

## ERİMİŞ TUZ İÇİNDE ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME YÖNTEMİYLE SİLİSYUM ÜRETİMİ

<sup>1</sup>Metehan ERDOĞAN, <sup>2</sup>Emre ERGÜL, <sup>3</sup>İshak KARAKAYA

<sup>1</sup>Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Aselsan, Ankara, Türkiye

<sup>3</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Ankara, Türkiye

<sup>1</sup>metehanerdogan@ybu.edu.tr, <sup>2</sup>ergulemre@gmail.com.tr, <sup>3</sup>kkaya@metu.edu.tr

(Geliş/Received: 06.02.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 19.06.2017)

**ÖZ:** Gözenekli silisyum dioksit peletlerinin 2,8 V potansiyel farkı uygulanarak CaCl<sub>2</sub> tuzu ve CaCl<sub>2</sub>-NaCl tuz çözeltisi içerisinde elektrodoksidasyon yöntemiyle indirgenmesi incelenmiştir. Çalışma, katotta kullanılan iletken malzemelerin, sıcaklığın ve tane boyutunun indirgenmeye olan etkilerinin araştırılmasını içermektedir. Başlangıçta kullanılan malzemelerin ve elektroliz sonucunda elde edilen ürünlerin yapısı ve morfolojisi X-ışınları kırınımı analizi ve taramalı elektron mikroskopu ile belirlenmiştir. Nikel ve paslanmaz çelik katotta iletken malzemeler olarak kullanılmış ve katotta oluşan silisyumun katot iletken malzemesi olarak kullanılan metallerle reaksiyona girdiği görülmüştür. X-ışınları kırınımı analizi ile silisyumun, katot iletken malzemesi olarak kullanılan nikel-silis bileşikler oluşturduğu, paslanmaz çelik içindeki demirle de demir-silis bileşikler oluşturduğu belirlenmiştir. Oluşan nikel-silis bileşiklerinin, miktar olarak, demir-silis bileşiklerinden daha fazla olduğu görülmüştür. Sonuçlar, akım zaman grafikleri, kompozisyonlar ve mikroyapılar incelenerek yorumlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrodoksidasyon, Elektrokimyasal İndirgeme, Silisyum, Silisyum Dioksit

### Production of Silicon by the Electrochemical Reduction Technique in Molten Salt

**ABSTRACT:** Electrodeoxidation of porous SiO<sub>2</sub> pellets in molten CaCl<sub>2</sub> salt and CaCl<sub>2</sub>-NaCl salt mixture was investigated by applying 2.8 V potential. Aim of the study was to investigate the effects of cathode contacting materials, temperature and particle size. The structure and morphology of starting materials and electrolysis products were determined by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. Nickel and stainless steel cathode contacting materials were used to see the extent of reactions between silicon produced at the cathode and the contacting materials. X-ray diffraction patterns showed that silicon produced at the cathode reacted with nickel, and iron in stainless steel to form Ni-Si and Fe-Si compounds respectively. It was also observed that the amount of Ni-Si compounds formed at the nickel cathode was more than the amount of Fe-Si compounds formed at the stainless steel cathode. The results were interpreted from variation of current versus time graphs under different conditions, microstructures and composition of the reduced pellets.

**Key Words;** Electrochemical Reduction, Electrodeoxidation, Silicon, Silicon Dioxide

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahip olan silisyum, güneş pili yapımında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Gerek elektronik endüstrisinde, gerekse güneş pillerinde kullanılan silisyum yarı iletkeninin saflık derecesi çok önemlidir. Metalurjik işlemler sonucunda üretilmiş silisyumun saflığı %

98 civarındadır ve metalurjik kalitede silisyum olarak adlandırılır. Bu kalitedeki silisyum, çeşitli saflaştırma işlemlerinden geçtikten sonra güneş pillerinde kullanılabilir hale gelir. Saflaştırma işlemleri için öncelikle, metalurjik kalitedeki silisyum  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  gibi bileşiklere dönüştürülür ve daha sonra bu bileşiklerden yüksek saflıktaki silisyum elde edilir (Zulehner, 1993). Yapılan yüksek maliyetli işlemler nedeniyle güneş pillerinde kullanılan yüksek saflıktaki silisyum pahalıdır. Yüksek saflıktaki silisyumun üretim maliyetini düşürmek için yeni üretim metotları geliştirmek üzere çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar genellikle, silisyum bileşiklerinin erimiş tuz elektrolizi yöntemiyle (Olson ve Carleton, 1981; Rao ve diğ., 1981; Carleton ve diğ., 1983; Sharma ve Mukherjee, 1986; Elwell ve Rao, 1988) veya elektrodeoksidasyon yöntemiyle (Nohira ve diğ., 2003; Jin ve diğ., 2004; Yasuda ve diğ., 2005; Pistorius ve Fray, 2006; Xiaou ve diğ., 2006; Yasuda ve diğ., 2007), elektrokimyasal olarak indirgenmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

