

# Forschung, Wissenschaft

## L'Obtention et le Raffinage du Silicium par Voie Electrochimique

Robert Monnier

Laboratoire de chimie et d'électrochimie appliquées Université de Genève, Sciences II,  
30 quai Ansermet, CH 1211 Genève 4

### Abstract

After a brief recall starting from the discovery of silicon and pursuing up to the finding of its semiconductor properties, different methods leading to the extraction of this element are mentioned. Various processes for silicon electrowinning and most particularly those using molten salts are then described in more detail. Special reference is given to an unpublished work, regarding the solutions of silicon oxide in cryolite, carried out in this laboratory and later continued on a pilot plant.

Thermodynamic and electrochemical characteristics of the solutions of different oxides in cryolite are then examined and it is shown that in almost all cases the overall electrochemical reaction consists of a decomposition of the oxide having, at a given temperature, the less negative value of the Gibbs free energy of formation. Finally, the mechanisms of the cathodic reactions taking place during electrolysis of different molten salts are discussed.

### 1. Historique

Le silicium, pratiquement toujours uni à l'oxygène, constitue plus du quart de la croûte terrestre. La connaissance de ses composés se perd dans la nuit des temps; Lavoisier dans la seconde moitié du XVIII<sup>e</sup> siècle et Davy, au début du XIX<sup>e</sup> ont été les premiers à pressentir que la silice était un composé avec l'oxygène d'un certain élément alors inconnu. Ce dernier auteur [1] obtient, un peu plus tard, en réduisant de la silice par du potassium, une masse d'un produit impur qu'il propose d'appeler silicium. Berzelius [2], à peu près à la même époque, prépare un alliage de Fe et de Si en réduisant la silice par un mélange de carbone et de fer. En 1811 Gay-Lussac et Thénard [3] en traitant du tétrafluorure de silicium par du potassium obtiennent un solide brun rougeâtre constitué sans doute de silicium impur. Mais c'est à Berzelius [4] que revient le mérite d'avoir préparé, par réaction entre le silicofluorure de sodium et le potassium, du Si suffisamment pur pour pouvoir en étudier quelques-unes de ses propriétés. Un peu plus tard, Sainte-Claire Deville [5], au cours de ses remarquables travaux de recherche sur l'aluminium, obtient du Si «graphitoïde» (cristallisé) en électrolysant, à l'aide d'une pile, un chlorure double de Al et de Na, le silicium provenant alors de l'argile contenu dans les électrodes de charbon de cornue utilisées. Il poursuit ses travaux en électrolysant une solution de silice dans un mélange fondu de NaF et de KF; de l'oxygène se dégage à l'anode et du silicium se forme à la cathode, lorsque celle-ci est en Pt, il y a formation de siliciure de Pt qui fond et disparaît dans le bain. Il s'agit sans doute là de la première obtention de Si pur par voie électrochimique. Peu de temps après, Wöhler [6] utilisant les propriétés dissolvantes de l'aluminium pour le

silicium, extrait ce dernier en attaquant par HCl les alliages obtenus par réduction aluminothermique du silicofluorure de potassium. Lors d'une autre étude cet auteur [7] obtient du Si par décomposition thermique de monosilane SiH<sub>4</sub> formé sur une anode d'alliage Al-Si par électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl. Par la suite, de très nombreuses études ont été effectuées sur l'obtention du Si par réduction de composés en contenant, suivie ou non de recristallisation dans des métaux dissolvant le Si, tels que Al, Zn, Ag etc. On trouvera à ce sujet une bibliographie assez complète dans la thèse de Pastor [8] qui a lui-même étudié et mis au point une méthode utilisant un métal réduisant le silicofluorure de K et un métal solvant pour la recristallisation. Parmi les chercheurs ayant travaillé dans cette voie, on peut encore mentionner Deville, Carron, Robbins, Vigouroux, Buffet, etc. Nous nous limiterons dans la suite de cet exposé à résumer les seuls travaux ayant utilisé la voie électrochimique.

