

*О.Г. ПОЛЯЧЕНОК, Л.Д. ПОЛЯЧЕНОВА,
В.Н. СТЕПАНЕНКО, Г.П. ДУДЧИК, Н.В. ВАРАНКОВА*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ И КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Основными источниками энергии в настоящее время являются невозобновляемые энергетические ресурсы (нефть, газ, уголь). Однако их запасы не бесконечны, поэтому всё большее внимание уделяется альтернативным источникам энергии, в том числе – возможности развития наземной солнечной энергетики [1, 2]. Для этого требуется сравнительно дешевый кремний полупроводникового или специального “солнечного” качества. Традиционная технология производства кремния путем высокотемпературного восстановления SiO_2 углеродом весьма энергоемка. Последующая сложная очистка металлургического кремния приводит к высокой стоимости такого полупроводникового кремния. Это делает наземную солнечную энергетику пока что экономически неконкурентоспособной.

В связи с этим в Республике Беларусь начаты исследования [3] нетрадиционных способов производства “солнечного” кремния с использованием имеющегося в Республике дешевого сырья – кремнефтористоводородной кислоты

H_2SiF_6 или кремнефторида натрия Na_2SiF_6 , которые являются побочными продуктами переработки апатитов Гомельского химического завода. Один из возможных вариантов предполагает получение SiF_4 [4] при термическом разложении Na_2SiF_6 , переработку его в SiH_4 [5] и термическое разложение последнего с получением чистого кремния [6].

Для разработки технологии такого производства кремния из фторсодержащего сырья необходимо выполнить детальные исследования равновесия и кинетики целого ряда химических процессов с участием SiF_4 и SiH_4 . Эти газы являются весьма химически активными и опасными в обращении, поэтому результаты эксперимента сильно зависят от условий опытов, от чистоты и происхождения образцов. Такие исследования очень трудоемки и требуют учета различных побочных процессов, в том числе возможности взаимодействия с материалом аппаратуры. В связи с этим нами проведен термодинамический анализ некоторых химических процессов, которые могут происходить при нагревании SiF_4 и SiH_4 в кварцевой аппаратуре, широко используемой в физико-химических исследованиях при температурах до $1000^\circ C$.

Для точных расчетов констант химического равновесия при повышенных температурах с учетом теплоемкостей компонентов мы использовали метод, предложенный нами в [7, 8]. Он основан на вычислении безразмерной величины – приведенного стандартного химического потенциала вещества P°_T . Этот потенциал является комплексной термодинамической функцией, величина которой определяется свойствами только данного вещества в отличие, например, от $\Delta_r G^\circ_{298}$ – стандартного изобарно-изотермического потенциала образования вещества из простых тел:

$$P^\circ_T = - G^\circ_T / RT. \quad (1)$$

Здесь изобарно-изотермический потенциал G°_T , мольная энтальпия H°_T и энтропия S°_T вычисляются по обычным термодинамическим уравнениям с использованием температурной зависимости теплоемкости:

$$G^\circ_T = H^\circ_T - T S^\circ_T, \quad (2)$$

$$H^\circ_T = H^\circ_{298} + \int_{298}^T C_p^\circ dT, \quad (3)$$

$$S^\circ_T = S^\circ_{298} + \int_{298}^T C_p^\circ dT / T. \quad (4)$$

Как известно, абсолютная величина энтальпии и изобарно-изотермического потенциала не может быть определена, однако при обычном выборе начала отсчета энтальпии (энтальпия простых тел равна нулю) получаем, что в качестве H°_{298} в уравнении (3) можно использовать стандартную энтальпию образования вещества из простых тел: $H^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298}$. Если использовать для расчетов табличные данные справочника [9], то окончательное уравнение для вычисления величин P°_T имеет вид:

$$P^\circ_T = [S^\circ_T - (H^\circ_T - H^\circ_{298})/T - \Delta_r H^\circ_{298} / T] / R. \quad (5)$$

Тогда расчет константы равновесия любого химического процесса может быть выполнен с использованием простых уравнений:

$$\ln K_p = \Delta P^\circ_T, \quad (6)$$

$$\Delta P^\circ_T = \sum \nu_i P^\circ_{\Pi}. \quad (7)$$

Здесь ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, P°_T – потенциалы веществ-участников реакции, ΔP°_T – изменение потенциала в рассматриваемой реакции.

