

Silisyum ve Silisyum Bileşiklerinin Elektrodeoksidasyon Metodu ile Oluşturulması

Proje No: 108M242

Prof. Dr. İshak Karakaya
Met.Y. Müh. Emre Ergül
Met. Y. Müh. Metehan Erdoğan
Met. Müh. Fuat Erden

HAZİRAN 2011

ANKARA

ÖNSÖZ

Bu rapor; Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde TÜBİTAK desteği ile yürütülen 108M242 no'lu "Silisyum ve Silisyum Bileşiklerinin Elektrokoksasyon Metodu ile Oluşturulması" başlıklı projenin son raporudur. Proje kapsamında Aralık 2008'den itibaren iki buçuk yıl içerisinde, altışar aylık aralarla sunulan raporlarda verilen bulgulardan toplanmıştır. Proje kapsamında yapılan çalışmalar; SiO₂'nin ve CaSiO₃'ün silisyuma indirgenmesini ve Ni-Si metallerarası bileşiklerinin elektrokoksasyon metodu ile oluşturulmasını içermektedir.

Metalurjik silisyumun endüstriyel olarak üretimi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, güneş pili ve elektronik endüstrisinde kullanılan yüksek saflıktaki silisyumun elde edilebilmesi için ek işlemler gerekmesi bu amaçla kullanılan silisyumun uzun ve pahalı bir işlemler zinciri ile üretilmesini gerektirmektedir. Belirtilen alanlarda sürekli olarak talebi artmakta olan silisyum ve silisyum bileşiklerinin, son yıllarda bazı metal oksitlerin indirgenmesinde kullanılan, elektrokoksasyon yöntemiyle oluşturulmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar, bu metotla SiO₂'nin ve CaSiO₃'ün silisyuma indirgenebileceğini göstermiştir, fakat üretilen silisyumun, çok reaktif olması onun yüksek saflıkta kazanılmasını güçleştirmiştir. Daha yüksek saflıkta silisyum oluşturulabilmesi; alternatif malzeme seçimi ve ilave tedbirlerin alınmasını gerektirmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar; konu ile ilgili çalışmalara öncülük edebilecek ve ileriye dönük çalışmalara yön gösterebilecektir.

Proje kapsamında oluşturulan işbirliğine katkılarından dolayı; Met.Y. Müh. Emre Ergül'e, Met.Y. Müh. Metehan Erdoğan'a ve Met. Müh. Fuat Erden'e ve projenin çeşitli safhalarında katkıları bulunan; Met. Müh. Orhan Gökçe Göksu'ya ve Ni-Si metallerarası bileşiklerinin oluşturulması sırasında İran'daki Tarbiat Modares Üniversitesi'nden ziyaretçi araştırmacı olarak katılan Mehdi Ojaghi Ilkhchi'ye teşekkürlerimi sunarım. Projeyi destekleyen TÜBİTAK'a ve MAG personeline, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü akademik ve idari personeline ve ODTÜ BAP koordinatörlüğü personeline proje süresince verdikleri hizmetler için şükranlarımı sunarım.

Prof.Dr. İshak KARAKAYA

Proje Yürütücüsü

İçindekiler

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	8
2.1. Sabit Potansiyel Elektroliz Deneyleri.....	8
2.2. Dönüşümlü Voltametri Deneyleri:.....	12
3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME.....	15
3.1. Elektrodeoksidasyon Deneyleri ve Literatürle Mukayesesi:.....	15
3.2. Gözenekli SiO ₂ Peletinin Elektrodeoksidasyonuna Sıcaklığın ve Tane Boyutunun Etkileri:.....	20
3.3. Üretilen Silisyum Tozunun Saflığı.....	23
3.4. Elektrodeoksidasyon Mekanizmasının Tayini:.....	25
3.5. Alternatif Silisyum Kaynağı Kullanımı.....	29
3.6. Ni-Si Metallerarası Bileşiklerinin Oluşturulması.....	33
4. SONUÇLAR.....	37
YARARLANILAN KAYNAKLAR.....	38

Şekil Listesi

Şekil 1: Yıllara göre silisyum üretimi (U.S. Geological Survey, 2008).....	3
Şekil 2: Yıllara göre silisyum fiyatları (yüksek saflık Si fiyatları hariç) (U.S. Geological Survey, 2008)	3
Şekil 3: Silisyum üretimi için önemli bazı reaksiyonlar için Gibbs enerji değişimleri (Zulehner, 1993).....	5
Şekil 4: Elektrokimyasal indirgeme işleminin yapıldığı hücre kısmının şematik gösterilişi	8
Şekil 5: Deney düzeneğinin fotoğrafı. A: sıcaklık kontrol ünitesi, B: yüksek sıcaklık fırını, C: doğru akım güç kaynağı.	9
Şekil 6: Silisyum dioksit tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	11
Şekil 7: Silisyum dioksit tozunun X ışınları kırınımı analizi sonucu.....	12
Şekil 8: Dönüşümlü votometri deneylerinde kullanılan deney düzeneği.	13
Şekil 9: Nikel plaka üzerinde kalan ve oluşan maddelerin X-ışınları kırınımı analiz sonuçları	15
Şekil 10: Paslanmaz çelik plaka üzerinde oluşan maddelerin X-ışınları kırınımı analiz sonuçları	16
Şekil 11: 16 saatlik indirgeme sonucunda elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı analiz sonucu ve taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı. 1 ile gösterilen bölüm Si, 2 ile gösterilen bölüm CaCO ₃ 'tür.....	17
Şekil 12: 16 saatlik elektroliz sonunda elde edilen ürünün kalsiyum karbonattan arındırılmış halinin X-ışınları kırınımı analiz sonucu.....	18
Şekil 13: İndirgenme sonucunda elde edilen silisyum tozunun X-ışınları kırınımı analizinin Maud programı tarafından verilen analiz sonucu.....	20
Şekil 14: Değişik sıcaklık ve tane boyutları için akım zaman grafikleri. Bütün testler iki paslanmaz çelik arasına sıkıştırılmış SiO ₂ peletler ile, telle sarılmadan gerçekleştirilmiştir.	

Şekildeki d parçacık boyutunu, 1 saf CaCl_2 'yi, 2 ise CaCl_2 -NaCl tuz karışımını simgelemektedir.	21
Şekil 15: Değişik sıcaklık ve tane boyutları için hücreden geçen toplam yük miktarının zamana göre değişimi. Bütün testler iki paslanmaz çelik arasına sıkıştırılmış SiO_2 peletler ile telle sarılmadan gerçekleştirilmiştir. Şekildeki d parçacık boyutunu, 1 saf CaCl_2 'yi, 2 ise CaCl_2 -NaCl tuz karışımını simgelemektedir.	22
Şekil 16: İndirgendikten sonra sulu HCl çözeltisi ile kalsiyum karbonattan temizlenen ürünün SEM fotoğrafı.....	23
Şekil 17: İndirgendikten sonra sulu HCl çözeltisi ile kalsiyum karbonattan temizlenen ürünün EDX analizi sonucu.....	24
Şekil 18: Kanthal telin dönüşümlü voltammogramı. Taranan voltaj aralığı -0.5-3.5 V, tarama hızı 20 mV/s.	25
Şekil 19: SiO_2 pelet katot ve tungsten referans elektrot arasına uygulanan dönüşümlü voltametri sonucu elde edilen V-A grafiği. Taranan voltaj aralığı 0-1.5 V, tarama hızı 20 mV/s.	26
Şekil 20: SiO_2 pelet katot ve grafit anot arasına uygulanan dönüşümlü voltametri sonucu elde edilen V-A grafiği. Taranan voltaj aralığı 0-3.5 V, tarama hızı 20 mV/s.	27
Şekil 21: SiO_2 pelet ve plakanın indirgenmeleri sırasında hücreden geçen akımların zamana göre değişimi karşılaştırılmıştır.....	29
Şekil 22: SiO_2 pelet ve plakanın indirgenmeleri sırasında hücreden geçen toplam yük miktarlarının zamana göre değişimi karşılaştırılmıştır.....	30
Şekil 23: Silisyum dioksit plakanın 5 saat indirgenmesi sonucunda elde edilen ürünün x-ışınları kırınımı analizi sonucu	31
Şekil 24: CaSiO_3 peletin indirgenmesi sırasında hücreden geçen akımın zamana göre değişimi.	32
Şekil 25: CaSiO_3 'ün elektrooksidasyonu ile katotta elde edilen ürünün HCl ile temizlendikten sonraki X-ışınları kırınımı analizi sonucu.	33
Şekil 26: Ni-Si Faz diyagramı [FACT, 2011].....	34

Şekil 27: NiO-SiO₂ kompozisyonundaki tozun 1300°C'de 2 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen peletin X-ışınları kırınımı sonucu..... 35

Şekil 28: İndirgenen a. NiO-SiO₂ b. NiO-2SiO₂ c. 2NiO-SiO₂ peletlerin Ni plaka üzerine oturdukları yüzeyleri zımpara ile kaldırıldıktan sonra X-ışınları kırınımı sonuçları. 36

Tablo Listesi

Tablo 1: Silisyumun bazı fiziksel özellikleri (Zulehner 2003; FACT, 2011) 1

Tablo 2: Çok taneli solar kalite silisyumun; üretim, ihtiyaç ve üretim-ihtiyaç açığı (2007'den sonraki veriler tahmini verilerdir) (Solar Grade Polysilicon shortage, 2007)..... 4

Tablo 3: Kullanılan SiO₂ tozu içerisindeki safsızlıklar ve oranları..... 10

Tablo 4: İndirgendikten sonra sulu HCl çözeltisi ile kalsiyum karbonattan temizlenen ürünün ICP-MS analizi sonucu..... 24

ÖZET

Bu çalışmada temel amaç silisyum ve silisyum bileşiklerinin elektrodeoksidasyon metodu ile oluşturulmasıdır. Bu amaçla gözenekli SiO_2 peletlerin ve SiO_2 plakaların; erimiş CaCl_2 ve/veya CaCl_2 - NaCl tuz karışımı kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesi hedeflenmiş ve incelenmiştir. Çalışmada, sıcaklığın, başlangıç malzemesi tane boyutunun, elektrolit kompozisyonunun ve katot tasarımının indirgenme hızına olan etkileri üzerinde durulmuştur. Ayrıca; katot iletken malzemelerinin davranışları da incelenmiştir. Bunların yanında elektrokimyasal reaksiyonun mekanizmasını incelemek için dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. CaSiO_3 'ün indirgenmesi ve Si-Ni metallerearası bileşiklerinin oluşturulmasına yönelik çalışılmalar da yapılmıştır. Karakterizasyon için X-ışınları kırınım analizi ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri kullanılmıştır.

Farklı koşullar altında elektroliz hücresinden geçen akımın ve toplam yükün zamana göre değişimleri kullanılarak elektrokimyasal indirgenmenin hızı yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki; SiO_2 'nin indirgenme hızı sıcaklığın artırılmasıyla veya tane boyutunun küçültülmesiyle az miktarda da olsa artmaktadır. Ayrıca SiO_2 pelet yerine kuvars plaka kullanıldığında daha yüksek indirgenme hızı elde edilmiştir ve SiO_2 'nin Kanthal tel örgü ile sarılması indirgenme hızını arttırırken, elektrolitin içerisine NaCl eklenmesi indirgenme hızını düşürmüştür.

SiO_2 yerine CaSiO_3 kullanıldığında da indirgenme gerçekleştirilebilmiş, fakat indirgenen üründe silisyumla birlikte önemli miktarda CaSi_2 bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu bileşiğin oluşmasına neden olarak; CaSiO_3 'den Si veya CaSi_2 oluşması için gerekli standart indirgenme potansiyellerinin birbirine çok yakın olması gösterilmiştir. Çalışılan şartlarda, Ni-Si metallerearası bileşiklerinden sadece Ni_2Si 'in oluşturulabildiği gözlenmiştir.

X-ışınları analiz sonucuna göre SiO_2 hem CaCl_2 tuzu içerisinde hem de CaCl_2 - NaCl tuz karışımı içerisinde silisyuma indirgenebilmiştir. Fakat iletken malzeme olarak kullanılan nikel ve paslanmaz çelik plakalar, katotta üretilen silisyumu kirletmiştir. İndirgenen peletlerin mikro yapı ve kompozisyon analizleri, SiO_2 'nin erimiş tuz içerisinde indirgenmesinin güneş pilinde kullanılacak kalitede silisyum üretilmesi için bir metot olabilmesine yönelik çıkarımlar yapmak için kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Silisyum, Silisyum dioksit, Elektrodeoksidasyon

ABSTRACT

The main aim in this study was to investigate production of silicon and silicon compounds by electrodeoxidation. Electrochemical reductions of porous SiO_2 pellets and bulk SiO_2 plate were investigated in molten CaCl_2 and/or CaCl_2 - NaCl salt mixture. The study focused on effects of temperature, particle size of the starting material, electrolyte composition and cathode design on the reduction rate. The behavior of cathode contacting materials was also examined. Moreover, cyclic voltammetry study was conducted to investigate mechanism of the electrochemical reaction. In addition, the reduction of CaSiO_3 and production of Si-Ni intermetallics were also studied. XRD analysis and SEM examinations were used for characterizations.

The rates of electrochemical reductions were interpreted from the variations of current and accumulative electrical charge that passed through the cell as a function of time under different conditions. The results showed that reduction rate of SiO_2 increased slightly with increasing temperature or decreasing particle size of powder. Higher reduction rate was obtained when porous pellet was replaced by bulk SiO_2 plate. Use of Kanthal wire mesh around the SiO_2 cathode increased but addition of NaCl to the electrolyte decreased the reduction rate.

The reduction was also accomplished when SiO_2 was replaced by CaSiO_3 , but reduced product contained significant amount of CaSi_2 compound together with silicon. Very close standard reduction potentials of Si and CaSi_2 from CaSiO_3 was considered as the reason for formation of this compound. Formation of only Ni_2Si was observed among Ni-Si intermetallic compounds under the conditions studied.

X-ray diffraction results confirmed the reduction of SiO_2 to Si in CaCl_2 salt and CaCl_2 - NaCl salt mixture. However, silicon produced at the cathode was contaminated by the nickel and stainless steel plates which were used as the cathode contacting materials. Microstructures and compositions of the reduced pellets were used to infer that electrochemical reduction of SiO_2 in molten salts may become a method to produce solar grade silicon.

Keywords: *Silicon, Silicon dioxide, Electrodeoxidation*

1. GİRİŞ

Yeryüzündeki en yaygın elementlerden biri olan silisyum; gri renkli, periyodik tabloda; metal-ametal geçişinde, yarı iletken bir elementtir. Genellikle oksit ve silikat olarak bulunur. Atom numarası 14 ve atom ağırlığı 28.086 g'dır. Silisyumun bazı fiziksel özellikleri Tablo 1'de listelenmiştir (Zulehner, 1993; FACT, 2011).

Tablo 1: Silisyumun bazı fiziksel özellikleri (Zulehner 2003; FACT, 2011)

Atom Numarası	14
Atom Ağırlığı	28.088
Kristal Örgü Sabiti	0.5431 nm
Atomlar Arası Mesafe (<111> yönünde)	0.2352 nm
Atom Yoğunluğu	5×10^{22} atom/cm ³
Özkütlesi (300K)	2.329 g/cm ³
Donma sırasında hacim artışı	+9.1%
Öz Isısı (300K)	0.713 J/g.K
Genleşme Sabiti (300K)	2.6×10^{-6} K ⁻¹
Isı İletkenliği (300K)	1.5 W/cm.K
Erime Noktası	1687 K
Kaynama Noktası	3504 K
Erime Isısı	50.66 kJ/mol
Kaynama Isısı	385 kJ/mol
Yanma Isısı (Si/SiO₂) (298K)	-911 kJ/mol
Bulk Modulus (300K)	97.84 Pa
Electron Hareketliliği	1440 cm ² /V.s
Hole Hareketliliği	484 cm ² /V.s
Band Gap (300K)	1.126 eV

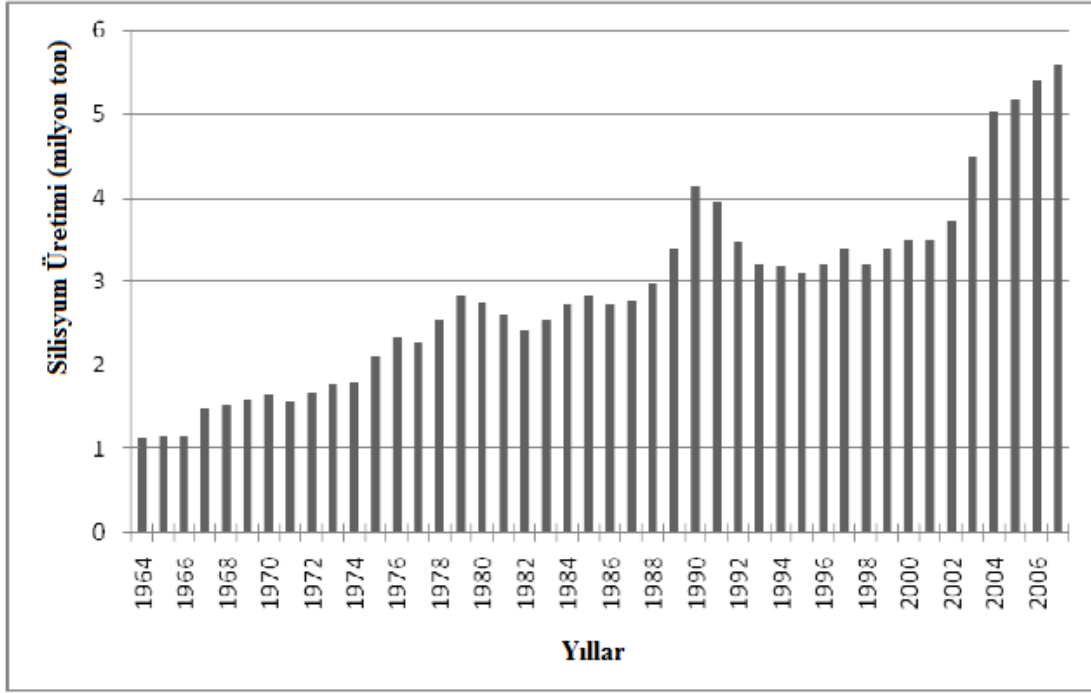
Silisyumun bir IIIA grubu elementi (örnek olarak boron) ile katkılanması (doplanması) sonucu; kristal yapıda bir silisyum atomu bu element ile yer değiştirir, fakat sözünü ettiğimiz IIIA grubu elementi silisyuma göre bir eksik değerlik sağlar. Sonuç olarak; silisyuma ait bir

elektron bu elektron boşluğu ile yer değiştirir ve bu yer değişimleri de dışsal (ekstrinsik) iletkenliği sağlar. Bu Şekildeki yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler adı verilir. Diğer taraftan eğer silisyum bir VA grubu elementi ile katkılanırsa; sistemde bir ekstra elektron yer alır. Bu tarz yarı iletkenlere ise n-tipi yarı iletkenler adı verilir. Sonuç olarak; silisyumun elektrik iletkenliği B, Al, P veya benzeri elementler ile katkılandırılarak artırılabilir. Ayrıca; çok daha çeşitli elementler ile katkılandırılarak silisyumun iletkenlik özellikleri ayarlanabilmekte ve silisyum yüksek sıcaklıklarda da elektrik iletkenlik özelliklerini koruyabilmektedir. Bu özellikler silisyuma birçok elektronik uygulamanın kapısını açmaktadır.

