

На правах рукописи

Исаков Андрей Владимирович

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ  
ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ И ОКСИДНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

Специальность: 05.17.03 – Технология электрохимических процессов

и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского Отделения Российской Академии Наук

Научный руководитель: Зайков Юрий Павлович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты: Тюрин Александр Георгиевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», заведующий кафедрой аналитической и физической химии

Чуйкин Александр Юрьевич, кандидат химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, научный сотрудник

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

*Защита состоится «27» марта 2013 г. в \_\_. \_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г.Екатеринбург, ул. Академическая 20, конференц-зал.*

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620990, г.Екатеринбург, ул. Академическая 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю Совета Кулик Нине Павловне

E-mail: [N.P.Kulik@ihte.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.uran.ru) Факс: +7(343)3745992

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20.

Автореферат разослан «\_\_» февраля 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



кандидат химических наук  
Кулик Н.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Кремний широко используется в качестве компонента сплавов, легирующей добавки, раскислителя при выплавке чугуна, составляет основу современных полупроводниковых устройств. Кремниевые наноматериалы, открывают новые возможности повышения эффективности литий-ионных химических источников тока и фотоэлектрических элементов.

Основным методом получения кремния на сегодняшний день является восстановление диоксида кремния углеродом. Осаждением из газовой фазы или химическим травлением получают наноматериалы на основе кремния. Существующие способы получения нано- и микроструктурированного кремния достаточно энергоемки и требуют больших затрат на подготовку сырья.

Перспективным методом для получения кремния является электролиз расплавленных солей. Электрохимическим способом, могут быть получены осадки различной структуры и морфологии – от сплошных покрытий различной толщины до наноструктур. При этом электролиз расплавов солей не нуждается в сложном аппаратном оформлении и имеет относительно низкие энергозатраты на проведение процесса.

Одним из наиболее перспективных электролитов для получения кремния являются фторидно-хлоридные расплавы на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Такие расплавы имеют относительно низкую температуру плавления, малую летучесть компонентов, позволяют использовать широко доступный диоксид кремния в качестве сырьевого компонента для электролиза. Однако сведения, необходимые для реализации процесса электролиза, крайне ограничены. Растворимость диоксида кремния в таких расплавах, их плотность и электропроводность мало исследованы. Отсутствуют данные об их структуре и реальном ионном составе, полученные прямыми методами спектроскопии. Мало изучено влияние параметров процесса электролиза расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  на структуру и морфологию электролитических осадков

кремния. Поэтому исследование электроосаждения кремния из расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ , физико-химических свойств и структуры таких расплавов представляют не только практический интерес, но и имеют научную ценность.

Работа выполнена в рамках приоритетных направлений, поддержанных программой президиума РАН в 2009–2011 г.г. «Термодинамика и кинетика электродных процессов при получении кремния из расплавов солей», междисциплинарным проектом фундаментальных исследований УрО РАН (2009–2011 г.г.) «Разработка электрохимического способа получения микро- и nano структурированного кремния из расплавов солей и изучение эмиссионных характеристик этих материалов, а также их электронная спектроскопия в сильном электрическом поле» и в соответствии с программой «Физико-химические основы электрохимических технологий рафинирования и получения металлов и их соединений в расплавах солей» (номер государственной регистрации 01201000812) на 2010-2012 гг.

### **Цель и задачи работы**

Создание научных основ процесса получения кремния различной структуры электролизом расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ .

#### **Основные задачи работы:**

1. Определить растворимость  $\text{SiO}_2$  в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в зависимости от температуры и состава расплава.
2. Изучить влияние температуры и состава расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  на их плотность и электропроводность.
3. Исследовать ионный состав расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  методом КР спектроскопии.
4. Изучить влияние параметров электролитического осаждения кремния (катодная плотность тока, температура и состав расплава) на структуру и морфологию электролитических осадков.

### **Научная новизна**

1. Впервые получены экспериментальные данные по растворимости диоксида кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  (при мольном отношении  $\text{KF/KCl}$  больше 0,8).
2. Впервые получены экспериментальные данные по электропроводности и плотности расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Исследовано влияние температуры и состава расплавленной смеси на плотность и электропроводность расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ .
3. Впервые методом КР спектроскопии исследовано взаимодействие диоксида кремния с расплавами  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Методом масс-спектропии исследовано изменение состава газовой фазы над расплавом.
4. Впервые исследовано влияние катодной плотности тока, температуры, состава расплава на структуру и морфологию осадков кремния, полученных электролизом  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ .

### **Практическая значимость**

Получены необходимые для реализации процесса электролитического получения кремния данные по растворимости  $\text{SiO}_2$  в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , электропроводности и плотности расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  в зависимости от температуры и состава расплава.

Определены условия получения нано- и микроволокон кремния электролизом расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ , а так же условия получения сплошных осадков кремния электролизом  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  без использования защитной атмосферы аргона на различных подложках.

### **На защиту выносятся**

1. Результаты изучения растворимости  $\text{SiO}_2$  в  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ;
2. Результаты исследования плотности и электропроводности расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ ;
3. Результаты исследования ионного состава расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ ;

4. Закономерности изменения и результаты исследования структуры и морфологии полученных осадков кремния в зависимости от катодной плотности тока, температуры, состава расплава.

#### **Личный вклад соискателя**

Непосредственное участие соискателя состоит в анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных данных. Постановка задачи осуществлялась научным руководителем, доктором химических наук Зайковым Юрием Павловичем.

#### **Апробация работы**

Основные результаты представлены на следующих научных форумах: Международная научно-практическая конференция «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (г. Москва, 2009); Всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии» (г. Томск, 2009); Всероссийская конференция «Исследование в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (г. Екатеринбург 2009); Всероссийская конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», (г. Москва, 2009); XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) (г. Нальчик, 2010); XI Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2010); Proceeding Silicon for the Chemical and Solar Industry X, (Trondheim, Norway, 2010); IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. (г. Пермь, 2010); 2-я Всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии», (г. Томск, 2011); 10-я Всероссийская научно-техническая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий», (г. Тула, 2011); EPD Congress 2012, TMS (The Minerals, metals & Materials Society), Symposium «Silicon Production, Purification & Recycling for Photovoltaic Cells», (Orlando, USA, 2012).

