

УДК 621.793.4.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ ЙОНІВ БОРУ ТА КРЕМНІЮ ІЗ ХЛОРИДНО-ФЛУОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

© 2009 З. М. Проценко

На основі хроновольтамперометричних (полярографічних) досліджень встановлено механізм процесів електровідновлення бору та кремнію із комплексних хлоридно-флуоридних розплавів на індиферентних електродах. Встановлено фазовий, елементний склад і мікроструктуру порошкоподібного продукту на основі кремнію і бору, отриманих методом електролізу.

Ключові слова: електровідновлення, електроліз, розплави, кремній, бор, полярографія.

Вступ

Одним із перспективних методів отримання кремнію та його боридів є електроліз сольових розплавів [1-2]. В роботі [3] вважається, що електровідновлення Si (IV) із розплаву KF – KCl – K₂SiF₆ протікає через ряд послідовних стадій (від 2 до 4) з утворенням проміжних сполук. Проблеми електрохімії металів і неметалів у йонних розплавах і електросинтезу бінарних сполук присвячені роботи [4-8].

Для встановлення технологічних параметрів процесу електрохімічного одержання кремнію певне значення має не тільки дослідження механізму електровідновлення бору та кремнію, а також встановлення взаємозв'язку між параметрами процесу електролізу і фазовим (елементним) складом та дисперсністю порошкоподібного продукту. На даний час повної ясності в механізмі електровідновлення кремнію ще не знайдено і до того ж, не завжди полярографічні дослідження доповнюються структурно-фазовими, тому ці дослідження є актуальними і перспективними.

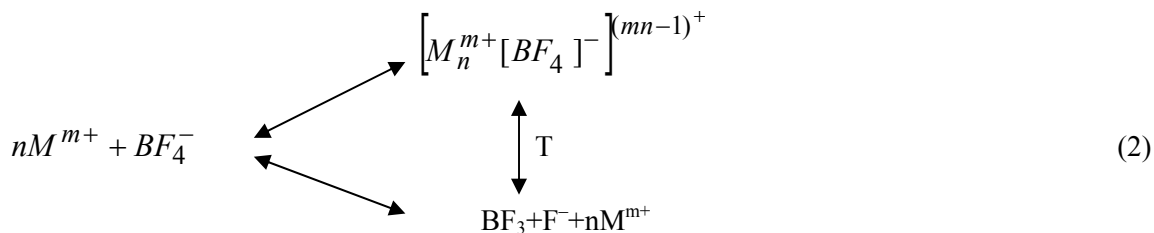
Катіон-аніонна взаємодія в розплавах з вмістом KBF₄. Геометрична будова аніону BF₄⁻ відповідає тетраедричній конфігурації по зв'язкам B–F. В роботі [9] вказується на ймовірність утворення у флуорборатних розплавах двох видів електроактивних частинок (е.а.ч), концентрація яких визначається конкуренцією між двома механізмами: термічною дисоціацією і катіон-аніонною взаємодією.

Для флуоридних розплавів, які містять бор, з урахуванням обох факторів дисоціації альтернативна схема цього процесу може бути представлена таким чином:



Але повна енергія аніону BF₄⁻ більша за суму повних енергій молекули BF₃ та іону F⁻ на величину E = 0,38eВ, таким чином дисоціація "ізолюваного" іону BF₄⁻ відповідно схеми неможлива.

Із приведених в роботі [9] квантовомеханічних розрахунків та електрохімічних досліджень витікає, що процес формування е.а.ч. в розплавах, які містять бор, відбувається через стадію утворення катіонних аніонів (металокомплексів) згідно схеми катіон-аніонної взаємодії аніону BF₄⁻ з катіонами металів:



- де m - заряд катіону, n - порядок реакції по катіону.

