

УДК 542.06+543.279+546.281

И.М. Комелин

О РЕАКЦИИ СИЛИЦИДА МАГНИЯ С КИСЛОТАМИ

ГП «Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана», г. Запорожье

В лабораторных условиях определены выходы продуктов реакции силицида магния с соляной и серной кислотами. Выход кремния из силицида магния в силаны составляет 27,6%. Приведен вероятный состав выделяющихся силанов. Рассчитана потребность сырья и выход отходов на 1 т кремния в силанах.

Введение

Кремниевые полупроводниковые устройства наиболее широко применяются в современной технике благодаря удовлетворительным техническим характеристикам и меньшим затратам на производство по сравнению с другими полупроводниковыми материалами (германий, арсенид галлия GaAs, фосфид индия InP, арсенид индия InAs, антимонид индия InSb, антимонид галлия GaSb и др.). В то же время, несмотря на дешевизну и доступность сырья, затраты на производство полупроводникового (высокоочищенного) кремния вследствие многостадийности и высокой энергоёмкости производственного процесса продолжают оставаться высокими. Наиболее распространённый способ получения полупроводникового кремния включает получение технического кремния электродуговой плавкой оксида кремния (кварцитов) в присутствии высокоочищенного углеродного восстановителя, например, древесного угля, нефтекокса, древесной щепы или не менее чистого (малозольного) другого углеродсодержащего сырья. Продуктом процесса является кремний металлургического качества (96–99%), который очищают, обычно превращая в легколетучее соединение (трихлорсилан и тетрахлорсилан), которые после

многостадийной очистки восстанавливают водородом на нагревателях в виде стержней из высокоочищенного (высокоочищенного) кремния. Процесс очистки металлургического кремния по такой технологии (превращение в трихлорсилан, очистку и водородное восстановление) увеличивает стоимость кремния от 60 [1] до 100 раз [2].

Поэтому в современных условиях может стать экономически оправданным получение высокоочищенного кремния из моносилана, который, в свою очередь, может быть получен с использованием силицида магния.

Известен способ получения моносилана взаимодействием хлорида аммония, растворённого в жидком аммиаке, с силицидом магния с выходом моносилана 98% [3]. Такой способ мало распространён из-за необходимости проведения процесса при температуре -30°C (при которой давление паров аммиака близко к атмосферному), что приводит к увеличению энергозатрат.

В наиболее ранних способах получения моносилана использовались реакции взаимодействия галогенидов кремния с гидридами металлов (LiAlH_4 , CaAlH_5), растворённых в неводных растворителях [4]. Но в промышленности они не применяются по экономическим причинам. Известны также методы получения моносилана, ос-

© И.М. Комелин, 2013

нованные на взаимодействии тетрафторида кремния с гидридом кальция при механическом диспергировании гидроксида кальция [5,6], либо в эквимольном расплаве хлоридов лития и калия [7]. Эти способы не получили пока широкого распространения из-за использования дорогостоящего сырья (SiF_4 высокой чистоты, CaH_2 , LiCl), трудностей в выборе коррозионноустойчивого материала аппаратуры, сложности утилизации образующихся фторидов и др.

Известен также способ получения моносилана реакцией силицида магния с водным раствором минеральных кислот (соляной, серной и др.), который был исследован ещё в 1922 г. [8]. Силицид магния достаточно просто и в промышленных масштабах (с цикловым съёмом 1 т и более) может быть получен путём растворения технического кремния в расплавленном магнии и последующем испарении избытка магния в вакууме [9]. Получаемый продукт по составу близок к стехиометрическому, легко извлекается из аппарата и легко измельчается. Такой процесс может быть осуществлён с использованием аппарата вакуумной сепарации губчатого титана (с оборотной ретортой), которые успешно эксплуатируются в нашей промышленности с начала 60-х годов прошлого века. При составлении шихты 1 часть кремния и 3,0–3,5 частей магния нагрев аппаратов при сплавлении и вакуумтермической обработке не требуется выше 1050°C , т.е. при обычных температурах для этих аппаратов. Конденсатный магний повторно используется, поэтому потери магния на переделе синтеза силицида магния не превысят 5–10%. Процесс синтеза моносилана реакцией силицида магния с кислотой может быть осуществлён в типовых реакторах РГВ-2,5 или большего объёма. Очистка (ректификация моносилана) достаточно хорошо освоена современной полупроводниковой промышленностью. Переработка нерастворимого остатка и маточника легко осуществляется на типовом оборудовании, выпускаемом промышленностью.