## Публикации

Материалы диссертации отражены в 20 публикациях, в том числе в 2-х патентах РФ, 3-х статьях в рецензируемых изданиях из списка ВАК.

## Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка и одного приложения. Работа изложена на 113 страницах, включает 51 рисунок, 11 таблиц. Библиографический список содержит 77 литературных источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована цель и задачи работы.

В первой главе проведен анализ имеющихся в литературе работ по исследованию растворимости диоксида кремния в хлоридно-фторидных расплавах солей, на основании которого выбрана система  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Достоинством данной системы являются доступность и дешевизна компонентов, относительно низкие температуры плавления, способность растворять диоксид кремния.

Приведена методика подготовки солей и содержание примесей в подготовленных солях, а также методика приготовления электролитов.

Определение растворимости диоксида кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с различным мольным отношением  $\text{KF/KCl}$  проводили двумя методами: по температуре ликвидуса из данных дифференциальной сканирующей калориметрии и методом изотермического насыщения с визуальным контролем и последующим химическим анализом расплава.

Методом изотермического насыщения установлено, что с повышением температуры и мольного отношения  $\text{KF/KCl}$  растворимость диоксида кремния увеличивается (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты измерения растворимости  $\text{SiO}_2$  в  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$

№	Отношение KF/KCl	Т, К	Состав						Растворимость SiO <sub>2</sub>	
			KCl		KF		K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>		мол. %	мас. %
			мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %		
1	1,25	973	40	36,88	50	35,9	10	27,22	1,40	1,04
2	1,57		35	32,60	55	39,9	10	27,50	2,88	2,18
3	2		30	28,23	60	43,98	10	27,79	4,41	3,38
4	2,6		25	23,77	65	48,14	10	28,08	6,44	5,01
5	2	1048	33,4	39,1	66,6	60,9	0	0	7,01	6,65
6	2		30	28,23	60	43,98	10	27,79	9,55	7,41
7	2		26,7	20,98	53,3	32,62	20	46,41	8,72	5,7

Влияние концентрации  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  на растворимость диоксида кремния изучали при постоянном мольном отношении  $\text{KF/KCl} = 2$  и температуре 1048 К (составы 5–7, таблица 1). Наибольшая растворимость наблюдалась при 10 мол. %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (состав 6, таблица 1).

На рисунке 1 приведены зависимости температуры ликвидуса расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с различным мольным отношением  $\text{KF/KCl}$  от концентрации  $\text{SiO}_2$ , полученные двумя методами ДСК и изотермического насыщения. Результаты, полученные разными методами, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Расплавы с мольным отношением  $\text{KF/KCl} = 2$  способны растворить значительное количество диоксида кремния (кривая 2, рисунок 1), поэтому могут служить в качестве электролита для получения кремния из растворенного диоксида кремния. При этом с повышением концентрации  $\text{SiO}_2$  температура ликвидуса расплавов повышается не столь значительно как для расплавов с  $\text{KF/KCl} = 0,8$ .



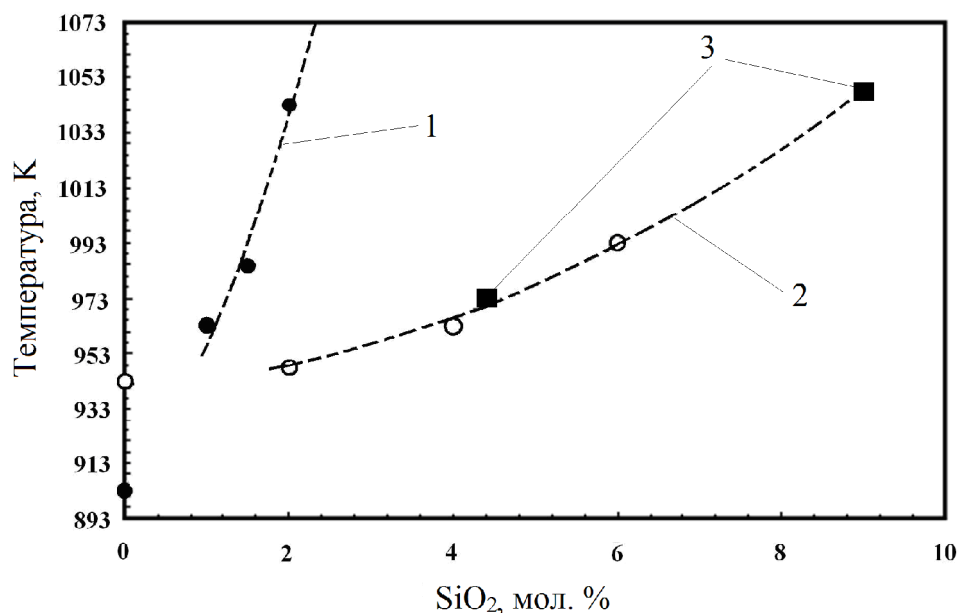


Рисунок 1 – Зависимость температуры ликвидуса от концентрации SiO<sub>2</sub>:

Метод ДСК:

1-●-[KF (45 мол. %) – KCl (55 мол. %)] + K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мол. %) + SiO<sub>2</sub>

2-○-[KF (66,7 мол. %) – KCl (33,3 мол. %)] + K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мол. %) + SiO<sub>2</sub>

Метод изотермического насыщения:

3-■-[KF (66,7 мол. %) – KCl (33,3 мол. %)] + K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мол. %) + SiO<sub>2</sub>

Для определения влияния компонентов расплава на термическую устойчивость методом термогравиметрии исследованы расплавы KF–KCl с мольным отношением KF/KCl равным 0,8 и 2,0. Установлено, что добавки оксида кремния и гексафторсиликата калия в расплав приводят к увеличению потери массы после плавления электролита.

**Во второй главе** приведен обзор литературных данных по объемно-транспортным свойствам хлоридно-фторидных расплавов. Проведено исследование плотности расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> методом гидростатического взвешивания. Экспериментальные результаты представлены на рисунке 2.

