

УДК 544.654.2

СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$

О. Б. Павленко¹, Ю. А. Устинова², А. В. Суздальцев³, Ю. П. Зайков⁴

^{1,2,3,4} Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹ pavlenko.olga@urfu.ru

Аннотация. В работе рассмотрена принципиальная возможность использования легкоплавкой эвтектики LiCl-KCl-CsCl с добавкой K_2SiF_6 для электролитического получения кремния.

Ключевые слова: электролитическое получение кремния, легкоплавкая эвтектика, LiCl-KCl-CsCl , K_2SiF_6 , термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, циклическая вольтамперометрия

Благодарности. Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

ON THE STABILITY AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SILICON IN THE $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ MELT

O. B. Pavlenko¹, Yu. A. Ustinova², A. V. Suzdaltsev³, Yu. P. Zaikov⁴

^{1,2,3,4} Ural Federal University named after the First
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

¹ pavlenko.olga@urfu.ru

Abstract. The paper considers the fundamental possibility of using the low-melting eutectic LiCl-KCl-CsCl with the addition of K_2SiF_6 for the electrolytic production of silicon.

Keywords: electrolytic production of silicon, low-melting eutectic, LiCl-KCl-CsCl , K_2SiF_6 , thermogravimetry, differential scanning calorimetry, cyclic voltammetry

Acknowledgements. The research was carried out within the agreement No. 075-03-2020-582/1 from 18.02.2020 (No. 0836-2020-0037).

Разработка новых способов получения кремния с управляемой структурой и содержанием примесей имеет большое значение для современной промышленности. Перспективными представляются способы электролитического получения кремния из расплавленных солей. Показано, что такими методами могут быть получены осадки кремния различной структуры и морфологии: от тонких сплошных покрытий до наноразмерных волокон и порошков [1; 2].

Для получения высокочистого кремния особое внимание должно уделяться качеству солей и их химической активности по отношению к материалам электролизера. В частности, использование расплавленных солей с высоким содержанием фторидов и высокой рабочей температурой осложняет получение высокочистого кремния.

Для снижения агрессивности электролита и температуры процесса получения кремния могут быть использованы электролиты на основе легкоплавких эвтектик галогенидов щелочных металлов.

В настоящей работе рассмотрена принципиальная возможность использования легкоплавкой эвтектики LiCl-KCl-CsCl (температура плавления $263\text{ }^\circ\text{C}$ [3]) с добавкой K_2SiF_6 для электролитического получения кремния. Для этого методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена термическая стабильность системы при температуре до $600\text{ }^\circ\text{C}$, а методом циклической хроновольтамперометрии — кинетика катодного электровыделения кремния из расплава LiCl-KCl-CsCl с добавкой $0,25\text{ мас. \% K}_2\text{SiF}_6$.

Эвтектическую смесь LiCl-KCl-CsCl готовили из индивидуальных хлоридов, которые предварительно очищали зонной перекристаллизации. Сплавление компонентов проводили в стеклоглеродном тигле в герметичном боксе с атмосферой аргона. Термогравиметрические и калориметрические измерения проводили с использованием синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

На рис. 1 приведена термограмма, полученная при нагреве эвтектической смеси LiCl-KCl-CsCl с добавкой $0,25\text{ мас. \% K}_2\text{SiF}_6$ в атмосфере аргона при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

В ходе нагрева изменение массы образца не превышало $0,05\text{ \%}$, а при температуре $261,6\text{ }^\circ\text{C}$ зафиксирован термический эффект, связанный с плавлением приготовленной смеси. На основании приведенных данных можно сделать вывод о термической устойчивости смеси LiCl-KCl-CsCl с добавкой K_2SiF_6 , что позволяет использовать ее для получения кремния.

