

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040113**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.04.21**

(21) Номер заявки  
**202092111**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.09.11**

(51) Int. Cl. **C01B 33/06** (2006.01)  
**C22B 5/04** (2006.01)  
**C22C 21/04** (2006.01)  
**C22C 24/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРОЙНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА СОСТАВА  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  ДЛЯ СИНТЕЗА СИЛАНА**

---

(43) **2022.03.31**

(96) **KZ2020/056 (KZ) 2020.09.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ТОКМОЛДИН СЕРЕКБОЛ  
ЖАРЫЛГАПОВИЧ (KZ)**

(72) Изобретатель:  
**Токмолдин Серекбол Жарылгапович,  
Токмолдин Нурлан Серекболович,  
Чумиков Геннадий Николаевич (KZ)**

(56) Masashi Tanaka и др. "High pressure synthesis and crystal structure of a ternary superconductor  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_4$  containing layer structured calcium sub-network isomorphous with black phosphorus", Journal of Solid State Chemistry, № 198, 2013 г., с. 445-451 [онлайн] [найдено 2021.01.21]. Найдено в <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459612006950?via%3Dihub>>, реферат, раздел 3

RU-C1-2660492  
WO-A1-2020010209  
WO-A1-2020010206

Abhyankar A.C. и др. "Thermal transport properties in the normal state of  $\text{CaAl}_x\text{Si}_{2-x}$  superconductors", Journal of Physics and Chemistry of Solids, № 72, 2011 г., с. 589-592 [онлайн] [найдено 2021.01.21]. Найдено в <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369710003112?via%3Dihub>>, реферат, раздел 2

Masashi Tanaka и др. "High-Pressure Synthesis and Superconductivity of the Laves Phase Compound  $\text{Ca}(\text{Al},\text{Si})_2$  Composed of Truncated Tetrahedral Cages  $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Si})_{12}$ ", Inorganic Chemistry, 08 мая 2013 г., с. 6039-6045 [онлайн] [найдено 2021.01.21]. Найдено в <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic400395n>>, реферат, с. 6040

(57) Изобретение относится к области полупроводниковой техники и солнечной фотовольтаики. Изобретение представляет собой способ получения тройного интерметаллического сплава состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , применяемого для синтеза газообразного силана. Способ основан на алюминотермическом восстановлении кальция из его оксида в расплаве металлургического кремния. Способ позволяет получить технический результат, состоящий в переходе всего используемого количества кремния в силицидную фазу определенного состава, при значительном упрощении и удешевлении технологического процесса за счет использования дешевого доступного сырья и простоты технологического аппаратного обеспечения.

**B1****040113****040113 B1**

Способ получения тройного интерметаллического сплава состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  для синтеза силана.

Область применения. Изобретение относится к области полупроводниковой техники и солнечной фотовольтаики. Задачей настоящего изобретения является получение дешевого активного сплава кремния с кальцием и алюминием.

Аналог. Наиболее известным сплавом, используемым для синтеза силана методом ацидолиза, является силицид магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . В патенте КНР CN 1027439 С (1995), указывается способ получения силицида магния для синтеза силана, основанный на смешивании двух порошкообразных компонентов магния и кремния, в стехиометрическом соотношении с последующим спеканием при температуре  $500\text{--}650^\circ\text{C}$  в вакууме или атмосфере инертного газа. Поскольку реакция является экзотермической, возникают проблемы, связанные с перегревом материалов в реакторе, потерей магния при возгонке, распадом силицида магния, изменением стехиометрии и т.д., которые решают улучшением дизайна реактора (патент КНР CN 10245263 А (2012)). Кроме того, известен способ использования промышленных силицидов металлов с формулой  $\text{M}_x^1\text{M}_y^2\text{Si}_z$ , где  $\text{M}^1$  - алюминий или магний, а  $\text{M}^2$  - кальций, для получения гидридов кремния (силанов) (US Patent 4698218 (1987)). Согласно этому способу синтез силана, дисилана и иных полисиланов осуществляется посредством реакции со слабоконцентрированным раствором бинарных кислот или ортофосфорной кислоты.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявленному способу получения тройного сплава (прототипом) является способ получения трехсоставного биметаллического соединения кремния  $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_3$  (предварительный патент РК № 11623 "Способ получения трехсоставного биметаллического соединения кремния  $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_3$ , применение его для получения силана и способ получения силана").