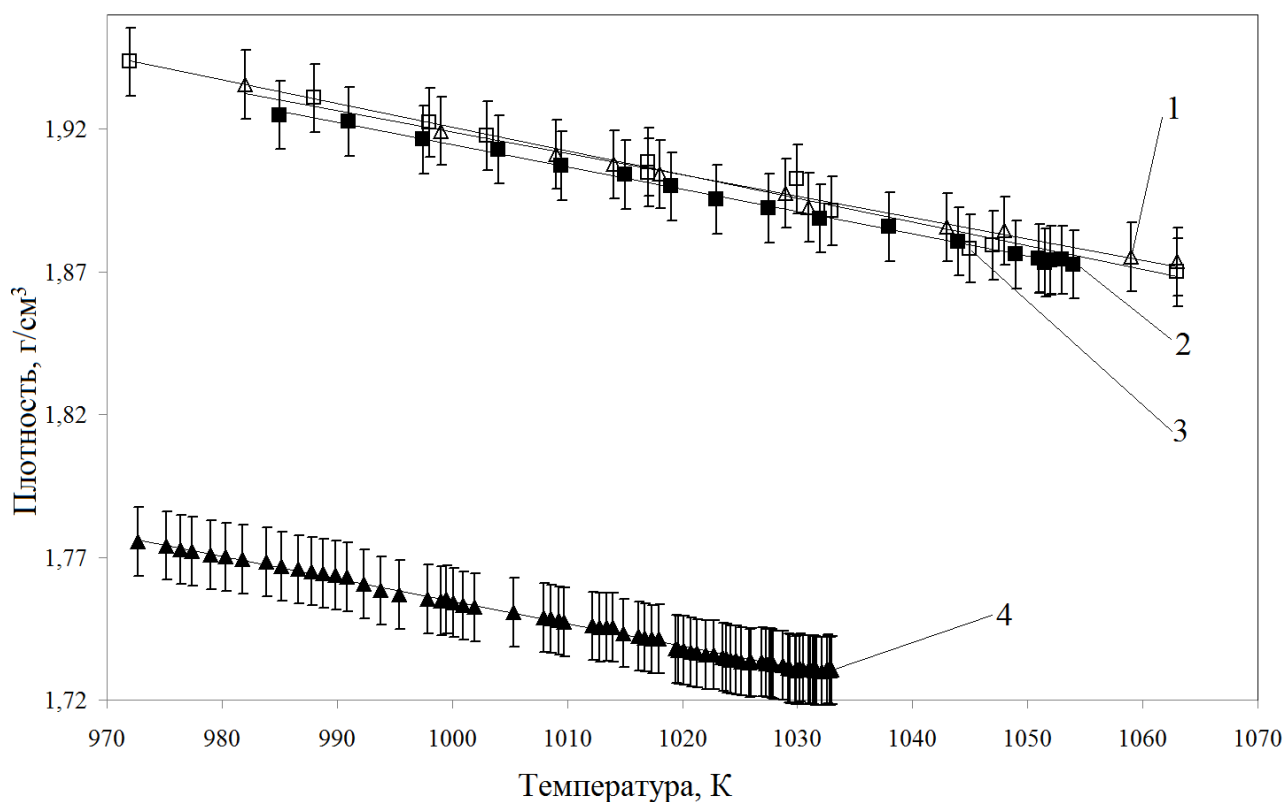


Рисунок 2 – Зависимость плотности расплавов от температуры:

- 1 -  $\Delta$  - KF (60 мол. %) – KCl (30 мол. %) –  $K_2SiF_6$  (10 мол. %)
- 2 -  $\blacksquare$  - KF (60 мол. %) – KCl (30 мол. %) –  $K_2SiF_6$  (10 мол. %) +  $SiO_2$  (2 мол. %)
- 3 -  $\square$  - KF (60 мол. %) – KCl (30 мол. %) –  $K_2SiF_6$  (10 мол. %) +  $SiO_2$  (5 мол. %)
- 4 -  $\blacktriangle$  - KCl (50 мол. %) – KF (40 мол. %) –  $K_2SiF_6$  (10 мол. %)

Полученные температурные зависимости плотности расплавов аппроксимированы линейными уравнениями типа:

$$\rho = a - b \cdot T \quad (1)$$

где:  $\rho$  - плотность расплава,  $г/см^3$ ;

$a$  и  $b$  - коэффициенты уравнения  $\rho = f(T)$ ;

Экспериментальные значения коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения (1) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты а и b температурной зависимости плотности расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>

Содержание компонентов, дол. ед.				Коэффициенты уравнения 2.2		Температурный интервал, К
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	KCl	KF	SiO <sub>2</sub>	a	b·10 <sup>3</sup>	
0,107	0,298	0,595	0	2,695	0,776	973 – 1073
0,105	0,291	0,583	0,021	2,696	0,782	973 – 1053
0,102	0,282	0,565	0,051	2,751	0,831	973 – 1073
0,100	0,500	0,400	0	2,542	0,788	973 – 1033

Установлено, что добавки диоксида кремния практически не влияют на плотность расплавов KF (60 мол. %) – KCl (30 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (10 мол. %).

Исследована электропроводность расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> методом импедансометрии. Установлено, что с увеличением содержания KF в составе расплава электропроводность возрастает (Рисунок 3).

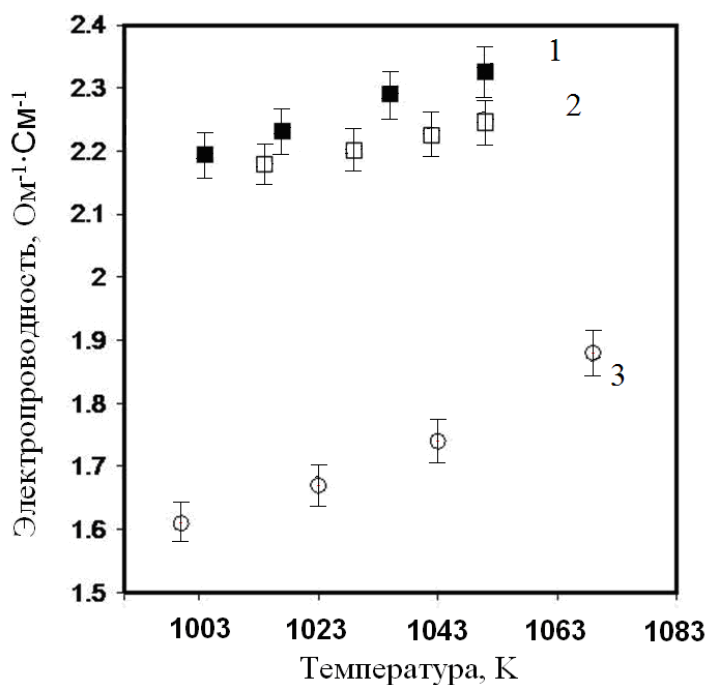


Рисунок 3 – Температурная зависимость электропроводности:

- (1) – ■ – KF(65 мол. %) – KCl(25 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мол. %),
- (2) – □ – KF(60 мол. %) – KCl(30 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мол. %),
- (3) – ○ – KF(14 мол. %) – KCl(64 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(22 мол. %)

Показано, что увеличение концентрации  $K_2SiF_6$  в расплаве  $KF-KCl-K_2SiF_6$  снижает электропроводность системы (Рисунок 4). Добавки  $SiO_2$  к расплавам  $KF-KCl-K_2SiF_6$  также приводят к снижению электропроводности (Рисунок 5).

