



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013131252/05, 08.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.07.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2015 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 10.06.2015 Бюл. № 16

(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 А1, 15.03.1984; . GB 1556503 А, 28.11.1979. US 4259310 А, 31.03.1981. JP 61295235 А, 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 ВЫСШИХ СУЛЬФИДОВ ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в неорганической химии при получении высших сульфидов титана  $Ti_3S_4$ ,  $TiS_2$  и  $TiS_3$ . Синтез высших сульфидов титана проводят в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в вакууме  $10^{-3}$  атм. В качестве исходных веществ

используют порошкообразный сульфид титана  $Ti_2S$  с добавлением порошков титана и кристаллической серы до соответствующего стехиометрического состава с 5% избытком серы. Изобретение позволяет упростить получение сульфидов титана, повысить экологическую чистоту процесса, снизить энергетические затраты. 1 ил., 3 пр.

C 2  
4  
2  
5  
5  
2  
5  
4  
4  
R UR U  
2  
5  
5  
2  
5  
4  
4  
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: **2013131252/05, 08.07.2013**(24) Effective date for property rights:  
**08.07.2013**

Priority:

(22) Date of filing: **08.07.2013**(43) Application published: **20.01.2015** Bull. № 2(45) Date of publication: **10.06.2015** Bull. № 16

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, 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 HIGHER TITANIUM SULPHIDES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in inorganic chemistry when producing higher titanium sulphides  $Ti_3S_4$ ,  $TiS_2$  and  $TiS_3$ . Synthesis of higher titanium sulphides is carried out in self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode in a vacuum of  $10^{-3}$  atm. The raw materials used are powdered titanium

sulphide  $Ti_2S$  with addition of titanium powder and crystalline sulphur to the corresponding stoichiometric composition with 5% excess sulphur.

EFFECT: invention simplifies production of titanium sulphides, improves environmental friendliness of the process and reduces power consumption.

1 dwg, 3 ex

C 2  
4  
4  
5  
2  
5  
5  
2  
4  
4  
R U

R U  
2  
5  
5  
2  
5  
4  
4  
C 2

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и может быть использовано для получения высших сульфидов титана состава  $Ti_3S_4$ ,  $TiS_2$  и  $TiS_3$ .

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 [SU, Патент СССР, 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 суток в эвакуированном сосуде с последующим отжигом в течение 7 суток образовавшегося нестехиометрического дисульфида титана при 400-600°C в атмосфере, парциальное давление паров серы которой соответствует равновесному давлению серы над стехиометрическим дисульфидом титана [US, Патент США, 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 [GB, Патент Великобритании, 1556503A, C01G 23/00, Preparation of stoichiometric titanium disulfide / M.S. Whittigham. 1976].

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

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 суток 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 графито-образного 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 гомогенизацию 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 высших сульфидов титана  $Ti_3S_4$ ,  $TiS_2$  и  $TiS_3$ , включающем растирание, прессование исходных веществ, воспламенение, сжигание и синтез сульфидов в режиме СВС в вакууме, в качестве исходных веществ используют порошкообразный сульфид титана  $Ti_2S$  с добавлением порошков титана и кристаллической серы до соответствующего стехиометрического состава 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;
- в качестве реагентов используют порошкообразный сульфид титана  $Ti_2S$  с добавлением порошков титана и кристаллической серы до соответствующего стехиометрического состава с 5%-ным массовым 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 титана;

- синтез сульфидов в режиме горения проводят в вакууме с разрежением  $10^{-3}$  атм.

Осуществление изобретения достигается при выполнении технологических операций в следующей последовательности.

Для синтеза сульфидов титана  $Ti_3S_4$ ,  $TiS_2$  и  $TiS_3$  берут необходимое количество порошкообразного сульфида титана  $Ti_2S$ , 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 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). С помощью вакуумного насоса, подсоединенного к газоотводному каналу, в колокол вакуумной системы (7) 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.

Пример 1.

5 Количество исходных веществ для синтеза сульфида титана состава  $Ti_3S_4$  определяли по уравнению реакции:  $Ti_2S + Ti + 3S = Ti_3S_4$ .

Для этого 2,35 г порошкообразного сульфида титана  $Ti_2S$  перемешивают с 0,88 г порошкообразного титана марки ТПМ и 1,85 г кристаллической серы квалификации “ос. ч” с учетом 5%-ного массового 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.

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 иницируют горение и синтез сульфида титана  $Ti_3S_4$ . После прохождения реакции система остается под вакуумом до полного остывания продуктов синтеза.

