

УДК 546.28-121:542.06

СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2012 г. Л. А. Земнухова, А. Е. Панасенко, Г. А. Федорищева, А. М. Зиатдинов,
Н. В. Полякова, В. Г. Курявый

Институт химии ДВО Российской академии наук, Владивосток

e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 21.12.2011 г.

Из кремнефильных растений путем гидролиза в 0.1 N растворе HCl с последующим прокаливанием при 700°C на воздухе получены образцы рентгеноаморфного диоксида кремния высокой чистоты. Восстановлением кремнезема металлическим магнием синтезирован кремний, очистка которого проведена путем последовательного промывания соляной, плавиковой и серной кислотами и водой. Продукт, представляющий собой кремний чистотой до 97.6% в виде мелкодисперсного порошка от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, охарактеризован методами РФА и ИК-спектроскопии. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением, микронзондового и химического анализов, примесями являются диоксид кремния, а также железо (до 0.45%), титан (до 0.10%), кальций (до 0.088%) и марганец (до 0.031%). По данным СЭМ, полученный кремний представляет собой преимущественно губчатый материал с размером пор 50–200 нм.

ВВЕДЕНИЕ

В солнечной энергетике, которая развивается очень быстро, большинство технологий основано на использовании кремния. Внедрение кремневых солнечных батарей в больших масштабах для выработки энергии зависит от доступности недорогого поликристаллического кремния требуемой чистоты.

Источником кремния традиционно является минеральное сырье, обычно кварц. Перспективными альтернативными источниками могут быть кремнийсодержащие растения. Их преимущества – быстрая возобновляемость и возможность извлечения кремнезема высокой чистоты.

Среди всех видов кремнийсодержащего растительного сырья наиболее привлекательна шелуха риса, которая образуется в виде отходов в большом количестве на предприятиях по производству рисовой крупы. Содержание золы в ней составляет от 13 до 29% в зависимости от сорта, климата и места произрастания. Зола рисовой шелухи состоит преимущественно из аморфного диоксида кремния (кремнезема) с небольшим количеством соединений щелочных металлов и других элементов, которые могут быть легко удалены промыванием кислотой [1–4]. Содержание основного вещества (SiO_2) может достигать в зависимости от условий переработки 99% и более. Кроме риса, к кремнефильным растениям относятся также некоторые злаки, хвощ и хвойные.

Из растительного сырья кремний выделяется обычно в виде диоксида. Для того чтобы восстановить диоксид до элементарного кремния, могут быть использованы различные методики. Крем-

ний металлургического качества с чистотой около 98% в основном получают карботермическим восстановлением кварца в электродуговых печах при температуре ~1900°C. Также его можно получить металлотермическим восстановлением с использованием в качестве восстанавливающего агента таких металлов, как магний, кальций, барий и алюминий [2, 5, 6]. Методика магниитермического восстановления перспективна для получения кремния высокой чистоты, так как она включает в себя достаточно простые стадии очистки и имеет относительно низкую стоимость.

Цель данной работы – получение диоксида кремния из различных видов растительного кремнийсодержащего сырья (соломы и шелухи риса, хвои лиственницы, стеблей хвоща) с последующим магниитермическим восстановлением до элементарного кремния и изучение их свойств с помощью химического, микронзондового анализа и РФА, ИК- и ЭПР-спектроскопии, СЭМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве источника кремния использовали растительное сырье:

рис (*Oryza Sativa*; шелуха сорта “Дальневосточный” и солома сортов “Дарий-8”, “Луговой”, “Ханкайский-52”);

хвощ лесной (*Equisetum Hyemale*) и хвощ зимующий (*Equisetum Sylvaticum*);

хвоя лиственницы (*Larix Dahurica*),

отобранные в разных регионах Приморского края.

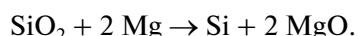
Таблица 1. Характеристика образцов диоксида кремния

№	Сырье		Содержание, %					
	Вид	Выход золы, %	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO	H ₂ O
1	Шелуха риса, сорт “Дальневосточный”	15.0	99.40	0.13	0.08	0.15	0.02	0.5
2	Солома риса, сорт “Дарий-8”	12.3	97.54	0.41	0.26	0.89	0.15	1.1
3	Солома риса, сорт “Луговой”	11.5	93.65	0.10	0.04	0.83	0.08	<0.1
4	Солома риса, сорт “Ханкайский-52”	15.3	90.96	0.29	0.19	0.93	0.19	<0.1
5	Зелень листовенницы	4.3	83.66	0.84	0.45	5.48	0.324	1.7
6	Хвощ зимующий	10.2	89.62	0.17	0.09	2.28	0.012	0.6
7	Хвощ лесной	10.2	91.24	0.28	0.13	1.11	0.053	0.6
8	Диатомит	—	67.03	2.66	0.53	0.53	0.006	14.0
9	Реактив SiO ₂ · nH ₂ O	—	88.40	0.04	0.24	0.05	—	11.6

