

УДК 546.289 +544.463+546.303+546.05+542.06

DOI: 10.15372/KhUR20180513

## Механохимическое восстановление $\text{GeO}_2$ магнием

Т. А. УДАЛОВА<sup>1,2</sup>, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА<sup>1</sup>, Е. Т. ДЕВЯТКИНА<sup>1</sup>, С. В. ВОСМЕРИКОВ<sup>1</sup>, Н. З. ЛЯХОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: udalova@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние условий механической активации и стехиометрического состава на формирование продуктов механохимического восстановления диоксида германия магнием. Показано, что на определенных этапах процесса могут формироваться механохимические композиты различных составов, включая германий, оксид магния, оксид германия, магний, интерметаллид  $\text{GeMg}_2$ . Процесс механохимического восстановления диоксида германия магнием завершается к 4 мин активации с образованием композита  $\text{Ge/MgO}$ . Определены условия отделения порошка германия от оксида магния из механохимических композитов  $\text{Ge/MgO}$ . Методом электронно-микроскопического анализа показано, что высокодисперсные порошки германия состоят из первичных частиц, по форме близких к сферической, с размерами 50–100 нм, агрегированных во вторичные частицы с размерами от 1 до 10 мкм. Содержание магния в высокодисперсных порошках германия менее 2 %.

**Ключевые слова:** механохимическое восстановление, высокодисперсный германий

### ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсные порошки германия применяются при получении широкого спектра современных материалов: при нанесении покрытий на оптические компоненты, в качестве легирующей добавки, при создании новых композиционных материалов, некоторых сплавов германия ( $\text{Au-Ge}$ ,  $\text{Cu-Ge}$  и др.), в нанотехнологиях, микроэлектронике, СВЧ-устройствах, детекторах коротковолнового диапазона радиолокаторов, волоконной и инфракрасной оптиках, ядерной физике (детекторы гамма-излучения), а также для получения монокристаллов германия [1–4].

Германий – рассеянный элемент, и его традиционное производство связано с переработкой руд цветных металлов, золы от сжигания угля, продуктов коксохимии, с выделением при химико-металлургическом обогащении

германиевого концентрата [2, 5]. Для отделения из концентратов его последовательно переводят в  $\text{GeCl}_4$ , оксид  $\text{GeO}_2$ , восстанавливают водородом до германия [2, 5, 6].

Среди широкого спектра методов получения высокодисперсных порошковых материалов [7] механохимический синтез (МХС) отличается короткими временами синтеза коммерчески полезных порошков неорганических материалов, в том числе монофазного состава с заданной стехиометрией и экологичностью. Механохимические реакции восстановления оксидов металлов и неметаллов с  $E^0(\text{Э}^{n+}/\text{Э}) \geq 0$  В активными металлами с  $E^0(\text{Me}_{\text{акт}}^{n+}/\text{Me}_{\text{акт}}) < -0.7$  В, протекающие с большим экзотермическим эффектом, могут быть реализованы в ходе одной только механической активации (МА) [8–10]. Механическая активация твердых смесей оксидов элементов с активным металлом способствует увеличению площади контакт-

ной поверхности, одновременному ускорению массопереноса и, как следствие, активации их механохимического взаимодействия с формированием композитов  $(\text{Э}/(\text{Me}_{\text{акт}})_x\text{O}_y)$  – порошковых смесей высокодисперсных частиц восстановленных элементов и оксида активного металла. Для наиболее эффективного извлечения из таких композитов восстановленного элемента без нарушения его высокодисперсного состояния целесообразен выбор растворителя оксида активного металла, инертного по отношению к восстановленному элементу. Среди активных металлов предпочтительны магний, поскольку в процессе механохимической окислительно-восстановительной реакции формируется фаза  $\text{MgO}$ , препятствующая существенному спеканию продуктов МА. Кроме того, при взаимодействии с водными растворами  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оксид магния образует хорошо растворимые соединения [11]. Германий не взаимодействует с раствором разбавленной соляной кислоты [2, 5], следовательно, при кислотной обработке композита  $\text{Ge}/\text{MgO}$  возможно отделение германия от побочных продуктов механохимического восстановления. Восстановление оксидов металлов магнием методом МА изучено в [12, 13].