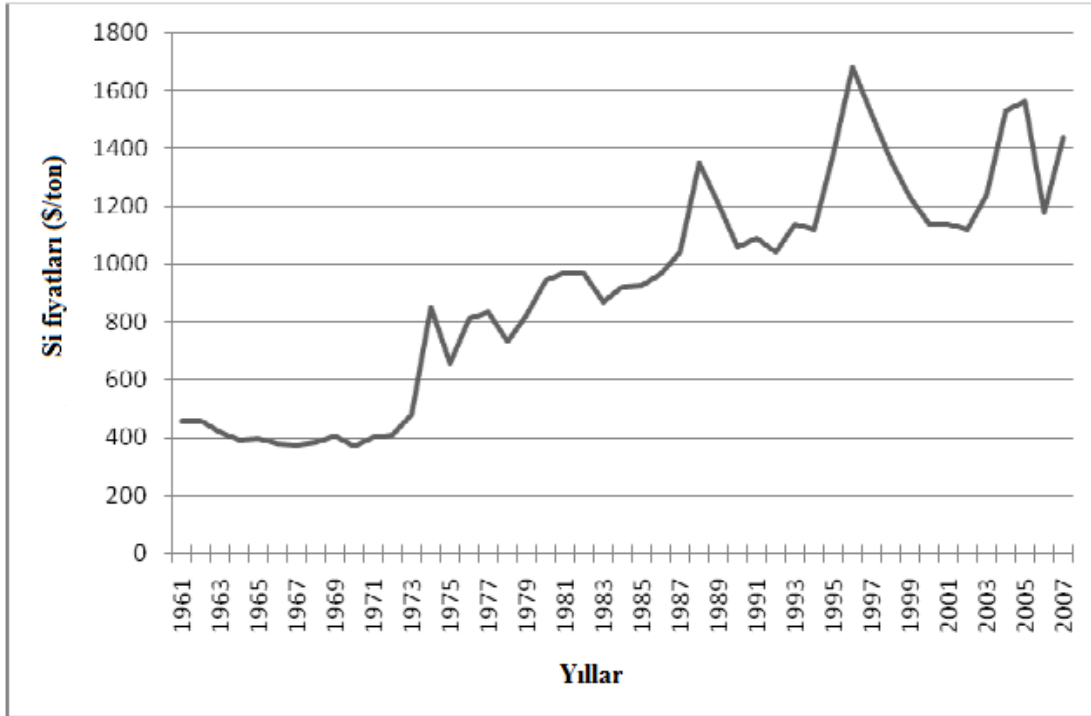
Metalurji sektöründe üretilen silisyumun büyük bir miktarı alaşımlama elementi olarak veya indirgeme elementi olarak kullanılır. Endüstride %98 civarı saflıktaki silisyuma metalurjik kalite silisyum adı verilir ve en çok Alüminyum endüstrisinde kullanılır. Buna ek olarak; çelik, silikon ve yarı iletken endüstrilerinde de kullanımı gözükmektedir. Çelik endüstrisinde metalurjik kalite silisyum, genel olarak alaşımlama veya deoksidasyon için kullanılır. Silikonlar içerisinde silisyumun yanı sıra karbon, hidrojen ve oksijen de içeren polimer bazlı malzemelerdir. Kullanım alanlarına örnek olarak, tıbbi uygulamaları ve yalıtım işlemleri verilebilir. Bunlara kıyasla silisyum'un daha az bir bölümü yarı iletken endüstrisinde kullanılır. Bunun temel nedeni elektronik endüstrisindeki parçaların zaten küçük olmasıdır. Silisyum elektronik endüstrisi için çok önemlidir. Elektronik yongalar ve fotovoltaiik hücreler genellikle silisyum bazlıdır. Bunun yanı sıra silisyum transistör üretiminde, LCD (Liquid Crystal Diod), diyotlarda, vs. kullanılır. Fakat metalurjik kalitedeki silisyum, ancak saflaştırıldıktan sonra yarı iletken endüstrisinde kullanabilmektedir.

Şekil 1'den (U.S. Geological Survey, 2008) görülebileceği üzere 1967-2007 yılları arasında silisyum üretimi bir kaç istisna hariç sürekli artış göstermiştir. Silisyumun büyük bir miktarının metalurji endüstrisinde alaşımlama ve indirgeme elementi olarak kullanıldığı göz önüne alındığında, silisyum üretimi ve fiyatlarının aynı zamanda alüminyum, çelik ve kimya endüstrilerindeki taleplerle bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Şekil 2 (U.S. Geological Survey, 2008) 1961-2007 yılları arasında yüksek saflıktaki silisyum fiyatları hariç silisyum fiyatlarındaki değişimleri göstermektedir.

Üretilen Si'nin toplam üretime göre az bir miktarı elektronik uygulamalarında kullanılmasına karşın; elektronik ve fotovoltaiik uygulamalarda kullanılan yüksek saflıktaki silisyum ihtiyacı sürekli olarak artmaktadır. Fotovoltaiik uygulamalarda çok taneli solar kalite silisyum (SOG-Si) kullanılmaktadır ve çok taneli solar kalite silisyum üretimi ihtiyaçların çok altındadır. Çok taneli solar kalite silisyumun; üretim, ihtiyaç ve üretim-ihyaç açığı Tablo 2 (Solar Grade Polysilicon shortage, 2007)'de verilmiştir.



Şekil 1: Yıllara göre silisyum üretimi (U.S. Geological Survey, 2008)



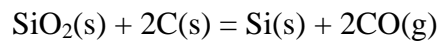
Şekil 2: Yıllara göre silisyum fiyatları (yüksek saflık Si fiyatları hariç) (U.S. Geological Survey, 2008)

Tablodaki 2007'den sonraki veriler tahminidir. Tablodan görüleceği gibi 2007'den sonraki dört yıl içinde ihtiyaca bağlı yeterli üretim olmadığı için yüksek saflıktaki silisyum fiyatlarında ciddi bir artış beklenebilir. 1992 yılında yüksek saflıktaki silisyumun kilogram fiyatı 50\$ (Zulehner, 2003) iken bu fiyat 2007 yılında 100-300\$ seviyesine çıkmıştır (Market Value, 2007). 2010 yılı sonarında çok taneli SOG-Si'nin kilogram fiyatının spekülasyon marketlerde 500\$'a kadar çıktığı belirtilmiştir (Himfr Paul, 2011).

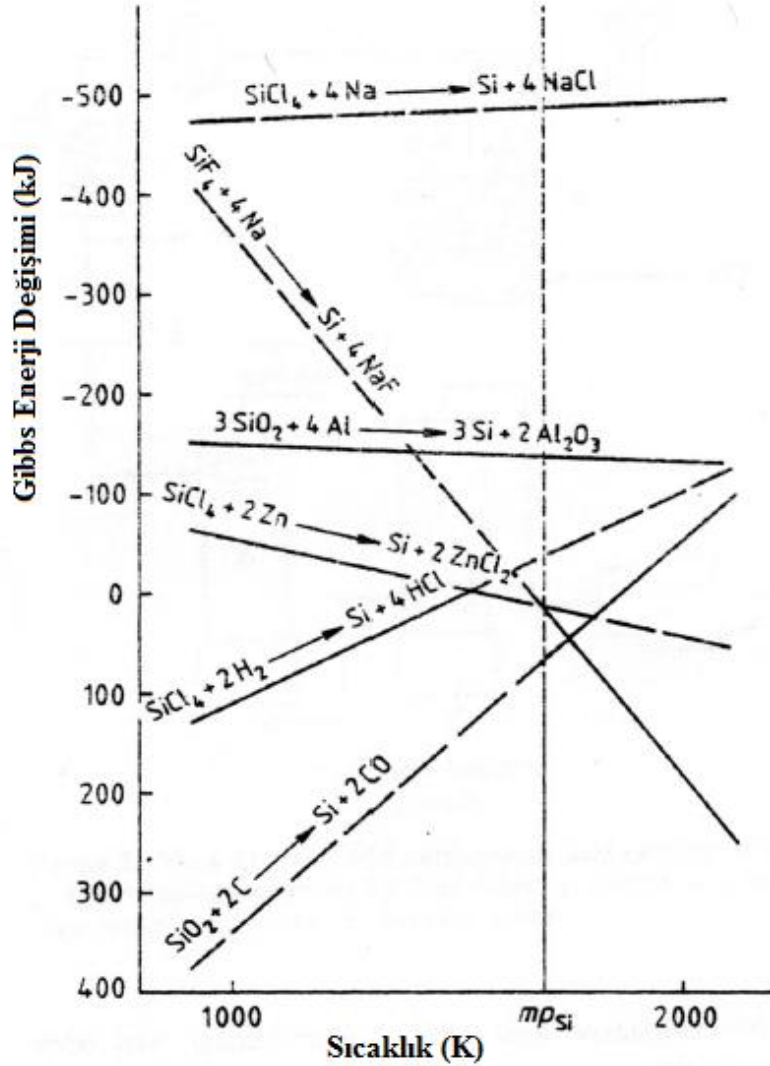
Tablo 2: Çok taneli solar kalite silisyumun; üretim, ihtiyaç ve üretim-ihtiyaç açığı (2007'den sonraki veriler tahmini verilerdir) (Solar Grade Polysilicon shortage, 2007)

Yıl	Üretim (Ton)	İhtiyaç (Ton)	Fark (Ton)
2005	30680	33850	3170
2006	33390	39520	6130
2007	37500	46900	9400
2008	51000	62940	11940
2009	73500	81340	7840
2010	96500	103440	6940
2011	115200	121560	6360
2012	142000	148150	6150
2013	168000	173200	5200

Silisyum, 20. yüzyılın başlarından beri genel olarak aynı prensiple üretilmektedir. Metalurjik kalite silisyum (MG-Si) üretimindeki temel prensip aynı olmasına karşın geçen yıllarda teknolojik ilerlemenin de etkisiyle silisyum üretiminde daha büyük fırınların kullanılabilmesi, işlem parametrelerinin daha doğru kontrol edilebilmesi gibi gelişmeler yaşanmıştır. Ayrıca bu gelişmeler ile silisyum üretimi sırasındaki harcanan enerji miktarları da azaltılabilmektedir. Silisyum (MG-Si) genel olarak silikanın karbotermik indirgenmesi yöntemi ile oluşturulmaktadır. Bu işlemdeki genel reaksiyon şu şekildedir:



Bunun yanı sıra, silisyum silikanın alüminotermik indirgenmesi ile de üretilmekte fakat alüminyum fiyatlarının göreceli olarak daha yüksek olması göz ardı edilmemelidir. Şekil 3'te silisyum üretiminde önemli bazı reaksiyonların Gibbs enerji değişimleri sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir (Zulehner, 1993).

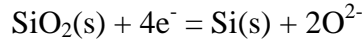


Şekil 3: Silisyum üretimi için önemli bazı reaksiyonlar için Gibbs enerji değişimleri (Zulehner, 1993)

Şekil 3'den görülebileceği gibi; standart şartlarda (saf, 1 atmosfer basınç) SiO_2 , CO 'ya göre daha kararlı olduğundan, karbotermik indirgemenin gerçekleşmesindeki Gibbs enerji değişimi 1500°C civarında pozitifdir. Bunun sonucunda MG-Si içerisinde önemli miktarlarda safsızlıklar bulunmaktadır. Bu safsızlıkların giderilmesi için rafinasyon işlemleri yapılmaktadır.

Bilindiği gibi çok kararlı bileşiklerin indirgenbilmesi için erimiş tuz elektrolizi yöntemi çok uygundur. Fakat bu yöntem üretilen metallerin sıvı halde toplandığı durumlar için daha uygun olduğundan; metalin erime noktasının indirgenme sıcaklığından düşük olması gerekmektedir. 1997 yılında Fray, Farthing ve Chen; klasik tuz elektrolizi yönteminden farklı olarak FFC

Cambridge yöntemi olarak da bilinen yeni bir elektrokimyasal indirgeme metodu geliştirmişlerdir (Fray, 2010). FFC Cambridge veya başka bir deyişle elektrodeoksidasyon yöntemi ile (metal) oksit, (metal) sülfür, (metal) karbür ya da (metal) nitrürün erimiş tuz çözeltisi içerisinde indirgenmesi vasıtasıyla metal veya alaşım elde edilebilir. Araştırmalar Ti, Zr, Cr, Ni, Ta, U ve Ni gibi birçok metalin bu yöntem ile üretilebildiğini göstermektedir (Fray, 2004). Bunların yanı sıra literatürde, SiO₂ peletlerinin elektrodeoksidasyonu ile Si üretimi üzerinde ilk sonuçlar Nohira ve diğerleri tarafından sunulmuştur (Nohira, 2003). Sözü geçen çalışma; CaCl₂ erimiş tuzu içerisinde, 850°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Katot malzemesi SiO₂ pelet Mo tele tutturulmuş ve SiO₂ pelet yüzeyinde 1 saatlik bir süre sonunda Si tabakası saptanmıştır (Nohira, 2003). Katotta gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Bir diğer çalışmada yine SiO₂ peletlerinin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi ile (1.25V potansiyel farkı veya daha yüksek negatif potansiyel farkları uygulanarak (Ca⁺²/Ca'ya göre)) Si oluşturulması gözlenmiştir (Yasuda¹, 2005). Katı SiO₂'nin erimiş CaCl₂ tuzu içerisinde doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi olayının mekanizması Yasuda ve diğerleri tarafından açıklanmıştır (Yasuda², 2005). Oksit içerisindeki metal atomunun elektron aldığı ve O⁻² iyonuna dönüştüğü, sonrasında ise bu iyonun katottan grafit anotda doğru erimiş CaCl₂ tuzu içerisinde difüzyonu (yayınımı) gerçekleştiği düşünülmektedir (Yasuda², 2005).

Gözenekli SiO₂ peletlerinin elektrokimyasal indirgenmesi ilk olarak Jin ve diğerleri tarafından incelenmiştir (Jin, 2004). 1.3 cm çaplı, 0.5 cm kalınlığında SiO₂ peletlerinin 850°C sıcaklıkta erimiş CaCl₂ tuzu içerisinde 4 saatte indirgenmesinin tamamlandığı bildirilmiştir (Jin, 2004). İşlem sonunda elde edilen ürünün gri renkli Si tozu olduğu belirtilmiştir (Jin, 2004). Bir diğer çalışmada ise yoğun SiO₂ kitle ve gözenekli SiO₂ peletlerinin indirgenme hızları karşılaştırılmış ve buna göre yoğun kitlelerin indirgenme hızı gözenekli peletlerden daha yüksek olarak bulunmuştur (Yasuda³, 2005). Bunun yanı sıra gözenekli SiO₂ peletlerine bir miktar Si karıştırmanın indirgenme hızını artırdığı saptanmıştır (Yasuda³, 2005). Örnek olarak gözenekli SiO₂ pelete 10 % Si eklenmesi sonucunda, 1 V negatif potansiyel farkı (Ca⁺²/Ca'ya göre) uygulanarak indirgenme olayı incelendiğinde; indirgenme hızı Si içermeyen SiO₂ peletlerden daha yüksek bulunmuştur (Yasuda³, 2005).

Solar kalitede Si üretmek için yeni bir yöntem olarak direkt elektrokimyasal indirgenme metodu önerilmiştir (Yasuda¹, 2007). Katot temas malzemesi olarak Si plakalar kullanılmış ve böylece metal kirlenmesinin engellenmesi hedeflenmiştir (Yasuda¹, 2007). Elde edilen Si saflığı 99.80 at.% olarak bulunmuştur ve buna temel neden olarak paslanmaz çelik kaptan

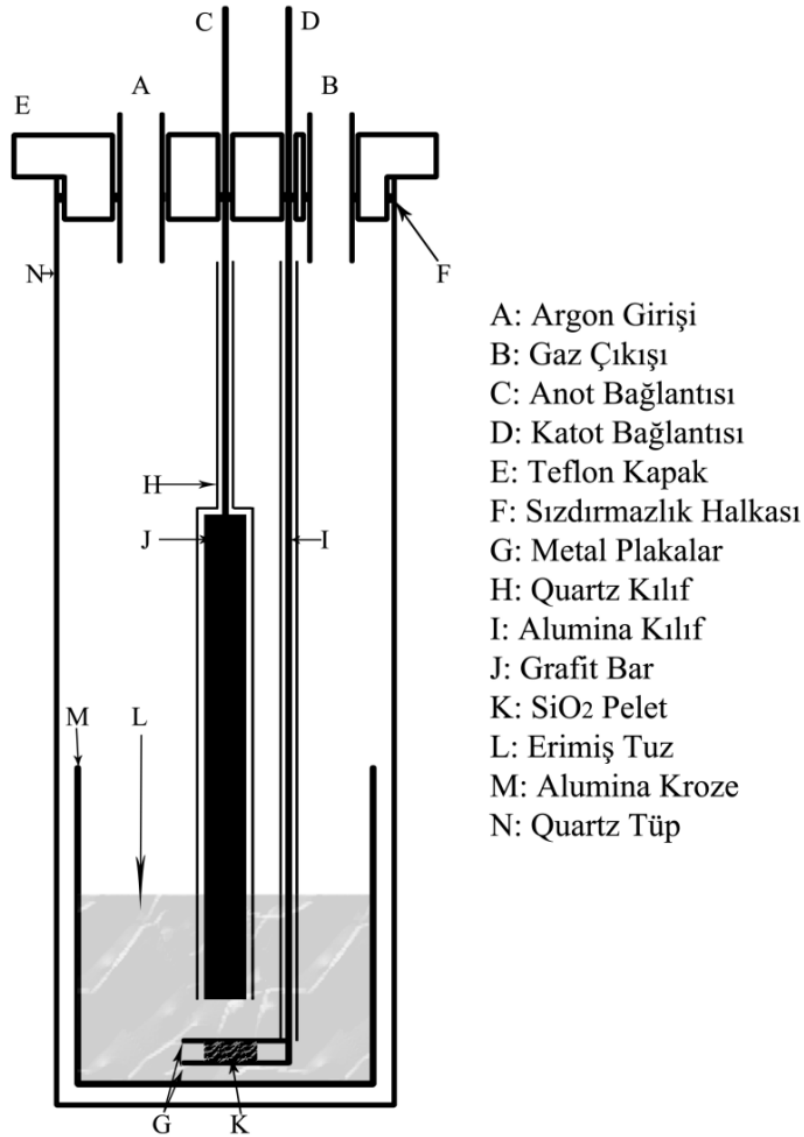
kaynaklanan metal kirlenmesi gösterilmiştir (Yasuda¹, 2007). Sonuçlarda B ve P konsantrasyonlarının çok az olduğu gözlenmiştir ve bu da yöntemin solar kalite Si üretimi için potansiyelini göstermektedir (Yasuda¹, 2007). Çeşitli çalışmalarda katot temas malzemesi olarak (SiO₂ ile temas halinde) Mo (Nohira, 2003; Yasuda¹, 2005; Yasuda², 2005; Yasuda³, 2005 ve Yasuda², 2007), Ni (Xiao, 2006; Pistorius, 2006; Jin, 2004) veya Si (Yasuda¹, 2007) kullanılmıştır. Fakat Si hariç yukarıdaki metallerin kullanımı, deney ortamlarıyla birlikte yeterli seviyede irdelenmemiştir. Özellikle Si ile temas halinde Mo veya Ni bulunması durumunda Ni_xSi_y ve Mo_xSi_y gibi metaller arası bileşiklerinin oluşumu kaçınılmazdır (Barin, 1977; Baker, 1993). Buna rağmen sadece bir çalışmada (Pistorius, 2006) bu probleminden söz edilmiştir. Ek olarak; literatürde SiO₂ indirgenme hızı ile ilgili uyumsuzluklar vardır. Sadece bir çalışmada (Jin, 2004) gözenekli SiO₂ peletin Si metaline tamamen indirgenmesine ulaşılmıştır. Bir taraftan indirgenmenin 4 saatte tamamlandığı bildirilmesine rağmen; başka bir çalışmada (Yasuda³, 2005) gözenekli SiO₂ peletin indirgenmesinin SiO₂ plakasına göre çok daha yavaş olduğu bildirilmiştir. Ayrıca diğer çalışmalarda (Nohira, 2003; Yasuda¹, 2005; Yasuda², 2005; Yasuda³, 2005; Xiao, 2006; Pistorius, 2006; Yasuda², 2007) indirgenme tamamlanmamıştır. Literatürdeki bir diğer uyumsuzluk ise ürünün rengi hakkındadır. Farklı çalışmalarda bildirilen ürün renkleri kırmızı (Pistorius, 2006) kahverengimsi (Nohira, 2003; Yasuda², 2005) ve gridir (Jin, 2004).

