

УДК 544.654.2

О.Б. Павленко, Ю.А. Устинова,
С.И. Жук, А.В. Суздальцев,
канд. хим. наук, Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук,
(УрФУ, ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ СИСТЕМЫ LiCl-KCl-CsCl ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ

Поскольку спрос на чистый кремний и материалы на его основе постоянно растет, то оптимизация имеющихся и разработка новых эффективных способов получения кремния является актуальной задачей. Перспективным для электролитического синтеза кремния являются расплавы на основе галогенидов щелочных металлов, содержащие соединения кремния [1–6]. Осадки кремния различной структуры и морфологии могут быть получены во фторидных, хлоридных, фторидно-хлоридных расплавах.

Одной из перспективных для получения наноматериалов (нановолокон и пленок) и сплошных покрытий кремния является водорастворимая система KF-KCl, при электролизе которой в качестве источника кремния могут быть использованы K_2SiF_6 , SiO_2 , а также $SiCl_4$. Однако присутствие в составе расплава KF приводит к повышенной химической активности расплава по отношению к материалам реактора и необходимости тщательной очистки соли от примесей типа H_2O и HF. Помимо этого низкая термическая устойчивость K_2SiF_6 при относительно высокой температуре электролиза (690-750°C) не позволяет вести электролиз при стабильном содержании электроактивных ионов кремния в расплаве.

Для снижения агрессивности расплава и температуры процесса получения кремния могут быть использованы электролиты на основе легкоплавких расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов. Такими электролитами могут выступать хлоридно-фторидные и бромидно-фторидные кремнийсодержащие расплавы с температурой плавления ниже 500 °C.

В настоящей работе для электролитического осаждения кремния применена легкоплавкая система LiCl-KCl-CsCl (температура плавления 260°C [6]) с добавкой 0,1 мас.% K_2SiF_6 по данным химического анализа. Для стабилизации кремнийсодержащих ионов в расплавах был добавлено 1 мас.% LiF. Эвтектическую смесь LiCl-KCl-CsCl готовили из индивидуальных хлоридов, предварительно очищенных от примесей зонной перекристаллизацией. Сплавление

компонентов и эксперименты проводили в стеклоуглеродном тигле в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона.

Эксперименты проводили в стеклоуглеродном тигле с исследуемым расплавом $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$, который размещали на дне кварцевой реторты с фторопластовой крышкой. В крышке крепили экранированные кварцевыми трубками стеклоуглеродный рабочий электрод, кремниевый противоэлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Для изучения кинетики электросаждения кремния из исследуемого расплава методом циклической хроновольтамперометрии использовали PGSTAT AutoLAB 302N с ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). С целью определения и компенсации омического падения напряжения в измерительной ячейке использовали процедуру прерывания тока (I-Interrupt).

Ни рисунке 1 приведены типичные вольтамперограммы, полученные в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 480°C и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1.0 В/с.

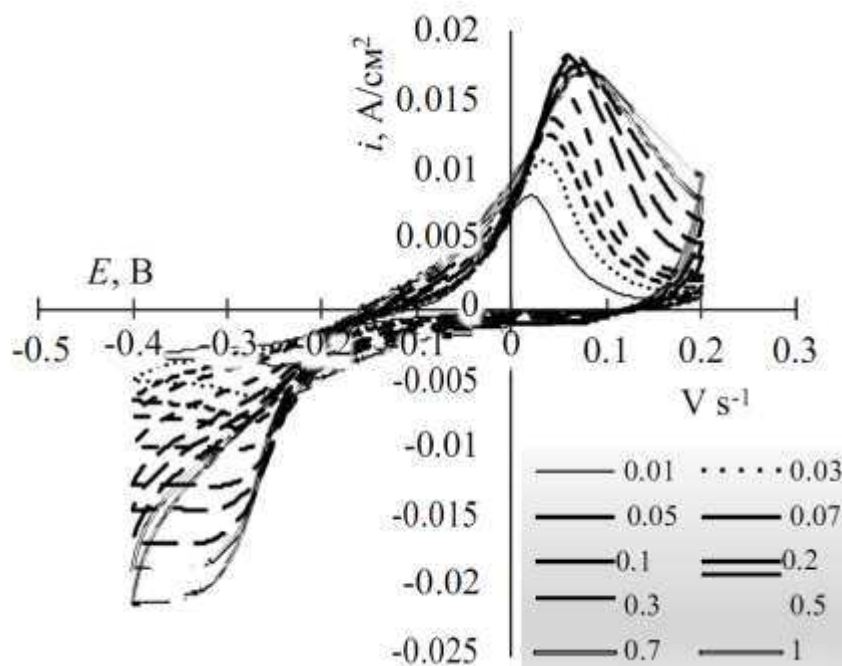


Рисунок 1 – Вольтамперограммы, зафиксированные на стеклоуглероде в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$ при 480°C в интервале скоростей развертки от 0.01 до 1.0 В/с

На приведенных зависимостях видны катодный и анодный пики, связанные с восстановлением и окислением кремния

предположительно в одну стадию. Видно, что волна электровосстановления кремния начинается при потенциалах отрицательнее -0.2 В относительно потенциала кремниевого электрода. При увеличении скорости развертки потенциала от 0.01 до 1 В/с потенциал пика электровосстановления кремния смещается от -0.25 до -0.34 В. Это указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым.

На основании электрохимических измерений для электроосаждения кремния были выбраны следующие параметры: потенциостатический электролиз при потенциале -0.40 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения.

На рисунке 2 представлена микрофотография полученного осадка кремния на стеклоуглероде. Видно, что полученный кремний представлен дендритами. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность электроосаждения кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl-KCl-CsCl .

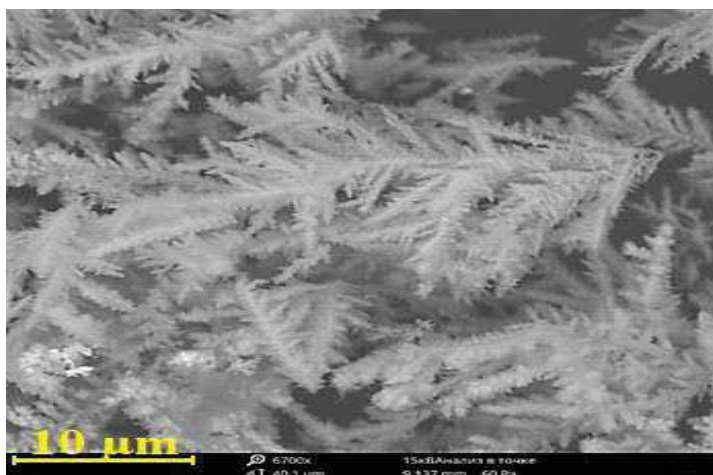


Рисунок 2 – Микрофотография осадка кремния, полученного на стеклоуглероде при электролизе расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-LiF-K}_2\text{SiF}_6$ при 480°C

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

ЛИТЕРАТУРА

1 Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.А. Исаев Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // Расплавы – 2016. – №5. – С. 441–454.

2 Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов // Расплавы – 1993. – № 5. – С. 42– 49.

3 Исаков А.В., Чанг К., Джанг С., Зайков Ю.П. Электрохимическое получение тонких пленок Si в расплавах KF-KCl-KI-K₂SiF₆ // Цветные металлы – 2017. – №11 – С. 49–54.

4 Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава KCl-K₂SiF₆ // Расплавы–2021, №2, с. 187-198.

5 Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // J. Electrochem. Soc. – 2015. – 162(9). – P. D444-D448.

6 Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы–1977– С. 133–134.