



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011114505/05, 13.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.04.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.04.2011

(45) Опубликовано: 10.08.2012 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ПАЛЪЯНОВА Г.А. и др. Петровскит и другие сульфиды золота и серебра: состав, морфологические и структурные особенности, условия образования. Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований. - М., 2010, т.2. PAL'YANOVA G.A. (см. прод.)

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр-кт Академика Коптюга, 3, Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН (ИГМ СО РАН)

(72) Автор(ы):

Пальянова Галина Александровна (RU),
Кох Константин Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
Институт геологии и минералогии им. В.С.
Соболева Сибирского отделения РАН
(Институт геологии и минералогии СО РАН,
ИГМ СО РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ Ag-Au ХАЛЬКОГЕНИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии высокотемпературного синтеза халькогенидов золота и серебра, а именно Ag_3AuX_2 , где $X=S, Se$, - ютенбогаардита ($\alpha-Ag_3AuS_2$) и фишессерита ($\alpha-Ag_3AuSe_2$). Au-Ag халькогениды получают из высокотемпературных расплавов стехиометрического состава смеси элементарных компонентов, взятых в соотношениях, соответствующих синтезируемому составу с избытком халькогена в количестве не менее 0,04 мас.% от суммарной навески. Смесь элементарных компонентов помещают в кварцевую ампулу, оснащенную стержнем для минимизации ее

свободного объема, ампулу запаивают и вакуумируют, смесь нагревают выше температуры плавления синтезируемого соединения со скоростью 0,2-0,5°C в минуту, выдерживают при этой температуре до получения однородного расплава, расплав охлаждают до температуры ниже температуры плавления получаемого соединения со скоростью не более 0,2°C в минуту, отжигают полученное соединение при этой температуре, затем ампулу охлаждают до комнатной температуры. Изобретение позволяет получать микрокристаллический сульфид или селенид золота и серебра однородного состава, а также обеспечивает взрывобезопасные условия их получения. 2 ил., 1 пр.

(56) (продолжение):

et al. Formation of Gold and Silver Sulfides from Melts in the Ag-Au-S system: Experimental Data, "Doklady Earth Science", 2011, vol.436, Part 1, p.p.42-4. SERYOTKIN Y.V. et al, Synthesis and crystal structure of the trigonal silver (I) dithioaurate (I), Ag_3AuS_2 , "Crystal Growth and Design", 6 April 2011, vol.11. Issue 4, p.p.1062-1066.

R U 2 4 5 8 1 9 0 C 1

R U 2 4 5 8 1 9 0 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C30B 11/00 (2006.01)
C30B 29/46 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011114505/05, 13.04.2011

(24) Effective date for property rights:
13.04.2011

Priority:

(22) Date of filing: 13.04.2011

(45) Date of publication: 10.08.2012 Bull. 22

Mail address:

630090, g.Novosibirsk, pr-kt Akademika Koptjuga,
3, Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
geologii i mineralogii im. V.S. Soboleva
Sibirskogo otdelenija RAN (IGM SO RAN)

(72) Inventor(s):

Pal'janova Galina Aleksandrovna (RU),
Kokh Konstantin Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
geologii i mineralogii im. V.S. Soboleva
Sibirskogo otdelenija RAN (Institut geologii i
mineralogii SO RAN, IGM SO RAN) (RU)

(54) METHOD TO PRODUCE Ag-Au CHALCOGENIDE

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention relates to technology of high-temperature synthesis of gold and silver chalcogenides, namely, Ag_3AuX_2 , where $X=S, Se$ - utenbodaardtite ($\alpha-Ag_3AuS_2$) and fishesserite ($\alpha-Ag_3AuSe_2$). Au-Ag chalcogenides are produced from high-temperature melts of stoichiometric composition of a mixture of elementary components taken at ratios corresponding to the synthesized composition with excess of chalcogen in the amount of at least 0.04 wt % from the total charge. The mixture of elementary components is placed into a quartz lamp equipped with a rod to minimise its free volume, the ampoule is sealed and vacuumised, the mixture is heated

higher than temperature of synthesized compound melting with the speed of 0.2-0.5°C per minute, sustained at this temperature to produce a homogeneous melt, the melt is cooled down to the temperature below the melting temperature of the produced compound with the speed of 0.2°C per minute, the produced compound is annealed at this temperature, then ampoule is cooled down to ambient temperature.

