

УДК 546.05:546.302:546.04:66.091.1:66.097.3

ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ

© 2020 г. А. В. Кадомцева^{1, *}, А. М. Обьедков², М. А. Засовская³

¹Приволжский исследовательский медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, пл. Минина и Пожарского, 10/1, Нижний Новгород, 603005 Россия

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Троицкая, 49, ГСП-445, Нижний Новгород, 603950 Россия

³Ухтинский государственный технический университет, ул. Первомайская, 13, Ухта, Республика Коми, 169300 Россия

*e-mail: kadomtseva@pimunn.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Изложены перспективы применения наноматериалов на основе германия в нанoeлектронике. Разработан каталитический метод восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии вольфрама. Установлено, что процесс протекает с 98.9%-ной конверсией по тетрахлориду германия при температуре 1073 К, также рассчитаны кинетические характеристики каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом. Современным квантово-химическим методом с использованием теории функционала плотности (DFT, B3LYP/6-311++G(2d,2p)) исследованы основная реакция восстановления тетрахлорида германия и все стадии этого процесса.

Ключевые слова: тетрахлорид германия, кинетика, катализ, адсорбция, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0002337X20030069

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий требует разработки новых функциональных материалов. Одним из важных направлений современной оптоэлектроники является изучение процессов синтеза композиционных наноструктурированных материалов с воспроизводимыми и управляемыми эксплуатационными характеристиками, важными для функциональных изделий в виде диэлектрических матриц, содержащих отдельно локализованные полупроводниковые наночастицы, а также оптоэлектронных приборов и устройств энергонезависимой памяти [1, 2].

В последнее время синтезировано большое число неорганических наноматериалов. Известны работы по синтезу наноструктур как соединений, так и простых элементов [3]. Наименее исследованной, но перспективной является проблема получения наноразмерных материалов на основе германия. Известно [4], что германий входит в состав полупроводниковых материалов, применяемых в микроэлектронике.

В настоящее время германий стал базовым элементом при получении качественно новых материалов [5, 6]. Полупроводниковые свойства герма-

ния востребованы в электронных приборах, в приборах ночного видения, солнечных преобразователях, а также в Si–Ge-чипах [7]. Ранее авторами [8] был разработан метод восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии катализатора на основе зольных микросфер с покрытием из пиролитического вольфрама.

Несмотря на то что германий как материал полупроводниковой техники давно и систематически изучен, технология его получения представляет большой интерес для исследователей.

В настоящей работе предлагается перспективный каталитический метод получения германия. Впервые представлены результаты оптимизации реакции восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии вольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе эксперимента температура реактора варьировалась в интервале от 423 до 1073 К. Нагрев осуществлялся электронагревателем, подключенным к пропорционально-интегрально-дифференциальному регулятору для поддержания выбранного температурного режима. Тетрахлорид герма-

Таблица 1. Энергия, стандартная энтальпия и стандартная свободная энергия Гиббса (кДж/моль) реакций восстановления тетрахлорида германия (V3LYP/6–311G(2d,2p))

Реакция	$\Delta_r E$	$\Delta_r H$	$\Delta_r G$
$\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{HCl}$	561.44	568.51	509.25
$\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{GeCl}_4 \cdot (\text{H}_2)_2$	-0.37	4.75	-8.09
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{H}_2)_2 \rightarrow \text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 + 2\text{HCl}$	98.99	97.80	54.01
Путь 1			
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{HCl}$	462.83	465.96	463.33
Путь 2			
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 + \text{GeCl}_4 \rightarrow (\text{GeCl}_2)_2 + 2\text{HCl}$	53.02	53.65	29.73
$(\text{GeCl}_2)_2 \rightarrow \text{GeCl}_2 + \text{GeCl}_2$	46.48	41.79	-0.98
$\text{GeCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2$	-0.44	3.56	8.58
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{HCl}$	462.83	465.96	463.33

ния подавался в реактор путем барботирования водорода через тетрахлорид германия. В работе использовался тетрахлорид германия (99.999%) и водород (99.9999%) с примесями воды и кислорода на уровне 0.1 и 15.0 ppm соответственно. Блок подготовки газов обеспечивает возможность установки расходов газа-носителя (от 5 до 75 мл/мин) в двух линиях при установлении рабочего давления 0.3 МПа, водорода (от 5 до 75 мл/мин) при установлении рабочего давления 0.1 МПа, воздуха (от 20 до 600 мл/мин) при установлении рабочего давления 0.15 МПа.