En 1854, Gore [9] mentionne la préparation de Si par électrolyse de solutions aqueuses de silicates de sodium, ce qui, cependant a été contesté par plusieurs auteurs. Ullik [10] obtient de son côté du K métallique et du Si, en opérant avec un mélange fondu de silicofluorure de potassium et de fluorure de potassium. Gore [11] reprenant plus tard ses travaux sur le Si obtient cet élément mais en utilisant cette fois un électrolyte fondu composé de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Hampe [12] électrolyse du silicate de sodium fondu dans un creuset de charbon de cornue et obtient autour d'une cathode de C une masse contenant du Si qu'il extrait par traitement à l'eau et à l'acide et observe un dégagement d'oxygène sur une anode de Pt. Minet [13] opérant avec un mélange fondu de cryolithe, de NaCl, de SiO<sub>2</sub> et de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 700 et 1000 °C dans un creuset de fonte revêtu de charbon servant de cathode reçoit sur celle-ci du Si et note un dégagement d'oxygène sur une anode constituée de charbon aggloméré. Warren [14] électrolyse une solution alcoolique de SiF<sub>4</sub> sur une cathode de mercure et récupère le Si de l'amalgame ainsi formé par distillation du mercure. On peut encore signaler, quoique ces résultats, comme ceux de Gore, soient douteux, les travaux de Gross [15] qui électrolyse une solution aqueuse de silicate de sodium. Batashev et Zhuridin [16] obtiennent des alliages Al-Si contenant jusqu'à 27% de Si en opérant dans un milieu de bauxite, de silice ou de kaolin et de cryolithe. Fortunatow [17] lors de travaux destinés à obtenir Al, utilise un électrolyte constitué de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de NaHCO<sub>3</sub> en proportion molaire 1:2:12 et retrouve à la cathode du Si et cela jusqu'à épuisement de la silice. Il faut encore signaler dans cet historique, faisant suite aux différents travaux de Andrieux et al. [18] sur l'électrolyse de sels fondus, les études de Doderio [19] sur un certain nombre de silicates. L'auteur, en électrolysant

des masses fondues de  $\text{SiO}_2$  et d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux à des températures pouvant aller jusqu'à  $1250^\circ\text{C}$ , a obtenu soit du Si soit un mélange de Si et de siliciures selon le métal de l'oxyde. Cette température et la viscosité de ces bains rendaient très malaisées ces opérations. Pour pallier, en partie tout au moins, ces inconvénients, l'auteur a par la suite ajouté à ces bains de fluorures alcalins ou/et alcalino-terreux.

Ainsi se termine, très résumée, une première période de l'histoire du Si où cet élément par suite de l'absence de caractéristiques mécaniques intéressantes n'avait pratiquement trouvé d'utilisations qu'en tant que constituants d'alliages ou d'agents désoxydants en métallurgie. Deux grandes inventions vont dès lors changer complètement les choses:

1) celle de *Rochow* aux USA et de *Müller* en Allemagne en 1940, faites indépendamment l'un de l'autre, d'une nouvelle synthèse des méthylchlorosilanes à partir de Si, de préférence allié à Cu, notamment du  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  qui va dès lors constituer la base de l'importante industrie des silicones.

2) celle du transistor, faite en 1948 au laboratoire de Bell que va compléter peu de temps après celle de *Pfann* sur l'ultrapurification par zone melting de substances simples, en particulier du Ge et du Si.

Ces inventions ont naturellement incité, un peu partout dans le monde des équipes de chercheurs à concevoir, développer et mettre au point des procédés de préparation et de purification du silicium.

## 2. Les méthodes d'obtention du silicium

On peut classer ces méthodes en 3 grands groupes

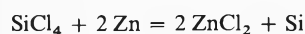
### 2.1 Les méthodes métallurgiques

Il s'agit principalement de réduire la silice, en présence ou non de fer, par le coke au four électrique. Cette méthode d'abord utilisée pour la préparation des ferrosiliciums a été par la suite adaptée pour l'obtention de Si dont la teneur ne dépasse malheureusement jamais 99%; les tentatives de purification de ce Si ont jusqu'ici, à notre connaissance, échouées (voir cependant à ce sujet [25, 48 et 49]).

### 2.2 Les méthodes chimiques

#### 2.2.1 Réduction de composés siliciés par des métaux

On a généralement affaire à des halogénures. Le procédé qui est apparu le plus prometteur est basé sur la réaction,



il a, semble-t-il, été abandonné pour des raisons économiques.

Dans ce groupe, il faut encore mentionner l'étude récente de *Sanjurjo* [20] de préparation de Si pour cellules solaires par réduction de  $\text{SiF}_4$  par le sodium.

#### 2.2.2 Réduction de composés siliciés par l'hydrogène

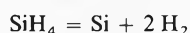
Il s'agit principalement de procédés basés sur les 2 réactions suivantes



Cette dernière réaction est actuellement la plus utilisée dans l'industrie pour la préparation du Si semiconducteur.

#### 2.2.3 Thermolyse de composés siliciés

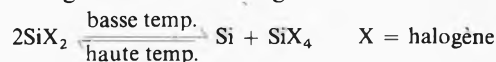
Par exemple, le monosilane  $\text{SiH}_4$  qui commence à se décomposer vers  $400^\circ\text{C}$



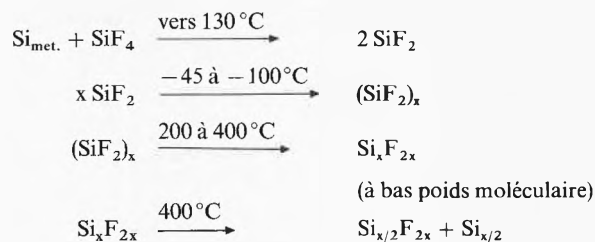
A ce sujet, on peut encore signaler les travaux d'obtention de  $\text{SiH}_4$  par voie électrochimique de *Wöhler* [7] et de *A. Monnier* [21], ce dernier par synthèse directe. D'autres méthodes électrochimiques ont été proposées [22, 23, 24] mais elles procèdent de manière indirecte. D'autres composés ont été utilisés, tels que  $\text{SiI}_4$ , qui donne Si et  $\text{I}_2$ , mais ces méthodes n'ont pas abouti jusqu'ici à des réalisations industrielles.

