

УДК 544.65:544.4:546.28

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ КРЕМНИЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СЕРЕБРА И СТЕКЛОУГЛЕРОДА В РАСПЛАВЕ $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$

© С.И. Жук, Л.М. Минченко, О.В. Чемезов, Ю.П. Зайков

Ключевые слова: расплав солей; кремний; линейная вольтамперометрия; необратимый процесс.

Методом линейной вольтамперометрии изучалось электровосстановление ионов кремния на стеклоуглеродной и серебряной подложках в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ в инертной атмосфере при температурах 700 и 725 °С. Установлена необратимость процесса. Определены коэффициенты диффузии ионов Si^{4+} в объеме расплава и коэффициенты переноса α .

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес представляет получение нановолокон кремния, используемых в качестве материала анода литиевых химических источников тока [1, 2]. Кроме того, сплошные покрытия из кремния могут быть применены для получения элементов солнечных батарей [3]. И те, и другие структуры могут быть получены электролизом кремнийсодержащих расплавов солей. Для управления процессом получения кремния определенной структуры важно знать кинетику его электровосстановления из исследуемого расплава на различных подложках.

Данные по механизму восстановления ионов кремния в галогенидных расплавах очень противоречивы. В работе [4] в расплаве солей $\text{NaCl-KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ авторы установили двухстадийный механизм разряда Si (IV) . В работе [5] предположено, что одностадийный процесс восстановления Si (IV) в расплаве солей $\text{KF-LiF-K}_2\text{SiF}_6$ носит квазиобратимый характер. Авторы работы [6] предполагают, что процесс разряда Si (IV) из расплава $\text{KF-NaF-Na}_2\text{SiF}_6$ идет в одну стадию, и лимитирующей стадией является диффузия ионов Si (IV) .

В нашей работе методом линейной вольтамперометрии исследовано электровосстановление ионов кремния Si (IV) из расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на серебряном торцевом и стеклоуглеродном полупогруженном электродах при температурах 700 и 725 °С в инертной атмосфере.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в атмосфере аргона высокой чистоты в герметичной трехэлектродной стальной ячейке со шлюзом для замены рабочего электрода. В качестве контейнера для расплава солей использовали тигель из стеклоуглерода марки СУ2000.

Исследования проводили в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ с мольным отношением $\text{KF/KCl} = 2$ и содержанием кремния в расплаве, равным $5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Электрохимическое исследование проводили методом линейной вольтамперометрии с помощью потен-

циостата-гальваностата AUTOLAB 302N. Скорость развертки потенциала варьировали от 0,05 до 0,5 В/с. Измерения проводили в интервале потенциалов от -0,50 до +0,50 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения.

При вольтамперных измерениях использовали рабочий торцевой электрод из серебряной проволоки диаметром 2 мм в трубке из нитрида кремния или полупогруженный рабочий электрод из стеклоуглеродной пластины (СУ-2000) толщиной 2 мм.

В качестве противоиэлектрода и квазиэлектрода сравнения служили полупогруженные электроды в виде штабиков из монокристаллического кремния (марка ЗАЗ КЭФ 0,01-42,5 с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см). Рабочая поверхность этих электродов, помещенная в расплав, составляла 2–3 см². Эти значения в несколько раз превышали рабочую поверхность рабочих электродов из Ag или стеклоуглерода.

Солевую смесь из хлорида калия (марки «чда»), фторида калия кислого (марки «чда») и гексафторсиликата калия (марки «чда») сушили на воздухе в стеклоуглеродном тигле при плавном подъеме температуры до 300 °С, затем переплавляли на воздухе при $t = 750$ °С и выдерживали при этой температуре в течение нескольких часов, охлаждали и хранили в эксикаторе.

Перед началом электрохимических измерений проводили очистной электролиз с дополнительным рабочим электродом из графита «марки АРВ» большой площади.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперометрические зависимости в кремнийсодержащем расплаве солей были получены на электродах из серебра и стеклоуглерода и приведены на рис. 1–2.

На всех экспериментальных зависимостях наблюдался только один катодный и, соответственно, один анодный пик плотности тока. Следовательно, можно предположить, что в условиях наших экспериментов электровосстановление Si (IV) на изучаемых подложках происходит в одну стадию.

