

Научная статья  
УДК 66.02  
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.042

## ВОЗМОЖНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОТ КЕРАМИКИ ДО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Валерия Сергеевна Кудякова**

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург,  
Россия, [valeriya\\_kudyakova@mail.ru](mailto:valeriya_kudyakova@mail.ru), <http://orcid.org/0000-0002-0517-6748>*

### Аннотация

Метод газофазного синтеза через транспортную химическую реакцию с участием монофторида алюминия, разработанный в СССР для рафинирования металлического алюминия, был адаптирован и масштабирован для получения различных функциональных материалов, в частности нанопорошкового нитрида алюминия, волокнистого кремния и композитного материала на его основе. Продемонстрирована возможность метода для селективного извлечения кремния из техногенных отходов, например, боя огнеупоров и шамота, демонстрирующая экономический потенциал технологии. Произведенные с помощью программного обеспечения HSC Chemistry термодинамические расчеты, а также первые экспериментальные результаты показывают перспективность метода для получения редких и других ценных металлов.

### Ключевые слова:

газофазный синтез, монофторид алюминия, нитрид алюминия, кремний, редкие металлы, наноструктуры

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-29-20264, и Правительства Свердловской области, соглашение № 24-24-МГ.

### Финансирование:

Российский научный фонд, проект № 24-29-20264, соглашение с Правительством Свердловской области № 24-24-МГ.

### Для цитирования:

Кудякова В. С. Возможности газофазного метода синтеза для получения функциональных материалов: от керамики до редкоземельных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.042.

Original article

## GAS-PHASE SYNTHESIS FOR PRODUCING FUNCTIONAL MATERIALS: FROM CERAMICS TO RARE-EARTH METALS

**Valeriya S. Kudyakova**

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia,  
[valeriya\\_kudyakova@mail.ru](mailto:valeriya_kudyakova@mail.ru), <http://orcid.org/0000-0002-0517-6748>*

### Abstract

The method of gas-phase synthesis through a transport chemical reaction involving aluminum monofluoride developed in the USSR for refining metallic aluminum was adapted and scaled up to obtain various functional materials, in particular, nanopowder aluminum nitride, fibrous silicon and a composite material based on it. The possibility of a method for selectively extracting silicon from technogenic waste, such as refractory and chamotte waste, has been demonstrated. This demonstrates the economic potential of this technology. Thermodynamic calculations performed using HSC Chemistry software, as well as the first experimental results, show the prospects of the method for obtaining rare and other valuable metals.

### Keywords:

gas-phase synthesis, aluminum monofluoride, aluminum nitride, silicon, rare metals, nanostructures

### Acknowledgments:

The article was supported by the Russian Science Foundation, project No. 24-29-20264, and the government of the Sverdlovsk region, agreement No. 24-24-MG.

### Funding:

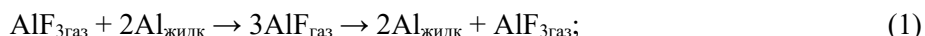
Russian Science Foundation, project No. 24-29-20264, agreement of the government of the Sverdlovsk region No. 24-24-MG.

### For citation:

Kudyakova V. S. Gas-phase synthesis for producing functional materials: from ceramics to rare-earth metals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.042.

## Введение

Перспективу применения одновалентного алюминия в металлургических процессах обозначили еще в начале прошлого века, изучая процессы получения сверхчистого алюминия. Al известен как трехвалентный металл, однако в определенных условиях были обнаружены соединения одновалентного алюминия, например AlCl и AlF, так называемые субгалогенидные соединения [1; 2]. Одним из способов получения ультрачистого Al может служить дистилляция технического металла через его субсоединения. Перегонка алюминия через субгалогенидные соединения может быть применена для очистки вторичного Al, а также использована в двухстадийном термическом процессе получения алюминия — для извлечения целевого металла из электротермических алюмокремниевых сплавов. Загрязненный алюминий или его сплавы нагревают с галогенидами алюминия (AlF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>) в инертной атмосфере или вакууме; при этом образуются летучие моногалогениды (AlF, AlCl), которые затем распадаются (при понижении температуры) на чистый алюминий и галогенид нормальной валентности:

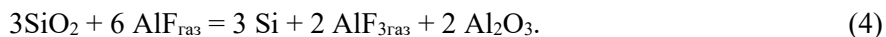


Таким образом, при проведении этих реакций возможна дистилляция алюминия в форме легколетучих соединений AlF или AlCl и при их охлаждении — получение чистого алюминия.

