

УДК 544.35

**ВЛИЯНИЕ KI НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ KF–KCl,  
СОДЕРЖАЩИХ K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> И SiO<sub>2</sub>****© 2021 г. А. В. Исаков<sup>а, \*</sup>, А. О. Худорожкова<sup>а</sup>, Э. Г. Вовкотруб<sup>а</sup>,  
А. С. Воробьев<sup>а</sup>, А. А. Редькин<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.

После доработки 18.07.2020 г.

Принята к публикации 29.07.2020 г.

Исследовано взаимодействие KI с солевыми системами KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>. Методом КР спектроскопии изучены системы KF–KCl и KF–KCl–KI содержащие K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub>. Показано, что добавление KI в расплавы KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> приводит к появлению в образцах твердых плавов группировок, содержащих связи Si–I. Установлено, что значительная часть диоксида кремния из расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> кристаллизуется в виде силикатных структур характерных для фазы K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (K<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub>). Результаты КР спектроскопии согласуются с данными рентгенофазового анализа расплавов KF–KCl и KF–KCl–KI, содержащих K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub>. Выявлено, что поле кристаллизации K<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> сохраняется при добавлении KI в расплавы KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>. При введении KI в расплав характерным является выделение его в отдельную фазу в процессе кристаллизации. Пики слабой интенсивности отвечающие кристаллизации фазы α-SiO<sub>2</sub> обнаружены для систем KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>. Выполнено исследование расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> методом синхронного термического анализа. Установлено, при температурах до 473 К наблюдаются фазовые переходы, вероятно связанные с преобразованием структур SiI<sub>x</sub>F<sub>y</sub><sup>z-</sup> в структуры, содержащие SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, что согласуется со сведениями о термической устойчивости смешанных галогенидов кремния.

*Ключевые слова:* фторид калия, хлорид калия, иодид калия, кремнийсодержащие расплавы, КР спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия

**DOI:** 10.31857/S0235010621010047**ВВЕДЕНИЕ**

Электроосаждение из расплавов солей характеризуется относительно простым аппаратным оформлением и не требует значительных затрат на подготовку сырья и материалов. Реализация электрохимической ячейки с растворимым анодом позволяет реализовать процессы синтеза материалов и наноструктур без выделения газовых продуктов. Однако чтобы внедрить перечисленные преимущества на практике требуется формирование и обобщение комплекса фундаментальных знаний. Одним из основных результатов, которые необходимы для верного понимания электродных реакций,

является представление о структуре комплексных группировок потенциалопределяющих ионов. Объем необходимых знаний помимо структуры комплексных группировок должен включать и данные о физико-химических свойствах. Совокупность этих данных позволяет наиболее точно определить механизмы взаимодействия отдельных компонентов с расплавами растворителями.

В последнее время, процессы, основанные на принципах электрокристаллизации из расплавов солей, внедряются для получения новых функциональных материалов [1, 2]. Знания в области электрокристаллизации позволили синтезировать структуры и материалы, открывающие новые возможности повышения эффективности конструкций аэрокосмической отрасли, химических источников тока, фотоэлектрических преобразователей.

Значительный прогресс достигнут в области электрокристаллизации кремниевых пленок в расплавах галогенидов щелочных металлов, содержащих соединения кремния [2–5]. В работе [4] показана принципиальная возможность синтеза тонких пленок кремния *n*-типа из расплавов  $\text{KF-KCl}$ , содержащих  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , и изложены результаты исследования фотопроводимости таких структур.

Расплавы на основе  $\text{KF-KCl}$ ,  $\text{KF-KCl-KI}$ , содержащие  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ , являются перспективными для формирования новых способов получения кремниевых структур заданного состава и морфологии. Однако до недавнего времени оптимизацию составов расплавов было сложно проводить без понимания изменений объемно-транспортных свойств, структуры и состава соединений кремния.

На сегодняшний день стали доступными данные по температурам ликвидуса расплавленных смесей  $\text{KF-KCl-KI}$  [6, 7] и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  [8]. Экспериментально подтверждена эвтектика для системы  $\text{KF-KCl-KI}$  состава 25KF–34KCl–41KI (мол. %) с температурой плавления 750 К. Имеются данные по электропроводности расплавов  $\text{KF-KCl-KI}$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . В работе [8] показано, что повышение концентрации KI,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$  приводит к снижению электропроводности расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . При этом в абсолютных величинах для диапазонов 0–75 мол. % KI и 0–5 мол. %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  это влияние сопоставимо. В целом достигнутые результаты уже можно применять для выбора составов расплавов с опорой на известные подходы к формированию компактных слоев [9]. Выявленные закономерности коррелируют с имеющимися экспериментальными фактами. Введение добавок KI к расплаву  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  [3] приводило к появлению более компактных осадков. Однако коэффициенты диффузии и количество центров нуклеации изменялись не так явно, как морфология осадка. Тем не менее, без понимания структуры комплексов кремния электродные реакции могут быть записаны только в общем виде.

Анализ существующих подходов и имеющегося задела позволяет сделать вывод о том, что для выявления механизма взаимодействия соединений кремния в  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  расплавах не хватает данных о структуре комплексных группировок в них.

Целью работы было расширение представлений о структуре расплавов  $\text{KF-KCl-KI}$  содержащих  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$  и формирование комплекса данных, направленных на выявление механизмов взаимодействия соединений кремния в расплавах системы  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ .

Формирование комплекса данных на основе результатов физических методов позволит сформировать исходные данные для определения и уточнения структуры комплексов в расплавленном состоянии для систем  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Комплекс данных позволит подключить расчетные методы для определения механизмов взаимодействий в средах для получения кремния и наноматериалов на его основе. Поведение расплавов комплексом физических методов должно быть

исследовано для того, чтобы установить возможные преобразования, протекающие в расплавах. Это позволит уточнить данные для расчетов, что снизит вероятность появления несоответствий в математических моделях физических взаимодействий.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

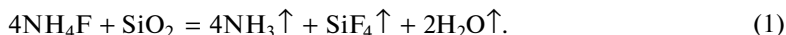
Изучение проводили в расплавах, приготовленных из индивидуальных солей: KF · HF (99.97 мас. %), KCl (99.90 мас. %) производства Реахим, KI (99.9 мас. %) производства Химреактивснаб. В качестве соединений кремния использовали K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (99.9 мас. %, Химреактивснаб) и SiO<sub>2</sub> (99.999 мас. %, АО Русский магний).