Образующиеся отходы передела синтеза моносилана представляют собой твёрдый кек состава $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ и кислый раствор хлорида или сульфата магния. Кек, как источник чистого легкорастворимого SiO_2 , может быть использован в производстве жидкого стекла или строительных растворов (известкового или цементного), а раствор после нейтрализации известью (до pH 7) можно использовать, например, как антигололёдный реагент или в производстве синтетического карналита (в случае хлорида магния).

Во многих работах [10–13 и др.] реакцию силицида магния с водным раствором кислоты представляют в виде:



Правда, в [10] указывается, что в отличие от уравнения (1) выделяется также свободный водород и полисиланы (Si_2H_6 , Si_3H_8).

Если бы реакция действительно проходила по уравнению (1), то выход кремния (из силицида магния стехиометрического состава) в моносилан был бы близок к 100%, чего не происходит в действительности. Практический выход кремния в моносилан составляет примерно 22–30%. При реакции силицида магния с соляной кислотой (плавиковой, серной, фосфорной, уксусной и другими кислотами) кроме моносилана образуется водород (в газовую фазу) и твёрдый белый хлопьевидный осадок, который после отделения от маточного кислого раствора хлорида магния и промывки водой реагирует со щелочами с выделением водорода и полным растворением.

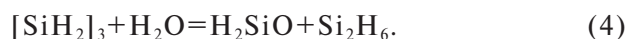
В работе [14] указывается на образование твёрдого нерастворимого соединения состава $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ при реакции силицида магния с минеральными кислотами. Там же предложен механизм взаимодействия силицида магния с водным раствором кислоты. Сначала образуется силицидный комплекс:



Далее происходит реакция с кислотой:

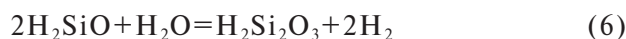


где $[\text{SiH}_2]$ – силан, который частично полимеризуется и реагирует с водой, образуя просилоксан и различные силаны:



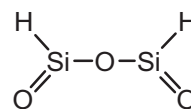
и т.д.

Далее, по моему представлению, просилоксан H_2SiO , в свою очередь, также полимеризуется и реагирует с водой:



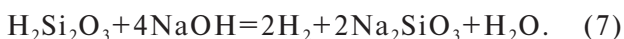
Таким образом, нерастворимый остаток при разложении силицида магния минеральными кислотами соединения представляет собой $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$.

Такое соединение может иметь структурную формулу:

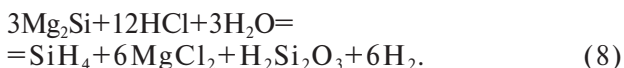


То, что в соединении имеется связь Si–H,

подтверждается тем, что при реакции со щёлочью выделяется водород:



Нейтронно-активационный анализ нерастворимого осадка (при реакции силицида магния с кислотой) показал наличие в нём 46–48% кислорода, 1,5% водорода и кремний – остальное. Такой состав наиболее близок к соединению $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ и, соответственно, суммарная реакция силицида магния с кислотой проходит следующим образом:



Практический выход кремния в моносилан и другие полисиланы при реакции силицида магния с кислотами в литературе не приводится.

Экспериментальная часть

Для определения фактического выхода кремния в моносилан (и другие силаны) было проведено количественное определение выходов продуктов реакции на лабораторной установке.

В работе использованы следующие вещества и реактивы:

– силицид магния, полученный сплавлением технического кремния марки Кр0 по ГОСТ 2169-69 и магния электролитического марки МГ90 по ГОСТ 804-79 с последующей вакуум-термической обработкой. Содержание компонентов в полученном соединении Mg – 65,5 мас.%, Si – 33,9 мас.%, перед использованием измельчался до фракции – 40 мкм;

- соляная кислота ХЧ (36%) по ГОСТ 3118-77;
- серная кислота ХЧ (95%) по ГОСТ 4204-77;
- вода дистиллированная;
- натрия гидроксид ХЧ по ГОСТ 4328-77;
- водород газообразный по ГОСТ 3022-80;
- аргон газообразный по ГОСТ 10157-79;
- азот жидкий по ГОСТ 9293-77;
- натрия хлорид ХЧ по ГОСТ 4233-77;
- натрия карбонат ХЧ по ГОСТ 83-79;
- TiCl_3 водный раствор*;
- CrCl_2 водный раствор**;

где * – получен растворением губчатого титана (в избыточном количестве) в концентрированной соляной кислоте до прекращения выделения водорода; ** – получен растворением металлического хрома (в избыточном количестве) в концентрированной соляной кислоте до прекращения выделения водорода.

