

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2671206

### Электрохимический способ получения микросталлического порошка кремния

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова" (КБГУ) (RU)*

Авторы: *Кушхов Хасби Билялович (RU), Лигидова Марина Нургалиевна (RU), Маржохова Марьяна Хажмусовна (RU), Мамхегова Рузана Мухамедовна (RU)*

Заявка № 2018127483

Приоритет изобретения 25 июля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 30 октября 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 25 июля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



(19)

**RU**

(11)

**2 671 206**

(13)

**C1**

(51) МПК

**C25B 1/00** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

(52) СПК

**C25B 1/00** (2018.08)

**B82B 3/00** (2018.08)

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 19.11.2018)  
Пошлина: учтена за 3 год с 26.07.2020 по 25.07.2021

(21)(22) Заявка: **2018127483**, **25.07.2018**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**25.07.2018**

Дата регистрации:  
**30.10.2018**

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: **25.07.2018**

(45) Опубликовано: **30.10.2018** Бюл. № **31**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2486290 C1, 27.06.2013. UA 80951 C2, 26.11.2007. CN 103882465 A, 25.06.2014. CN 101724852 A, 09.06.2010. CN 102154659 A, 17.08.2011.**

Адрес для переписки:  
**360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, Центр поддержки технологий и инноваций (ЦПТИ), Руководителю ЦПТИ Маржоховой М.Х.**

(72) Автор(ы):

**Кушхов Хасби Билялович (RU),  
Лигидова Марина Нургалиевна (RU),  
Маржохова Марьяна Хажмусовна (RU),  
Мамхегова Рузана Мухамедовна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова" (КБГУ) (RU)**

(54) **Электрохимический способ получения микрокристаллического порошка кремния**

(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохимическому способу получения микрокристаллического порошка кремния, включающему электролиз расплава, содержащего хлорид, фторид и фторсиликат калия, диоксид кремния. Способ характеризуется тем, что процесс электролиза проводят из расплава, содержащего следующее соотношение компонентов, моль %: хлорид калия 38,2; фторид калия 46,3; фторсиликат калия 14,5-15,0; диоксид кремния 0,5-1,0. Процесс ведут при температуре 700°C, плотности тока от 0,5 А/см<sup>2</sup> и потенциалах электролиза относительно стеклоуглеродного электрода сравнения. Технический результат изобретения заключается в возможности получения микрокристаллического кремния при более низкой температуре. 3 пр., 7 ил.

Изобретение относится к высокотемпературной электрохимии и может быть использовано для получения микрокристаллического кремния, обладающего способностью поглощать ультрафиолетовое (УФ) излучение. Данное свойство позволяет использовать его в различных областях техники, медицине, парфюмерной промышленности и наноэлектронике [Пархоменко Ю.Н. Получения и свойства нанокристаллического кремния / Наноматериалы и нанотехнология / 2009 г, с. - 46.].

Привлечение внимания к изучению свойств кремния объясняется тем, что он является весьма перспективным материалом для создания на его основе светоизлучающих устройств, совместимых с элементами стандартной кремниевой технологии. Но этим область его применения не ограничивается. В настоящее время возникла потребность в нанодисперсных порошках кремния кристаллической структуры в различных областях техники, где в первую очередь используется его способность поглощать ультрафиолетовое (УФ) излучение. Например, в парфюмерной промышленности порошки (нанодисперсные) кремния с кристаллической структурой можно использовать при изготовлении солнцезащитной косметики; в лакокрасочной промышленности введение таких порошков повышает стойкость цвета красок и предотвращает их быстрое выгорание; в текстильной промышленности изготовление красителей, содержащих нанокристаллический кремний, позволяет не только обеспечить стойкость и яркость цвета тканей, но и повысить их прочность. В автомобильной промышленности введение в лаки и краски нано- и микрокристаллических кремнийсодержащих добавок улучшает защитные функции покрытий, обеспечивающих стойкость цвета автомобиля и предотвращающих его разрушение под действием УФ-излучения.

Оборудование для современных информационных технологий (компьютеры, электроника, оптоэлектроника, телекоммуникации и т.д.), а также для солнечных электростанций более чем на 90% базируется на применении полупроводникового кремния. Иными словами, полупроводниковый кремний в разном виде (поликристаллический, монокристаллический, аморфный) является основой электронной компонентной базы всей современной электроники.