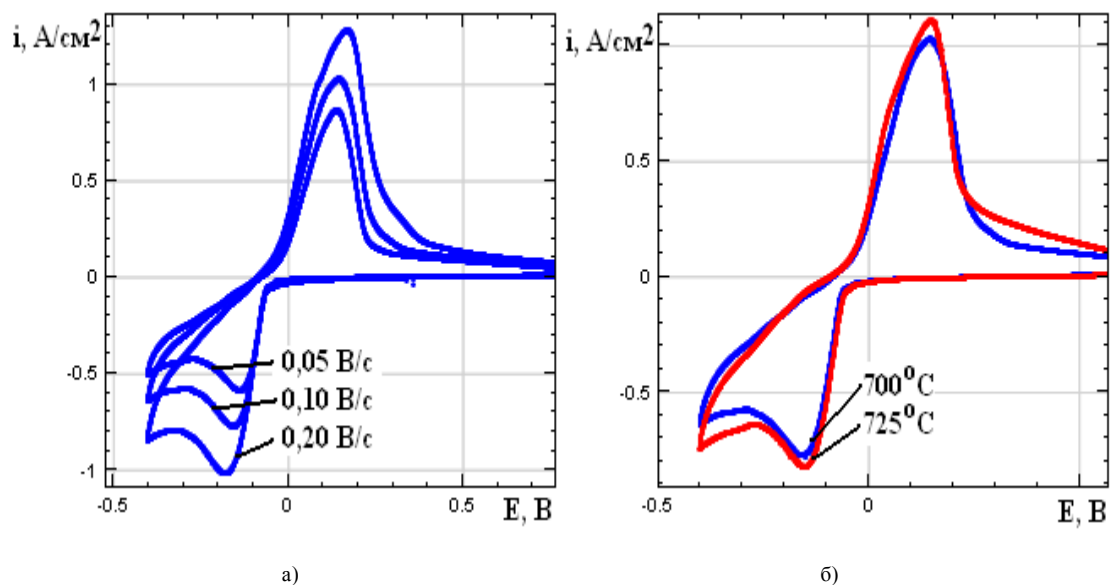


Рис. 1. Вольтамперометрические зависимости на полупогруженном электроде из стеклоуглерода: а) при $t = 700$ °С в зависимости от скорости развертки потенциала; б) при скорости развертки потенциала 0,10 В/с в зависимости от температуры

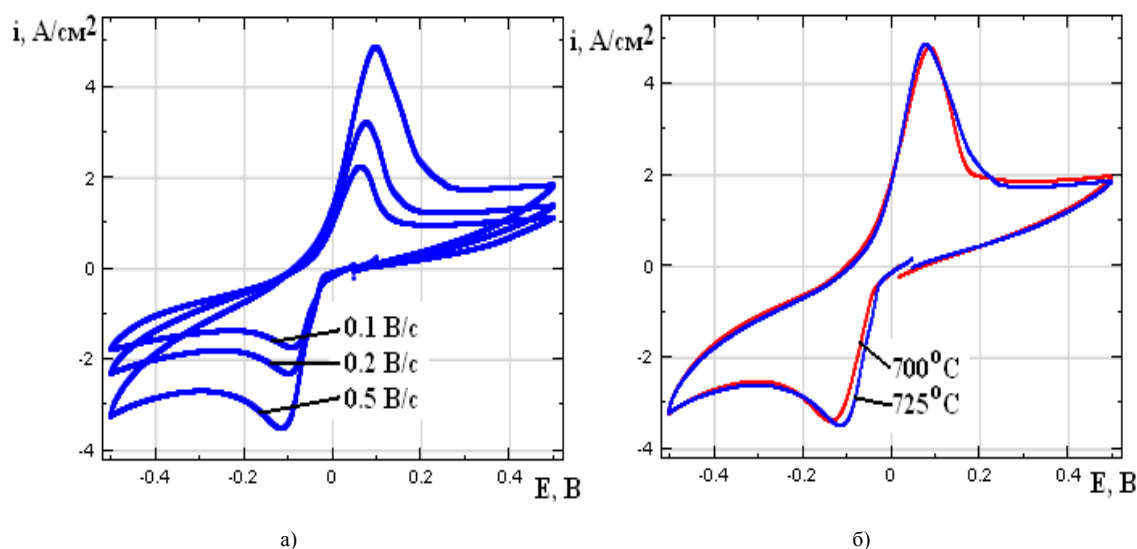


Рис. 2. Вольтамперометрические зависимости на торцевом электроде из серебра: а) при $t = 700$ °С в зависимости от скорости развертки потенциала; б) при скорости развертки потенциала 0,50 В/с в зависимости от температуры