Görüldüğü gibi FFC Cambridge yöntemi ile solar kalitede Si üretimi üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmış ve işlemin potansiyelinden söz edilmiştir. Fakat bu çalışmalarda, katot temas malzemesi, toplam indirgenme için gerekli olan süre ve ürün renkleri konusunda uyumsuzluk gözlenmektedir. Karmaşıklığı giderebilmek amacıyla gözenekli SiO₂ peletlerin ve SiO₂ plakaların; erimiş CaCl₂ ve/veya CaCl₂-NaCl tuz karışımı kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Çalışmada, sıcaklığın, başlangıç malzemesi tane boyutunun, elektrolit kompozisyonunun ve katot tasarımının indirgenme hızına olan etkileri üzerinde durulmuştur. Ayrıca; katot iletken malzemelerinin davranışları da incelenmiştir. Bunların yanında elektrokimyasal reaksiyonun mekanizmasını incelemek için dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. CaSiO₃'ün indirgenmesi ve Si-Ni metallerarası bileşiklerinin oluşturulmasına yönelik çalışılmalar da yapılmıştır.

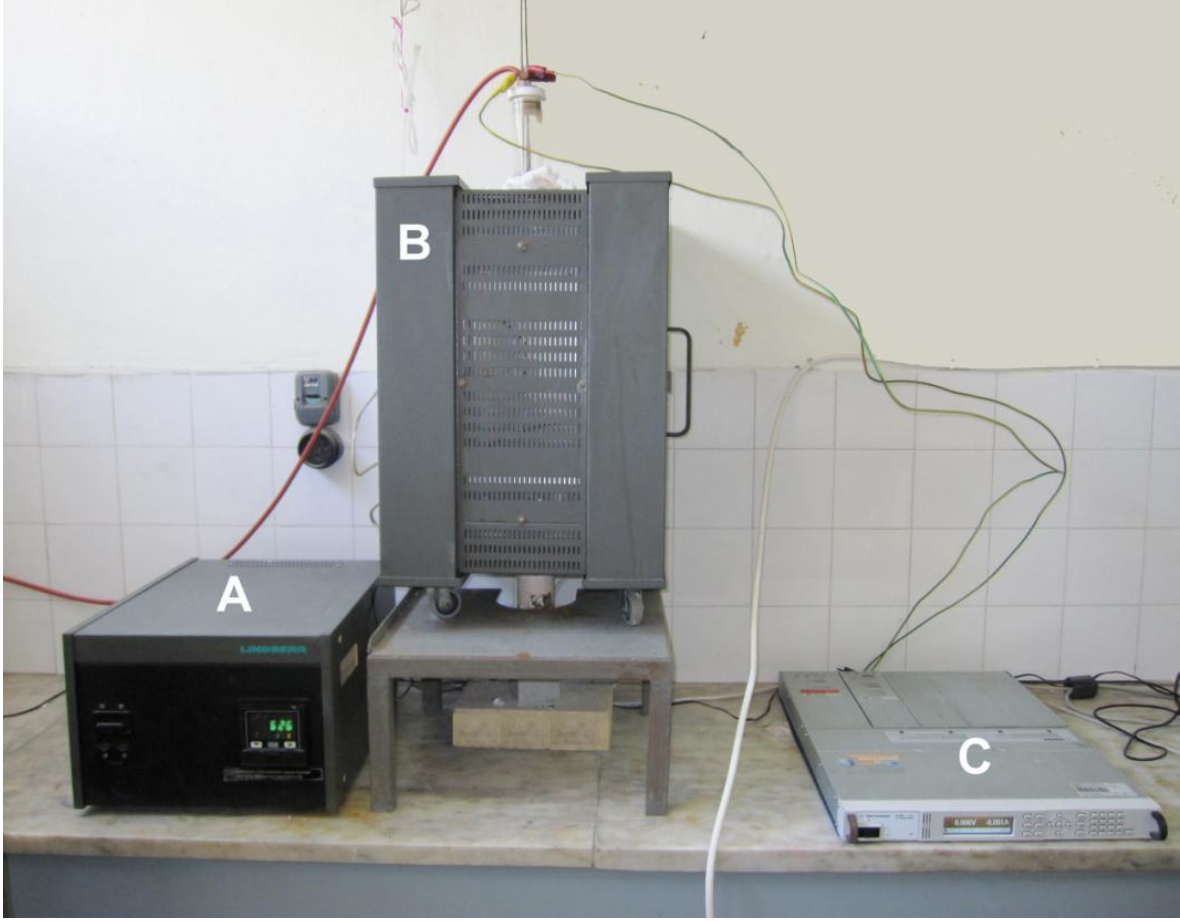
2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Sabit Potansiyel Elektroliz Deneyleri

Şekil 4 kullanılan deney düzeneğinde elektrokimyasal indirgeme işleminin yapıldığı hücre kısmını şematik olarak göstermektedir. Deney düzeneğinin fotoğrafında (Şekil 5); hücre ile birlikte kullanılan; yüksek sıcaklık fırını ve sıcaklık kontrol ünitesi, doğru akım güç kaynağı ile birlikte gösterilmiştir.



Şekil 4: Elektrokimyasal indirgeme işleminin yapıldığı hücre kısmının şematik gösterilişi.



Şekil 5: Deney düzeneğinin fotoğrafı. A: sıcaklık kontrol ünitesi, B: yüksek sıcaklık fırını, C: doğru akım güç kaynağı.

Yüksek sıcaklık fırını, Lindberg marka dikey ve Kanthal tel sargılıdır. Fırının kontrolörü sıcaklığın istenilen hızlarda artırılmasına olanak vermektedir ve sıcaklığı $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutabilmektedir. Hücreyi içine alan reaktör olarak 5 cm çapında 50 cm uzunluğunda kuvars cam tüp kullanılmaktadır. Elektrodoksidasyon işleminde kullanılan hücre, içerisinde erimiş tuz elektroliti bulunan alümina kroze içerisine yerleştirilmiştir.

SiO_2 'nin katot ile temasında kullanılan metal plakalardan biri 3 milimetre çaplı çubuğun ucuna kaynatılmıştır. Araya yerleştirilen silisyum dioksit peletin üzerine metal plaka, Kanthal tel yardımıyla bağlanmıştır. Nikelin davranışının belirlendiği testler dışında, katotta paslanmaz çelik plakalar kullanılmıştır. SiO_2 peletin katot donanımına yerleştirilmesinde iki farklı uygulama yapılmıştır. Uygulamalardan birinde peletler doğrudan kullanılırken diğerinde her tarafından örgü şeklinde Kanthal tel ile sarılarak plakaların arasına yerleştirilmiştir. Katot malzemelerinin davranışlarının incelendiği testlerde pelet doğrudan plakalar arasına yerleştirilerek katot plaka ile pelet arasında geniş temas alanı sağlanmıştır. Diğer deneylerde tel örgü kullanılarak, temas yüzeyi azaltılırken SiO_2 'nin ve katottaki iletken

levhanın bulunduğu kısımdaki elektrolit hacmi artırılmıştır. Bu uygulamanın, katottan oksijen taşınmasını artırması ve indirgemeyi hızlandırması beklenmiştir. Alternatif silisyum kaynağı olarak kuvars plakanın ve CaSiO_3 peletin kullanıldığı deneylerde, bu malzemeler tel örgü ile sarılarak SiO_2 pelet yerine yerleştirilmiştir. Si-Ni metallere arası bileşiklerinin oluşturulmasında da SiO_2 -NiO karışımından oluşturulan peletler tel örgü ile sarılarak SiO_2 pelet yerine yerleştirilmiştir.

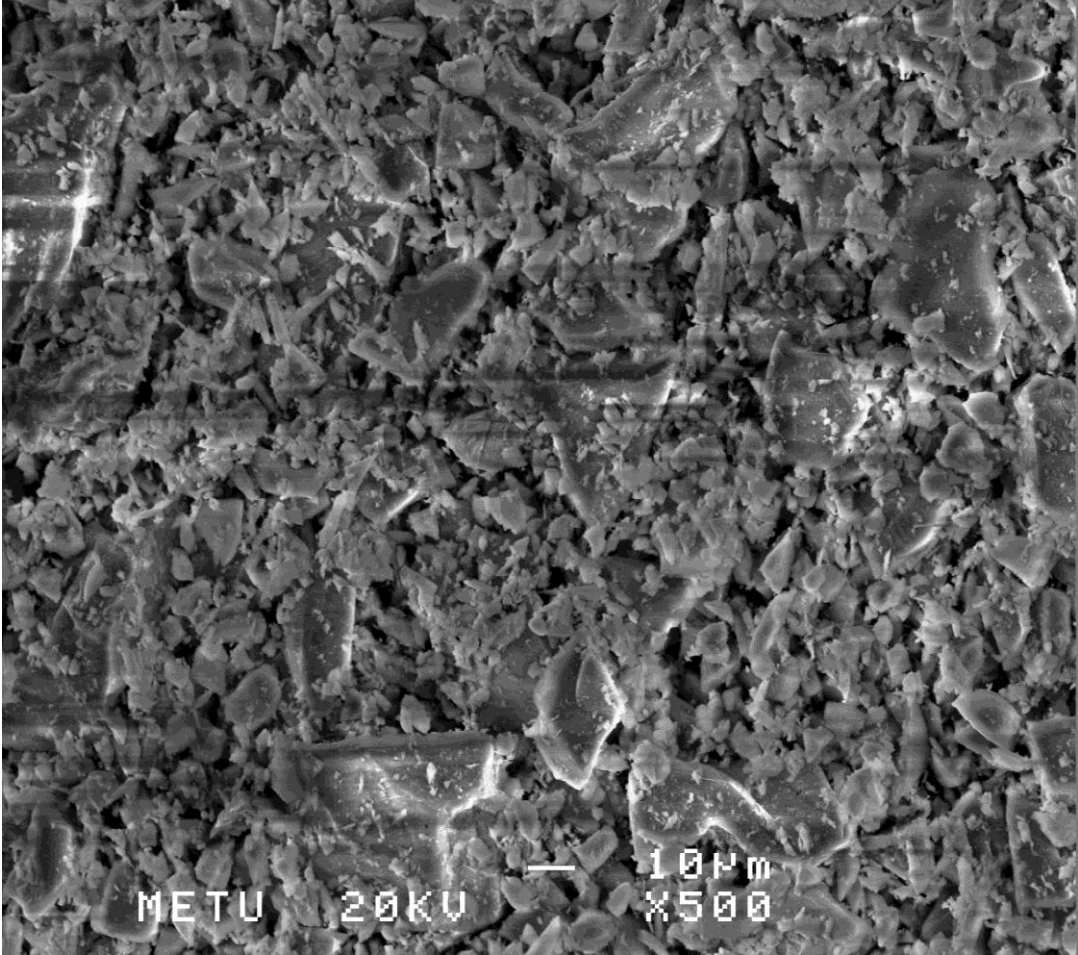
Anodu oluşturan grafit çubuk (Alfa Aesar A10134), çıkan atık gazlardan etkilenmemesi için kuvars bir koruyucunun içerisine yerleştirilmiştir. Ayrıca 15 cm uzunluğunda ve 13 mm çapında olan grafit anot uzantısı, yine 3 mm çapında paslanmaz çelik tel bağlantısı sayesinde üstten reaktörün dışına çıkarılmıştır. Reaktör kapağına yerleştirilen gaz girişi ve gaz çıkışı boruları kullanılarak, elektrodeoksidasyon işlemi sırasında hücreye dakikada 100 ml argon gazı taşıyıcı olarak gönderilmiştir.

Deneyler için temin edilen, silisyum dioksit tozu Fluka (Fluka 00653 purum p.a.; ≤ 230 mesh) marka olup, firma tarafından belirtilen, içerisindeki safsızlıklar ve oranları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3: Kullanılan SiO_2 tozu içerisindeki safsızlıklar ve oranları

Element	Konsantrasyon
Ca	$\leq 0,005\%$
Cd	$\leq 0,02\%$
Co	$\leq 0,005\%$
Cu	$\leq 0,005\%$
Fe	$\leq 0,02\%$
K	$\leq 0,05\%$
Na	$\leq 0,01\%$
Ni	$\leq 0,005\%$
Pb	$\leq 0,005\%$
Zn	$\leq 0,005\%$

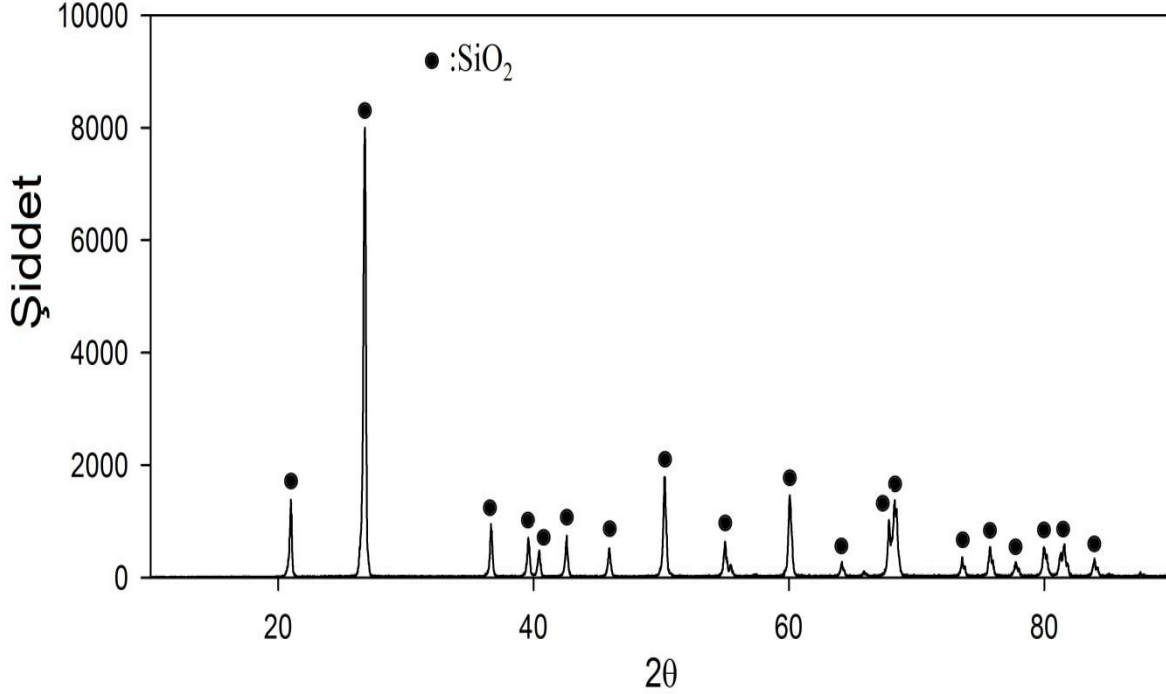
Bunun yanı sıra tanecik boyutu firma tarafından 63 mikron ve altı olarak belirtilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan çalışmalarda tanecik boyutu verilen değerler içerisinde olduğu görülmektedir (Şekil 6).



Şekil 6: Silisyum dioksit tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Yapılan X-ışınları kırınımı analizi sonucu kuvars dışında X-ışınları cihazının limitleri dâhilinde başka bir faza rastlanmamıştır (Şekil 7). İndirgenecek olan silisyum dioksit sıkıştırılarak pelet formuna getirilmiştir. Silisyum dioksit tozları 1500 kg yük altında sıkıştırılmış ve 2 saat boyunca 1200°C’de sinterlenmiştir. Peletlerin boyutları kullanılan kalıba göre belirlenebilmekle beraber, bu sistemde 15 mm çapında ve yaklaşık 3-4 mm kalınlığındadır. Pelet ağırlığı yaklaşık olarak 1.2 gramdır. Elektrolit olarak kalsiyum klorür tuzu ve kalsiyum klorür ile birlikte sodyum klorür içeren tuz karışımları kullanılmıştır. Kalsiyum klorür tuzu su tutan bir tuzdur. Bu tuzun suyunun atılması için kurutma işlemi yapılmaktadır. Kurutma işleminin yavaş yapılması gerekmektedir. Çünkü hızlı bir ısıtma sonucunda kristaldeki su kalsiyum klorür tuzuyla reaksiyona girebilmekte ve istenmeyen bazı

bileşikleri elektrolite taşımaktadır. Bunu önlemek için CaCl_2 tuzu, vakum altında, saatte 8 °C olmak üzere sıcaklık artırılarak kurutulmuştur. Kurutma işlemi yaklaşık 2-3 gün sürmektedir.



Şekil 7: Silisyum dioksit tozunun X ışınları kırınımı analizi sonucu

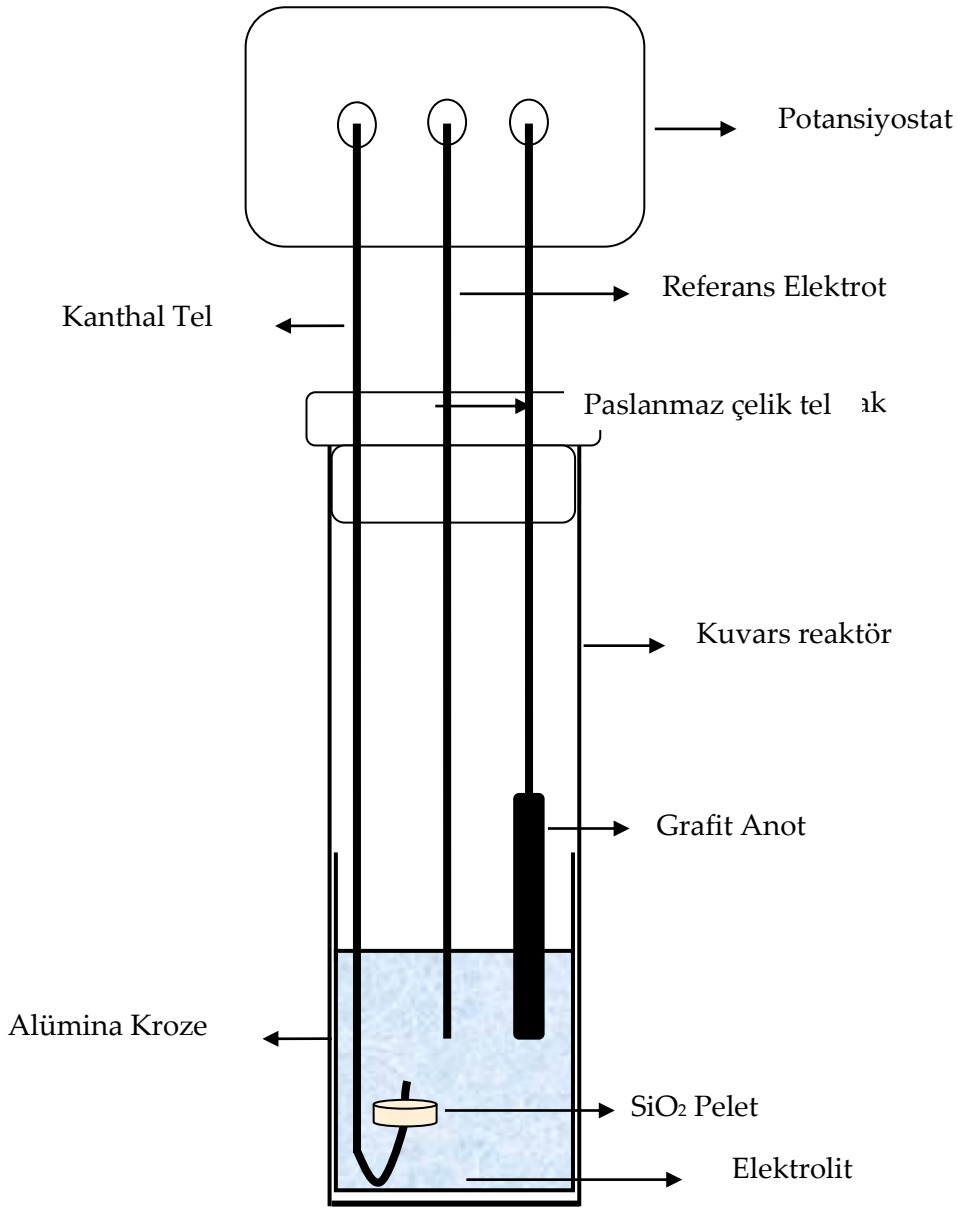
Yaklaşık 100 gram CaCl_2 veya CaCl_2 - NaCl tuz karışımını içeren alümina kroze, kuvars hücre kabına yerleştirilmiştir. Katot ve anot donanımları üzerine takılı olan teflon kapakla hücre kabı kapatılmış fırındaki yerine yerleştirildikten sonra argon gazı bağlantısı yapıp ısıtma işlemi başlatılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşan hücre, homojen elektrolit kompozisyonu ve ısı dağılımı oluşuncaya kadar bekletilmiş ve daha sonra doğru akım güç kaynağına bağlanan anot ve katot arasına belirlenmiş potansiyel farkı uygulanmıştır.