Известны способы получения кремния электрохимическим синтезом из расплавленных электролитов:

1. Исаков А.В., Чemezov О.В., Аписаров А.П., Поротникова Н.М, Зайков Ю.П. Электролитическое получение Si из фторидно-хлоридных расплавов солей. Характеристика электролитических осадков // Вопросы химии и химической технологии, 2011, №4(1), с. 214-215.

2. Иванов В.М., Трубицын Ю.В. Другие методы получения поликристаллического кремния // Современные тенденции развития промышленности поликристаллического полупроводникового кремния. У.: Научный вестник, 2009, с. - 34.

3. Прутцков Д.В., Андрийко А.А., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. Электровосстановление соединений кремния в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{SiO}_2$  // Укр. хим. журн. - 1985, - 51, №8, с. 826-830.

4. Chemezov O.V., Vinogradov-Jabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaxin S.V., Malkov V.B., Zaikov Yu.P. // Structure nano- and micro-crystalline silicon deposits obtained by electrolytic refining in the  $\text{KCl} - \text{CsCl} - \text{KF} - \text{K}_2\text{SiF}_6$  melt // Proceeding Silicon for the Chemical and Solar Industry X, **Alesund** - Geiranger, Norway June 28 - July 2, 2010, EdH. **A.Øye**, H.Brekken, L.Nygaard // Department of Materials Science and Engineering Norwegian University of Science and Technology, N-7491, Trondheim, Norway, 2010, P. 71-77.

5. Chemezov O.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Zaikov Yu. P. Structure silicon deposits obtained by electrolysis  $\text{SiO}_2$  in the chloride-fluoride melts // EPDCongress 2012, TMS

(The Minerals, metals & Materials Society), Symposium Silicon Production, Purification & Recycling for Photovoltaic Cells», USA Orlando FL, March 11 to 15, 2012, P. 493-498.

Общим недостатком аналогов высокие энергозатраты, низкий выход кремния в целевой продукт, многостадийность и цикличность производства, требующая значительных трудозатрат.

Наиболее близким по технической сути является способ получения кремния в виде покрытия электролизом расплава  $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2$ , отличающийся тем, что процесс ведут при  $900^\circ\text{C}$ . Покрытия были осаждены из расплава  $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - 0,5 \div 1,0\%$  (масс.)  $\text{SiO}_2$ . Светло-серые мелкокристаллические кремниевые покрытия образуются при плотностях тока  $(1-8) \cdot 10^{-2} \text{A}/\text{cm}^2$ . При меньшей плотности тока скорость осаждения незначительна, а при большей - покрытие быстро перерастает в дендриты. Скорость осаждения покрытий в указанном интервале плотности тока составляет 10-40 мкм/ч, выход по току в виде покрытия до 70-80%. Кремниевые покрытия получены на образцах стеклоуглерода, графита, никеля, меди, молибдена, вольфрама, стали [Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвияни С.Г., Шаповал В.И., Гасвияни Н.А. Электроосаждение кремниевых покрытий из расплава  $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2$  // Электровосстановление ионов кремния на фоне расплава  $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Укр. Хим. Журн., 1991, Т. - 57, №10, с. - 1100].

Продолжительность электролиза 1 час. Недостатком прототипа является высокая температура ведения процесса.

Задачей изобретения является получение микрокристаллического кремния при более низкой температуре.

Задача решается следующим образом: предлагается расплав для электрохимического синтеза микрокристаллического кремния, который содержит хлорид калия, фторид калия, фторсиликат калия и диоксид кремния со следующим соотношением компонентов, моль %:

хлорид калия 38,2

фторид калия 46,3

фторсиликат калия 15,0-14,5

диоксид кремния 0,5-1,0

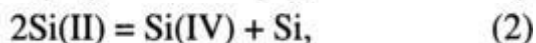
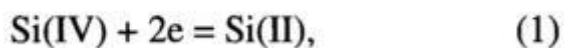
Для получения микрокристаллического кремния высокой дисперсности обязательным условием является ведение электролиза при высоком катодном токе. Процесс электролиза сопровождался возникновением анодного эффекта - результат поляризации анода, который характеризуется внезапным увеличением напряжения и соответствующим уменьшением силы тока благодаря аноду, отделенному от электролита газовой пленкой. Для устранения данной проблемы в расплав вводился диоксид кремния. Опытным путем была подобрана оптимальная концентрация диоксида кремния в данной системе.