Хлорид калия сушили в стеклоуглеродном тигле под вакуумом при температуре 923 К в течение 4 ч. Затем соль плавили и выдерживали при 1073 К в течение часа, после чего охлаждали. Затем плав направляли на зонную плавку. На установке зонной плавки одновременно приготавливали 2.5 кг индивидуальной соли. Для этого расплавленную зону (размером 2–3 см) проводили через лодочку длиной 0.5 м со скоростью 3 см/ч. После чего получали слитки оптически прозрачного KCl. Непрозрачные хвосты отсекали. Полученный реактив использовали для исследований.

Для того чтобы подготовить иодид калия, выполнен термодинамический анализ поведения кислородных примесей в процессе йодирования KI кристаллическим йодом с последующим переплавом. Выбрана температура йодирования 723 К. Иодид калия для удаления кислородных примесей йодировали с использованием кристаллического йода. Смесь йода и иодида калия помещали в стеклоуглеродный контейнер с закрытой крышкой и вели процесс йодирования при 723 К до испарения йода. По завершении процесса йодирования KI переплавляли и выдерживали при 1073 К в течение 30 мин. Затем плав остужали до комнатной температуры. Плав хранили в сухом боксе.

Следует отметить, что зонная перекристаллизация к KI так же может быть применена, однако процесс требовал несравнимо с KCl тщательной подготовки аргона. При этом при пропуске значительных объемов аргона (99.9998%) образование раствора йода и последующее его высвобождение при переплаве наблюдалось и образец требовал повторной операции по йодированию.

Для удаления оксидной примеси гексафторсиликат калия смешивали с 2 мас. % NH<sub>4</sub>F в стеклоуглеродном тигле и в течение 6 ч выдерживали при  $T = 673$  К. Реакция взаимодействия:



После фторирования соль хранили в сухом боксе.

Диоксид кремния предварительно сушили в кварцевом стакане при температуре 773 К в течение 3 ч в атмосфере воздуха.

Образцы расплавов для исследований готовили следующим образом. Подготовленный хлорид калия смешивали с калием фтористым кислым в необходимом соотношении 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 исследуемых расплавов в атмосфере аргона. В условиях инертной атмосферы производили расплавление KF–KCl, после этого в расплав вводили шихту, содержащую KI, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, SiO<sub>2</sub> в требуемом соотношении.

Подготовленные образцы расплавов направляли на исследование. Химический состав солей контролировали при помощи метода эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 DuoThermoscientific.

Исследование структуры соединений кремния проводили при помощи метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) используя Raman микроскоп, спектрометр RENISHAWU1000 (Renishaw, UK) с конфокальным микроскопом LeicaDML.

Длина волны лазера для исследований составляла  $514.5 \text{ см}^{-1}$  (мощность 20 мВ). Измерение проводили в диапазоне  $50\text{--}1900 \text{ см}^{-1}$ , время экспозиции составляло  $30\text{--}120 \text{ с}$ . Спектральное разрешение составляло  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ , а точность волнового числа около  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ . Лазерный луч имел фокусное пятно диаметром  $\sim 1 \text{ мкм}$ .

Рентгенофазовое исследование образцов расплавов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  проводили, используя Rigaku D/MAX-2200VL/PC. Мощность рентгеновской трубки 2 кВт. Ускоряющее напряжение  $20\text{--}60 \text{ кВ}$ . Ток трубки  $5\text{--}100 \text{ мА}$ . Диапазон углов  $2\theta$  от  $-10^\circ$  до  $158^\circ$ . Точность измерения углового положения  $0.0005^\circ$ .

СТА (синхронный термический анализ). Исследование поведения расплавов при плавлении проводили методом СТА. Синхронный термический анализ электролита проводили при помощи термического анализатора TA 499C Jupiter (NETZCH, Германия), с диапазоном рабочих температур от  $153$  до  $1923 \text{ К}$ . Синхронный термический анализ включал два метода: дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Анализ проводили в контейнере из платинородиевого сплава при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Расчеты устойчивости комплексных группировок кремния проводили с применением квантовохимического подхода, изложенного в литературе [11–14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расплавы  $\text{KF-KCl-KI}$ , содержащие  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ , являются перспективными для синтеза кремниевых пленок. Химическое взаимодействие кремниевых соединений приводит к установлению равновесия, в результате которого происходит образование комплексных группировок, содержащих кремний. Для того, чтобы прояснить процессы, имеющие место при растворении кремниевых соединений в расплавах  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  и получить исходные данные для моделирования было выполнено исследование при помощи метода КР спектроскопии.

КР спектры расплавов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  были зарегистрированы, чтобы определить структуру комплексных группировок кремния. Для того что бы выявить влияние  $\text{KI}$  на структуру в соответствующих условиях спектры систем  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  так же были зарегистрированы, для выявления различия в химических преобразованиях.

Исследования проводили в расплавах с мольным соотношением  $\text{KF/KCl}$  равном 2. Соотношение  $\text{KF/KCl}$  равное 2 выбрано исходя из сведений о большей растворимости  $\text{SiO}_2$  в таких расплавах, для того, чтобы получить более четкий сигнал при исследовании различными методами.

На рис. 1 представлены Raman спектры расплавов  $\text{KF-KCl}$  и  $\text{KF-KCl-KI}$ , содержащих  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ .

