

А. А. Андрийко, Э. В. Панов,
О. И. Бойко, Б. В. Яковлев, О. Я. Боровик

СОСТАВ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Изучено содержание K_2SiF_6 в осадке, образующемся при электролизе растворов SiO_2 в расплаве $KCl-KF-K_2SiF_6$ состава, близкого к тройной эвтектике $KCl-KF-K_2SiF_6$. Показано, что осадки с высокой концентрацией K_2SiF_6 образуются, когда состав расплава-растворителя SiO_2 совпадает на фазовой диаграмме с полем кристаллизации K_2SiF_6 .

Элементарный кремний достаточно высокой чистоты может быть получен электролизом расплавленных солей с использованием в качестве электролитов смесей галогенидов и кремнефторидов щелочных металлов. Электролиты, не содержащие кремнефторидов, намного менее эффективны. Можно отметить попытку электровыделения кремния из силикатов [1] при температурах выше его точки плавления и работы Монье [2] по криолитным расплавам с добавками SiO_2 . До настоящего времени исследования этого процесса развивались в двух главных направлениях. 1. Электроосаждение сплошных пленок (покрытий) из расплава $LiF-KF-NaF-K_2SiF_6$. Эти исследования проводились, главным образом, американскими учеными. По этому вопросу имеется достаточно полный обзор [3]. 2. Получение порошкообразного кремния из растворов SiO_2 в галогенидкремнефторидных расплавах, которое развивается в Украине. Проведен ряд физико-химических [4—9] и электрохимических [10—14] исследований и разработан метод получения порошкообразного кремния.

Ранний вариант этого метода [15,16] включает электролиз растворов SiO_2 в расплавах системы $KF-NaF-SiF_4$, близких к эвтектическим [7]. Он позволяет получать кремний с высоким выходом по току (более 90 %) в виде порошков со средними размерами частиц и удельной поверхностью в пределах от 20—30 до 500—800 мкм и от 10—15 до 2—4 м²/г, в зависимости от экспериментальных условий. Такой продукт может использоваться в производстве керамики, хлорсиланов, кремнийорганических соединений и в других областях, где требуется порошкообразный кремний. В этом процессе в качестве сырья может быть использован любой вид оксида кремния, природный или искусственный. Катодный осадок образуется в виде твердой металло-солевой структуры, так называемой “морковки” в английской или “груши” в русской литературе. Разработан общий механизм образования таких структур, основанный на идеях пленочной электродной системы (см. обзор [18] и ссылки в нем). Эта структура содержит порошок кремния (от 10 до 60 % (мас.)) в смеси с солевыми компонентами электролита. Поэтому существует техническая проблема выделения кремния из катодного осадка. Эта проблема может быть решена при помощи вакуумной термической дистилляции (как это делается в титановом производстве) или вымыванием солей водой. Второй способ проще, однако требует большого количества воды, так как в осадке присутствуют труднорастворимые фторид натрия и гексафторсиликат калия [16].

Для облегчения процедуры выделения чистого кремния из осадка разработан новый вариант электролитического метода. В нем применяется расплавленная смесь, близкая к эвтектике в системе $KCl-KF-K_2SiF_6$ [9], которая используется как растворитель SiO_2 . Растворимость диоксида кремния ниже, чем в чисто фторидном расплаве [6], однако достаточна, чтобы избежать образования фторуглеродов и хлора на угольном аноде [17].

Преимуществом этого процесса является отсутствие NaF в электролите и снижение содержания K_2SiF_6 в осадке кремния от 15—20 до 1.5—3 % (мас.).

Для разработанной хлоридно-фторидной ванны количество K_2SiF_6 в катодном осадке — также один из важнейших практических показателей всего электролитического процесса. Эта величина значительно ниже, чем для чисто фторидной ванны, изменяется в довольно широких пределах, от 0.5 до 5.0 % (мас.). На первый взгляд, явная зависимость между содержанием кремнефторида и экспериментальными параметрами (плотность тока, содержание K_2SiF_6 и SiO_2 в электролите, температура) не прослеживается.

Чтобы выяснить этот вопрос, был проведен ряд электролизов расплава $KCl-KF-K_2SiF_6$ с добавками 0.5—3.5 % (мас.) SiO_2 . Использовали контейнер из высокочистого графита, помещенный в электропечь. Катодом служил вольфрамовый стержень диаметром 8 мм, анодом — стенки графитового контейнера. Состав хлоридно-фторидного расплава отличался от эвтектического ($KCl-47.4$; $KF-35.1$; $K_2SiF_6-17.5$ % (мас.), $T=587$ °C) не более, чем на 3 % (мас.) по каждому компоненту. Устанавливали начальное содержание SiO_2 3.0—3.5 % (мас.); в процессе электролиза оно уменьшалось вследствие выделения CO_2 как основного анодного продукта. Уменьшение содержания SiO_2 до 0.2—0.4 % (мас.) приводило к возрастанию напряжения на ячейке на 1.5—2 В вследствие изменения анодного процесса (переход к образованию хлорфторуглеродов [17]); в это время добавлялась очередная порция SiO_2 .