Функция P°_T почти идентична некоторым из предложенных ранее термодинамических функций. Однако ее преимуществом является то, что она может быть представлена не только в виде таблицы зависимости P°_T от T , что не очень удобно для расчетов на ЭВМ, но и в виде простого уравнения температурной зависимости (8), содержащего 4 (A, B, C, D) или, в случае необходимости, 5 (A, B, C, D и K) эмпирических коэффициентов:

$$P^\circ_T = A + B/(T + K) + C \ln T + D T^{1/2}. \quad (8)$$

Это уравнение позволяет практически без потери точности исходных данных передать температурную зависимость P°_T в широком интервале температур 300 – 3000 К.

Коэффициенты уравнения (8) рассчитывались по данным справочника [9] для 16 температур в интервале 300-3000 К, при этом A и B определялись методом наименьших квадратов, C и D варьировались из условия минимума дисперсии, а подгоночный коэффициент K обеспечивал, в случае необходимости, требуемое уменьшение погрешности этого уравнения. В табл.1 представлены коэффициенты уравнения (8) для интересующих нас веществ, некоторые из них взяты из работы [8], остальные – рассчитаны вновь. При этом коэффициенты A и B округлены таким образом, чтобы обеспечить вычисление P°_T с точностью не менее ± 0.0001 (такая точность в большинстве случаев не требуется). Остальные коэффициенты не округлялись.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (8)
для некоторых молекул и веществ (300-3000 К)

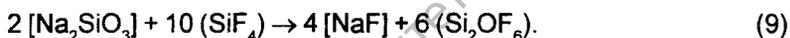
Вещества, молекулы	A	B	C	D	K	s
SiF ₄ газ	- 48.94376	199174.66	11.95	0.03	1	0.002
SiO ₂ стекл. <1996 К	- 30.89412	110694.81	4.721	0.165	0.6	0.0005
SiO газ	- 1.91764	13367.49	3.957	0.017	3	0.0009
SiF ₂ газ	- 7.09072	73108.54	5.448	0.0492	0	0.008
HF газ	4.06419	33492.80	2.366	0.0509	- 1	0.0006
H ₂ F ₂ газ	-11.69342	70589.40	6.096	0.0854	0	0.0009
H ₂ газ	- 4.29472	925.94	2.857	0.0354	0	0.003
Si тв. < 1690 К	- 12.21640	729.24	1.953	0.0525	0	0.0009
Si жидк. 1690-3000К	- 13.27547	- 5243.70	2.786	0.0136	0	0.0002
H ₂ O газ	4.72731	30035.07	2.238	0.1174	0	0.002

В последнем столбце табл.1 приведены величины средне-квадратичного отклонения рассчитанных по уравнению (8) значений P°_T от вычисленных по таблицам [9]. Эти отклонения не превышают 0.001 – 0.01, что соответствует вкладу моля вещества в погрешность константы равновесия на уровне 0.1 – 1 %. Это означает, что при использовании коэффициентов уравнения (8) сколь-нибудь заметной потери точности данных справочника [9] не наблюдается.

В данной работе нами рассмотрены два типа процессов: во-первых, взаимодействие SiF_4 с кварцевым стеклом (SiO_2); во-вторых, гидролиз SiF_4 парами воды.

1. При нагревании SiF_4 в аппаратуре из плавленного кварца возможно их химическое взаимодействие. Ранее мы сталкивались с подобной проблемой химического воздействия галогенидов на кварцевое стекло неоднократно [10-17]. В некоторых случаях удавалось подавить эти мешающие измерениям реакции путем введения избытка соответствующего галогенида кремния [13-15]. В других случаях такое взаимодействие позволило определить по экспериментальным тензиметрическим данным константы равновесия соответствующих процессов и термодинамические свойства некоторых участников таких реакций [16, 17]. Однако в данном случае речь идет о взаимодействии фторида и оксида одного и того же элемента – кремния, поэтому его невозможно предотвратить. Результатом такой реакции может быть только образование каких-то промежуточных соединений – оксофторидов.