Кривая 1 (рис. 1) представляет собой КР спектр расплава, мол. %:  $([66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-55\text{KI})-10\text{K}_2\text{SiF}_6$ . На спектре зарегистрированы колебательные полосы в районе  $75, 101, 177 \text{ см}^{-1}$  связаны с колебанием  $\text{Si-I}$  [15]. Максимумы колебаний находились в пределах неопределенности измерений. Однако непостоянное значение максимумов согласно данным в [15] может быть объяснено повышением межкристаллитного давления и некоторым несовершенством структуры образцов расплавов. Помимо этого, искажения могут быть вызваны значительным размером связей  $\text{Si-I}$  от  $2.68$  до  $3.02 \text{ \AA}$  [15]. Колебательная полоса с максимумом около  $667 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей  $\text{Si-F}$  [16] в группировках  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ .

Несмотря на то, что соединения типа  $\text{SiF}_x\text{I}_y$  могут быть синтезированы [17], доступных данных по КР спектроскопии не обнаружено. При этом количество типов коле-

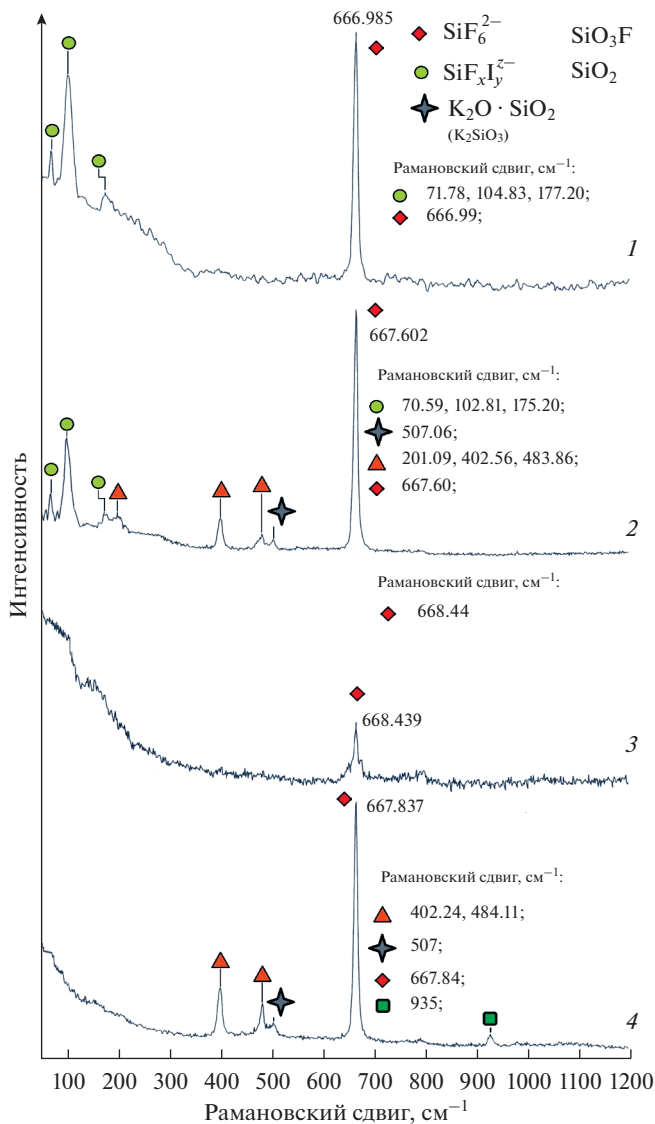


Рис. 1. Данные КР спектроскопии расплавов, мол. %: 1 –  $([66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-55\text{KI})-10\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; 2 –  $([66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-55\text{KI})-10\text{K}_2\text{SiF}_6-3\text{SiO}_2$ ; 3 –  $[66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-10\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; 4 –  $[66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-10\text{K}_2\text{SiF}_6-3\text{SiO}_2$ .

баний Si–I позволяет предполагать наличие группировок  $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$  согласно результатам исследований [17] эти структуры могут быть подобны йодосиланам  $\text{SiFI}_3$ ,  $\text{SiF}_2\text{I}_2$ . Для расплавленного состояния эти структуры будут выражены в комплексах типа  $[\text{SiF}_4\text{I}_2]^{2-}$ ,  $[\text{SiF}_3\text{I}_3]^{2-}$ .

Таким образом, показано, что при взаимодействии  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  с расплавом KF–KCl–KI при кристаллизации могут быть сформированы комплексные кремниевые структуры  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$ .

**Таблица 1.** Данные максимумов колебательных полос спектроскопии КР для расплавов KF–KCl и KF–KCl–KI, содержащих K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub>

| № | Состав расплава, мол. %  | Соединения/<br>группировки                       | Максимумы колебательных<br>полос, см <sup>-1</sup> |     |     |
|---|--|--|--|-----|-----|
|   |  |  |  |     |     |
| 1 | ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>                    | [SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>                | 668  | –   | –   |
|   |  | [SiF <sub>x</sub> I <sub>y</sub> ] <sup>z-</sup> | 71   | 103 | 177 |
| 2 | ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> –3SiO <sub>2</sub> | [SiF <sub>x</sub> I <sub>y</sub> ] <sup>z-</sup> | 668  | –   | –   |
|   |  | [SiFI <sub>3</sub> ]                             | 71   | 103 | 177 |
|   |  | SiO <sub>2</sub>                                 | 402  | 485 | –   |
|   |  | K <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub>              | 507  | –   | –   |
|   |  | SiO <sub>2</sub>                                 | 201  | –   | –   |
| 3 | [66.6KF–33.4KCl]–10K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>                           | [SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>                | 668  | –   | –   |
| 4 | [66.6KF–33.4KCl]–10K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> –3SiO <sub>2</sub>        | [SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>                | 668  | –   | –   |
|   |  | [SiO <sub>3</sub> F] <sup>3-</sup>               | 935  | –   | –   |
|   |  | SiO <sub>2</sub>                                 | 402  | 485 | –   |
|   |  | K <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub>              | 507  | –   | –   |

Одним из самых распространенных соединений кремния является SiO<sub>2</sub>. Добавки SiO<sub>2</sub> к расплавам KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при электролизе позволяют изменять внешний вид осадка. Добавки диоксида кремния к расплаву – одна из возможностей менять морфологическое устройство катодного осадка.

