



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014102029/05, 22.01.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.01.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.01.2014

(45) Опубликовано: 10.07.2015 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: . POWELL ANTHONY V. et al, A Powder Neutron Diffraction Study of Structure and Magnetism in  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ , "Journal of Solid State Chemistry", 1997, Vol.134, No.1, p.p.110-119. SU 432095 A1, 15.06.1974. BOUCHARD R.J. et al, Preparation and Electrical Properties of Some Thiospinels, "Inorganic Chemistry", 1965, Vol.4, No.5, p.p.685-688

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 НИКЕЛЬ-ХРОМОВОЙ ТИОШПИНЕЛИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Никель-хромовую тиошпинель получают СВС из смеси порошкообразного сульфида никеля  $\text{NiS}$  с добавлением порошка хрома и кристаллической

серы, взятых до стехиометрического состава  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  с 5%-ным избытком серы, в атмосфере воздуха. Технический результат состоит в упрощении, обеспечении большей производительности, незначительных энергетических затратах, высокой скорости и экологической чистоте процесса. 1 ил., 2 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 555 026**<sup>(13)</sup> **C1**

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

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014102029/05, 22.01.2014

(24) Effective date for property rights:  
22.01.2014

Priority:

(22) Date of filing: 22.01.2014

(45) Date of publication: 10.07.2015 Bull. № 19

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 NICKEL-CHROMIUM THIOSPINEL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to self-propagating high-temperature synthesis (SHS). A nickel-chromium thiospinel is obtained via SHS from a mixture of powdered nickel sulphide NiS with addition of chromium powder and crystalline sulphur, taken to

stoichiometric composition of NiCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> with 5% excess sulphur in an air atmosphere.

EFFECT: simple method, high efficiency, low power consumption, fast and environmentally friendly process.

1 dwg, 2 ex

RU 2 555 026 C 1

RU 2 555 026 C 1

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и может быть использовано для получения никель-хромовой тиошпинели.

Известен способ получения сульфохромитов [Ф.К. Лотгеринг. О ферромагнетизме некоторых сульфидов и окислов. - Успехи физических наук, 1958, т. 66, вып.10, с.247-300] путем нагревания смеси двух металлических порошков и серы в эвакуированной кварцевой трубке при температуре 700-900°C в течение 12-50 часов. Поскольку металлические зерна обычно являются довольно грубыми, препарат после первого прокаливания не является однородным. Поэтому материал прокаливают снова почти вдвое дольше при температуре 900-1000°C, а затем он размолот и спрессован в форме шарика. Синтезированы  $MnCr_2S_4$ ,  $FeCr_2S_4$ ,  $CoCr_2S_4$ ,  $NiCr_2S_4$ ,  $ZnCr_2S_4$ . Тиошпинели образуются во всех случаях, за исключением  $NiCr_2S_4$ .

Известен способ [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] получения тиошпинели путем высокотемпературной комбинации металлов (чистотой 99,99%) с серой проводят несколько обжигов в вакуумированной кварцевой трубке с измельчением в атмосфере сухого азота (около 1 часа в механической ступке), между обжигами для достижения однородности. Некоторые из тиохромитов получены по реакции соответствующих оксидных шпинелей с  $H_2S$  при повышенных температурах в соответствии с общей реакцией:  $AB_2O_4 + 4H_2S \rightarrow AB_2S_4 + 4H_2O$

Известен способ получения тиохромата кадмия [Авт. свид. СССР №432095, С01В 17/20, Способ получения халькогенидной шпинели. / Е.М. Шумилкина, Н.Н. Парфенова] синтезом из порошков исходных соединений в вакууме. Для сокращения времени синтеза и упрощения технологии получения халькогенидной шпинели предлагается синтез из сульфидов осуществлять при 600-650°C в течение 0,5-1 часа и давлении в реакционной камере  $10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст.

Известен также способ [US, Патент США, 4041140, С01В 17/20, С04В 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 сульфированием оксидного материала в атмосфере сероуглерода при температуре в диапазоне от 400-1000°C.

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

Наиболее близким техническим решением, прототипом является способ синтеза из смеси порошков высокой чистоты [Anthony V. Powell, Douglas C. Colgan, Clemens Ritter. A Powder Neutron Diffraction Study of Structure and Magnetism in  $NiCr_2S_4$ . Journal of Solid State Chemistry, 1997, Vol.134, Pp.110-119]. Смесь никеля, хрома и серы, взятых в номинальной стехиометрии  $NiCr_2S_{3,93}$ , измельчают в агатовой ступке. Полученную смесь герметично закрывают в вакуумированной кварцевой ампуле и обжигают при температуре 1223 К в течение 24 часов. После измельчения образец обжигают при 1273 К в течение двух последовательных 3-дневных периодов с одним промежуточным измельчением. После окончательного обжига продукт охлаждают до 773 К в течение нескольких часов перед удалением из печи.

Недостатками указанного способа являются трудоемкость процесса, многостадийность синтеза, значительные энергетические затраты на нагревание смесей до 1000°C и гомогенизацию продукта в течение длительного времени.