Согласно [18, с.108], для кремния известен летучий оксофторид Si_2OF_6 , который получается взаимодействием SiF_4 с безводным Na_2SiO_3 при температуре 750°C . Эту реакцию можно, по-видимому, записать в виде:



Этот оксофторид мог бы образоваться из SiF_4 и SiO_2 по реакции:



Никаких термодинамических данных для этого оксофторида нами не найдено, поэтому возможность его образования по реакции (10) может быть оценена путем следующих рассуждений и приближенных расчетов.

Для реакции (9) можно принять, что ΔG° при температуре синтеза невелико, в первом приближении $\Delta G^\circ_{1000} = 0$. Тогда, в соответствии с уравнением (1), ΔP°_{1000} этой реакции также равно нулю. Потенциал P°_{1000} всех участников реакций (9) и (10), кроме Si_2OF_6 , можно рассчитать по данным справочника [9] с использованием уравнений (1 - 4): Na_2SiO_3 тв. (209.734), NaF тв. (78.257), SiO_2 стекл. (117.702), SiF_4 газ (233.526). Тогда для потенциала P°_{1000} Si_2OF_6 газ получаем величину, равную: $(2 P^\circ_{1000} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 10 P^\circ_{1000} \text{SiF}_4 - 4 P^\circ_{1000} \text{NaF})/6 = 406.950$.

Используя это значение, находим для реакции (10) $\Delta P^\circ_{1000} = 2 P^\circ_{1000} \text{Si}_2\text{OF}_6 - P^\circ_{1000} \text{SiO}_2 - 3 P^\circ_{1000} \text{SiF}_4 = -4.38$. Отсюда получаем константу равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{P^2(\text{Si}_2\text{OF}_6)}{P^3(\text{SiF}_4)} = 0.01. \quad (11)$$

Таким образом, при температуре 1000 К и давлении SiF_4 , равном 1 атм, содержание Si_2OF_6 в газе может составить около 0.1 атм.

Для реакции (10) $\Delta G^\circ_{1000} = -RT \Delta P^\circ_{1000} = 36400$ Дж. Она сопровождается уменьшением числа газовых молей ($\Delta n = -1$), поэтому ΔS° этой реакции должно быть значительно меньше нуля. Приняв в качестве достаточно грубой оценки, $\Delta S^\circ_{1000} = -120$ Дж/К, получаем $\Delta H^\circ_{1000} = \Delta G^\circ_{1000} + 1000 \Delta S^\circ_{1000} = 36400 - 120000 = -83600$ Дж. Следовательно, с ростом температуры содержание Si_2OF_6 в газовой фазе должно уменьшаться:

$$\ln K_p(10) = \Delta S^\circ_{1000}/R - \Delta H^\circ_{1000}/RT = -14.43 + 10050/T. \quad (12)$$

При температуре 1000°C $K_p = 2 \cdot 10^{-3}$, а $P(\text{Si}_2\text{OF}_6)$ составит 0.04 атм.

Теоретически при взаимодействии SiF_4 и SiO_2 , наряду с оксофторидом Si_2OF_6 , может образоваться и другой оксофторид – SiOF_2 :



В отличие от реакции (10), реакция (13) должна сопровождаться возрастанием энтропии и увеличением содержания SiOF_2 с ростом температуры.

Для этого оксофторида в справочнике [9] какие-либо данные отсутствуют, однако в справочном издании [20] со ссылкой на [21] приведены следующие термодинамические характеристики: $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SiOF}_2) = -231$ ккал/моль ($-966,5$ кДж/моль), $S_{298}^{\circ} = 64,8$ кал/моль·К ($271,1$ Дж/моль·К). Тогда для реакции (13) получаем (ΔC_p принимаем равным нулю):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 583 \text{ кДж}, \Delta S_{298}^{\circ} = 212 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{1000}^{\circ} = 583000 - 212 \cdot 1000 = 371000 \text{ Дж},$$

$$\Delta G_{1273}^{\circ} = 583000 - 212 \cdot 1273 = 313000 \text{ Дж}.$$

Таким образом, для реакции (13) находим (при $P \text{ SiF}_4 = 1$ атм):

$$1000 \text{ К:} \quad K_p = 10^{-20}, \quad P(\text{SiOF}_2) = 10^{-10} \text{ атм},$$

$$1273 \text{ К:} \quad K_p = 10^{-13}, \quad P(\text{SiOF}_2) = 10^{-7} \text{ атм}.$$