Система накопления, предназначенная для сбора продуктов реакции, состоит из накопительного баллона, помещенного в криостат, где в качестве хладагента используется жидкий азот. Накопительный баллон снабжен системой экстренного сброса продуктов, системой отбора проб и подсоединен к вакуумной системе. Вакуумная система служит для скачивания продуктов реакций из отдельных узлов системы. Кассетный фильтр заполнен абсорбентом (активированный уголь, гидроксид калия) для поглощения и удерживания хлористого водорода. В качестве системы отбора использовались ампулы для хроматографического анализа состава реакционной смеси.

Количественный анализ образующихся веществ проводили газохроматографическим методом с использованием детектора по теплопроводности на газовом хроматографе “Цвет-800” с вакуумной системой напуска пробы. Для разделения продуктов реакции использовалась насадочная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS (0.16–0.20 мм) с 15% нанесенной жидкой фазы E-301 при температуре 373 К в течение 6 мин, газ-носитель – водород (99.9999%). Обработка резуль-

татов выполнялась в программе “Цвет-аналитик” с использованием относительной градуировки.

В качестве катализатора был использован вольфрамовый порошок ПВП-1, полученный методом плазменного восстановления вольфрама, содержание вольфрама не менее 99.9%. Главными преимуществами использования ПВП-1 являются жаростойкость и устойчивость к агрессивным средам. Высота слоя катализатора составила 120 мм, масса 137 г.

Реакция восстановления тетрахлорида германия и все стадии этого процесса были исследованы современным квантово-химическим методом с использованием теории функционала плотности (DFT, V3LYP/6–311++G(2d,2p)). Для всех изученных молекулярных структур проведена полная оптимизация геометрии с последующим расчетом колебательных частот. Для всех оптимизированных структур в рамках гармонического приближения рассчитаны термодинамические функции. Расчеты выполнены с помощью программы Gaussian03. Для анализа результатов и термодинамических расчетов была использована программа Moltran.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены термодинамические параметры предполагаемых элементарных стадий реакции восстановления тетрахлорида германия на уровне V3LYP/6–311++G(2d,2p).

Почти все представленные стадии реакции восстановления тетрахлорида германия характеризуются положительными энергиями Гиббса при стандартной температуре 298 К, т.е. с термодинамической точки зрения эти процессы являются невыгодными. Небольшими отрицательными энергиями Гиббса характеризуются процессы

Таблица 2. Стандартная свободная энергия Гиббса реакций восстановления тетрахлорида германия при разных температурах

Реакция	$\Delta_r G$, кДж/моль		
	298 К	423 К	1123 К
$\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{HCl}$	509.25	484.39	345.18
$\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{GeCl}_4 \cdot (\text{H}_2)_2$	-8.09	-13.48	-43.65
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{H}_2)_2 \rightarrow \text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 + 2\text{HCl}$	54.01	35.64	-67.23
Путь 1			
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{HCl}$	463.33	462.83	465.96
Путь 2			
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 + \text{GeCl}_4 \rightarrow (\text{GeCl}_2)_2 + 2\text{HCl}$	29.73	19.70	-36.47
$(\text{GeCl}_2)_2 \rightarrow \text{GeCl}_2 + \text{GeCl}_2$	-0.98	-18.92	-119.40
$\text{GeCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2$	8.58	10.69	22.49
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{HCl}$	463.33	462.23	456.06

образования комплекса $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{H}_2)_2$ и распада комплекса $(\text{GeCl}_2)_2$. Также было рассмотрено образование комплекса $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{H}_2)_2$ в две стадии:



Обе стадии характеризуются отрицательными энергиями образования (-0.11 и -0.25 кДж/моль соответственно) и отрицательными энергиями Гиббса (-7.03 и -1.07 кДж/моль).

На рис. 1 показаны структуры интермедиатов и продуктов реакций восстановления тетрахлорида германия, оптимизированные методом ВЗЛР/6-311++G(2d,2p), полученные двумя путями.

Таким образом, образование комплекса $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{H}_2)_2$ энергетически выгоднее при одновременном присоединении 2 молекул водорода, а не через стадию комплекса $\text{GeCl}_4 \cdot \text{H}_2$.