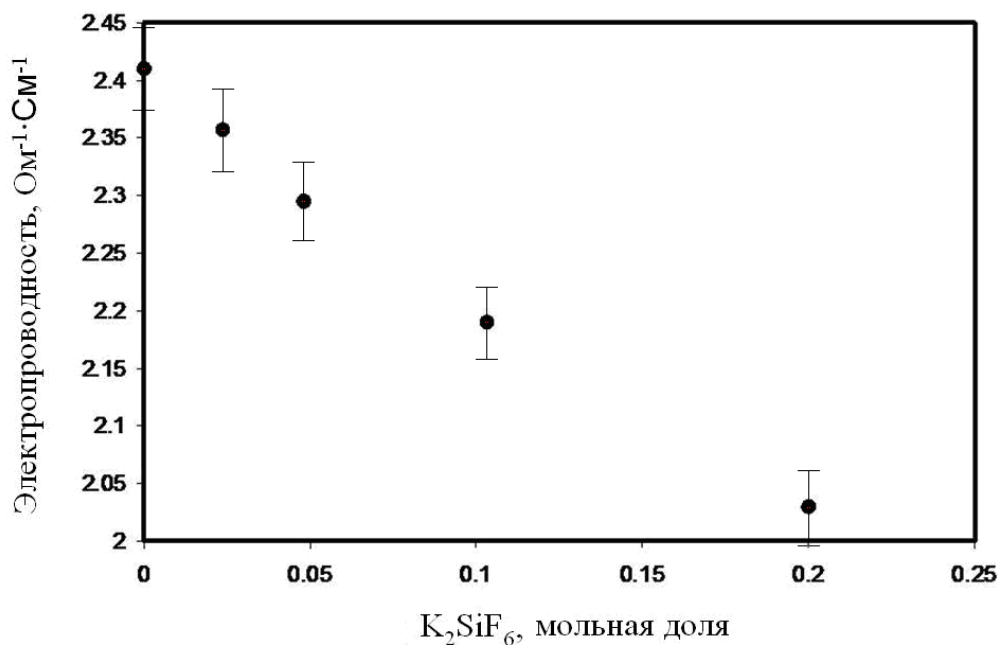


Рисунок 4 – Зависимость электропроводности от содержания  $K_2SiF_6$ , при мольном отношении  $KF/KCl = 2$  и температуре 1023 К

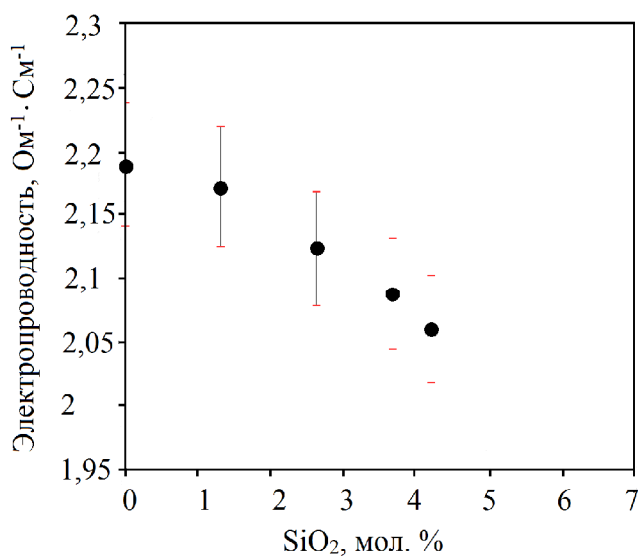


Рисунок 5 – Зависимость электропроводности от содержания  $SiO_2$  в  $KF(60 \text{ мол. \%}) - KCl(30 \text{ мол. \%}) - K_2SiF_6(10 \text{ мол. \%})$  при  $T = 1011 \text{ К}$

Снижение электропроводности расплавленной смеси объясняется усложнением ионного состава, связанного с растворением гексафторсиликата калия и/или диоксида кремния.

**В третьей главе** приведен обзор литературных данных по исследованию взаимодействия диоксида кремния с галогенидами щелочных металлов.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР спектроскопия) исследовано взаимодействие диоксида кремния с расплавом  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Результаты приведены на рисунке 6.

Растворение диоксида кремния в расплаве происходит за счет разрыва связи  $\text{Si-O}$  и образования связи  $\text{Si-F}$ . Изменения спектров КР во времени (Рисунок 6) показывают, что растворение диоксида кремния протекает с образованием изолированных силикатных тетраэдров, оксидно-фторидных группировок кремния, газообразного тетрафторида кремния.

На рисунке 6 нанесены обозначения структурных единиц расплава для соответствующих им частот колебаний. Силикатные структурные единицы обозначены как  $[\text{SiO}_A]^{B-}$  (где А – количество ионов кислорода, входящих в силикатную группировку; В- – количество немостиковых связей в силикатной группировке).

