

OBTENCION DE SILICIO POR REDUCCION DE Si O₂ CON ALUMINIO

F. CORDOBA, J. BETANCOURT, G. CEDIEL, A. JIMENEZ, D. GARCIA *

RESUMEN

En el presente trabajo se ha obtenido silicio por aluminotermia a partir de arena y se ha analizado mediante tres técnicas diferentes. La espectroscopía Auger revela una fuerte concentración de aluminio no aleado y por lo tanto susceptible de ser eliminado por tratamientos ácidos. El análisis con microsonda electrónica muestra una concentración volumétrica mayor al 99%. Finalmente, el parámetro de red determinado por difracción de rayos X es 5,4306 (5) Å el cual corresponde apreciablemente al característico para el Silicio.

SUMMARY

Silicon has been obtained by reduction of SiO₂ with aluminium and has been analyzed by means of Three different techniques. Auger spectroscopy shows a strong concentration of aluminium which can be eliminated by acid treatments. Microanalysis reveals a bulk concentration greater than 99%. Finally, the lattice parameter as measured by X - ray diffraction is 5, 4306 (5) Å that corresponds to the expected value for pure silicon.

INTRODUCCION

Es muy bien conocido, ver por ejemplo(1), que en las reacciones aluminotérmicas este metal reduce al óxido de otro elemento como consecuencia de la mayor afinidad de aquel con el anión correspondiente.

* Facultad de Ciencias, Departamentos de Química y Física, Universidad Nacional de Colombia.

Por ejemplo, la reacción objeto de este trabajo es



Este método de obtención de silicio es en realidad parte de procedimientos más generales. Así la Figura 1, que es un ejemplo de los llamados diagramas de Ellinghan⁽²⁾, ilustra la variación de la energía libre standard de formación de los óxidos de algunos metales como función de la temperatura.

En general se puede afirmar que a una cierta temperatura los óxidos con mayor energía libre standard de formación son reducidos por aquellos metales cuyos óxidos tengan más baja esa energía a la misma temperatura.

Así por ejemplo, mediante una magnesotermia es posible obtener aluminio siempre que la temperatura no exceda los 1.550 °C.

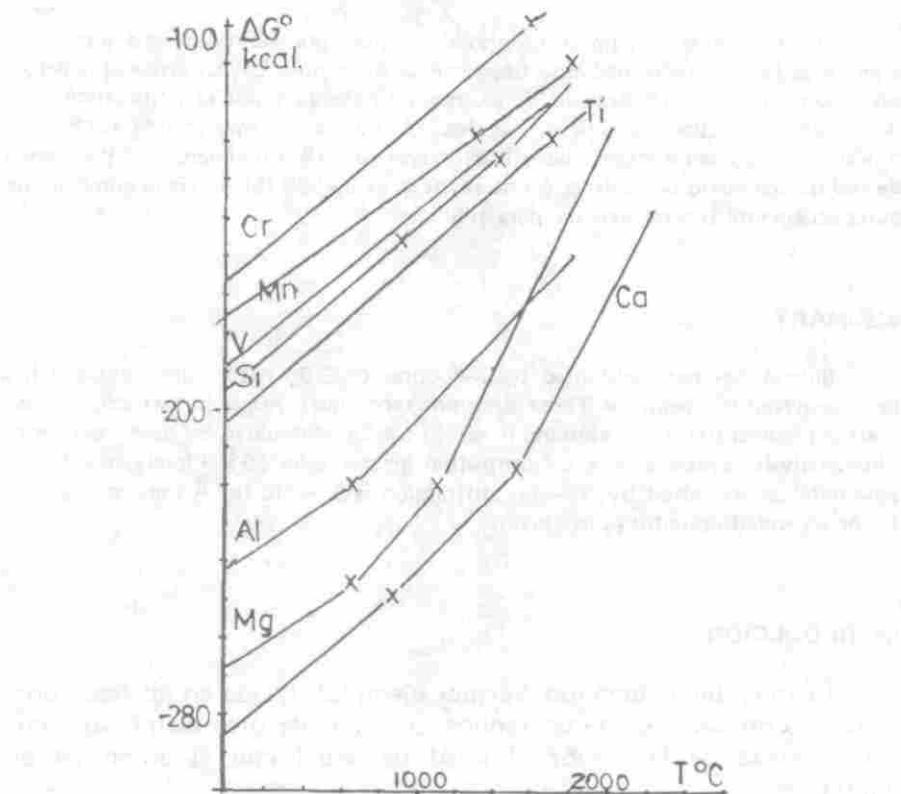


Figura No. 1 Energía libre standard de formación de algunos óxidos metálicos como función de la temperatura
Tomado de (3).