Недостатками прототипа являются необходимость использования большого количества восстановителя (алюминия) вследствие получения тройного сплава из окислов кремния и кальция. Кроме того, в прототипе, к сожалению, не указана необходимость отделения полученного сплава от шлака механическими методами. Более того, в прототипе не указано наличие или отсутствие в полученном сплаве других силицидных фаз, а также фазы чистого кремния.

Предлагаемый способ получения интерметаллического сплава состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1,5-2}$  для синтеза силана устраняет вышеперечисленные недостатки, позволяя получить технический результат, состоящий в переходе всего используемого количества кремния в силицидную фазу определенного состава. Кроме того, способ позволяет достичь значительного упрощения и удешевления технологического процесса за счет использования более дешевого доступного сырья и простоты технологического аппаратного обеспечения.

Предлагаемый способ основан на алюминотермическом восстановлении кальция из его оксида в расплаве металлургического кремния при добавлении в него металлического алюминия. В результате реакции восстановленный кальций взаимодействует с кремнием с образованием силицида кальция ( $\text{CaSi}_2$ ), далее силицид кальция взаимодействует с алюминием, образуя тройной сплав состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1,5-2}$ . В процессе охлаждения интерметаллического сплава и шлака происходит отделение шлака за счет самопроизвольного распада шлака в порошок. При этом необходимо отметить, что в качестве одного из механизмов образования силицида кальция в отсутствие алюминия упоминается силикотермический процесс [Gasik M. (Eds.) Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology].

Пример 1. 3 кг металлургического кремния помещают в графитовый тигель индукционной печи. Производят нагрев в диапазоне  $1460\text{--}1560^\circ\text{C}$ . В полученный расплав добавляют по частям оксид кальция и металлический алюминий в соотношении (1,0-1,25):1. По окончании реакции восстановления расплав сплава и шлака сливают в изложницу. В процессе охлаждения интерметаллического сплава и шлака происходит отделение шлака за счет самопроизвольного распада шлака в порошок. Полученный сплав - блестящий, темно-серого цвета. Результаты анализа фазового состава, полученные на рентгеновском дифрактометре Дрон-6, приведены на фиг. 1. На дифрактограмме наблюдается наличие фазы чистого кремния. Вследствие того, что процесс получения газообразного силана при ацидолизе основан на разложении силицидной фазы, чистый кремний не может приводить к образованию газообразного силана.

Пример 2. 3 кг металлургического кремния помещают в графитовый тигель индукционной печи. Производят нагрев в диапазоне  $1460\text{--}1560^\circ\text{C}$ . В полученный расплав добавляют по частям оксид кальция и металлический алюминий в соотношении (1,4-1,6):1. По окончании реакции восстановления расплав сплава и шлака сливают в изложницу. В процессе охлаждения интерметаллического сплава и шлака происходит отделение шлака за счет самопроизвольного распада шлака в порошок. Полученный сплав - блестящий, темно-серого цвета. Результаты анализа фазового состава, полученные на рентгеновском дифрактометре Дрон-6, приведены на фиг. 2. На дифрактограмме наблюдается отсутствие фазы чистого кремния. Вследствие того, что процесс получения газообразного силана при ацидолизе основан на разложении силицидной фазы, из данного образца можно ожидать большего выхода газообразного силана.

