

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092111** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.03.31

(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 CaAl_2Si_2 ДЛЯ СИНТЕЗА СИЛАНА

(96) **KZ2020/056 (KZ) 2020.09.11**
(71) Заявитель:
ТОКМОЛДИН СЕРЕКБОЛ
ЖАРЫЛГАПОВИЧ (KZ)

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

(57) Настоящее изобретение относится к области полупроводниковой техники и солнечной фотовольтаики. Изобретение представляет собой способ получения тройного интерметаллического сплава состава CaAl_2Si_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, значительном упрощении и удешевлении технологического процесса за счет использования дешевого доступного сырья и простоты технологического аппаратного обеспечения.

A1

202092111

202092111

A1

Описание изобретения

Способ получения тройного интерметаллического сплава состава CaAl_2Si_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 Mg_2Si . В патенте КНР CN1027439 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 500-650°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 CN102452653А (2012)). Кроме того, известен способ использования промышленных силицидов металлов с формулой $\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{Si}_z$, где M^1 – алюминий или магний, а 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 (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 1460-1560°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 фигуре 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.

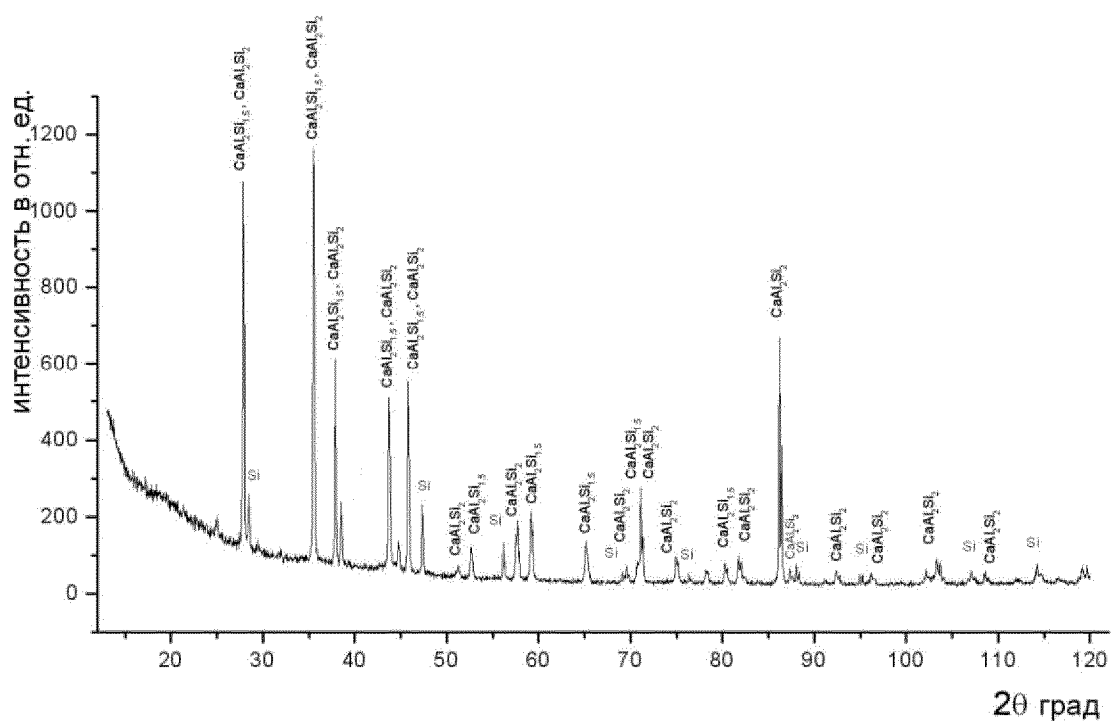
Пример 2. 3 кг металлургического кремния помещают в графитовый тигель индукционной печи. Производят нагрев в диапазоне 1460-1560°C. В полученный расплав добавляют по частям оксид кальция и металлический алюминий в соотношении (1,4-1,6):1. По окончании реакции восстановления расплав сплава и шлака сливают 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 фигуре 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 CaAl_2Si_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 HCl . В результате реакции образуются гомологи силанов, которые самовоспламеняются на воздухе и сгорают до 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 CaAl_2Si_2 .