Специфічними в іонних розплавах є процеси катодного відновлення аніонів. В даному випадку виділення бору на катоді пов'язано з утворенням металокомплексу виду

$[M_n^{m+}[BF_4]]^{(mn-1)+}$. В розплавах K_2SiF_6 , згідно роботи [10], утворює флуоридні комплекси, які включають октаедричний аніон $[SiF_6]^{2-}$ і катіон лужного металу, і мають кубічну решітку подібну до структури антифлюориту.

В роботі [11] проведена квантовохімічна оцінка стадійності двоелектронних процесів відновлення у флуоридних розплавах із вмістом бору і зроблений загальний висновок для всіх аніонів типу TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , AlF_6^{2-} , BF_4^- , але дані для аніону SiF_6^{2-} у роботі відсутні. Таким чином, в електродних процесах крім дифузійного можна допустити кінетичний контроль швидкості катодного процесу.

Аналіз поляризаційних залежностей. При аналізі хроновольтамперограм (полярограм) зворотного виділення металів на твердих електродах в граничних випадках використовують рівняння, які безпосередньо витікають із відношення Нерста-Тюріна:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^+]}$$

Для випадку повільної дифузії за наявності деполаризатора, $[M] \sim i$ і в цьому випадку застосовується рівняння Гейровського-Ільковича:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i},$$

а при уповільненому розряді іонів деполаризатора має місце рівняння Фрумкіна-Багоцького:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_d - i},$$

де φ – потенціал катоду; i – густина струму; i_d – гранична густина струму; n_e – заряд іону.

Аналіз полярограм дозволяє судити про характер електродних реакцій, величини напруг розкладу, потенціали виділення металів тощо.

1. Методика досліджень

Вимірювання проводили за триелектродною схемою в потенціодинамічному режимі на потенціостаті ПП-50-1 з програматором ПР-8. В якості індикаторних електродів використовували циліндричні електроди із скловуглецю, графіту, а допоміжного - пластину із графіту. Відношення площин катоду до аноду складало $\approx 1/(50 \div 100)$. Потенціал фіксували відносно платинового електроду зрівняння. Хроновольтамперограми знімали при швидкості поляризації індикаторного електроду $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$ В/с. Використовували оксидно-сольові суміші наступного складу: $KCl-KBF_4$, $KCl-KBF_4-K_2SiF_6$, $(KCl-KBF_4-K_2SiF_6)_{\text{евт.}} + (1-4)\% SiO_2$. Температуру розплаву задавали в діапазоні (773-873) К. Більш детально методику хроновольтамперометричних досліджень описано в роботах [12-13].

Катодом при електролізі слугували пластини із Ст. 3, як анод використовували графіт. Електроліз проводили у тиглі із скловуглецю, густина струму задавали у межах $(0,01 - 0,2) \cdot 10^4$ А/м². Катодний осад відмивали від сольових домішок у підкисленій хлоридною кислотою киплячий дистильованій воді декілька разів методом декантації, потім сушили та зважували. Рентгенофазовий аналіз продукту електролізу проводили за допомогою дифрактометру ДРОН-2.0 в K_{α} - випромінюванні Cu та приладу D 5000 фірми Siemens з автоматичною розшифровкою рентгенограм. Дослідження дисперсності порошкоподібного продукту з одночасним визначенням його якісного та кількісного складу проводили методом рентгенівського мікроаналізу за допомогою растрового електронного мікроскопу – мікроаналізатору РЕММА-102-02.