Цель настоящей работы – исследование механохимического взаимодействия в системе “диоксид германия–магний” для получения композитов  $\text{Ge}/\text{MgO}$  и извлечения из них высокодисперсного германия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы гексагональный  $\beta$ -оксид германия; магниевый порошок (ГОСТ 6001–79, МПФ-2); соляная кислота (ГОСТ 14261–77); серная кислота (ГОСТ 14262–78); динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА) (ГОСТ 10652–73).

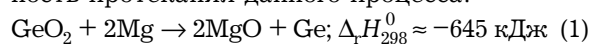
Смеси магния и  $\beta$ -оксида германия различных стехиометрических составов обрабатывали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (объем барабана  $250 \text{ см}^3$ , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 600 и 1000 об/мин).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра D8 Advance

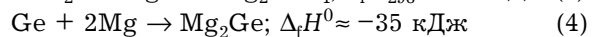
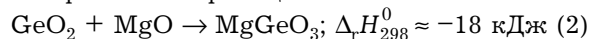
(Brucker),  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Морфология полученных образцов исследована с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) Oxford Instrument (Англия) и Hitachi TM 1000 (Япония). Ускоряющее напряжение 15 кВ (неизменное), степень увеличения от 20 до 10 000, максимальная просматриваемая область:  $3.5 \text{ мм}^2$  (квадратная), размер образца 70 мм (диаметр), толщина образца менее 20 мм. Микроскоп Hitachi TM 1000 укомплектован детектором TM 1000 EDS, предназначенным для определения химического состава образца.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величина экзотермического эффекта окислительно-восстановительной реакции диоксида германия с магнием определяет возможность протекания данного процесса:



При МА смеси диоксида германия с магнием параллельно возможны следующие экзотермические реакции:



с формированием механохимических композитов различных составов, включая германий, оксид магния, оксид германия, магний, мета- и ортогерманаты магния ( $\text{MgGeO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ), а также интерметаллид  $\text{GeMg}_2$ . Тепловые эффекты реакций (2), (3) приведены с учетом теоретически рассчитанных стандартных энтальпий образования мета- и ортогерманатов магния [14]. Значение теплового эффекта реакции образования интерметаллида  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  [15] приводится, согласно данным [16, 17], для температур 700–900 К. Присутствие в полученных композитах  $\text{Ge}$ ,  $\text{MgO}$  и побочных продуктов механохимического восстановления оксида германия магнием, таких как  $\text{MgGeO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ , контролировали методом РФА (PDF-2 [47–304], [34–281], [36–1479]).

Рентгенофазовые исследования влияния стехиометрических соотношений компонентов в системах  $\text{Ge}_2\text{O} + \text{Mg}$  (1 : 2 и 1 : 2.5) и времени МА ( $\tau_a$ ) на степень восстановления диоксида германия магнием при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 600 об/мин