Deneylerde kullanılan diğer silisyum kaynakları ve NiO-SiO_2 karışımı ile bilgiler, o hammaddelerin kullanımı ile ilgili bulguların belirtildiği bölümlerde verilmiştir.

2.2. Dönüşümlü Voltametri Deneyleri:

Gözenekli SiO_2 peletlerin elektrokimyasal indirgenmesi sırasındaki hücre reaksiyonunu belirlemek ve ilgili kinetik faktörleri bulmak için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bunun için kullanılan hücre; Şekil 8’de şematik olarak görüldüğü gibi, indirgemede kullanılan

hücresinin katodunun biraz değiştirilmesi ve tungsten referans elektrotunun ilavesi ile oluşturulmuştur. SiO_2 pelet indirgeme deneylerindeki gibi hazırlanmış, ortasından delinerek Kanthal tel elektrot bağlantısına takılmıştır. Bu katot çalışan elektrot olarak cihazın W kutbuna bağlanmıştır. İndirgeme deneylerinde olduğu gibi anodu oluşturan grafit çubuk karşı elektrot olarak cihazın C kutbuna bağlanmıştır. Potansiyostat cihazının (Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA) R kutbuna bağlanan referans elektrot 6 cm uzunluğundaki tungsten telin bakır bir telin alt ucuna kaynatılması ile oluşturulmuştur.



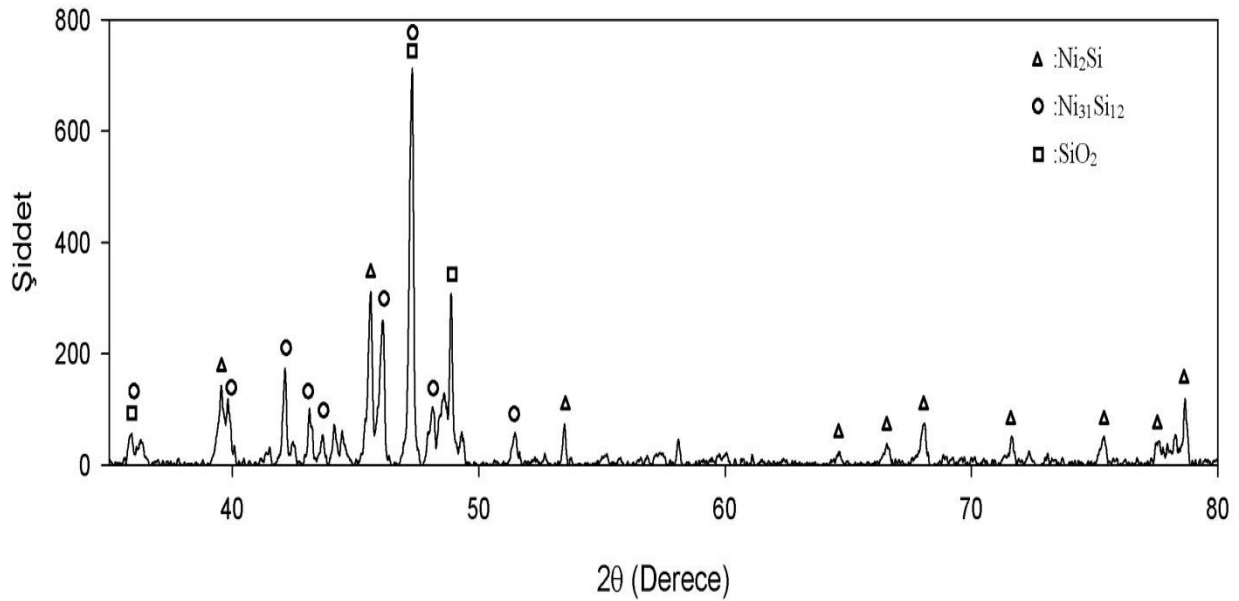
Şekil 8: Dönüşümlü votametri deneylerinde kullanılan deney düzeneği.

İndirgeme deneylerindeki gibi; CaCl₂-NaCl (20 mol % NaCl) tuz çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Hücre, dikey fırına yerleştirilmiş, argon girişi ve gaz çıkışı bağlandıktan sonra, sürekli argon gazı akışı altında 750°C'ye kadar ısıtılmıştır. Elektrotlar yerleştirildikten sonra dönüşümlü voltametri çalışması başlatılmıştır. Potansiyostat, bir bilgisayar yardımı ile, voltaj tarama hızı 20 mV/s olarak ayarlanarak, kontrol edilmiştir. Veriler bilgisayara toplanmış ve deney hücreye gönderilen güç kapatılarak sonlanmıştır. Deneylerden elde edilen, akımın potansiyele göre değişimi sonuçları kullanılarak hücre reaksiyonları irdelenmiştir.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

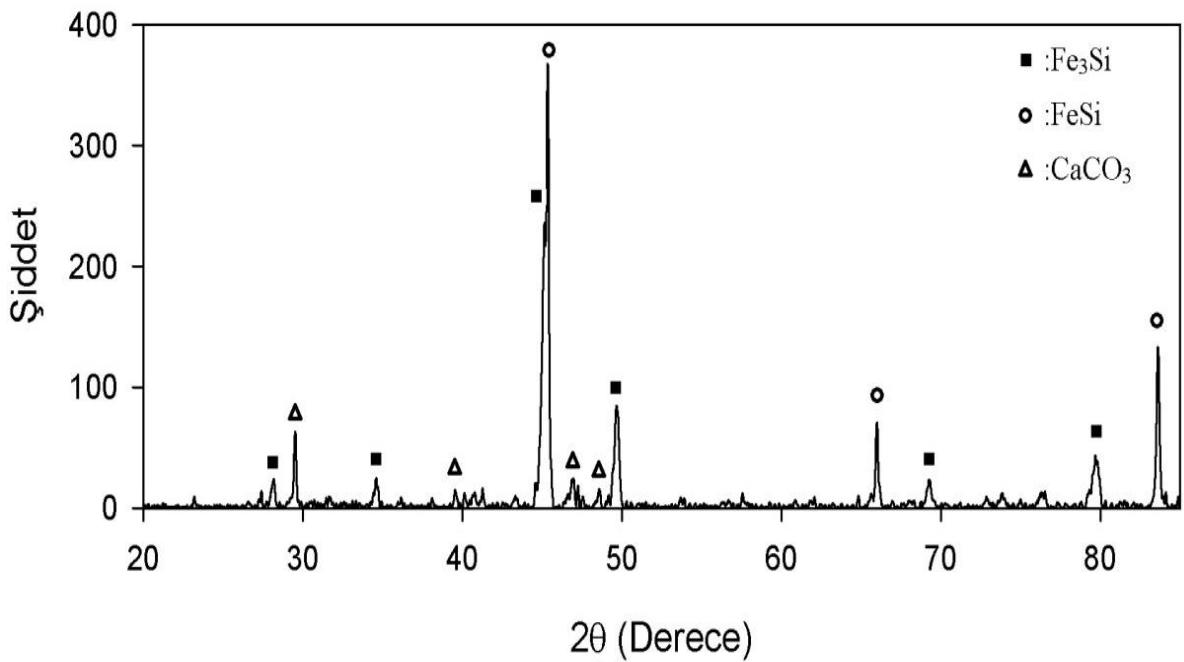
3.1.Elektrodeoksidasyon Deneyleri ve Literatürle Mukayesesi:

Jin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada gözenekli nikel folyo katot iletken malzemesi olarak kullanılmış ve gözenekli silisyum dioksit peletinin 4 saatlik elektrodeoksidasyon işlemi sonucunda tamamen silisyuma indirgendiği ifade edilmiştir [Jin, 2004]. Bu çalışmanın ışığında gözenekli silisyum dioksit peleti 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 9). Bu sonucu Ni_2Si ve $Ni_{31}Si_{12}$ bileşiklerinin yüksek negatif Gibbs oluşum enerji değerleri de desteklemektedir. Ni_2Si bileşiği için bu değer -134 kJ/mol olarak verilmiş [Barin, 1977), $Ni_{31}Si_{12}$ bileşiği için de Ni_2Si bileşiğinin standart Gibbs oluşum enerjisi ve Ni-Si faz diyagramı [Baker, 1993] kullanılarak -1624 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında Pistorius ve Fray’in çalışmasında da Ni-Si bileşiklerinin oluşumundan bahsedilmiştir [Pistorius, 2006]. Ayrıca Jin ve arkadaşlarının bulgularının tersine 4 saatlik elektroliz sonucunda sadece kısmi bir indirgenme gözlenmiştir.



Şekil 9: Nikel plaka üzerinde kalan ve oluşan maddelerin X-ışınları kırınımı analiz sonuçları

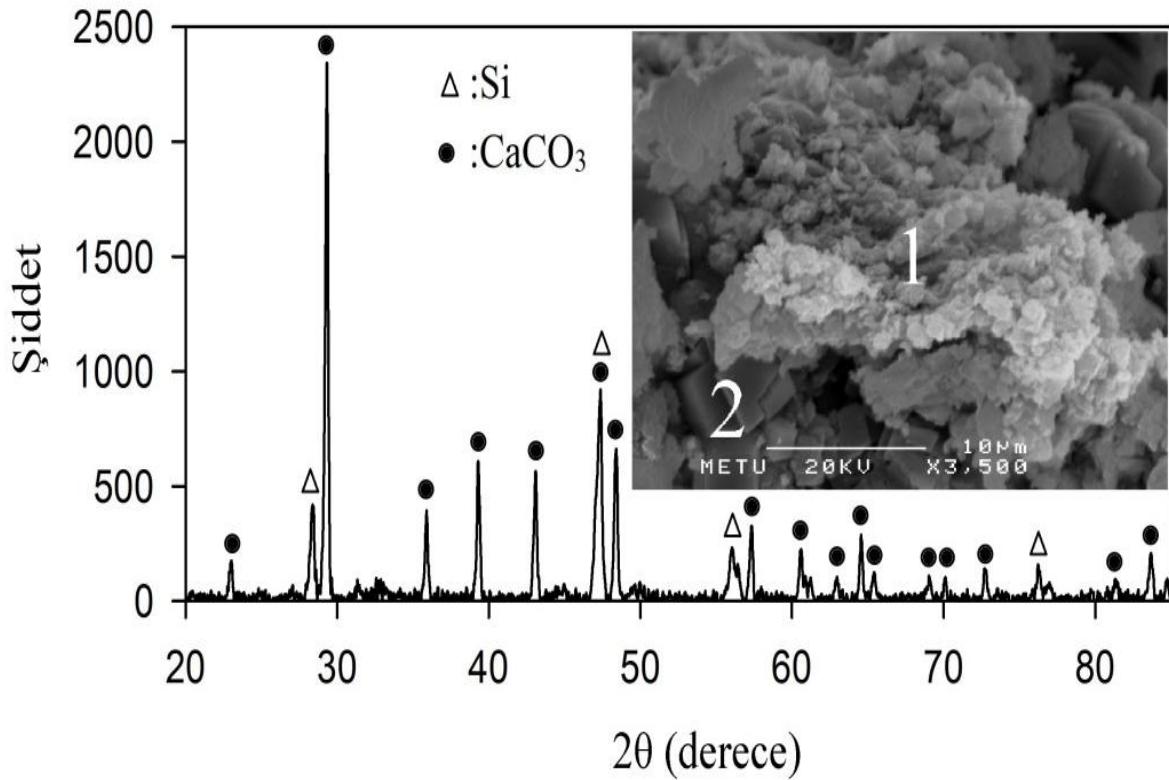
Katot iletken malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanıldığında, silisyumla paslanmaz çelik arasındaki etkileşimleri test etmek için aynı koşullar altında çalışmalar yapılmıştır. Silisyum dioksit pelet iki paslanmaz çelik plaka arasına yerleştirilmiş ve 4 saat boyunca elektroliz edilmiştir. Bu durumda da kısmi indirgenme gözlenmiştir. Elektroliz sonunda paslanmaz çelik plakalar X-ışınları kırınımı analizine tabi tutulmuş ve Fe-Si bileşiklerinin olduğu görülmüştür (Şekil 10). X-ışınları kırınımı analizindeki şiddet değerlerine ve katot iletken malzemesinin üzerinden toplanan madde miktarlarına göre yapılan gözlemler sonucunda Fe-Si bileşiklerinin Ni-Si bileşiklerine oranla daha az olduğu görülmüştür. Bu sebeple, daha sonraki çalışmalarda paslanmaz çelik, katot iletken malzemesi olarak kullanılmıştır.



Şekil 10: Paslanmaz çelik plaka üzerinde oluşan maddelerin X-ışınları kırınımı analiz sonuçları

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre, Jin ve arkadaşlarının belirttiğinin [Jin, 2004] aksine, aynı geometrik ve boyutsal özelliklere sahip gözenekli silisyum dioksit peletin aynı koşullar altında tam olarak indirgenmesi 4 saat içerisinde tamamlanmamıştır. Hatta 8 saatlik elektrooksidasyon 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 bir miktar indirgenememiş kalsiyum silikatın (CaSiO_3) varlığından bahsedilmiştir [Pistorius, 2006]. Kalsiyum silikat oluşumunun muhtemel sebebinin ise erimiş tuzun içerisindeki CaO ile silisyumun reaksiyonu olduğu düşünülmektedir [Pistorius, 2006]. Aynı çalışmada yer alan akım zaman grafiklerinden

çıkarılabilecek sonuca göre indirgenmenin gerçekleşmesi için en az 16 saat gerekmektedir. Bu çalışmada da peletin (Ø: 15 mm, yükseklik: 5 mm) tamamen indirgenmesi 16 saat sürmüştür. Ürünün X-ışınları kırınımı analizi ve taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı Şekil 11’de 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_2 tuzu içerisindeki CaO ’nun aktivite değerinin düşük olması olabilir. Pistorius ve Fray’ın çalışmasında ise elektrolite kasıtlı olarak eklenen CaO sebebi ile CaO ’in CaCl_2 içerisindeki aktivite değeri daha yüksektir [Pistorius, 2006].



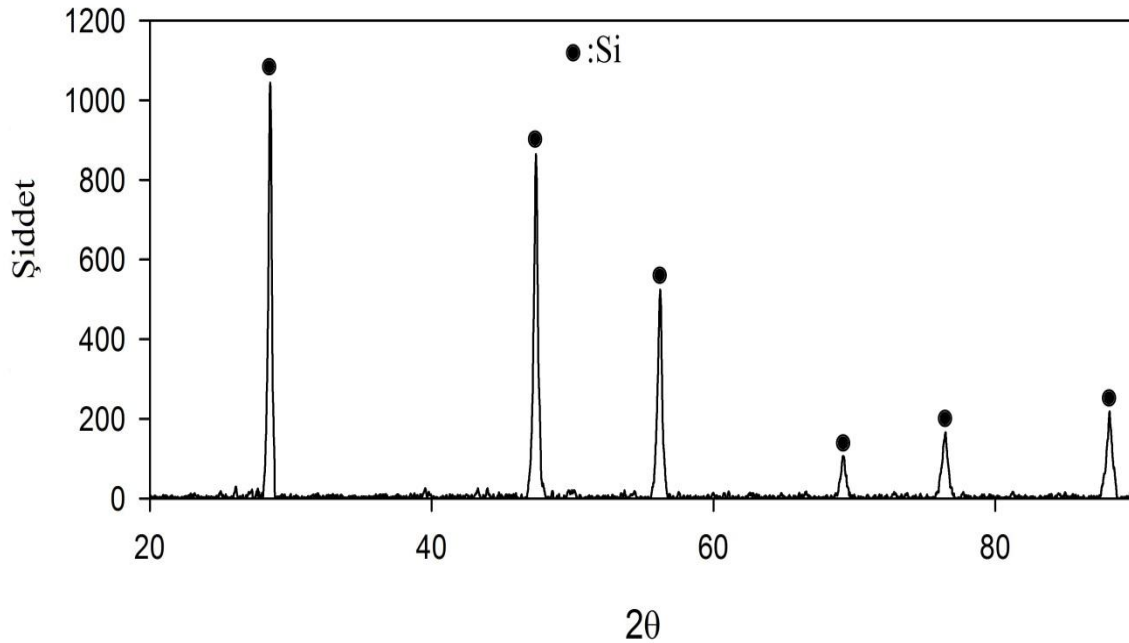
Şekil 11: 16 saatlik indirgeme sonucunda elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı analiz sonucu ve taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı. 1 ile gösterilen bölüm Si, 2 ile gösterilen bölüm CaCO_3 ’tür.

Şekil 11’de görüldüğü gibi; 16 saatlik indirgeme sonucunda silisyum dioksit tamamen indirgenmiş, fakat pelet içerisinde kalsiyum karbonat oluşumu görülmüştür. Kalsiyum karbonat, CaCl_2 içeren erimiş tuz içerisinde bulunabilecek, çözülmüş CaO ile anotta oluşan CO_2 arasında oluşabilmektedir. Termodinamik hesaplamalar, çalışılan sıcaklıklarda, çok düşük CaO aktivitelerinde dahi CaCO_3 oluşumunun gerçekleşebileceğini göstermektedir [FACT, 2011]. Bunun yanında, Pistorius ve Fray’ın yaptıkları çalışmada [Pistorius, 2006]

karbondioksit içeren $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ erimiş çözeltisinin içerisinde kalsiyum karbonat oluştuğuna yönelik bulgulardan bahsedilmiştir.

Buradaki kalsiyum oksit, kalsiyum klorür tuzuna bilinçli olarak eklenebileceği gibi katot etrafındaki çözeltinin O^{2-} iyonuna doymun hale gelmesi durumunda CaO olarak çökmesi şeklinde de [Xiao, 2006] elektrolit içerisinde oluşabilir.

Elektroliz sonucunda elde edilen üründe yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı görülen kalsiyum karbonatın temizlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Deney sonrasında ultrasonik su banyosunda yıkanan, daha sonra toz haline getirilip tekrar yıkanan ürün, en son aşama olarak kalsiyum karbonatın temizlenmesi için kalsiyum karbonatı çözen bir asit olan sulu hidroklorik asit çözeltisine konulmuştur. Sulu asit çözeltisi 0.1 molar olarak hazırlanmıştır. İçinde kalsiyum karbonat bulunan toz haline getirilmiş elektroliz ürünü, bu sulu asit çözeltisi içerisinde 20 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra süzülüp kurutulan toz x-ışınları kırınım analizine tabi tutulmuştur. X-ışınları kırınım analiz sonucu Şekil 12’de verilmiştir.