METODO EXPERIMENTAL

La masa reaccionante conformada por nueve partes de arena, diez de aluminio en polvo y doce de azufre(1), es cuidadosamente mezclada con el fin de homogenizarla.

Una vez cargados los crisoles se procede a iniciar la reacción, excepto en aquellos casos en los que previamente se compacta la mezcla por calentamiento cercano al punto de fusión del azufre, 119 °C.

Algunas reacciones fueron efectuadas en recipientes de cerámica comercial en tanto que en otras se emplearon crisoles de grafito. Estos son de forma cilíndrica y de unas dimensiones aproximadas de 4.0 cm. de diámetro externo, 2.8 cm. diámetro interno y 10.5 cm. de altura.

Nuestro arreglo permite efectuar seis reacciones diferentes por experimento en sendos crisoles de grafito.

Se utiliza arena de diferente tamaño de partícula para determinar la influencia de este factor en el rendimiento del silicio. Cada crisol se carga con mezcla que contiene un tamaño de partícula conocido de SiO_2 . Típicamente en cada crisol hay 145 gr. de masa.

Debido a la gran energía de activación de este sistema es necesario iniciar la reacción mediante una ignición a alta temperatura, para lo cual se suele emplear la combustión de cintas de magnesio metálico (1.500 °C aproximadamente).

La reacción es altamente exotérmica y se estima que se alcanzan temperaturas del orden de los 2.000 °C, lo cual ocurre en un lapso de 30 a 60 segundos de combustión.

El proceso continúa en la forma bien conocida(1) y que en resumen consiste en lavar con agua la masa obtenida, lo cual suscita un vigoroso desprendimiento de H_2S como resultado de la hidrólisis del sulfuro de aluminio.

Una vez separados de la escoria los pequeños régulos de silicio, se inicia una etapa de purificación en caliente con HCl concentrado, el cual se renueva según se necesite. Algunas muestras son además tratadas con HNO_3 y/o ácido fluorhídrico.

Los análisis de rayos X fueron efectuados en un difractómetro Philips Norelco (1970) en el Departamento de Física.

La espectroscopía de electrones Auger (AES) permite la determinación de elementos en la superficie de las muestras a profundidades del orden de 50 Å.(4). Sin embargo por pulverización (sputtering) es posible exponer y analizar secuencialmente capas más internas. (\sim 5.000 Å). Estas mediciones fueron efectuadas en un espectrómetro Varian durante la estadía de uno de los autores (D. García) en el Institute of Measurement Technology de la Universidad de Linköping, Suecia.

Finalmente, sendas muestras enviadas a Bristol, Inglaterra fueron analizadas en una microsonda electrónica.

RESULTADOS

Tal como algunos resultados iniciales lo indican⁽⁵⁾ aquí se verifica que el rendimiento de silicio depende del tamaño de partícula de la arena manteniendo constante el de los demás reactivos, según lo ilustra la Figura 2.

El rendimiento se determina después de que el silicio es purificado con HCl y HNO₃. La recta B se obtiene cuando los reactivos son compactados antes de la ignición, en la forma previamente descrita.