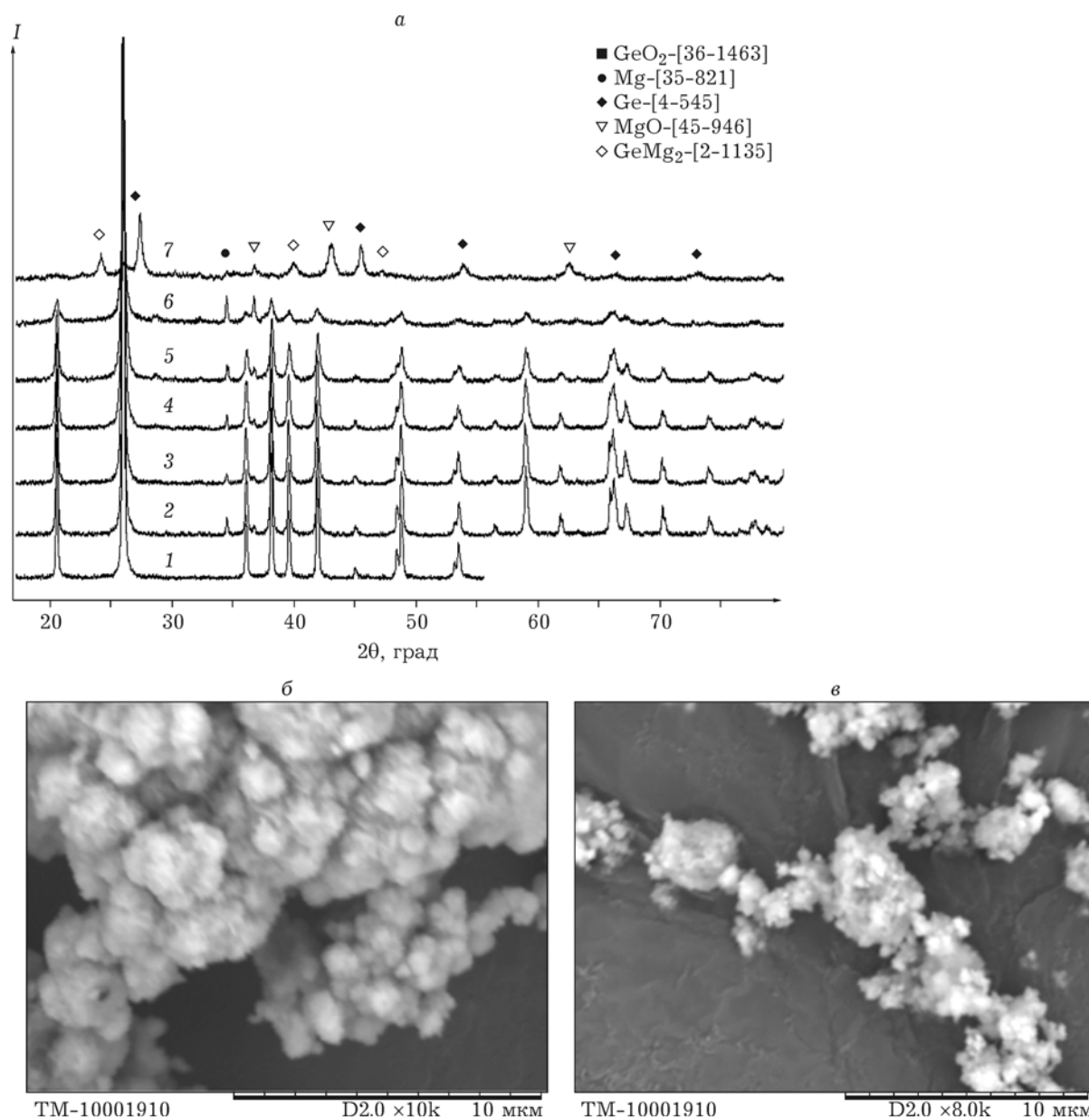


Рис. 1. *a* – Дифрактограммы образцов  $\beta$ -оксида германия (1) и механокомпозитов  $\text{Ge/MgO}$  (2–7) (стехиометрическое отношение  $\text{GeO}_2/\text{Mg} = 1 : 2.2$ , скорость вращения барабанов вокруг общей оси 600 об/мин,  $\tau_a$ , с: 10 (2), 30 (3), 60 (4), 120 (5), 240 (6), 480 (7); *б*, *в* – электронные микрофотографии оксида германия (*б*) и механокомпозита  $\text{Ge/MgO}$  (*в*),  $\tau_a = 8$  мин. Ув. 8000.

показали, что процесс восстановления  $\beta$ -оксида германия за время активации  $\leq 1$  мин проходит не полностью. Различие в результатах РФА восстановления  $\beta$ -оксида германия магнием при одинаковых временах активации в основном связано с регистрацией рефлексов, относящихся к интерметаллиду  $\text{GeMg}_2$ , который формируется преимущественно при избытке магния. Для устранения образования

интерметаллида  $\text{GeMg}_2$  эксперименты со скоростью вращения барабанов вокруг общей оси от 600 до 1000 об/мин проведены на смесях стехиометрических составов 1 : 2.2.