В настоящей работе известный метод рафинирования алюминия расширен и адаптирован для получения новых материалов. В частности, нами было показано [3], что при введении в процесс газообразного азота протекает его реакция с образованием наноструктурированного нитрида алюминия, метод защищен патентом [4]:



Кроме того, поскольку алюминий в субгалогенидных соединениях находится в степени окисления +1, что является неустойчивым валентным состоянием, и стремится к степени окисления +3, эти соединения являются сильными восстановителями. Данное свойство было использовано нами для восстановления кремния из его оксида [5] по следующей реакции:



В результате реакции кремний формируется в виде волокон, что защищено патентом [6]. Кроме того, предварительные термодинамические расчеты и первые экспериментальные результаты подтверждают способность монофторида алюминия к восстановлению и других металлов из их оксидов, в том числе редкоземельных.

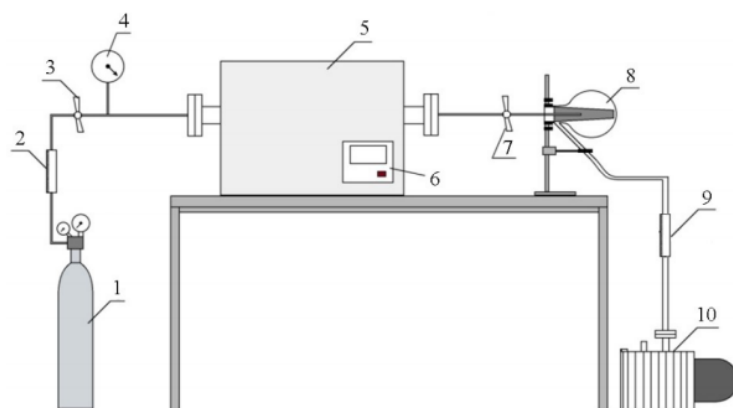
В настоящей работе обобщены наши исследования возможностей газофазного синтеза для получения различных материалов.

## Результаты

Исследование возможности метода газофазного синтеза проводили на исследовательской установке по получению порошковых материалов, главным элементом которой является реактор трубчатого типа (рис. 1).

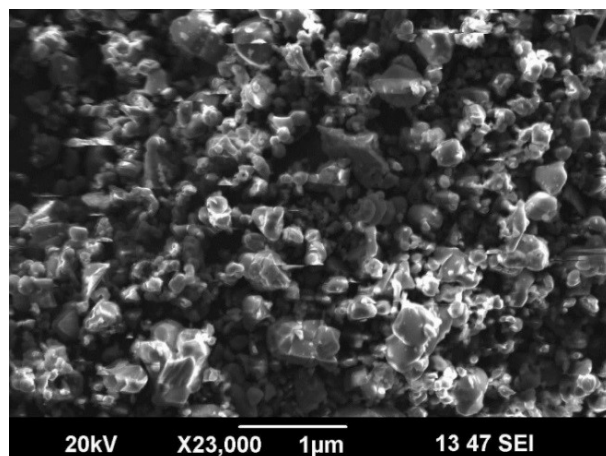
Для получения нитрида алюминия по реакции (3) в лодочку загружали исходную шихту в виде смеси металлического алюминия и трифторида алюминия, нагревали реактор до температуры 1 200 °С, затем подавали газообразный азот. Из-за разницы температур осаждения нитрида алюминия и конденсации трифторида алюминия эти компоненты образовывались в разных температурных зонах реактора. Нитрид алюминия образуется в виде нанодисперсного порошка (рис. 2).

В качестве исходных материалов для синтеза кремния по реакции (4) в реактор (см. рис. 1) были последовательно загружены две лодочки: с шихтой из смеси металлического алюминия и трифторида алюминия и с оксидом кремния SiO<sub>2</sub>. Реактор нагревали до температуры 1 100 °С при остаточном давлении P = 0,001 МПа. Кремний в результате синтеза формируется с морфологией вискеро- и дендритов (рис. 3).