FFC (Fray-Farthing-Chen) metodu (Chen ve diğ., 2000) olarak da bilinen elektrodeoksidasyon yöntemi, silisyum dioksit plakanın silisyuma indirgenmesine yönelik olarak ilk defa Nohira ve arkadaşları tarafından 2003 yılında uygulanmış ve başarı sağlanmıştır (Nohira ve diğ., 2003). Daha sonra, Jin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gözenekli silisyum dioksit peletleri başarıyla silisyuma indirgenmiştir (Jin ve diğ., 2004). Bu çalışmaların ışığında silisyum dioksitin elektrodeoksidasyon yöntemiyle silisyuma indirgenmesine yönelik birçok çalışma yapılmıştır (Yasuda ve diğ., 2005; Pistorius ve Fray, 2006; Xiaou ve diğ., 2006; Yasuda ve diğ., 2007). Katotta gerçekleşen silisyum dioksitin indirgenme reaksiyonu şu şekildedir:



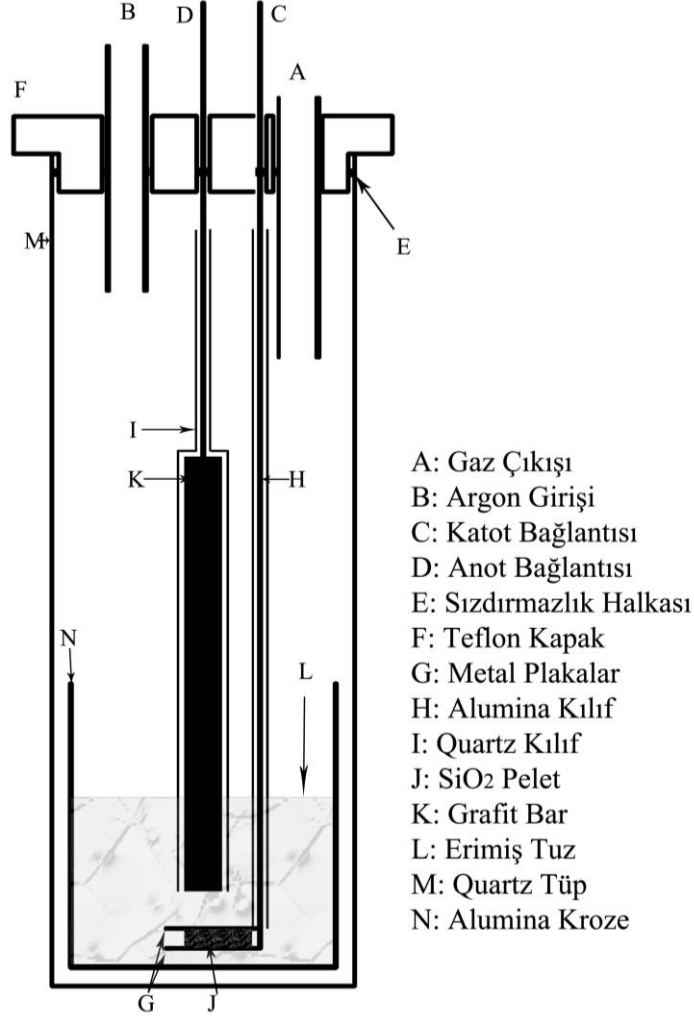
Katotta, iletken-oksit-elektrolit üçlü ortak yüzeyinde, yukarıda verilen reaksiyon sonucunda oluşan oksijen iyonu elektrolit içerisinde taşınarak anoda varır. Yapılan çalışmalarda bu taşınmanın elektrodeoksidasyon işleminin hızını tayin eden adım olduğu belirtilmiştir (Yasuda ve diğ., 2005). Bunun yanında, taşınma hızının yavaş olmasından kaynaklı olarak, yüksek negatif potansiyellerde katolit içerisinde kalsiyum oksit çökmesi gözlenmektedir (Xiao ve diğ., 2006). Anot olarak grafitin kullanıldığı çalışmalarda oksijen iyonlarının anoda varmasıyla birlikte anot/elektrolit yüzeyinde  $\text{CO}/\text{CO}_2$  gazı çıkışı gerçekleşir. Yapılan çalışmalar,  $\text{CO}_2$  içeren  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$  eriyiğinin içerisinde  $\text{CaCO}_3$  bileşiğinin oluştuğunu göstermiştir (Pistorius ve Fray, 2006).

Önceki çalışmalarda silisyum dioksit ile temas halinde olan katot iletken malzemesi olarak nikel (Jin ve diğ., 2004; Pistorius ve Fray, 2006; Xiao ve diğ., 2006) ve molibden tel (Nohira ve diğ., 2003; Yasuda ve diğ., 2005; Yasuda ve diğ., 2007) kullanılmıştır. Bu iletken malzemelerin, oluşan silisyumla etkileşimleri hakkında literatürde yeterli çalışmalar bulunmamaktadır. Özellikle, indirgenme sonucunda ortaya çıkan silisyumla temas halinde bulunan nikelin,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  intermetalikleri oluşturması kaçınılmazdır (Baker, 1993; Barin ve diğ., 1977). Bunun yanında, literatürde  $\text{SiO}_2$ 'in indirgenme süresi ile ilgili ve hatta elde edilen ürünün rengi ile ilgili tezat görüşler bulunmaktadır. Yapılan çalışmaların, bilgimiz dahilinde sadece birinde (Jin ve diğ., 2004)  $\text{SiO}_2$ 'in silisyuma tamamen indirgendiği belirtilmiş; diğer çalışmalarda ise tamamlanmamış indirgenmelerle ilgili sonuçlara yer verilmiştir. İndirgeme sonucu elde edilen silisyumun rengi bir çalışmada kiremit kırmızısı (Pistorius ve Fray, 2006), başka bir çalışmada metalik gri (Jin ve diğ., 2004), diğer birkaç çalışmada ise fotoğraflardan görüldüğü kadarıyla kahverengimsi (Nohira ve diğ., 2003; Yasuda ve diğ., 2005) olarak belirtilmiştir.