Для того чтобы прояснить процессы взаимодействия SiO<sub>2</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, образцы расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> были подвергнуты исследованиям (спектр 2, рис. 1).

Добавка к расплаву вызвало появление дополнительных колебательных полос с максимумами около 204, 402, 485 см<sup>-1</sup>, что согласно [18, 19] соответствует колебаниям связи Si–O в трехмерной сетке диоксида кремния. Выявлена колебательная полоса около 507 см<sup>-1</sup> характерная для колебаний связи K–O в фазе K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> [20]. Силикат калия может быть продуктом взаимодействия оксида кремния и фторида калия [21]. Других колебательных полос не выявлено. Наличие силикатных группировок согласуется с данными [16]. Следует отметить, что в образце KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> сохранились группы [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [SiF<sub>x</sub>I<sub>y</sub>]<sup>z-</sup> характерные для расплавов не содержащих SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, установлено, что при кристаллизации расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> диоксид кремния кристаллизуется в виде отдельной фазы. Для образцов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> характерными являются группировки [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> (трехмерной сетки SiO<sub>2</sub>), и [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), [SiF<sub>x</sub>I<sub>y</sub>]<sup>z-</sup> (йодосилановые группы).

Для выявления влияния KI были выполнены исследования расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>, в составе которых отсутствовал иодид калия. Выявлено, что отсутствие KI приводит к прекращению регистрации колебательных полос, отвечающих группировкам [SiF<sub>x</sub>I<sub>y</sub>]<sup>z-</sup>.

Остальные группы [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> (трехмерной сетки SiO<sub>2</sub>), [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> сохраняются, в том числе обнаруживаются колебания связи Si–F (при 935 см<sup>-1</sup>) характерных группировок [SiO<sub>3</sub>F]<sup>3-</sup> [20]. Это согласуется с данными работы [16], где показано, что растворение трехмерной сетки SiO<sub>2</sub> в расплавах KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> протекает за счет разрыва связи Si–O и образования связей Si–F. Полученные результаты по различным составам расплавов обобщены в табл. 1.

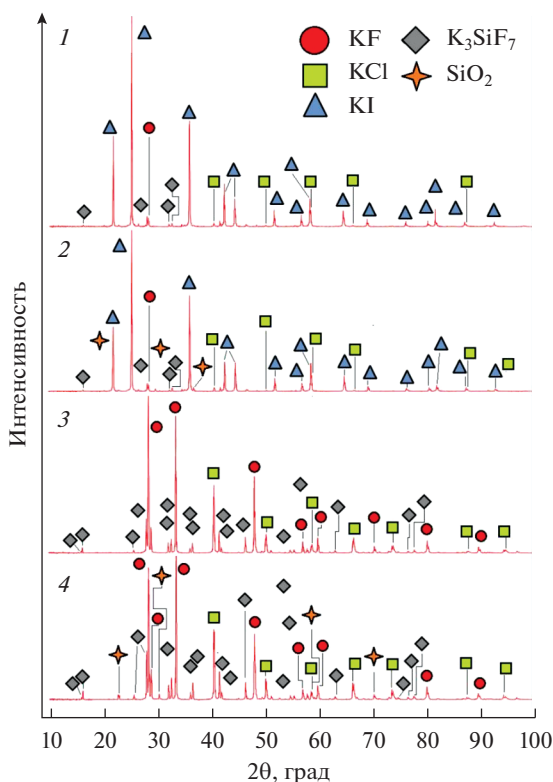


Рис. 2. Дифрактограммы расплавов, мол. %: 1 –  $(\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI})_{\text{ЭВТ}}-10\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; 2 –  $(\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI})_{\text{ЭВТ}}-10\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_{2(\text{нас})}$ ; 3 –  $(\text{KF}-\text{KCl})_{\text{ЭВТ}}-10\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; 4 –  $(\text{KF}-\text{KCl})_{\text{ЭВТ}}-10\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_{2(\text{нас})}$ .

Таким образом, выявлено, что при взаимодействии  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  с расплавами  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}$  происходит растворение с образованием  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  и кремниевых группировок типа  $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$ . При взаимодействии  $\text{SiO}_2$  с расплавами  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  происходит разрушение трехмерной сетки диоксида кремния и соединения кремния стабилизируются в форме  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ .

Для того чтобы дополнить результаты исследований и выявить дополнительную информацию, необходимую для определения механизмов растворения, расплавы систем  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$ ,  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$  были подвергнуты исследованиям при помощи рентгенофазового анализа.

Фазовый состав расплавов  $\text{KF}-\text{KCl}$  и  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}$  с добавками  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$  исследовали при помощи рентгенофазового анализа. На рис. 2. представлены данные рентгенофазового анализа расплавов  $(\text{KF}-\text{KCl})_{\text{ЭВТ}}$  и  $(\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI})_{\text{ЭВТ}}$  с добавлением  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ .

Выявлено, что расплавы кристаллизуются в виде многофазных твердых плавов белого матового цвета.

Выявлено, что  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , растворенный в расплавах, кристаллизуется в виде отдельной фазы. Система  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  характеризуется наличием области кристаллизации гексафторсиликата калия. Наличие  $\text{K}_3\text{SiF}_7$  может быть зарегистрировано фазовым