Рентгенофазовый анализ влияния времени МА (от 10 до 480 с) смеси  $\text{GeO}_2 + \text{Mg}$  на степень восстановления диоксида германия магнием показал, что при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 600 об/мин (рис. 1, *a*),

стехиометрическом соотношении компонентов в системе  $\text{GeO}_2/\text{Mg} = 1 : 2.2$  и времени активации 10 с на дифрактограмме регистрируются рефлексы исходных соединений – оксида германия и магния. Также появляются рефлексы оксида магния низкой интенсивности (см. рис. 1, а, кривая 2).

Увеличение времени активации от 30 до 60 с приводит лишь к изменению интенсивности рефлексов  $\text{GeO}_2$ , Mg и  $\text{MgO}$ ; рефлексы германия не наблюдаются (см. рис. 1, а, кривые 3–5). Только при увеличении времени МА до 240 с появляются рефлексы германия и интерметаллида  $\text{GeMg}_2$  слабой интенсивности

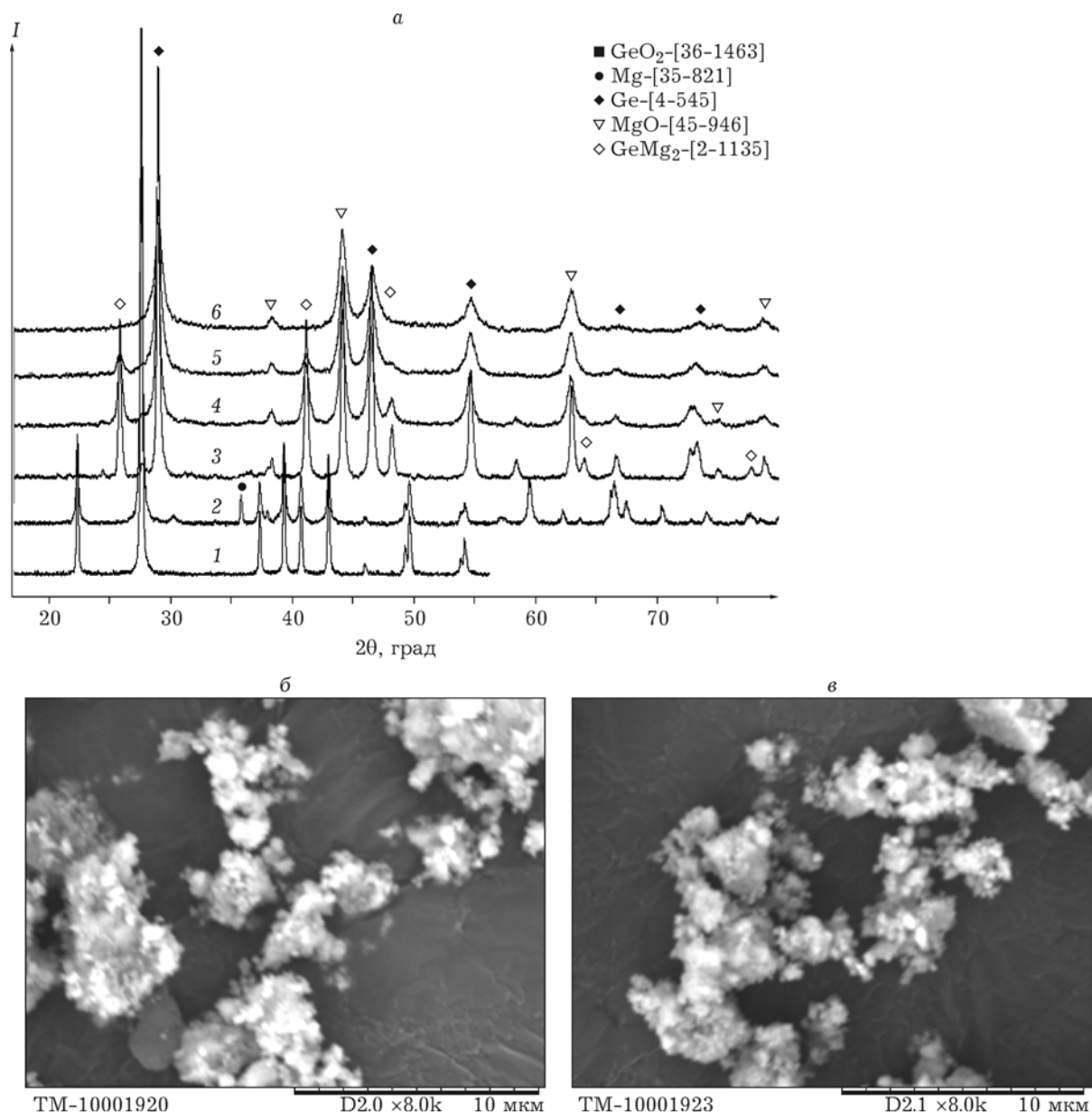


Рис. 2. а – Дифрактограммы образцов  $\beta$ -оксида германия (1) и механокомпозитов  $\text{Ge}/\text{MgO}$  (2–6) (стехиометрическое отношение  $\text{GeO}_2/\text{Mg} = 1 : 2.2$ , скорость вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин),  $\tau_a$ , с: 10 (2), 30 (3), 60 (4), 120 (5), 240 (6); б, в – электронные микрофотографии механокомпозита  $\text{Ge}/\text{MgO}$  с  $\tau_a$  30 (б) и 240 с (в). Ув. 8000.

и одновременно растет интенсивность рефлексов оксида магния (см. рис. 1, а, кривая б). При дальнейшем увеличении времени МА до 480 с на дифрактограммах четко регистрируются рефлексы германия и оксида магния, а также интерметаллида GeMg<sub>2</sub> небольшой интенсивности. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что механохимические композиты, образовавшиеся за время МА 480 с, состоят из первичных частиц размером 50–100 нм, по форме близких к сферической и агрегированных в более крупные частицы (см. рис. 1, в).