2. Електровідновлення бору із розплаву $KBF_4 - KCl$ на скловуглецевому та графітовому електродах

На рис.1, а представлена хроновольтамперограма (полярограма) електровідновлення комплексного іону бору на графітовому індикаторному електроді. За катодною хвилею ми визначили потенціал розрядження комплексного іону, який дорівнює $\varphi_{1,1/2} = -2,45$ В, на зворотній кривій пік максимуму дорівнює $\varphi_{2,звр.} = -1,70$ В. Різниця цих величин ($\Delta\varphi = 0,75$ В) вказує на незворотність процесу електровідновлення бору на графіті (рис.1 а, крива 1). На кривій 2 (рис. 1 а) фіксується ще одна додаткова хвиля з потенціалом $\varphi_{1/2} = -1,75$ В, яка також відповідає електровідновленню бору (ця полярограма знята при більшій чутливості за струмом) і вказує на двостадійність цього процесу. Потенціал розкладання електроліту дорівнює $\approx 3,40 - 3,50$ В, а

$\varphi_{звр.} = -2,55$ В, що також вказує на незворотність процесів на графітовому електроді. Хроновольтамперограма на скловуглецевому електроді представлена на рис.1 б, із якої чітко видно, що розряд йону бору протікає в дві стадії, яким відповідають дві хвилі на полярограмі ($\varphi_{1,1/2} = -1,20$ В, $\varphi_{2,1/2} = -1,70$ В).

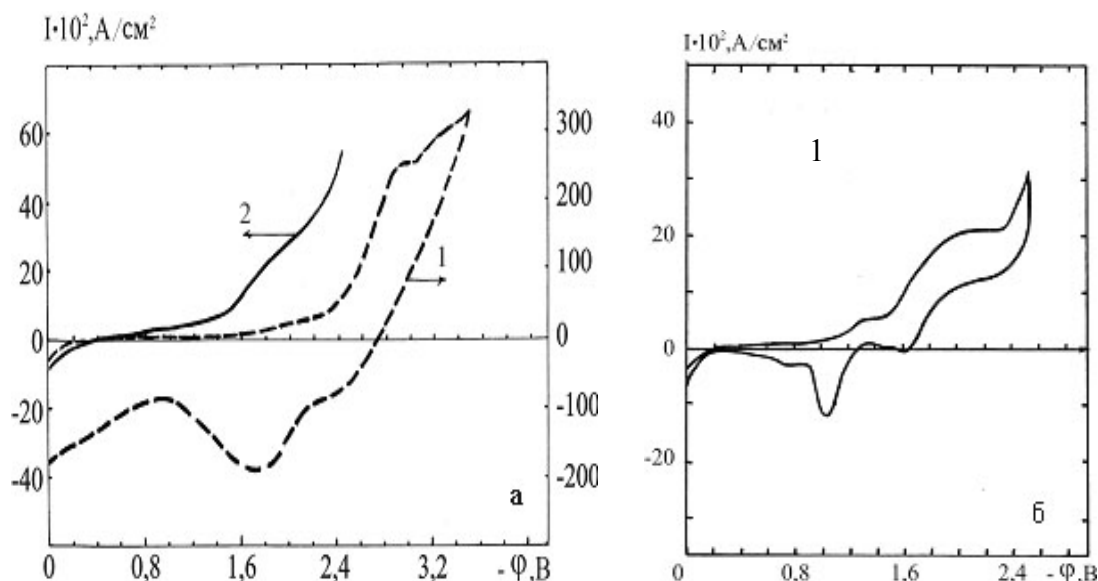


Рис. 1. Вольтамперограма розплаву KCl-KBF₄ на графітовому (а) і на скловуглецевому (б) індикаторних електродах.

Максимуми піків на зворотній полярограмі майже співпадають з потенціалом прямої залежності, $\varphi_{1,звр.} = -1,00$ В, $\varphi_{2,звр.} = -1,60$ В, $\Delta\varphi_1 = 0,20$ В, $\Delta\varphi_2 = -0,10$ В. Таким чином, процес електровідновлення бору на скловуглецевому електроді протікає в дві стадії, та ці реакції є зворотними. У роботі [4] в розплаві NaCl-KCl-KBF₄ спостерігався одностадійний процес електровідновлення бору, а на можливість двостадійного процесу електровідновлення бору вказувалось у роботі [9]. Аналіз полярограм за залежністю φ від $\lg \frac{i}{i_d - i}$ з розрахунком чи-

сельного значення електронного переходу процесу електровідновлення бору за кутом нахилу основних хвиль, підтверджує, що на першій стадії відбувається приєднання одного електрону до електроактивної частинки, а на другій двох електронів. Різницю в ході полярограм на різних індикаторних електродах можна пояснити наявністю пор в графітовому електроді, а також можливістю утворення карбіду бору. На утворення карбіду бору вказує чіткий (другий) пік на зворотній залежності.

