



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008111396/15, 24.03.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2008

(45) Опубликовано: 20.05.2009 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2272785 C1, 27.03.2006. SU 1416060 A3,
07.08.1988. UA 80951 C2, 26.11.2007. GB 839861
A, 29.06.1960. WO 9727143 A1, 31.07.1997.Адрес для переписки:
634050, г.Томск, пр. Ленина, 30, Томский
политехнический университет

(72) Автор(ы):

Андреев Артем Андреевич (RU),
Дьяченко Александр Николаевич (RU),
Крайденко Роман Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Томский политехнический
университет (RU)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТОГО КРЕМНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в
химической и электронной промышленности.
Кремний получают электролитическим
восстановлением из водного растворакремнефторида аммония. Электролиз проводят
в интервале pH 3-7,5. Предложенное
изобретение позволяет упростить
технологическую схему, снизить энергоемкость
переработки и себестоимость продукта.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C01B 33/02 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008111396/15, 24.03.2008**

(24) Effective date for property rights:
24.03.2008

(45) Date of publication: **20.05.2009 Bull. 14**

Mail address:
**634050, g.Tomsk, pr. Lenina, 30, Tomskij
politekhnikeskij universitet**

(72) Inventor(s):

**Andreev Artem Andreevich (RU),
D'jachenko Aleksandr Nikolaevich (RU),
Krajdenko Roman Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija Tomskij
politekhnikeskij universitet (RU)**

(54) METHOD OF HIGH-PURITY SILICA PREPARATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be applied in chemical and electronic industries. The silica is prepared by the electrolytic reduction of the ammonium silicofluoride water solution. The

electrolysis is carried out in pH range 3-7.5.

EFFECT: invention allows to simplify the process scheme and to decrease the power consumption of the process and the product cost.

4 ex

Изобретение относится к химической технологии получения особо чистого кремния и может быть использовано для изготовления полупроводников и фотогальванических элементов.

Известен способ получения полупроводникового кремния [RU 2035397], включающий взаимодействие кремнефторсодержащего соединения с восстановителем. В качестве кремнефторсодержащего соединения используют кремнефтористоводородную кислоту, полученную при обработке деионизированной водой предварительно очищенного вымораживанием или контактированием с активированным углем тетрафторида кремния, образующегося при взаимодействии песка с раствором фтористоводородной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты, в качестве восстановителя используют атомарный водород.

Недостатки способа: дорогостоящая стадия очистки кремнефтористоводородной кислоты с помощью вымораживания; низкий выход кремния, связанный с быстрой потерей автоматизации.

Известен способ [RU 2272785], выбранный в качестве прототипа, включающий фторирование диоксида кремния элементным фтором, очистку тетрафторида кремния от примесей, насыщение им расплава солей, электролитическое восстановление кремния с попутным получением обратного фтора, отделение кремния от расплава солей.

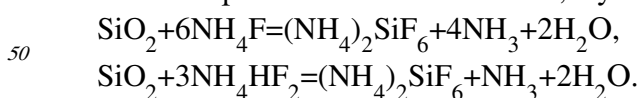
Недостатком способа является многостадийность технологии, низкая степень насыщения тетрафторидом кремния расплава солей, сложность аппаратного оформления и дороговизна процессов фторирования диоксида кремния и очистки кремния от электролита.

Задачей изобретения является упрощение технологической схемы, снижение энергозатрат и себестоимости конечной продукции.

Действием фторида аммония на диоксид кремния или силикаты получают гексафторосиликат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$, который является легкорастворимым в воде, неагрессивным веществом с температурой сублимации 320°C , что позволяет проводить очистку от легколетучих примесей, в том числе от соединений фосфора и бора (температуры кипения PF_3 , PF_5 , BF_3 менее -85°C). К кремнию как к полупроводнику предъявляются высокие требования по содержанию фосфора и бора, очистка от которых легко осуществима при фтороаммонийной переработке исходного сырья, в отличие от использования других фторирующих агентов (F_2 , HF , HF_{aq}), с которыми образуется тетрафторид кремния с температурой кипения -80°C . Таким образом, при переработке кварцевого сырья фторидами аммония возможно полное отделение от примесей.

Сущность изобретения заключается в электролитическом восстановлении кремния из водного раствора кремнефторида аммония. Исходный кварцевый песок смешивают с фторсодержащей солью аммония, смесь нагревают с образованием кремнефторида аммония, который отделяют от примесей возгонкой с последующим растворением возгона.

Фторсодержащую соль аммония берут в количестве 50-125% от стехиометрического соотношения, с учетом протекания реакций:



В результате электролиза кремнефторида аммония получают кремний чистотой не менее 99,9%. Основной примесью является фтор, который отделяется при

перекристаллизации. Электролиз с наибольшей скоростью ведут при рН раствора 3-7,5. При рН больше 7,5 в электролите образуется осадок кремнегеля ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), что снижает концентрацию диссоциированных ионов. При рН менее 3 скорость осаждения кремния на катоде снижается из-за частичного взаимодействия с фтор-ионами.

Пример 1

Кварцевый песок смешивают с гидродифторидом аммония в массовом соотношении 1:3, смесь нагревают до 150°C , выдерживают при этой температуре 0,5 часа для более полного взаимодействия, затем гексафторосиликат отгоняют при температуре 350°C в течение часа. Возгон растворяют в воде, полученный раствор объемом 1 л с концентрацией гексафторосиликата аммония 100 г/л (или 0,56 моль/л) помещают в ванну электролизера. В качестве катода берут пластину из стали, анод - графитовый. Электролиз ведут при плотности катодного тока 50 mA/cm^2 , напряжение на электродах 9 В, рН раствора 6. Время ведения процесса 3 часа, после чего отделяют слой кремния от электрода, промывают водой и сушат. Масса полученного кремния 4,7 г (30% извлечения из раствора). Кремний получают в аморфном виде с чистотой не менее 99,9%.

Пример 2

Отличается от Примера 1 тем, что в качестве электролита используют раствор гексафторосиликата аммония с концентрацией 178 г/л (или 1 моль/л). Электролиз ведут при рН раствора 6,5 в течение 1 часа. Масса полученного кремния 3,64 г (13% извлечения кремния из раствора).

Пример 3

Отличается от Примера 2 тем, что электролиз ведут при катодной плотности тока менее 20 mA/cm^2 , с получением в конечном итоге на катоде слоя поликристаллического кремния.

Пример 4

Отличается от Примеров 1, 2, 3 тем, что анод используют из благородного металла или из другого металла с нанесенным покрытием благородного металла.

Формула изобретения

Способ получения особо чистого кремния, включающий восстановление кремния электролизом, отличающийся тем, что в качестве электролита используют водный раствор кремнефторида аммония, электролиз ведут в интервале рН 3-7,5.