**Таблица 2.** Образование фаз при кристаллизации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  из растворов в расплавах солей

| № | Расплав, мол. %   | Содержание, мол. %       |                | Фазы в составе плава*  |
|---|---|--------------------------|----------------|--|
|   |   | $\text{K}_2\text{SiF}_6$ | $\text{SiO}_2$ |  |
| 1 | $(\text{KF}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{K}_2\text{SiF}_6$                        | 10                       | –              | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{K}_3\text{SiF}_7$  |
| 2 | $(\text{KF}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$           | 10                       | нас.           | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{K}_3\text{SiF}_7, \alpha\text{-SiO}_2$                                       |
| 3 | $(\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI})_{\text{эвт}}-\text{K}_2\text{SiF}_6$              | 10                       | –              | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{KI}, \text{K}_3\text{SiF}_7$   |
| 4 | $(\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI})_{\text{эвт}}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$ | 10                       | нас.           | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{KI}, \text{K}_3\text{SiF}_7, \alpha\text{-SiO}_2$ (кристобалит) <sup>a</sup> |
| 5 | $[(66.6\text{KF}-33.4\text{KCl})-55\text{KI}]-\text{K}_2\text{SiF}_6$               | 10                       | –              | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{KI}, \text{K}_3\text{SiF}_7$   |
| 6 | $[(66.6\text{KF}-33.4\text{KCl})-55\text{KI}]-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$  | 10                       | 3              | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{K}_3\text{SiF}_7, \alpha\text{-SiO}_2$                                       |
| 7 | $[66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-\text{K}_2\text{SiF}_6$                             | 10                       | –              | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{KI}, \text{K}_3\text{SiF}_7$   |
| 8 | $[66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$                | 10                       | 3              | $\text{KF}, \text{KCl}, \text{KI}, \text{K}_3\text{SiF}_7, \alpha\text{-SiO}_2$                            |

\* – образцы получены закаливанием на стеклоуглеродном стержне из образцов расплавов общей массой 100 г, не менее.

<sup>a</sup> – наличие  $\beta$ -кристобалита не исключается (пики KI могут перекрывать пики  $\text{SiO}_2$ ).

анализом в системе  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Добавка  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  к  $(\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI})_{\text{эвт}}$  также приводила к кристаллизации  $\text{K}_3\text{SiF}_7$ . Таким образом, показано, что система  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  обладает полем кристаллизации  $\text{K}_3\text{SiF}_7$ . При этом в процессе кристаллизации происходит выделение  $\text{K}_3\text{SiF}_7$  по схеме:



Такой путь взаимодействия согласуется с тем, что в работах [16] при получении сплошных осадков из системы  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  не отмечалось потери концентрации. Практически наличие  $\text{K}_3\text{SiF}_7$  ( $T_{\text{melt}} = 1133 \text{ K}$  [18]) может говорить о том, что некоторое количество времени после расплавления больших объемов должно пройти для гомогенизации расплавов  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  со значительным содержанием кремния, прежде чем может быть начато воспроизводимое получение кремниевых структур.

Установлено, что диоксид кремния может кристаллизоваться отдельной фазой. Присутствие фазы определить удалось, однако такой метод не подходит для контроля содержания  $\text{SiO}_2$  в расплаве.

В расплавах  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ , содержащих диоксид кремния, фиксировали пики, отвечающие фазе  $\text{SiO}_2$  слабой интенсивности. Вместе с тем, данные расплавы являлись насыщенными по  $\text{SiO}_2$ . Это говорит о том, что лишь незначительная часть заданного  $\text{SiO}_2$  при охлаждении обратно кристаллизуется в оксидную фазу, обладающую выраженной кристаллической структурой. Остальная часть заданного в расплав кремния не отображается на дифрактограмме. Это связано с тем, что  $\text{SiO}_2$  выпадает в виде аморфной фазы (вероятно, как  $\text{SiO}_2$ , так и нестехиометрические силикаты калия). Это согласуется с данными работы [15], где отмечено, что кристаллизация силикатов щелочных металлов и фазы оксида кремния не происходит после прокаливании вплоть до  $800^\circ\text{C}$ . При этом добавление оксидов металлов в силикат натрия приводит к кристаллизации оксида кремния в виде  $\alpha$ -кристобалита [22].

Продукты взаимодействий при кристаллизации  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ , растворенные в расплавах  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ , представлены в табл. 2.

Таким образом, при замораживании расплавов  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$ ,  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$  показано, что оксид кремния и



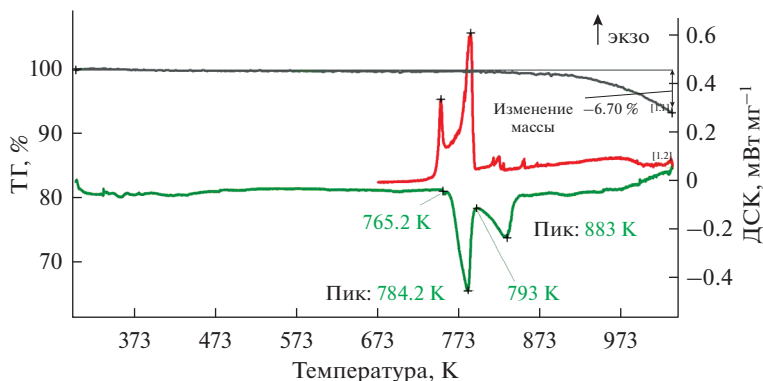


Рис. 3. Результаты анализа ДСК, ТГ расплава  $([66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-55\text{KI})-10\text{K}_2\text{SiF}_6$  и масс-спектропии газовой фазы.

соединения с ним кристаллизуются в виде рентгеноаморфной фазы, а  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  перекристаллизовывается в  $\text{K}_3\text{SiF}_7$ . Методом рентгенофазового анализа фаз, содержащих одновременно кремний и йод, не обнаружено. Однако методом КР спектроскопии выявлены группировки, обладающие связью Si–I. В виду слабой чувствительности метода, можно предполагать, что таких соединений менее 2.5–5%. Также малое количество может служить свидетельством того, что группировки типа  $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$  термодинамически не очень устойчивы и формируются в результате процессов быстрого охлаждения расплавов.

На основании проведенных исследований может быть сформирован список группировок (табл. 1), являющийся результатом взаимодействий соединений кремния в расплавах  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$ , энергию связи и термическую устойчивость которых необходимо проверить, для того, чтобы определить механизмы взаимодействий.

Для уточнения механизма взаимодействий соединений кремния в расплавах  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$  были проведены ДСК и ТГ исследования совместно с масс-спектропическими исследованиями газовой фазы над расплавом при 296–1023 К.

На рис. 3 представлены типичные данные ДСК, ТГ расплава  $([66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-55\text{KI})-10\text{K}_2\text{SiF}_6$  и данные масс-спектропии газовой фазы над исследуемым расплавом.

