

Л.А.Молотовська, Д.Б.Шахнін, В.В.Малишев

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ МЕТАЛОТЕРМІЧНОГО ТА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ СИЛІЦИДІВ ХРОМУ

На підставі термодинамічного обґрунтування металотермічного і високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) силіцидів хрому підібрано складу електролітів та умови (температура, тривалість, концентрація компонентів, природа метала-відновника, катодна щільність струму) здійснення цих процесів. Експериментально підтверджено одержання нанопорошків силіцидів хрому вказаними методами.

ВСТУП. Силіциди перехідних металів, у тому числі силіциди хрому, характеризуються комплексом цінних фізико-хімічних характеристик: висока температура плавлення, значні міцнісні характеристики, висока стійкість до окислення, до термічної деформації при високих температурах. Вони є перспективними матеріалами для нових галузей техніки, пов'язаних з використанням високих температур, швидкостей, навантажень, агресивних середовищ. Силіциди хрому також є одними з найбільш інтенсивно досліджуваних напівпровідникових силіцидів перехідних металів [1, 2].

Для отримання нанокристалічних порошків силіцидів хрому застосовують плазмовий метод безпосереднього випаровування хрому в атмосфері моносилану. Здійснення процесу вимагає дуже високої температури (порядку 1700 К), оскільки реакція протікає при розплавленому стані хрому [3]. Серед альтернативних методів отримання нанокристалічних порошків силіцидів хрому одними з перспективних є високотемпературний електрохімічний синтез та металотермічне відновлення [1, 2, 4].

В основу першого методу покладено одночасне або поступове протікання багатоелектронних електрохімічних реакцій виділення металів і неметалів. У результаті взаємодії їх продуктів на катоді осаджується потрібна сполука. Раніше електросинтез силіцидів проводили лише на основі емпіричного підбору складу електроліту, а термодинамічний аналіз процесів синтезу здійснювали не повно.

Метод металотермічного відновлення сполук металами-відновниками є одним з найменш розроблених, але водночас найшвидшим і найпростішим. У залежності від складу сполук, металів-відновників, флюсових добавок існує велике різноманіття способів цього методу синтезу. Даним методом автори робіт [5, 6] шляхом

спільного металотермічного відновлення реакції трихлориду хрому і тетрахлориду кремнію з металевим магнієм в автоклаві отримували силіциди хрому: спочатку — Cr_3Si у вигляді нанострижнів, пізніше — нанокристалічний CrSi_2 [6]. Магній в цій реакції був замінений металевим калієм. У роботі [7] синтез силіцидів хрому здійснювали методом спільного алюмотермічного відновлення оксидів хрому і кремнію на повітрі, що приводило до утворення литого силіцидного сплаву, який складався з фаз Cr_3Si і CrSi_2 . У цій же роботі автори перейшли від алюмотермічного до магнійтермічного відновлення оксиду хрому і фторсилікату натрію в середовищі розплаву натрій карбонату, яке супроводжується формуванням порошкового силіциду хрому CrSi_2 . Але термодинамічне обґрунтування для металотермічного синтезу силіцидів хрому різного складу цими авторами здійснено не в повному обсязі.

Мета даної роботи — теоретичне обґрунтування високотемпературного електрохімічного і металотермічного синтезу силіцидів хрому для практичної реалізації цих процесів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. **Термодинамічне обґрунтування та практична реалізація електросинтезу силіцидів хрому.** Рівноважний потенціал розкладання сполуки визначали, виходячи із стандартної вільної енергії Гіббса для реакції розкладання:

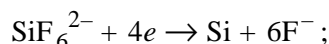
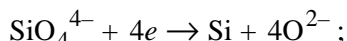
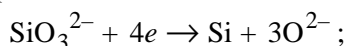
$$E_p = -\frac{\Delta G_T^0}{nF},$$

де ΔG_T^0 — стандартна вільна енергія реакції розкладання сполуки на відповідні компоненти при температурі T ; n — число електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції; F — число Фарадея. При розрахунках використовували термодинамічні величини, наведені в літературі [8–12].