Известно [7], что для процессов, лимитируемых диффузией ионов электроактивного вещества из объема электролита к поверхности электрода, справедливо следующее уравнение:

$$E_{pa} - E_{pk} = 2,22 \frac{RT}{nF}, \text{ В.} \quad (1)$$

Для процессов, лимитируемых скоростью переноса заряда, разность $(E_{pa} - E_{pk})$ является также функцией скорости развертки потенциала [7].

В табл. 1 приведены значения $(E_{pa} - E_{pk})$, рассчитанные по уравнению (1) при температуре 725 °С, и экспериментальные данные разности $(E_{pa} - E_{pk})$ для электродов из стеклоуглерода и серебра, полученные при той же температуре и скорости развертки потенциала 0,50 В/с.

Таблица 1

Разности потенциалов $(E_{pa} - E_{pk})$ для обратимого процесса и экспериментальные разности $(E_{pa} - E_{pk})$, полученные из вольтамперных кривых на стеклоуглероде и серебре

	$(E_{pa} - E_{pk}), \text{ В}$
Рассчитанная	0,048
Экспериментальная на СУ	0,781
Экспериментальная на Ag	0,193

Как видно из данных табл. 1, экспериментальные значения разности $(E_{pa} - E_{pk})$ существенно превосходят значения $(E_{pa} - E_{pk})$, рассчитанные для процессов, контролируемых только диффузией ионов электроактивного вещества к поверхности электрода.

Отметим, что значения разности ($E_{pa} - E_{pk}$), полученные в эксперименте, зависят от материала подложки рабочего электрода. На рабочем электроде из серебра величина ($E_{pa} - E_{pk}$) меньше, чем на стеклоглереде.

Критерием того, что лимитирующей стадией процесса является перенос заряда, служит линейная зависимость пика катодной плотности тока от квадратного корня из скорости развертки потенциала.

Еще одним доказательством того, что лимитирующей стадией процесса электровосстановления Si является перенос заряда, служит смещение потенциала катодного пика в отрицательную область при увеличении скорости развертки потенциала. Зависимость потенциала катодного пика плотности тока от логарифма скорости развертки потенциала при этом носит линейный характер.

На рис. 3 и 4 представлены критериальные экспериментальные зависимости пика катодной плотности тока от корня квадратного от скорости развертки потенциала, а также зависимости потенциала катодной плотности тока от натурального логарифма скорости развертки потенциала для рабочих электродов из стеклоглереда и серебра.

В обоих случаях наблюдается линейная зависимость как в координатах $i_p^c - v^{1/2}$, так и в координатах $E_p^c - \ln(v)$, что служит доказательством необратимости процессов восстановления ионов Si (IV) в наших экспериментальных условиях.

Тот факт, что при использовании стеклоглередного электрода линейная зависимость $i_p^c - v^{1/2}$ не проходит через начало координат, т. е. через нулевую точку графика вышеуказанной функции, может свидетельствовать о том, что использование полупогруженного электрода в подобных измерениях не совсем корректно из-за различной смачиваемости поверхности стеклоглередного электрода расплавом солей при изменении потенциала этого электрода.

Другая возможная причина этого явления – взаимодействие кремния с материалом подложки. Образование толстого (до 100 мкм) слоя карбида кремния при электроосаждении Si из расплава NaF-KF-Na₂SiF₆ на графите было обнаружено при более высокой температуре эксперимента 820 °C [6]. Обнаружить фазу переходного слоя между фазами стеклоглереда и электролитического кремния в условиях наших экспериментов не удалось. Этот фактор требует дополнительного исследования.