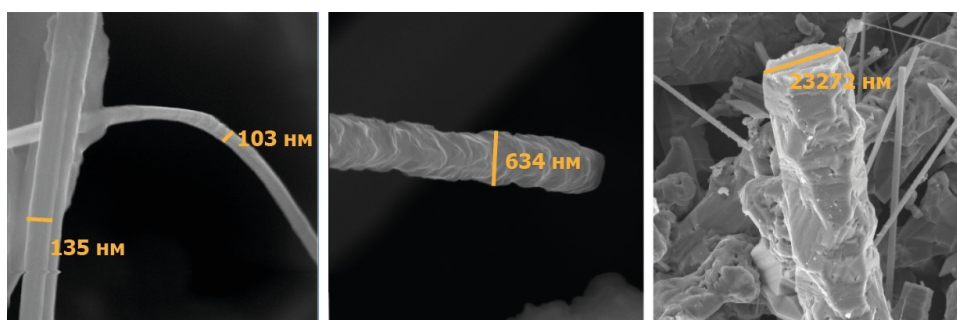


**Рис. 1.** Схема установки исследования процесса синтеза:

1 — газовый баллон; 2, 9 — расходомер; 3, 7 — запорный вентиль; 4 — манометр;  
5 — трубчатая печь; 6 — термоконтроллер; 8 — конденсационная емкость с фильтром;  
10 — вакуумный насос



**Рис. 2.** СЭМ-снимок нитрида алюминия, извлеченного из тигля (зона образования AlN)

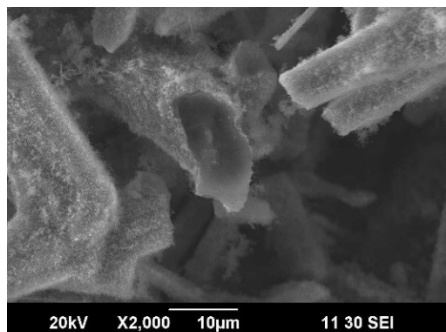


**Рис. 3.** СЭМ-изображения волокнистого кремния, полученного по газофазной технологии

Кремний с подобной морфологией — перспективный материал для использования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов [7], в особенности в сочетании с углеродом. Поэтому возможности газофазного метода синтеза были расширены для получения композиционного кремний-углеродного материала путем введения в процесс углекислого газа:



Полученный в результате организованного таким образом процесса продукт представляет собой композиционный материал с морфологией трубчатого кремния, покрытого нанокристаллическим графитом (рис. 4).

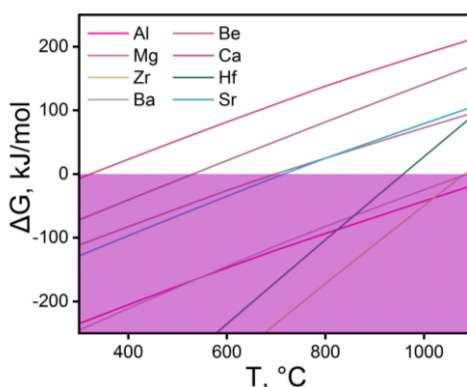


**Рис. 4.** СЭМ-изображение полученного композиционного материала

Для анализа возможности монофторида алюминия восстанавливать другие, более ценные металлы, помимо кремния, с помощью программы HSC Chemistry мы выполнили термодинамический анализ реакции общего вида:



По значениям энергии Гиббса реакции была оценена возможность протекания процессов. Результаты расчетов показали, что монофторид алюминия способен восстанавливать большинство металлов из их оксидов (рис. 5) за небольшим исключением: Mg (реагирует до 600 °C); Zr, Ba (до 1 000 °C); Be (до 500 °C); Ca (до 300 °C), Hf (до 900 °C), Sr (до 700 °C) при более высоких температурах  $\Delta G > 0$ , следовательно, реакция монофторида алюминия с их оксидами не протекает. Таким образом, перспективы технологии представляются выдающимися. Первые экспериментальные результаты по восстановлению оксидов ниобия и тантала подтверждают результаты расчетов, однако требуется дальнейшая отработка технологии. В частности, проведение экспериментов с оксидами тантала и ниобия в тех же операционных условиях, что и восстановление оксида кремния, привело к частичному, а не полному восстановлению оксидов (рис. 6), а также к их загрязнению оксидом алюминия.



**Рис. 5.** Зависимости энергии Гиббса восстановления оксидов металлов (которые восстанавливаются частично в условиях газофазного синтеза) от температуры.