20 По данным РФА полученный продукт представляет собой фазу сульфида титана  $Ti_3S_4$ , имеющего гексагональную ячейку с параметрами решетки:  $a=3,430 \text{ \AA}$  и  $c=11,44 \text{ \AA}$ .

Пример 2.

25 Количество исходных веществ для синтеза сульфида титана состава  $TiS_2$  определяли по уравнению реакции:  $Ti_2S + Ti + 5S = 3TiS_2$ .

Берут 1,90 г сульфида титана  $Ti_2S$  перемешивают с 0,71 г порошкообразного титана и 2,49 г кристаллической серы с учетом 5%-ного массового избытка, растирают и прессуют в таких же условиях, как в примере 1. По данным РФА полученный продукт представляет собой фазу сульфида титана  $TiS_2$  имеющего гексагональную ячейку с параметрами решетки:  $a=3,4049 \text{ \AA}$  и  $c=5,693 \text{ \AA}$ , структурный тип  $CdI_2$ .

Пример 3.

35 Количество исходных веществ для синтеза сульфида титана состава  $TiS_3$  определяли по уравнению реакции:  $Ti_2S + Ti + 8S = 3TiS_3$ .

Смесь, состоящую из 1,48 г сульфида титана  $Ti_2S$ , 0,55 г порошкообразного титана и 3,11 г кристаллической серы (с учетом 5%-ного массового избытка), растирают и прессуют в таких же условиях, как в примере 1. По данным РФА полученный продукт представляет собой фазу сульфида титана  $TiS_3$ , имеющего моноклинную ячейку с параметрами решетки:  $a=4,97 \text{ \AA}$ ,  $b=3,43 \text{ \AA}$  и  $c=8,71 \text{ \AA}$ .

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

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

Формула изобретения

Способ получения высших 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 порошкообразный сульфид титана  $Ti_2S$  с добавлением порошков титана и кристаллической серы до соответствующего стехиометрического состава с 5% избытком серы.

10

15

20

25

30

35

40

45

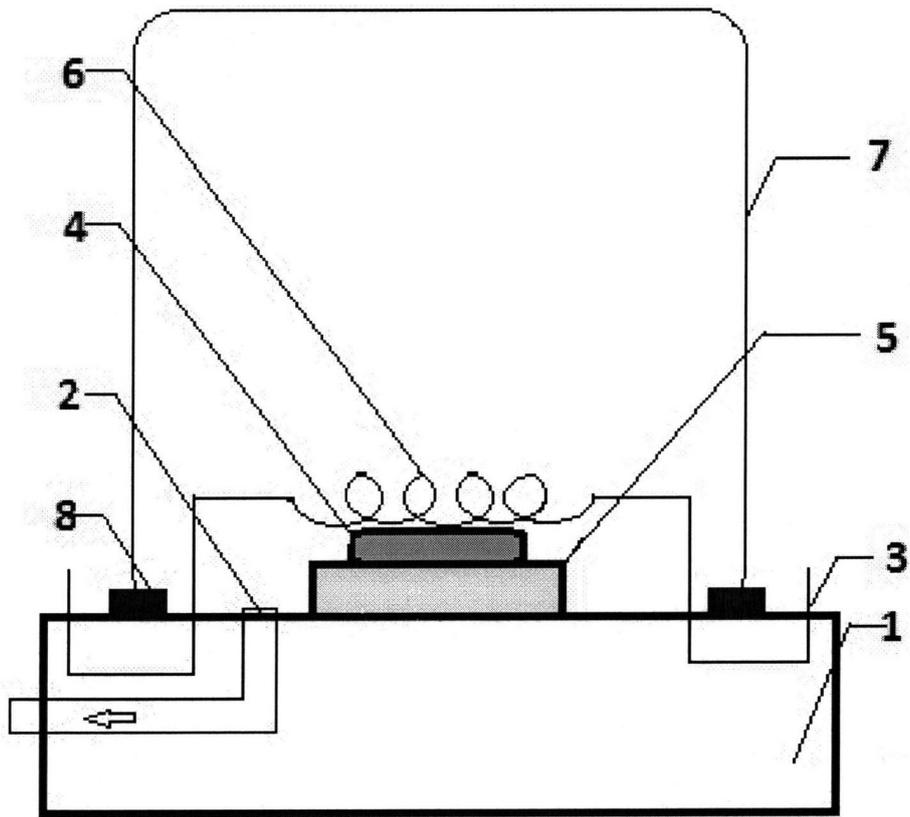


Схема установки для СВС

Рис. 1