Для сравнения также были исследованы образцы кремнезема минерального происхождения: минерал диатомит из месторождения в Австралии и реактив “кислота кремневая водная SiO₂ · nH₂O” ГОСТ 4214-78.

Растительное сырье обрабатывали раствором соляной кислоты с последующим прокаливанием по методике, описанной в [7]. В результате получался аморфный диоксид кремния.

Диоксид кремния растительного или минерального происхождения перетирали с порошкообразным металлическим магнием (магний в избытке 10%). Полученную шихту утрамбовывали в керамическом тигле, после чего поджигали либо с помощью нихромова электрозапала, либо путем нагревания в муфельной печи до 650–700°C. После воспламенения начиналась экзотермическая реакция образования элементарного кремния:



Спустя 5–15 мин горение самопроизвольно прекращалось.

Для удаления из полученного кремния побочных продуктов (силиката, силицида и оксида магния) и непрореагировавших исходных веществ его промывали последовательно раствором соляной кислоты, смесью серной и плавиковой кислот и водой аналогично [6].

Полученные образцы кремнезема и кремния идентифицировали по данным РФА и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в CuK_α-излучении. ИК-спектры регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ с использованием фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21. Микрофотографии образцов и микронзондовый анализ делали при помощи электронного сканирующего микроскопа JSM 7700F с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300. Концентрацию примесных элементов устанавливали мето-

дом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) на спектрометре TXRF 8030С.

Наличие и структурные характеристики парамагнитных примесей изучали методом ЭПР. Спектры ЭПР одинаковых навесок образцов записывали на стандартном приборе X-диапазона марки EMX 6.1 (Bruker) при амплитуде ВЧ-модуляции постоянного магнитного поля 0.5 мТл и мощности СВЧ-поля 20 мВт. Значения g-факторов линий ЭПР калибровали по значению g-фактора линии спинового резонанса на электродах проводимости наноразмерных частиц металлического лития в эталонном образце LiF:Li (ширина указанного сигнала и значение его g-фактора равны соответственно ~0.027 мТл и 2.002293 ± 0.000003). Предварительно было установлено, что откачка исследуемых образцов до ~1.3 × 10⁻⁴ Па не приводит к заметному изменению их спектра ЭПР, что указывает на пренебрежимо малое влияние так называемого “кислородного” эффекта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растительное сырье как источник кремния имеет ряд достоинств: во-первых, возобновляемость и то, что оно является побочным продуктом в сельскохозяйственной и лесотехнической промышленности; во-вторых, получаемый кремнезем находится в аморфном состоянии. Одним из основных параметров растительного сырья является содержание кремнезема, которое может достигать 22% (табл. 1).

После того как из растительного сырья путем кислотного гидролиза и последующего прокаливания, аналогично [7], удаляются минеральные соли и органическая часть, остаток представляет собой аморфный диоксид кремния. Полученный таким образом SiO₂ имеет чистоту 83.7–99.4%. По данным РФА ПВО, основные примеси в получен-

ных образцах кремнезема – железо, титан, кальций и марганец (табл. 1).

Кремний, получаемый путем магнийтермического восстановления кремнезема растительного происхождения, образуется с различным выходом. Практический выход реакции восстановления отличается в разных опытах и зависит от вида кремнезема (табл. 2). Отмечена также зависимость выхода реакции от способа воспламенения шихты. В тех опытах, в которых воспламенение проводилось путем нагревания тигля с шихтой, практический выход реакции был в 1.5–2 раза ниже, чем в случаях воспламенения шихты с помощью электрозапала.

Как видно из табл. 2, наиболее эффективно проходит реакция восстановления кремнезема, полученного из рисовой соломы и хвоща. Безусловно, рисовая солома намного удобнее для практической реализации процесса получения кремния, так как она является отходом производства риса, при котором образуется в большом количестве.