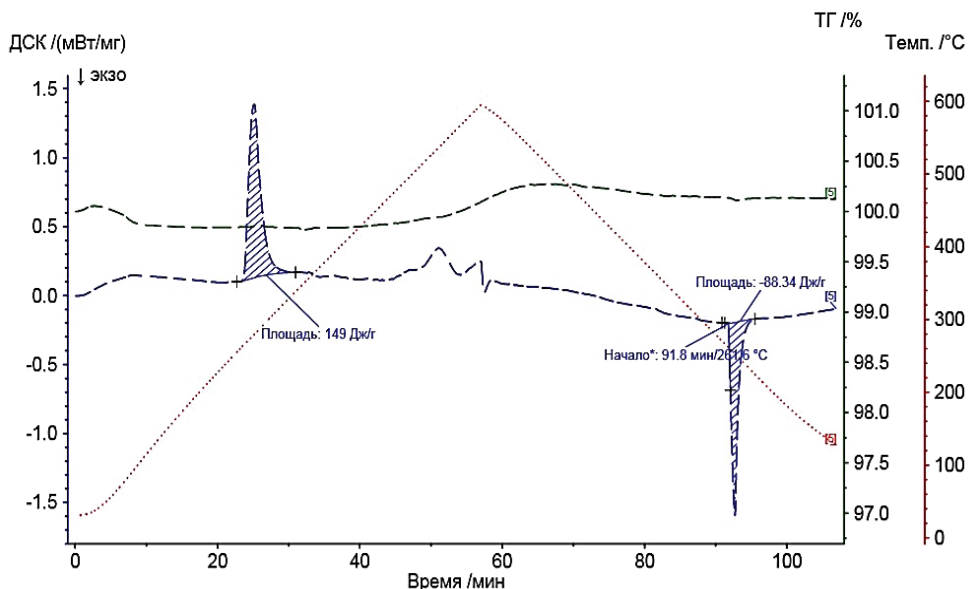


Рис. 1. Термограмма эвтектической смеси LiCl-KCl-CsCl с добавкой 0,25 мас. % K_2SiF_6

Электрохимические измерения проводили в кварцевой реторте в герметичном боксе с атмосферой высокочистого аргона. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым расплавом $\text{LiCl-KCl-CsCl-(0,25 мас. \%)K}_2\text{SiF}_6$ размещали на дне реторты с фторопластовой крышкой. В крыше крепили экранированные кварцевыми трубками рабочий вольфрамовый электрод, кремниевый противоэлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Измерения проводили методами циклической хроновольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB 302Ni ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). В целях определения и компенсации омического падения напряжения в измерительной ячейке использовали процедуру прерывания тока (I-Interrupt).

Ни рис. 2 приведены типичные хроновольтамперограммы, полученные в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-(0,25 мас. \%)K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 350°C со скоростями развертки потенциала 0,01 и 0,1 В/с. Из них можно отметить, что электровыделение кремния из исследуемого расплава начинается при потенциале около 0 В относительно потенциала кремниевый квазиэлектрода сравнения, при этом в области потенциалов около $-0,4$ В формируется пик.

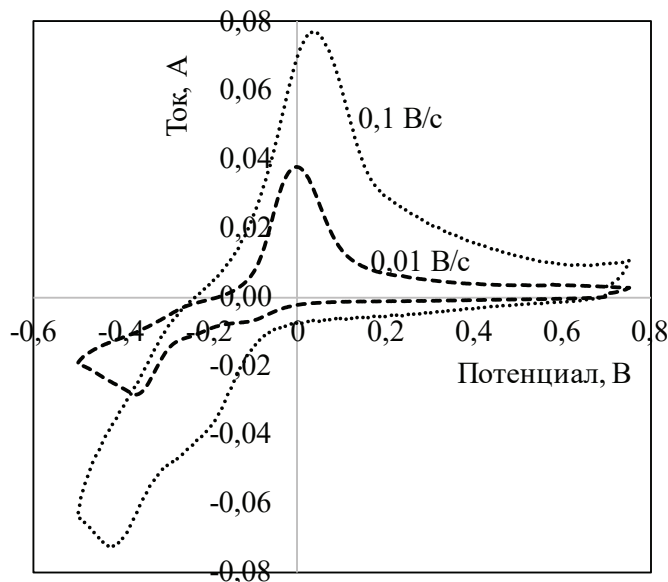


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на вольфрамовом электроде в расплаве LiCl-KCl-CsCl с добавкой 0,25 мас. % K_2SiF_6 при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ и скоростях развертки потенциала 0,01 до 0,1 В/с

Таким образом, предварительные электрохимические измерения также указывают на принципиальную возможность синтеза кремния при электролизе расплавов на основе системы LiCl-KCl-CsCl .

Список источников

1. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ / Ю. П. Зайков [и др.] // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–454.
2. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts [Electronic resource] / S. I. Zhuk [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164 (8). P. H5135–H5138. DOI: 10.1149/2.0171708JES (date of access: 10.11.2020).
3. Heat of fusion of halide salts and their eutectics [Electronic resource] / A. Redkin [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. Vol. 131. P. 2021–2026. DOI: 10.1007/s10973-017-6650-4 (date of access: 10.11.2020).