

ВЛИЯНИЕ KI НА МОРФОЛОГИЮ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОКСИДНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

© А. В. Исаков, А. П. Аписаров, О. В. Чемезов, Ю. П. Зайков, В. Б. Малков, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, Россия, ihte_uran@mail.ru

Расплавы хлоридов и фторидов щелочных металлов, и их смесей широко используются для электролитического получения кремния. Структура электролитических осадков Si полученных из таких систем описана в литературе [1÷3]. Влияние анионов с большим ионным радиусом на структуру электролитических осадков кремния до сих пор не изучено. Поэтому целью данной работы было изучение влияния на морфологию электролитических осадков кремния добавок KI в хлоридно-фторидные электролиты на основе солей калия.

Соли и фторидно-хлоридные электролиты готовили по методике, описанной в работе [4]. Использовали индивидуальные соли KCl и KF·HF марки «х.ч.», K_2SiF_6 марки «ч.д.а.», KI марки «о.с.ч.» и диоксид кремния производства ОАО «Русский магний».

Электрохимическое осаждение кремния проводили в расплавах, мол.‰: KF(60)-KCl(30)- K_2SiF_6 (10)-SiO₂ и KF(40,5)-KCl(49,5)- K_2SiF_6 (10)-SiO₂ с добавками KI от 1 до 5 мол.‰. Процесс вели при 973 К на графитовой подложке в атмосфере воздуха в графитовом тигле, который служил анодом.

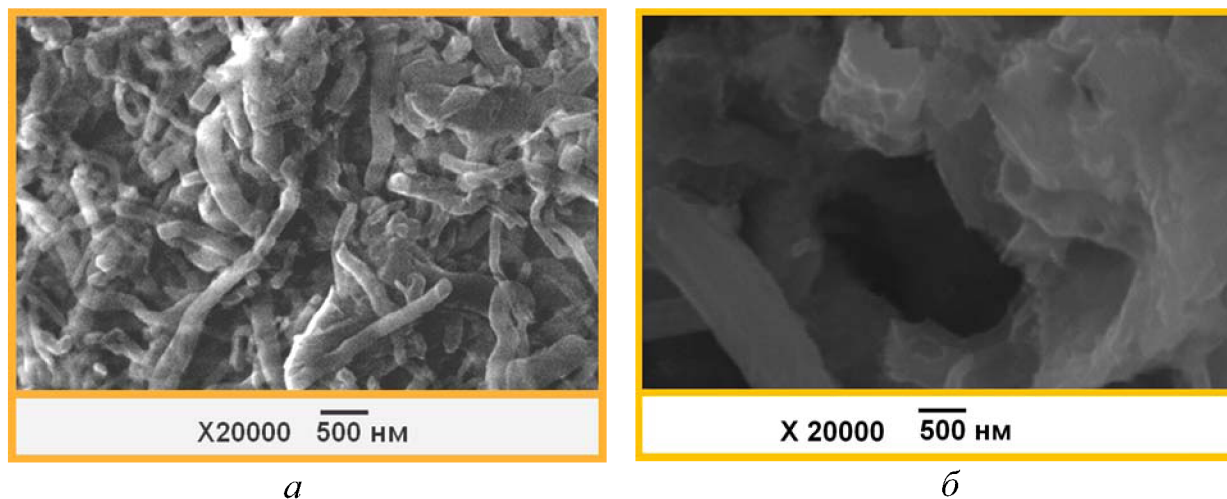


Рис. 1. SEM-микрофотографии осадка Si полученного электролизом расплава:

а – KF(60,0)-KCl(30,0)- K_2SiF_6 (10,0)-SiO_{2(нас.)} ($i_k = 0,02 \text{ A/cm}^2$, $T = 973 \text{ K}$);

б – KF(58,2)-KCl(29,1)- K_2SiF_6 (9,7)-KI(3,0)-SiO_{2(нас.)} ($i_k = 0,02 \text{ A/cm}^2$, $T = 973 \text{ K}$).

В насыщенных по оксиду кремния расплавах введение йодида калия при прочих неизменных параметрах процесса электролиза приводит к укрупнению микрочастиц осадка кремния, структура меняется с волокнистой (рис. 1, а) на преимущественно губчатую (рис. 1, б). Микрорентгеноспектральный анализ показал значительное увеличение содержания кислорода в осадке Si

полученного из электролита с добавками иодида калия. При этом структура электролитического осадка кремния в насыщенном по диоксиду кремния расплаве практически не зависит от количества KI в диапазоне от 1 до 5 мол.% и от мольного соотношения KF/KCl в диапазоне от 2 до 0,8 в расплаве растворителе.

В ненасыщенных по диоксиду кремния расплавах получены компактные слоистые осадки кремния (рис. 2), которые имеют трещины в радиальном направлении. В подобных расплавах без добавок иодида калия плотных осадков кремния получить не удалось – получаются микроволокнистые структуры кремния.



Рис. 2. Поперечные сечение осадка кремния полученного электролизом расплава $\text{KF}(40,1)\text{-KCl}(49,0)\text{-K}_2\text{SiF}_6(9,9)\text{-KI}(1,0)\text{-SiO}_{2(\text{ненас.})}$ ($i_k = 0,02 \text{ A/cm}^2$, $T = 973 \text{ K}$)

Список литературы

1. 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 $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 277–282.
2. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelo P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 62. P. 282–289.
3. Chemezov O., Apisarov A., Isakov A., Zaikov Yu. Structure silicon deposits obtained by electrolysis SiO_2 in the chloride- fluoride melts // EPD Congress 2012, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2012. P. 493–498.
4. Zaikov Yu. P., Redkin A. A., Apisarov A. A., Korzun I. V., Kulik N. P., Isakov A.V., Kataev A. A., Chemezov O. V. Silica solubility in molten fluoride-chloride electrolytes and density of $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ melts // *J. of chemical and engineering data*. 2013. № 58(4). P. 932–937.