Итак, имеющиеся весьма ограниченные термодинамические данные и наши достаточно грубые оценки свидетельствуют о возможности заметного взаимодействия SiF_4 с кварцевым стеклом с образованием оксофторида Si_2OF_6 , тогда как появление оксофторида SiOF_2 маловероятно даже при температуре 1000°C . Это взаимодействие может разрушать кварцевую аппаратуру, в особенности – чувствительный элемент кварцевого мембранного нуля-манометра, который часто используется для высокотемпературных тензиметрических исследований [10–17]. Однако при температурах ниже 1000 К скорость такого взаимодействия с плавленным кварцем может оказаться незначительной, поэтому вопрос о возможности использования кварцевого мембранного нуля-манометра для работы с SiF_4 и о температурных пределах его применимости требует экспериментального исследования.

Совсем иначе обстоит дело при получении SiF_4 термическим разложением Na_2SiF_6 . Как отмечено в [3], кремнефториды, получаемые из водных растворов, должны содержать примесь кремнекислоты, которая при высушивании и прокаливании дает высокодисперсный SiO_2 . В этом случае можно ожидать высокой скорости взаимодействия тетрафторида кремния с SiO_2 и заметной примеси Si_2OF_6 в SiF_4 . Появление в газовой фазе кислородсодержащего соединения может отрицательно сказаться на процессах дальнейшей переработки SiF_4 в чистый кремний.

2. Как показано в [3], получаемый при термическом разложении фторосиликатов SiF_4 может содержать заметное количество паров воды, выделившихся при нагревании высокодисперсного SiO_2 . Образующийся при гидролизе SiF_4 фтористый водород может вызывать коррозию технологического оборудования и нежелательное загрязнение тетрафторида кремния. Он может также разрушать детали исследовательской аппаратуры, изготовленной из стекла и кварца.

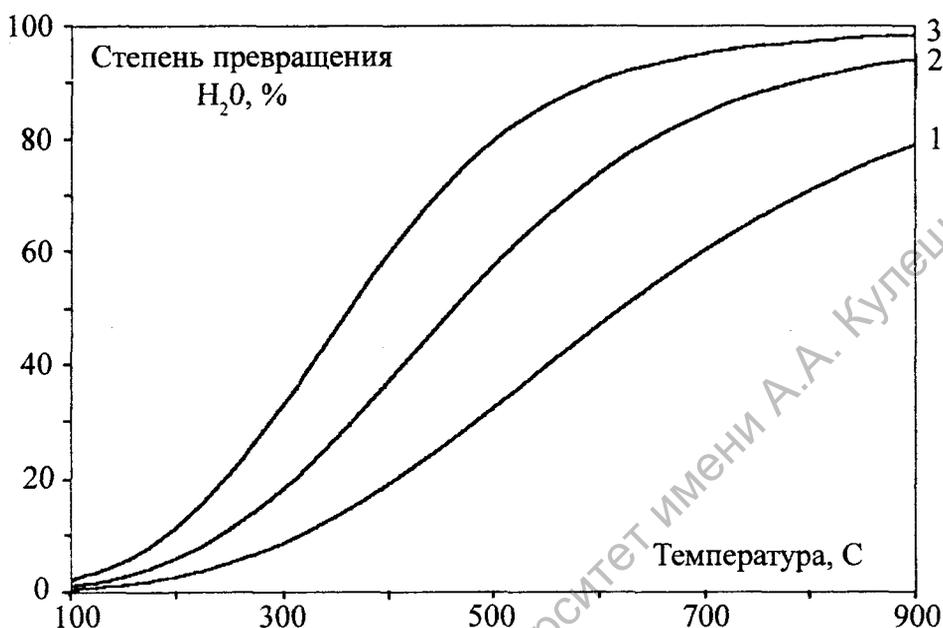
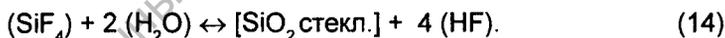