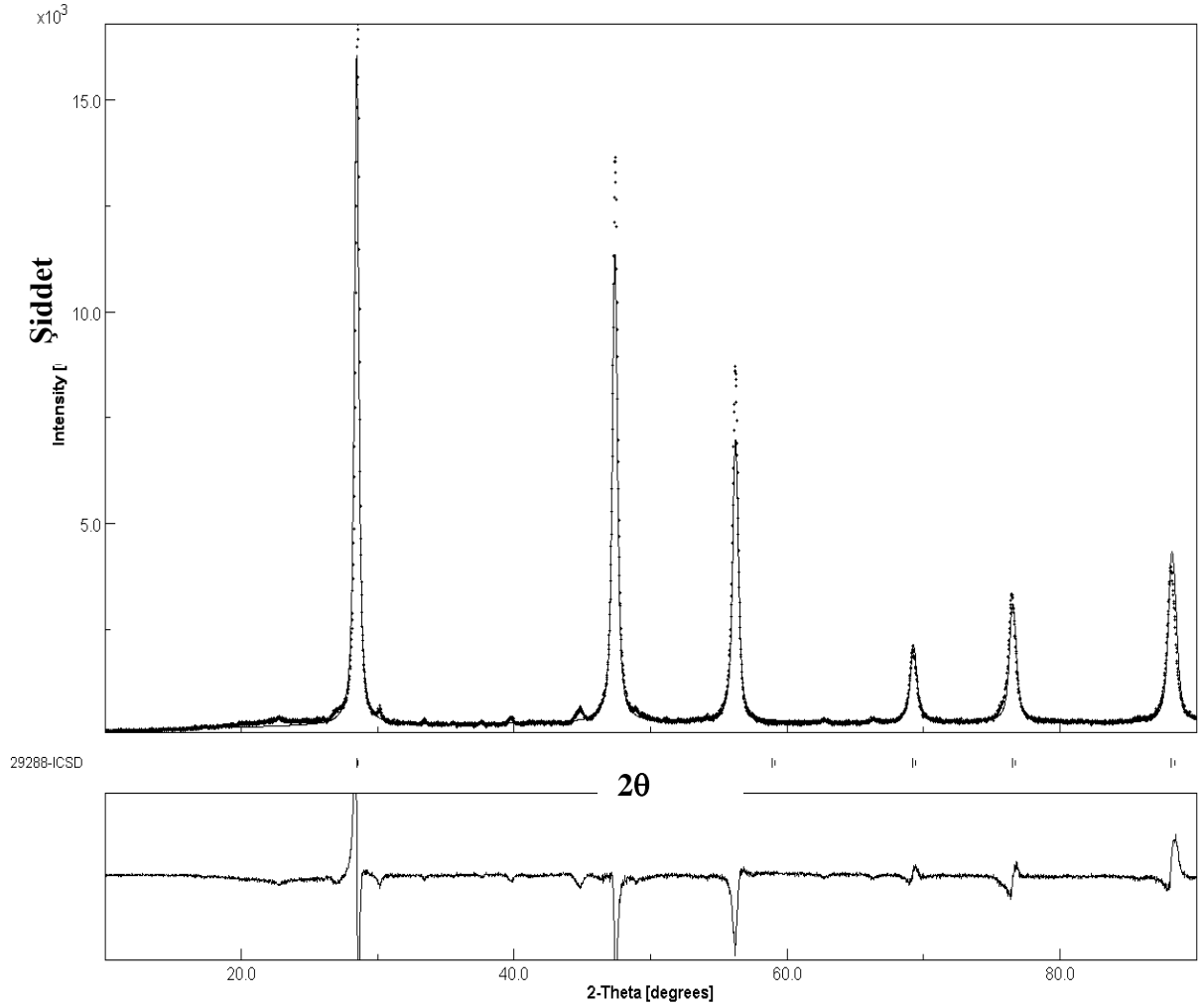


Şekil 12: 16 saatlik elektroliz sonunda elde edilen ürünün kalsiyum karbonattan arındırılmış halinin X-ışınları kırınımı analiz sonucu.

Bu çalışmada elde edilen silisyumun rengi kahverengi ile kiremit kırmızısı arasında bir renktir ve Pistorius ve Fray'in çalışmasında [Pistorius, 2006] bahsedilen kiremit kırmızısı renk ile benzerdir. Jin ve arkadaşlarının çalışmasında ise gri renkli silisyum elde edilmiştir [Jin, 2004]. Diğer çalışmaların fotoğraflarından görülebildiği kadarıyla [Nohira, 2003; Yasuda¹, 2005; Yasuda², 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, 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, 2002]. Bu çalışma sonucunda elde edilen silisyum tozunun renginin kahverengi olması, ürünün tane büyüklüğünün nanometre düzeyinde olduğunu gösterebilir.

Üretilen silisyum tozunun tanecik boyutunun belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Maud programı [Lutterotti, 2010] yardımıyla silisyum tozunun tanecik boyutu hesaplanmıştır. Programdan elde edilen Şekil 13'ün alt bölümünde şiddetteki küçük farktan görüldüğü gibi silisyum fazı program tarafından da tam olarak belirlenmiş ve hesaplamalar bu analiz sonucuna göre yapılmıştır. Ağırlıklı R değerinin % 12,97 ve kübik yapının kristal boyutu; kartlarda verilen 5,431 Å değerine çok yakın olarak 5,433 Å bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda tanecik boyutunun da 50 nanometrenin altında olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda silisyumun renginin kahverengi olmasının nedeni, tanecik boyutunun nanometre düzeyinde olmasına bağlanabilir.



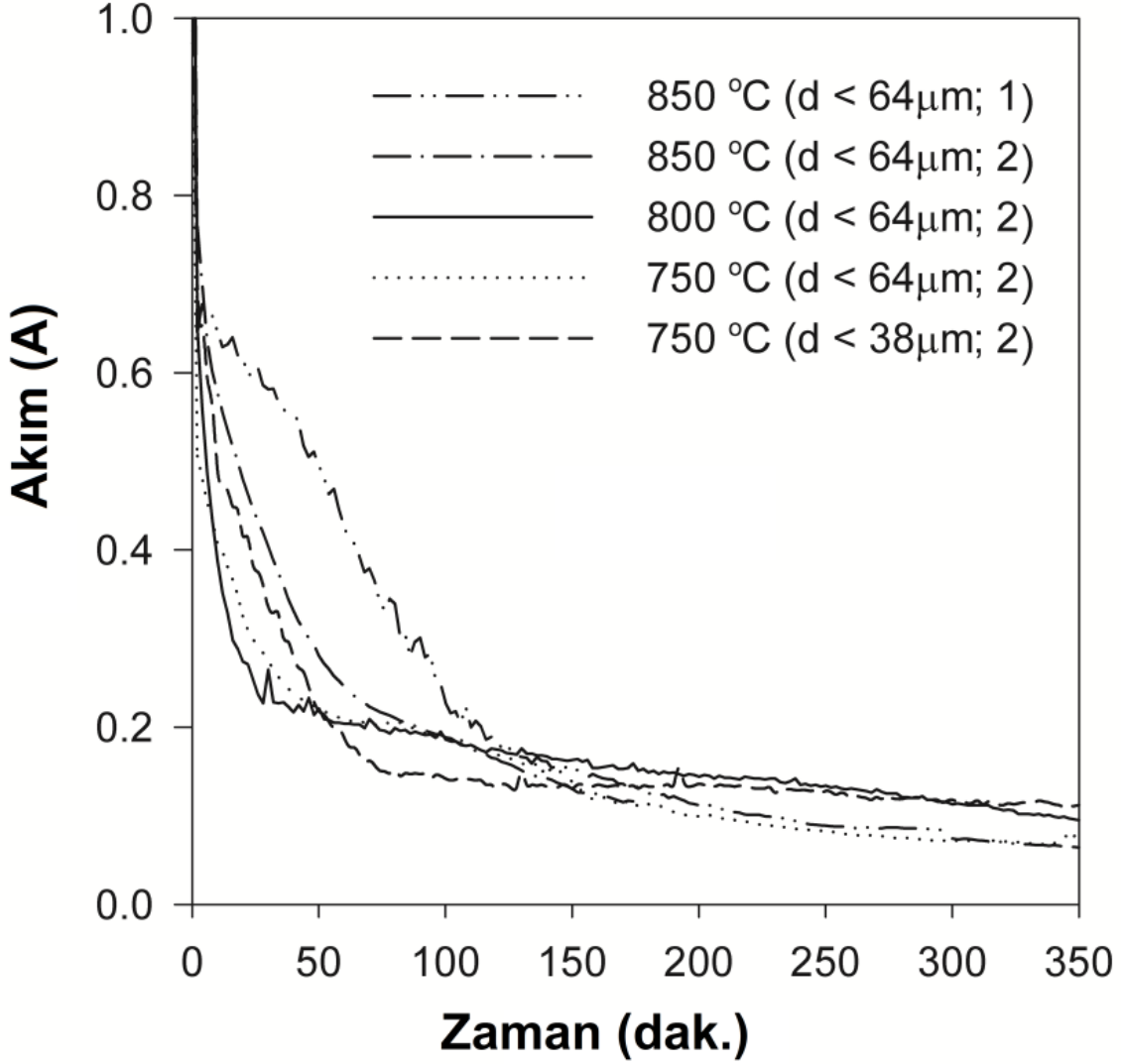
Şekil 13: İndirgenme sonucunda elde edilen silisyum tozunun X-ışınları kırınımı analizinin Maud programı tarafından verilen analiz sonucu

3.2. Gözenekli SiO₂ Peletinin Elektrodeoksidasyonuna Sıcaklığın ve Tane Boyutunun Etkileri:

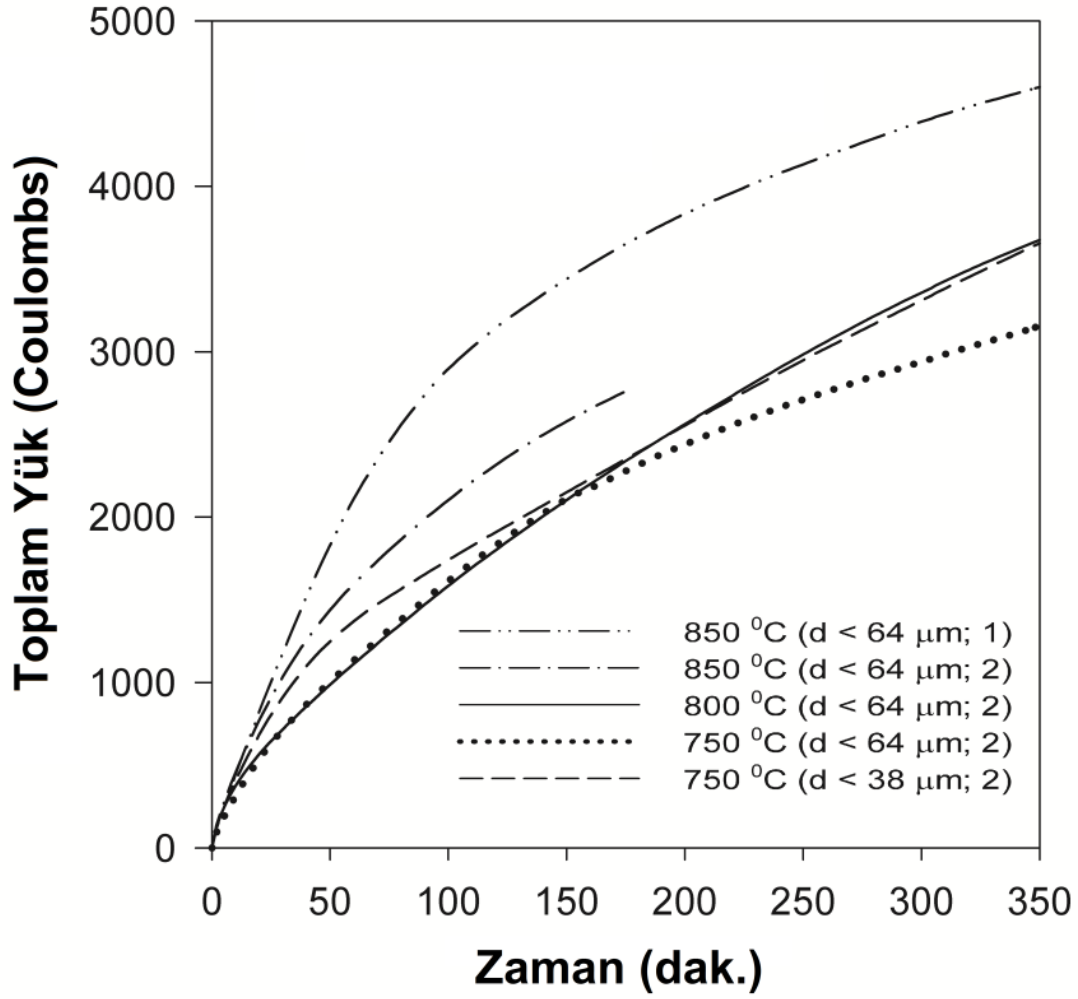
Sıcaklığın indirgenme süresine ve miktarına olan etkilerini incelemek için erime noktası kalsiyum klorürden daha düşük olan bir elektrolit kullanma ihtiyacı doğmuştur. Bu sebeple, NaCl-CaCl₂ tuz karışımı elektrolit olarak kullanılmıştır. Karışım 30 mol yüzdesi sodyum klorür, 70 mol yüzdesi kalsiyum klorür olarak hazırlanmıştır. Böylelikle deney sıcaklıkları 850 °C'nin altına çekilebilmiştir. Bu tuz karışımıyla yapılan deneyler 800 °C'de ve 750 °C'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 14'deki akım zaman grafiklerine göre, sıcaklık artışının indirgenme süresini azaltma yönünde, büyük fark yaratmamakla birlikte, olumlu etkileri vardır.

Bunun daha belirgin olarak gösterilmesi için hücreden geçen toplam yük miktarı, Q, zamana karşı Şekil 15’te verilmiştir. Toplam yük, Q;

$$Q = \int_0^t I dt$$



Şekil 14: Değişik sıcaklık ve tane boyutları için akım zaman grafikleri. Bütün testler iki paslanmaz çelik arasında sıkıştırılmış SiO₂ peletler ile, telle sarılmadan gerçekleştirilmiştir. Şekildeki d parçacık boyutunu, 1 saf CaCl₂'yi, 2 ise CaCl₂-NaCl tuz karışımını simlemektedir.



Şekil 15: Değişik sıcaklık ve tane boyutları için hücreden geçen toplam yük miktarının zamana göre değişimi. Bütün testler iki paslanmaz çelik arasında sıkıştırılmış SiO_2 peletler ile telle sarılmadan gerçekleştirilmiştir. Şekildeki d parçacık boyutunu, 1 saf CaCl_2 'yi, 2 ise CaCl_2 - NaCl tuz karışımını simgelemektedir.

eşitliğinden hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki I amper cinsinden akımı ve t'de zamanı saniye olarak vermektedir. Böylece Q ile doğru orantılı olan, numunelerin toplam indirgenme miktarlarının zamana göre değişimi elde edilmiştir.

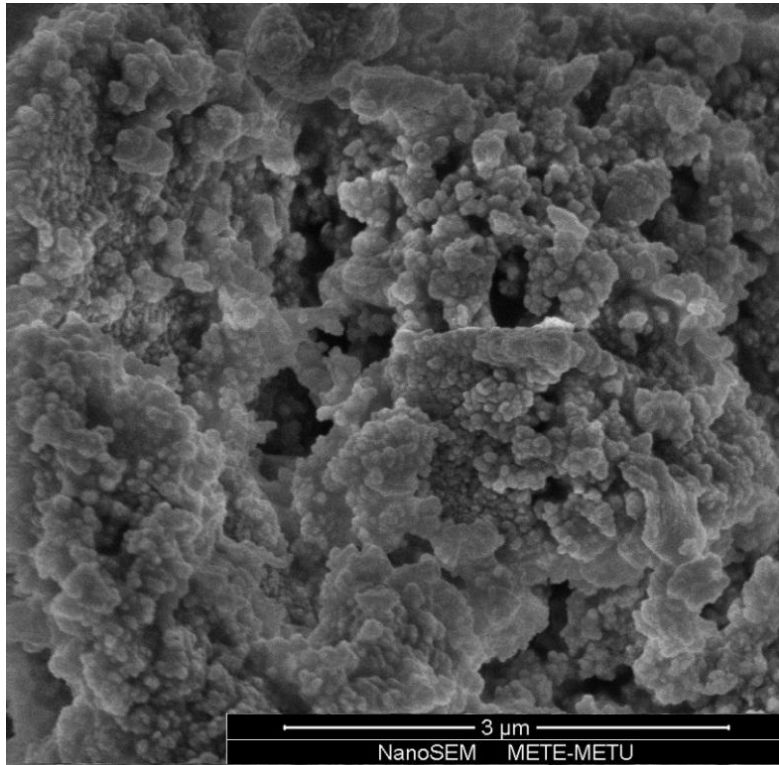
Başlangıç malzemesi olarak kullanılan silisyum dioksit tozunun tane boyutunun indirgenme süresine olan etkisini görmek için 63 mikron ve altı boyutundaki toz ve eleme sonucu elde edilen 38 mikron ve altı boyutundaki toz kullanılarak aynı şekil ve boyutlarda ayrı iki pelet oluşturulmuştur. Bu peletlerle 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 14’de akımın ve Şekil 15’de 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.

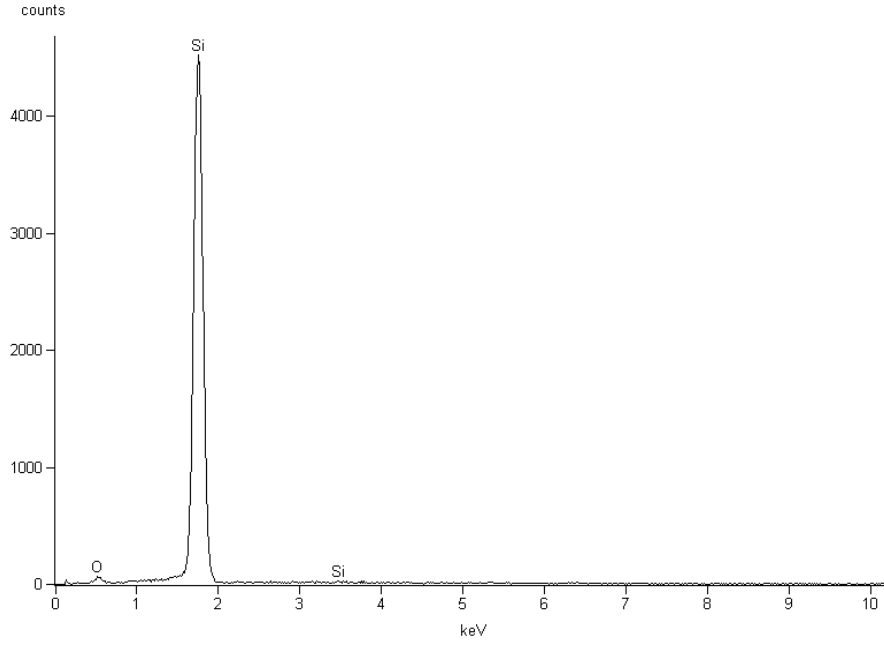
3.3. Üretilen Silisyum Tozunun Saflığı

İndirgendikten sonra sulu HCl çözeltisi ile kalsiyum karbonattan temizlenen, ürünün, SEM fotoğrafı Şekil 16’da verilmiştir.



Şekil 16: İndirgendikten sonra sulu HCl çözeltisi ile kalsiyum karbonattan temizlenen ürünün SEM fotoğrafı.

Bu ürünün Şekil 17’de verilen EDX analizi sonucu da ürünün silisyum olduğunu teyit etmektedir. EDX analizinde görülen küçük oksijen piki, ürünün yıkanması ve temizlenmesi sırasında yüzeyinin oksitlenmesinden kaynaklandığından, kalanın tamamen silisyum olduğu görülmektedir.



Şekil 17: İndirgendikten sonra sulu HCl çözeltisi ile kalsiyum karbonattan temizlenen ürünün EDX analizi sonucu.