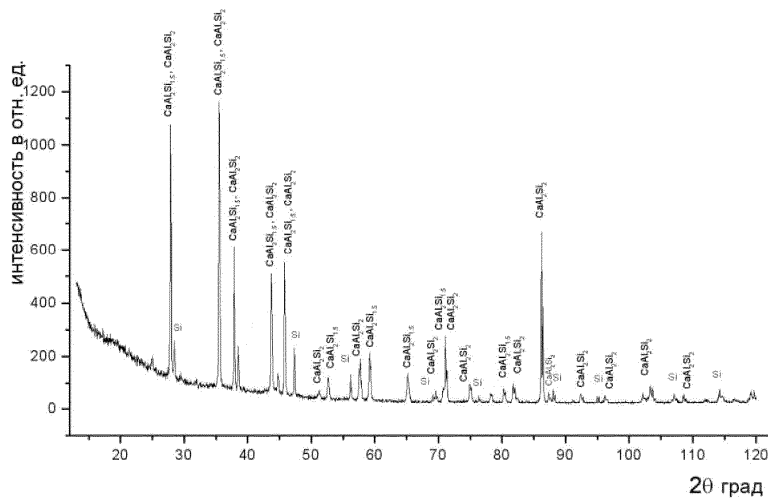
Пример 3. На дифрактограммах, описанных в примерах 1 и 2, пики фаз  $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1,5}$  и  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  совпадают. Для нахождения истинной химической формулы получаемого сплава был проведен следующий эксперимент.

Навеску 1 г сплава с химической формулой  $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1,5-2}$  вносили в стакан с 10%-ным раствором  $\text{HCl}$ .

В результате реакции образуются гомологи силианов, которые самовоспламеняются на воздухе и сгорают до  $\text{SiO}_2$ . После реакции получили прозрачный раствор, содержащий растворенные соли алюминия и кальция. Проводили количественный анализ элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с высокочастотной индуктивно-связанной плазмой. По полученным данным рассчитывали количественное содержание в растворе алюминия и кальция. По разнице массы сплава и масс кальция и алюминия рассчитывали массу кремния в сплаве. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что получаемый сплав в основном содержит фазу состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

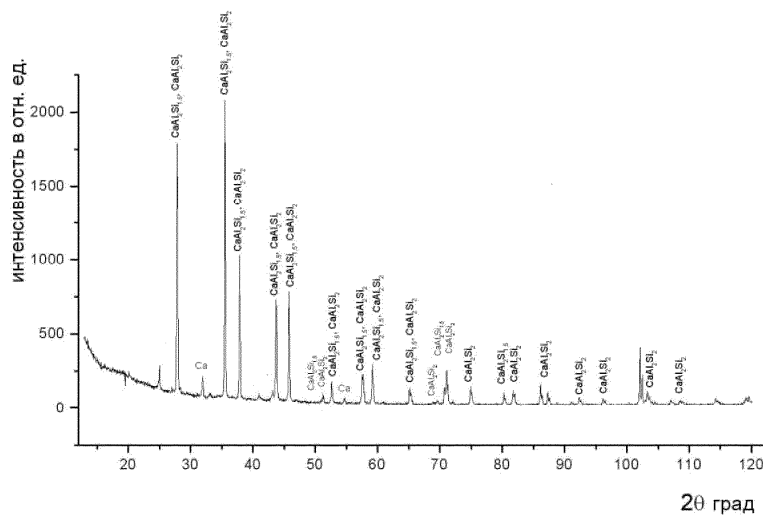
#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения тройного интерметаллического сплава состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , включающий алюминио-термическое восстановление соединения кремния, оксида кальция и металлического алюминия, отличающийся тем, что в качестве соединения кремния используют металлургический кремний при отношении оксида кальция к металлическому алюминию (1,4-1,6):1.



Анализ фазового состава сплава, полученного при соотношении оксида кальция к металлическому алюминию (1,0-1,25):1.

Фиг. 1



Анализ фазового состава сплава, полученного при соотношении оксида кальция к металлическому алюминию (1,4-1,6):1.

Фиг. 2

