

О ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ В АРГОН-ВОДОРОДНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКАХ

© 2022 г. А. С. Скрыбин¹, *, А. Е. Сычев²

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: terra107@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Переработка дисперсных фракций оксидов кремния SiO_x на поликристаллический кремний в едином аргон-водородном потоке атмосферной плазмы является перспективной. К настоящему времени накоплен некоторый экспериментальный опыт по использованию для этих целей кварца SiO_2 . Между тем данных о переработке частиц других оксидов (например, монооксида кремния SiO) таким способом практически нет. В работе выполнен комплекс соответствующих исследований на экспериментальной установке с электродуговым плазмотроном с потребляемой мощностью до 3 кВт. Характерная дисперсность фракций была ≤ 100 мкм. В результате с использованием рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионного анализа и микроскопии показано, что основной вклад в получение Si вносят гетерофазные процессы диспропорционирования газообразного SiO. Кремний обнаружен в основном в виде мелкодисперсных включений на поверхности неиспаренных частиц. Содержание Si (с чистотой 99.8–99.9%) в продуктах составляло не менее 24%. При этом его значительное количество зарегистрировано в аморфизированном виде. Такая аморфизация объяснена высокими скоростями (10–100 кК/с) охлаждения непереработанных частиц SiO на выходе из высокотемпературной зоны установки.

DOI: 10.31857/S0040364422010318

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции разработки новых эффективных методов получения кремния из его соединений связаны с применением потоков низкотемпературной плазмы [1, 2]. Это вызвано тем, что плазма как активная система характеризуется способностью испарять и приводить к диссоциации молекул исходно твердых оксидов SiO_x , а также инициацией комплекса неравновесных физико-химических превращений, в том числе и гетерофазных. Все это совместно с интенсивным корпускулярным, радиационным и другими воздействиями на вещество позволяет рассматривать плазменные системы на основе инертных газов с добавкой восстановителя (например, аргон-водородные потоки низкотемпературной плазмы) в качестве рабочих сред для перспективных технологических установок, служащих для плазмохимического получения кремния из оксидов SiO_x . Отметим, что известные исследования применения химически активных плазменных потоков для получения кремния связаны с использованием в качестве исходных реагентов либо кварцевого сырья [3–6], либо специально получаемых для этих целей паров мо-

нооксида кремния SiO. При этом в технологических цепочках [7, 8] получение SiO происходит в результате достаточно сложного предварительного процесса, что не способствует снижению себестоимости конечного продукта. Однако отметим, что сам SiO является побочным продуктом ряда металлургических производств (например, получения ферросилиция [9]). Поэтому исследование плазмохимических методов переработки дисперсных фракций SiO на кремний также представляется отдельной самостоятельной задачей.

В данной работе исследован плазмохимический метод прямого получения кремния из частиц оксидов SiO в потоках плазмы [3–6]. Данный подход реализуется путем инъекции мелкодисперсных (с характерным размером $d_p \leq 100$ мкм) частиц в аргон-водородный поток (со среднемассовой температурой $T_{pl} \approx 8–12$ кК) электродуговой или индуктивно связанной плазмы. В указанной системе реализуется испарение [10] и разложение исходных частиц и водорода с образованием паров Si, O и H в исходно гетерофазном потоке [11]. По мере охлаждения потока (от 6.5 до 2.0 кК) в нем начинает протекать комплекс неравновесных газофаз-

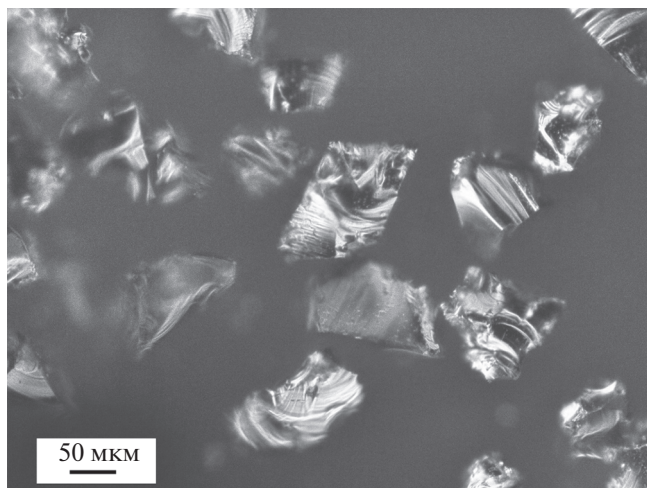


Рис. 1. Оптическая фотография исходной фракции SiO с характерным размером 45–90 мкм.

