

УДК 544.35

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ KF–KCl–KI РАСПЛАВОВ

© 2021 г. А. О. Худорожкова<sup>а</sup>, М. В. Лаптев<sup>а</sup>, А. В. Исаков<sup>а, \*</sup>,  
А. А. Редькин<sup>а</sup>, Н. П. Кулик<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: isakov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 16.06.2021 г.

Поверхностное натяжение расплавленных солевых систем KF–KCl–KI при фиксированном отношении KF/KCl в зависимости от содержания KI были измерены с использованием метода отрыва платинового цилиндра. Измерения проводились в инертной атмосфере с использованием конструкционных материалов, устойчивых к исследуемым расплавам. Было выполнено измерение поверхностного натяжения расплавов (66KF–34KCl)–KI (мол. %) с молярным отношением KI к сумме фторида и хлорида калия от 0 до 100% в диапазоне температур 863–1083 К. Установлено, что добавки йодида калия в расплав KF–KCl приводят к уменьшению поверхностного натяжения. Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов были описаны при помощи линейных функций. Показано, что увеличение концентрации KI приводит к уменьшению коэффициента температурной зависимости поверхностного натяжения.

*Ключевые слова:* расплавы солей, поверхностное натяжение, фторид калия, хлорид калия, иодид калия

DOI: 10.31857/S0235010621050078

## ВВЕДЕНИЕ

Электровосстановление кремния в расплавах солей является перспективным способом получения кремниевых наноматериалов [1–7]. Электрорафинирование кремния в расплавах с целью получения кремния высокой чистоты обладает большими возможностями повышения энергоэффективности промышленных процессов получения кремния высокой чистоты для солнечной энергетики [8]. Выполнены исследования, направленные на синтез и ядерное легирование фосфором тонких пленок кремния [9, 10]. Показана стабильность кремниевых пленок при воздействии спектра тепловых нейтронов.

Перспективным расплавом для синтеза кремниевых наноматериалов является расплав KF–KCl–KI. Расплавы солей на основе KF–KCl–KI способны обеспечить низкотемпературный синтез кремниевых наноматериалов, и их свойства систематически исследуются. [10–12]. Помимо синтеза кремниевых материалов система KF–KCl–KI потенциально может быть применима в будущем и для других высокотемпературных технологий [13, 14].

Поверхностное натяжение является важным технологическим параметром для процессов электролиза расплавленных солей. Закономерности изменения поверхностного натяжения могут помочь объяснить взаимодействия между компонентами сложных расплавленных смесей [15, 16]. В связи с этим значительное количество исследований

**Таблица 1.** Результаты расчета  $\Delta G$  реакций при 723 К

№	Химическая реакция	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$2K_2O + 2I_2 = 4KI + O_2\uparrow$	-702.350
2	$KIO_4 = KI + 2O_2\uparrow$	-105.730
3	$KIO_3 = KI + 1.5O_2\uparrow$	-16.111
4	$2I_2 + 5O_{2(g)} = 2I_2O_5$	110.249

было направлено на изучение поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей [16].

В работе [16] доступны данные по поверхностному натяжению двойных систем KF–KCl, KF–KI, KCl–KI как функции температуры и состава. Отмечено, что поверхностное натяжение бинарных расплавленных смесей линейно уменьшается с повышением температуры, как и в случае индивидуальных солей. Установлено, что поверхностное натяжение в бинарных смесях отклоняется от аддитивных величин в сторону меньших значений. Отклонения растут по мере разницы в размерах, заменяемых друг на друга ионов. Замена катиона влияет на поверхностное натяжение сильнее, чем замена аниона.

Вместе с тем, доступных данных по закономерностям изменения поверхностного натяжения в расплавах KF–KCl–KI не обнаружено.

Данная работа посвящена исследованию поверхностного натяжения как функции температуры и состава в KF–KCl–KI расплавах солей.

Полученные данные будут использованы, чтобы разработать основы процессов получения тонких пленок кремния электровосстановлением из расплавов и смогут быть использованы что бы расширить представления о взаимодействии тройных систем галогенидов щелочных металлов с общим катионом.