Bu çalışmada, gözenekli silisyum dioksit peletlerin silisyuma elektrokimyasal indirgenmeleri sırasında katot iletken malzemelerinin davranışları, indirgenme süresi ve elde edilen ürünün rengiyle ilgili literatürdeki uyumsuzlukları çözmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bunun yanında sıcaklığın ve başlangıç malzemesinin tane boyutunun, silisyum dioksitin  $\text{CaCl}_2$  tuzu ve  $\text{NaCl}$ - $\text{CaCl}_2$  tuz karışımı içerisinde indirgenmesine olan etkileri de çalışılmıştır.

### MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

Deney düzeneğinin şematik çizimi Şekil 1’de verilmiştir. 5 cm çapında bir ucu kapalı kuvars tüp reaktör olarak kullanılmıştır. Elektrolitik hücre 4,5 cm çapında 10 cm uzunluğundaki alümina krozenin içerisine yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak kullanılan  $\text{CaCl}_2$  (Riedel-de-Haën 12022) tuzu deneylerden önce kurutulmuştur. Kurutma işlemi, tuzun su ile reaksiyonunu önlemek için vakum altında fırının



Şekil 1. Deney düzeneğinin şematik olarak çizimi

Figure 1. Schematic drawing of the experimental setup

sıcaklığı dakikada  $8^\circ\text{C}$ 'lik artışla  $400^\circ\text{C}$ 'ye çıkartılarak toplamda 48 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  (Riedel-de-Haën 13423) tuz karışımının elektrolit olarak kullanıldığı bazı deneyler dahil, tüm deneyde kullanılan tuz miktarı 100 gram olarak ayarlanmıştır.

İndirgenecek peleti oluşturmak için yaklaşık 1.1 gramlık  $\text{SiO}_2$  tozu (Fluka 00653 purum p.a.;  $\leq 230$  mesh) 1.5 ton yük altında sıkıştırılmış ve daha sonra  $1300^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Oluşturulan peletin sinterleme sonrası ortalama çapı 15 mm ve yüksekliği 5 mm olarak ölçülmüştür. Gözenekli silisyum dioksit pelet iki adet plaka halindeki katodu oluşturan iletken malzeme arasına yerleştirilmiştir. Metal plakalardan altta olanı 3 mm çapındaki 60 cm boyundaki paslanmaz çelik tele kaynatılarak üstten hücre kabının dışına çıkacak şekilde uzatılmıştır. Üstteki metal plaka ise sandviç yapının dağılmasını engellemek için bir tel (Kanthal D,  $\text{Ø}:0.15\text{mm}$ ) ile alttaki plakayı da kapsayacak şekilde sarılarak katot oluşturulmuştur. Anot ise 15 cm uzunluğundaki 13 mm çapındaki grafitin (Alfa Aesar A10134) 3 mm çapındaki 45 cm uzunluğundaki paslanmaz çelik çubuğa vidalanarak yine üstten hücre kabının dışına çıkacak şekilde uzatılmasıyla oluşturulmuştur. Elektrotlar arasında oluşabilecek bir

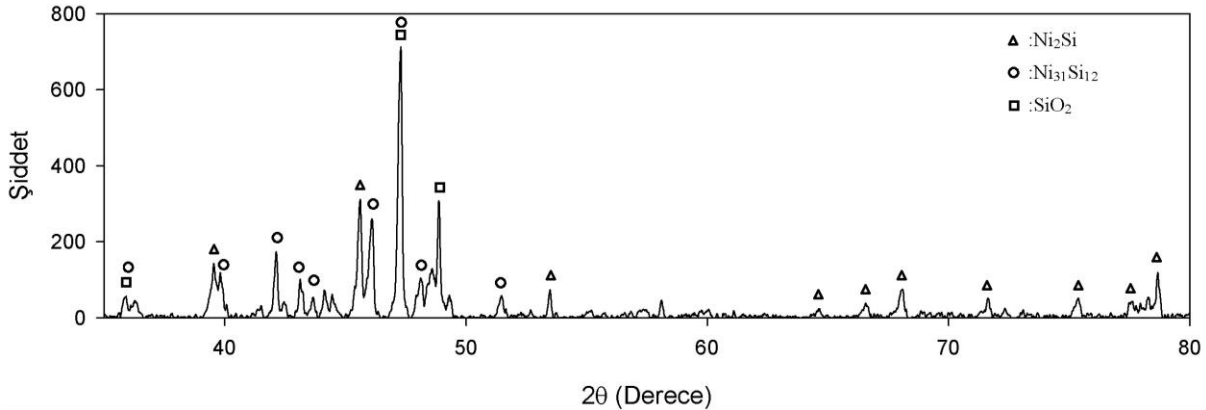
kısa devreyi engellemek ve hücrede oluşan gazlarla anot arasındaki istenmeyen etkileşimleri engellemek için anoda kuvars koruma kılıfı giydirilmiştir.