ных реакций связывания кислорода водородом с образованием паров H_2O [4]. Свободные пары Si в дальнейшем конденсируются и обнаруживаются в сборнике. Условием эффективности процесса является достижение необходимой степени неравновесности процесса, при которой темп охлаждения потока таков, что скорость реакции образования паров H_2O существенно превышает скорость повторного окисления Si до SiO.

Важно отметить, что в случае использования в качестве исходного сырья дисперсных частиц SiO возможен еще один канал получения Si: реализация гетерофазных химических реакций на поверхности перерабатываемых частиц [12]. Между тем известных данных об оценке вклада двух указанных процессов (газофазного и гетерофазного) в получение Si недостаточно. Целью данной работы являются апробация описанного метода с использованием частиц SiO и получение данных об его эффективности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Процесс плазмохимической переработки производился на экспериментальной установке [3, 5] с использованием в качестве генератора плазмы электродугового плазмотрона с максимальной потребляемой электрической мощностью до 3 кВт. Суммарный расход основного и транспортирующего газов (Ar) составлял 2.8–3.0 л/мин, расход водорода – 180–200 мл/мин, термический КПД плазмотрона – 0.4–0.5, диаметр медного сопла плазмотрона – 2.7 мм. Подача частиц с расходом 0.1–0.3 г/мин осуществлялась с помощью транспортирующего газа непосредственно в зону разряда. Для реализации возрастающей ВАХ и формирования достаточно протяженной зоны электрической дуги использована межэлектродная вставка

(длиной 7 мм и диаметром канала 3 мм), электрически развязанная с электродным узлом. Химические процессы получения кремния происходили в движущемся и охлаждающемся в цилиндрическом канале плазмохимического реактора (диаметром 20 мм и длиной 160 мм) высокотемпературном газовом потоке. Реактор соединялся непосредственно с плазмотроном. Сбор продуктов проводился в стакане из нержавеющей стали, который был установлен на днище сосуда из нержавеющей стали, который соединялся с плазмохимическим реактором. Компоновка установки была вертикальной.

В качестве исходного сырья использованы частицы SiO, которые предварительно подвергались механическому дроблению и сепарации на следующие фракции: <20, 20–45 и 45–90 мкм. Характерная масса навесок составляла 2.7–8.9 г. На рис. 1 представлена оптическая фотография исходной фракции 45–90 мкм, которая демонстрирует, что частицы имеют матовую черную поверхность практически без инородных включений.

Для изучения фазового состава исходных частиц и продуктов их переработки использован рентгенофазовый анализ (РФА), проведенный на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_{α} , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 20° до 80° с шагом 0.02° . Количественное определение содержания кристаллического кремния выполнено с использованием NaCl кубической сингонии в качестве внутреннего стандарта [13]. Отношение добавленного NaCl к массе анализируемой пробы составляло ~20/80% (массовых). Интерпретация спектров проведена с помощью дифрактометрической базы данных ICDD [14]. Визуализация дисперсных фракций выполнена с помощью инвертированного универсального металлографического микроскопа Axiovert 200 MAT/M. Изучение структуры продуктов на микроуровне проведено с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Качественный и количественный элементный состав продуктов выполнен с использованием системы энергодисперсионного анализа (ЭДА) INCA Energy.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что при использовании самых мелких фракций ($d_p \leq 20 \text{ мкм}$) в сборнике практически не обнаружено переработанных порошковых фракций, достаточных для качественного и количественного РФА. Для больших фракций с днища стакана собрано в среднем 0.2–3.5 г. При этом для более мелких фракций зарегистрирована меньшая масса продукта. На рис. 2 представлены рентгеновские спектры исходного SiO и продукта его пере-

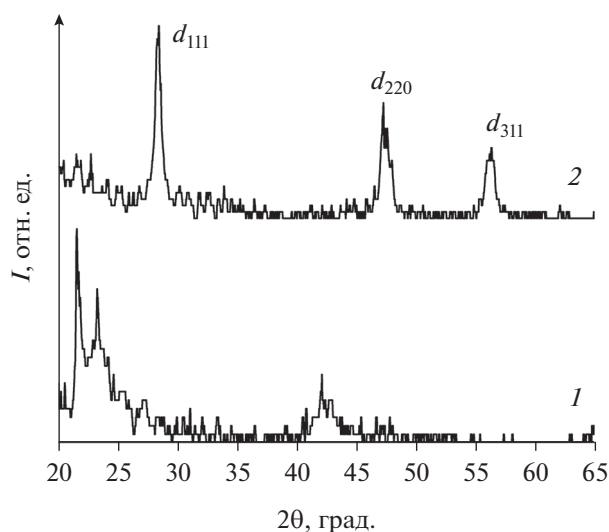


Рис. 2. Рентгеновские спектры исходного SiO с дисперсностью $d_p = 20\text{--}45$ мкм (1) и продукта его переработки с указанием обнаруженных межплоскостных расстояний Si (2).