Так как эксперимент проводился при температурах, отличных от 298 К, был проведен расчет энергии Гиббса как критерия вероятности протекания реакции при минимальной и максимальной температурах реактора. Результаты приведены в табл. 2. Как видно из представленных данных, при температуре 423 К практически все стадии характеризуются положительной энергией Гиббса, т.е. процесс термодинамически не выгоден. Повышение температуры до 1123 К делает значения энергий Гиббса промежуточных стадий отрицательными, но основная реакция восстановления тетрахлорида германия так и остается в зоне больших положительных значений. Данный результат находится в хорошем соответствии с экспериментом, в котором положительный результат был по-

лучен только при использовании вольфрама в качестве катализатора.

В результате хроматографического анализа были получены концентрации реагирующих веществ и продуктов восстановления GeCl_4 при максимальной и минимальной температурах реактора (табл. 3).

В результате хромато-масс-спектрометрических исследований были получены масс-спектры хлористого водорода и тетрахлорида германия (рис. 2).

По данным газохроматографического анализа также получены зависимости концентрации тетрахлорида германия от температуры (рис. 3). Установлено, что восстановление тетрахлорида германия водородом на вольфраме протекает с 98.9%-ной конверсией по тетрахлориду германия при температуре 1073 К, в то время как без катализатора при 1123 К конверсия составила 98.9%.

На рис. 4 представлена логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации, которая описывается уравнением:

Таблица 3. Концентрации реагирующих веществ и продуктов восстановления тетрахлорида германия водородом при максимальной и минимальной температурах реактора

Вещество	C, мол. %			
	без катализатора		W	
	423	1123	423	1073
HCl	0.01	0.18	0.01	0.43
GeCl_4	0.08	0.001	0.2	0.001
H_2	0.91	0.81	0.79	0.569