С увеличением скорости вращения барабанов вокруг общей оси до 1000 об/мин (рис. 2, а) при МА в течение 10 с на дифрактограммах регистрируются рефлексы фаз исходных оксида германия и магния, а также оксида магния слабой интенсивности (см. рис. 2, а, кривая 2). Существенные изменения на дифрактограммах наблюдаются при времени МА 30 с (см. рис. 2, а, кривая 3): регистрируются четкие рефлексы германия, оксида магния и интерметаллида GeMg<sub>2</sub>, одновременно резко снижается интенсивность рефлексов оксида германия. Дальнейшее увеличение времени МА от 60 до 120 с (см. рис. 2, а, кривые 4, 5) приводит к снижению интенсивности рефлексов интерметаллида GeMg<sub>2</sub> и практически полному исчезновению рефлексов оксида германия. Одновременно снижаются интенсивно-

сти и уширяются рефлексы германия и оксида магния, что, по-видимому, связано с уменьшением размера частиц механохимического композита. С увеличением времени МА до 240 с (см. рис. 2, а, кривая б) формируется механохимический композит Ge/MgO: на дифрактограммах образцов регистрируются только уширенные рефлексы германия и оксида магния. Форма и размеры частиц композитов, полученных при МА, исследованы методом СЭМ (см. рис. 2, б, в). Композиты Ge/MgO, сформированные при МА в течение 240 с, стехиометрических составах GeO<sub>2</sub>/Mg = 1 : 2.2 и скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин, исследованы на возможность отделения германия от побочных продуктов восстановления (рис. 3, а), в первую очередь – от оксида магния. Наиболее эффективно оксид магния растворяется в растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11]. Для отделения частиц германия от MgO исследована обработка механохимических композитов (Ge/MgO) разбавленными растворами соляной кислоты. Определены оптимальные условия отделения германия от основного побочного продукта (оксида магния) из композита: обработка 1 М HCl (340–350 К; 30 мин) с образованием хорошо растворимого соединения MgCl<sub>2</sub>, германий при этом остается в виде порошка.