Рентгенограммы и ИК-спектры синтезированного кремния в сравнении с диоксидом кремния приведены на рис. 1 и 2. В ИК-спектре элементарного кремния собственно кремнию соответствует только полоса при 465 см^{-1} [8], перекрывающаяся полосой поглощения, находящейся в этой же области, относящейся к деформационным колебаниям связи Si–O–Si в SiO_2 [7]. Все остальные полосы, по-видимому, относятся к кремнезему, содержащемуся в образце в виде примеси.

Чистота кремния, синтезированного из растительного сырья, достигает 97.6%. Основными примесями являются диоксид кремния (до 2.15%), железо (0.022–0.45%), титан (0.026–

Таблица 2. Практический выход синтезированного кремния и содержание примесей

№ образца	Выход Si, %	Содержание, %			
		Fe	Ti	Ca	Mn
1	40.8	0.09	0.029	0.005	0.004
2	43.0	0.18	0.026	0.038	0.010
3	42.3	0.064	0.054	0.047	0.031
4	61.9	0.022	0.036	0.003	0.008
5	55.7	0.45	0.10	0.088	0.004
6	62.7	0.24	0.038	0.079	0.002
7	62.9	0.33	0.082	0.026	0.007
8	33.6	–	0.13	0.003	0.001
9	9.7	0.14	0.24	–	0.0005

0.10%), кальций (0.003–0.088%) и марганец (0.002–0.031%).

В спектре ЭПР образца SiO_2 (табл. 1, № 1), полученного из рисовой шелухи, присутствуют две линии: узкая линия с эффективным значением $g_1 \approx 4.3$ и существенно более интенсивная широкая линия с эффективным значением $g_3 \approx 2.05$ (рис. 3, спектр 2). Согласно результатам расчетов и моделирования спектров ЭПР ионов с $3d^5$ -конфигурацией в некристаллических материалах [9, 10], линия с g_1 принадлежит изолированным ионам Fe(III) и/или Mn(II) в высокоспиновом состоянии, находящимся в сильно искаженном октаэдрическом или тетраэдрическом кристаллическом поле. Однако отсутствие у линии с g_3 характерного для Mn(II) секстета линий сверхтонкой структуры позволяет интерпретировать этот

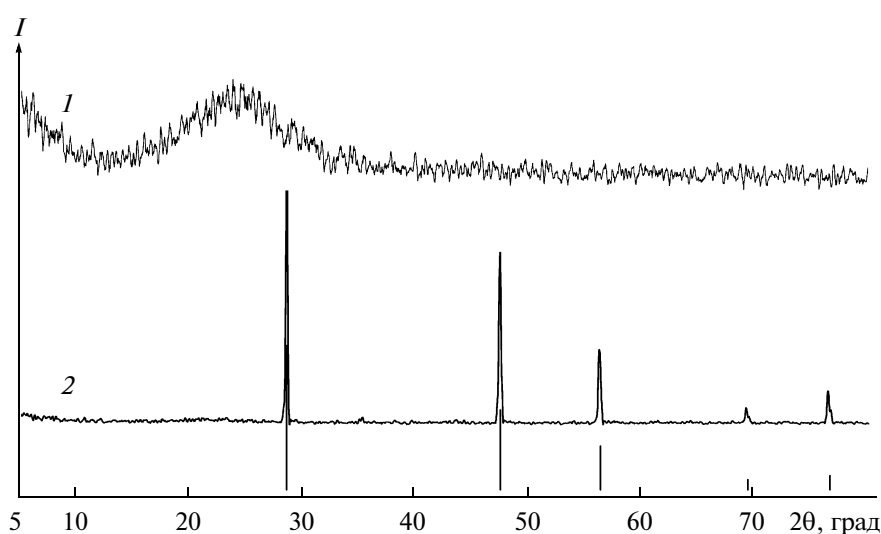


Рис. 1. Дифрактограммы кремнезема растительного происхождения (1) и синтезированного из него элементарного кремния (2).