#### 2.2.4 Dismutation de composés du Si à basse valence

Il s'agit surtout des halogénures



Comme exemple de procédé élaboré, on peut donner celui proposé par *Ingle* [25] qui par réaction du Si métallurgique avec  $\text{SiF}_4$  fournit  $\text{SiF}_2$  que l'on dismute après polymérisation en Si et  $\text{SiF}_4$  selon les réactions,



### 2.3 Les méthodes électrochimiques

Elles comprennent tous les dépôts cathodiques que ce soit par électrolyse directe ou par raffinage et quel que soit le but recherché.

Remarquons d'abord que la situation du Si dans la série de noblesse des éléments rend impossible son dépôt en solution aqueuse; il reste donc 2 voies possibles.

#### 2.3.1 En milieu organique

*Warren* [14] déjà cité est probablement le premier chercheur à avoir obtenu du Si dans ce milieu. Plus récemment *Szekely* [26] a repris cette étude en l'améliorant. Différentes recherches sont actuellement en cours principalement pour l'obtention de Si destiné aux piles photovoltaïques. Il est généralement obtenu un Si contenant de l'hydrogène, appelé a-Si ou a-Si:H, qui posséderait des propriétés semiconductrices inté-

ressantes. Parmi les auteurs qui ont effectué des essais dans ce domaine, on peut citer *Zyazev et Ezrielev* [27] qui électrolysent des halogénures de Si dans différents solvants organiques, notamment dans le propylène glycol et reçoivent cet élément sur cathode de Pt, et *Austin* [28] qui revendique dans un brevet l'obtention de a-Si:H à partir d'halogénures dans divers solvants organiques. Enfin récemment des équipes de chercheurs de l'université de Mie au Japon et de l'université de Southern California [29] obtiennent un film bleu de a-Si d'une épaisseur de  $0,1 \mu$  sur une cathode de Ni par électrolyse d'une solution de tétraéthylorthosilicate dans l'acide acétique. Enfin, *Bucker et al.* [30] revendiquent une préparation de Si amorphe par électrolyse d'une solution de silane, du type  $H_nSiX_z$ , où X est Cl, Br ou I, dans des solvants à base de tétrahydrofurane ou de dioxolane contenant un sel de tétrabutylammonium. Cependant ce domaine sortant de l'objet de cet exposé ne sera pas traité davantage ici.

### 2.3.2 En milieu de sels fondus

Il s'agit certainement de la voie électrolytique actuelle la plus importante. Comme il n'existe pas à notre connaissance de définition véritablement satisfaisante des sels fondus nous proposons la suivante, en nous plaçant du point de vue des applications de l'électrochimie.

«composés ou mélanges de composés ioniques liquides partiellement ou totalement dissociés en ions, ne contenant pas simultanément des ions  $H^+$  et  $OH^-$  ou de particules susceptibles d'en fournir».

C'est dire que le domaine d'électroactivité des sels fondus est beaucoup plus vaste que celui des solutions aqueuses, ce qui permet de décharger des ions respectivement moins nobles que  $H^+$  et  $CH^-$  tels que par exemple,  $Mg^{2+}$  ou  $F^-$ . En réalité, malgré les analogies entre ces 2 types d'électrolytes, il existe d'importantes différences. Lorsqu'on fond un composé ionique,

1) le volume s'accroît notablement et va donc présenter des lacunes ou des trous et ce sont ceux-ci qui vont permettre d'expliquer les migrations électrochimiques des ions dans les sels fondus par des processus tout à fait différents de ceux se passant en solution aqueuse.

2) la conductivité augmente énormément par libération des forces qui retiennent les ions entre eux à l'état solide. Il ne s'agit pas comme dans les solutions aqueuses de phénomènes de solvation ou de diminution des interactions électrostatiques due à la forte constante diélectrique de l'eau. Ainsi la désignation d'un solvant dans les sels fondus, souvent faite par commodité, est purement arbitraire. Il faut encore relever que les systèmes constitués d'oxydes acides tels que par ex.  $B_2O_3$  et surtout  $SiO_2$  forment une classe à part dans les sels fondus. La silice fondue a une viscosité élevée et une très faible conductivité. Cela est dû aux fortes énergies de liaison Si-O-Si et aux longues chaînes tétraédriques de  $SiO_4$ . Par addition d'oxydes métalliques à caractère alcalin, il se passe des phénomènes de transfert d'oxygène entre ces 2 oxydes et rupture des chaînes de  $SiO_4$  avec formation de silicates. Il en résulte une forte diminution de la viscosité et une importante augmentation de la conductivité. Les ions qui se forment ainsi sont vraisemblablement  $SiO_4^{4-}$  (ou autres ions silicates)  $Me^{x+}$  (Me métal de l'oxyde) et éventuellement  $O^{2-}$  (v. *Bockris and Reddy* [31]). La différence essentielle entre les sels fondus ordinaires

et les silicates liquides réside dans l'énergie d'activation des processus de transport; dans le premier cas elle correspond au  $\Delta H$  de formation des trous et dans le second au  $\Delta H$  de rupture des liaisons.