EFFECT: invention makes it possible to produce a microcrystalline sulphide or selenide of gold and silver of a homogeneous composition, and also provides for explosion-proof conditions of their production.

2 dwg, 1 ex

Изобретение относится к области неорганической химии и экспериментальной минералогии, именно к технологии высокотемпературного синтеза, и может быть использовано для получения халькогенидов золота и серебра Ag_3AuX_2 , где $X=S, Se$, - ютенбогаардитта ($\alpha-Ag_3AuS_2$) и фишессерита ($\alpha-Ag_3AuSe_2$). Данные соединения являются узкозонными полупроводниками [Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н. и др. Минералы благородных металлов (справочник) - М.: Недра, 1986, 272 с. /1/] и представляют интерес при исследовании процессов фазовых превращений в системе Ag-Au-халькоген [Sakai H., Ando M., Ichiba S., Maeda Yu. ¹⁹⁷Au Mossbauer spectroscopic study of the ternary systems (Au, Ag)₂X (X=S and Se) - Chemistry letters. 1991, v.20, №2, p.223-226 /2/].

Известные способы сухого получения сложных сульфидов и селенидов золота, серебра сводятся к нагреву смеси элементарных золота, серебра или Au-Ag сплава с серой или селеном в вакуумированных запаянных ампулах, отжигу и охлаждению до комнатной температуры. Так, М. Бартон [Barton M.D. The Ag-Au-S system - Econ. Geology, 1980, v. 75, p.303-316 /3/] синтезировали $AgAuS$ и Ag_3AuS_2 при 700°C в течение 1 недели из стехиометрической смеси сплава состава $Au_{0.5}Ag_{0.5}$ и $Au_{1.5}Ag_{0.5}$ и серы. Сакаи с соавторами, а также Вигерс [2/, Wieggers G.A. Electronic and ionic conduction of solid solutions $Ag_{2-x}Au_xSe$ ($0 < x < 0.5$) - Journal of the Less-Common Metals. 1976. 48. P. 269-283 /4/] получали Ag_3AuS_2 и Ag_3AuSe_2 из элементов при нагревании стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов при температуре 700°C в течение 24 часов. Осадчий с соавторами [Осадчий Е.Г., Баранова Н.Н., Зотов А.В., Тагиров Б.Р. Определение стандартных термодинамических свойств Ag_3AuS_2 и Au_2S методом твердотельной гальванической ячейки - http://www.scgis.ru/russian/cpl251/h_dgggms/l-2002/informbul-lZterm-12.pdf /5/] проводили синтез последовательно в три этапа при 450, 550 и 620°C (продолжительность 10-12 суток) с промежуточной гомогенизацией вещества в ступке под ацетоном после каждой температурной экспозиции. Некрасовым с соавторами [Некрасов И.Я., Лунии С.Е., Егорова Л.Н. Рентгенографическое изучение соединений системы Au-Ag-S-Se. - ДАН СССР, 1990, т.311, №4, с.943-946 /6/] синтезированы соединения Ag_3AuS_2 и Ag_3AuSe_2 нагреванием стехиометрических смесей при температуре 750°C в течение 4 суток. Отжиг проводили при 300°C в течение месяца. «Паразитический» объем ампул заполнялся кварцевым песком или кварцевым штабиком. Ампулы после отжига закаливались в холодной проточной воде. В случае неоднородного строения синтезированный материал истирался, вновь переплавлялся и отжигался. Ечмаева и Осадчий [Echmaeva E.A., Osadchii E.G. Ag-Au-Se and Ag-Se systems //Informational Bulletin of the Annual Seminar of Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006. http://www.scgis.ru/russian/cp_1251/h_dgggms/l_2006/informbul-1-2006/mineral-2e.pdf /7/, Ечмаева Е.А. Экспериментальное определение стандартных термодинамических свойств минералов и фазовых отношений в системах Ag-Au-X, где X=S, Se, Te. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. 2009, 16 с. /8/] синтезировали Ag_3AuSe_2 также нагреванием стехиометрической смеси, соответствующей составу данного соединения, при температуре 300-400°C в течение 7 дней. Охлаждение производилось вместе с печью в течение ~14 часов.

Общим недостатком известных способов является проблема однородности образцов. Ввиду того, что синтез протекает в твердой фазе, требуется длительное время для полного завершения химической реакции. Недостатком этих способов также является трудоемкость и сложность процесса синтеза.