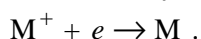
Розрахунок рівноважних потенціалів виді-

лення Si. При електровідновленні сполук кремнію на катоді можливе протікання декількох катодних процесів:

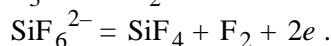
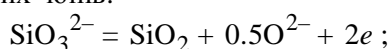
– утворення елементарного кремнію із оксидних і фторидних іонів:



– осадження лужного металу:



На аноді можливе окиснення оксидних і фторидних іонів:

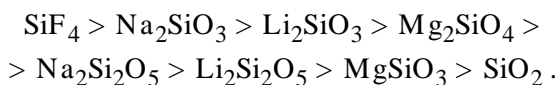


Комбінацію анодної реакції з різними варіантами катодного відновлення дають електрохімічні ланцюги, що можуть бути представлені у вигляді:



де M — Na, K, Li.

Значення рівноважних потенціалів виділення кремнію відносного кисневого (фторидного) електрода для відповідних реакцій розкладання наведені в табл. 1. При температурі електролізу 1000 К кремніймісні сполуки можна розташувати в порядку зменшення рівноважного потенціалу в наступний ряд:

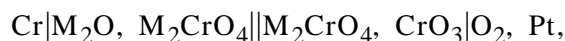


Із значень напруги розкладання впливає, що енергетично найбільш вигідним є процес безпосереднього виділення кремнію. Однак, яка з реакцій буде проходити, залежить від кінетичних особливостей процесів, що відбуваються.

Розрахунок рівноважних потенціалів виділення Cr. При електровідновленні окисолей хрому на катоді можливе протікання декількох процесів: осадження елементарного хрому, осадження оксиду хрому, осадження оксиду лужного металу.

Комбінація катодних і анодних реакцій і спрощення анодного процесу до безпосереднього розряду оксид-іона O^{2-} дозволили розрахува-

ти електрорушійну силу наступних електродних ланцюгів (M — K, Na):



Значення рівноважних потенціалів виділення хрому наведені в табл. 1.

Вибір умов і компонентів для електрохімічного синтезу. Із результатів розрахунків випливає, що потенціали виділення хрому (–0.7 –1.0 В) і кремнію (–1.6 –1.9 В) суттєво відрізняються. Тому електрохімічний синтез силіцидів хрому можливий тільки в кінетичному режимі.

Раніше ВЕС силіцидів хрому здійснювали з розплавленої суміші $\text{KCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{SiO}_2$. Вольт-амперні залежності мають хвилі відновлення оксифторидних комплексів Cr і Si при потенціалах –0.7 –0.9 і –1.6 –1.9 В відповідно, що узгоджується із термодинамічними розрахунками. В залежності від складу і параметрів електролізу отримали фази Cr_2O_3 , вищого силіциду CrSi_2 , силіциду Cr_3Si в суміші зі сполуками алюмінію [13].

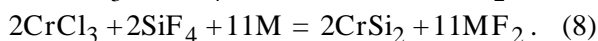
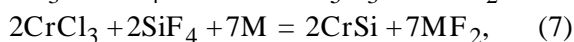
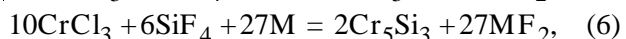
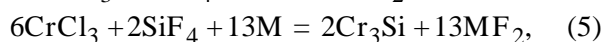
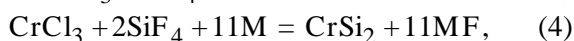
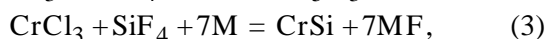
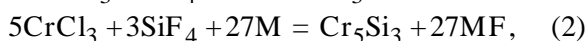
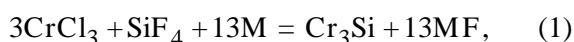
Для оптимізації отримання силіцидів хрому ВЕС здійснювали в системі $\text{KCl}-\text{KF}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{K}_2\text{CrO}_4$. На вольт-амперних залежностях цієї системи також відмічені хвилі відновлення оксифторидних комплексів Cr і Si при потенціалах, що значно відрізняються. В залежності від складу і параметрів електролізу отримані як індивідуальні фази Cr_2O_3 , Cr_3Si і CrSi_2 , так і суміші цих фаз з невеликим вмістом кремнію. При виборі концентрацій хромат-іона компонентів синтезу необхідно приймати до уваги, що на першій стадії електролізу утворюється метало-сольовий агрегат на основі Cr_2O_3 , який починає силіцидуватись по мірі виділення Si. Електросинтез силіцидів хрому здійснюють при температурі 1000–1200 К. Послідовність стадій електросинтезу силіцидів хрому: 1) електроосадження Cr у вигляді Cr_2O_3 ; 2) осадження Si на поверхні виділеного раніше Cr_2O_3 ; 3) реакційна дифузія Si всередину катодного осаду з утворенням різних за складом силіцидних фаз.