Silisyumun katot iletken malzemelerinden ve hücrenin diğer kısımlarından kirlenme seviyesini belirlemek için Perkin Elmer DRC II model ICP-MS kullanılmıştır. Safsızlıkların seviyeleri; Fe, Ni ve Cr, Tablo 4’te verilmiştir. Bu elementler, katottaki paslanmaz çelik plaka ve pelet üzerine sarılan Kanthal örgü tellerinden kaynaklanmıştır.

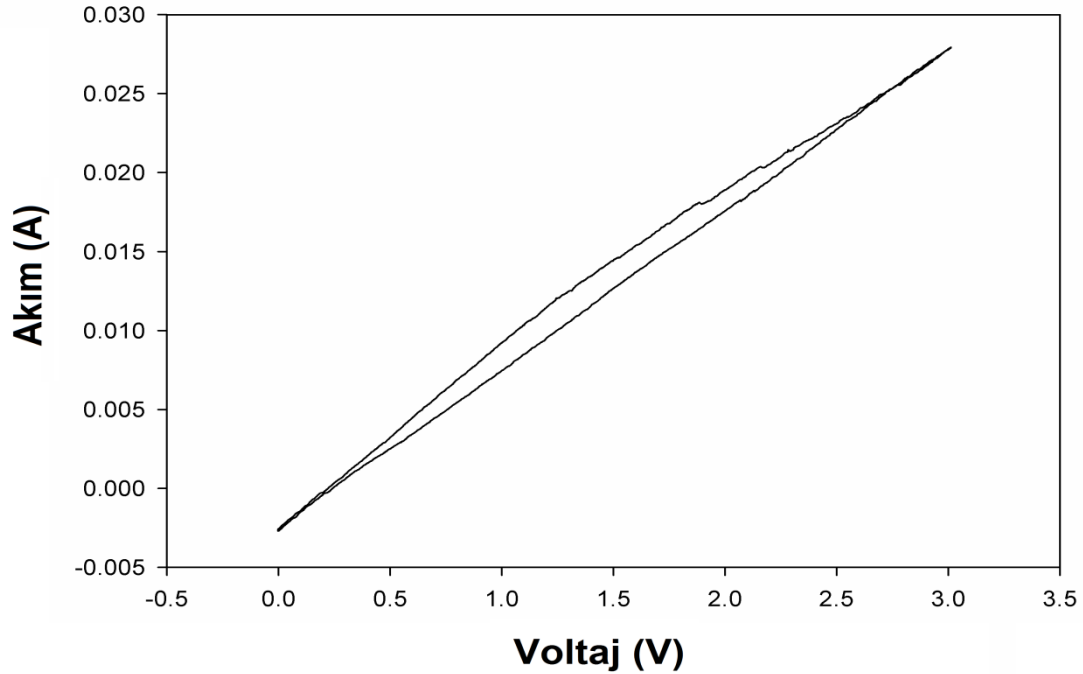
Tablo 4: İndirgendikten sonra sulu HCl çözeltisi ile kalsiyum karbonattan temizlenen ürünün ICP-MS analizi sonucu

Element	Konsantrasyon
Fe (%)	0.449±0.005
Cr (%)	0.218±0.005
Ni (µg/g)	64.10±1.86

Yaklaşık % 99 saflıkta elementel silisyumun elektro-deoksidasyon yöntemi ile SiO₂ tozundan veya kuvars plakadan üretilmesi, mevcut silisyum üretim metoduna karşı kayda değer bir kazanç sağlamamaktadır. Ancak elektrot malzemelerinin kirlenmesinin önüne geçilmesi ile, katma değeri yüksek, solar kalitede ve/veya elektronik kalitede silisyumun doğrudan üretilmesi, elektro-deoksidasyon metodunu günümüzdeki silisyum üretim metotlarına göre daha ekonomik yapabilecektir.

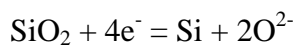
3.4.Elektrodeoksidasyon Mekanizmasının Tayini:

Gözenekli SiO₂ peletlerin elektrokimyasal indirgenmesi sırasındaki hücre reaksiyonunu belirlemek ve ilgili kinetik faktörleri bulmak için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. SiO₂ peletlerle yapılan deneylerde, hücreden alınan elektrokimyasal reaksiyon sinyallerinin, sadece gözenekli SiO₂ peletten kaynaklandığından emin olmak için, önce Kanthal tele pelet yerleştirmeden dönüşümlü voltametri deneyi yapılmıştır. Üç elektrotlu hücreden referans elektrot ile Kanthal tel arasındaki ölçümler Şekil 18’de verilmiştir. Bu şekildeki akım değerleri, hem potansiyel artarken, hem de azalırken, ölçülen potansiyel aralığında bir reaksiyonun varlığına yorumlanabilecek bir değişim yapmadan sürekli artış veya azalış göstermiştir.



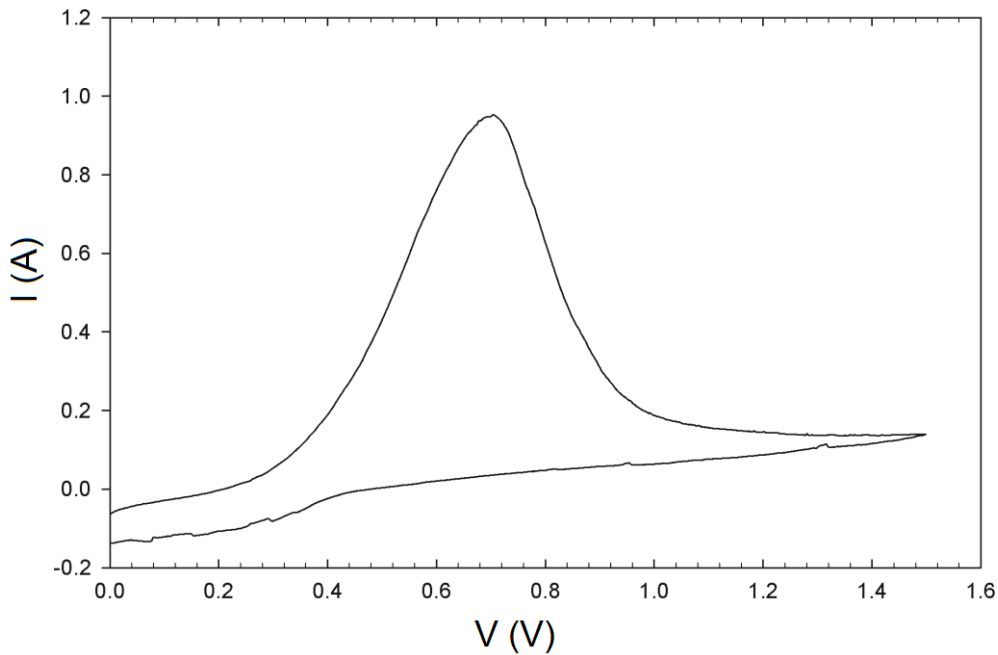
Şekil 18: Kanthal telin dönüşümlü voltammogramı. Taranan voltaj aralığı -0.5-3.5 V, tarama hızı 20 mV/s.

Aşağıda verilen katot reaksiyonun potansiyelini bulmak amacıyla, SiO₂ pelet katot ve tungsten referans elektrot arasına dönüşümlü voltametri uygulanmış ve 0-1.5 V arası 20 mV/s hızla taranmıştır.



Şekil 19’da verilen V-A grafiğinin eğimi yaklaşık 0.24 V değerinde artmaya başlamıştır. Bu durum elektrot reaksiyonu için gerekli potansiyel değerine yaklaşıldığını göstermektedir.

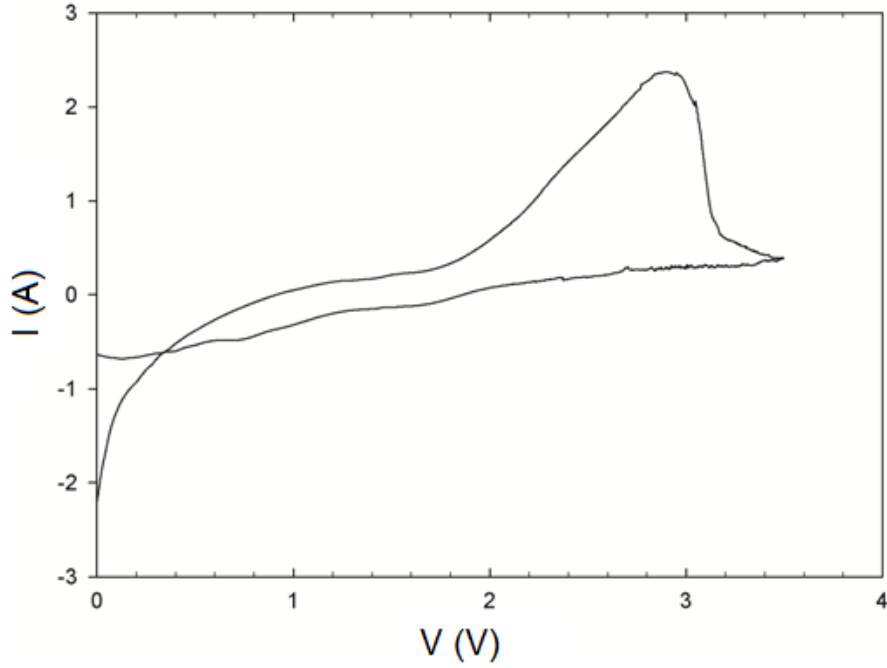
Akım yükselmeye devam ederek yaklaşık 0.7 V'ta en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu iki değer orta noktası olan 0.47 V katot reaksiyonunun potansiyeli olarak kabul edilebilir [Bard, 2001]. Ancak, katottaki indirgenme reaksiyonu için gerekli potansiyelin bilinmesi, hücrede gerçekleşen elektrokimyasal olayların ve kinetik faktörlerin belirlenmesinde tek başına yeterli değildir. Bu sebeple, dönüşümlü voltametrimin klasik iki elektrotlu hücre kullanılarak anot-katot arasına uygulanması uygun bulunmuştur. Dönüşümlü voltametriyi katot ve anot arasına uygulamak için, Şekil 8'deki deney düzeneğinde, referans elektrot bağlantısının da karşıt elektrota (grafit çubuk) bağlanması yeterlidir. SiO₂ pelet katot ve grafit çubuk anot arasında 0-3.5 V aralığı 20 mV/s hızla tarandığında Şekil 20'deki grafik oluşmuştur.



Şekil 19: SiO₂ pelet katot ve tungsten referans elektrot arasına uygulanan dönüşümlü voltametri sonucu elde edilen V-A grafiği. Taranan voltaj aralığı 0-1.5 V, tarama hızı 20 mV/s.

Yine benzer bir yaklaşım ile akım yükselişinin artmaya başladığı 1.7 V ile akımın tavan yaptığı 2.9 V değerlerinin orta noktası olan 2.3 V toplam hücre reaksiyonu için gerekli olan potansiyelin, dirençlerden kaynaklı potansiyel kayıplarının ve aşırı-potansiyellerin toplamı olarak kabul edilebilir [Bard, 2001]. Bu çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücrede uygulanan potansiyel, aşağıdaki potansiyellerin toplamı olarak düşünülebilir:

$$E_{\text{uygulanan}} = E_{\text{reaksiyon}} + E_{\text{elektrik bağlantıları}} + E_{\text{elektrolit}} + \eta$$



Şekil 20: SiO₂ pelet katot ve grafit anot arasına uygulanan dönüşümlü voltametri sonucu elde edilen V-A grafiği. Taranan voltaj aralığı 0-3.5 V, tarama hızı 20 mV/s.

burada; $E_{\text{reaksiyon}}$ indirgenme reaksiyonu için gereken teorik potansiyel,

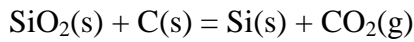
$E_{\text{elektrik bağlantıları}}$ elektrik bağlantılarının direnci nedeniyle harcanan potansiyel

($E_{\text{elektrik bağlantıları}} = I (\text{Akım}) \times R (\text{Direnç})_{\text{elektrik bağlantıları}}$),

$E_{\text{elektrolit}}$ elektrolitin direnci nedeniyle harcanan potansiyel ($E_{\text{elektrolit}} = I \times R_{\text{elektrolit}}$),

η ise anodik ve katodik aşırı-potansiyellerdir. Bu çalışmada özellikle, anottaki CO₂ çıkışından kaynaklanan anodik aşırı-potansiyel önemlidir.

Elektrodeoksiasyon yöntemiyle SiO₂'nin Si'ye indirgenmesi aşağıdaki reaksiyon uyarınca gerçekleşmektedir:



Yukarıdaki reaksiyonun standard Gibbs Enerji Değişimi 325504 J'dür [FACT, 2011]. Standart hücre potansiyeli, bu değerın reaksiyonda kullanılan elektron sayısına ve Faraday sabitine bölünmesiyle aşağıdaki eşitlik uyarınca -0.84 V olarak hesaplanabilir.

$$E^\circ = -325504 / (4 \times 96500)$$

Bu çalışmada kullanılan tuz çözeltisinin direnci, literatürde CaCl₂ (%75.5 mol)-NaCl (%24.5 mol) tuz çözeltisinin 750°C'deki öz direnci için verilen değerlerin [Strelets, 1977] kullanılmasıyla, yaklaşık 0.57 ohm.cm olarak hesaplanabilir. Bu çalışmada kullanılan anot-katot mesafesi 1.5 cm, katot yüzey alan ise 1.77 cm²'dir. Buradan elektrolitin direnci aşağıdaki formül uyarınca 0.48 ohm olarak hesaplanabilir.

$$R=0.57*1.5/1.77$$

Şekil 20'de görüldüğü gibi, hesaplanan toplam hücre potansiyeline (2.3 V) karşılık gelen akım değeri 1.19 A'dir. Bu durumda, elektrolitin direncinden kaynaklı IR kaybı 0.57 V'tur.

Elektrik bağlantıları için kullanılan malzemelerin direnci ise, literatürde paslanmaz çelik ve Kanthal tel için verilen değerlerden hesaplanmıştır. Paslanmaz çelik için (1.2x10⁻⁶ ohm.m) [Peckner, 1977], Kanthal tel için de (0.12 ohm/m) [Kanthal Handbook, 2003] değerleri kullanıldığında elektrot malzemelerinin direnci 750°C için 0.15 ohm olarak bulunabilir. Buradan da potansiyel kaybı yine 1.19 A akım değeri kullanıldığında 0.18 V olarak hesaplanır. Bu hesaplamada iyi birer iletken olan grafit ve bakır bağlantı kablolarından kaynaklanan dirençler ihmal edilmiştir.

Grafit anot üzerinde CO₂ çıkışından kaynaklanan aşırı-potansiyel Tafel eğrileri yardımıyla aşağıdaki eşitlik uyarınca hesaplanabilir:

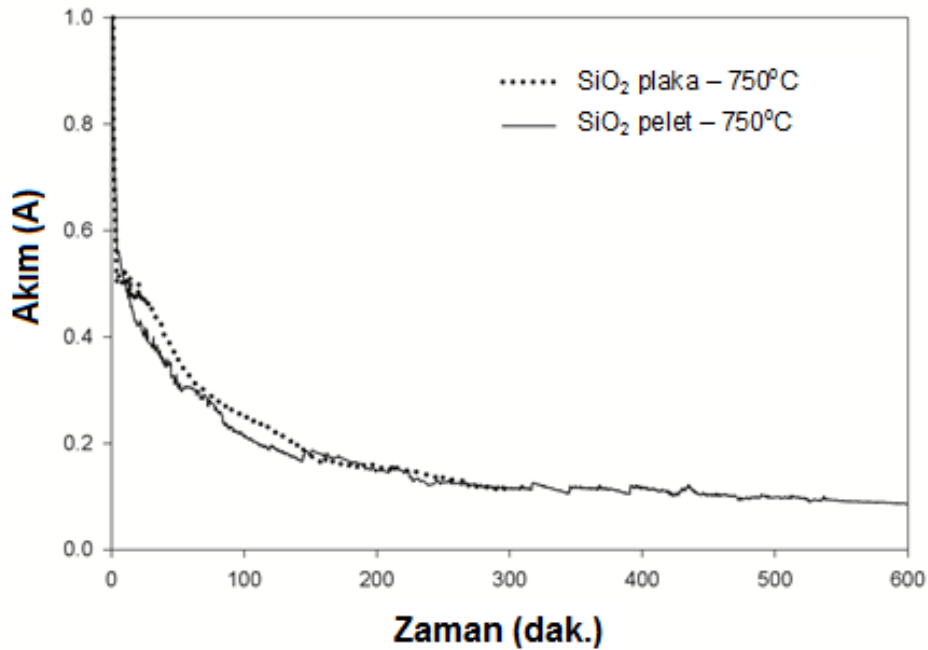
$$\eta = a + b \log i$$

burada η aşırı potansiyel, a ve b Tafel katsayıları ve i da akım yoğunludur. CaCl₂-NaCl çözeltileri içerisinde söz konusu aşırı-potansiyel değerine dair literatürde bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışmada kullanılan akım yoğunluğu değerleri için, alüminyum üretiminde 790°C için a katsayısı 0.6 V, b katsayısı ise 0.22 V olarak verilmiştir [Grjotheim, 1977]. Bu değerler kullanılacak olursa, söz konusu aşırı-potansiyel 0.94 (A/cm²) akım yoğunluğu için 0.59 V olarak hesaplanabilir.

Tüm bu potansiyeller toplandığında ($E_{\text{reaksiyon}} + E_{\text{elektrik bağlantıları}} + E_{\text{elektrolit}} + \eta$), uygulanması gereken potansiyel 2.19 V olarak bulunur. Bu değer Şekil 20'de ölçülen 2.3 V değerinden yalnızca 0.12 V eksiktir. Deneylerdeki hata payı ve hesaplamalardaki varsayımlar göz önüne alındığında hesaplanan değer ve ölçülen değer arasındaki farklılık kabul edilebilir düzeydedir. Sonuç olarak, dönüşümlü voltametri çalışmasının, önerilen reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladığı söylenebilir.