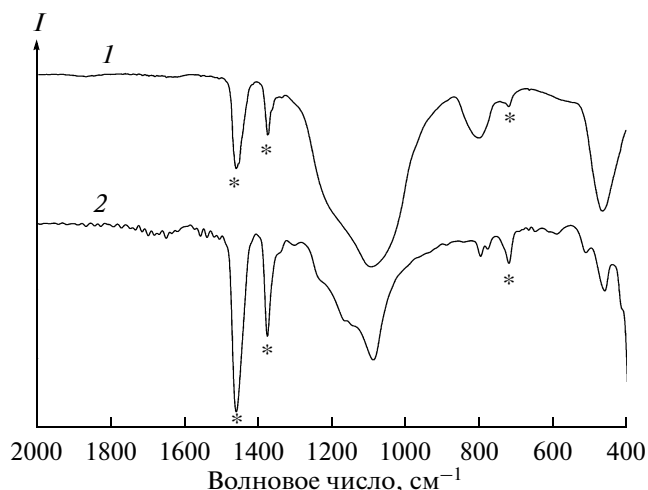


Рис. 2. ИК-спектры поглощения кремнезема, полученного из рисовой соломы (1) и синтезированного из него элементарного кремния (2).

спектр как обусловленный преимущественно ионами Fe(III). Линию с g_3 в некристаллических материалах обычно приписывают изолированным ионам Fe(III) в высокоспиновом состоянии, находящимся в слабо искаженном октаэдрическом кристаллическом поле [9–12].

Однако не все исследователи придерживаются этой точки зрения. Например, авторы [13] считают, что указанная линия принадлежит кластерам,

содержащим два или больше ионов Fe(III), связанных друг с другом обменным взаимодействием.

В спектре ЭПР образца кремния (табл. 2, № 1), синтезированного из SiO₂ (табл. 1, № 1), полученного также из рисовой шелухи, присутствуют асимметричная линия, интенсивный пик которой характеризуется эффективным значением $g_2 \approx 2.4$, и узкая линия, положение которой характеризуется эффективным значением $g_4 \approx 2.00$ (рис. 3, спектр 1). Линия с g_4 имеет структуру (рис. 3, вставка), которая является характерной для порошка кристаллов, содержащих примесные ионы Fe(III) [14]. Вышеуказанные характеристики линии с g_4 позволяют отнести ее к ионам Fe(III), находящимся в поле слабо искаженного октаэдра или тетраэдра в кристаллической фазе образца.

Эффективное значение g -фактора, значительная асимметрия и большая ширина линии с g_2 указывают на то, что она отвечает ионам Fe(III) в некристаллической фазе соединения. В то же время сравнение формы и параметров линии с g_2 с соответствующими характеристиками линий спектра SiO₂ (рис. 3, спектр 2) позволяет говорить о существенном отличии строения некристаллических фаз этих двух образцов.

Таким образом, спектр ЭПР образца элементарного кремния свидетельствует о том, что в синтезированном образце кремния наряду с кристаллической фазой присутствует некристалли-

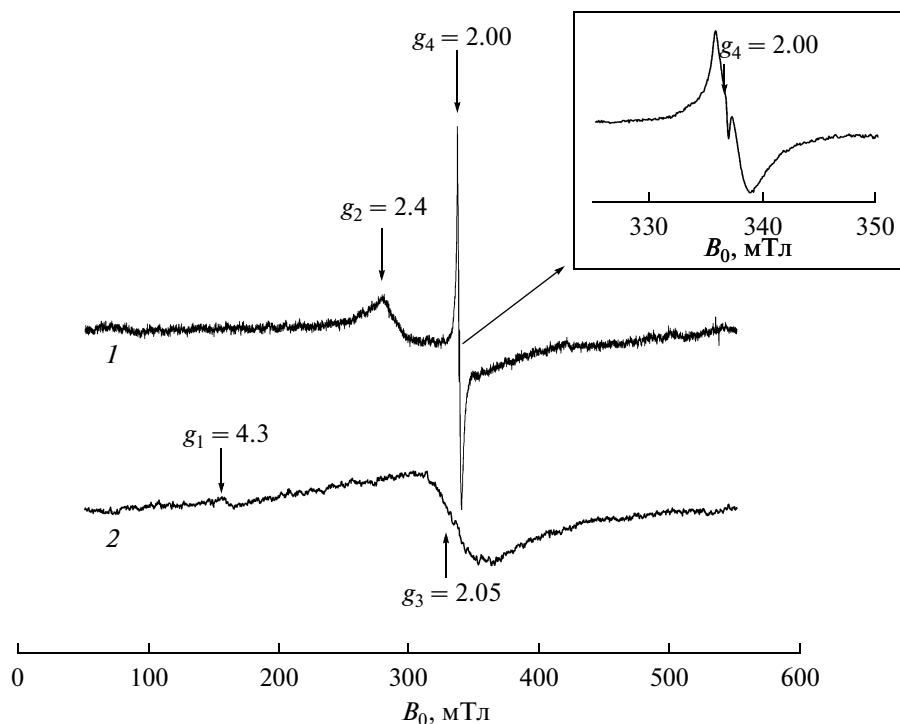


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов кремния (1) и диоксида кремния (2) при комнатной температуре.