Здійснений нами термодинамічний розрахунок реакції взаємодії Cr_2O_3 з Si з метою отримання різних силіцидів (Cr_5Si_3 , Cr_3Si , CrSi , CrSi_2) і окислення Si до SiO чи SiO_2 (табл. 2) показав, що процес утворення вищого силіциду CrSi_2 протікає через стадії утворення нижчих силіцидів. В

умовах ВЕС (1000—1200 К) термодинамічно найбільш вигідним є утворення Cr_3Si і CrSi_2 і окислення Si до SiO_2 .

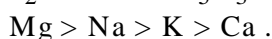
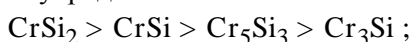
Експериментальні дані щодо фазового складу продуктів електролізу (табл. 3) показують, що процес кремнійтермічного відновлення Cr_2O_3 залежить від ряду факторів, серед яких вирішальні — температура і тривалість процесу.

Термодинамічне обґрунтування та практична реалізація металотермічного синтезу силіцидів хрому. Термодинамічні розрахунки реакцій металовідновлення. Здійснені термодинамічні розрахунки значення зміни вільної енергії Гіббса реакцій отримання силіцидів різного складу для металотермічного синтезу з використанням літературних даних стандартних ентальпій і ентропій утворення вихідних компонентів за наступними реакціями:



де $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ (реакції (1)–(4)), Mg, Ca — (5)–(8).

Результати розрахунків (табл. 4) дозволяють розташувати силіциди хрому різного складу та метали-відновники за зменшенням вільної енергії Гіббса у ряди:



Отже, термодинамічно найбільш вигідним є утворення силіциду Cr_3Si та використання, в даному випадку, метала-відновника Ca .

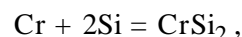
Отримані термодинамічні розрахунки дозволяють підібрати оптимальні параметри здійснення металотермічного синтезу силіцидів хрому. В залежності від співвідношення хром- і кремнійвмісних компонентів можна отримати силіциди різного складу. Крім того, в залежності від метала-відновника лужних Na чи K або лужноземельних Mg чи Ca можуть утворюватися фториди натрію, калію, магнію чи кальцію.

Вибір умов і компонентів для металотермічного синтезу. Підтвердженням можливості металотермічного синтезу силіцидів хрому бу-

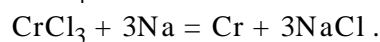
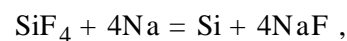
ла його практична реалізація. У цілому реакційний процес на прикладі натрійтермічного відновлення можна представити таким чином. При температурі вище 450°C фторсилікат натрію розкладається на фторид натрію NaF і газоподібний фторид кремнію SiF_4 :



І вірогідним є те, що реакція синтезу силіциду хрому заснована на взаємодії хрому і кремнію:



що утворюються при відновленні хлориду хрому (III) і фториду кремнію (IV) металічним натрієм [6]:



Рентгенофазовий аналіз та електронна мікроскопія. Результати структурного вивчення синтезованих порошків, мікрофотографії яких представлені на рис. 1, свідчать про те, що вони складаються з наночастинок. Внаслідок дрібних розмірів частинок спостерігається незначна їх агломерація. Розмір частинок дисиліциду хрому, отриманого металотермічним методом, $35\text{--}60$ нм.