Авторами изобретения впервые показана возможность получения сульфидов

5 золота и серебра из высокотемпературных расплавов [Пальянова Г.А., Серёткин Ю.В., Кох А.Е., Савва Н.Е. Петровская и другие сульфиды золота и серебра: состав, морфологические и структурные особенности, условия образования - Материалы
5 Всероссийской конференции "Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований", 2010, - <http://www.econf.mfo/Samorodnoe-zoloto-Petrovskaya-100/Vol2/45.html> /9/]. Au-Ag сульфиды получали в вакуумированных кварцевых ампулах, которые нагревали до 1050°C, выдерживали 12 часов, затем охлаждали и отжигали трое суток при
10 температурах 700°C или 14 суток при 150°C. В качестве исходных веществ использовали золото, серебро и серу, взятые в соотношениях, соответствующих следующим составам: $Ag_{2x}Au_xS$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8, 1, 1.6, 1.7$). Получены микрокристаллы ютенбогаардтита ($\alpha-Ag_3AuS_2$).

15 Перспективность применения халькогенидов золота и серебра в качестве узкозонных полупроводников ставит задачу разработки технологичного способа получения кристаллических халькогенидов, в частности Ag_3AuS_2 (ютенбогаардтита) или Ag_3AuSe_2 (фишессерита) однородного состава.

20 Техническим результатом изобретения является обеспечение взрывобезопасных условий получения халькогенидов, в частности халькогенидов серебра и золота.

25 Поставленная задача решается тем, что при способе получения халькогенида Au-Ag в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле из высокотемпературного расплава стехиометрической смеси элементарных компонентов, взятых в соотношениях, соответствующих синтезируемому составу, включающем нагрев смеси выше
30 температуры плавления синтезируемого соединения, выдержку при этой температуре до получения однородного расплава, охлаждение расплава до температуры ниже температуры плавления получаемого соединения, отжиг полученного соединения при этой температуре и охлаждение ампулы до комнатной температуры, для получения халькогенида золота и серебра, в частности Ag_3AuS_2 или Ag_3AuSe_2 , готовят смесь
35 исходных соответствующих компонентов с избытком халькогена в количестве не менее 0,04 мас.% от суммарной навески, помещают в ампулу, оснащенную стержнем для минимизации свободного объема ампулы, нагрев смеси осуществляют со скоростью 0,2-0,5°C в минуту, а расплав охлаждают со скоростью не более 0,2°C в минуту.

40 Из-за испарения летучей серы (селена) в свободный объем ампулы происходит отклонение от стехиометрии получаемого соединения в сторону недостатка летучего. Уменьшение свободного объема ампулы минимизирует испарения летучих, но т.к. свободный объем невозможно исключить полностью, для компенсации потерь достаточно брать избыток серы (селена) в количестве ~0,04 мас.% (экспериментальные данные).

45 Для предотвращения разрыва ампулы от избыточного давления халькогена (серы или селена) осуществляют постепенное расплавление смеси со скоростью нагрева 0,2-0,5°C в минуту до температуры 1050°C - выше температуры плавления синтезируемого соединения, но ниже температуры плавления золота (самого высокоплавкого среди используемых в синтезе элементарных веществ). Заданный режим обеспечивает медленное расплавление смеси. При такой скорости нагрева элементарные сера или
50 селен успевают реагировать с металлами, что обеспечивает взрывобезопасность способа получения. При более быстром нагреве возможно превышение давления насыщенных паров серы (селена) над пределом прочности кварцевой ампулы.

Медленный режим охлаждения расплава со скоростью не более 0,2°C в минуту

приводит к снятию напряжений и деформаций, связанных с изменением объема при полиморфных превращениях, и развитию структуры низкотемпературной модификации Ag_3AuS_2 и Ag_3AuSe_2 . Экспериментально было подтверждено, что более быстрые скорости охлаждения не обеспечивают получение кристаллических слитков с

составами твердых фаз в соответствии с равновесной диаграммой Ag_2X-Au_2X ($X=S, Se$). Таким образом, заявляемая совокупность признаков обеспечивает получение сложных халькогенидов золота и серебра Ag_3AuS_2 и Ag_3AuSe_2 однородного состава кристаллизацией из расплавов в системе $Ag-Au-S (Se)$, используя программируемый режим нагрева муфельной печи, что обеспечивает также возможность взрывобезопасного получения сульфидов серебра и золота.

На фиг.1 показаны синтезированные образцы с микрокристаллами ютенбогаардитита (Ag_3AuS_2) и фишессерита (Ag_3AuSe_2).