Elektroliti oluşturan tuz (veya tuz karışımı) alümina kroze içerisine koyulmuş ve kroze kuvars reaktörün içine yerleştirilmiştir. Elektroliz hücresinin içinde bulunduğu kuvars reaktör Lindeberg LHTF3226 marka ve modelli dikey fırının içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör kapağının üzerinde deney sırasında gaz dolaşımını sağlamak amacıyla argon girişi ve gaz çıkışı için delikler açılmıştır. Bütün deneyler argon gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. Fırının sıcaklığını kontrol etmek amacıyla Eroterm 818P marka ve modelli kontrolör kullanılmıştır. Her deneyin başlangıcında reaktör içerisindeki nemi atmak için fırının sıcaklığı argon atmosferi altında yavaşça arttırılmış ve 2 saat içerisinde 800 °C'ye çıkartılmıştır. Hücrenin sıcaklığı CaCl<sub>2</sub> tuzu kullanıldığında 850 °C, NaCl-CaCl<sub>2</sub> tuz karışımı kullanıldığında 750 °C veya 800 °C olarak ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında elektrotlar erimiş tuzun bulunduğu krozenin içerisine yavaşça daldırılmıştır. Elektrotların reaktör dışında kalan kısımları doğru akım güç kaynağına (Agilent N6700B, N6773A doğru akım güç modülü) bağlanmıştır. Deneyler 2,8 V sabit voltaj uygulanarak yapılmıştır.

Deneyler doğru akım güç kaynağı kapatılarak sonlandırılmıştır. Takiben, elektrotlar elektrolitin dışında kalacak şekilde yukarı çekilmiş ve sistem soğumaya bırakılmıştır. İndirgeme işleminden sonra elde edilen pelet 10 dakika boyunca ultrasonik su banyosunun içerisinde yıkanmıştır. Daha sonra toz halindeki ürün, içerisinde bulunan kalsiyum karbonattan arındırılması için 0.1 M hidroklorik asit çözeltisi içerisinde karıştırılarak temizlenmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra kurutulan ürünün bileşimi ve morfolojisi sırasıyla, X-ışınları kırınım cihazı (Rigaku D/MAX2200/PC) ve taramalı elektron mikroskopuyla (Jeol JSM-6400) belirlenmiştir. Peleti tutan katot iletken malzemeler de indirgenme deneyleri sonrasında incelemeye tabi tutulmuştur.

## BULGULAR VE SONUÇLAR (RESULTS AND DISCUSSION)

Jin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2004) gözenekli nikel folyo katot iletken malzemesi olarak kullanılmış ve gözenekli silisyum dioksit peletinin 4 saatlik elektrodeoksidasyon işlemi sonucunda tamamen silisyuma indirgendiği ifade edilmiştir. Bu çalışmanın ışığında, gözenekli silisyum dioksit pelet iki nikel metal plaka arasına yerleştirilmiştir ve elektroliz deneyi 850 °C'de saf kalsiyum klorür tuzu içerisinde 2,8 V sabit potansiyel farkı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sonunda peletin sıkıştırılmış olduğu nikel plakaların üzerinde kalan ve toplanan madde yıkandıktan sonra X-ışınları kırınımı analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar indirgenen silisyumun nikel ile reaksiyona girip nikel-silisyum bileşiklerini oluşturduğunu göstermiştir (Şekil 2). Bu sonucu Ni<sub>2</sub>Si ve Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> bileşiklerinin yüksek negatif Gibbs oluşum enerji değerleri de desteklemektedir. Ni<sub>2</sub>Si bileşiği için bu değer (-134) kJ/mol olarak verilmiş (Barin ve diğ., 1977), Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> bileşiği için de Ni<sub>2</sub>Si bileşiğinin standart Gibbs oluşum enerjisi ve Ni-Si faz diyagramı (Baker, 1993) kullanılarak (-624) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında Pistorius ve Fray'ın çalışmasında da Ni-Si

