с 1,01 г порошкообразного кобальта и 0,58 г кристаллической серы с учетом 5%-ного избытка, растирают и прессуют в таких же условиях, как в примере 1. По данным РФА полученный продукт представляет собой фазу кобальтохромовой тиошпинели, имеющей кубическую ячейку (тип  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) с параметром решетки  $a=9,91 \text{ \AA}$ , с примесью фаз сульфидов металлов.

#### Пример 4.

Для сравнения был проведен синтез тиошпинелей из исходных металлов и серы в режиме СВС.

Для синтеза  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  берут 1,01 г порошкообразного кобальта, перемешивают с 1,79 г порошкообразного хрома и 2,31 г кристаллической серы с учетом 5%-ного избытка, для синтеза  $\text{Co}_3\text{S}_4$  берут 2,90 г порошкообразного кобальта перемешивают с 2,11 г кристаллической серы с учетом 5%-ного избытка, растирают и прессуют в таких же условиях, как в примере 1.

Согласно данным РФА синтез из исходных металлов и серы приводит к образованию сульфидов металлов с незначительным количеством тиошпинели (~30%), высокий экзотермический эффект приводит к разложению образующейся шпинели.

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

Заявляемое техническое решение заключается в упрощении способа и возможности получения кобальтовой и кобальтохромовой тиошпинели с минимальными

энергетическими и временными затратами за счет быстротечности процесса.

Таблица 1.

Соединение	Исходные материалы	Обжиг 1	Обжиг 2	Обжиг 3	Фазы (по рентгенографическим данным)
$\text{Co}_3\text{S}_4$	$3\text{Co}+4\text{S}$	24 часа при 600 °С	60 часов при 500 °С	-	шпинель
$\text{CoCr}_2\text{S}_4$	$\text{Co}+2\text{Cr}+4\text{S}$	12 часов при 900 °С	12 часов при 900 °С	48 часов при 900 °С	шпинель

Приготовление образцов по прототипу - способ синтеза сульфохромитов

Таблица 2.

Соединение	Исходные материалы	Время синтеза, в секундах	Фазы (по рентгенографическим данным)
$\text{Co}_3\text{S}_4$	$3\text{Co}+4\text{S}$	2 - 10	Сульфиды + тиошпинель
	$\text{CoS}+2\text{Co}+3\text{S}$		тиошпинель
$\text{CoCr}_2\text{S}_4$	$\text{Co}+2\text{Cr}+4\text{S}$		Сульфиды + тиошпинель
	$\text{CoS}+2\text{Cr}+3\text{S}$		Тиошпинель
	$\text{Cr}_2\text{S}_3+\text{Co}+\text{S}$		Тиошпинель + сульфиды

Состав образцов для синтеза кобальтовой и кобальтохромовой тиошпинелей

#### Формула изобретения

Способ получения кобальтовой или кобальтохромовой тиошпинели, включающий синтез из смеси порошков металлов и серы, отличающийся тем, что синтез кобальтовой и кобальтохромовой тиошпинели проводят в режиме СВС в атмосфере воздуха, а в качестве реагентов используют порошкообразный сульфид металла  $\text{CoS}$  с добавлением порошка металла кобальта для синтеза  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , хрома для синтеза  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  и кристаллической серы, взятых до соответствующего стехиометрического состава с 5% избытком серы вследствие частичной возгонки при высоких температурах.

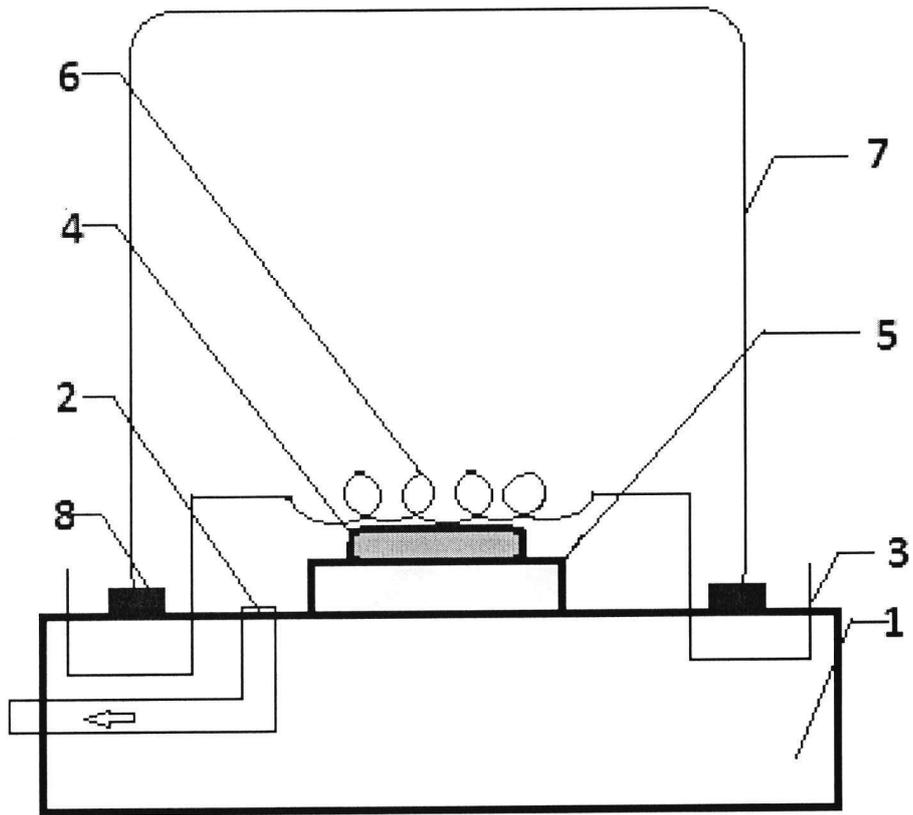


Рис.1