On peut classer en 3 groupes les sels fondus destinés à déposer Si par électrolyse:

#### 2.3.2.1 Mélanges d'oxydes sans halogénure

On a toujours affaire dans ce groupe à des milieux contenant de la silice; pour les raisons mentionnées ci-dessus elle n'est cependant jamais utilisée seule. Dans cette catégorie, on peut rappeler les travaux de *Gore* [11], de *Hampe* [12], de *Gross* [15] et aussi peut-être ceux de *Fortunatow* [17]. Mais il faut surtout retenir les études d'*Andrieux et Dodéro* [18] qui obtiennent du Si amorphe par électrolyse de mélanges de  $Na_2O$  et de  $SiO_2$ . Enfin dans un travail très récent *Mattei et al.* [32], pour obtenir le Si à l'état liquide, électrolysent à une température au dessus de son point de fusion ( $1415^\circ C$ ) des bains constitués de  $SiO_2$  et d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux, et obtiennent en résumé les résultats suivants:

Pas de Si avec les systèmes  $Rb_2O-SiO_2$  et  $CaO-SiO_2$ , du K avec le système  $K_2O-SiO_2$  et du Si avec les systèmes  $Li_2O-SiO_2$  et  $BaO-SiO_2-BaF_2$ . Il est intéressant de signaler encore l'article de *Jørgensen* [33] qui électrolyse des couches solides minces de  $SiO_2$  déposées sur du Si polycristallin et forme ainsi sur celui-ci une fine couche de Si. Enfin, *Lyakovich et al.* [34] par électrolyse de mélanges fondus de  $Na_2O$  et de  $SiO_2$  entre  $1050$  et  $1150^\circ C$  déposent sur des cathodes de fer Armco ou d'acier, en vue de les protéger de la corrosion, du Si qui forme des siliciures à la surface de ces métaux. Il ressort de ces travaux que les mélanges d'oxydes sont peu favorables à l'obtention de Si pur, les conditions d'opération étant toujours très sévères. C'est pourquoi d'ailleurs les chercheurs ajoutent souvent des fluorures pour les rendre moins malaisées; mais dès lors elles entrent dans le 3<sup>e</sup> groupe.

#### 2.3.2.2 Mélanges d'halogénures, sans oxyde

Les halogénures à considérer ici sont principalement des fluorures car les autres, notamment les chlorures sont des composés à caractère covalent très prononcé, généralement incompatibles avec les autres composés entrant dans cette catégorie. Il s'agit donc principalement de mélanges pouvant contenir des fluorures alcalins ou alcalino-terreux, des cryolithes et du  $SiF_4$ . En fait, suite aux réactions se passant dans ces milieux, on a pratiquement toujours affaire à des silicofluorures généralement alcalins du type  $Me_2SiF_6$ , composés présentant une assez bonne stabilité dans les conditions d'électrolyse. La caractéristique principale de cette catégorie est l'absence complète d'oxygène en particulier d'oxydes. Le premier travail dans ce domaine est celui de *Ullik* [10] déjà cité. Plus tard, *Wartenberg* [35] électrolyse un mélange de  $K_2SiF_6$  et de NaCl dans un creuset