Лабораторная установка для исследования выхода моносилана при реакции с кислотой приведена на рис. 1.

Установка работает следующим образом. В колбу-реактор (5) загружается навеска силицида

магния (4,000 г), в колбу (3) заливается 120 мл раствора кислоты. Колбы закрываются пробками с пропущенными сквозь них стеклянными трубками (трубка вакуумная по ТУ38105881-85, Ж 6×3 мм) всех частей установки в соответствии с рисунком. Заполняется сосуд (6) раствором из напорного бака (8). Производится продувка аргонном установкой при отглушенном ресивере (1) и приёмнике паров силанов (14), открытых струбцинах (2, 4, 10, 15) и закрытых струбцинах (9, 13 и 16). При этом медный сосуд для вымораживания силанов (11) не погружен в сосуд Дьюара. Затем, открыв струбцину на ресивере (1), производится продувка водородом в течение 5 мин. По окончании продувки отключается линия подачи водорода, струбцина (10) закрывается, струбцина (9) открывается, колба с кислотой (3) переворачивается вверх дном и, с помощью газа из ресивера, кислота передавливается в колбу-реактор(5), отмечается объём вылившейся при этом раствора в мерный цилиндр (7), после чего струбцины (4) и (10) закрываются и производится выдержка в таком положении до прекращения изменения объёма раствора в мерном цилиндре (7).

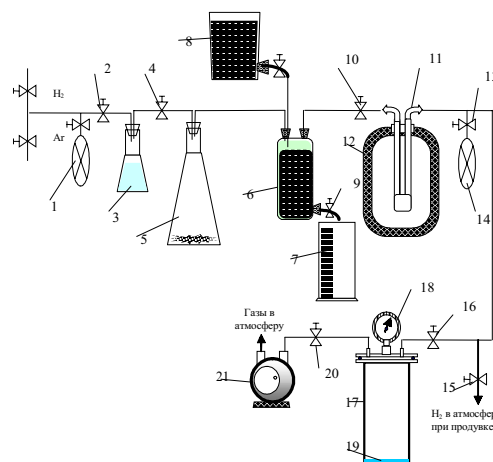


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования выхода моносилана: 1 – ресивер (резиновая камера); 2, 4, 9, 10, 13, 15, 16, 20 – струбцины; 3 – колба с раствором кислоты (0,25 л); 5 – колба-реактор с навеской силицида магния (0,5 л); 6 – сосуд для измерения объёма выделившихся газов (5 л); 7 – мерный цилиндр (1 л); 8 – напорный бак с насыщенным раствором NaCl; 11 – медный сосуд для вымораживания силанов (50 мл); 12 – сосуд Дьюара с жидким азотом (25 л); 14 – приёмник паров силанов (резиновая камера); 17 – герметичный реактор для измерения объёма газов (свободный объём 2,71 л); 18 – вакуумметр образцовый (0–100%), цена деления 0,5%; 19 – 20%-ный раствор NaOH (100 мл); 21 – вакуумный насос

После измерения объёма выделившейся смеси

газов струбцина (9) закрывается, медный сосуд для вымораживания силанов (11) погружается в сосуд Дьюара (12) с жидким азотом, установка продувается водородом, открыв струбины (2, 4, 10, 15), после чего струбины (10) и (15) закрываются, включается вакуумный насос (19), вакуумируется реактор для измерения объёма газов (15) до – 100%, перекрывается струбцина (20), открывается струбцина (13), медный сосуд (11) извлекается из сосуда Дьюара и, после нагрева до температуры окружающей среды, открывается струбцина (16). Отмечается изменение давления в реакторе (17) сразу после впуска газов и после выдержки в течение 6 ч. По окончании опыта установка продувается аргоном, продукты реакции из колбы реактора (5) исследуются в соответствие со схемой, приведенной на рис. 2.

Разложение моносилана в реакторе (17) щёлочью происходит по реакции [15]:



На рис. 2 приведена схема обработки материальных потоков в опытах.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты определения выходов продуктов реакции. Обозначения в соответствии со схемой на рис. 2.

Выход кремния в силаны рассчитан по кремнию в нерастворимом осадке M₁, масса которого измерена наиболее точно.

Как следует из данных таблицы, использование серной кислоты даёт несколько больший выход газов (~8%), по сравнению с соляной кислотой.