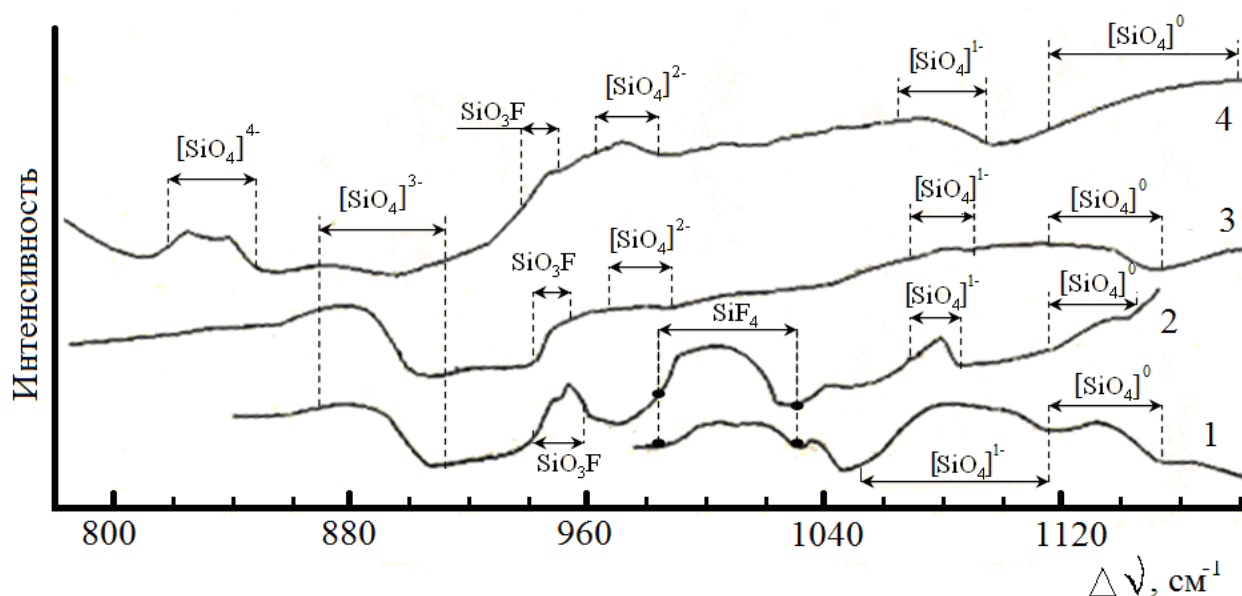


Рисунок 6 – Изменение спектров КР расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ , при  $T=1043\text{ K}$ , во времени (мин.): 1 – 10, 2 – 40, 3 – 100, 4 – 130

Методом термогравиметрии установлено, что добавление диоксида кремния в расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , вызывает дополнительное увеличение потери массы расплава после плавления.

Масс-спектроскопическое исследование состава газовой фазы над расплавом показало, что дополнительная потеря массы расплава при добавлении  $\text{SiO}_2$  связана с образованием тетрафторида кремния.

Это подтверждает данные, полученные методом КР спектроскопии расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ .

**В четвертой главе** проведен обзор литературных данных по электролитическому получению кремния в расплавах солей.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электроосаждение кремния на стеклоуглеродном электроде из расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре 973 К и скорости развертки 0,1 В/с. Зарегистрирован один катодный пик электровосстановления кремния (-0,175 В vs.  $\text{Si/Si}^{4+}$ ) и соответствующий ему пик электроокисления кремния (0,075В vs.  $\text{Si/Si}^{4+}$ ). Показано, что амплитуда катодного пика увеличивается с увеличением концентрации гексафторсиликата калия. Добавка кислород-иона в расплав приводит к уменьшению тока пика. Снижение тока пика, возможно, связано с уменьшением коэффициента диффузии разряжающегося комплекса.

В исследованиях по электролитическому получению кремния из расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ , в качестве источника кремния использовали растворенный  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и растворимый анод из кремния.

*Электролизом расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с использованием графитового анода* в открытом электролизере получены сплошные осадки кремния. Электролиз расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  (10 мол. %) проводили в интервале температур 923 – 1073 К и катодных плотностей тока 0,02 – 0,15 А/см<sup>2</sup> в атмосфере воздуха. Мольное отношение  $\text{KF/KCl}$  поддерживали равным 2,0 и 0,8. В качестве материалов катодов использовали графит, стеклоуглерод, серебро, медь.

Установлено, что в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в диапазоне температур 953 – 1023 К на графитовой подложке кремний кристаллизуется в виде сплошных осадков. При  $i_k$  больше 0,15 А/см<sup>2</sup> сплошные осадки переходят в дендритные. Получены сплошные осадки кремния толщиной до 0,7 мм (Рисунок 7).

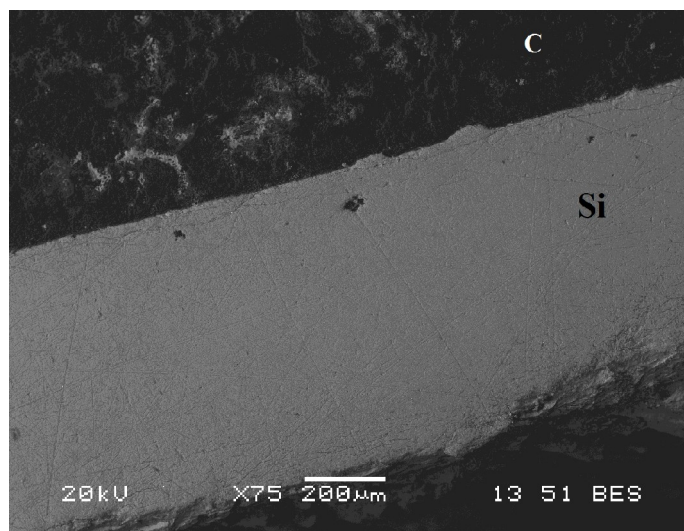


Рисунок 7 – Поперечное сечение электролитического осадка кремния ( $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $i_k = 0,02$  А/см<sup>2</sup>, подложка: графит, атм. воздух,  $T = 973$  К)

Выход по току в пересчете на  $\text{Si}^{4+}$  в зависимости от температуры и плотности тока составлял от 77 до 97 % (Таблица 3).

Таблица 3 – Выход по току и толщина электролитических осадков кремния

№	Состав расплава, мол. %	T, К	$i_k$ , А/см <sup>2</sup>	h, мм	$\eta$ , %	$\tau$ , ч	Материал катода
1	KF (40,5) – KCl (49,5) – $\text{K}_2\text{SiF}_6$ (10)	923	0,020	0,4	80	25	графит
2		953	0,030	0,55	77	24	графит
3		973	0,025	0,45	93	19	графит
4		973	0,037	0,7	97	19	серебро
5	KF (60) – KCl (30) – $\text{K}_2\text{SiF}_6$ (10)	973	0,035	0,5	84	17	графит
6		1073	0,040	0,15	83	4,5	графит

Средняя скорость роста такого покрытия при  $i_k = 0,025 \text{ A/cm}^2$  составила 20 мкм/ч при температуре 973 К и выходе по току  $93 \pm 5 \%$ . Сплошные покрытия кремния получены на подложках из графита, Ag, СУ – 2000.