Электролит готовят расплавлением в электропечи смеси хлорида, фторида, фторсиликата калия и диоксида кремния в стеклоуглеродном тигле. По достижении  $700^\circ\text{C}$  в расплав погружают электроды. Электролиз осуществляется в открытых ваннах в гальваническом режиме при плотности катодного тока  $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ , температуре  $700^\circ\text{C}$  со стеклоуглеродным анодом и при использовании в качестве катода стеклоуглеродной пластинки или вольфрамового стержня.

Электровыделение кремния из хлоридно-фторидного расплава наблюдается при введении в электролит оксида кремния с концентрацией 1 мол. % в стеклоуглеродном тигле при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Плотность тока равна  $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ . Время проведения электролиза 60 мин.

Реакции, протекающие при электрохимическом синтезе, описываются следующими уравнениями: на катоде:

процесс электрохимического восстановления комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  в расплаве  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$  можно описать общей схемой:



Пример 1. Электрохимический способ получения порошка микрокристаллического кремния осуществляют в электролите содержащем, моль %: KCl - 38,2; KF - 46,3; K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - 15,0; SiO<sub>2</sub> - 0,5. Температура 700°C. Катод - вольфрамовый стержень диаметром 0,4 см. Анод - стеклоуглеродная пластинка (далее - СУ). Плотность тока 0,5 А/см<sup>2</sup>. Продолжительность электролиза составляет 30 мин, после чего из расплава вынимают катодно-солевую «грушу» фиг. 5. После полного остывания до комнатной температуры катодно-солевую «грушу» отмывают горячей дистиллированной водой. После чего порошок микрокристаллического кремния высушивают в сушильном шкафу при температуре 150°C.

Пример 2. Электрохимический способ получения порошка микрокристаллического кремния осуществляют в электролите содержащем, моль %: KCl - 38,2; KF - 46,3; K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - 14,8; SiO<sub>2</sub> - 0,7. Температура 700°C. Катод - вольфрамовый стержень диаметром 0,4 см. Анод - стеклоуглеродная пластинка. Плотность тока 0,5 А/см<sup>2</sup>.

Продолжительность электролиза составляет 60 мин, после чего из расплава вынимают катодно-солевую «грушу». После полного остывания до комнатной температуры катодно-солевую «грушу» отмывают горячей дистиллированной водой. После чего порошок микрокристаллического кремния высушивают в сушильном шкафу при температуре 150°C.

По данным рентгенофазового анализа катодный осадок состоит из микрокристаллического кремния Si. Результаты дисперсионного анализа показали, что размер полученных частиц порошков кремния находится в интервале: 0,05-0,3 микрон.

Пример 3. Электрохимический способ получения порошка микрокристаллического кремния осуществляют в электролите содержащем, моль %: KCl - 38,2; KF - 46,3; K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - 14,5; SiO<sub>2</sub> - 1,0. Температура 700°C. Катод - вольфрамовый стержень диаметром 0,4 см. Анод - стеклоуглеродная пластинка. Плотность тока 0,5 А/см<sup>2</sup>.

Продолжительность электролиза составляет 60 мин, после чего из расплава вынимают катодно-солевую «грушу». После полного остывания до комнатной температуры катодно-солевую «грушу» отмывают горячей дистиллированной водой. После чего порошок микрокристаллического кремния высушивают в сушильном шкафу при температуре 150°C.

Результаты анализа полученных образцов

Методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа установлен фазовый и элементный состав полученных образцов.

По данным рентгенофазового анализа катодный осадок состоит из микрокристаллического кремния Si. На фиг. 1, 3 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов, полученных электролизом расплава, моль %: KCl - 38,2; KF - 46,3; K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - 14,5; SiO<sub>2</sub> - 1,0, при температуре 700°C. Анод - СУ, катод - W;  $i=0,5$  А/см<sup>2</sup>.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа установлен элементный состав образцов. На фиг. 2, 4 представлены рентгенограммы катодного осадка, полученных электролизом расплава, моль %: KCl - 38,2; KF - 46,3; K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - 14,5; SiO<sub>2</sub> - 1,0 при температуре 700°C. Анод - СУ, катод - W;  $i=0,5$  А/см<sup>2</sup>.

Снимки полученных образцов кремния, сделанные на микроскопе МБС-10 с увеличением в 200 раз. Фиг. 6.

Проведен также дисперсионный анализ порошков микрокристаллического кремния, полученных электровосстановлением ионов кремния в расплаве KCl (45,2

мол %) - KF (54,8 мол %) -  $K_2SiF_6$  (15 мол %) -  $SiO_2$  (1 мол. %) методом гальваностатического электролиза при температуре 700°C. Фиг 7.