3.5. Alternatif Silisyum Kaynağı Kullanımı

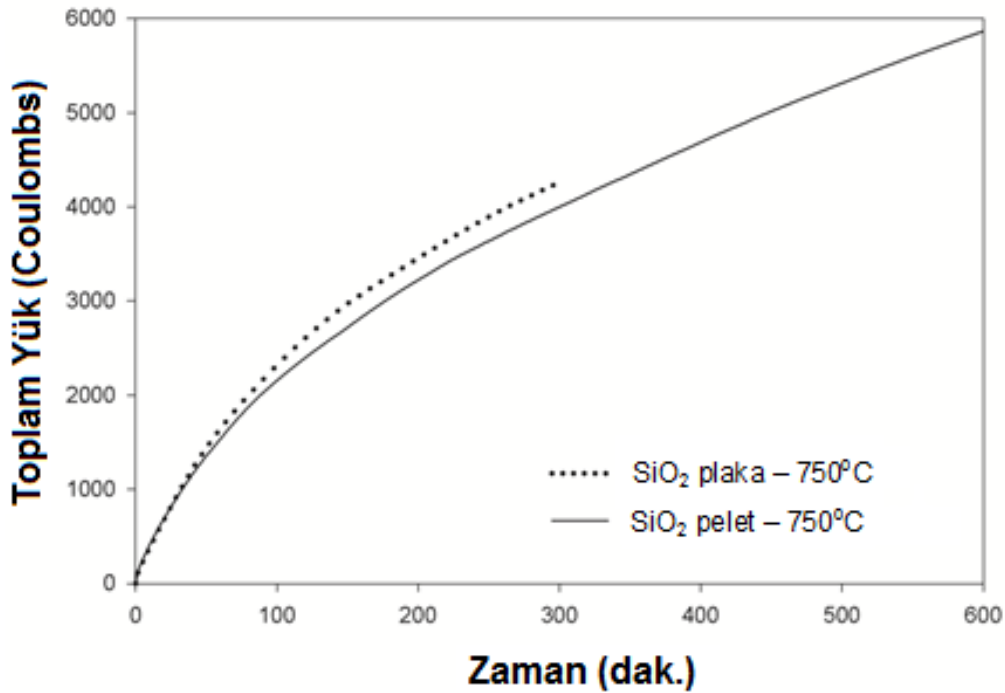
Projede SiO_2 'den ve başka silisyum bileşiklerinden silisyum ve silisyum bileşikleri oluşturulması da planlanmıştı. Gözenekli pelet halindeki SiO_2 'nin indirgenmesindeki zorluklar ve indirgenme hızının yavaş olması yukarıda belirtilmiştir. Sürenin uzun olması kaçınılmaz olarak, üretilen silisyumun kirliliğinin artmasına sebep olmaktadır. Plaka şeklindeki SiO_2 'nin gözenekli peletin indirgenmesine göre daha hızlı olduğu bilgisine dayanarak [Yasuda³ 2005], testlerin birinde SiO_2 'nin bir başka şekli olan kuvars plaka alternatif SiO_2 kaynağı olarak kullanılmıştır. Yasuda ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada silisyum dioksit plakanın gözenekli silisyum dioksit pelete göre daha hızlı indirgendiği belirtilmiştir [Yasuda³ 2005]. Plakalar gözenekli silisyum dioksit peletlerde olduğu gibi her tarafından örgü şeklinde 0.15 mm kalınlığında Kanthal telle sarılarak elektrot üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra, paslanmaz çelik çubuğun ucuna kaynatılmış paslanmaz çelik plakanın üzerine yerleştirilerek, aynı kantal telle sarılmıştır. Bu şekilde oluşturulan katot, 2.8 V potansiyel farkı uygulanarak 750 °C'de CaCl_2 (80 mol%) – NaCl (20 mol%) tuz karışımı erimiş elektrolit çözeltisi içerisinde 5 saat boyunca indirgenmiştir. İndirgenme sırasında hücreden geçen akımın zamanla değişmesi aynı şartlarda indirgenen SiO_2 peletin indirgenmesi sırasında hücreden geçen akım ile Şekil 21'de karşılaştırılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi, SiO_2 plakanın indirgenmesi sırasında, aynı şartlarda pelet indirgenirken daha fazla akım geçmektedir. Bu da plaka şeklindeki silisyum dioksidin, sıkıştırılmış tozdan daha hızlı indirgenişini göstermektedir.



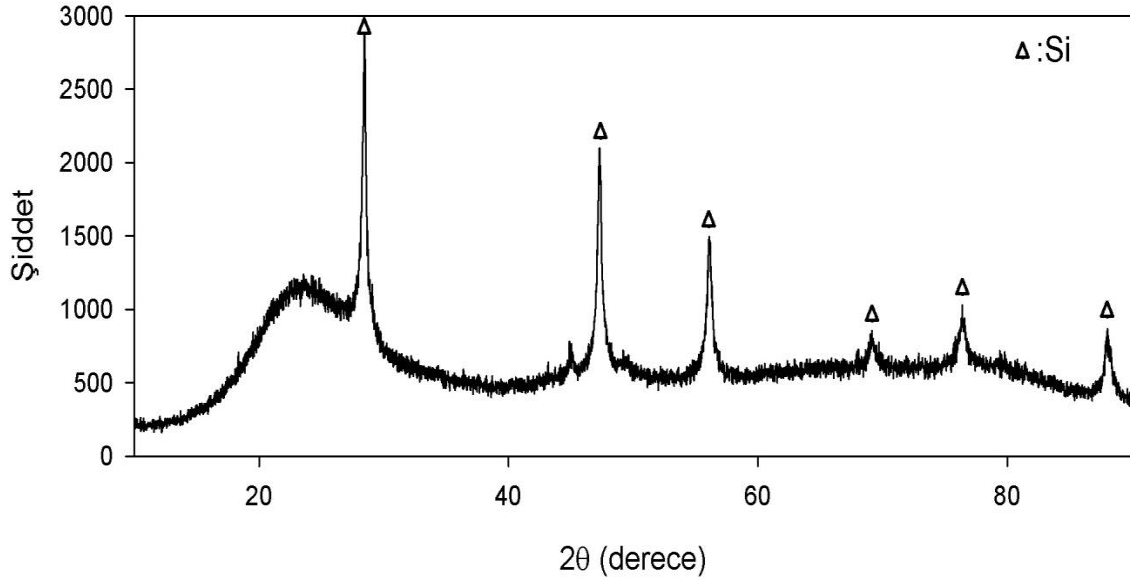
Şekil 21: SiO_2 pelet ve plakanın indirgenmeleri sırasında hücreden geçen akımların zamana göre değişimi karşılaştırılmıştır

Bunun daha belirgin olarak gösterilmesi için hücreden geçen toplam yük miktarı, Q, zamana karşı Şekil 22’de verilmiştir. Bu şekilde, SiO₂ plakanın, tozdan sıkıştırılmış pelete göre daha fazla indirgendiği belirgin bir şekilde görülmektedir.

İndirgemenin sonra, 5 saatte, silisyum dioksit plakanın katot üzerinde neredeyse tamamen dağılmış olduğu ve indirgenmemiş SiO₂ parçacıklarının da bulunduğu görülmüştür. Deney sonucunda elde edilen ürün ultrasonik su banyosunda 10 dakika boyunca yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra toz halindeki ürün 0,1 molar hidroklorik asit çözeltisi içerisinde 20 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Yıkama ve asit çözeltisi içerisinde karıştırma işlemleri ürünü kalıntı tuzdan ve elektroliz sonucunda oluşan CaCO₃’ten temizlemek amacıyla yapılmıştır. Son olarak süzülen ve kurutulan kahverengi toz X-ışınları kırınımı analizine tabii tutulmuştur. Şekil 23’deki analiz sonucundan da anlaşılacağı üzere silisyuma indirgenme gerçekleşmiştir.



Şekil 22: SiO₂ pelet ve plakanın indirgenmeleri sırasında hücreden geçen toplam yük miktarlarının zamana göre değişimi karşılaştırılmıştır

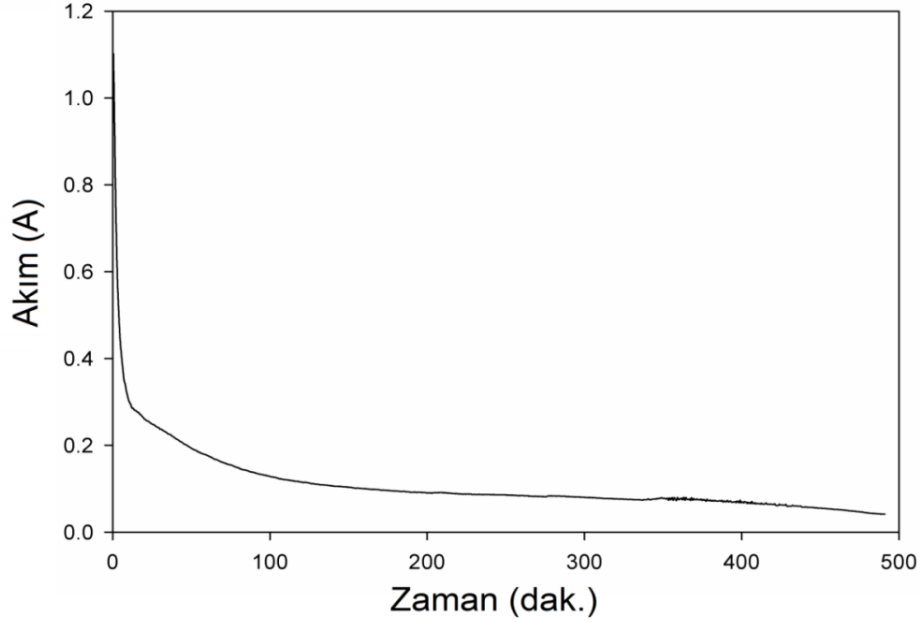


Şekil 23: Silisyum dioksit plakanın 5 saat indirgenmesi sonucunda elde edilen ürünün x-ışınları kırınımı analizi sonucu

Şekildeki düşük açılardaki yükselen ve sürekli değişim gösteren ışın şiddeti numunede indirgenmemiş amorf yapıdaki silisyum dioksidin de ürünün içerisinde var olduğunu göstermektedir. Yukarıda, Jin ve arkadaşlarının çalışmasında [Jin 2004] gözenekli silisyum dioksit peletinin 4 saatte tamamen indirgendiği belirtilmişti. Buna karşın bu çalışmada ve Pistorius ve Fray'in çalışmasındaki [Pistorius 2006] grafiklerden anlaşıldığı kadarıyla indirgenme süresinin benzer geometrideki peletler için aynı koşullar altında 16 saat kadar olduğu görülmüştür. Yasuda ve arkadaşlarının yukarıda bahsedilen çalışması [Yasuda³ 2005] da göz önünde bulundurulduğunda 4 saatlik bir indirgenme süresinin kullanılan geometrideki gözenekli silisyum dioksit peletin indirgenmesi için yeterli olmadığı açıktır. Hatta, bu çalışmadan elde edilen sonuca göre 5 saatlik indirgeme süresi amorf yapıdaki silisyum dioksit plaka için bile yeterli değildir. Daha uzun indirgeme deneyleride de, plakanın peletten % 5-10 kadar daha hızlı indirgendiği belirlenmiştir.

Başlangıç malzemesi olarak SiO_2 yerine CaSiO_3 kullanılması da denenmiştir. 2.2 gram ağırlığındaki CaSiO_3 tozu, 1.5 ton yük altında sıkıştırılarak pelet haline getirilmiş ve 1200°C 'de 2 saat sinterlenmiştir. Sonuçta oluşan 1.32 cm çapında ve 0.6 cm yüksekliğindeki pelet, Kanthal tel ile örüldükten sonra paslanmaz çelik plakalar arasına yerleştirilmiştir. Deneysel sıcaklığı için 750°C seçilmiş ve elektrolit için $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ (%80 mol CaCl_2) tuz çözeltisi kullanılmıştır. 2.8 V potansiyel farkı altında gerçekleşen deneye ait akım zaman grafiği Şekil 24'te verilmiştir. Bu grafik de SiO_2 ve diğer metal oksitlerin elektrokimyasal indirgenmeleri sırasında gözlemlenen akım-zaman grafiklerine benzerdir. Hücreden geçen

akım değerlerinden, CaSiO₃'ün indirgenme hızının SiO₂'in indirgenme hızına yakın olduğu sonucuna varılabilir.

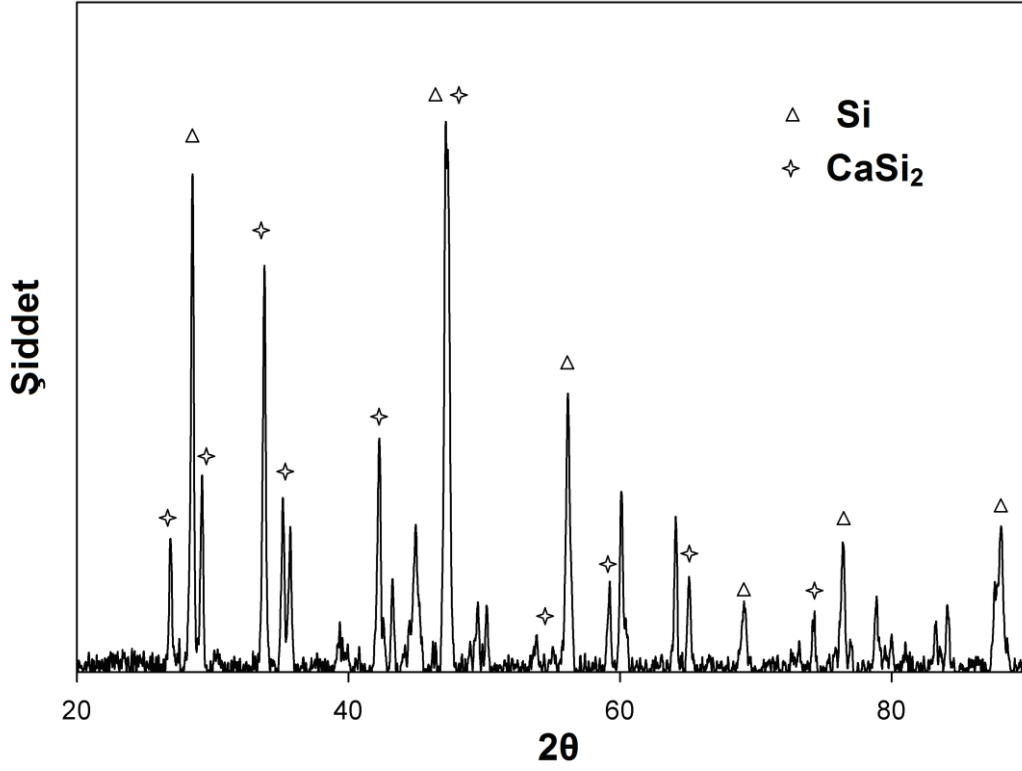


Şekil 24: CaSiO₃ peletin indirgenmesi sırasında hücreden geçen akımın zamana göre değişimi.

Şekil 24'ten de görülebileceği gibi, elektroliz yaklaşık 8 saat sürmüştür. Deney sonunda, katotun etrafında katılaştıran tuz su ile yıkanmış, katottaki indirgenme ürünü filtrelenerek kurutulmuştur. Elde edilen toz daha sonra, 0.1 M HCl çözeltisi ile 30 dakika boyunca karıştırılarak temizlenmiştir. Bu işlemler sonunda elde edilen örneğin X-ışınları kırınımı analizi sonucu Şekil 25'te verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi, indirgenen tozun büyük

çoğunluğunu Si ve CaSi₂ fazları oluşturmaktadır. Şekildeki tanımlanmamış diğer fazlar ise indirgenmemiş CaSiO₃ fazı ile SiO₂'nin elektrodoksidasyonu deneylerinde de olduğu gibi indirgenen Si'nin paslanmaz çelik plaka ve Kanthal tel ile reaksiyona girerek oluşturduğu (Fe,Ni,Cr)-Si intermetallikleridir. Buradan hareketle, elektrodoksidasyon sırasında standart indirgenme potansiyelleri birbirine çok yakın olan aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiği söylenebilir:





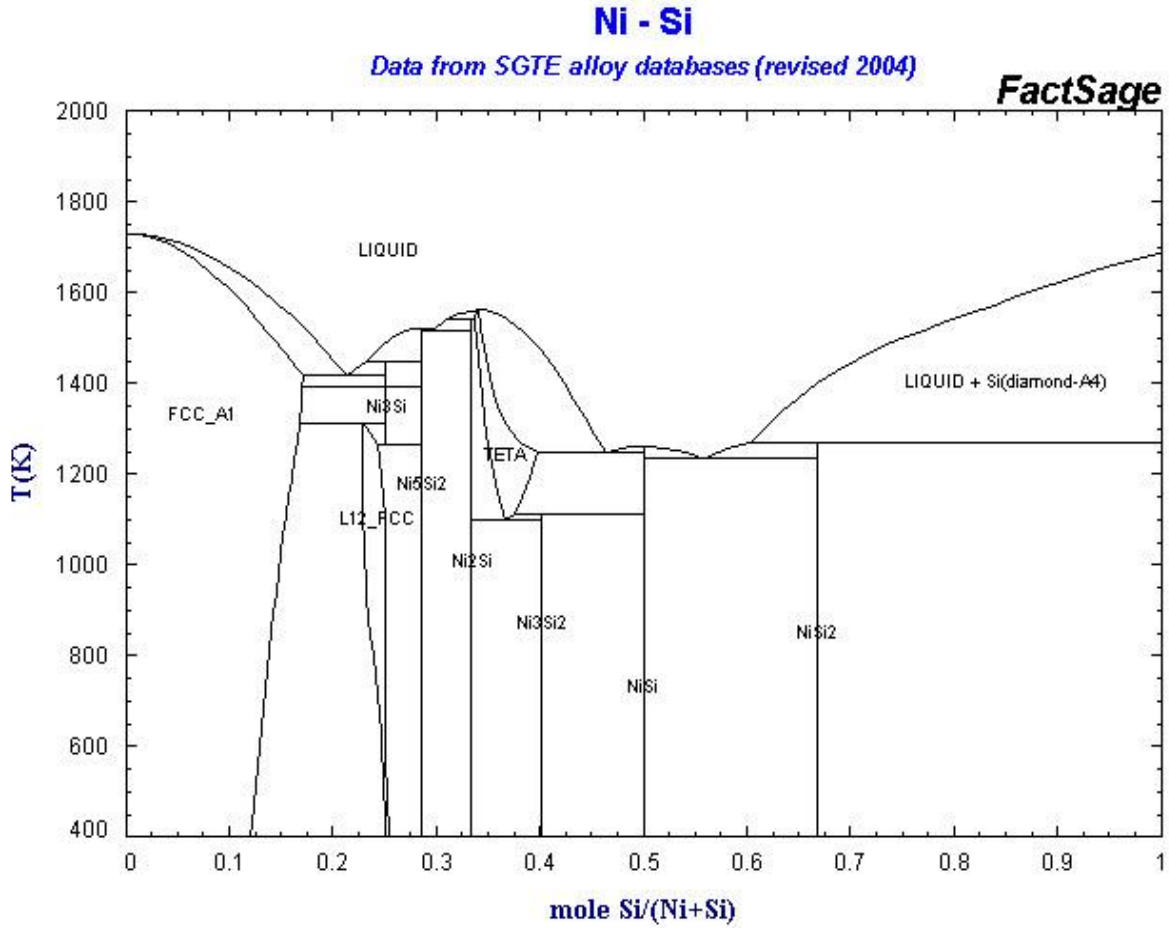
Şekil 25: CaSiO₃'ün elektrodeoksidasyonu ile katotta elde edilen ürünün HCl ile temizlendikten sonraki X-ışınları kırınımı analizi sonucu.

3.6.Ni-Si Metallerarası Bileşiklerinin Oluşturulması

Silisyum bileşiklerinin oluşması istenmeden de olsa SiO₂'in ve CaSiO₃'ün indirgenmesi sırasında gözlenmiştir. Fe-Si ve Ni-Si metallerarası bileşiklerinin gerek SiO₂'nin, gerekse CaSiO₃'ün indirgenmesi sırasında oluşan Si'nin, elektrot malzemeleriyle reaksiyona girmesi sonucu oluştuğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin kontrollü bir şekilde oluşturulmasına yönelik çalışmalarda; NiSi, NiSi₂ ve Ni₂Si metallerarası bileşikler hedeflenerek, NiO (99%, Sigma-Aldrich; ≤325 mesh) ve SiO₂ (Fluka 00653 purum p.a.; ≤230 mesh) tozları indirgeme sonrası ilgili bileşiğin formülünü verecek şekilde karıştırılarak sinterlenmiştir. Yukarıdaki metallerarası bileşiklerin faz diyagramındaki [FACT, 2011] konumları Şekil 26'da verilmiştir.