3. Поляризаційна залежність для системи KCl-KBF₄-K₂SiF₆-SiO₂

Для запобігання можливості взаємодії між продуктами електровідновлення і матеріалом електроду, в подальших дослідженнях як індиферентний індикаторний електрод ми обрали скловуглець. Електровідновлення бору із розплаву KCl-KBF₄ досліджено в нашій роботі [13], але в іншому температурному інтервалі. При додаванні до суміші KCl-KBF₄ солі K₂SiF₆ та оксиду SiO₂ повинні фіксуватися додаткові хвилі, що нами і було виявлено.

Підсистема KCl-KBF₄-K₂SiF₆. На рис. 2 а представлено полярограму від розплаву KCl-KBF₄-K₂SiF₆ на скловуглецевому електроді. На прямій залежності фіксуються дві хвилі, перша (яка ймовірно складається із двох) відповідає розряду йону бору, а друга – силіцію, $\varphi_{1,1/2} = -(1,5 - 1,6)$ В, $\varphi_{2,1/2} = -2,4$ В. Зворотні піки фіксуються при $\varphi_{1(обор.)} = -0,4$ В, $\varphi_{2(обор.)} = -1,4$ В, $\varphi_{3(обор.)} = -2,4$ В. Хвиля електровідновлення силіцію, при даних умовах зняття хроновольтамперограми не розділяється.

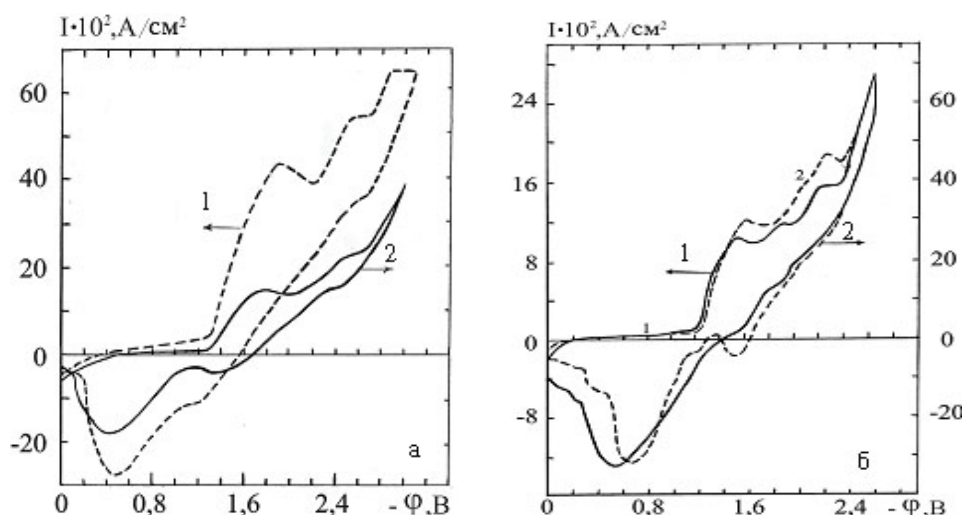


Рис. 2. Хроновольтамперограма від розплаву $\text{KCl-KBF}_4\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (а) і $\text{KCl-KBF}_4\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ (б) на скловуглецевому катоді при різних чутливостях за струмом.