В заявляемом способе указанные недостатки устраняются тем, что синтез никель-хромовой 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, кратком времени синтеза, незначительных энергетических затратах. Простота оборудования, высокая технологическая производительность, высокая скорость и экологическая чистота процесса также указывают на целесообразность использования этого метода.

Исходными реактивами для получения поликристаллических образцов служат простые вещества, чистотой 99,99% масс.

Сущность изобретения

В заявляемом способе получения никель-хромовой тиошпинели, включающем растирание, прессование исходных веществ, воспламенение, сжигание и синтез тиошпинели  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  в режиме СВС в атмосфере воздуха, где в качестве исходных реагентов используется порошкообразная смесь сульфида никеля с добавлением порошков хрома и кристаллической серы, взятых до соответствующего стехиометрического состава  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  с 5%-ным массовым избытком серы, вследствие ее частичной возгонки при высоких температурах.

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

- синтез никель-хромовой тиошпинели проводят методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
- в качестве реагентов используют порошкообразный сульфид никеля  $\text{NiS}$  с добавлением порошка хрома и кристаллической серы, взятых до стехиометрического состава  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  с 5%-ным массовым 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 берут необходимое количество порошкообразного сульфида никеля  $\text{NiS}$ , хрома и элементарной серы с 5%-ным массовым 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. Таблетки помещают на огнеупорную подложку под нихромовую спираль, на которую подается напряжение для инициирования реакции. 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 следующим примером.

Пример 1.

Берут 1,56 г порошкообразного сульфида никеля NiS, перемешивают с 1,79 г порошкообразного хрома марки ТПМ и 1,73 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 никель-хромовой 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 никель-хромовой тиошпинели (~100%), имеющей моноклинную ячейку с параметрами решетки,  $a=5,94 \text{ \AA}$ ,  $b=3,43 \text{ \AA}$  и  $c=11,14 \text{ \AA}$ .

#### Пример 2.

Для сравнения был проведен синтез тиошпинели из исходных металлов и серы в режиме СВС. Для этого берут 1,01 г порошкообразного никеля, перемешивают с 1,79 г порошкообразного хрома и 2,31 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 никель-хромовой тиошпинели с минимальными энергетическими и временными затратами.

#### Формула изобретения

Способ получения никель-хромовой тиошпинели, включающий синтез из смеси исходных реагентов, отличающийся тем, что синтез никель-хромовой тиошпинели проводят в режиме СВС в атмосфере воздуха, а в качестве реагентов используют порошкообразный сульфид никеля NiS с добавлением порошка хрома и кристаллической серы, взятых до стехиометрического состава  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  с 5%-ным избытком серы вследствие частичной возгонки при высоких температурах.

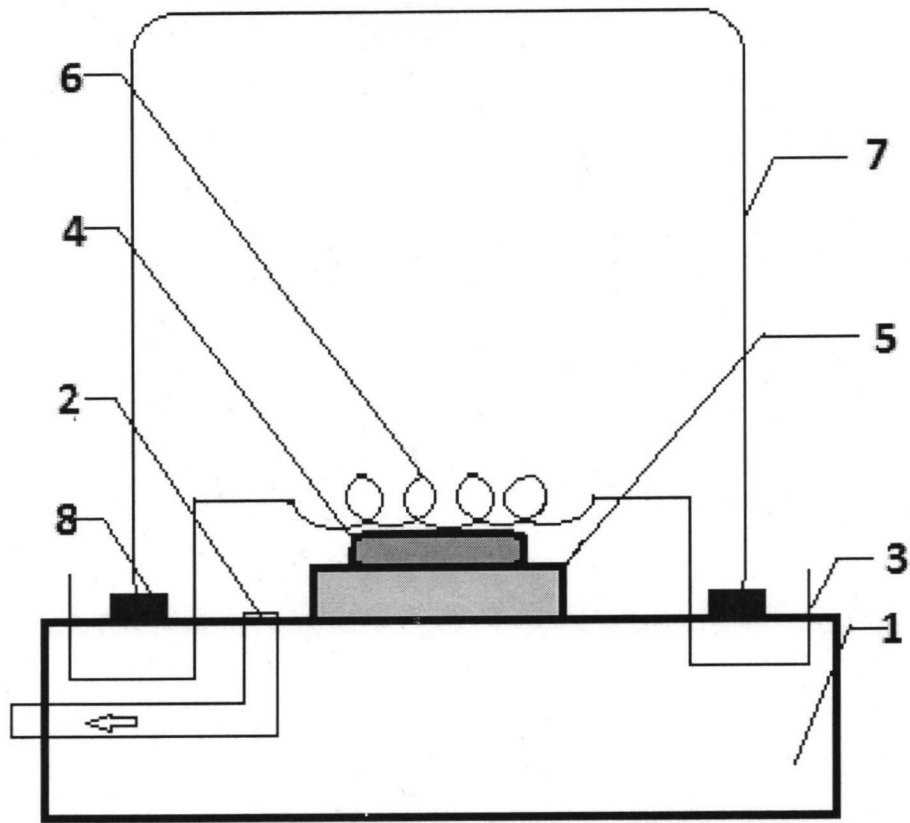


Схема установки для СВС

Рис. 1