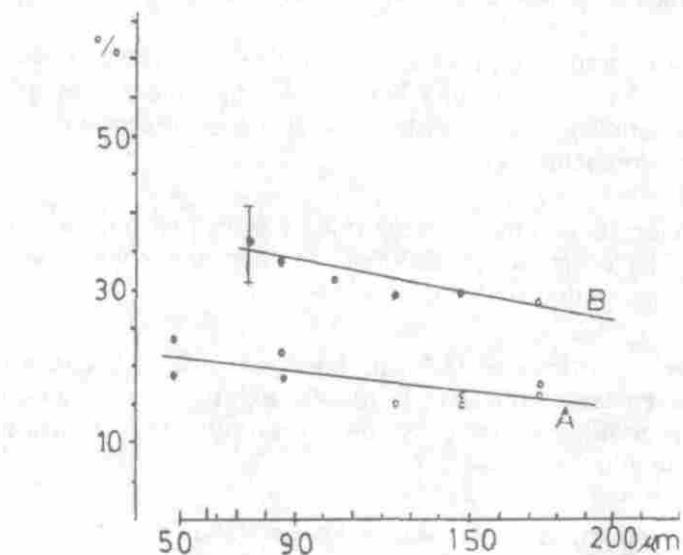


Figura No. 2 Rendimiento del silicio como función del tamaño de partícula del SiO₂ para masas reaccionantes sin compactar (A) y previamente compactadas (B). La incertidumbre determinada en el rendimiento es del orden de $\pm 5\%$.

La Figura 3 corresponde al análisis Auger de una muestra de silicio obtenido en una misma reacción e ilustra el contenido porcentual de los elementos mayoritariamente presentes en distintas profundidades de la muestra no purificada.

Una parte del producto de la misma reacción anterior fue tratada con H Cl concentrado y sometida también a similar análisis. Los resultados correspondientes aparecen en la misma Figura 3, en la curva denominada Si purificado.

Para la muestra no purificada los contenidos de aluminio y silicio fluctúan entre el 30% y el 50% aproximadamente; también están presentes cantidades significativas de carbono, hierro y oxígeno, como se aprecia en la gráfica.

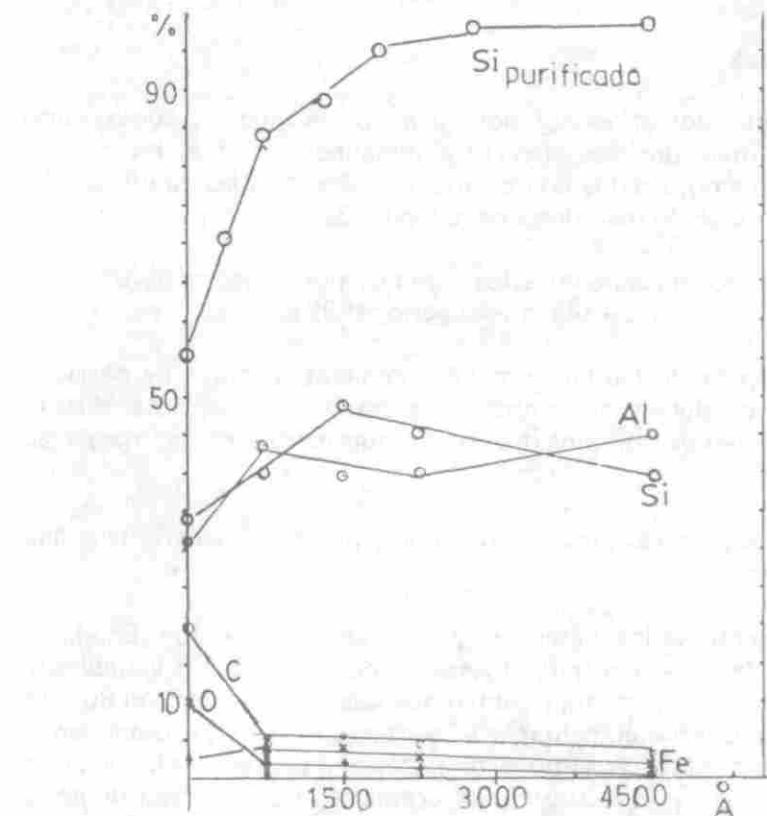


Figura No. 3 Análisis Auger a diferentes profundidades de una misma muestra no purificada y de otra de la misma reacción pero tratada con H Cl, (Si purificado).