На фиг.2 приведены энергодисперсионные спектры полученного ютенбогаардитита и фишессерита.

Пример 1. Для получения соединения Ag_3AuS_2 исходные компоненты (в количестве ~ 500 мг), взятые в соответствующих стехиометрических соотношениях: 168,4 мг Au, 277,0 мг Ag и 54,8 мг S, вместе с избыточными дополнительными количествами серы 0,2 мг, что составляет 0,04 мас.% от суммарной навески, закладывают в кварцевую ампулу, в нее помещают кварцевый стержень максимального диаметра. Одним торцом стержень касается навески исходных компонентов, по другому концу производится перепайка ампулы после ее вакуумирования. Таким образом, объем свободного пространства в ампуле сводится к минимуму. Нагрев ампулы осуществляют в муфельной печи по специальному графику, обеспечивающему нагрев расплава со скоростью $0,3^\circ C$ в минуту до $1050^\circ C$. С целью получения однородного Au,Ag,S-расплава ампулу выдерживают в течение 12 часов при $1050^\circ C$, охлаждают со скоростью $0,2^\circ C$ в минуту до температуры $700^\circ C$ (выше температуры фазового превращения Ag_3AuS_2) и отжигают 3 дня с последующим выключением печи. В итоге, получают спек однородного состава с микрокристаллами ютенбогаардитита в верхней части (фиг.1а). Продукты кристаллизации были изучены методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав фаз определен на электронном сканирующем микроскопе JSM-6510LV (JEOL Ltd) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350+ "Oxford Instruments Analytical" (фиг.2а). Полученные данные подтверждают однородность соединения Ag_3AuS_2 . По результатам рентгеновских исследований Au-Ag-сульфид имеет те же характеристики, что и низкотемпературный ютенбогаардитит [база данных ICPDS, карта 14-00-72 /10/].

Пример 2. Для получения соединения Ag_3AuSe_2 исходные компоненты (в количестве ~ 500 мг) берут в соответствующих стехиометрических соотношениях: 145,2 мг Au, 238,5 мг Ag и 116,38 мг Se, вместе с избыточными дополнительными количествами селена (0,2 мг, что составляет 0,04 мас.% от суммарной навески). Далее, как в примере 1.

Получают спек однородного состава с микрокристаллами фишессерита в верхней части (фиг.1б). Химический состав и порошковая дифрактограмма (фиг.2б) соответствуют фишессериту Ag_3AuSe_2 [Johanetal., 1971 /11/].

Источники информации

1. Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н. и др. Минералы благородных металлов (справочник). - М.: Недра, 1986, 272 с.

2. Sakai H., Ando M., Ichiba S., Maeda Yu. ^{197}Au Mossbauer spectroscopic study of the

ternary systems (Au,Ag)₂X (X=S and Se) - Chemistry letters. 1991. v.20, №2, p.223-226.

3. Barton M.D. The Ag-Au-S system - Econ. Geology, 1980, V. 75, p.303-316.

4. Wiegiers G.A. Electronic and ionic conduction of solid solutions Ag_{2x}Au_xSe (0<x<0.5) - Journal of the Less-Common Metals. 1976. 48. p.269-283.

5. Осадчий Е.Г., Баранова Н.Н., Зотов А.В., Тагиров Б.Р. Определение стандартных термодинамических свойств Ag₃AuS₂ и Au₂S методом твердотельной гальванической ячейки - http://www.scgis.ru/russian/cpl251/h_dgggms/l-2002/mformbul-l/term-12.pdf.

6. Некрасов И.Я., Лунин С.Е., Егорова Л.Н. Рентгенографическое изучение соединений системы Au-Ag-S-Se. - ДАН СССР, 1990, т.311, №4, с.943-946.

7. Echmaeva E.A., Osadchii E.G. Ag-Au-Se and Ag-Se systems //Informational Bulletin of the Annual Seminar of Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006. -http://www.scgis.ro/russian/cpl251/h_dgggms/l-2006/informbul-l_2006/mineral-2e.pdf.

8. Ечмаева Е.А. Экспериментальное определение стандартных термодинамических свойств минералов и фазовых отношений в системах Ag-Au-X, где X=S, Se, Te. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. 2009, 16 с.