Остальные экспериментальные условия были следующими: количество электролита — около 1 кг; общий ток — 30—50 А; катодная и анодная плотность тока — 0.2—1.2 и 0.05—0.3 А/см² соответственно; температура — 620—700 °C. При катодном электролизе пропускали от 30 до 150 А·ч электричества; после этого ток выключали, отбирали пробы электролита для химического анализа, извлекали катод с осадком, вставляли новый катод и после прогрева в течение 10—15 мин снова включали ток. Для поддержания постоянного уровня электролита во время электролиза периодически добавляли соли.

Катодный осадок, содержащий от 20 до 50 % (мас.) порошка кремния, после охлаждения до комнатной температуры механически счищали, взвешивали, промывали слабым раствором соляной кислоты и кипящей дистиллированной водой, сушили и взвешивали, после чего определяли выход по току и содержание кремния. Электролит и осадок также анализировали на содержание KCl (аргентометрическое титрование) и K_2SiF_6 (титрование горячего раствора щелочью). Так устанавливали точный состав расплава, отвечающий каждому отдельному опыту.

В двухнедельной серии непрерывных экспериментов получено более 50 значений содержания K_2SiF_6 в катодном осадке при различных значениях плотности тока, температуры, длительности электролиза и других экспериментальных параметров. Как отмечалось выше, на первый взгляд не проявились никакие явные корреляции. Тем не менее зависимость содержания K_2SiF_6 от состава электролита существует. Мы смогли ее установить, представив данные на диаграмме массовое отношение K_2SiF_6/Si — содержание элементарного кремния в осадке (рис. 1). Экспериментальные точки этой диаграммы явно разделяются на две группы со средним отношением (K_2SiF_6/Si) = 0.091 + 0.011 и 0.175 + 0.027. Разница между этими средними значениями статистически значима с вероятностью не менее 99 %. Далее точки рис. 1 были помещены на фазовую диаграмму $KCl-KF-K_2SiF_6$ с использованием точного состава электролита по данным химического анализа (рис. 2). При этом точки, соответствующие большим значениям отношения K_2SiF_6/Si , расположились на поле кристаллизации кремнефторида (K_3SiF_7).

Таким образом, если проводится электролиз расплава $KCl-KF-K_2SiF_6$, состав которого близок к эвтектическому, в зависимости от направления малых отклонений состава от точного эвтектического, образуются два типа осадков с сильно отличающимся содержанием кремнефторида. Если это отклонение выводит состав расплава на поле кристаллизации KCl или KF , то образуются “нормальные” осадки с низким содержанием K_2SiF_6 . В противном случае, если в результате отклонения состав попадает на поле кристаллизации K_3SiF_7 , среднее содержание кремнефторида калия в осадке возрастает почти вдвое.

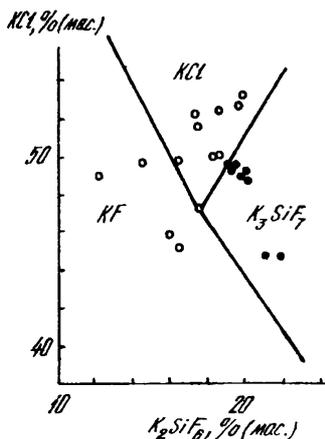
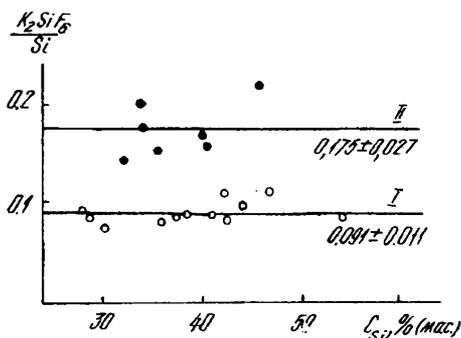


Рис. 1. Массовое отношение K_2SiF_6/Si в катодном осадке в зависимости от содержания кремния.

Рис. 2. Размещение точек, соответствующих рис. 1, на фазовой диаграмме $KCl-KF-K_2SiF_6$.

Практическое значение обнаруженной закономерности очевидно — оно должно учитываться при разработке оптимальной технологии электролиза для получения осадков с минимально возможным содержанием плохо растворимого в воде и трудно удаляемого из осадка гексафторсиликата калия. Физическая природа такой корреляции между составом осадка и электролита не совсем понятна, в настоящее время у нас нет полного объяснения. Можно предположить, что это связано с самопроизвольным охлаждением катода во время электролиза, которое было обнаружено О. И. Бойко. При этом установлено, что разница температур между поверхностью катода и объемом электролита превышает $20^\circ C$. Это может быть причиной дополнительного осаждения кремнефторида обычной кристаллизацией, когда состав расплава находится на поле кристаллизации K_3SiF_7 . Для установления точного механизма этого явления нужны дополнительные исследования.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вміст K_2SiF_6 в осаді, що утворюється під час електролізу розчинів SiO_2 у розтопі $KCl-KF-K_2SiF_6$ складу, близького до потрійної евтектики $KCl-KF-K_3SiF_7$. Показано, що осадки з високою концентрацією K_2SiF_6 утворюються тоді, коли склад розтопу-розчинника SiO_2 співпадає на фазовій діаграмі з полем кристалізації K_3SiF_7 .

