

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ $KCl-K_2SiF_6$

В настоящее время растёт спрос на кремниевые материалы. Особо чистый кремний используется в производстве полупроводниковой электроники, солнечных батарей.[1] В частности, волокна кремния применяются в качестве материала отрицательного электро-да литий-ионного аккумулятора повышенной ёмкости [2,3]. Основной сложностью исследования кинетики, влияния различных факторов на морфологию является термическая неустойчивость кремнефторидов. Образующийся низкокипящие соединения такие как  $SiF_4$  и  $SiCl_4$  негативным образом сказываются на долговечности материалов реакторов. Впервые проблему низкой стабильности кремния в расплаве осветила группа исследователей под руководством Бибера в 2011 году [4]. Однако в статье не приводятся данные про фтор-хлорные системы, достоинства которых уже не раз освещались в публикациях многих авторов [5].

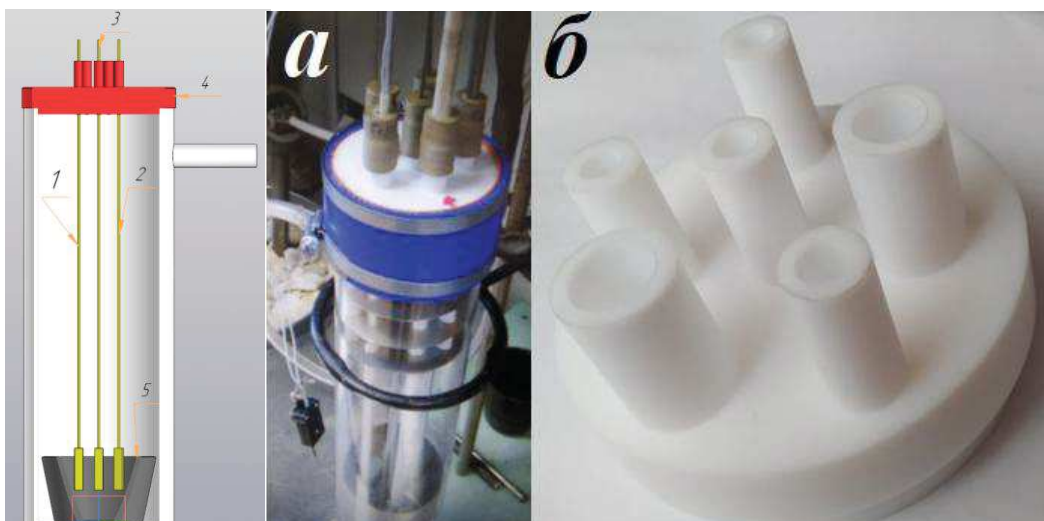


Рисунок 1 – Схемы и фотографии экспериментальной ячейки и фторопластовой крышки

1 – электрод сравнения; 2 – противоэлектрод; 3 – рабочий электрод; 4 – фторопластовая крышка; 5 – стеклоуглеродный стакан.

Целью данной работы является: методом циклической вольтамперометрии исследование стабильности кремния в расплаве  $KCl-K_2SiF_6$  и  $KCl-K_2SiF_6-SiO_2$  при температуре  $790^{\circ}C$ .

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона. Исследования проводили при помощи циклической вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB и ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Netherlands). Квазиэлектродом сравнения и противозлектродом во всех экспериментах служил кремний. Вольтамперограммы снимались с интервалом в 1 час на протяжении 8-10 часов до достижения постоянного значения концентрации при скоростях развёртки 0,1, 0,5, 1, 1,5 В/с. На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки.

На рисунке 2 представлены вольтамперограммы для системы  $KCl-K_2SiF_6$  снятые с интервалом в 1 час при скорости развёртки 0,1 В/с.