NiSi için NiO-SiO₂, NiSi₂ için NiO-2SiO₂, Ni₂Si için 2NiO-SiO₂ tozları harmanlanarak 3 saat kadar karıştırılmıştır. Elde edilen toz ağırlıkça 2% PEG çözeltisi ile karıştırılmış ve 1 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra bu tozlardan, 7720 coulomb yük geçtiğinde indirgenme tamamlanacak miktarlar alınarak, 1.5 ton yük altında peletler oluşturulmuştur. Söz konusu yük miktarı, SiO₂'nin indirgenmesi deneylerinde kullanılan 1.2 gram tozun

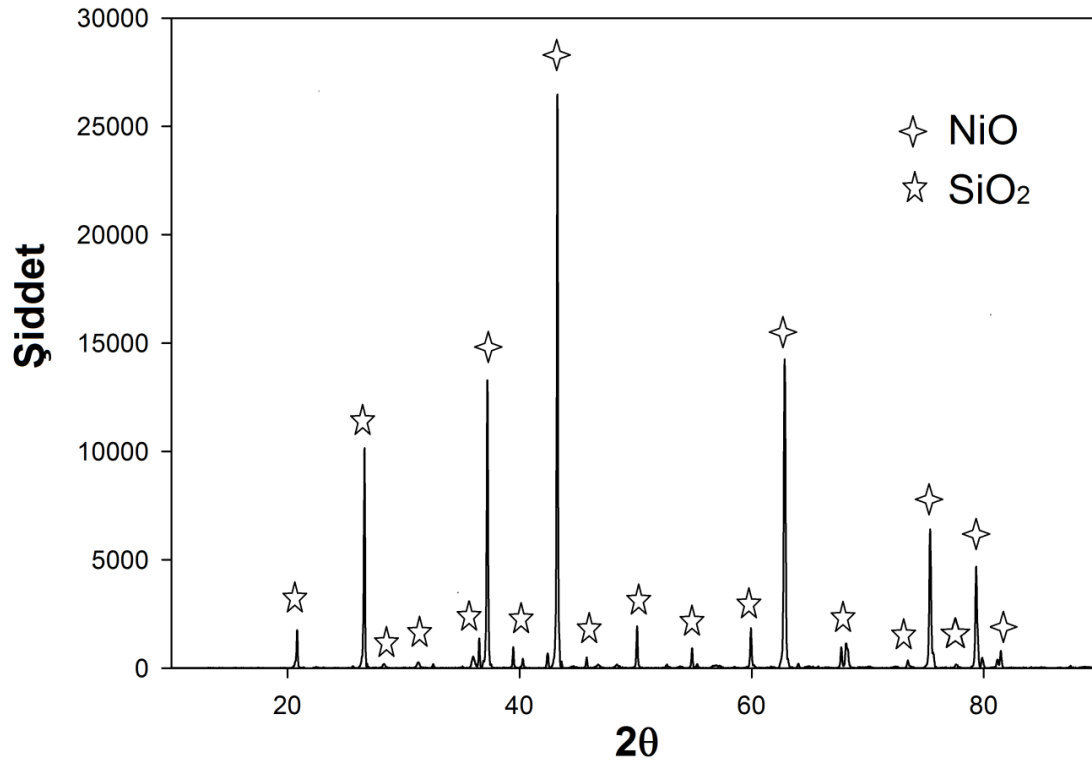
tamamının indirgenmesi için 100% akım veriminde geçmesi gereken yük miktarıdır. Takiben peletler, 1300°C’de 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterlenen peletlerde NiO-SiO₂ bileşiklerine rastlanmamıştır. X-ışınları kırınımı sonuçlarında, NiO ve SiO₂ fazları kolayca belirlenmiştir. NiO-SiO₂ kompozisyonundaki tozun sinterleme sonrası X-ışınları kırınımı Şekil 27’de verilmektedir. Diğer kompozisyonlarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 26: Ni-Si Faz diyagramı [FACT, 2011]

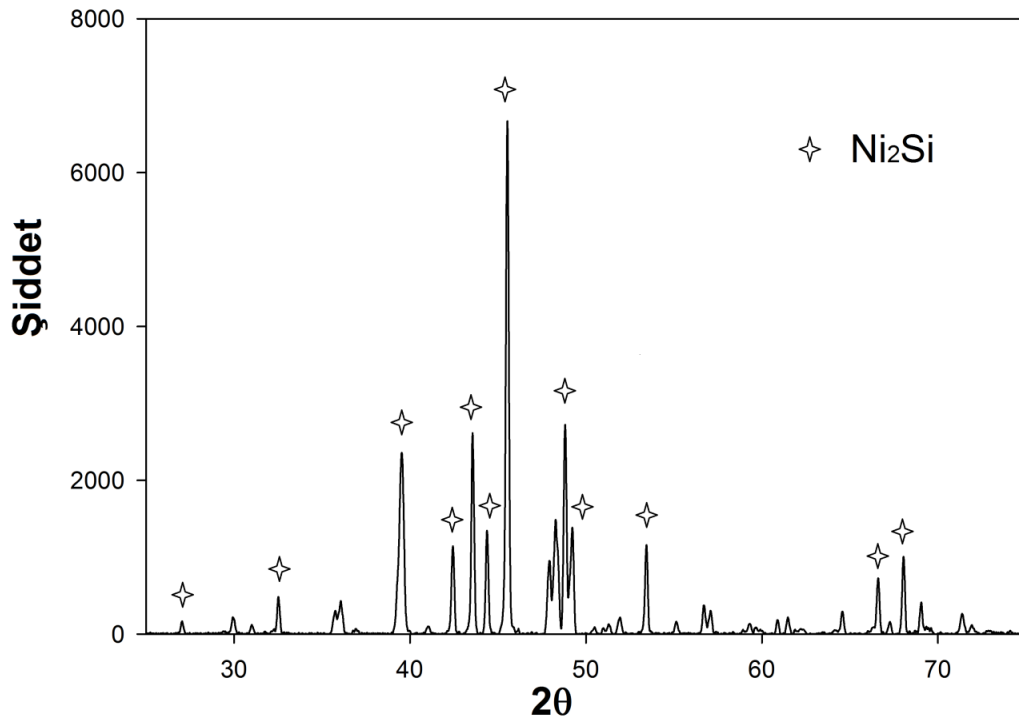
Hazırlanan peletler, Kanthal tel ile sarılarak Ni plaka üzerine yerleştirilmiştir. Deneylerin üçü de 850°C’de CaCl₂ tuzu içerisinde ve 2.8 V sabit potansiyel farkı altında yapılmıştır. Deneyler sonunda indirgenen peletlerin Ni plaka üzerine oturdukları yüzeyleri zımpara ile kaldırıldıktan sonra X-ışınları kırınımına tabi tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 28’de verilmiştir.

Bu sonuçlardan da görülebileceği gibi her üç kompozisyonda da Ni₂Si bileşiği oluşturulabilmiştir. Şekil 9’da görülen diğer metallerearası bileşiklerin oluşmama sebebinin; bu testlerde o deneylerdeki sıcaklıktan farklı bir sıcaklığın, 850°C’nin, kullanılmasının olabileceği düşünülmektedir.

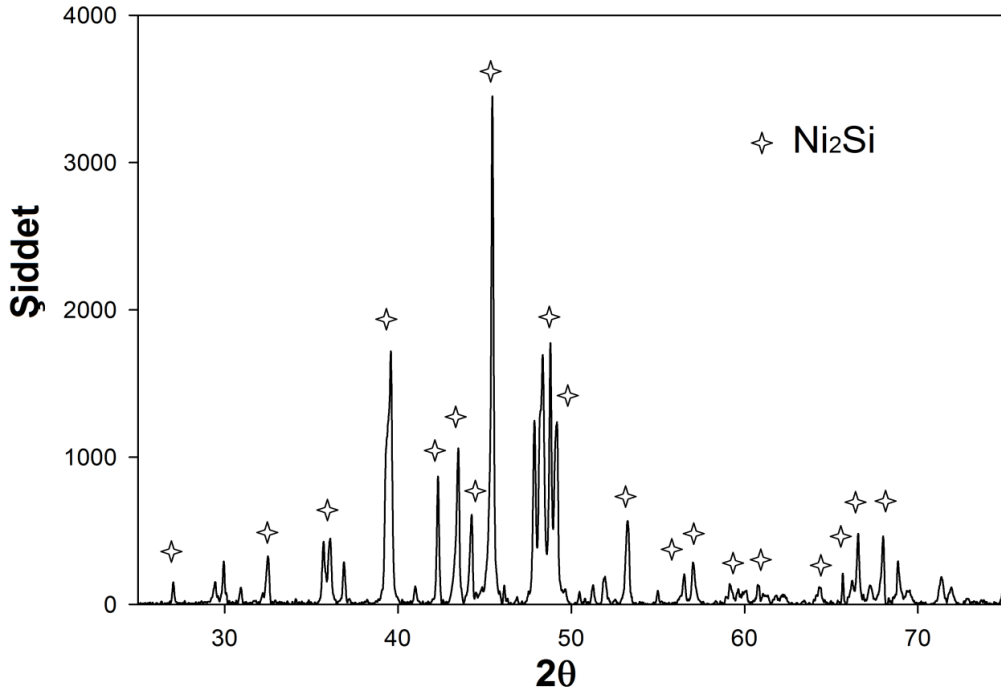


Şekil 27: NiO-SiO₂ kompozisyonundaki tozun 1300°C’de 2 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen peletin X-ışınları kırınımı sonucu.

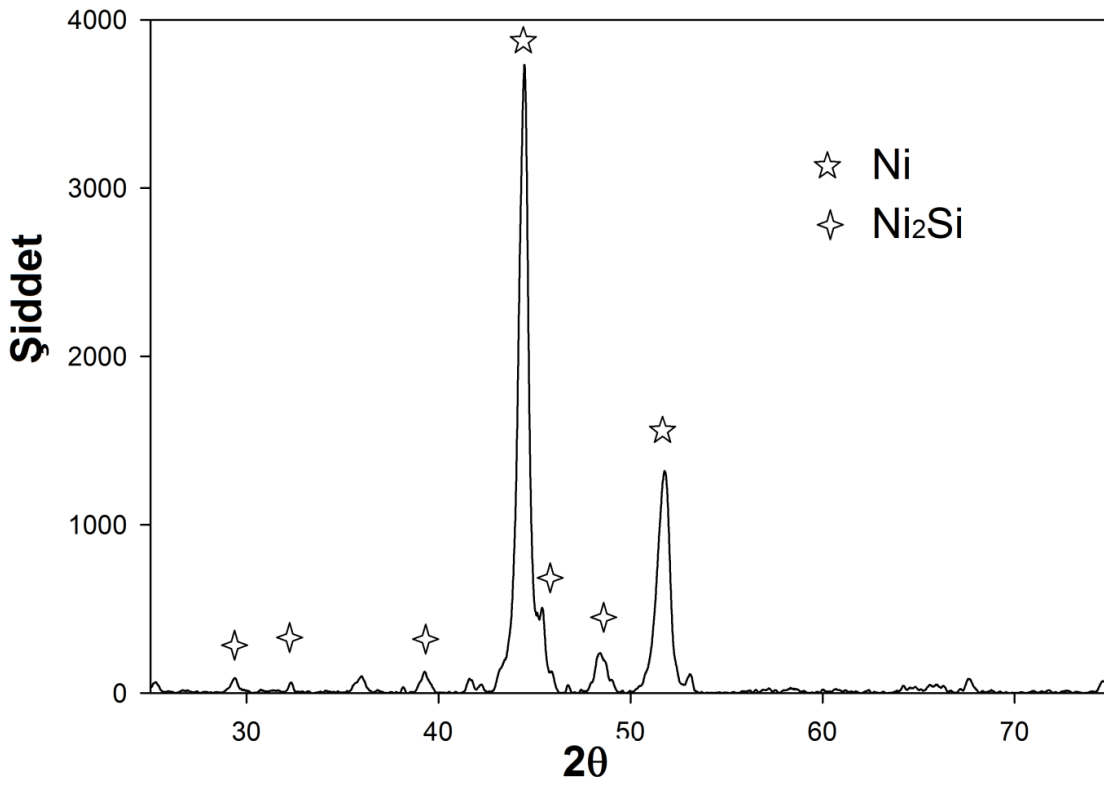
a.



b.



c.



Şekil 28: İndirgenen a. NiO-SiO₂ b. NiO-2SiO₂ c. 2NiO-SiO₂ peletlerin Ni plaka üzerine oturdukları yüzeyleri zımpara ile kaldırıldıktan sonra X-ışınları kırınımı sonuçları.

4. SONUÇLAR

Jin ve arkadaşlarının çalışmasında belirtildiğinin [Jin, 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.

Yapılan çalışmalardan elde edilen bulgulara göre, katotta elektrodeoksidasyon sonucunda üretilen silisyum, katotta iletken malzemeler olarak kullanılan nikel ve paslanmaz çelik tarafından kirletilmiştir. Spektroskopik analiz sonuçları üretilen silisyumun (solar kalite) SOG-Si için gerekli saflığı sağlayamadığını göstermiştir. Silisyumun kirlenme seviyesi hücre donanımı için kritik malzeme seçimleri ile düşürülebilir. Paslanmaz çelik katot iletken malzemesi olarak kullanıldığında elektrot malzemesi ile etkileşimin daha az olduğu gözlenmiştir.

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

CaCl₂-NaCl tuz karışımı silisyum dioksit indirgenmesinde elektrolit olarak ilk defa bu çalışmada kullanılmış ve sıcaklığın indirgenme üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Sıcaklığın artması ve tane boyutunun küçülmesi silisyum dioksitin indirgenme hızında az da olsa bir artış sağlamıştır.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan çalışmalar sonucu, toplam hücre potansiyeli 2.3 V, katotta gerçekleşen reaksiyonun yarı hücre potansiyeli 0.47 V olarak tespit edilmiştir.

Kuvars plakanın da indirgenmediği ve belirtildiği gibi [Yasuda³ 2005] silisyum dioksit plakanın gözenekli silisyum dioksit pelete göre daha hızlı indirgenmediği teyit edilmiştir.

SiO₂ yerine CaSiO₃ kullanıldığında da indirgenme gerçekleştirilebilmiş fakat indirgenen üründe silisyumla birlikte önemli miktarda CaSi₂ bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu bileşiğin oluşması neden olarak CaSiO₃'tan Si veya CaSi₂ oluşması için gerekli standart indirgenme potansiyellerinin birbirine çok yakın olması gösterilmiştir.

Çalışılan şartlarda, Ni-Si metallerarası bileşiklerinden sadece Ni₂Si'in oluşturulabildiği gözlenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Baker, H., ed. ASM Handbook. Vol. 3. 1993, ASM International: Ohio,
2. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Application, 2001, John Wiley & Sons.
3. Barin, I., Knacke O., Kubaschewski O., Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 1977, Berlin: Springer.
4. FACT, 2011, [cited 25.06.2011], available from: <http://www.crct.polymtl.ca/> (Thompson W.T., Bale C.W. and Pelton A.D., Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT), McGill University Montreal, Royal Military College of Canada in Kingston, Ecole Polytechnique, Montreal, 1985.)
5. Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z., Patent WO9964638.
6. Fray D.J., Chen, G.Z., Reduction of titanium and other metal oxides using electrodeoxidation, Mater. Sci. Tech. Ser., 20, 295-300, (2004).
7. Grjotheim, K., et al., Aluminium Electrolysis, 1977, Düsseldorf, Aluminium-Verlag GmbH.
8. Henneberg, E., et al., Synthesis of nanocrystalline silicon in the system La-Si-HCl: thermoanalytical investigations, Thermochem. Acta, 382, 297-301, (2002).
9. Himfr P., Less Investment and Low-cost Polysilicon Technology, 2011, [cited 25.06.2011], available from: <http://www.isnare.com/?aid=586721&ca=Advice>.
10. Jin, X., et al., Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride, Angew. Chem., 43, 733 – 736, (2004).
11. Kanthal Handbook Heating Alloys for Electric Household Appliances. 2003, Hallstahammar, Kanthal AB.
12. Lutterotti, L., Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction, Nucl. Inst. Methods B, 268, 334-340, (2010).
13. Market Value, 2007, [cited 25.06.2011], available from, <http://www.rsisilicon.com/marketinfo.php>.
14. Nohira, T., Yasuda K., and Ito Y., Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon, Nature Materials, 2, 397-401, (2003).

15. Peckner, D. and I.M. Bernstein, eds. Handbook of stainless steel, 1977, McGraw-Hill, New York.
16. Pistorius, P.C., Fray D.J., Formation of silicon by electrodeoxidation, and implications for titanium metal production, J. S. Afr. I. Min. Metall., 106, 31 – 41, (2006),
17. Solar Grade Polysilicon shortage continue, average selling price increase in the coming 2008, 2007, [cited 06/01/2010], available from, http://www.frankhaugwitz.info/doks/pv/2007_12_03_China_PV_Solar_Grade_Polysilicon_shortage_continue_selling_price_increase_in_2008_PRInside.pdf.
18. Strelets, K.L., Electrolytic Production of Magnesium, 1977, Keter Publishing House Jerusalem Ltd.
19. U.S. Geological Survey. Silicon Statistics. Historical statistics for mineral and material commodities in the United States, U.S. Geological Survey Data Series 140 2008 November 12 2008 [cited 25.06.2011], available from: <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>.
20. Xiao, W., et al., Electrochemically driven three-phase interlines into insulator compounds: electroreduction of solid SiO₂ in molten CaCl₂, ChemPhysChem, 7, 1750 – 1758, (2006).
21. Yasuda¹, K., Nohira T., and Ito Y., Effect of electrolysis potential on reduction of solid silicon dioxide in molten CaCl₂, J. Phys. Chem. Solids, 66, 443 – 447, (2005).
22. Yasuda², K., et al., Mechanism of direct electrolytic reduction of solid SiO₂ to Si in molten CaCl₂, J. Electrochem. Soc., 152 (4), D69 -D74, (2005).
23. Yasuda³, K., et al., Electrolytic reduction of a powder-molded SiO₂ pellet in molten CaCl₂ and acceleration of reduction by Si addition to the pellet, J. Electrochem. Soc., 152 (12), D232 - D237, (2005).
24. Yasuda¹, K., et al., Direct electrolytic reduction of solid SiO₂ in molten CaCl₂ for the production of solar grade silicon. Electrochim. Acta, 53, 106 – 110, (2007).
25. Yasuda², K., et al., Diagrammatic representation of direct electrolytic reduction of SiO₂ in molten CaCl₂. J. Electrochemical Soc. 154 (7), E95 - E101, (2007).
26. Zulehner, W., *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th ed, ed. Zulehner B.E. W., Hawkins S., Russey W., Schulz G., Vol. A23, 1993, Weinheim: VHC.

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 108M242
Proje Başlığı: Silisyum ve Silisyum Bileşiklerinin Elektrodeksidasyon Metodu ile Oluşturulması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. İshak Karakaya (Yürütücü)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Üniversiteler Mah. Dumlupınar Blv. No:1,06800 Çankaya Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere / Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.12.2008-31.05.2011
Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışmada temel amaç silisyum ve silisyum bileşiklerinin elektrodeksidasyon metodu ile oluşturulmasıdır. Bu amaçla gözenekli SiO ₂ peletlerin ve SiO ₂ plakaların; erimiş CaCl ₂ ve/veya CaCl ₂ -NaCl tuz karışımı kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesi hedeflenmiş ve incelenmiştir. Bunların yanında elektrokimyasal reaksiyonun mekanizmasını incelemek için dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. CaSiO ₃ 'ün indirgenmesi ve Si-Ni metallerarası bileşiklerinin oluşturulmasına yönelik çalışılmalar da yapılmıştır.
Anahtar Kelimeler: <i>Silisyum, Silisyum dioksit, Elektrodeksidasyon</i>
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: <ol style="list-style-type: none">1. E. Ergül, İ. Karakaya and M. Erdoğan <i>Reduction of Porous Silica Pellets by Electrodeoxidation in Molten Salts</i>, 2009 MRS Fall Meeting, Boston, MA ABD, 30 Kasım - 4 Aralık 2009.2. REDUCTION OF SILICON DIOXIDE BY ELECTROCHEMICAL DEOXIDATION, Y. Lisans Tezi, EMRE ERGÜL, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., O.D.T.Ü., Ankara, Temmuz 2010.3. E. Ergul, İ. Karakaya, M. Erdoğan, Reduction of Porous Silica Pellets by Electrodeoxidation in Molten Salts, <i>Photovoltaic Materials and Manufacturing Issues II</i>, edited by B.Sopori, J. Yang, T.Surek, B.

Dimmler, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. v 1210, Q08-17, (2010).

4. Emre Ergül, İshak Karakaya, Metehan Erdoğan, Gözenekli Silisyum Dioksit Peletlerin Elektrodoksidasyon Yöntemi İle Erimiş Tuz İçinde İndirgenmesine Yönelik Çalışmalar, *15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, s. 1390-1398, 11-13 Kasım 2010 İstanbul.
5. Ergül E., Karakaya İ., Erdoğan M., Electrochemical decomposition of SiO₂ pellets to form silicon in molten salts, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (3), pp.899-903, 2011.