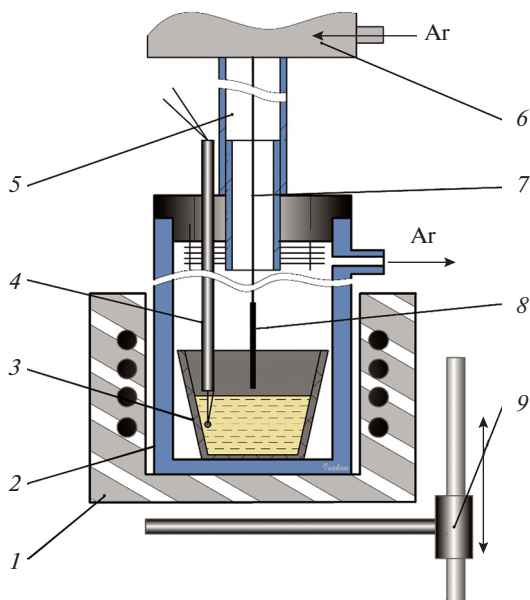
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили в образцах KF–KCl–KI расплавов. Образцы расплавов для исследований предварительно готовили из индивидуальных солей по методике, описанной в работе [17]. Приготовление расплавов выполняли, используя соли: KF · HF (99.97 мас. %), KCl (99.9 мас. %, “Реакхим”), и KI (99.9 мас. %, “Химреактивснаб”).

Хлорид калия сушили под вакуумом в течение 4 часов в контейнере из стеклотуглерода. Далее соль плавил и выдерживали в течение часа при 1073 К, затем охлаждали. Йодид калия подвергали йодированию. При помощи йодирования KI очищали от кислородных примесей. Йодирование проводили нагреванием навески KI, смешанной с избытком кристаллического йода. Процесс вели при 723 К до испарения йода. При этом кислородные примеси удалялись согласно реакции, представленной в табл. 1 (№ 1).

При этом согласно реакциям 2 и 3 (табл. 1) при температуре йодирования кислородные примеси в виде йодатов являются неустойчивыми. Так же предварительные расчеты (табл. 1, реакция 4) показывают, что  $\Delta G$  реакции взаимодействия йода с кислородом положительна. По завершении процесса йодирования KI переплавляли и выдерживали при 1073 К в течение часа. Затем плав остужали до комнатной температуры и помещали для хранения в сухой бокс.

Подготовленный хлорид калия смешивали с калием фтористым кислотным в необходимом количестве и переплавляли на воздухе. Расплав KF–KCl выдерживали на воздухе в течение 3 ч. Фторид водорода удалялся из расплава вследствие термического разложения KF·HF. Далее KF–KCl расплав замораживали и направляли на приготовление расплавов. Образцы готовили сплавлением KF–KCl и KI.



**Рис. 1.** Схема установки для измерения поверхностного натяжения расплава методом отрыва платинового цилиндра: 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая реторта; 3 – стеклоуглеродный контейнер; 4 – термопара; 5 – плуз; 6 – весы; 7 – подвес; 8 – платиновый цилиндр; 9 – подъемник.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ

В работе использовали наиболее простой, часто применяемый и надежный метод измерения поверхностного натяжения расплавов, метод отрыва платинового цилиндра [18].

Схема ячейки для измерений поверхностного натяжения представлена на рис. 1.

Измерительная ячейка представляла собой кварцевую реторту, снабженную пробкой из вакуумной резины, которая была соединена с пространством электронных весов “Mettler AT20”. Платиновый груз подвешивали на платиновую проволоку, длиной около 0.6 м и диаметром 0.5 мм, соединенную с электронными весами. Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового груза производили при помощи подъемника. На этом же подъемнике была установлена печь. Все измерения проводили в атмосфере аргона 99.999% чистоты производства “Уралкриогаз”.

Пространство ячейки и весов вакуумировали, постепенно повышая температуру, которую задавали с помощью терморегулятора “Варта”. Для измерения температуры использовали платино/платино-родиевую термопару.

После установления в ячейке температуры примерно на 50 градусов выше точки плавления соли начинали фиксировать массу цилиндра, висящего над расплавом. Ее записывали через каждые 6 секунд с помощью компьютера. Медленно и осторожно с помощью микрометров опускали цилиндр до касания им расплава. Момент касания определяли по резкому увеличению массы в результате натекания мениска жидкости. Высоту уровня электролита фиксировали с помощью двух микрометров,  $h_0$ .

Медленно поднимали цилиндр, вместе с которым поднимался и жидкий мениск. Масса при этом увеличивалась до максимальной величины, а затем начинала уменьшаться в результате оттекания части жидкости. Фиксировали наибольшую массу и

**Таблица 2.** Температурные зависимости поверхностного натяжения системы (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %)

№	мол. %			$\rho = a - b \cdot T, \text{ г/см}^3$		Диапазон применимости, К
	KF	KCl	KI	$a$	$b \cdot 10^3$	
1*	66.6	33.40	0	241.55	87.69	973–1073
2*	60.0	30.00	10	223.79	83.20	973–1073
3*	46.6	23.40	30	188.23	78.82	958–1073
4*	33.3	16.70	50	171.82	71.40	863–1073
5*	16.7	8.30	75	153.48	64.54	928–1073
6*	13.3	6.70	80	150.59	63.70	913–1073
7*	6.66	3.44	90	144.99	61.87	958–1073
8*	–	–	100	131.90	57.20	963–1083

\* Номера соответствуют кривым на рис. 2.