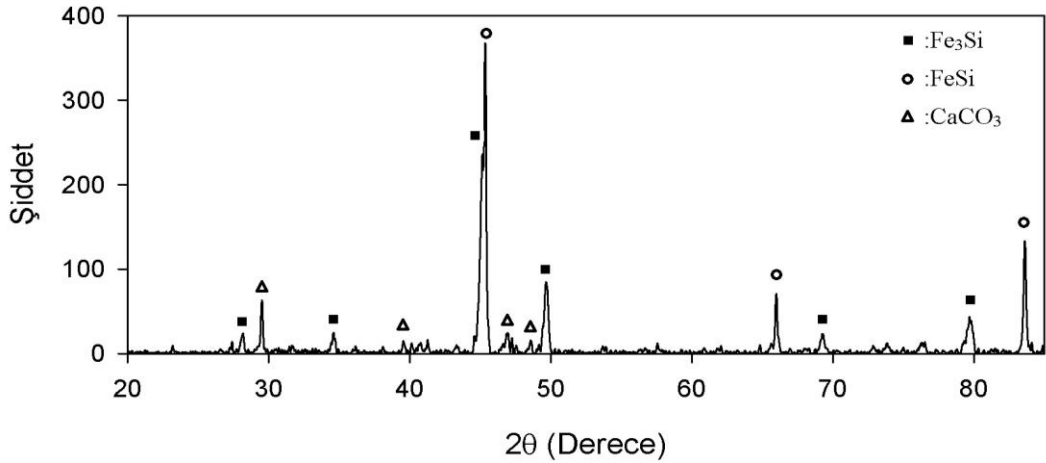


Şekil 2. Nikel plaka üzerinde oluşan maddelerin X-ışınları kırınımı analiz sonuçları

Figure 2. X-ray diffraction result of the sample formed on the nickel plates

bileşiklerinin oluşumundan bahsedilmiştir (Pistorius ve Fray, 2006). Ayrıca Jin ve arkadaşlarının bulgularının tersine 4 saatlik elektroliz sonucunda sadece kısmi bir indirgenme gözlenmiştir.

Katot iletken malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanıldığında, silisyumla paslanmaz çelik arasındaki etkileşimleri test etmek için aynı koşullar altında çalışmalar yapılmıştır. Silisyum dioksit pelet iki paslanmaz çelik plaka arasına yerleştirilmiş ve 4 saat boyunca elektroliz edilmiştir. Bu durumda da kısmi indirgenme gözlenmiştir. Elektroliz sonunda paslanmaz çelik plakalar X-ışınları kırınımı analizine tabi tutulmuş ve Fe-Si bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 3). X-ışınları kırınımı analizindeki şiddet değerlerine ve katot iletken

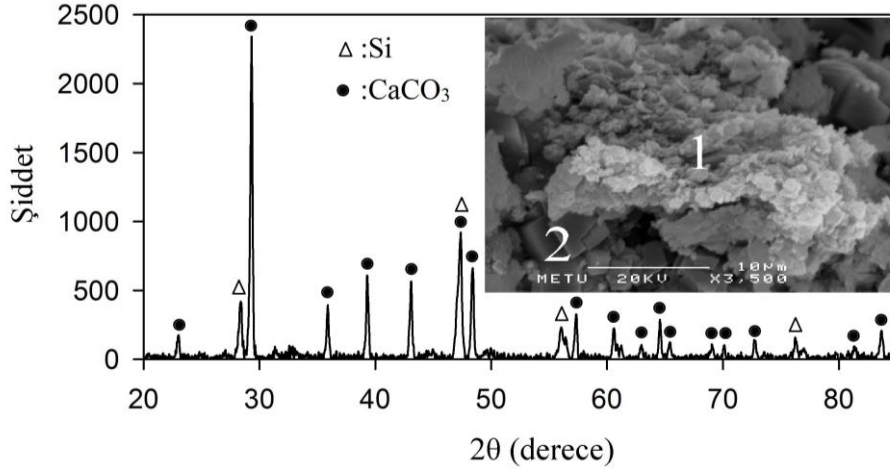


Şekil 3. Paslanmaz çelik plaka üzerinde oluşan maddelerin X-ışınları kırınımı analiz sonuçları

Figure 3. X-ray diffraction result of the sample formed on the stainless steel plate

malzemesinin üzerinden toplanan madde miktarlarına göre yapılan gözlemler sonucunda Fe-Si bileşiklerinin Ni-Si bileşiklerine oranla daha az oluştuğu görülmüştür. Bu sebeple, daha sonraki çalışmalarda paslanmaz çelik, katot iletken malzemesi olarak kullanılmıştır.

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre, Jin ve arkadaşlarının belirttiğinin (Jin ve diğ. 2003) aksine, aynı geometrik ve boyutsal özelliklere sahip gözenekli silisyum dioksit peletin aynı koşullar altında tam olarak indirgenmesi 4 saat içerisinde tamamlanmamıştır. Hatta 8saatlik elektrodeoksidasyon işlemine tabi tutulan pelet, deney sonunda silisyum ve kalsiyum karbonatın yanında indirgenmemiş silisyum dioksit içermektedir. Bunun yanında, Pistorius ve Fray'ın çalışmasında gözenekli silisyum dioksit peletinin (Ø: 13.1 mm, yükseklik: 7.1 mm) silisyuma indirgenmesi teyit edilmiş fakat grafiklerinden 16 saat indirgenme sonunda, bir miktar indirgenmemiş kalsiyum silikatın (CaSiO<sub>3</sub>) varlığından bahsedilmiştir (Pistorius ve Fray, 2006). Kalsiyum silikat oluşumunun muhtemel sebebinin ise erimiş tuzun içerisindeki CaO ile silisyumun reaksiyonu olduğu düşünülmektedir (Pistorius ve Fray, 2006). Aynı çalışmada yer alan akım zaman grafiklerinden çıkarılabilecek sonuca göre indirgenmenin gerçekleşmesi için en az 16 saat gerekmektedir. Bu çalışmada da peletin (çap: 15 mm, yükseklik: 5 mm) tamamen indirgenmesi 16 saat sürmüştür. Ürünün X-ışınları kırınımı analizi ve taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı Şekil 4'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, 16 saatten kısa deneylerde, indirgenmemiş silisyum dioksit gözlenmemekle beraber kalsiyum silikat varlığına dair herhangi bir sonuca rastlanmamıştır. Bunun sebebi, bu çalışmada kullanılan susuz CaCl<sub>2</sub> tuzu içerisindeki CaO'nun aktivite değerinin düşük olması olabilir. Pistorius ve Fray'ın çalışmasında ise elektrolite kasıtlı olarak eklenen CaO sebebi ile CaO'nun CaCl<sub>2</sub> içerisindeki aktivite değeri daha yüksektir (Pistorius ve Fray, 2006).