работки (за вычетом спектра добавленного внутреннего стандарта NaCl). Исходное вещество, использованное в эксперименте, фактически рентгеноаморфно (1 на рис. 2). На дифрактограмме наблюдалось широкое гало в области 2θ от 20° до 33° , осложненное серией отдельных пиков. Положение этих пиков, их количество и интенсивность зависели, как показала серия предварительных тестов, от крупности материала. Ни один из пиков не мог быть интерпретирован как примесь кварца или кристаллического кремния. Продукты эксперимента сохраняли все характерные черты спектра SiO, отмеченные выше. Наряду с этим обнаружены три четких рефлекса (с межплоскостными расстояниями $d_{111} = 3.136$ нм, $d_{220} = 1.920$ нм и $d_{311} = 1.638$ нм), соответствующие дифрактограмме кристаллического кремния (PDF № 27-1402). Другие фазы не зарегистрированы. Данные количественного РФА показывают, что зарегистрированное содержание кристаллического кремния в продуктах C_{Si} зависело от дисперсности перерабатываемой фракции. Для дисперсности $d_p = 20\text{--}45$ мкм содержание кремния было $C_{Si} \approx 24\%$, а для $d_p = 45\text{--}90$ мкм — $C_{Si} \approx 8\%$. Отметим, что зарегистрированные значения C_{Si} в случае SiO превышали в 1.3–4.0 раза значения, характерные для использования дисперсных кварцевых фракций [3, 5]. Необходимо отметить, что действительное содержание кремния могло превышать указанное значение, определенное в данной работе и соответствующее кристаллической фазе. Дело в том, что в отличие от стандартного кристаллического кремния кремний в пробах переработки SiO характеризовался значительно большей шириной рефлексов.

Это свидетельствовало о более низкой степени совершенства его кристаллической структуры, т.е. большей аморфности. В самом деле, размер кристаллита Si в продуктах, оцененный по уравнению Шеррера [15] и осредненный по трем зарегистрированным рефлексам, составлял $z_{Si} \approx 11.2$ нм. Для случая, в котором в качестве исходного сырья использовался кварц SiO₂ [3, 5], рефлексы имели меньшую ширину, а следовательно, и больший размер кристаллитов (по оценкам авторов, z_{Si} был не менее 100 нм).

Микроскопические исследования показали, что в продуктах по сравнению с исходной фракцией (рис. 1) обнаружено появление отдельных свободных сферических частиц Si, отличающихся металлическим блеском, со средним размером 20–30 мкм (рис. 3а). Появление таких частиц типично для плазмохимической переработки кварца [3], однако при использовании SiO₂ их количество было больше. Кроме того, при переработке SiO обнаружено наличие на поверхности неиспаренных частиц небольших (1–3 мкм) блестящих сферических капель застывшего Si (рис. 3б). При этом частицы приобретали коричневый налет. Очевидно, что в основном кремний находился на неиспаренных частицах SiO в аморфизированном виде. Данные СЭМ демонстрируют, что обнаруженный на частицах налет имеет сложную структуру (рис. 3в, 3г), представляющую собой “лес” наноразмерных (с характерной толщиной 20–30 нм) проволок, на конце которых обнаружены сферические капли, которые затвердели во время пролета частиц в низкотемпературной области газового потока.

По данным ЭДА, чистота свободных частиц Si составляла 99.8–99.9%. В составе частиц обнаружен O, а также металлические примеси (Cu, Fe и

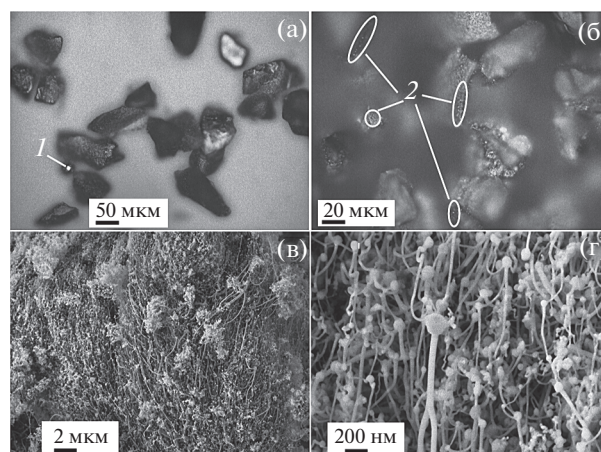


Рис. 3. Оптические (а), (б) и электронные (в), (г) фотографии продуктов переработки SiO с зарегистрированным Si: 1 — свободные частицы Si, 2 — Si на поверхности неиспаренного SiO.