Система $\text{KCl-KBF}_4\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$. На рис. 2 б представлено полярограму електровідновлення бору та силіцію із розплаву $\text{KCl-KBF}_4\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ на скловуглецевому електроді. На прямій полярограмі фіксується одна хвиля електровідновлення бору, та дві – силіцію (крива 1), $\varphi_{1/2} = -1,4$ В, $\varphi_{2/2} = -1,9$ В, $\varphi_{3/2} = -2,1$ В, $\varphi_4 > -2,6$ В. На зворотній кривій першої хвилі, яка відповідає відновленню бору, виявлено два піки $\varphi_{1(\text{обор.})} = -0,7$ В, $\varphi_{2(\text{обор.})} = -1,2$ В, а другій і третій хвилі на зворотній залежності відповідає один чіткий пік при $\varphi = -1,5$ В, та перегин при $\varphi = -1,7$ В. Таким чином процес електровідновлення оксифлуоридного комплексу силіцію протікає в дві стадії (на що вказувалось також у роботі [14]): $\text{Si(IV)} + 2e \rightarrow \text{Si(II)} + 2e \rightarrow \text{Si}^0$. Слід відмітити, що ймовірно, деякі перегини на зворотній хвилі відповідають утворенню карбідів силіцію, можливість утворення яких відображає діаграма плавкості системи Si-C. Аналіз полярограм (додаткові хвилі та деякі перегини) вказує на можливість утворення боридів силіцію, що витікає із відповідної діаграми плавкості системи Si-B і підтверджується нами при проведенні електролізу при високих густинах струму і встановленні фазового складу продукту електровідновлення.

3. Встановлення фазового та елементного складу продукту електролізу.

На основі експериментальних досліджень встановлено, що фазовий склад продукту електролізу в значній мірі залежить від густини струму електролізу і складу електроліту. Так, на рисунку 3 представлена рентгенограма від порошкоподібного зразка, одержана за допомогою приладу D 5000 фірми Siemens. Аналізуючи рентгенівські дані, можна констатувати, що при електролізі із даного розплаву відновлюється, в основному, чистий кремній з дуже незначною домішкою бору (аморфне гало на початку рентгенограми). Але необхідно відмітити, що в продукті електролізу можливі також домішки боридних фаз, які рентгенівським методом не визначаються. Нами встановлено, що із вищевказаного розплаву виділяється кремній не залежно від матеріалу електроду (сталь, графіт) при дослідженій густині струму $(0,07 - 0,17) \cdot 10^4$ А/м² і напрузі (2,3–2,8) В. Утворення силіцидів заліза відбувається тільки на підкладці із сталі, в порошкоподібному продукті силіциди не виявлені, на що вказувалось також у попередній роботі [15].

Елементний та гранулометричний склад порошкоподібного продукту електролізу визначали методом рентгенівського мікроаналізу і електронної мікроскопії. На рис. 4 представлений спектр від порошкоподібного продукту електролізу, знятий спектрометром хвильової дисперсності. Елементний склад продукту електролізу відповідає кремнію з незначною домішкою залишків сольової фази (F, K), яка після додаткового очищення видаляється із продукту. На жаль, бор даним методом аналізу не визначається. На основі мікроскопічних досліджень визначений гранулометричний склад продукту електролізу. На рис. 4 представлений мікрознімок від порошкоподібного продукту, отриманого із розплаву $\text{KCl-KBF}_4\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, із якого видно, що частинки не мають чіткої кристалічної будови, а складаються із декількох частинок неправильної форми із розміром порядку 1 – 20 мкм.