Усі дифракційні піки рентгенограм порошків, синтезованих методом металотермічного відновлення (рис. 2), можуть бути віднесені до гексагональної фази дисиліциду хрому. Параметри кристалічної ґратки кристалів порошків, синтезованих методом металотермії ($a = 4.428$, $c = 6.370$ Å), відповідають літературним даним ($a = 4.422$, $c = 6.351$ Å).

ВИСНОВКИ. На підставі термодинамічних розрахунків для металотермічного та високотемпературного електрохімічного синтезу силіцидів хрому показано принципову можливість синтезу та підібрані оптимальні умови здійснення цих процесів. Встановлено, що високотемпературний електрохімічний синтез силіцидів з галогенідно-оксидних систем здійснюється в кінетичному режимі при послідовному співосажденні компонентів синтезу. При цьому утворення силіциду відбувається завдяки відновленню оксиду хрому (III) кремнієм. Встановлено, що визначальними параметрами для високотемпературного електрохімічного синтезу є температура і тривалість процесу.

Термодинамічне обґрунтування металотермічного відновлення галогенвмісних сполук хро-

му та кремнію дозволило класифікувати умови здійснення процесу за металами-відновниками та за різними за складом силіцидами. Експериментально підтверджено одержання нанопорошків CrSi_2 натрійтермічним відновленням хлориду хрому і фторсилікату натрію металами-відновниками (Na, K, Mg, Ca).

РЕЗЮМЕ. На основани термодинамического обоснования металлотермического и высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) силицидов хрома подобраны составы электролитов и условия (температура, продолжительность, концентрация компонентов, природа металла-восстановителя, катодная плотность тока) осуществления этих процессов. Экспериментально подтверждено получение нанопорошков силицидов хрома указанными выше методами.

SUMMARY. Based on the results of thermodynamic substantiation of metallothermic and high-temperature electrochemical synthesis (HES) of chromium silicides, electrolyte compositions and conditions (temperature, duration, concentration of components, nature of metal-reductant, cathode current density) of these processes realization were chosen. Obtaining of chromium silicides nanopowders by aforementioned methods was confirmed experimentally.

ЛІТЕРАТУРА

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

1. *Lovering D.G.* Molten Salt Technology. -New York: Plenum Press., 1982.
2. *Малишев В.В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VI груп і їх сполук в іонних розплавах. -Київ: Вид-во університету “Україна”, 2004.
3. *Lu J., Cui Q., Yang H. et al.* // Mater. Lett. -1999. -**41**. -P. 97—105.
4. *Малишев В.В., Шахнін Д.Б., Габ А.І., Грицай В.П.* // 36. наук. праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного”. -2010. -№ 110. -С. 333—342.
5. *Ma J., Gu Y., Shi L. et al.* // J. Alloys and Compounds. -2004. -**375**. -P. 249—252.
6. *Ma J., Gu Y., Shi L. et al.* // Ibid. -2004. -**376**. -P. 176—179.
7. *Гостищев В.В., Комков В.Г.* // Вопросы материаловедения. -2011. -**68**, № 4. -С. 95—99.
8. *Самсонов Г.В.* Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению. -М.: Металлургиздат, 1963.
9. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1974.
10. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Справочник под ред. Т.Я.Косолаповой.* -М.: Металлургия, 1986.
11. *Barin I., Knacke O.* Thermochemical properties of inorganic substances / Pref. O.Kubaschewski. -Verlag: Springer, 1973.
12. *JANAF Thermochemical tables.* NSRDA. (U.S.), 1971.
13. *Малишев В.В.* // Теорет. основы хим. технологии. -2002. -**36**, № 1. -С. 75—87.

Надійшла 09.12.2012