Согласно полученным данным ДСК (рис. 3) температура плавления смеси  $([66.6\text{KF}-33.4\text{KCl}]-55\text{KI})-10\text{K}_2\text{SiF}_6$  составила 768.5 К (495.2°C) (температура пика плавления 511.5 К), температура ликвидуса смеси 793 К (520°C), что хорошо согласуется с данными [7]. Установлено, что температуры начала пиков связаны с началом плавления и температурой первичной кристаллизации совпадают в пределах погрешности измерений.

В образцах наблюдаются колебания теплового потока приблизительно до 473 К (200°C). Заметной убылью массы эти процессы не сопровождаются. Это может быть связано с разложением фаз типа  $\text{K}_2\text{SiF}_x\text{I}_y$ , что отчасти может зависеть от склонности к диспропорционированию йодофторсилановых групп  $\text{SiF}_2\text{I}_2$  и  $\text{SiFI}_3$  (кип. 453 К (180°C)) вплоть до температуры кипения [19]. Соединения  $\text{SiF}_2\text{I}_2$  и  $\text{SiFI}_3$  не являются продуктами реакций в расплавленном состоянии, количество твердой фазы меньше предела

**Таблица 3.** Результаты исследования термической устойчивости фторидно-иодидных комплексов кремния при разных температурах ( $T$ )

| №. | Состав комплекса                                 | $T$ , К  | Энергии связей, эВ                                  | Средняя длина связи Si–F, Å | Средняя длина связи Si–I, Å |
|----|--|----------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 1  | [SiF <sub>3</sub> I <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> | 453      | –108.982  | 1.710                       | 2.962                       |
| 2  |  | 850–1073 | Распадается на SiF <sub>3</sub> I и 2I <sup>-</sup> |                             |                             |
| 3  | [SiF <sub>4</sub> I <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> | 850–1073 | Распадается на SiF <sub>4</sub> и 2I <sup>-</sup>   |                             |                             |

определения РФА, однако они зафиксированы КР спектроскопией. Такое малое количество может быть объяснено взаимодействием SiF<sub>4</sub>, растворенного в расплаве, с KI. В предельном случае (когда протекает нацело) оно может выражаться реакцией:



\* – реакция протекает при охлаждении.

Расчеты показали, что  $\Delta G$  реакции (3), становится отрицательным при охлаждении до температуры 628 К (355°C) и уже при 473 К (200°C) составляет –1040.072 кДж/моль. Таким образом, очень вероятно, что колебания теплового потока связаны с промежуточными продуктами реакции (3). Это подтверждается результатами расчетов устойчивости структурных единиц, обнаруженных КР спектроскопией. Результаты квантовохимического моделирования представлены в табл. 3.

Плавление расплавов ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> сопровождалось потерей массы, которая достигала 6.7%. Потеря массы расплава (регистрируемая) происходит после прохождения температуры ликвидуса. Это связано с испарением веществ с поверхности зеркала расплава.

После прохождения пика 883 К (560°C) наблюдали отклонение теплового потока в эндотермическом направлении. Подобное отклонение наблюдали в работе [23] и связывали с реакцией:



Согласно (4), возможно образование K<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> с температурой плавления 1133 К [23]. Однако, тот же эффект возможно связан с реакцией термического разложения гексафторсилката:



Несмотря на неопределенность механизма разложения соединения K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, по возрастанию ионного тока все же понятно, что продуктом разложения является SiF<sub>4</sub>. Следует отметить, что потеря массы расплава не может быть полностью связана с реакциями разложения, заметный вклад при измерениях вносит образование паров. Пары оседают на холодных частях прибора, и их состав не может быть детектирован данной методикой.

Типичные данные ДСК и ТГ расплава KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, содержащего SiO<sub>2</sub>, представлены на рис. 4.

Температура ликвидуса расплава ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–3SiO<sub>2</sub> составила 817 К (544°C). Введение SiO<sub>2</sub> повышает температуру ликвидуса расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. После добавления SiO<sub>2</sub> наблюдается увеличение потери массы, связанное с выделением SiF<sub>4</sub>, за счет взаимодействия диоксида кремния с фторидом

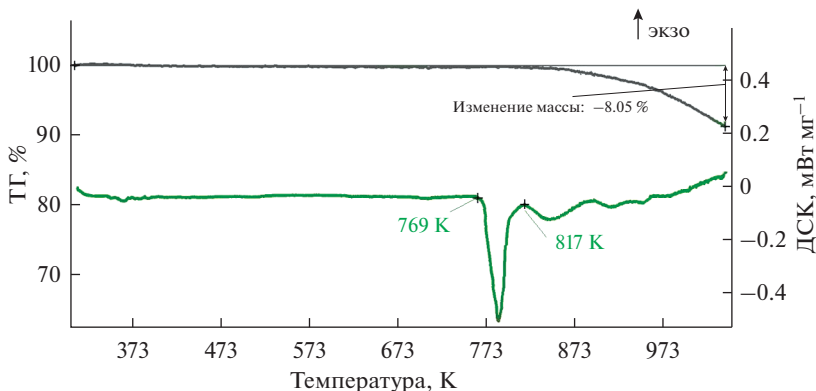
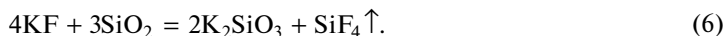


Рис. 4. Результаты анализа ДСК, ТГ расплава, мол. %:  $(166.6\text{KF}-34.4\text{KCl})-55\text{KI}-10\text{K}_2\text{SiF}_6-3\text{SiO}_2$ .

калия [21]. Сопоставление полученных данных и данные [21] реакция взаимодействия  $\text{SiO}_2$  может быть записана:



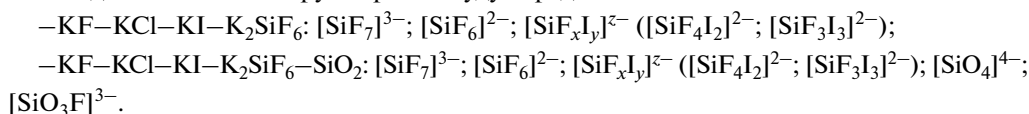
При температурах жидкого расплава реакция (6) протекает влево  $\Delta G$  при 873 К (550°C) составляет  $-686.363$  кДж/моль.