En la muestra de silicio purificado con ácido clorhídrico las concentraciones de hierro y aluminio desciden a niveles no detectables, en tanto que el contenido de carbono y oxígeno se mantiene prácticamente invariable, excepto para profundidades mayores de 1.500 Å, en las cuales toman valores comprendidos entre el 0.6% y el 1.5%.

Las muestras analizadas en el difractómetro de Rayos X presentaron un parámetro de red promedio de 5.4306⁽⁵⁾ Å utilizando el método de mínimos cuadrados⁽⁶⁾. El valor para el Si patrón usado para calibrar el difractómetro es de 5.43050 Å, valores que concuerdan cerradamente⁽⁷⁾. No se detectó señal alguna que no corresponda al Si para relaciones máximas de señal a ruido del orden del 3%.

Los estudios efectuados con microsonda electrónica para muestras purificadas dieron señales muy fuertes para el silicio, en una de las cuales no se detecta impureza alguna.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por medio de la espectroscopía Auger permiten afirmar que los elementos metálicos como el hierro y el aluminio están no aleados con el silicio, según lo indica la efectividad del tratamiento ácido manifiesta en la Figura 3.

Atendiendo únicamente a los estudios por microsonda se puede asegurar que la pureza del silicio es superior al 99%.

El aumento de rendimiento para tamaños menores de partícula así como el producido al compactar la mezcla, parecen estar directamente relacionados con una mayor homogeneidad de la masa reaccionante.

Entre las perspectivas a relativo corto plazo se pueden mencionar las siguientes:

Purificación de los materiales que entran en la reacción. En efecto, las fuentes de SiO₂ son muy diversas y de composición variable; las arenas por ejemplo presentan contenidos que fluctúan entre el 30% y el 98%, pero es posible aumentar este contenido mediante tratamientos alcalinos vía silicato de sodio o de potasio y posterior obtención de sílice hidratada (Si O₂H₂O), lo cual posibilita la eliminación de impurezas en las etapas intermedias.

Diseño de un sistema cíclico de purificación por ácido fluorhídrico que permita reducir los costos del actual proceso aquí empleado.

Aunque la meta principal de esta serie de trabajos es la obtención de silicio y su posterior purificación, seguramente resultará de gran utilidad abordar el estudio del conjunto de reacciones intermedias y finales que ocurren en la aluminotermia. En particular es entonces de innegable interés la identificación del papel que desempeña el azufre en todo el proceso de la reacción, por ejemplo en lo referente a energías de activación.

Finalmente y debido a que una de las aplicaciones más atractivas del silicio desde diferentes puntos de vista la constituyen las celdas solares, se emprenderá entonces la obtención de silicio por reacciones similares con calcio y magnesio, debido a que estos metales no afectan las características fotovoltaicas de tales dispositivos(8).

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Aarón Ortega del Departamento de Física de la Universidad Nacional por sus aportes y comentarios sobre variados aspectos del trabajo.

Al Doctor D. Dingley de la Universidad de Bristol, Inglaterra quien tomó los espectros en la microsonda electrónica.

Al Profesor D. Cáceres del Departamento de Química por sus observaciones y sugerencias al manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

1. H. GRUBITSCH. Química Inorgánica Experimental. Aguilar 1959.
2. Véase por ejemplo M. RICHARDSSON y NOLANG. Selected topics in the thermochemistry of chemical systems at high temperatures; Uppsala, 1974.
3. DARKEN L. S. GURRY R. W. Physical chemistry of metals. Mc Graw-Hill.,
4. ERTL J. KUPPERS, Low energy electrons and surface chemistry. Verlag Chemie (1973) o también P. F. KANE, G. B. LARRABEC, Edits. Characterization of Solid Surfaces. Cap. 20 C. Chang. Analytical Auger Electron spectroscopy. Plenum Press. N. Y. 1976.
5. FLOREZ, H. A.; GARZON R. Reporte interno. Laboratorio de Química inorgánica. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, diciembre, 1981.
6. DEMING W. E.: Statistical Adjustment of data. Wiley, 1953.

7. W. PARRISH; *Acta Cryst.* **13**, 838-850 (1960).
8. J.M. OLSON; Solar Energy Research Institute Conferencia dictada en Instituto de Física, UNAM, México. Noviembre 1980.