

МОРФОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ И ОКСИДНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

© О. В. Чемезов, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, Россия, chem@ihte.uran.ru

Электролиз расплавов солей является одним из наименее энергоемких методов получения чистого кремния (до 99,99 мас.% по основному веществу). Достоинством этого метода является то, что плавно изменяя условия процесса (например, плотность катодного тока) можно добиваться получения электролитического осадка Si определенной структуры, то есть управлять процессом формирования как внешней формы осадка, так и его внутренним строением, размером зерен, кристаллографической ориентацией. В настоящее время электролитическими методами из расплавов солей удалось получить различные структуры катодных осадков кремния: сплошные осадки, дендриты, порошки, наноразмерные волокна и т. д. Были получены как кристаллические осадки, так и рентгеноаморфные осадки кремния.

Расплавы солей галогенидов щелочных металлов позволяют создавать растворы гексафторсилката калия и диоксида кремния. Эти кремнийсодержащие вещества высокой чистоты получают как побочные продукты ряда технологических переделов. Месторождения диоксида кремния высокой чистоты встречаются в природе. Используя эти относительно дешевые сырьевые материалы, можно получать элементарный кремний требуемой структуры. Ясно, что варьируя состав солей растворителей, можно подобрать электролит наиболее подходящий для получения кремния со строго определенной внешней формой и внутренним строением. Целью данной работы является отразить достоинства и недостатки электролитов из различных галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов солей на структуру электролитических осадков кремния. Особое внимание будет уделено получению нано- и микроволокнистых электролитических осадков кремния, которые могут быть использованы для создания анодов литиевых химических источников тока повышенной емкости.

Хлоридные электролиты – получены порошкообразные и нано-волоконистые осадки кремния [1].

Достоинства: а) соли хлоридов щелочных металлов хорошо растворимы в воде – это снижает энергозатраты на отмывку осадка Si, особенно мелкокристаллического и его потери на эту операцию; б) возможность создания легкоплавкой солевой смеси – это способствует формированию наиболее мелкозернистых тонких волокон Si – вплоть до рентгеноаморфных осадков, последнее в настоящее время не достижимо в других галогенидных смесях щелочных металлов, но только в низкоплавких органических электролитах и электролитах на основе ионных жидкостей; в) процессы хлорирования с

получением веществ (хлоридов) высокой чистоты хорошо развиты в промышленном масштабе. *Недостатки:* а) не позволяют задавать и удерживать высокие концентрации кремния в расплаве из-за высокого давления паров хлоридных соединений кремния. Поэтому процесс восстановления ионов кремния на поверхности катода с высокими плотностями катодного тока затруднен, осадки кремния формируются в основном в объеме электролита за счет вторичного восстановления растворами щелочных металлов образующихся вблизи катода; б) сбор осадка Si затруднен и выход готового продукта мал; в) дефицитные соли щелочных металлов с большим радиусом катионов необходимы для стабилизации соединений кремния в расплаве; г) растворимость SiO_2 мала для организации питания ванны.

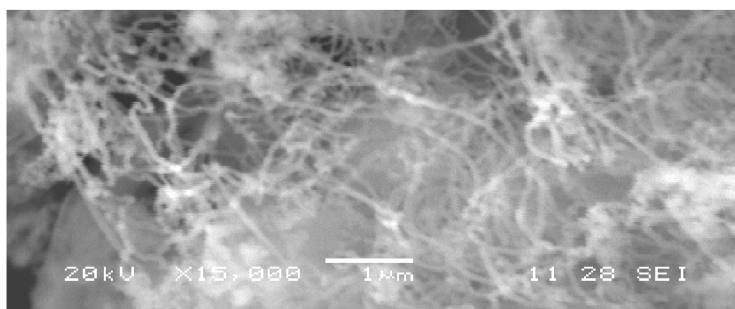


Рис. 1. Электролитический нановолокнистый осадок Si, полученный из расплава CsCl–KCl–NaCl методом вторичного восстановления [1]

Хлоридно-фторидные электролиты. Получены порошкообразные, губчатые, нано- и микроволокнистые и сплошные осадки кремния. При исследовании полученных электролитическим методом образцов кремния показано, что поликристаллические осадки кремния в зависимости от условий электролиза (температуры, концентрации кремнийсодержащих солей, катодной плотности тока, материала катода подложки) имеют вид как округлых нитей диаметром от 70 нм и выше, так и «скелетных форм» и ограненных игольчатых структур с диаметром поперечного сечения от 2 до 150 мкм. Возможно получение порошков и дендритов различного гранулометрического состава. Впервые получены сплошные осадки кремния в атмосфере воздуха [2–4].