Электролизом расплавов  $\text{KF}(40,5 \text{ мол. \%}) - \text{KCl}(49,5 \text{ мол. \%}) - \text{K}_2\text{SiF}_6(10 \text{ мол. \%})$  с использованием растворимого анода получены нитевидные осадки кремния (Рисунок 8).

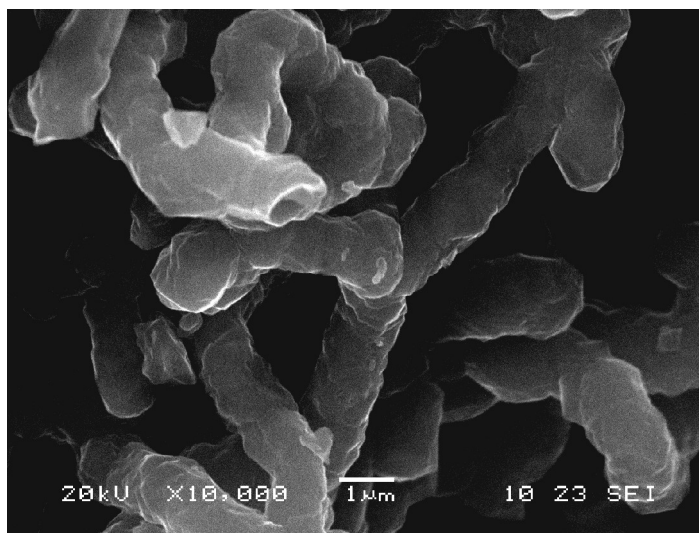


Рисунок 8 – Электролитический осадок кремния ( $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $i_k = 0,1 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 923 \text{ K}$ , анод: кремний)

Установлено, что кремний в виде нитевидных поликристаллических структур может кристаллизоваться при  $i_k = 0,02-0,1 \text{ A/cm}^2$  в диапазоне температур 923–1023 К. При  $i_k$  больше  $0,1 \text{ A/cm}^2$  нитевидные осадки переходят в дендритные и порошкообразные.

Средний размер кристаллитов электролитических осадков возрастает с увеличением температуры и снижением катодной плотности тока. Получены осадки кремния с чистотой до 99,99 % по основному веществу.

Электролизом расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6(5-20 \text{ мол. \%})-\text{SiO}_2(2-3 \text{ мол. \%})$  с мольным отношением  $\text{KF/KCl}$  равным 0,8 и 2,0 получены наноструктурированные нитевидные осадки кремния.

Установлено, что кремний может кристаллизоваться в виде поликристаллических нанонитей (Рисунок 9) при  $i_k = 0,02 - 0,2 \text{ A/cm}^2$  в



диапазоне температур 973 – 1073 К. При  $i_k$  больше 0,2 А/см<sup>2</sup> нитевидные осадки кремния переходят в дендритные и порошкообразные.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что средний размер кристаллита кремния на порядок меньше диаметра нити.

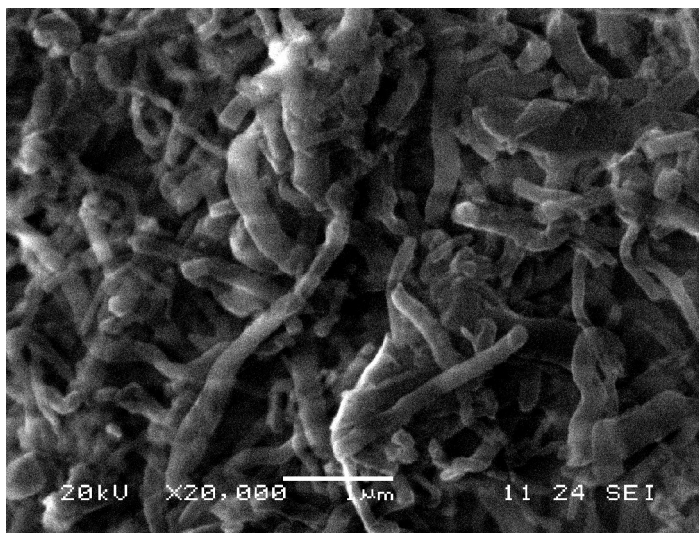


Рисунок 9 – Электролитический осадок кремния ( $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ ,  $i_k = 0,02 \text{ A/cm}^2$ ,  $T=973 \text{ K}$ , анод: графит)

С увеличением катодной плотности тока средний размер кристаллитов уменьшается. Средний размер кристаллитов исследованных электролитических осадков кремния не превышал 50,2 нм.

На рисунке 10 представлена зависимость удельной поверхности осадков кремния от катодной плотности тока при 1023 К.

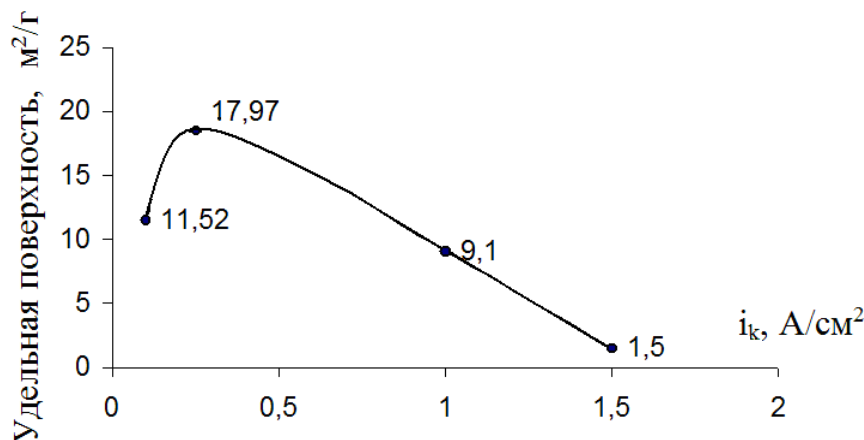


Рисунок 10 – Зависимость удельной поверхности электролитических осадков Si от катодной плотности тока, при  $T = 1023 \text{ K}$

Что бы изучить влияние добавок диоксида кремния на морфологию электролитических осадков Электролиз кремния проводили в расплаве KF(40,5 мол. %) – KCl (49,5 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (10,0 мол. %) при катодной плотности тока 0,02 А/см<sup>2</sup> и температуре 973 К. После образования сплошного осадка в расплав ввели добавку SiO<sub>2</sub> и вели дальнейшее осаждение кремния. Микрофотография поперечного сечения электролитического осадка, полученного в этом эксперименте представлена на рисунке 11.