**Şekil 4.** 16 saatlik indirgenme sonucunda elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı analiz sonucu ve taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı. 1 ile gösterilen bölüm silisyum, 2 ile gösterilen bölüm kalsiyum karbonattır

*Figure 4.* X-ray diffraction result and SEM micrograph of the sample obtained after 16 hours of reduction. The area labeled as 1 is silicon and 2 is calcium carbonate

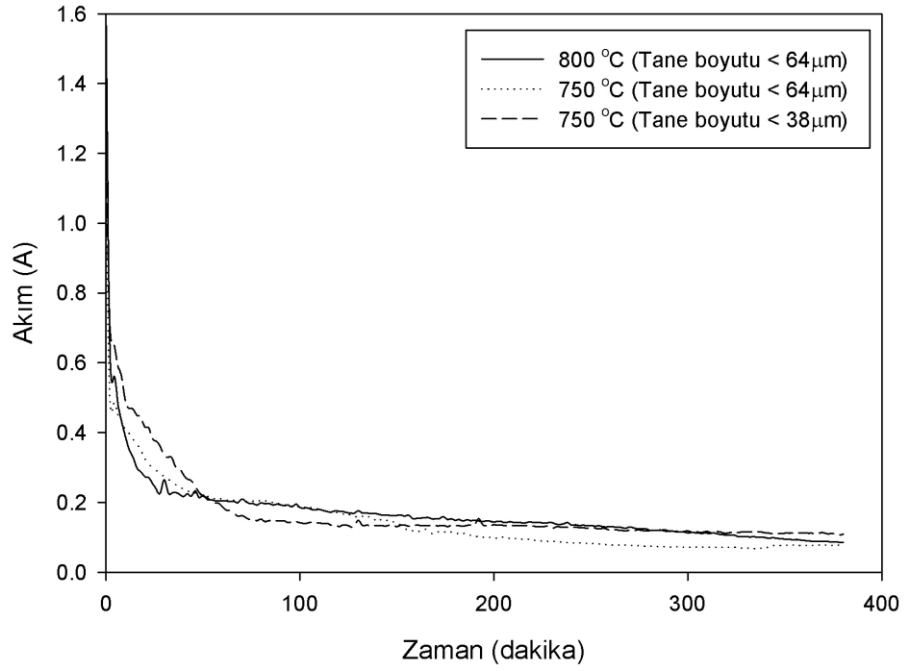
Bu çalışmada elde edilen silisyumun rengi kahverengi ile kiremit kırmızısı arasında bir renktir ve Pistorius ve Fray'in çalışmasında (Pistorius ve Fray, 2006) bahsedilen kiremit kırmızısı renk ile benzerdir. Jin ve arkadaşlarının çalışmasında ise gri renkli silisyum elde edilmiştir (Jin ve diğ., 2004). Diğer çalışmaların fotoğraflarından görülebildiği kadarıyla (Nohira ve diğ., 2003; Yasuda ve diğ., 2005) indirgenme sonucu elde edilen ürünlerin renkleri kahverengimsidir. Pistorius ve Fray'in ortaya attığı hipotezde, kiremit kırmızısı rengin indirgenmemiş kalsiyum silikatın varlığından kaynaklanabileceği ileri sürülmüştür (Pistorius ve Fray, 2006). Fakat bu çalışmadaki ürünün rengi Pistorius ve Fray'in çalışmasındaki ürünün rengiyle benzer olmasına rağmen üründe kalsiyum silikata rastlanmamıştır. Bu açıdan bakıldığında yapılan çalışma onların ileri sürdüğü hipotezi desteklememektedir. Kırmızının ve kahverenginin değişik tonlarının gözlenmesinin nedeni elde edilen silisyum tozlarındaki tane büyüklüğünün farklılığı olabilir. Tane büyüklüğü nanometre düzeyinde olan silisyum tozunun görülen rengi kahverengi olabilmektedir (Henneberg ve diğ., 2002). Bu çalışma sonucunda elde edilen silisyum tozunun renginin kahverengi olması, ürünün tane büyüklüğünün nanometre düzeyinde olduğunu gösteriyor olabilir.