Результаты дисперсионного анализа показали, что размер полученных частиц порошков кремния находится в интервале: 0,05-0,3 микрон.

Технический результат изобретения заключается в возможности получения микрокристаллического кремния при температуре 700°C, где в качестве источника кремния используется фторсиликат калия и диоксид кремния при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>, а также показана возможность электровосстановления ионов кремния их хлоридно-фторидных расплавов, подобрана оптимальная концентрация оксида кремния  $SiO_2$  для эффективного ведения процесса электролиза с целью получения микрокристаллического кремния.

#### Формула изобретения

Электрохимический способ получения микрокристаллического порошка кремния, включающий электролиз расплава, содержащего хлорид, фторид и фторсиликат калия, диоксид кремния, отличающийся тем, что процесс электролиза проводят из расплава, содержащего следующее соотношение компонентов, моль %:

хлорид калия 38,2

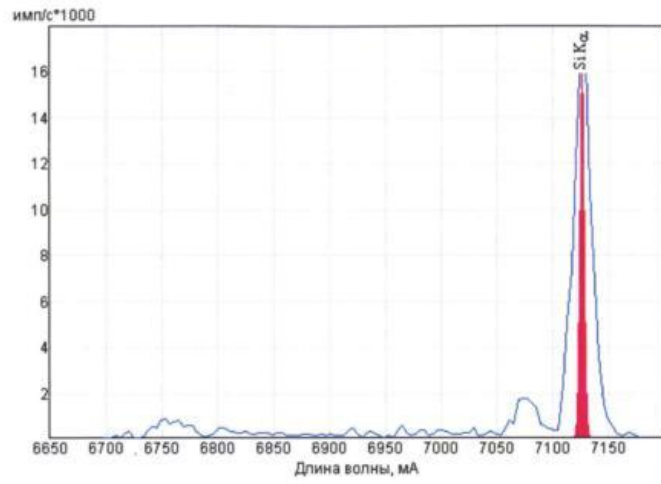
фторид калия 46,3

фторсиликат калия 14,5-15,0

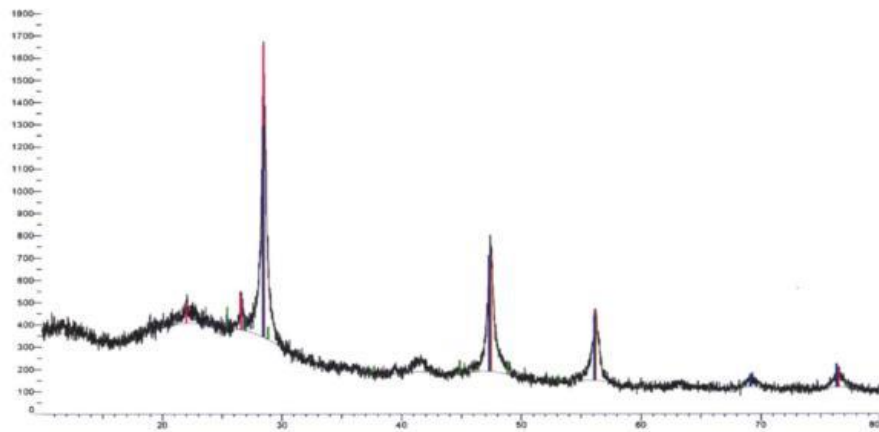
диоксид кремния 0,5-1,0,

процесс ведут при температуре 700°C, плотности тока от 0,5 А/см<sup>2</sup> и потенциалах электролиза относительно стеклоуглеродного электрода сравнения.

40кВ 3.99мА 0.048с РЕТ(1) 6697..7177 шаг 4<60,30>  
M,мАЛиния I,имп/сR,мА  
7126.6 Si KA 17166.3 0.4

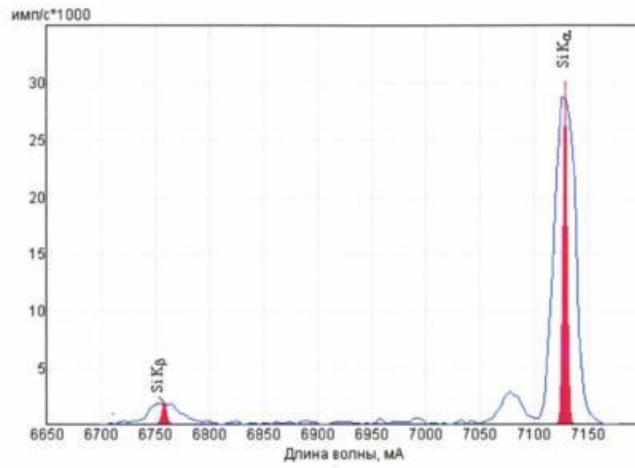


Фиг. 1.