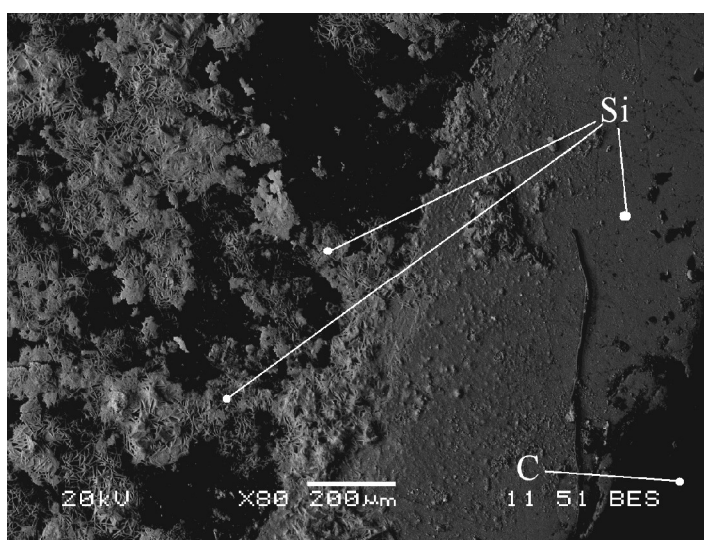


Рисунок 11 – Поперечное сечение электролитического осадка кремния (KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (10 мол. %),  $i_k = 0,02 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 973 \text{ K}$ )

Без добавок SiO<sub>2</sub> кристаллизация кремния на графитовой подложке происходила в виде сплошного слоя. После введения добавки диоксида кремния в расплав морфология осадка менялась. Происходило осаждение кремния с более развитой поверхностью.

## ВЫВОДЫ

1. Измерена растворимость диоксида кремния в расплаве KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при мольном отношении KF/KCl = 0,8 – 2,6 методом дифференциальной сканирующей калориметрии и методом изотермического насыщения. Установлено, что растворимость диоксида кремния возрастает с

повышением температуры и увеличением содержания фторида калия в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Методом термогравиметрии установлено, что добавки диоксида кремния и гексафторсиликата калия в расплав  $\text{KF-KCl}$  вызывают увеличение потери массы после плавления смеси.

2. Впервые измерена плотность расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  (0 – 5 мол. %) в интервале температур 973 – 1033 К, при мольном отношении  $\text{KF/KCl}$  равном 0,8 и 2,0. Получены температурные зависимости плотности. Установлено, что добавки диоксида кремния от 0 до 5 мол. % оказывают слабое влияние на плотность расплавленной смеси  $\text{KF(60 мол. \%)-KCl(30 мол. \%)-K}_2\text{SiF}_6(10 мол. \%)$ .

3. Впервые измерена электропроводность расплавленных смесей  $\text{KF(14-65 мол. \%)-KCl(25-64 мол. \%)-K}_2\text{SiF}_6(0-22 мол. \%)\text{-SiO}_2(0-4,25 мол. \%)$  в зависимости от их состава и температуры. Показано, что электропроводность расплавов возрастает с увеличением температуры и концентрации фторида калия и снижается при увеличении концентрации  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ .

4. Впервые исследовано взаимодействие диоксида кремния с фторидно-хлоридным расплавом прямым методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Установлено, что растворение диоксида кремния в расплаве протекает за счет разрыва связи  $\text{Si-O}$  и образования связи  $\text{Si-F}$ . При этом в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  образуются изолированные силикатные тетраэдры и оксидно-фторидных группировки кремния, тетрафторид кремния. Методом термогравиметрии установлено, что добавка диоксида кремния в расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  приводит к увеличению потери массы после плавления смеси. Методом масс-спектропии газовой фазы установлено, что оно связано с образованием легколетучего тетрафторида кремния.

5. Впервые электролизом расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в открытой атмосфере получены сплошные осадки кремния толщиной до 0,7 мм. Установлено, что в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в диапазоне температур 953 –

1073 К и  $i_k = 0,01 - 0,15 \text{ A/cm}^2$  на графитовой подложке кремний кристаллизуется в виде сплошных осадков. При  $i_k$  больше  $0,15 \text{ A/cm}^2$  сплошные осадки переходят в дендритные.

6. Получены осадки кремния электролизом  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с использованием растворимого анода. Впервые показано, что в этих условиях кремний кристаллизуется в виде нитевидных поликристаллических структур при  $i_k = 0,02 - 0,1 \text{ A/cm}^2$  в диапазоне температур 923 – 1023 К. При  $i_k$  больше  $0,1 \text{ A/cm}^2$  нитевидные осадки переходят в дендритные и порошкообразные. Установлено, что нити кремния состоят из кристаллитов, размер которых возрастает с увеличением температуры. Размер кристаллита уменьшается с увеличением катодной плотности тока. Получены осадки кремния с чистотой до 99,99 % по основному веществу.

7. Впервые электролизом расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  получены nano-структурированные нитевидные осадки кремния. Установлено, что кремний может кристаллизоваться в виде поликристаллических нанонитей при  $i_k = 0,02 - 0,2 \text{ A/cm}^2$  в диапазоне температур 973 – 1073 К. При  $i_k$  больше  $0,25 \text{ A/cm}^2$  нитевидные осадки кремния переходят в дендритные и порошкообразные. Установлено, что средний размер кристаллита на порядок меньше диаметра нити кремния. Размер кристаллитов кремния уменьшается с увеличением катодной плотности тока.