de graphite à 600°C et obtient à la cathode une boule contenant le Si et à l'anode un dégagement de chlore. Il observe au dessus du bain, une pression de vapeur de  $\text{SiF}_4$  assez élevée; cependant le Si obtenu dans ces conditions n'est pas pur. Stern et al. [36] opèrent avec des bains du même type que Wartenberg, mais en employant une anode constituée de granules de SiC et obtiennent du Si à 99,3%. Olstowski [37] avec un bain de LiF, NaF et de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  obtient sur cathode de Cu ou de Fe du Si et des siliciures; le gaz se dégageant à l'anode de C contient des fluorocarbones saturés et non saturés, du  $\text{SiF}_4$  et du  $\text{CO}_2$ . Cook [38] lors d'une importante étude sur la protection des métaux réfractaires revendique entre autres un procédé de revêtement de métaux par électrolyse d'un mélange de fluorures et de silicofluorures alcalins dans un système constitué d'une anode de Si (raffinage) et d'une cathode en métal à protéger. A la surface de ces métaux, il se forme une couche de siliciures recouvert parfois encore de Si. C'est un peu plus tard que dans notre laboratoire J. C. Giacometti [39] et R. Monnier et J. C. Giacometti [40] lors d'une étude sur le raffinage du Si, obtiennent cet élément à l'état très pur à partir de bains formés de NaF, KF ou LiF et  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  avec des anodes liquides d'alliages Cu-Si. Plus récemment, le Center for Materials Research de l'université de Stanford a entrepris diverses études d'obtention de Si, plus particulièrement destiné aux cellules solaires, à partir de mélanges de fluorures sans oxydes. Il y a tout d'abord un brevet de Cohen [41] sur un procédé de croissance épitaxiale de Si monocristallin par électrolyse de bains constitués de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  et de fluorures alcalins sur une cathode de Si monocristallin, à des températures de 600 à 850°C et à des densités de courant de 0,2 à 1 A/dm<sup>2</sup>. Un article de Cohen et de Huggins [42] décrit une méthode utilisant le même type d'électrolyte dans une atmosphère de He en absence totale d'oxygène permettant d'obtenir des films de Si de 2 à 10  $\mu$  d'épaisseur. Dans un 2e brevet Cohen [43] revendique un procédé de préparation de Si dans les mêmes conditions que ci-dessus mais avec des cathodes de métaux ne s'alliant pas avec Si dans les conditions d'opération, tels que Ag, W, Nb. Le Si polycristallin ainsi déposé se présente sous forme d'un film continu, cohérent et adhérent bien sur le support. Ces études se poursuivent dans ce centre [44, 45, 46 et 47] notamment avec une solution de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  dans le flinak (eutectique ternaire LiF-NaF-KF) avec une cellule en carbone vitreux comprenant une anode de Pt et une cathode de Ag ou de C. Enfin très récemment, Olson et Carleton [48] utilisant un mélange de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  et de KF ou/et de LiF procèdent à un raffinage de Si avec une anode constituée d'un alliage Cu-Si à 30% de Si métallurgique (préparé au four électrique) entièrement solide à 750°C, température de l'opération. Ils obtiennent une très bonne élimination des éléments à électronégativité plus élevée que celle du Si, mais aussi de ceux à électronégativité plus faible ce qu'ils attribuent aux propriétés semiperméables de l'anode. Ces mêmes auteurs plus

Kibbler [49] poursuivant ces études montrent que les traces d'impuretés retrouvées proviennent non de l'anode mais de l'électrolyte et des matériaux constitutifs de la cellule d'électrolyse.

### 2.3.2.3 Mélanges à base d'halogénures et de silice

C'est probablement dans l'état actuel de la situation le milieu le plus intéressant pour l'obtention du Si pur par voie électrochimique. La matière première la silice se trouve abondamment dans la nature, souvent dans un bon état de pureté. Les fluorures notamment la cryolithe, dont il existe d'importants gisements au Groenland et dont la synthèse industrielle est actuellement une opération courante, sont de bons solvants des oxydes en général et de la silice en particulier. En outre la présence d'oxydes dans ces milieux permet d'éviter l'effet d'anode et le dégagement à cette électrode de fluor ou de composés fluorés, ce qui est très important du point de vue industriel. Comme on dispose en plus de la technologie très élaborée du procédé Hall-Héroult d'obtention de Al pour la mise en oeuvre de la cryolithe, on voit que les conditions de base pour une réalisation industrielle de préparation du Si sont réunies. Comme on l'a vu, c'est à Minet [13] que l'on doit la première utilisation de la cryolithe à cette fin quoiqu'il n'ait obtenu que des alliages Al-Si; les travaux déjà cités de Batashev et al. [16] et de Beck [50] entrent dans cette catégorie.

Dès 1957, dans notre laboratoire nous avons entrepris une étude générale sur les solutions cryolithiques d'oxydes et tout d'abord de silice. L'électrolyse et le raffinage électrochimique de solutions de silice dans ce solvant ont fourni du Si très pur [39, 40, 51]. Ce procédé a été développé d'abord au laboratoire puis ensuite dans une installation-pilote; nous y reviendrons plus loin en détail. Mais notons cependant encore ici que Mergault [52] dans son travail de thèse sur les tensions de décomposition de quelques solutions d'oxydes dans la cryolithe obtient, d'ailleurs à son grand étonnement, du Si par électrolyse prolongée de ces solutions. En effet les idées en cours à cette époque étaient que le métal des oxydes en solution dans la cryolithe qui ne présentaient pas de dissociation par mesure cryométrique, ce qui est le cas de  $\text{SiO}_2$  (v. Rolin [53]) ne se formait pas à la cathode. En outre, Mergault avait classé par erreur  $\text{SiO}_2$  dans les oxydes plus électropositifs que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c'est-à-dire dont l'élément engagé dans l'oxyde dissous dans la cryolithe ne se dépose pas avant Al. Pour expliquer ce résultat, l'auteur envisage la présence dans ces solutions de quelques ions  $\text{Si}^{4+}$  qui ne seraient pas perceptibles par cryométrie. Shchetnikov [54] reprenant le travail de Beck sur le dépôt de Si sur Mo lui apporte des améliorations notables. En 1971 commence une étude importante de Grjotheim (Technical University of Trondheim) et de Matiasovsky (Institut de chimie inorganique de Bratislava) sur l'électrochimie des bains à base de cryolithe et de silice avec ou sans alumine. Tout d'abord une étude physico-chimique [55] sur ces milieux comprenant des mesures de densité et de conductivité dans l'angle cryolithe du diagramme ternaire  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dans un second article, les auteurs [56] ont déterminé,