Sıcaklığın indirgenme süresine ve miktarına olan etkilerini incelemek için erime noktası kalsiyum klorürden daha düşük olan bir elektrolit kullanma ihtiyacı doğmuştur. Bu sebeple, NaCl-CaCl<sub>2</sub> tuz karışımı elektrolit olarak kullanılmıştır. Karışım 30 mol yüzdesi sodyum klorür, 70 mol yüzdesi kalsiyum klorür olarak hazırlanmıştır. Böylelikle deney sıcaklıkları 850°C'nin altına çekilebilmiştir. Bu tuz karışımıyla yapılan deneyler 800 °C'de ve 750 °C'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'teki akım zaman grafiklerine göre sıcaklık artışının indirgenme süresini azaltma yönünde, büyük fark yaratmamakla birlikte, olumlu etkileri gözlenmiştir.

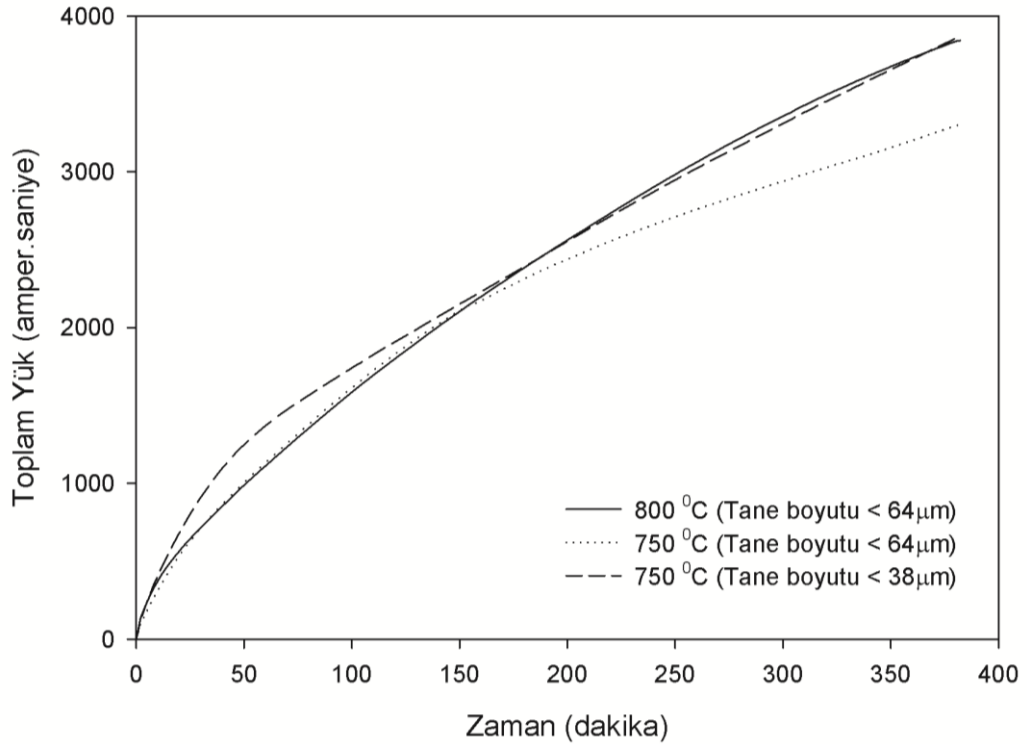
Akım zaman grafiklerinin daha rahat anlaşılabilmesi için, hücreden geçen toplam yük miktarı, Q, zamana karşı Şekil 6'da verilmiştir. Toplam yük, Q;

$$Q = \int_0^t I dt \quad (2)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki I amper cinsinden akımı ve t de saniye cinsinden zamanı vermektedir. Böylece Q ile doğru orantılı olan, numunelerin toplam indirgenme miktarlarının zamana göre değişimi elde edilmiştir.



Şekil 5. Değişik sıcaklık ve tane boyutları için akım zaman grafikleri  
 Figure 5. Current vs. time graphs for different temperatures and particle sizes



Şekil 6. Değişik sıcaklık ve tane boyutları için hücreden geçen toplam yük miktarının zamana göre değişimi

Figure 6. Total charge passed through the cell as a function of time for different temperatures and particle sizes

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan silisyum dioksit tozunun tane boyutunun indirgenme süresine olan etkisini görmek için 63 mikron ve altı boyutundaki toz ve eleme sonucu elde edilen 38 mikron ve altı boyutundaki toz kullanılarak aynı şekil ve boyutlarda ayrı iki pelet oluşturulmuştur. Bu peletlerle yapılan deneyler sonucunda, 38 mikron ve altı boyutundaki tozdan oluşturulan peletin

indirgenmesi 63 mikron ve altı boyutundaki tozdan oluşturulan peletin indirgenmesinden biraz daha hızlı gerçekleşmiştir. Sıcaklığın ve tane boyutunun indirgenme süresine veya miktarına olan etkileri Şekil 5'te akımın ve Şekil 6'da toplam yükün zamanla değişimi grafiklerinde gösterilmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda sıcaklık artışının ve tane boyutunun küçülmesinin indirgenme süresinin kısaltılmasına olumlu etkileri olduğu anlaşılmıştır. Ancak etkilerin büyük olmadığı görülmüştür.

#### SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmalardan elde edilen bulgulara göre, katotta elektrodoksiasyon sonucunda üretilen silisyum, katotta iletken malzemeler olarak kullanılan nikel ve paslanmaz çelik plakalarla reaksiyona girmiştir. Paslanmaz çelik katot iletken malzemesi olarak kullanıldığında daha az intermetalik bileşik oluşumu ve daha fazla indirgenme gözlenmiştir.

Jin ve arkadaşlarının çalışmasında belirtildiğinin (Jin ve diğ., 2004) aksine aynı şekil ve boyutlardaki gözenekli silisyum dioksit peletlerin aynı potansiyel farkı uygulanarak 4 saatte tam olarak indirgenmediği gözlenmiştir. Bu çalışmada, X-ışınları kırınımı sonuçlarına göre tam indirgenme 16 saatte gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada elde edilen silisyumun rengi Pistorius ve Fray'in çalışmasında (Pistorius ve Fray, 2006) bildirilen kiremit kırmızısı renkle benzer, Jin ve arkadaşlarının çalışmasında (Jin ve diğ., 2004) belirtilen gri renkle uyumsuzdur.

CaCl<sub>2</sub>-NaCl tuz karışımı silisyum dioksit indirgenmesinde elektrolit olarak kullanılmış ve sıcaklığın indirgenme üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Sıcaklığın artması ve tane boyutunun küçülmesi silisyum dioksitin indirgenme hızında az da olsa bir artış sağlamıştır.

#### KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK 1001 Projesi, 108M242) finansal desteklerinden ötürü teşekkür eder.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Baker, H., 1993, ed. *ASM Handbook*, Cilt 3, ASM International: Ohio.
- Barin, I., Knacke, O., Kubaschewski, O., 1977, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin.
- Carleton K. L., Olson J. M., Kibbler A., 1983, "Electrochemical Nucleation and Growth of Silicon in Molten Fluorides", *Journal of Electrochemical Society*, Cilt 130, Sayı: 4, ss. 782-786.
- Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W., 2000, "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride", *Nature*, Cilt 407, ss. 361-364.
- Elwell D., Rao G. M., 1988, "Electrolytic Production of Silicon", *Journal of Applied Electrochemistry*, Cilt 18, ss. 15-22.
- Henneberg, E., Acker J., Roever I., Roewer G., Bohmhammel K., 2002, "Synthesis of Nanocrystalline Silicon in the System La-Si-HCl: Thermoanalytical Investigations", *Thermochimica Acta*, Cilt 382, ss. 297-301.
- Jin X., Gao P., Wang D., Hu X., Chen G. Z., 2004, "Electrochemical Preparation of Silicon and its Alloys from Solid Oxides in Molten Calcium Chloride", *Angewandte Chemie*, Cilt 43, ss. 733-736.
- Nohira T., Yasuda K., Ito Y., 2003, "Pinpoint and Bulk Electrochemical Reduction of Insulating Silicon Dioxide to Silicon", *Nature Materials*, Cilt 2, ss. 397-401.
- Olson J. M., Carleton K. L., 1981, "A Semipermeable Anode for Silicon Electrorefining", *Journal of Electrochemical Society*, Cilt 128, Sayı 12, ss. 1152-1156.



- Pistorius P. C., Fray D. J., 2006, "Formation of Silicon by Electrodeoxidation, and Implications for Titanium Metal Production", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, Cilt 106, ss. 31-41.
- Rao G. M., Elwell D., Feigelson R. S., 1981, "Electrodeposition of Silicon onto Graphite", *Journal of Electrochemical Society*, Cilt 128, Sayı 8, ss. 1708-1711.
- Sharma I. G., Mukherjee T. K., 1986, "A Study on Purification of Metallurgical Grade Silicon by Molten Salt Electrorefining", *Metallurgical Transactions B*, Cilt 17B, ss. 395.
- Xiao W., Jin X., Deng Y., Wang D., Hu X., Chen G. Z., 2006, "Electrochemically Driven Three-phase Interlines into Insulator Compounds: Electroreduction of Solid SiO<sub>2</sub> in Molten CaCl<sub>2</sub>", *ChemPhysChem*, Cilt 7, ss. 1750-1758.
- Yasuda K., Nohira T., Amezawa K., Ogata Y. H., Ito Y., 2005, "Electrolytic Reduction of a Powder-molded SiO<sub>2</sub> Pellet in Molten CaCl<sub>2</sub> and Acceleration of Reduction by Si Addition to the Pellet", *Journal of The Electrochemical Society*, Cilt 152, Sayı: 12, ss. D69-D74.
- Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Ogata Y. H., 2007, "Direct Electrolytic Reduction of Solid SiO<sub>2</sub> in Molten CaCl<sub>2</sub> for the Production of Solar Grade Silicon", *Journal of the Electrochemical Society*, Cilt 154, ss. E95-E101.
- Zulehner W., 1993, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (ed. B. E. W. Zulehner, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz), VHC, Weinheim.