По данным Р.-У. Chevalier [8], серебро не взаимодействует с кремнием. Согласно нашим расчетам, из экспериментальных данных, полученных на торцевом серебряном электроде при достаточно больших скоростях развертки потенциала (больше 0,20 В/с), реализуется необратимый процесс выделения кремния. При более низких скоростях развертки потенциала, очевидно, реализуется квазиобратимый процесс выделения кремния, когда нельзя пренебрегать ни диффузией

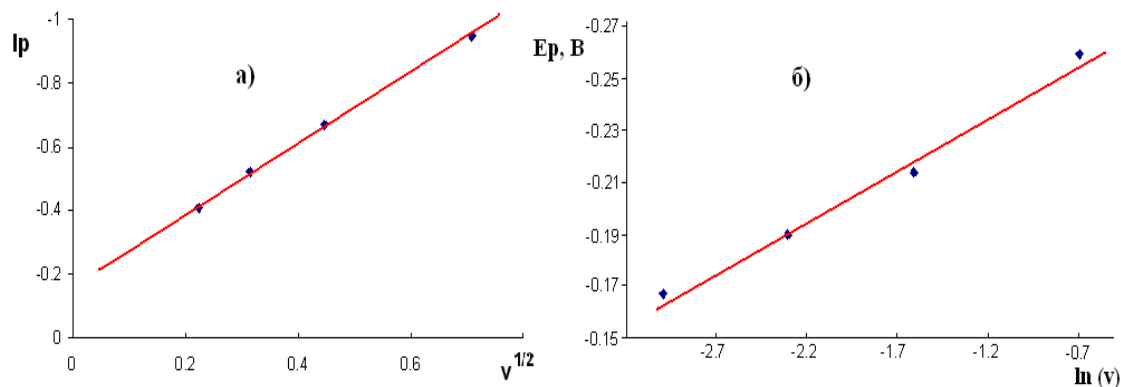


Рис. 3. Критериальные зависимости, полученные на стеклоглередном электроде при $t = 700$ °C: а) i_p^c от $v^{1/2}$; б) E_p^c от $\ln v$

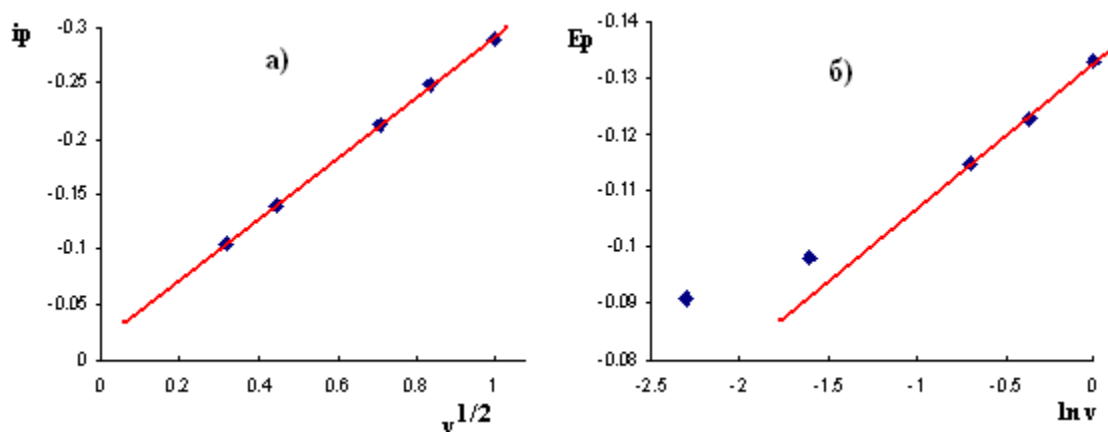


Рис. 4. Критериальные зависимости, полученные на серебряном электроде при $t = 700$ °C: а) i_p^c от $v^{1/2}$; б) E_p^c от $\ln v$

Таблица 2

Значения произведения $\dot{a}n$, рассчитанные по формуле 2

Подложка	Температура, °C	$\dot{a}n$
Ag	700	2,04
	725	1,84

Таблица 3

Значения коэффициента диффузии ионов кремния (IV) в объеме расплава, рассчитанные по уравнению (3)

Подложка	Температура, °C	$D_{Si(IV)} \cdot 10^{-5}, \text{ см}^2/\text{с}$
Ag	700	4,15
	725	4,84

электроактивных ионов в объеме электролита, ни затруднениями в переносе заряда.

Для процессов, лимитируемых только скоростью переноса заряда, применимо следующее выражение [7]:

$$E_p - E_{p/2} = -1,857 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (2)$$

по которому могут быть рассчитаны значения произведения коэффициента переноса заряда на число электронов, участвующих в реакции, – $\dot{a}n$. Расчеты на основании наших экспериментальных данных, полученных на серебряном электроде при различных температурах при скоростях развертки потенциала выше 0,2 В/с, приведены в табл. 2.