При действии разбавленных растворов HCl на механохимические композиты с небольшим

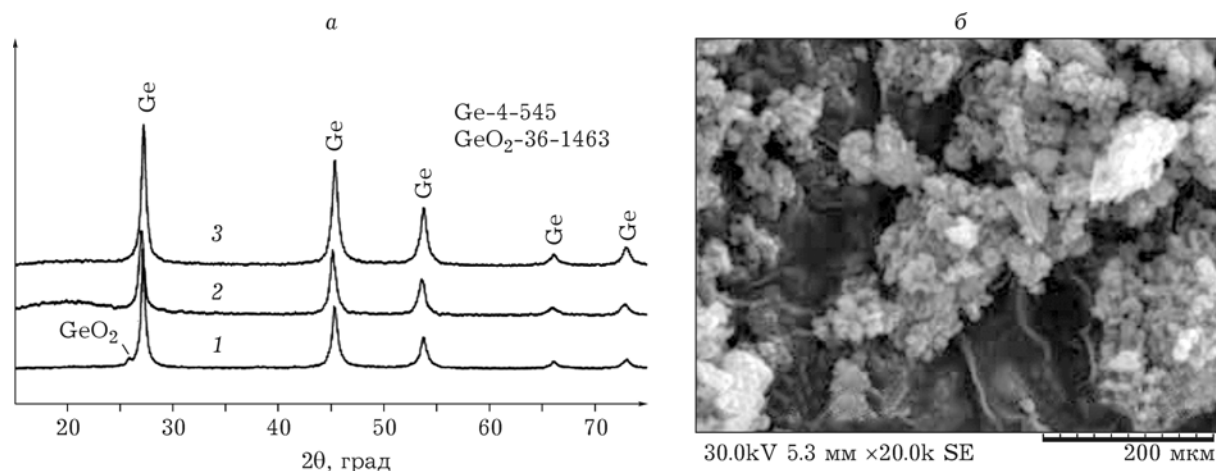
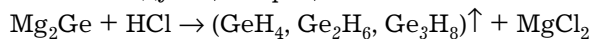


Рис. 3. а – Дифрактограммы образцов после кислотного отделения MgO из механокомпозита Ge/MgO (1), после обработки водными растворами 0.1 М NH<sub>3</sub> (2) или NaOH (3); б – электронная микрофотография очищенного высокодисперсного германия. Ув. 20 000.

содержанием германида магния ( $Mg_2Ge$ ) параллельно растворению оксида магния протекает следующий процесс:



В этом случае магний из интерметаллида переходит в раствор в виде хорошо растворимого хлорида магния [18]. Гидрид германия  $GeH_4$ , выделяющийся в виде газа, следует направлять на дальнейшую переработку, так как при его распаде образуется востребованный в электронике сверхчистый германий, однако выход  $GeH_4$  слишком низкий ( $<<20\%$ ).

На дифрактограммах образцов, полученных обработкой композитов  $Ge/MgO$  р-ром 1 М  $HCl$ , кроме рефлексов германия наблюдаются слабо интенсивные рефлексы  $\beta$ -оксида германия (см. рис. 3, а, кривая 1). Согласно литературным данным,  $\beta$ -оксид германия хорошо растворяется в разбавленных водных растворах гидроксида натрия и аммиака, частично растворяется в воде [2, 5], поэтому остаточные его количества из порошка германия, отделенного от оксида магния раствором 1 М  $HCl$ , удаляли водными растворами 0.1 М  $NaOH$  или  $NH_3$  (см. рис. 3, а, кривые 2 и 3). Согласно данным РФА, остаточные количества  $\beta$ -оксида германия отделяются более полно при обработке водным раствором 0.1 М  $NaOH$ .

