

В диссертационный совет
Д 24.1.045.01 на базе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Худорожковой Анастасии Олеговны** на тему
«Получение кремния электролизом расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

Актуальность выбранной темы. Кремний находит широкое применение в промышленности, в том числе – в высокотехнологичных отраслях. Кремниевые материалы широко используются (в частности) в микроэлектронике, фотоэлектрических устройствах, химических источниках тока. Силицирование поверхности ряда сплавов и композитов повышает стойкость этих материалов в жестких условиях эксплуатации. В мире постоянно производится разработка новых и совершенствование существующих способов получения кремния и материалов на его основе.

В связи с этим, представленная диссертационная работа, имеющая целью создание физико-химических основ технологии получения сплошных кремниевых пленок электролизом галогенидных расплавов, содержащих гексафторсиликат калия, является актуальной. Перспективность предлагаемого способа получения кремния обусловлена, прежде всего, сравнительно низкой температурой процесса. Работа выполнена в процессе разработки нового подхода к синтезу кремниевых наноматериалов

электролизом расплавов солей и относится к приоритетным исследованиям в части разработки технологий получения новых материалов и способов их конструирования.

Помимо этого, электролиз расплавов солей может быть базовым способом получения высокочистого кремния при выстраивании технологии, альтернативной осаждению Si из газовой фазы.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных данных. Решение поставленных задач выполнено при помощи современных экспериментальных методов и подходов. При помощи технических и материаловедческих решений методики адаптированы к объектам исследования. Методы и способы подготовки, аттестации исходных компонентов и объектов исследований в полной мере позволяют исключить появление несоответствий и связанных с ними рисков неверной трактовки полученных экспериментальных результатов.

Исследование температур ликвидуса и гомогенности расплавов выполнено методами кривых охлаждения и при помощи синхронного термического анализа. Измерение электропроводности расплавов выполнено при помощи ячейки с параллельными электродами и ячейки капиллярного типа. Измерение плотности выполнено надежным методом гидростатического взвешивания, наиболее подходящим и востребованным в мире для измерения плотности солевых расплавов. Для измерения поверхностного натяжения использована методика отрыва цилиндрического тела. Изучение катодного процесса выполнено методом циклической вольтамперометрии, позволяющим определить стадийность катодной реакции. Комплекс физических методов исследования позволил охарактеризовать морфологию и состав полученных кремниевых пленок.

Все использованные в работе методы соответствуют современному уровню постановки эксперимента для исследовательских организаций, работающих на мировом уровне в данной области.

Научная новизна результатов. Полученные результаты обладают научной новизной и расширяют научные представления о расплавах солей в части закономерностей измерения физико-химических свойств расплавов: закономерностей изменения температур ликвидуса, электропроводности, плотности, поверхностного натяжения расплавов KF-KCl-KI, содержащих соединения кремния, структуры и морфологии кремниевых пленок в совокупности с условиями их получения. Впервые определены температуры первичной кристаллизации расплавленных солевых систем KF-KCl-KI с мольными соотношениями KF/KCl=0.8 и 2 в интервале концентраций KI от 0 до 100 мол.%. Найдены координаты эвтектических точек: 44 мол.% KI и температура 761 К для электролита с мольным отношением KF/KCl=0.8; 54 мол.% KI и 775 К для расплава, в котором отношение KF/KCl=2.

Впервые измерена электропроводность расплавленных смесей KF-KCl-KI с мольными отношениями KF/KCl 0.8 и 2 в диапазоне температур 860-1043 К. Найдено, что в этих условиях она линейно снижается на 2.4% при увеличении концентрации иодида калия на каждые 10 мол.%.

Впервые измерена плотность расплавов KF-KCl (2/1)-KI в зависимости от температуры во всем концентрационном интервале содержаний KI.

Впервые установлены закономерности изменения поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI в интервале концентраций 0-100 мол.% KI при различных температурах.

Обоснованность и достоверность положений и выводов. Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современного оборудования, хорошо отработанных методик эксперимента, взаимной согласованностью между собой экспериментальных данных, полученных различными методами.

Сделанные выводы соответствуют современным представлениям о строении расплавленных солевых композиций и развивают положения, высказанные в предыдущих работах исследователей, которые занимаются получением кремния в расплавах солей.

Обоснованность и достоверность научных положений, заключений и выводов автора не вызывает сомнений, они сформулированы на основании системно выполненного исследования. В экспериментальных зависимостях наблюдается хорошее согласие закономерностей взаимодополняющих структурно-чувствительных свойств расплавов.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта. Установленные закономерности и результаты электрохимического получения пленок кремния могут лечь в основу процесса получения тонкопленочных кремниевых покрытий для различных применений. В совокупности полученные результаты являются фундаментальными основами технологии получения кремния в виде функциональных материалов.

Впервые полученные результаты по измерению температур ликвидуса в системе KF-KCl-KI позволяют построить более полную диаграмму состояния KF-KCl-KI. До этого исследования концентрационный треугольник с проекцией температур ликвидуса KF-KCl-KI имел экспериментально подтвержденные значения лишь для граничных двойных систем.

Работа характеризуется последовательностью изложения и обладает внутренним единством. Результаты соответствуют поставленным задачам и обеспечивают достижение цели. Содержание автореферата в полной мере передает содержание и выводы диссертации. Текст и содержание диссертационной работы полностью соответствует опубликованным автором статьям и тезисам докладов. Основные результаты представлены в 16 публикациях, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК (в том числе - индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus), а также в виде 8 тезисов докладов на научных Российских и международных конференциях.

Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования полностью соответствует профилю совета, паспорту заявленной

специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Область исследования соответствует следующим пунктам направления исследований: п.3 «электрохимические методы нанесения покрытий» кремния из расплавленного электролита $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ на стеклоуглеродную подложку и п. 4 «технология электрохимического синтеза неорганических веществ, электролиза». Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, оформлены согласно действующему ГОСТу. Представленный экспериментальный материал проиллюстрирован в достаточной для его полного понимания степени.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы, а также замечания:

1. Кислородсодержащие примеси при подготовке иодида калия удаляли нагреванием с избытком иода (с.17). Как при этом удалялись гидроксидные примеси? Кислород в исходной соли может находиться не только в виде иодатов и периодатов (согласно реакциям 1.2, 1.3).
2. На рис.1.3 (и ряде других) представлена Pt-PtRh термопара без чехла. Это сделано по причине схематичности рисунка? Какие чехлы использовали в работе, насколько они были стойкими в исследуемых расплавах? Если это алунд, то он может быть нестойк во фторид-содержащем расплаве.
3. Работа довольно необычно структурирована. Описание экспериментальных методик идет непосредственно в тех главах (их всего три), в которых представлены и сами результаты. Обычно в первой главе идет литературный обзор, во второй – описание оборудования и методов измерений, обработки данных. Далее – собственно результаты и их обсуждение (видимо, материал можно было бы разбить на пять глав). Кроме того, в тексте диссертации имеются опечатки, стилистические и пунктуационные неточности. Выводы по главам не пронумерованы. Видимо, автору необходимо

было более тщательно выверить текст (это замечание не относится к самому научному содержанию работы).

4. С одной стороны, от кислорода в исходных расплавах в работе тщательно избавляются (до 50 ppm согласно анализу). С другой – в ряд расплавов вводят его в виде диоксида кремния. Какую роль играет для целей работы SiO_2 (ведь кремния достаточно и в кремнефториде калия (КФК)). Если бы в процессе электролиза оксид расходовался, тогда можно было бы добавлять Si в виде оксида и вести непрерывный процесс. А если нет, тогда какой смысл делать оксидно-фторидный расплав?
5. Понятно, что присутствие иодида калия, да еще в больших количествах, сильно влияет на вязкость, поверхностное натяжение, плотность, электропроводность и исследование этих физико-химических свойств очень важно (и является предметом диссертационной работы). Однако, есть ли кардинальное техническое преимущество в использовании именно фторидно-хлоридно-иодидных солевых систем? Ведь иодид калия существенно дороже других галогенидов.
6. В используемом расплаве в присутствии кремния могут протекать неравновесные процессы, например
$$\text{KF} + \text{Si} \rightarrow \text{K} + \text{SiF}_4 \uparrow$$
Это объясняет тот факт, что полученные кремниевые осадки содержат примеси калия. Как уменьшить влияние подобных процессов?
7. В Приложениях (С. 133-142) представлены результаты электронно-микроскопического исследования осадков и пленок кремния, полученных при электролизе расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ с различным содержанием иодида калия (от 25 до 85 мол.%). Однако, в тексте диссертации нет ссылок на эти важные данные. По-видимому, именно структура и состав этих осадков послужили критерием выбора

оптимальной концентрации KI (75 мол.%, согласно гл.3) – однако, сам процесс выбора неочевиден.

8. Непонятно, к чему относятся данные микрорентгеноспектрального анализа (SEM-EDX), представленные в Приложениях. Согласно части их (например, с.133, 25 мол.% KI), осадок состоит из (Si-92,6 мас.%, O-4,6 мас.%, K-2,8 мас.%). Другая часть отражает высокое содержание углерода (например, с.138, 75 мол.% KI): Si-42,1 мас.%, O-10,3 мас.%, K-5,0 мас.%, C – 42,6 мас.%). Ясно, что углерод относится к подложке – тогда нужно было исключить его при обработке данных EDX (MPCSA). Данные по содержанию кислорода тоже явно завышены – это особенность программ обработки EDX (например, INCA). А вот данные по содержанию калия, скорее всего, точны. Резюмируя данный пункт – необходимо более тщательно представлять данные электронной микроскопии (гл.3 и Приложения), более развернуто отразить их использование при оптимизации процессов, выборе наилучшей концентрации компонентов электролита.

Указанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер. Они не являются принципиальными и не снижают общего благоприятного впечатления, которое производит работа.

Заключение

Диссертационная работа Худорожковой Анастасии Олеговны представляет собой завершённое научное исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком научном уровне. Выполнено серьёзное исследование, направленное на решение задачи по формированию физико-химических основ процесса получения кремния электролизом расплавов.

Полученные результаты являются новыми, обоснованными и имеют большое научное и практическое значение. Они полностью соответствуют заявленным целям и задачам. По актуальности темы, объёму выполненных

исследований, научно и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Получение кремния электролизом расплавов $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ » соответствует требованиям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г. с изменениями на 26.09.2022), а ее автор, Худорожкова Анастасия Олеговна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент Шубин Алексей Борисович,
доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
заведующий лабораторией физической химии металлургических расплавов
ФГБУН Института металлургии УрО РАН.

620016, г. Екатеринбург,
ул. Амундсена, д.101
тел. 8(343)232-91-38
e-mail: fortran@list.ru

Шубин Алексей Борисович

07.11.2022

Подпись Шубина А.Б. заверяю:

Ученый секретарь ФГБУН Институт металлургии УрО РАН



А.В. Долматов