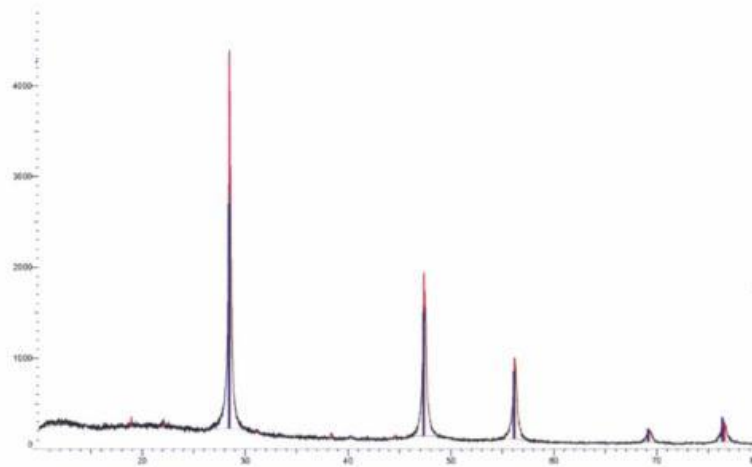


Фиг. 2.

40кВ 3.99мА 0.046с РЕТ(1) 6697..7177 шаг 4<60,30>  
М,мА Линия I,имп/сR,мА  
6757.9 Si KB 1893.0 4.9  
7128.3 Si KA 29945.4 2.1



Фиг. 3.



■ - Стандартные линии кремния

Фиг.4.



**Катодно-солевая груша**



Фиг. 5.

**Снимки полученных образцов кремния, сделанные на микроскопе МБС-10 с увеличением в 200 раз**

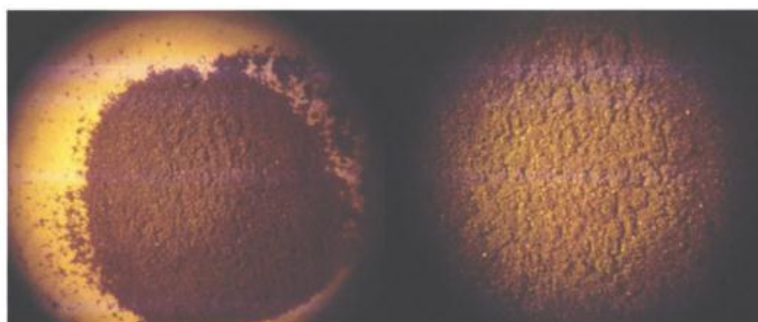
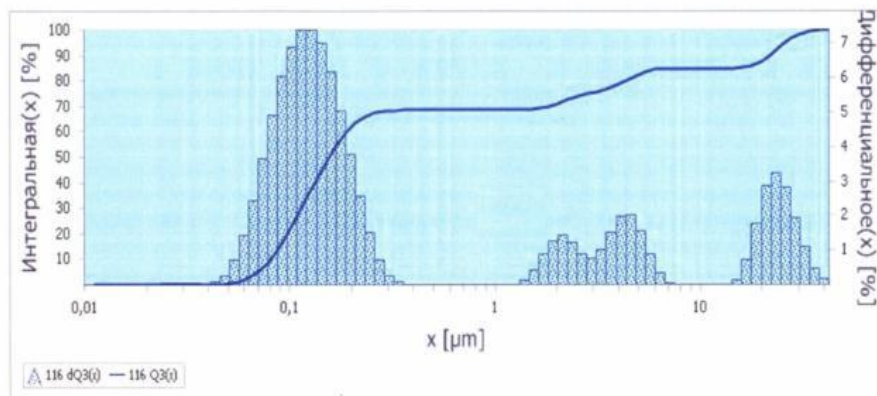


Рис.6.

Дисперсионный анализ порошков кремния, полученных  
электровосстановлением ионов кремния  
в расплаве  $KCl - KF - K_2SiF_6 - SiO_2$



Фиг. 7. Дисперсионный состав порошка кремния полученного электролизом расплава, моль %:  $KCl - 38,2$ ;  $KF - 46,3$ ;  $K_2SiF_6 - 14,5$ ;  $SiO_2 - 1,0$ .