высоту, при которой она достигалась. После отрыва цилиндра от поверхности жидкой фазы процедуру повторяли еще дважды для данной температуры и аналогичным образом проводили измерения при других температурах. Поверхностное натяжение было рассчитано по уравнению:

$$\sigma = g \cdot \Delta m / 2\pi r \cdot \cos\Theta, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\Delta m$  – масса мениска;  $r$  – радиус цилиндра;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\Theta$  – краевой угол смачивания.

Поскольку платина полностью смачивается галогенидными расплавами,  $\Theta = 0$ , и  $\cos\Theta = 1$ . Однако воспользоваться этой простой формулой можно только при первом соприкосновении образца с жидкой фазой. После отрыва от расплава на торце цилиндра остается капля жидкости, масса которой может меняться от нескольких единиц до десятков миллиграмм, поэтому расчет при повторном погружении цилиндра нужно производить по уравнению:

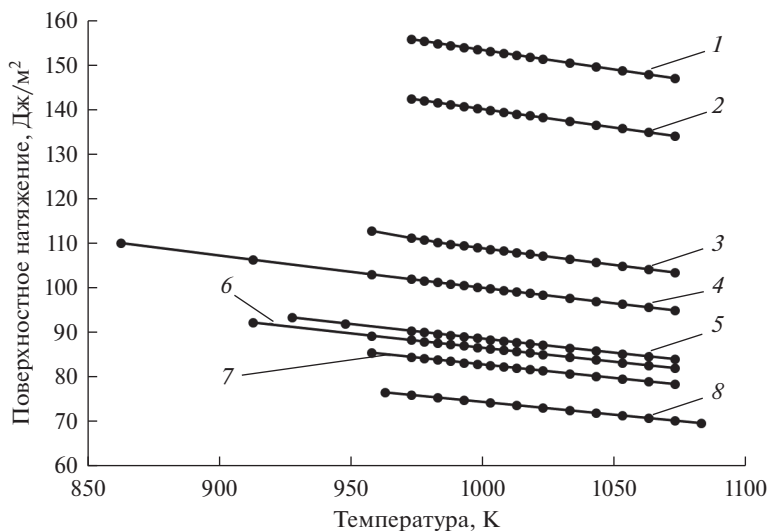
$$\sigma = (g/2\pi r) \cdot (\Delta m - \pi r^2 \rho \Delta h), \quad (2)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\Delta m$  – максимальная масса мениска;  $r$  – радиус цилиндра;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho$  – плотность расплава;  $\Delta h$  – максимальная высота подъема мениска относительно начального уровня расплава в тигле.

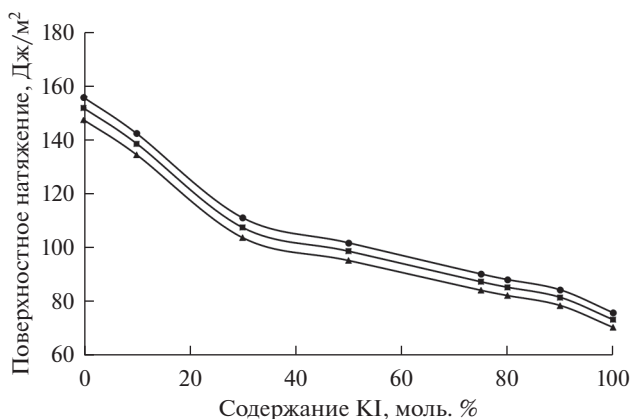
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение поверхностного натяжения проводили в расплавах KF–KCl–KI с мольным соотношением KF/KCl = 2. Поверхностное натяжение измерялось в интервале от 863 до 1083 К, для всех составов. Температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения регистрировали при разных концентрациях KI. На рис. 2 представлена зависимость поверхностного натяжения расплава (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) от температуры с отношением KF/KCl равным 2.

Зависимости изменения поверхностного натяжения для расплавов (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) расплавов могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в температурном диапазоне применимости:  $\sigma = a - b \cdot T$ . Коэффициенты температурных зависимостей  $a$  и  $b$  для системы (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) состава представлены в табл. 2.