dans ce même système, les tensions de décomposition de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et calculé les rendements en courant. Dans le 3<sup>e</sup> exposé [57], les tensions de décomposition sont données en fonction de la concentration de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour une cathode de Cu. Jusqu'à  $20 \text{ A/dm}^2$ , seul le Si se dépose, au dessus des alliages Cu-Al-Si sont obtenus. Ces auteurs, dont le but principal est la préparation d'alliages binaires ou ternaires de Si publient encore plusieurs articles sur ce sujet [58 à 62]. Olson [63] opère lui avec une cathode de Sn liquide dans lequel on le sait le Si n'est pratiquement pas soluble et un électrolyte constitué de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , LiF et de  $\text{SiO}_2$ . Il obtient ainsi des cristaux bien formés de Si de 1 à 3 mm de dimension, facilement séparables de l'étain. Enfin, Elwell [64] par électrolyse de solutions de  $\text{SiO}_2$  dans des eutectiques binaires fluorures alcalins et fluorures alcalino-terreux, plus spécialement  $\text{NaF-CaF}_2$ , reçoit une boule cathodique contenant du Si cristallisé en grains fins dispersés dans la masse. On peut encore mentionner une récente demande de brevet français de Extramet, inv. : *Bienvenu* [65] qui revendique la production de films de Si de haute pureté par électrolyse ou par raffinage de solutions de nitrures alcalins et/ou alcalino-terreux dans un mélange d'halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux dans lesquelles le Si est ionisé. L'intérêt de ce procédé par rapport aux précédents ne ressort cependant pas de la description du brevet. L'inventeur ne fournit malheureusement aucune information sur la nature des composés et des ions présents et ne propose aucun processus électrochimique, en particulier sur les phénomènes anodiques en électrolyse directe.

### 3. Travaux effectués en installation-pilote [67-70] \*

Faisant suite aux études effectuées dans notre laboratoire déjà citées [39, 40, 51] nous avons entrepris des travaux en installation-pilote entre 1960 et 1966 sur le procédé d'obtention de Si, à partir de solutions cryolithiques de  $\text{SiO}_2$ . Des essais ont été poursuivis simultanément au laboratoire afin de résoudre les problèmes posés par le pilote [67]; nous reviendrons plus loin sur les plus importantes de ces études. En pilote, nous avons toujours opéré avec des solutions cryolithiques de  $\text{SiO}_2$  avec ou sans addition de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais plus généralement sans. Les anodes étaient soit en carbone (électrolyse directe) soit en alliages Cu-Si liquides (raffinage); les cathodes étaient préférentiellement en C, mais aussi en d'autres matériaux tels que Si, SiC ou WC.

Deux types de fours ont été utilisés

1) Four à creuset de graphite avec des électrodes de C pour le démarrage à l'aide de courant triphasé [70], la température d'opération étant maintenue ensuite par le courant continu d'électrolyse. Les parois intérieures du

creuset étaient protégées par un revêtement solide de cryolithe et de silice. L'intensité maximum utilisée fut de 300 A.

2) Four à chauffage direct par le courant continu d'électrolyse (type four Al) avec une intensité allant jusqu'à 3000 A.

Dans ces travaux, les densités de courant cathodiques ont été poussées jusqu'à  $80 \text{ A/dm}^2$ . Toutes les opérations menées dans des conditions normales jusqu'à cette densité de courant ont produit du Si en cristaux de 1 à 3 mm d'une teneur de 99,8 à 99,99%. Une légère perte de Si, tout à fait supportable d'ailleurs, sous forme de  $\text{SiF}_4$  était observée. Nous n'avons jamais obtenu de films cohérents sur la cathode ce que d'ailleurs nous ne recherchions pas. Il se formait autour de celle-ci une masse épaisse contenant tout le Si. Sa séparation des autres constituants de la boule s'effectuait par distillation sous vide ou par dissolution sélective, suivie d'attaques par des réactifs convenables. Les traces de B et de P que contenait encore ce Si étaient éliminées par des traitements spéciaux sous vide sur le Si fondu. Ce produit après ultrapurification par zone fondue présentait toutes les qualités requises pour un bon semiconducteur. Il est particulièrement intéressant de relever ici que les traces d'impuretés retrouvées dans ce Si ne proviennent pas des processus normaux d'électrolyse mais des impuretés de l'électrolyte et des matériaux de la cellule. On ne retrouve en particulier ni Al ni Na qui sont des constituants même de l'électrolyte. Ce point très important pour ce procédé a été récemment confirmé par Olson [48, 49]. Pour diverses raisons, notamment économiques, ces travaux ont dû être abandonnés.