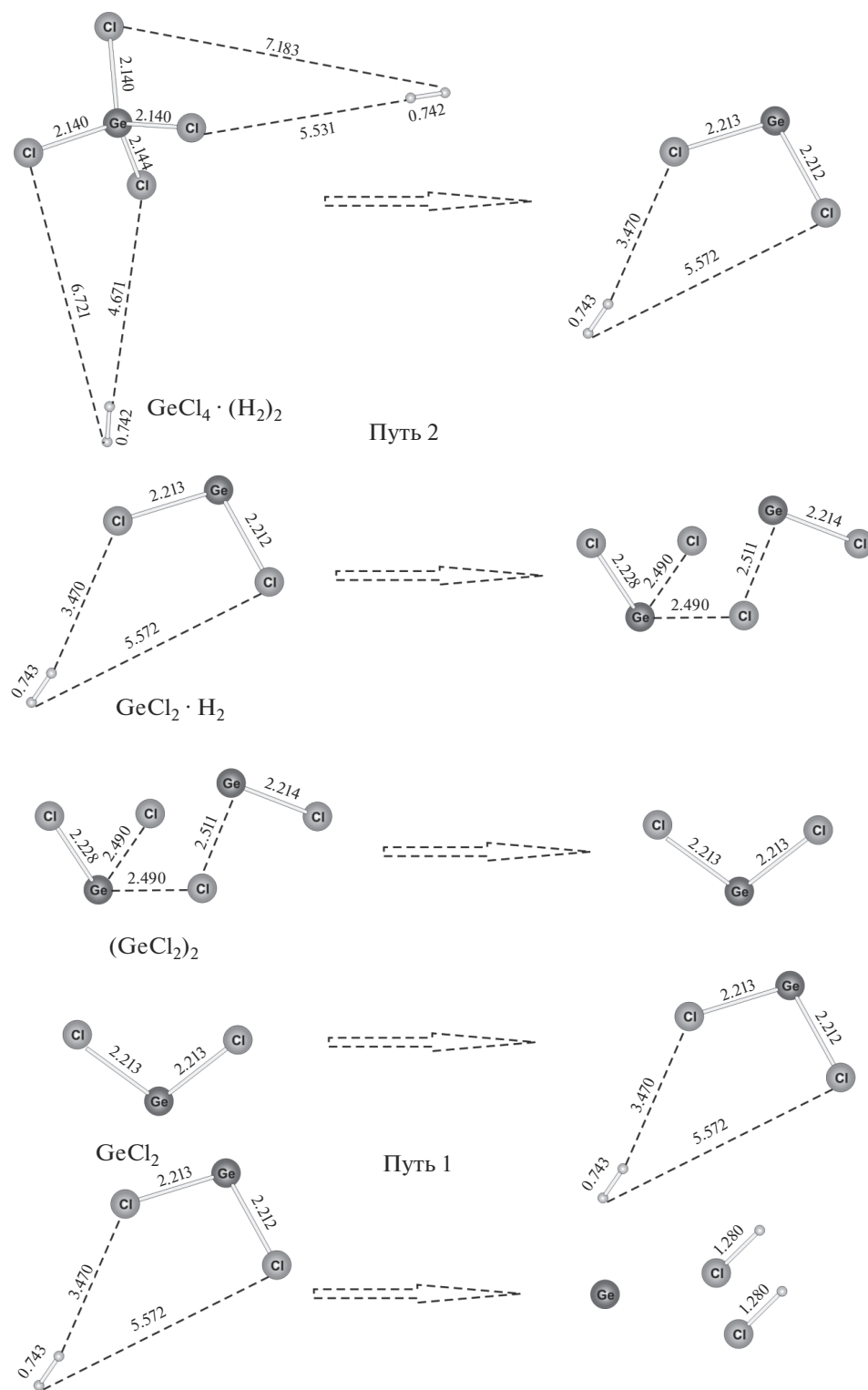


Рис. 1. Структуры интермедиатов и продуктов реакций восстановления тетрахлорида германия, оптимизированные методом B3LYP/6–311++G(2d,2p).

$$\ln v_0 = (4.7 \pm 1.28) - (0.85 \pm 0.03) \ln C,$$

где v_0 – скорость химической реакции, моль/(л с),
 C – текущая концентрация GeCl₄, моль/л.

Следует отметить, что каталитическое восстановление GeCl₄ описывается уравнением нулевого порядка, что свидетельствует о высокой ад-

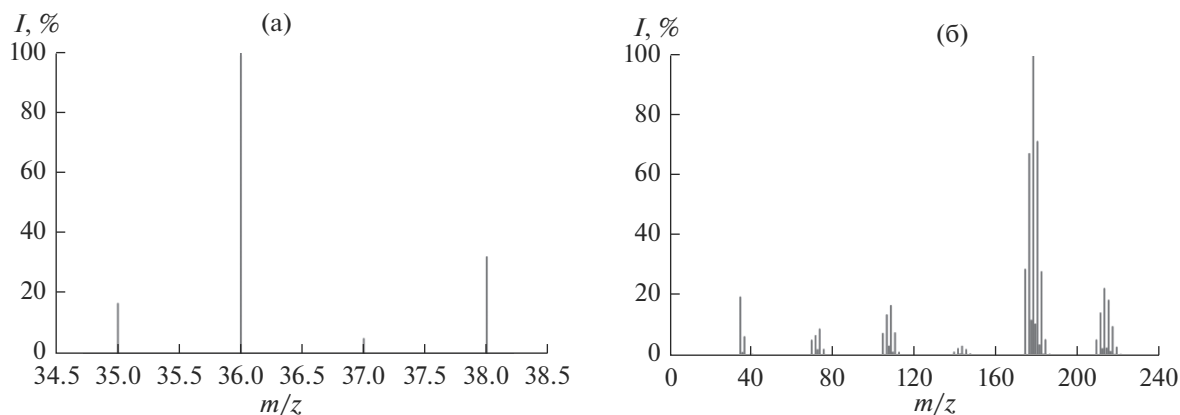


Рис. 2. Масс-спектры хлористого водорода (а) и тетрахлорида германия (б).

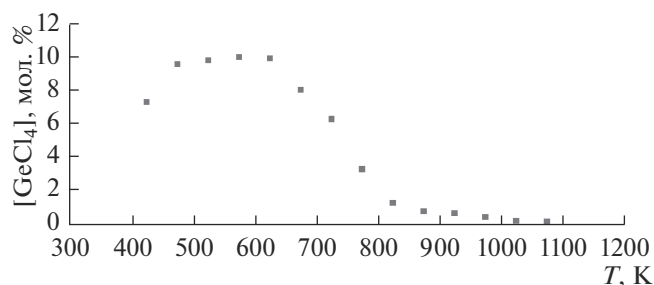


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации тетрахлорида германия.