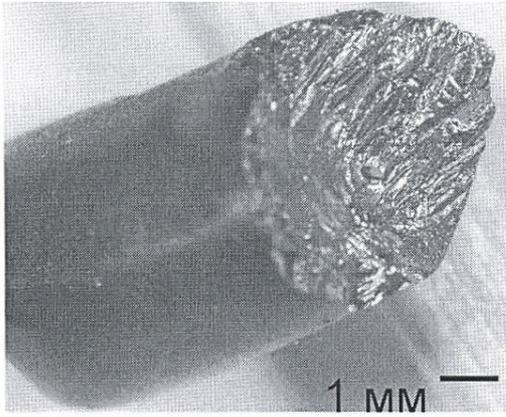
9. Пальянова Г.А., Серёткин Ю.В., Кох А.Е., Савва Н.Е. Петровскит и другие сульфиды золота и серебра: состав, морфологические и структурные особенности, условия образования. - Материалы Всероссийской конференции "Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований", 2010, <http://www.econf.info/Samorodnoe-zoloto-Petrovskaya-100/Vol2/45.html>.

10. Selected Powder Diffraction Data for Education and Training. Search Manual and Data Cards. JCPDS, ICDD, USA, Pennsylvania, 1999 (база данных ICPDS).

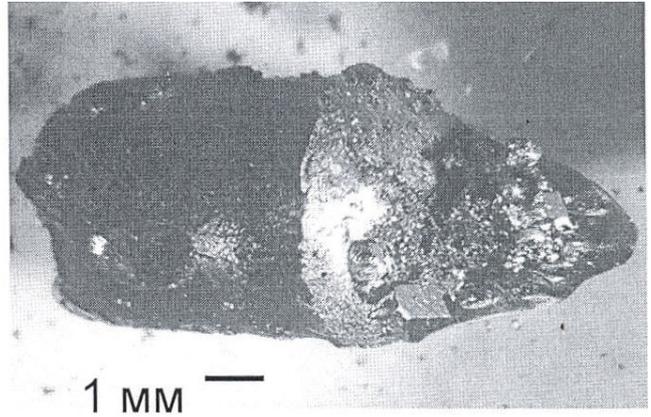
11. Johan, Z., Picot, P., Pierrot, R. & Kvacsek, M. La fischesserite, Ag₃AuSe₂, premier seleniure d'or isotype de la petzite - Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 1971. 94, 381-384.

Формула изобретения

Способ получения Au-Ag халькогенида в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле из высокотемпературного расплава стехиометрического состава смеси элементарных компонентов, взятых в соотношениях, соответствующих синтезируемому составу, включающий нагрев смеси выше температуры плавления синтезируемого соединения, выдержку при этой температуре до получения однородного расплава, охлаждение расплава до температуры ниже температуры плавления получаемого соединения, отжиг полученного соединения при этой температуре и охлаждение ампулы до комнатной температуры, отличающийся тем, что для получения халькогенида золота и серебра, в частности Ag₃AuS₂ или Ag₃AuSe₂, готовят смесь исходных соответствующих компонентов с избытком халькогена в количестве не менее 0,04 мас.% от суммарной навески, помещают в ампулу, оснащенную стержнем для минимизации свободного объема ампулы, нагрев смеси осуществляют со скоростью 0,2-0,5°С в минуту, а расплав охлаждают со скоростью не более 0,2°С в минуту.

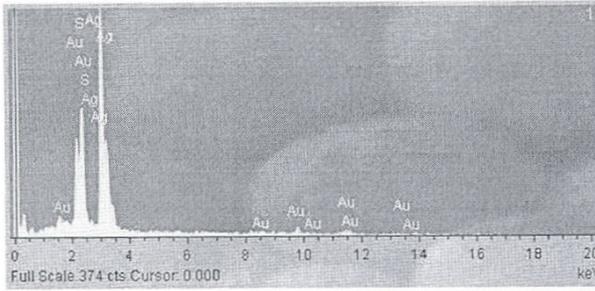


а)

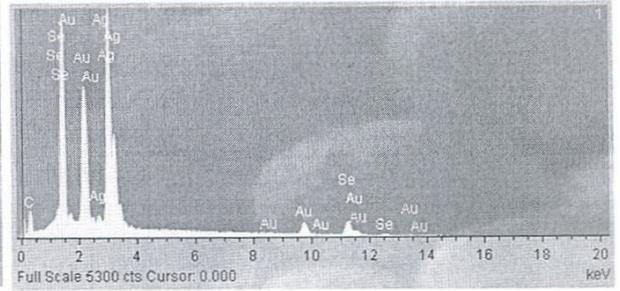


б)

Фиг.1



а)



б)

Фиг.2