Достоинства: а) хлоридно-фторидные смеси солей щелочных металлов позволяют создать легкоплавкие электролиты с относительно высокой концентрацией кремния в расплаве (до 5–8 мас.%); б) процесс ведут с высокими катодными плотностями тока (i_k) и с высоким выходом готового продукта – электролитического Si; в) в зависимости от условий электролиза можно получать широкий спектр структур электролитического Si, от нано- и микроволокон до сплошных осадков; г) анодного эффекта на графитовых электродах в хлоридно-фторидных системах не наблюдается даже при высоких анодных плотностях тока, что существенно отличает эти системы от фторидных солевых смесей – поэтому можно использовать графитовые аноды для электролиза; д) хорошая растворимость SiO_2 для организации процесса электролиза из природного сырья. *Недостатки:* а) не удастся получить рентгеноаморфные осадки кремния, осадки имеют, как правило, меньшую удельную поверхность и более грубую структуру (например, большую толщину

волокон), чем полученные из хлоридов; б) растворимость в кислых водных растворах, используемых для отмывки остатков электролита, смеси солей содержащих фториды хуже, чем хлоридных солей.

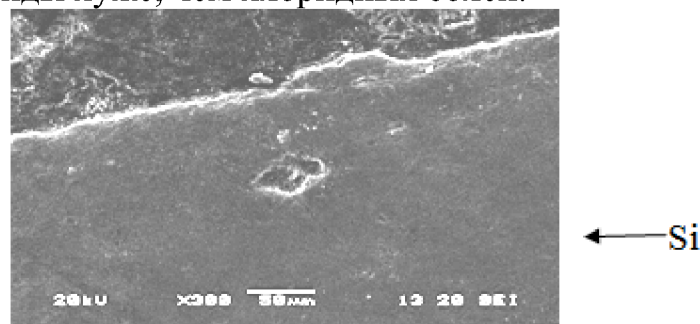


Рис. 2. Сплошной электролитический осадок Si, полученный в атмосфере воздуха из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ на подложку из графита (на снимке сверху), $T = 700^\circ\text{C}$, $i_k = 30 \text{ mA/cm}^2$ [4]

Фторидные электролиты. Получены порошкообразные, губчатые, микроволокнистые и сплошные осадки кремния [3, 5].

Достоинства: а) хорошо растворяют SiO_2 ; б) растворяют твердые оксиды с поверхности рабочего электрода подложки; в) обеспечивают высокую стабильность концентрации ионов кремния в расплаве; г) подобраны солевые смеси, имеющие низкую температура плавления эвтектической смеси и низкое давление паров кремнийсодержащих солей; д) солевые смеси на основе фторидов имеют широкий диапазон потенциалов разложения. *Недостатки:* а) не удастся получить рентгеноаморфные осадки кремния; б) осадки имеют, как правило, меньшую удельную поверхность и более грубую структуру (например, большую толщину волокон), чем полученные из хлоридов; в) на графитовых анодах в отсутствие оксид-ионов возможен анодный эффект; г) фторидные соли, как правило, содержат большее количество нежелательных примесей и процедура их очистки более энергоемка; д) фториды хуже отмываются от электролитического осадка Si, чем хлоридные соли и смеси хлоридно-фторидных солей.

Список литературы

1. Заявка на патент Рос. Федерации № 2012119053 от 10.05.2012 // Решение Роспатента о выдаче патента на изобретение от 05.02.2013.
2. 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 $\text{KCl-CsCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 277–282.
3. Мартемьянова З. С., Есина Н. О. Структура электролитических покрытий : атлас. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. С. 92–125.
4. Заявка на патент Рос. Федерации № 2012124500 от 13.06.2012 // Решение Роспатента о выдаче патента на изобретение от 01.04.2013.
5. Ryu H. Y., An Yo. S., Jang B. Yo., Lee J. S., Nersisyan H. H., Han M. H., Noh J.-S., Lee J. H. Formation of high purity Si nanofiber from metallurgical grade Si by molten salt electrorefining // Materials Chemistry and Physics. 2012. V. 137. P. 160–168.