SUMMARY. The content of K_2SiF_6 has been studied in the deposit formed at the electrolysis of SiO_2 solutions in $KCl-KF-K_2SiF_6$ melt with composition close to the ternary eutectic point of $KCl-KF-K_3SiF_7$ system. It has been shown that the deposits with high concentration of K_2SiF_6 are formed when the composition of melt (SiO_2 solvent) falls on to the K_3SiF_7 crystallization field of the phase diagram.

1. DeMattei R. C., Elwell D., Feigelson R. S. // J. Electrochem. Soc. -1981. -128. -P. 1712—1718.
2. Monnier R. // Chimia. -1983. -37. -P. 109—114.
3. Elwell D., Rao G. M. // J. Appl. Electrochem. -1988. -18. -P. 15—19.
4. Дельмарский Ю. К., Чернов Р. В., Гелов А. Г. // Укр. хим. журн. -1968. -34. -С. 880—889.
5. Дельмарский Ю. К., Голов А. Г., Чернов Р. В. // Там же. -1969. -35. -С. 563—568.
6. Чернов Р. В., Мошненко В. М. // Там же. -1976. -42. -С.764, 1137—1139.

7. Мошненко В. М., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Журн. неорган. химии. -1975. -20. -С. 1061—1065.
8. Мошненко В. М., Яковлев Б. В., Чернов Р. В. // Укр. хим. журн. -1980. -46. -С. 13—15.
9. Бойко О. И., Чернов Р. В. // Там же. -1983. -49. -С. 548—551.
10. Делимарский Ю. К., Голов А. Г., Низов А. П., Чернов Р. В. // Там же. -1968. -34. -С. 1227—1234.
11. Делимарский Ю. К., Голов А. Г., Чернов Р. В. // Там же. -1969. -35. -С. 903—908.
12. Делимарский Ю. К., Сторчак П. Н., Чернов Р. В. // Электрохимия. -1973. -9. -С. 1443—1447.
13. Бойко О. И., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Укр. хим. журн. -1985. -51. -С. 385—390.
14. Андрийко А. А., Бойко О. И. // Там же. -1987. -53. -С. 1279—1286.
15. А. с. № 460326 / Р. В. Чернов, В. М. Мошненко, П. Н. Сторчак. -Открытия. Изобрет. -1975. -№ 6.
16. Бойко О. И., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Порошк. металлургия. -1983. -№ 6. -С. 1—5.
17. Андрийко А. А., Бойко О. И., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. // Укр. хим. журн. -1982. -48. -С. 1186—1191.
18. Андрийко А. А. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -Киев: Наук. думка. -1987. -С. 12—21. -Т. 2.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.03.97

УДК 541.135.3:546.77

В. В. Малышев, А. Е. Финадорин, В. И. Шаповал

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Исследовано электрохимическое поведение молибдена в расплавах молибдат натрия—вольфрамат натрия—оксид молибдена (VI) и платино-кислородного электрода в этих расплавах. Показано, что механизм и конечный продукт электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) зависит от кислотно-основных свойств расплава, задавая которые можно управлять электродным процессом. На основании экспериментов по электролизу расплавов $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ найдены области выделения молибдена и его диоксида, зависящие от условий электролиза (концентрации оксида молибдена (VI), температуры).

В [1—3] показано, что вольфрамат натрия может быть использован в качестве расплава-растворителя при электрохимическом получении молибдена из его оксида (VI). Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) на фоне вольфраматного расплава в равновесных и неравновесных условиях изучены в [2].

Цель настоящей работы — выяснить возможность замены вольфраматного расплава молибдатным, определить особенности электрохимического поведения молибдена (VI) на фоне молибдатного расплава, уточнить условия выделения и состав катодных продуктов.

Расплавы системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ изучались и ранее [4,5]. Было установлено, что при температурах 973—1023 К на катоде выделяются натрий-молибденовые бронзы и диоксид молибдена. Система $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—MoO}_3$ вообще не изучалась. Интересно было изучить эти системы при более высоких температурах (1123—1173 К) с позиций возможности электровыделения молибдена и использования их для высокотемпературного электрохимического синтеза.

Основной методикой исследования в равновесных условиях была потенциометрия, в неравновесных — вольтамперометрия со скоростями развертки потенциала от 10 мВ/с до 10.0 В/с, соответствующими как стационарным, так и нестационарным режимам поляризации. Вольтамперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.