Рис 1. Гидролиз SiF_4 парами воды; начальное давление SiF_4 – 1 атм, начальное давление паров H_2O (атм): 1 – 0.1, 2 – 0.02, 3 – 0.005

На рис. 1. представлены результаты расчета по данным табл.1 равновесия реакции:

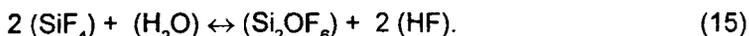


Мы видим, что при низких температурах равновесие реакции (14) почти полностью смещено влево, то есть гидролиз SiF_4 (в газовой фазе) очень незначителен, а примесь HF должна быть небольшой. Если рассматривать реакцию (14) как идущую справа налево, то это соответствует сильному взаимодействию HF с кварцевым стеклом. Правда, скорость такого взаимодействия при низких температурах может быть незначительной.

При расчете этого и других равновесий с участием фтористого водорода мы не учитывали его ассоциацию в газовой фазе. Вычисления по данным табл.1 показывают, что даже при низкой температуре (100°C) и общем давлении 0.1 атм степень диссоциации H_2F_2 составляет около 99%; она еще больше увеличивается с ростом температуры.

При температурах термического разложения Na_2SiF_6 (500-700°C) процесс гидролиза (рис.1) сильно развит, поэтому получаемый SiF_4 должен содержать как HF, так и пары воды. С уменьшением давления паров воды степень ее превращения в HF возрастает. Однако даже при температуре 900°C в газе остается заметное количество H_2O .

Необходимо отметить, что процесс гидролиза SiF_4 может явиться дополнительным источником образования оксофторида Si_2OF_6 в газовой фазе:



Для реакции (15) получаем: $\Delta P^\circ_{1000} = P^\circ_{1000} \text{Si}_2\text{OF}_6 + 2 P^\circ_{1000} \text{HF} - 2 P^\circ_{1000} \text{SiF}_4 - P^\circ_{1000} \text{H}_2\text{O} = 406.950 + 2 \cdot 55.541 - 2 \cdot 233.526 - 53.944 = -2.964$, откуда находим константу равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{P(\text{Si}_2\text{OF}_6) \cdot P^2(\text{HF})}{P^2(\text{SiF}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} = 0.05. \quad (16)$$

Таким образом, при температуре 1000 К и давлении SiF_4 , равном 1 атм, содержание Si_2OF_6 оказывается равным: при начальном давлении паров H_2O 0.1 атм – 0.07 атм, то есть степень превращения воды в Si_2OF_6 в этих условиях составляет 70%; при $P_0(\text{H}_2\text{O}) = 0.02$ атм – соответственно, 0.019 атм и 95%; при $P_0(\text{H}_2\text{O}) = 0.005$ атм – 99.8%.

Температурная зависимость K_p реакции (15) может быть получена из предположения, что ΔS°_{1000} этой реакции близко к нулю ($\Delta p = 0$): $\Delta G^\circ_{1000} = -RT \Delta P^\circ_{1000} = 24640$ Дж = $\Delta H^\circ_{1000} - T \Delta S^\circ_{1000}$, откуда $\Delta H^\circ_{1000} = 24640$ Дж. Тогда $\ln K_p$ (15) = - 2960/Т.