## 4. Les solutions cryolithiques d'oxydes: aspect électrochimique, thermodynamique et résultats d'électrolyses

### 4.1 Généralités

Les remarquables propriétés dissolvantes de la cryolithe, observées déjà par *Sainte-Claire Deville*, ont suscité de très nombreuses études physicochimiques sur les solutions cryolithiques d'oxydes et plus particulièrement sur celle d'alumine. Parmi ces travaux, sans chercher à en établir une liste exhaustive, on peut signaler la thèse de *Rolin* [53] qui classe les oxydes en 2 groupes principaux selon que les mesures cryométriques qu'il a effectuées dans la cryolithe les ont montré dissociés ou non; les oxydes dissociés devant donner par électrolyse le métal engagé dans l'oxyde, alors que ceux non dissociés devaient fournir Al. Comme on le verra plus loin et sans vouloir approfondir davantage ce problème, ce point de vue ne joue pas dans tous les cas. Parmi les travaux effectués dans ce domaine qui ne traitent cependant pas de la silice, on peut signaler encore ceux de *Hayakawa* et al. [72] sur la solubilité des divers oxydes dans la cryolithe et l'établissement des eutectiques binaires, de *Kido* [73] sur le système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{ZrO}_2$ , de *Yamaguchi* et al. [74] sur le système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{TiO}_2$ , de *Rolin* [75] sur la solubilité de quelques oxydes et sur leur structure dans ce solvant et enfin de *Matsushima* et al. [76] sur la nature de MgO, CaO et BaO dissous dans ce même milieu.

\* Nous tenons à mentionner ici les principaux participants à ces importants travaux: *D. Barakat*, *J.C. Giacometti*, *H. Keller*, *P. Tissot* et *P. Grandjean*

4.2 Aspect thermodynamique et résultats d'électrolyse

Nous allons résumer les études effectuées au laboratoire sur les propriétés physico- et électrochimiques des solutions cryolithiques d'oxydes et en tirer quelques conclusions générales. Tout d'abord, à l'aide des valeurs thermodynamiques disponibles (notamment des tables de Barin et de Janaf) il a été établi le diagramme d'Ellingham des oxydes considérés, énergie libre de formation des oxydes  $\Delta G_f^\circ$  exprimée en kJ, resp. leurs tensions normales de décomposition en fonction de la température, déterminées par la relation  $E^\circ = \frac{\Delta G_f^\circ}{n \cdot 5,5113}$

(fig. 1). Il s'agit là naturellement de valeurs pour les

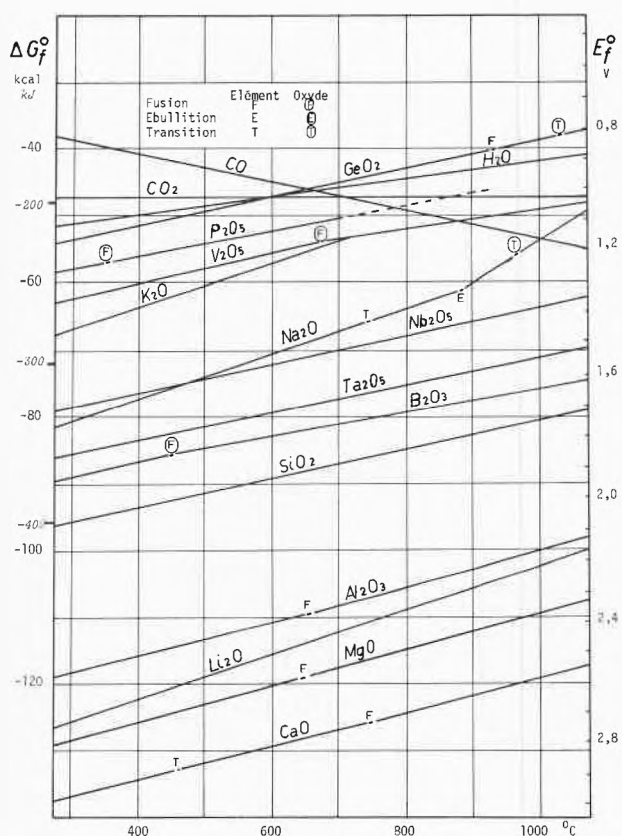


Fig. 1: Variation de l'énergie libre standard de formation  $\Delta G_f^\circ$  et des tensions normales de décomposition  $E_f^\circ$  de quelques oxydes en fonction de la température par atome-gramme d'oxygène.