Cr), содержание которых составляет 1–3%. Наличие металлических включений обусловлено токовой эрозией элементов электродного узла и конструкции, а также пробоподготовкой.

Эксперименты показали, что особенностью плазмохимических процессов получения Si из SiO являлось то, что в этом случае наряду с газофазными процессами достаточно активно протекала гетерофазная химическая реакция диспропорционирования паров SiO, которая эффективно проходит при температуре 1.2–1.4 кК [12]. Продуктами данного процесса являлись Si и SiO₂. В экспериментах гетерофазные химические процессы происходили в условиях сильного неравновесия вблизи поверхности частиц SiO. Этим объясняется существенная доля аморфного Si в продуктах, которая формировалась в условиях резкого остывания переработанных частиц, прошедших высокотемпературную зону установки. Скорость их охлаждения, оцененная по масштабу времени температурной релаксации [11], составляла 10–100 кК/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что эффективность плазмохимической переработки SiO на Si в Ar–H₂ газово-плазменных потоках выше, чем в случае переработки SiO₂. Это объясняется существенной ролью гетерофазных химических процессов на поверхности перерабатываемых частиц. Высокие скорости охлаждения способствовали формированию в основном наноразмерного (со средним размером кристаллита ≈ 11.2 нм) аморфизированного Si. Зарегистрированное содержание Si составляло не менее ~24%.

Авторы благодарят д.т.н., проф. Ю.М. Гришина за ценные замечания по работе, д.г.-м.н. С.Г. Кряжева за помощь в проведении рентгенофазового анализа, а также ведущего инженера ФГУП “Центр кварц” (г. Москва) Л.А. Борисова за предоставленные образцы SiO.

Исследования выполнены при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ 0705-2020-0046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fridman A.* Plasma Chemistry. N.Y.: Cambridge University Press, 2008. 978 p.
2. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме / Под ред. Полака Л.С. М.: Наука, 1965. 255 с.
3. *Гришин Ю.М., Козлов Н.П., Скрябин А.С.* Экспериментальное исследование плазмохимического метода прямого получения кремния из кварца // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 491.
4. *Гришин Ю.М., Козлов Н.П., Скрябин А.С.* Об эффективности плазмохимического метода получения кремния из кварца в аргон-водородном потоке // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 655.
5. *Гришин Ю.М., Козлов Н.П., Скрябин А.С., Борисов Л.А.* Переработка кварцевого сырья на поликристаллический кремний в потоке аргон-водородной плазмы // Горный журн. 2013. № 12. С. 74.
6. *Ma W., Ogura M., Kobayashi T., Takahashi H.* Preparation of Solar Grade Silicon from Optical Fibers Wastes with Thermal Plasmas // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2004. V. 81. № 4. P. 477.
7. *Бибиков М.Б., Демкин С.А., Животов В.К., Зайцев С.А., Московский А.С., Смирнов Р.В., Фатеев В.Н.* Исследование процесса восстановления монооксида кремния в плазме дугового разряда // ХВЭ. 2010. Т. 44. № 1. С. 60.
8. *Афанасьев В.Д., Горохов А.Д., Грибов Б.Г., Евдокимов Б.А., Зиновьев К.В., Красников Г.Я.* Способ получения кремния высокой чистоты. Патент РФ № 2367600. С1 МПК C01B33/023 от 20.09.2009.
9. Handbook of Ferrous Alloys: Theory and Technology / Ed. Gasik M. Oxford: Elsevier Ltd., 2013. 536 p.
10. *Гришин Ю.М., Мяо Л.* Численное моделирование процесса испарения монодисперсных кварцевых частиц в потоке аргонной плазмы индукционного плазмотрона // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 3.
11. *Вараксин А.Ю.* Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков: проблемы и достижения // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 421.
12. *Hofmann K., Rubloff G.W., Liehr M., Young D.R.* High Temperature Reaction and Defect Chemistry at the Si/SiO₂ Interface // Appl. Surf. Sci. 1987. V. 30. № 1–4. P. 25.
13. *Zevin L.S., Kimmel G.* Quantitative X-ray Diffractometry. N.Y.: Springer, 1995. 372 p.
14. International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com/>
15. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology / Eds. Ramachandran V.S., Beaudoin J.J. N.Y.: Noyes Publ., 2001. 964 p.