8. Исследовано влияние кислорода в составе расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  на структуру и морфологию электролитических осадков кремния. Показано, что наличие кислорода в расплаве способствует кристаллизации кремния в виде nano- и микрокристаллических осадков.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. A.A. Apisarov, A.A. Redkin, Yu.P. Zaikov. O.V. Chemezov, and A.V. Isakov Electrical conductivity of molten fluoride-chloride electrolytes containing  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{SiO}_2$  // Journal of Chemical Engineering Data, 2011, V. 56, P. 4733-4735
2. Chemezov O.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Structure silicon deposits obtained by electrolysis  $\text{SiO}_2$  in the chloride-fluoride melts // EPD

- Congress 2012, TMS (The Minerals, metals & Materials Society), Symposium Silicon Production, Purification & Recycling for Photovoltaic Cells», USA Orlando FL, March 11 to 15, 2012, P. 493-498
3. Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Аписаров А.П., Исаков А.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. Структура нано- и микрокристаллических осадков кремния полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве  $KCl-CsCl-KF-K_2SiF_6$  // Перспективные материалы, 2010, № 9, С. 277-282.
  4. Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Батухтин В.П., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. «Способ получения кремния нано- и микроволокнистой структуры» // Патент РФ № 2399698 опубл. 20.09.2010, Бюлл. № 26 ; приор.16.11.2009.
  5. Чемезов О.В., Батухтин В.П., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. «Способ получения кремния нано- и микроволокон кремния электролизом диоксида кремния из расплавов солей // Патент РФ № 2427526 опубл. 27.08.2011, Бюлл. № 24 ; приор.01.06.2010.
  6. Закирьянова И.Д., Аписаров А.П., Чемезов О.В., Хохлов В.А., Исаков А.В. Спектры комбинационного рассеяния света фторидно-хлоридных расплавов, содержащих оксид кремния // Труды Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковск: НИ РХТУ, 2009, № 3 (24), С. 111-117.
  7. Исаков А.В. Чемезов О.В. Аписаров А.П. Поротникова Н.М. Зайков Ю.П. Электролитическое получение Si из фторидно-хлоридных расплавов солей. Характеристика электролитических осадков // Вопросы химии и химической технологии, 2011, № 4(1), С. 214-215
  8. Chemezov O.V., Vinogradov-Jabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaxin S.V., Malkov V.B., Zaikov Yu.P. // Structure nano- and micro-crystalline silicon deposits obtained by electrolytic refining in the  $KCl-CsCl-KF-K_2SiF_6$  melt // Proceeding Silicon for the Chemical and Solar Industry X, Alesund - Geiranger, Norway June 28 - July 2, 2010, Ed H.A.Oye, H.Brekken, L.Nygaard // Department of Materials Science and Engineering Norwegian University of Science and Technology, N-7491, Trondheim, Norway, 2010, P. 71-77.
  9. Чемезов О.В., Батухтин В.П., Виноградов-Жабров О.Н., Исаков А.В., Плаксин С.В., Жук С.И., Малков В.Б., Зайков Ю.П. Получение нитевидных кристаллов кремния электролитическим рафинированием металлургического кремния // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы, г. Москва. 2009, С. 275-274.
  10. Чемезов О.В., Батухтин В.П., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Структура осадков кремния полученных электролитическим рафинированием в расплаве  $KCl-KF-K_2SiF_6$  // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии», г. Томск, 25-26 июня 2009, С.37.
  11. Исаков А.В., Чемезов О.В., Батухтин В.П., Малков В.Б., Зайков Ю.П. Переработка серпентинита. Получение Si электролизом в оксидно-

- галогенидном расплаве солей // Труды Всероссийской конференции «Исследование в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов», г. Екатеринбург, ИМЕТ УрО РАН, 2009, С. 177-180.
12. Чемезов О.В., Виноградов-Жабров, Аписаров А.П., Исаков А.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. Структура нано- и микрокристаллических осадков кремния полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве  $KCl-CsCl-KF-K_2SiF_6$  // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Москва, 16-20 ноября 2009 г, С.27.
  13. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Виноградов-Жабров О.Н., Малков В.Б., Москаленко Н.И., Плаксин С.В., Зайков Ю.П. Структуры и свойства осадков кремния, полученных методом электролитического рафинирования в расплаве солей  $KCl-KF-CsCl-K_2SiF_6$  // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) г.Нальчик, 13-19 сентября 2010 г. «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов» Нальчик: Каб-Балк.ун-т, 2010, С.81-83.
  14. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Батухтин В.П., Малков В.Б., Поротникова Н.М., Плаксин С.В., Зайков Ю.П. Структуры и свойства осадков кремния, полученных методом электролиза  $SiO_2$  в расплаве солей  $KCl-KF-K_2SiF_6$  // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), г.Нальчик, 13-19 сентября 2010 г. «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов» Нальчик: Каб-Балк.ун-т, С.71-73.
  15. Исаков А.В., Аписаров А.П., Молчанова Н.Г., Чемезов О.В., Зайков Ю.П. Растворимость  $SiO_2$  в расплаве солей  $KF-KCl-K_2SiF_6$  // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) г.Нальчик, 13-19 сентября 2010 г. «Физическая химия и электрохимия твердых электролитов», «Прикладные аспекты высокотемпературной электрохимии», г.Нальчик: Каб-Балк. ун-т, С.242-244.
  16. Исаков А.В., Аписаров А.П., Чемезов О.В., Зайков Ю.П. Электропроводность расплава  $KCl-KF-K_2SiF_6$  // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) г.Нальчик ,13-19 сентября 2010 г. «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов» Нальчик: Каб-Балк.ун-т, С. 137.
  17. Галушко М.О., Исаков А.В., Чемезов О.В., Аписаров А.П., Зайков Ю.П. Получение наноструктурированного кремния электрохимическим методом // Тезисы трудов 11 Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» 21-25 июня 2010, г.Плес, С.119.

18. Закирьянова И.Д., Аписаров А.П., Чемезов О.В., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Методика регистрации КР-спектров хлоридно-фторидных расплавов, содержащих оксид кремния // Тезисы докладов IX международного курнаковского совещания по физико-химическому анализу. 5-9 июля 2010, Пермский государственный университет, г. Пермь, С.168.
19. Исаков А.В., Аписаров А.П., Чемезов О.В., Зайков Ю.П. «Получение сплошных осадков Si электролизом фторидно-хлоридных расплавов солей» // Тезисы докладов 2-ой Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии», 25-26 ноября 2011 г., Томск, С.30.
20. Чемезов О.В., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Способ производства nano и микроструктурированного кремния // Доклады 10-ой Всероссийской научно-технической. конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий», г.Тула, 2011. С. 217.