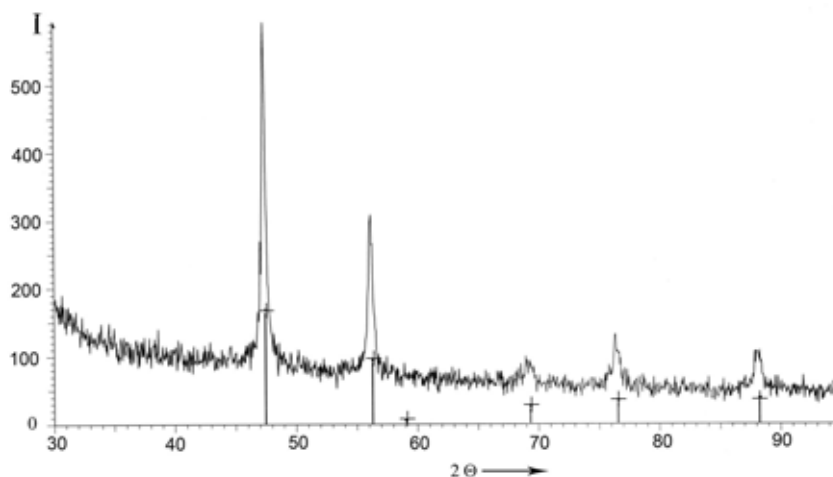


Рис. 3. Рентгенограма від порошкоподібного продукту електролізу: + табличні дані для фази Si.

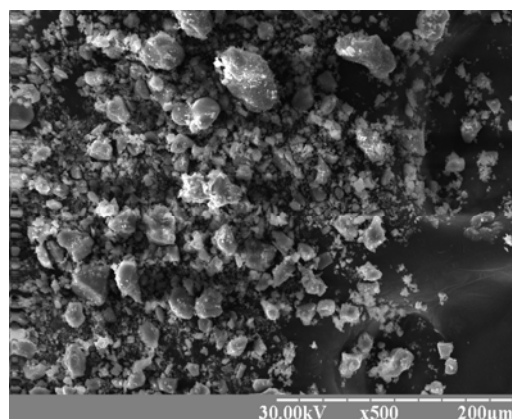
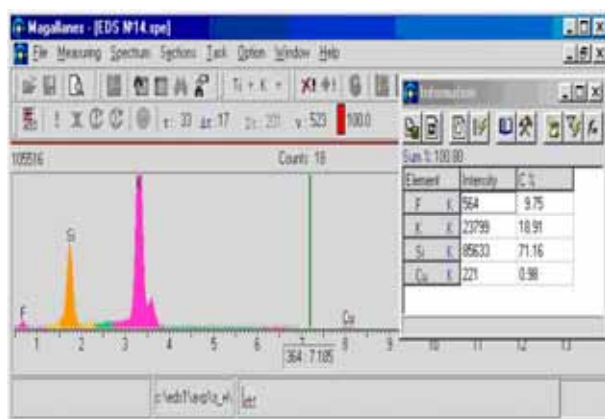
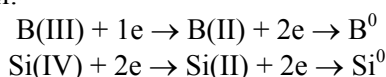


Рис. 4. Спектр порошкоподібного продукту знятий у режимі вторинних електронів і мікроструктура порошку, отриманого із розплаву $KCl-KBF_4-K_2SiF_6-SiO_2$.

Таким чином, процеси електровідновлення комплексних йонів бору та силіцію протікають в дві стадії за наступними схемами:



Фазовий склад порошкоподібного продукту, отриманого із розплаву $KCl-KBF_4-K_2SiF_6-SiO_2$, відповідає кремнію. При даних умовах електролізу порошкоподібний продукт має високий ступінь дисперсності із розміром частинок 1 – 20 мкм.

Література

1. Чернов Р.В., Мошненко В.М., Сторчак Н.Н. Электролит для получения металлического кремния электролизом из расплавов. А.с. 460326 (СССР). – Опубл. в Б.И. – 1975. – №6. – с. 53.
2. Бугаєнко В.В., Проценко З.М., Чередник І.М. Электролит для одержання порошку кремнію. Патент на винахід № 80951 від 26 листопада 2007 р.
3. Исследование электродных процессов при выделении кремния из ионных расплавов. /Делимарский Ю.К., Чернов Р.В., Бойко О.И., Андрийко А.А. //В кн.: Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. – 1983.- Ленинград: Наука. – С. 65.
4. Туманова Н.Х., Девяткин С.В., Бойко О.И. Электрохимия тугоплавких металлов в ионных и ион-органических расплавах //УХЖ.- 2004.- Т.70, №7-8.- С. 78-84.