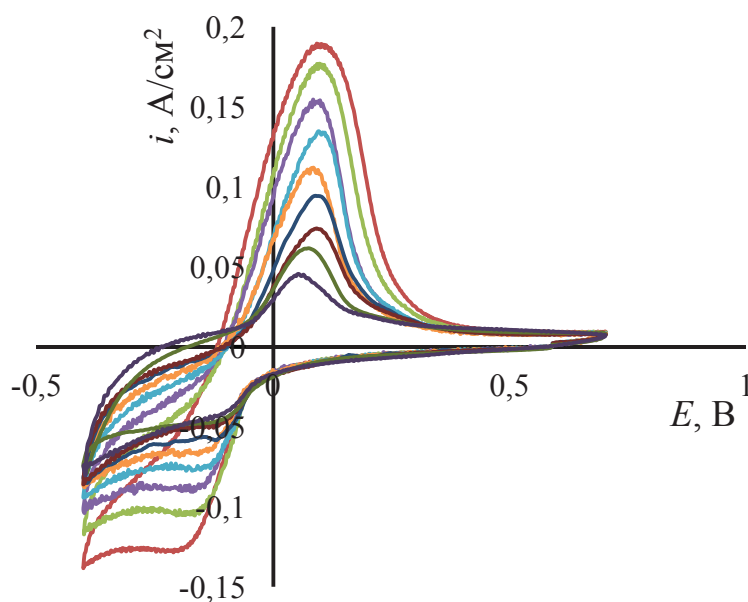


Рисунок 2– Циклические вольтамперограммы для системы  $KCl-K_2SiF_6$  снятые при скорости развёртки 0,1 В/с.

Как можно заметить по рисунку 2 с течением времени происходит снижение плотности тока пика. После математической обработки полученных экспериментальных данных и расчёта концентрации кремния на каждом временном промежутке при помощи уравнения бердзинса делахея. Так на рисунке 3 представлена кинетическая кривая, а также кинетическая кривая в полулогарифмических координатах. По последней определяли константу скорости химической реакции.

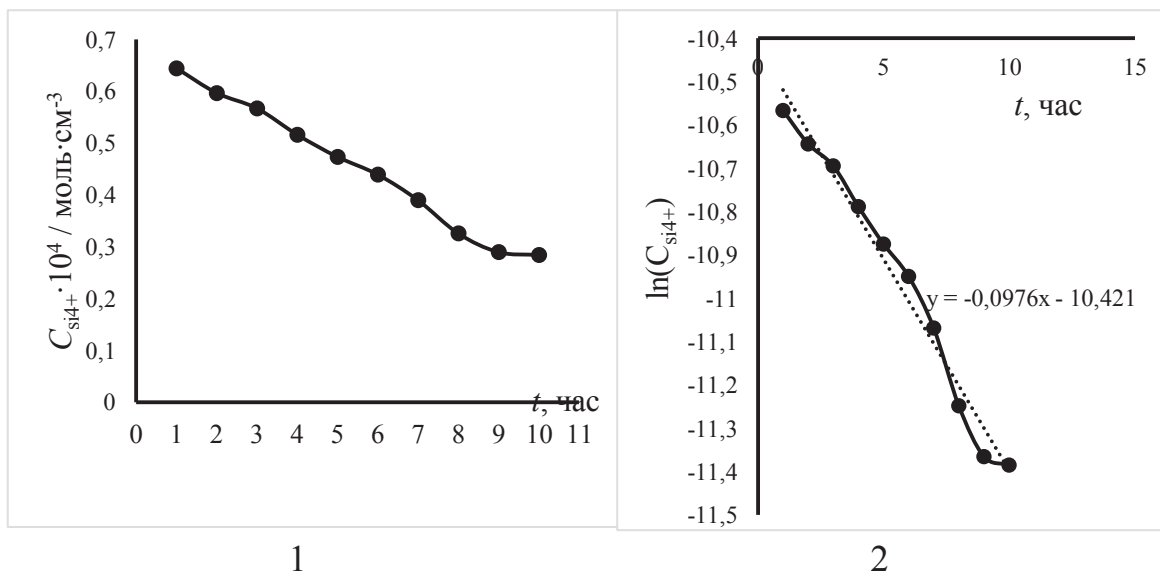


Рисунок 3– Результаты математической обработки данных о стабильности системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$

1– Кинетическая кривая, 2– Кинетическая кривая в полулогарифмических координатах

Угловой коэффициент кривой, изображённой на рисунке 3.2. представляет собой константу скорости химической реакции (1/час). При пересчёте на величины системы СИ получим  $2,71 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