Протекание реакции (6) подтверждается наличием пика фазы силиката калия на Raman спектрах.

Таким образом, ДСК и ТГ расплавов показывают, что растворенный  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в расплаве  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  разлагается с выделением тетрафторида кремния. Методом термогравиметрии расплава установлено, что добавка диоксида кремния приводит к дополнительному увеличению потери массы расплава за счет дополнительного выделения тетрафторида кремния через механизм образования силикатных структурных единиц, что подтверждается термодинамическими расчетами. Установлено, что добавка  $\text{SiO}_2$  в расплав  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  приводит к увеличению потери массы после плавления. Однако, преобразование фторидно-иодидных структур во фторидные, по-видимому, происходит в состоянии твердого плава, что согласуется с данными квантово-химических расчетов.

## ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований может быть сформирован список группировок, являющийся результатом взаимодействий соединений кремния в расплавах  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$ , энергию связи и термическую устойчивость которых необходимо проверить, для того, чтобы определить механизмы взаимодействий. Такие группировки будут представлять собой:



Однако исследования систем  $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}$ , содержащих  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ , показывают, что содержание фаз, включающих связи Si–I меньше предела определения метода рентгенофазового анализа. Показано, что при добавлении KI в системы  $\text{KF}-\text{KCl}$ , содержащие  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ , сохраняется поле кристаллизации гептафторсиликата калия.

Установлено, что при перекристаллизации расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ ,  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  большая часть диоксида кремния кристаллизуется в виде силиката калия.

Выполнено исследование расплавов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  методом синхронного термического анализа. Установлено, при температурах до 473 К наблюдаются фазовые переходы, вероятно связанные с преобразованием структур  $\text{Si}_i\text{F}_y^{z-}$  в структуры, содержащие  $\text{SiF}_6^{2-}$ , что согласуется со сведениями о термической устойчивости смешанных галогенидов кремния и с расчетами устойчивости группировок кремния (с применением квантово-химического подхода).

Таким образом, установлено, что в исследуемых системах йод не входит в состав комплекса кремния в расплавленном состоянии, а влияние на структуру осадков реализуется за счет изменения физико-химических свойств расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00227.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrocrystallization of iridium on the graphite, rhenium and iridium electrode from the  $\text{NaCl-KCl-CsCl-IrCl}_3$  molten salts // *International J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2018. **72**. P. 263–269.
2. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon Electrodeposition in Water-Soluble  $\text{KF-KCl}$  Molten Salt: Optimization of Electrolysis Conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95.
3. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. Electrochemical obtaining of fine SI films in  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  melts // *Tstevn. Met.* 2017. **11**. P. 49–54.
4. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Грищенко О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 441–445.
5. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // *Nature Communications*. 2019. **10**. P. 5772.
6. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon Electrodeposition in Water-Soluble  $\text{KF-KCl}$  Molten Salt: Investigations on the Reduction of  $\text{Si(IV)}$  ions // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95–D99.
7. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // *Russian Metallurgy*. 2019. **8**. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
8. Sangster J.M., Pelton A.D. Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Their Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems. Special Report to the Phase Equilibria Program, Part D: The 60 Ternary Common-Ion Systems Involving (Li, Na, K, Rb, Cs) and (F, Cl, Br, I) // *American Ceramic Soc. Westerville, Ohio*. 1987. P. 2–181.
9. Khudorozhkova A., Isakov A., Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu. // *J. Chem. Eng. Data* 2020.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01161>
10. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей М.: Наука, 1976.
11. Machado K., Zanghi D., Sarou-Kanian V., Cadars S., Burbano M., Salanne M., Bessada C. Study of  $\text{NaF-AlF}_3$  Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory and NMR Measurements // *J. Phys. Chem. C* 2017. **121**. № 19. P. 10289–10297.
12. Vorob'ev A.S., Isakov A.V., Galashev A.Y., Zaikov Yu.P. DFT-based calculations of silicon complex structures in  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  melts // *J. Serb. Chem. Soc.* 2019. **84**. № 10. P. 1129–1142.
13. Vorob'ev A.S., Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Galashev A.E., Zaikov Y.P. Structure of  $\text{MF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$  (M = K, Na, Li) ionic melts // *J. Molecular Liquids*. 2020. **299**. P. 112241.
14. Vorob'ev A.S., Suzdal'tsev A.V., Galashev A.E. Binding Energies in the Molten  $\text{M-Al-Zr-O-F}$  Systems (M = Li, Na, K) // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 781–786.
15. Shimizu H., Kume T., Kuroda T., Sasaki S., Fukuoka H., Yamanaka S. High-Pressure Raman study of iodine-doped silicon clathrate  $\text{I}_8\text{Si}_{44}\text{I}_2$  // *Phys. Rev. B*. 2003. **212102**. P. 1–4.
16. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Zakiryanova I.D., Chemezov O.V., Redkin A.A. Interaction between  $\text{SiO}_2$  and a  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt // *J. Phys. Chem. B*. 2014. **118**. № 6. P. 1584–1588.
17. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 3. М.: Мир, 1985.

18. Frezzotti M.L., Tecce F., Casaglia A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // J. of Geochemical Exploration. 2012. **112**. P. 1–20.
19. Mysen B.O., Virgo D. Interaction Between Fluorine and Silica in Quenched Melts on the Joins  $\text{SiO}_2\text{–AlF}_3$  and  $\text{SiO}_2\text{–NaF}$  Determined by Raman Spectroscopy // Phys. Chem. Minerals. 1985. **12**. P. 77–85.
20. Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // J. Non-Crystalline Solids. 2007. **353**. P. 4029–4042.
21. Чернов Р.В., Мошненко В.М. Изучение растворимости двуокси кремния во фторидных расплавах щелочных металлов // Украинский химический журн. 1976. **42**. № 11. С. 1137–1139.