Для остальных металлов таблицы Менделеева энергия Гиббса отрицательна во всем диапазоне температур

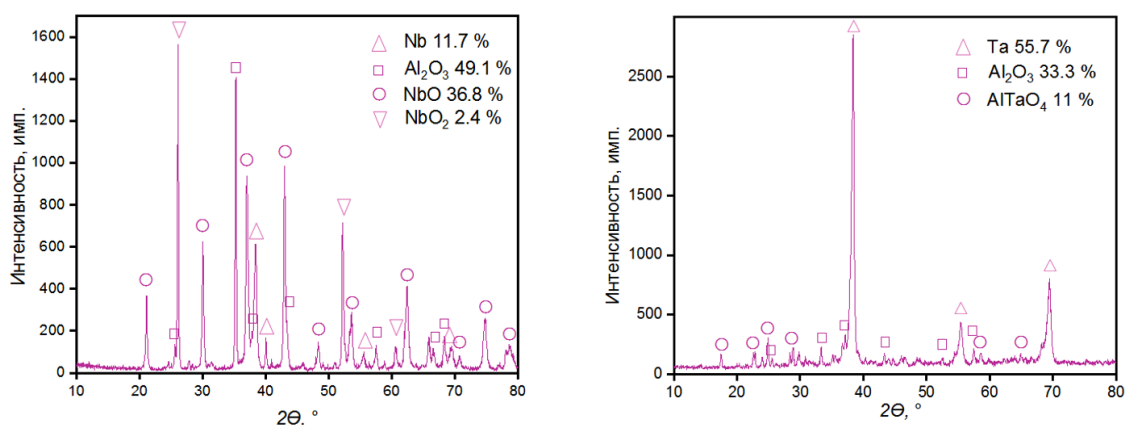


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов восстановления оксидов ниобия и тантала

## Выводы

Исследованы возможности газофазного синтеза с участием транспортной химической реакции через субгалогениды алюминия для получения различных функциональных материалов. Показано, что метод имеет широкие возможности и может быть применен для получения как металлических, так и керамических материалов с различной структурой, в том числе наноразмерных.

## Список источников

1. Brites V., Hammoutène D., Hochlaf M. Spectroscopy, metastability, and single and double ionization of AlCl // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2008. Vol. 112, № 51. P. 13419–13426.
2. Bala R., et al. Ab initio spectroscopic studies of AlF and AlCl molecules // *International Journal of Modern Physics B*. 2025. Vol. 39, № 02. P. 2550024.
3. Kudyakova V. S., et al. Gas-phase synthesis of hexagonal and cubic phases of aluminum nitride: A method and its advantages // *Technical Physics Letters*. 2016. Vol. 42. P. 260–262.
4. Beketov A. R., Baranov M. V., Elagin A. A., Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2638975 (Russian Federation). Method for producing dispersed aluminum nitride, installation and reaction chamber for its implementation. Patent holder: Ural Federal University, 2017.
5. Kudyakova V. S., Vagizova E. M., Shishkin R. A. Silicon whiskers extraction from silica by novel simple technology // *Silicon*. 2023. doi:10.1007/s12633-023-02338-1.
6. Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2717780 (Russian Federation). Method for producing fibrous silicon. Patent holder: Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2020.
7. Franco Gonzalez A., Yang N. H., Liu R. S. Silicon anode design for lithium-ion batteries: progress and perspectives // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, № 50. P. 27775–27787.

## References

1. Brites V., Hammoutène D., Hochlaf M. Spectroscopy, metastability, and single and double ionization of AlCl. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, Vol. 112, no. 51, pp. 13419–13426.
2. Bala R., et al. Ab initio spectroscopic studies of AlF and AlCl molecules. *International Journal of Modern Physics B*, 2025, Vol. 39, no. 02, p. 2550024.
3. Kudyakova V. S., et al. Gas-phase synthesis of hexagonal and cubic phases of aluminum nitride: A method and its advantages. *Technical Physics Letters*, 2016, Vol. 42, pp. 260–262.
4. Beketov A. R., Baranov M. V., Elagin A. A., Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2638975 (Russian Federation). Method for producing dispersed aluminum nitride, installation and reaction chamber for its implementation. Patent holder: Ural Federal University, 2017.
5. Kudyakova V. S., Vagizova E. M., Shishkin R. A. Silicon whiskers extraction from silica by novel simple technology. *Silicon*, 2023. doi:10.1007/s12633-023-02338-1.

6. Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2717780 (Russian Federation). Method for producing fibrous silicon. Patent holder: Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2020.
7. Franco Gonzalez A., Yang N. H., Liu R. S. Silicon anode design for lithium-ion batteries: progress and perspectives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, Vol. 121, no. 50, pp. 27775–27787.

***Информация об авторе***

**В. С. Кудякова** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

***Information about the author***

**V. S. Kudyakova** — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 16.05.2025; одобрена после рецензирования 06.06.2025; принята к публикации 20.06.2025.  
The article was submitted 16.05.2025; approved after reviewing 06.06.2025; accepted for publication 20.06.2025.