Вероятный состав силанов, после отделения водорода, наиболее точно соответствующий полученным данным SiH₄ 71%, Si₂H₆ 25%, Si₃H₈ 4%. Такому составу соответствует средняя формула Si_{1,33}H_{4,66} со средней молекулярной массой 42,051.

Разложение смеси силанов щёлочью проис-

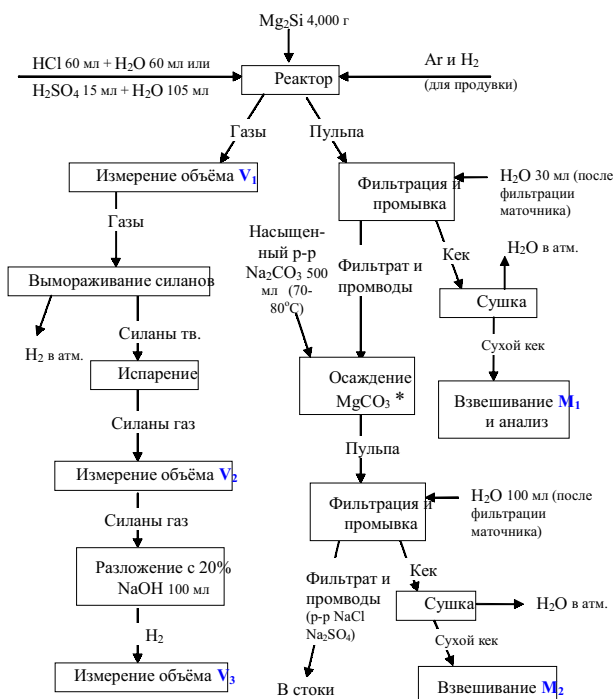
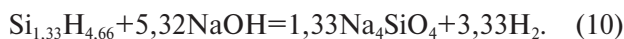


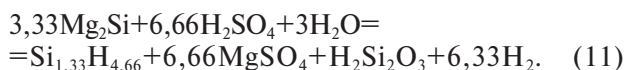
Рис. 2. Схема обработки материальных потоков в опытах, где * – кроме опытов, в которых использовались вместо раствора кислоты по 120 мл растворов CrCl₂ или TiCl₃. Осаждение магния производилось путём вливания фильтрата и промвод в 500 мл горячего насыщенного раствора Na₂CO₃

ходит по следующему уравнению:



Это уравнение наилучшим образом описывает соотношение V₂ и V₃, полученное в опытах.

Тогда реакция взаимодействия серной кислоты с силицидом магния будет иметь вид:



Результаты определения выходов продуктов реакции

№ опыта	Кислота или другой реагент	V ₁ , л	V ₂ , л	V ₃ , л	M ₁ , г	M ₂ , г	Масса Si в осадке G ₁ , г	Масса Si в силанах (по разнице) G ₂ , г	Выход Si в силаны, %	Масса Si в силанах (по объёму газов) G ₃ *, г	Невязка по Si**, %
1	HCl	2,656	0,22	0,732	1,830	8,84	0,968	0,388	28,6	0,367	5,4
2	HCl	3,070	0,21	0,698	1,850	9,02	0,979	0,377	27,8	0,350	7,2
3	HCl	2,685	0,22	0,732	1,950	9,15	1,032	0,324	23,9	0,367	-13,1
4	H ₂ SO ₄	3,100	0,23	0,765	1,760	9,20	0,931	0,425	31,3	0,384	9,7
5	H ₂ SO ₄	3,180	0,24	0,798	1,910	9,12	1,010	0,346	25,5	0,400	-15,8
6	H ₂ SO ₄	2,900	0,23	0,765	1,890	9,01	1,000	0,356	26,3	0,384	-7,7
7	CrCl ₂	3,200	0,24	0,798	1,810	-	0,957	0,399	29,4	0,400	-0,4
8	TiCl ₃	2,820	0,22	0,732	1,833	-	0,970	0,386	28,5	0,367	5,0

Примечание: * – считая на состав силанов, приведенный ниже; ** – невязка между кремнием в силанах G₂ (вычисленным по разнице между кремнием в силициде 1,356 г и кремнием в нерастворимом осадке M₁) и кремнием в силанах G₃, вычисленным по объёму газов.

Тепловой эффект реакции, определённый путём проведения реакции силицида с кислотой в тех же количествах, как на схеме (рис. 2), в коло-риметре, предварительно откалиброванном по кипящей воде, оценён равным 2,325 ккал/г Mg_2Si .

Попытки увеличить выход моносилана путём введения в раствор кислоты сильного восстановителя ($CrCl_2$, $TiCl_3$) не привело к какому либо заметному результату.