Определение размера частиц порошка германия, отделенного от побочных компонентов из механокомпозита  $Ge/MgO$ , выполнено методом СЭМ. Показано, что в ходе последовательной обработки механокомпозита  $Ge/MgO$  растворами 1 М  $HCl$  и 0.1 М  $NaOH$  формируются высокодисперсные порошки германия, частицы которого являются вторичными агрегатами с размерами 1–10 мкм, состоящими из первичных частиц с размерами 50–100 нм (см. рис. 3, б). Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS-анализ) показано, что в ультрадисперсных порошках германия содержится менее 2 % магния.

## Выводы

1. Механохимическое восстановление оксида германия (IV) магнием при стехиометрическом соотношении  $GeO_2/Mg = 1 : 2.5$  и скорости вращения барабанов вокруг общей оси

1000 об/мин, завершается к 240 с МА с формированием композита  $Ge/MgO$ .

2. Последовательная обработка механокомпозита  $Ge/MgO$  разбавленными растворами соляной кислоты и дистиллированной водой позволяет отделить порошок германия от оксида магния. Отделение остаточных количеств  $\beta$ -оксида германия происходит более полно при обработке водным раствором 0.1 М  $NaOH$ .

3. Методом СЭМ показано, что порошок германия высокодисперсный, состоит из первичных частиц с размерами 50–100 нм, агрегированных во вторичные частицы с размерами от 1 до 10 мкм.

4. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS-анализ) определено, что содержание Mg в ультрадисперсных порошках германия составляет менее 2 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301- 2018-0021).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ковтун О. Н., Колмакова Л. П., *Металлургия редких металлов. Германий*. Красноярск: изд. Сиб. фед. ун-та, 2012.
- 2 Тананаев И. В., Шпирт М. Я. *Химия германия*. М.: Химия, 1968.
- 3 Guzman J., Boswell-Koller C. N., Beeman J. W., Bustillo K. C., Conry T., Dubon O. D., Hansen W. L., Levander A. X., Liao C. Y., Lieten R. R., Sawyer C. A., Sherburne M. P., Shin S. J., Stone P. R., Watanabe M., Yu K. M., Ager III J. W., Chrzan D. C., Haller E. E. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98. P. 19.
- 4 Haller E. E. *Germanium: From Its Discovery to SiGe Devices*. United States: N. p., 2006. URL: <https://www.osti.gov/scitech/biblio/922705>.
- 5 Назаренко В. А. *Аналитическая химия элементов: Германий*. М., 1973.
- 6 Коровин С. С., Зимина Г. В., Резник А. М., // *Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология* / под ред. С. С. Коровина. Кн. 1: учебник. М.: Изд. дом МИСиС, 1996. 376 с.
- 7 Гусев А. И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: монография*. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
- 8 Schaffer G. B., McCormic P. G. // *Metall. Trans. A*. 1990. Vol. 21. P. 2789–2794.
- 9 Шевченко В. С. *Исследование экзотермических механически стимулированных реакций в оксидно-сульфидных системах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук*. Новосибирск, 2003. 43 с.
- 10 Григорьева Т. Ф., Баринова А. П., Ляхов Н. З. *Механохимический синтез в металлических системах* / Отв. ред. Е. Г. Авакумов. Новосибирск: Параллель, 2008. С. 105–111.
- 11 Raschman P., Fedoročková A. // *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 71. P. 403.
- 12 Urakaev F. H., Shevchenko V. S., Boldyrev V. V. // *Doklady RAN*. 2001. Vol. 377, No. 1. P. 69.
- 13 Vagra M., Molár B., Mulas G., Mohai M., Bertoti I., Cocco G. // *Appl. J. Catal.* 2002. Vol. 206, No. 1. P. 71.

- 14 Королева О. Н., Бычинский В. А., Тупицын А. А., Фомичев С. В., Крнев В. А., Штенберг М. В., Коробатова-Н. М. // ЖНХ. 2017. Т. 62, № 11. С. 1470.
- 15 Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н. П. Лякишевой. М.: Металлургия, 1997. Т. 2. С. 1024.
- 16 Самсонов Г. В., Бондарев В. Н. Германиды. М.: Металлургия, 1968.
- 17 Еременко В. Н., Лукашенко Г. М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 8. С. 1296.
- 18 Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1994.