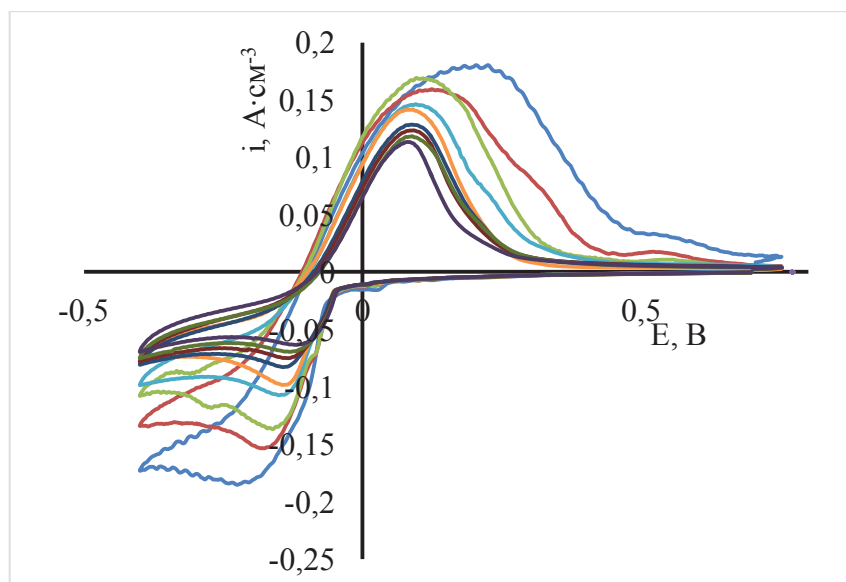


Рисунок 4– Циклические вольтамперограммы для системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  снятые при скорости развёртки 0,1 В/с.

Аналогичные исследования были проведены для системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  поскольку кислород содержащие соединения кремния не являются легколетучими, и поэтому можно предположить, что внесение кислород содержащих соединений позволит существенно увеличить стабильность ионов кремния в исследуемой системе. На рисунке 4 представлены вольтамперограммы при скорости развёртки 0,1 В/с.

Так же, как и предыдущем случае, полученные данные обработали и построили кинетические кривые для установления величины константы скорости химической реакции, представленные на рисунке 5.

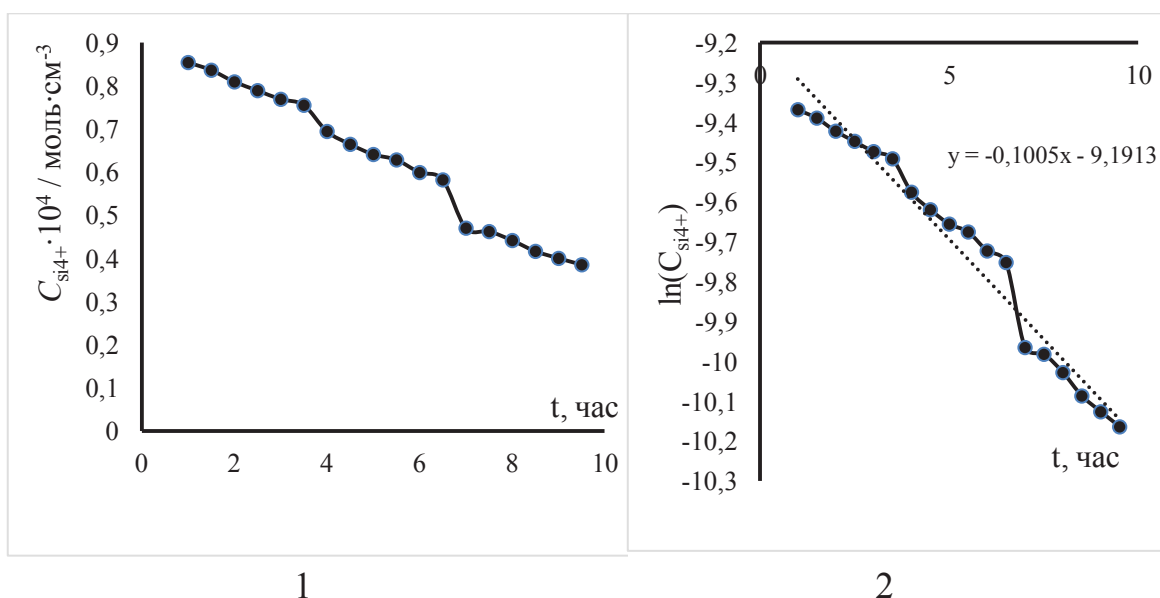


Рисунок 5– Результаты математической обработки данных о стабильности системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$   
 1– Кинетическая кривая, 2– Кинетическая кривая в полулогарифмических координатах

Значение константы скорости химической реакции в системе СИ численно равно  $2,79 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

Вывод: в малофторидных системах наблюдается низкая стабильность кремния в расплаве. В сравнении с системами на основе фторидов щелочных металлов значение константы скорости больше на 2-3 порядка. Кислород содержащая добавка влияния на стабильность кремния в расплаве не оказывает.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Elwell, Mazingira (December 1981) to be published.

2. S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil, *J. Power Sources* 119 (2003) 591.
3. U. Kasavajjula, C.S. Wang, A.J. Appleby, nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources* 163 (2007) 1003.
4. Bieber, A. L., Massot, L., Gibilaro, M., Cassayre, L., Chamelot, P., & Taxil, P. (2011). Fluoroacidity evaluation in molten salts. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5022-5027.