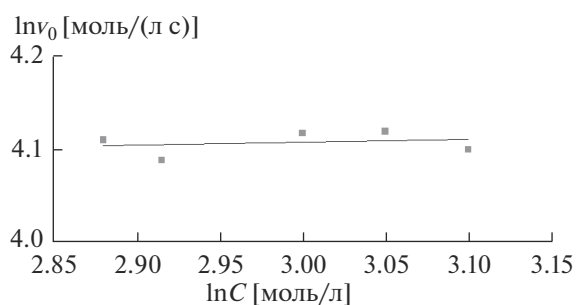


Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации.

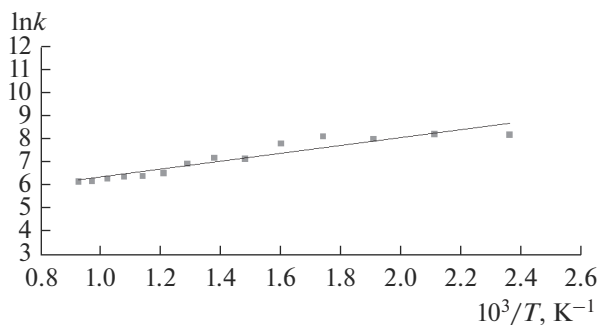


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.

сорбции реагирующих веществ на катализаторе (рис. 4).

В аррениусовских координатах $\ln k = f(1/T)$ зависимость имеет линейный характер (рис. 5). В результате обработки полученных данных получено уравнение для определения константы скорости:

$$\ln k = (1.8 \pm 0.1) + (4.6 \pm 0.2) \times 10^3/T.$$

Энергия активации каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом составила 35 кДж/моль, что на 13 кДж/моль меньше значения энергии активации некаталитической реакции [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан каталитический метод восстановления тетрахлорида германия водородом, позволяющий снизить температуру процесса, а также сократить количество стадий получения германия.

Современным квантово-химическим методом с использованием теории функционала плотности (DFT, B3LYP/6-311++G(2d,2p)) исследованы основная реакция восстановления тетрахлорида германия и все стадии этого процесса, рассмотрены два пути реакции. Полученные структурные данные, энергии активации и термодинамические величины хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Рассчитаны кинетические характеристики восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии вольфрама. Определена скорость каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом, установлен нулевой порядок реакции. Выявлено, что реакция в присутствии катализатора на основе вольфрама имеет кажущуюся энергию активации на 13 кДж/моль меньше в сравнении с некаталитическим способом проведения реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karatutlu A., Little W.R., Sapelkin A.V., Dent A., Mosselmans F., Cibir G., Taylor R. OD-XAS and EXAFS: Structure and Luminescence in Ge Quantum Dots // J. Phys: Conf. Ser. 2013. V. 430. № 1. P. 12026.
2. Гриценко В.А., Тыщенко И.Е., Попов В.П., Перевалов Т.В. Диэлектрики в нанoeлектронике. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. С. 258.
3. Jianchun Bao, Zheng Xu, Jianming Hong, Xiang Ma, Zuhong Lu. Fabrication of Cobalt Nanostructures with Different Shapes in Alumina Template // Scr. Mater. 2004. 50. P. 19–23.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09.047>
4. Дорошенко М.Н., Набока О.В., Мазуренко Е.А., Огенко В.М. Синтез каталитически активных подложек для получения наноструктур германия(IV) // Неорган. и физ. химия. 2011. Т. 77. № 8. С. 94–99.
5. Novikov V.V., Matovnikov A.V., Avdashchenko D.V., Mitroshenkov N.V., Dikarev E., Takamizawa S., Kirsanova M.A., Shevelkov A.V. Low-Temperature Structure and Lattice Dynamics of the Thermoelectric Clathrate Sn₂₄P₁₉3I₈ // J. Alloys Compd. 2012. 520. P. 174–179.
6. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная и электронная структура германий-танталовых кластеров TaGe_n⁻ (n = 8–17) // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 11. С. 2259–2264.
7. Наумов А.В. Мировой рынок германия и его перспективы // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 4. С. 32–40.
8. Кадомцева А.В., Обьедков А.М., Семенов Н.М., Каверин Б.С., Гусев С.А. Получение и исследование влияния катализатора на основе зольных микросфер с покрытием из пиролитического вольфрама на процесс получения металлического германия // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1428–1437.
9. Кадомцева А.В., Обьедков А.М. Восстановление GeCl₄ в присутствии катализатора на основе модифицированного NiCl₂ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1342–1347.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17120144>