## INFLUENCE OF KI ADDITION ON THE INTERACTIONS IN KF–KCl CONTAINING $\text{K}_2\text{SiF}_6$ AND $\text{SiO}_2$

A. V. Isakov<sup>1</sup>, A. O. Khudorozhkova<sup>1</sup>, E. G. Vovkotrub<sup>1</sup>,  
A. S. Vorob'ev<sup>1</sup>, A. A. Red'kin<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup>

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

The interaction of KI with the KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  salt systems was studied. The KF–KCl and KF–KCl–KI systems containing both  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{SiO}_2$  were studied by Raman spectroscopy. It was shown that the addition of KI to the KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  melts leads to the appearance of groups containing Si–I bonds in the solid samples. It was established that a significant part of silicon dioxide from the KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  and KF–KCl–KI– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  melts crystallizes in the form of silicate structures characteristic of the  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  phase ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ). The Raman spectroscopy data are consistent with the data of X-ray phase analysis of KF–KCl and KF–KCl–KI melts containing both  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{SiO}_2$ . It was found that the crystallization field of  $\text{K}_3\text{SiF}_7$  is retained when KI is added to the KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  melts. When KI is introduced into the melt, it is characteristic to precipitate it into a separate phase during crystallization. Low-intensity peaks corresponding to the crystallization of the  $\alpha\text{-SiO}_2$  phase were recorded for the KF–KCl– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  and KF–KCl–KI– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  systems. The study of KF–KCl–KI– $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and KF–KCl–KI– $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{–SiO}_2$  melts by the method of synchronous thermal analysis was carried out. It was found that at temperatures up to 473 K, phase transitions are observed, which are probably associated with the transformation of  $\text{SiI}_x\text{F}_y^{z-}$  structures into structures containing  $\text{SiF}_6^{2-}$ , which is consistent with information on the thermal stability of mixed silicon halide.

*Keywords:* potassium fluoride, potassium chloride, potassium iodide, siliceous melts, Raman spectroscopy, X-ray phase analysis, STA analysis

## REFERENCES

1. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrocrystallization of iridium on the graphite, rhenium and iridium electrode from the  $\text{NaCl–KCl–CsCl–IrCl}_3$  molten salts // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2018. **72**. P. 263–269.
2. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon Electrodeposition in Water-Soluble KF–KCl Molten Salt: Optimization of Electrolysis Conditions at 923 K // J. Electrochem. Soc. 2016. **163**. P. D95.
3. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. Electrochemical obtaining of fine SI films in KF–KCl–KI– $\text{K}_2\text{SiF}_6$  melts // Tstevn. Met. 2017. **11**. P. 49–54.
4. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdenie kremniya iz rasplava KF–KCl–KI– $\text{K}_2\text{SiF}_6$  [Electrodeposition of silicon from KF–KCl–KI– $\text{K}_2\text{SiF}_6$  melt] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 441–445. [In Russian].
5. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // Nature Communications. 2019. **10**. P. 5772.

6. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon Electrodeposition in Water-Soluble KF–KCl Molten Salt: Investigations on the Reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95–D99.
7. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // *Russian Metallurgy*. 2019. **8**. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
8. Sangster J.M., Pelton A.D. Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Their Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems. Special Report to the Phase Equilibria Program, Part D: The 60 Ternary Common-Ion Systems Involving (Li, Na, K, Rb, Cs) and (F, Cl, Br, I) // *American Ceramic Soc. Westerville, Ohio*. 1987. P. 2–181.
9. Khudorozhkova A., Isakov A., Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu. // *J. Chem. Eng. Data* 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01161>
10. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavov soley [Electrocrystallization of metals from molten salt]. M. Nauka. 1976. [In Russian].
11. Machado K., Zanghi D., Sarou-Kanian V., Cadars S., Burbano M., Salanne M., Bessada C. Study of NaF–AlF<sub>3</sub> Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory and NMR Measurements // *J. Phys. Chem. C* 2017. **121**. № 19. P. 10289–10297.
12. Vorob'ev A.S., Isakov A.V., Galashev A.Y., Zaikov Yu.P. DFT-based calculations of silicon complex structures in KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> melts // *J. Serb. Chem. Soc.* 2019. **84**. № 10. P. 1129–1142.
13. Vorob'ev, A.S., Suzdaltsev, A.V., Pershin, P.S., Galashev, A.E., Zaikov, Y.P. Structure of MF–AlF<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (M = K, Na, Li) ionic melts // *J. Molecular Liquids*. 2020. **299**. P. 112241.
14. Vorob'ev A.S., Suzdal'tsev A.V., Galashev A.E. Binding Energies in the Molten M–Al–Zr–O–F Systems (M = Li, Na, K) // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 781–786.
15. Shimizu H., Kume T., Kuroda T., Sasaki S., Fukuoka H., Yamanaka S. High-Pressure Raman study of iodine-doped silicon clathrate I<sub>8</sub>Si<sub>44</sub>I<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B*. 2003. **212102**. P. 1–4.
16. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Zakiryanova I.D., Chemezov O.V., Redkin A.A. Interaction between SiO<sub>2</sub> and a KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt // *J. Phys. Chem. B*. 2014. **118**. № 6. P. 1584–1588.
17. Brauer G. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu [Guide to inorganic synthesis], Vol. 3. M.: Mir. 1985. [In Russian].
18. Frezzotti M.L., Tecce F., Casaglia A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *J. of Geochemical Exploration*. 2012. **112**. P. 1–20.
19. Mysen B.O., Virgo D. Interaction Between Fluorine and Silica in Quenched Melts on the Joins SiO<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>–NaF Determined by Raman Spectroscopy // *Phys. Chem. Minerals*. 1985. **12**. P. 77–85.
20. Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // *J. Non-Crystalline Solids*. 2007. **353**. P. 4029–4042.
21. Chernov R.V., Moshnenko V.M. Izuchenie rastvorimosti dnuokisi kremniya vo phtoridach shelochnykh metallov [Study of the solubility of silicon dioxide in fluoride melts of alkali metals] // *Ukr. Chem. J.* 1976. **42**. № 11. P. 1137–1139. [In Russian].