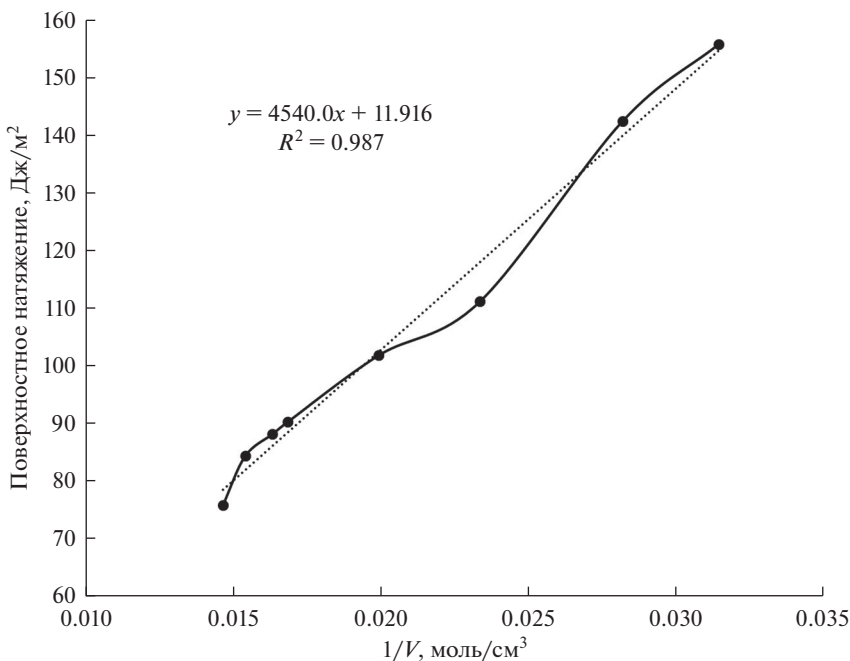
**Рис. 2.** Зависимость поверхностного натяжения расплавленных солевых систем (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) от температуры, при содержании KI, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100.



**Рис. 3.** Зависимости поверхностного натяжения (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) расплавов от содержания KI при температуре: ● – 978; ■ – 998; ▲ – 1073 К.

Показано, что добавки KI к расплаву (66.6KF–33.4KCl) (мол. %) с мольным соотношением KF/KCl равным 2 приводят к уменьшению поверхностного натяжения. Результаты демонстрируют, что наиболее значительно на поверхностное натяжение влияют добавки от 0 до 75 мол. % (кривые 1–5, рис. 2).

Изотермы поверхностного натяжения приведены на рис. 3. Наиболее значительное изменение поверхностного натяжения происходит при первых добавках иодида калия. Изменение поверхностного натяжения становится линейным, если рассмотреть это изменение в зависимости от обратного мольного объема (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимости поверхностного натяжения расплава (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) от обратного мольного объема при температуре 978 К.

## ВЫВОДЫ

Предложена усовершенствованная методика измерения поверхностного натяжения солевых расплавов методом отрыва платинового цилиндра. Измерено поверхностное натяжение расплавов (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) в зависимости от добавок KI (0–100 мол. %). Показано, что добавление KI приводит к уменьшению поверхностного натяжения расплавов. Установлено, что добавка KI в изотермических условиях понижает поверхностное натяжение расплавов системы KF–KCl не линейно, а пропорционально обратному мольному объему солевого расплава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-33-90154.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsova S.A. // Russ. J. Electrochem. 2009. **45**. № 7. P. 742–748. <https://doi.org/10.1134/S1023193509070052>
2. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. // Tstevn. Met. 2017. **11**. P. 49–54. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.09>
3. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. // Adv. Funct. Mater. 2018. **28**. № 1. P. 1703551. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703551>
4. Yang X., Ji L., Zou X., Lim T., Zhao J., Yu E.T., Bard A.J. // Angewandte Chemie. 2017. **56**. № 47. P. 15078–15082. <https://doi.org/10.1002/anie.201707635>
5. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–455.
6. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. // Nat. Commun. 2019. **10**. P. 5772. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13065-w>

7. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95–D99.  
<https://doi.org/10.1149/2.0441509jes>
8. Tseng M.-F., Ricci L., Tao M. Multi-potential electropurification of a reusable CaCl<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> eutectic salt for solar-grade Si electrorefining // *Separation and Purification Technology*. 2021. **274**. 119030.
9. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of Thin Silicon Films from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
10. Isakov A., Khvostov S., Kinev E., Laptev M., Khudorozhkova A., Grishenkova O., Rychkov V., Zaikov Yu. Neutron Transmutation Doping of Thin Silicon Films Electrodeposited from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 082515.
11. Khudorozhkova O.V., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029519080081>
12. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Red'kin A.A., Zaikov Yu.P. Density of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 918–924.
13. Aqra F. Surface tension of molten metal halide salts // *J. of Molecular Liquids*. 2014. **200**. P. 120–121.
14. Nagashima A. Viscosity, Thermal Conductivity, and Surface Tension of High-Temperature Melts // *International Journal of Thermophysics*. 1990. **11**. № 2. P. 417–432.
15. Xiaoping Z., Shuchen S., Shuaidan L., Xiaoxiao H., Kuanhe L., Ganfeng T., Xiaowei H., Shaodong H. Surface tension of light rare earth fluoride molten salts electrolyte system // *Thermochimica Acta*. 2016. **636**. P. 42–47.
16. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures // *Electrochimica Acta*. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563.
17. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. Liquidus Temperatures of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
18. Bredbury B.T., Maddocks W.R. Surface tension measurements on binary phosphates // *J. Soc. Glas. Tech.* 1959. **43**. № 213. P. 325–336.

## SURFACE TENSION OF KF–KCl–KI MELTS

**A. O. Khudorozhkova<sup>1</sup>, M. V. Laptev<sup>1</sup>, A. V. Isakov<sup>1</sup>,  
A. A. Redkin<sup>1</sup>, N. P. Kulik<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The surface tension of the KF–KCl–KI molten salt systems at a fixed KF/KCl ratio as a function of KI content was measured using the platinum cylinder pull-off method. The measurements were carried out in inert atmosphere using construction materials resistant to melts under investigation. The surface tension of the melts (66KF–34KCl)–KI (mol %) was measured with a molar ratio of KI to the sum of potassium chloride and potassium fluoride from 0 to 100% in the temperature range 863–1083 K. The addition of potassium iodide into the KF–KCl melt leads to decrease in the surface tension. The temperature dependences of surface tension of melts were described using linear functions. The increase in the KI concentration leads to decrease in the temperature coefficient of surface tension.

*Keywords:* molten salts, surface tension, potassium fluoride, potassium chloride, potassium iodide

## REFERENCES

1. Kuznetsov S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsova S.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2009. **45**. № 7. P. 742–748.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193509070052>
2. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. // *Tstevn. Met.* 2017. **11**. P. 49–54.  
<https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.09>
3. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. **28**. № 1. P. 1703551.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201703551>

4. Yang X., Ji L., Zou X., Lim T., Zhao J., Yu E.T., Bard A.J. // *Angewandte Chemie*. 2017. **56**. № 47. P. 15078–15082.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201707635>
5. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [Electrodeposition of silicon from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P 441–455. [In Russian].
6. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. // *Nat. Commun*. 2019. **10**. P. 5772.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-13065-w>
7. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95–D99.  
<https://doi.org/10.1149/2.0441509jes>
8. Tseng M.-F., Ricci L., Tao M. Multi-potential electropurification of a reusable CaCl<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> eutectic salt for solar-grade Si electrorefining // *Separation and Purification Technology*. 2021. **274**. 119030.
9. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of Thin Silicon Films from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
10. Isakov A., Khvostov S., Kinev E., Laptev M., Khudorozhkova A., Grishenkova O., Rychkov V., Zaikov Yu. Neutron Transmutation Doping of Thin Silicon Films Electrodeposited from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 082515.
11. Khudorozhkova O.V., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029519080081>
12. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Red'kin A.A., Zaikov Yu.P. Density of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 918–924.
13. Aqra F. Surface tension of molten metal halide salts // *J. of Molecular Liquids*. 2014. **200**. P. 120–121.
14. Nagashima A. Viscosity, Thermal Conductivity, and Surface Tension of High-Temperature Melts // *International Journal of Thermophysics*. 1990. **11**. № 2. P. 417–432.
15. Xiaoping Z., Shuchen S., Shuidan L., Xiaoxiao H., Kuanhe L., Ganfeng T., Xiaowei H., Shaodong H. Surface tension of light rare earth fluoride molten salts electrolyte system // *Thermochimica Acta*. 2016. **636**. P. 42–47.
16. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures // *Electrochimica Acta*. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563.
17. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. Liquidus Temperatures of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
18. Bredbury B.T., Maddocks W.R. Surface tension measurements on binary phosphates // *J. Soc. Glas. Tech.* 1959. **43**. № 213. P. 325–336.