5. Electrochemical preparation of silicon and its alloys solid oxides in molten calcium chloride /X. Jin, P. Gao, D. Wang, X. Hu //Angew. Chem. Int. Ed.- 2004.-V. 43.- P. 733-736.
6. Мальшев В.В., Ускова Н.Н., Соловьев В.В. Электроосаждение дисперсных порошков бора, кремниевых покрытий и электрохимический синтез боридов и силицидов хрома //Известия вузов. Цветная металлургия.-2003.- №3.- С. 52-58.
7. Kharchenko V.V. Solar grade silicon obtaining with application of solar heating //Mold. J. Physic. Sci.- 2007.-V. 6, №2.- P. 239-244.
8. Мальшев В.В. Электрохимический синтез порошков тугоплавких соединений металлов IV-VIA групп Периодической системы элементов из ионных расплавов //Известия вузов. Цветная металлургия.-2004.- №3.- С. 60-70.
9. Циклаури О.Г., Соловьев В.В., Шаповал В.И. Влияние состава электролита на процесс электровосстановления металлов //УХЖ.- 1990.- Т.56, №11.- С-1123-1128.
10. Буряк Н.И., Воронин Б.М. Фториды ряда металлов в низкотемпературных расплавах и высокотемпературных электролитах //УХЖ.- 2005.- Т.71, №11-12.- С. 48-54.
11. Соловьев В.В., Кузмич О.В., Шаповал В.И. Квантовохимическое исследование стадийности многоэлектронных процессов электровосстановления в борсодержащих вторичных расплавах //УХЖ.- 1996.- Т.62, № 5-6.- С. 11-14.
12. Бугаенко В.В., Проценко З.М., Гудакова Г.О., Шумакова Н.І. Фазовий, елементний склад та мікроструктура електролітично отриманих порошкоподібних продуктів на основі силіцію, титану, бору та їх сполук. //Вісник СумДУ.-2004.-№10(69).-С.196-205.
13. Проценко З.М. Особливості процесу розрядження бору із хлоридно-фторидних розплавів. //Збірник наукових праць СумДПУ, Суми: СумДПУ, 2003.- С. 87-92.
14. Мальшев В.В., Писаренко А.Д., Шаповал В.И. Электролитические кремниевые покрытия и порошки силицидов хрома из галогенидно - оксидных расплавов //Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 11. – С. 76 – 83.
15. Проценко З.М., Бугаенко В.В. Фазоутворення в системі на основі Fe, В та Si //Матеріали X Міжнародної конференції ФТТП.- Івано-Франківськ: ПрНУ, 2005.- С.136.

Поступила в редакцію 18 апреля 2009 г.

З. Н. Проценко. Особенности процесса электровосстановления комплексных ионов бора и кремния из хлоридно-фторидных расплавов.

На основе хроновольтамперометрических исследований установлен механизм процессов электровосстановления бора и кремния из комплексных хлоридно-фторидных расплавов на индифферентных электродах. Установлен фазовый, элементный состав и микроструктура порошкообразного продукта на основе кремния и бора, полученного методом электролиза.

Ключевые слова: электровосстановление, электролиз, расплавы, кремний, бор, полярография.

Z. M. Protsenko. Peculiarity of electroreduction processes of complex ions of boron and silicon from chloride-fluoride melts.

On the basis of chrono-voltamperometrical measurements the mechanism of electroreduction processes of boron and silicon from complex chloride-fluoride melts on indifferent electrodes is established. The phase and elemental composition and also the microstructure of powder-like products on basis of silicon and boron obtained by electrolysis are established.

Keywords: electroreduction, electrolysis, melt, silicon, boron, polarography.