Итак, получаемый термическим разложением фторосиликатов тетрафторид кремния может содержать пары воды, фтористый водород и оксофторид. Поэтому он должен сразу же очищаться от этих примесей с использованием химических или сорбционных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Туровский Б.М., Мильвидский М.Г.** Современное состояние и перспективы получения кремния для наземной солнечной энергетики // Цветные металлы. – 1981. № 9. – С.1-7.
2. **Игнатищев Р. М.** Энергетическая и экспортная проблемы. Их можно решить! Но...доверяя проверь. – Минск–Могилев, 1997. – 45 с.
3. **Поляченко О. Г., Степаненко В. Н., Васюков А. В., Варанкова Н. В., Дудчик Г. П., Степаненко Н. В.** Энергетика некоторых процессов получения кремния из фторсодержащего сырья // Сб. материалов Международного научно-технического семинара “Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств”. – Новополоцк: ПГУ. – 2000. – С. 92 – 95.
4. Четырехфтористый кремний и его химические превращения. Обзорн. инф./ **Миронов В.Ф., Колесникова Е.М.** /НИИТЭХИМ. – М.,1979. – 35 с.(Хим. пром-сть. Серия – Элементоорганические соединения и их применение).
5. Патент 2077483 РФ, МКИ С 01 В 33/04. Способ получения моносилана / **Фадеев Л. Л., Кварацхели Ю. К., Жирков М. С.** и др., Бюл. N 11, 20.04.97.
6. **Белов Е. П., Лебедев Е. Н., Григораш Ю. П.** и др. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов: Обзорн. инф./НИИТЭХИМ. – М.,1989. – 65 с. (Хим. пром-сть. Серия – Элементоорганические соединения и их применение).
7. **Поляченко О. Г., Поляченко Л. Д.** Использование приведенного стандартного химического потенциала в расчетах химического равновесия // Ж. прикл. химии. – 1990. – Т.63, вып. 11. – С.2615 (Деп. в ВИНТИ 14.02.90 № 833-В90).
8. **Поляченко О. Г., Поляченко Л. Д.** Коэффициенты температурной зависимости приведенного стандартного химического потенциала некоторых молекул и веществ. Деп. в ВИНТИ 10.09.91 № 3659-В91.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т./ **Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А.** и др. – 3-е изд. перераб. и расширен. – Т. 2. – Кн. 2. – М.: Наука, 1979. – 344 с.
10. **Поляченко Л. Д., Сонин В.И., Новиков Г.И., Поляченко О. Г.** О взаимодействии низших галогенидов титана, циркония и гафния с кварцем. // Ж. физич. химии. – 1969. – т.43, вып. 9. – С.2407 (Деп. в ВИНТИ 17.07.69 № 850-69).
11. **Поляченко Л. Д., Новиков Г.И., Поляченко О. Г.** Получение и термическая устойчивость TiOSi. // Общая и прикладная химия. Мн.: Вышэйшая школа. –1972. – Вып.5. – С.31-34.
12. **Сонин В.И., Поляченко О. Г.** Взаимодействие фтористого алюминия с кварцевым стеклом // Известия АН СССР, Сер. Неорганические материалы. – 1973. – Т.9, вып. 8. – С.1420-1422.

13. **Поляченко Л. Д., Дудчик Г.П., Поляченко О. Г.** Тензиметрическое исследование термохимических свойств парообразных галогенидов, взаимодействующих с кварцевым стеклом // Ж. физич. химии. – 1976. – Т.50, вып. 2. – С.387 – 390.
14. **Поляченко Л. Д., Дудчик Г.П., Назаров К., Поляченко О. Г.** Тензиметрическое исследование трихлорида скандия // Весці АН БССР. Сер. хім. н. – 1977. – № 3. – С.113-115.
15. **Поляченко Л. Д., Назаров К., Поляченко О. Г.** Взаимодействие трихлорида скандия с кварцем // Ж. физич. химии. – 1978. – Т.52, вып. 7. – С.1767 – 1768.
16. **Поляченко О. Г., Дудчик Г.П.** Образование и устойчивость низшего оксихлорида фосфора // Доклады АН СССР. – 1978. – Т.241. – №5. С.1107-1108.
17. **Дудчик Г.П., Поляченко О. Г.** Образование и устойчивость оксохлорида и оксобромида фосфора (III) // Ж. неорган. химии. – 1979. – Т.24, вып. 3. – С.646 – 650.
18. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. Т.2. М.: Химия, 1967. – Т.2. – 400с.
19. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. **А. А. Равделя.** – Л.: Химия. – 1983. – 232 с.
20. **Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
21. JANAF Thermochemical Tables (NBS), 1965.