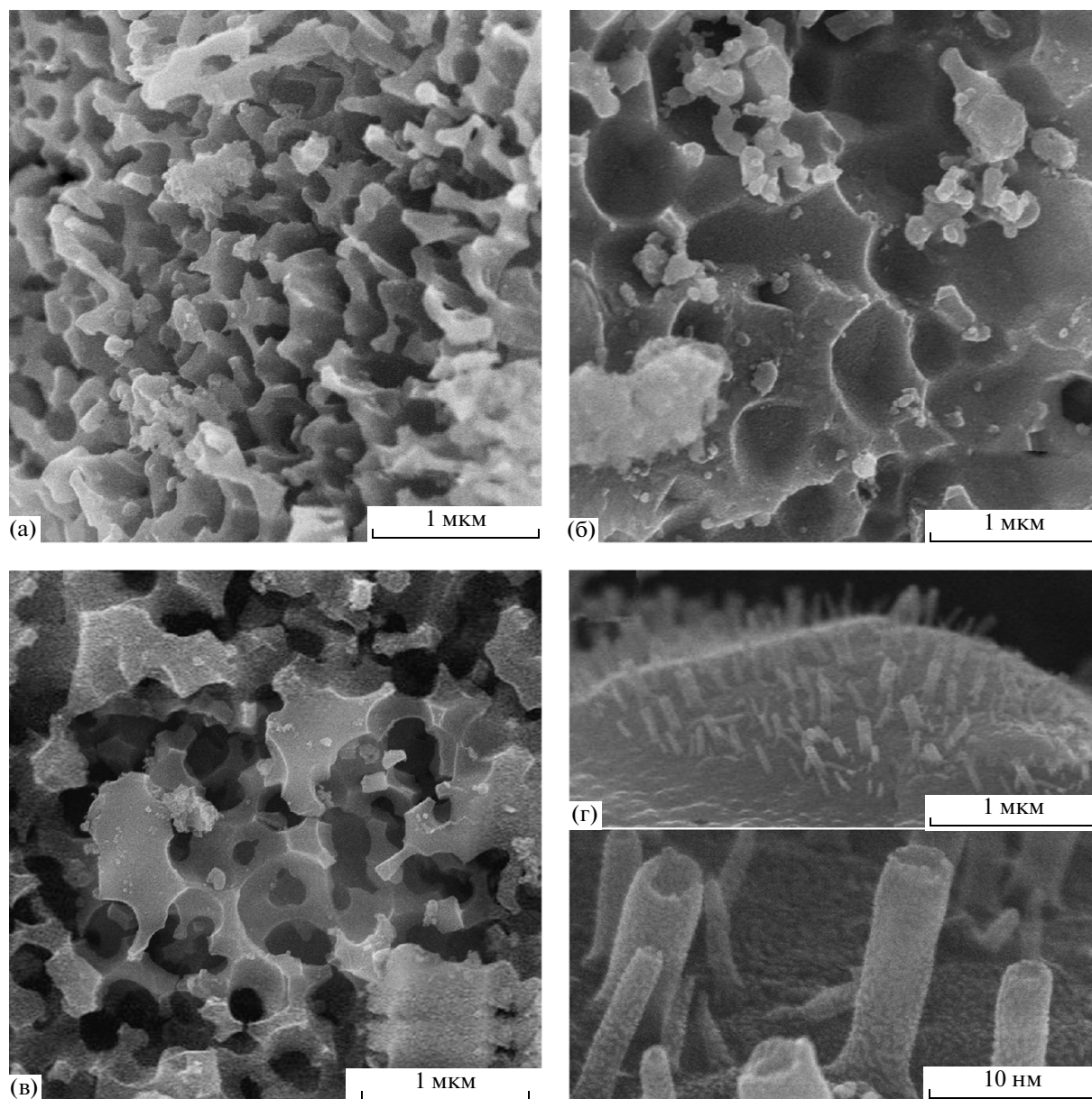


Рис. 4. Микрофотографии образцов кремния, полученного из растительного сырья: а – из рисовой шелухи; б, г – из рисовой соломы, в – из хвои лиственницы.

ческая фаза, отличная от исходного диоксида кремния. Этот вывод не противоречит данным ИК-спектроскопии (рис. 2).