Формула изобретения

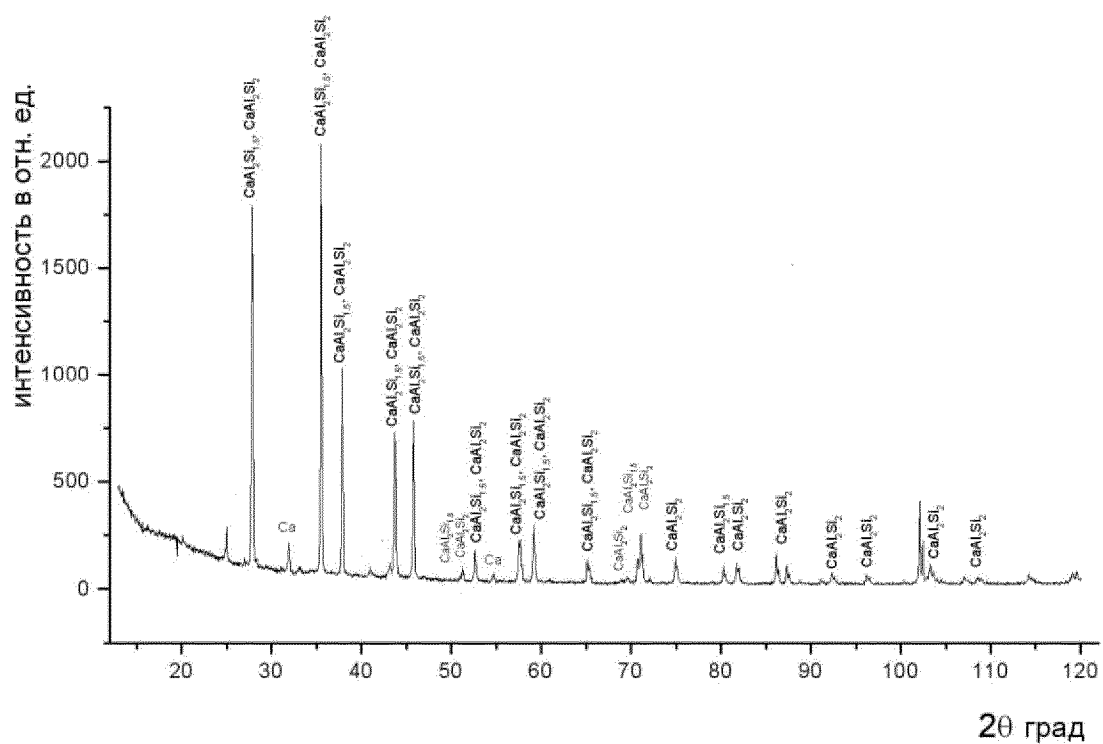
Способ получения тройного интерметаллического сплава состава CaAl_2Si_2 , включающий алуминотермическое восстановление соединения кремния, оксида кальция и металлического алюминия *отличающийся тем, что* в качестве соединения кремния используют металлургический кремний при соотношении оксида кальция к металлическому алюминию (1,4-1,6):1.

Способ получения тройного интерметаллического сплава состава CaAl_2Si_2 для синтеза силана



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

Способ получения тройного интерметаллического сплава состава CaAl_2Si_2 для синтеза силана



Фигура 2 – Анализ фазового состава сплава, полученного при соотношении оксида кальция к металлическому алюминию (1,4-1,6):1.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202092111

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C01B 33/06 (2006.01)
C22B 5/04 (2006.01)
C22C 21/04 (2006.01)
C22C 24/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C01B 33/06, C22B 5/04, C22C 21/04, 24/00, C01B 33/26, 33/32, 33/023, C22C 21/08

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
ЕАРАТIS, WIPO, ESPACENET, REAXYS

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	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, 2013г., с.445-451. [онлайн] [найдено 2021.01.21]. Найдено в < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459612006950?via%3Dihub >, реферат, раздел 3	1
A	RU2660492 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ") 2018.07.06, формула, пример 1, таблица 1	1
A	WO2020/010209 A1 (BOZEL BRASIL SA; BOZEL NORTH AMERICA LLC) 2020.01.09, формула, с.5-8, примеры	1
A	WO2020/010206 A1 (BOZEL BRASIL SA; BOZEL NORTH AMERICA LLC) 2020.01.09, формула, с.6-8, примеры	1
A	A.C. Abhyankar 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, 2011г., с.589-592. [онлайн] [найдено 2021.01.21]. Найдено в < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369710003112?via%3Dihub >, реферат, раздел 2	1
A	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 $\text{Ca}@\text{(Al,Si)}_{12}$ ", Inorganic Chemistry, 08 мая 2013г., с.6039-6045, [онлайн] [найдено 2021.01.21]. Найдено в < https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic400395n >, реферат, с.6040	1

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **21/01/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины

 А.В. Чебан