На основе полученных расчетов, допуская, что число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции, равно 4, можно заключить, что величина коэффициента переноса заряда \dot{a} в наших условиях равна 0,51 при $t = 700$ °C и 0,46 при $t = 725$ °C.

Для процессов, лимитируемых скоростью переноса заряда, применимо следующее уравнение [7]:

$$i_p = 0,495 \cdot zF \cdot \left(\frac{\alpha z F}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

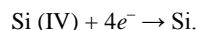
по которому можно рассчитать коэффициент диффузии Si (IV) в исследуемом расплаве. Данные расчетов приведены в табл. 3.

A.L. Bieber с соавторами определил, что в чисто фторидном расплаве NaF-KF-Na₂SiF₆ при $t = 850$ °C значение коэффициента диффузии $D_{Si(IV)}$ равно $2,9 \cdot 10^{-5}$ см²/с [6]. С.В. Кузнецова с соавторами вычислили, что значение коэффициента диффузии $D_{Si(IV)}$ равно $1,64 \cdot 10^{-5}$ см²/с в расплаве NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆ при $t = 850$ °C.

ВЫВОДЫ

Установлено, что электровосстановление кремния из расплава KF-KCl-K₂SiF₆ при температурах 700 и

725 °C на электродах из серебра и стеклоуглерода протекает в одну стадию:



Лимитирующей стадией этого процесса является стадия замедленного разряда.

По результатам вольтамперметрических исследований на торцевом серебряном электроде при температурах 700 и 725 °C определены значения произведения $\dot{a}n$. Эти значения равны 2,04 и 1,84 при температурах 700 и 725 °C, соответственно.

Определены значения коэффициентов диффузии Si (IV) в объеме расплава. Они равны $4,15 \cdot 10^{-5}$ и $4,84 \cdot 10^{-5}$ см²/с при температурах 700 и 725 °C, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чemezov O.B., Виноградов-Жабров O.H., Аписаров A.П., Исаков A.B., Поволоцкий И.М., Мурзакаев A.M., Малков B.B., Зайков Ю.П. Структура нано- и микрокристаллических осадков кремния, полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве KCl-CsCl-KF-K₂SiF₆ // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 277-282.
2. Брежестовский M.C., Чemezov O.B., Аписаров A.П., Бушкова O.B. Получение нановолокон кремния и испытание композита кремний-графит в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов с твердым полимерным электролитом // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы 12 Междунар. конф. Краснодар, 1–6 окт. 2012 г. Краснодар: КГУ, 2012. С. 118-120.
3. Исаков A.B., Аписаров A.П., Чemezov O.B., Зайков Ю.П. Получение сплошных осадков Si электролизом фторидно-хлоридных расплавов солей // Фторидные технологии: тез. докл. 2 Всерос. науч.-практ. конф. 25–26 нояб. 2011 г. Томск: ТПИ, 2011. С. 30.
4. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперметрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 7. С. 797-803.
5. Elwell D., Rao G.M. Mechanism of electrodeposition of silicon from K₂SiF₆-FLINAK // Electrochimica Acta. 1982. V. 27. № 6. P. 673-676.
6. Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochimica Acta. 2012. V. 62. P. 282-289.
7. Галуа З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
8. Chevalier P.-Y. Thermodynamic evolution of the Ag-Si system // Thermochemica Acta. 1988. V. 130. P. 33-41.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта проекта по программе Президиума РАН 2012–2014 гг., № 12-П-3-1039.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Zhuk S.I., Minchenko L.M., Chemezov O.V., Zaikov Y.P. VOLTAMMETRIC STUDY OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF SILICON IONS AT THE ELECTRODES OF SILVER AND GLASSY CARBON IN MELT KF-KCl-K₂SiF₆

Electroreduction of silicon ions is studied at glassy carbon and silver substrates in the melt KF-KCl-K₂SiF₆ in an inert atmosphere at temperatures of 700 and 725 °C by linear voltammetry. The irreversibility of the process is set. The diffusion coefficients of Si⁴⁺ ions in the melt and transfer coefficients \dot{a} are defined.

Key words: molten salt; silicon; linear voltammetry; irreversible process.