Если принять средний выход кремния в силаны 27,6%, то для производства 1 т кремния в моносилане (с полисиланами) потребуется:

- магний МГ90 по ГОСТ 804-79 – 7,76 т (с учётом 10% потерь при сплавлении);
- кремний Кр0 по ГОСТ 2169-69 – 3,62 т;
- кислота серная 95 % – 69,65 т;
- вода дистиллированная – 280 т;
- вода техническая (для промывки кека) – 50 т;
- известь негашёная по ГОСТ 9179-77 1 сорт 90% CaO – 24,7 т.

Образуются отходы и попутных продуктов:

- нерастворимый кремнесодержащий кек (сухой) – 4,950 т;
- раствор 10,8 % сульфата магния рН 7–9 – 311 т;
- гипсовый кек, полученный при нейтрализации промвод кремнесодержащего кека и при нейтрализации раствора сульфата магния до рН 7–9 (в расчёте на сухую массу) – 53,9 т.

Для приготовления известкового молока используются оборотные воды – маточник осажде-ния гипсового кека из промвод.

Приведённые выходы продуктов являются ориентировочными $\pm 15\%$. Для более точного их определения требуются испытания в большем масштабе. Избыток кислоты можно будет уменьшить с 2,4 раз (в опытах из 24,8 г расходуется только 10,2 г), как принято в расчёте расхода сырья выхода попутных продуктов до 1,1–1,2, при условии, что это не снизит выход силанов. Соответственно уменьшится в 2 раза расход кислоты, расход извести и выход гипсового кека.

Выводы

Проведено количественное определение выходов продуктов реакции силицида магния с кислотами. Выход кремния из силицида магния в силаны в среднем составляет 27,6%.

На основании соотношения объёмов смеси газов, выделяющихся при взаимодействии силицида магния с серной кислотой, до и после разложения предложен состав смеси силанов и уравнение, наиболее точно описывающее этот процесс.

На основании полученных данных рассчита-на потребность в сырье и количество образую-щихся попутных продуктов на 1 т кремния в си-ланах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гранков И.В., Иванов Л.С. Интенсификация про-цесса получения поликристаллического кремния // Цвет-ные металлы. – 1986. – № 6. – С.60.
2. Туровский Б.М., Мильвидский М.Г. Современное состояние и перспективы получения кремния для назем-ной солнечной энергетики // Цветные металлы. – 1981. – № 9. – С.2.
3. Зорин А.Д., Крупнова Э.Ф., Кедяркин В.М. Сили-цидный метод получения гидрида кремния // Химия не-органических гидридов: Тезисы докладов на Втором всео-юзном совещании. – Москва. – 1968. – С.
4. Реньян В.Р. Технология полупроводникового крем-ния. – М.: Металлургия, 1969. – 19 с.
5. Патент РФ № 2466089, МПК $C01B33/04$. Способ получения моносилана / В.А. Ольшанский. – Заявл. 20.04.2011.
6. Патент РФ № 2388692, МПК $C01B33/04$. Спо-соб получения высокочистого силана / А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, В.С. Михеев, А.Ю. Лашков. – Заявл. 26.06.2008.
7. Патент РФ №2077483, МПК $C01B33/04$. Способ получения моносилана / Л.Л. Фадеев, Ю.К. Кварацхели, М.С. Жирков, А.М. Ивашин, В.В. Кудрявцев, А.В. Гри-шин, В.Т. Филинов. – Заявл. 28.04.1995.
8. Schwarz R., Konrad E. Uber den Reaktionsmechanismus der Silanbildung aus Magnesiumsilicid // Ber. – 1922. – Vol.55. – P.3242.
9. А.с. СССР №1765226 МПК $C22 C 1/02$. Способ получения силицида магния / И.М. Комелин, В.А. Лиско-вич. – Заявл. 28.01.1991.
10. Ходаков Ю.В. Общая и неорганическая химия. – М.: Гос. учебно-педагогическое изд-во. – 1959. – 572 с.
11. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия. – 1984. – 494 с.
12. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк. Изд-во. Центр «Акаде-мия», 2001. – 448 с.
13. Аноганикум. Т.1 / Ред. Л. Кольдиц. – М.: Мир, 1984. – 557 с.
14. Андрианов К.А. Кремнийорганические соедине-ния. – М.: ГНТИ Химической литературы, 1955. – 436 с.
15. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Хими-ческие свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. – 111 с.

Поступила в редакцию 8.04.2013