На микрофотографиях, полученных при помощи СЭМ (рис. 4а–4в), видно, что образцы кремния (табл. 2; № 1, 2 и 5) представляет собой в основном губчатый материал с размером пор преимущественно 50–200 мкм. Наблюдаемая пористость, вероятно, обусловлена тем, что из продукта реакции кислотами вымываются соединения магния и SiO_2 , на месте которых остаются пустоты [5]. Кремний, полученный из рисовой соломы, аналогично [15], имеет ячеистую структуру, в ко-

торой средний диаметр пор составляет 1.5 мкм (рис. 4б). Считается, что именно пористая структура кремния позволяет эффективно удалять с поверхности частиц, но и элементы, склонные внедряться в глубину, такие как бор, фосфор, углерод и кислород [15]. В одном образце кремния (табл. 2, № 4) на поверхности округлых частиц диаметром около 5 мкм отмечено образование стержней кремния диаметром 20–100 нм и длиной до 300 нм (рис. 4г). Образование подобных структур отмечалось ранее в [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремний, синтезированный металлургическим восстановлением кремнезема, полученного из рисовой шелухи, является достаточно чистым для дальнейших стадий более тонкой очистки и пригоден для использования в качестве исходного сырья в производстве кремния солнечного и полупроводникового качества. Использование электрозапала повышает выход кремния по сравнению с инициированием реакции в муфеле.

Полученный кремний имеет пористую структуру и пригоден для очистки кислотами от побочных продуктов, что обеспечивает практически полное растворение металлических и неметаллических примесей, в отличие от монолитного моно- или поликристаллического либо аморфного кремния, полученного плавкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 3. С. 116–124.
2. Swatsitang E., Srijaranai S., Arayarat P. Preparation of Silicon from Rice Hulls // Technical Digest of the International PVSEC-14. 2004. P. 301.
3. Pukird S., Chamninok P., Samran S. et al. Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanowires Prepared from Rice Husk Ash // J. Met. Mater. Miner. 2009. V. 19. № 2. P. 33–37.
4. Ghasemi Z., Younesi H. Preparation and Characterization of Nanozeolite NaA from Rice Husk at Room Temperature without Organic Additives // J. Nanomater. 2011. Article ID 858961.
5. Swatsitang E., Krochai M. Preparation and Characterization of Silicon from Rice Hulls // J. Met. Mater. Miner. 2009. V. 19. № 2. P. 91–94.
6. Banerjee H.D., Sen S., Acharya H.N. Investigations on the Production of Silicon from Rice Husk by the Magnesium Method // Mater. Sci. Eng. 1982. V. 52. P. 173–179.
7. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 27–32.
8. Shen S.C., Fang C.J., Cardona M., Genzel L. Far-Infrared Absorption of Pure and Hydrogenated a-Ge and a-Si // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 6. P. 2913–2919.
9. Nicklin R.C., Farach H.A., Poole C.P. EPR of Mn²⁺, Fe³⁺, and Cu²⁺ in Glasses of the Systems BaO–B₂O₃–Al₂O₃ and CaO–B₂O₃–Al₂O₃ // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 8. P. 2998–3005.
10. Fucheng L. The EPR of Fe³⁺ and Mn²⁺ in Glasses and Their Site Symmetries // Sci. China A. 1982. V. 25. № 12. P. 1298–1304.
11. Toderas M., Ardelean I. EPR Investigation of Manganese Ions in B₂O₃ · BaO Glass Matrix // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007. V. 9. № 3. P. 629–632.
12. Ardelean I., Andronache C., Cimpean C., Pascuta P. EPR and Magnetic Investigation of Calcium-Phosphate Glasses Containing Iron Ions // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. № 4. P. 1372–1376.
13. Moon D.W., Aitken J.M., MacCrone R.K., Cieloszyk G.S. Magnetic Properties and Structure of xFe₂O₃–(1–x)BaO, 4B₂O₃ Glasses // Phys. Chem. Glasses. 1975. V. 16. P. 91–96.
14. Weil J., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. New Jersey: Wiley-Interscience, 2007. 664 p.
15. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I. Solar-Grade Silicon Powder Prepared by Combining Combustion Synthesis with Hydrometallurgy // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 745–750.
16. Носкова Н.И., Чурбаев П.В., Вильданова Н.Ф. и др. Структура и микротвердость нанокристаллических композитных сплавов на основе Al и Ti // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 2. С. 54–62.