oxydes purs dans leur état d'équilibre à la température considérée ou des oxydes en solution saturée. En tout cas, les déterminations de tension que nous avons effectuées sont en bon accord avec ce point de vue. Ces mesures de tensions de décomposition (tdd)  $E_d$  ont été effectuées par extrapolation à courant nul des courbes des tensions pratiques de décomposition  $E_b$  et des tensions effectives d'électrolyse  $E_{eff}$  [77] (fig. 2). Ces valeurs sont définies par les relations

$$E_b = e_a + \eta_a + e_c + \eta_c + RI \text{ et } E_{eff} = e_a + \eta_a + e_c + \eta_c$$

dans lesquelles  $e_a$  et  $e_c$  sont resp. les potentiels de l'anode

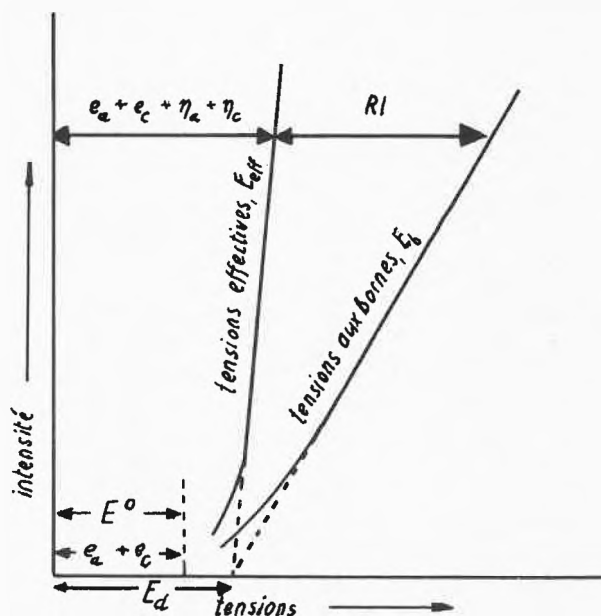


Fig. 2: Schéma général des différentes tensions d'électrolyse.

et de la cathode,  $\eta_a$  et  $\eta_c$  les surtensions anodiques et cathodiques,  $R$  la résistance de la cellule et  $I$  l'intensité.

Les tensions effectives d'électrolyse (quelquefois appelées aussi tensions de polarisation)  $E_{eff}$  sont les tensions mesurées aux bornes de la cellule immédiatement après coupure du courant; en principe ce doit être la tension aux bornes, diminuée de  $RI$  puisque  $E_{eff} = E_b - RI$ .

Voici résumés les travaux effectués:

Tout d'abord, une série des oxydes de la colonne Vb du tableau périodique,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  et  $V_2O_5$  [78, 79, 80] sur lesquels, on a déterminé les t.d.d. et obtenu régulièrement par électrolyse les métaux correspondants. Il a en outre été montré que malgré la faible différence de tension entre le Ta et le Nb, il était possible de séparer ces métaux par électrolyse de la solution cryolithique des 2 oxydes. Sur le système  $Na_3AlF_6 - Ta_2O_5$ , on a effectué des analyses thermiques et étudié les réactions entre ces 2 composés [81, 82]. Enfin sur ce même système le dépôt du Ta a été l'objet d'une étude chronopotentiométrique. L'électrolyse des solutions de  $GeO_2$  [83, 84], de  $B_2O_3$  [85] et de  $P_2O_5$  [86, 87] a également fait l'objet d'études. Le tableau 1 résume les résultats obtenus avec les différents oxydes mis en oeuvre. La remarque d'une très grande importance qui en ressort tout d'abord c'est que le métal dont l'énergie libre standard de formation de son oxyde à 1273 °K est moins négative que celle de  $Al_2O_3$ , c.à.d. dont la tension théorique de décomposition est moins électropositive, se dépose avant Al. alors que ceux dont les tensions sont plus électropositives donnent toujours Al. Ces résultats sont d'ailleurs en assez bon accord avec ceux de Rolin [53] et ceux de Mergault [52, 71] si on fait abstraction de quelques uns de leurs résultats certainement erronés. En effet, parmi les oxydes dont la t.d.d. est moins électropositive que celle de

Tableau 1: Différentes tensions et résultats d'électrolyse de quelques oxydes

oxydes	$\Delta G_{f,1273}^{\circ}$ pour $\frac{1}{2}$ mole d'O <sub>2</sub> [kJ]	Tensions théoriques de décomposition		Tensions exp. de dé- composition $E_{d,c}$ [V]	Différence de tension avec Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [V]	Electrolyses	Raffinages	
		$E^{\circ}$ [V]	$E_c^{\circ}$ [V]					
GeO <sub>2</sub>	-163,2	0,85	-0,25	-0,14	1,59	+ [83, 84]	+ [83, 84]	
H <sub>2</sub> O	-173,7	0,90	-0,20			+		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-194,6	1,01	-0,09	+0,60	0,85	+ [86, 87]	pas d'essai	valeurs extrapolées
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-205,0	1,06	-0,04	+0,60	0,85	+ [78]	id.	
Na <sub>2</sub> O	-234,3	1,21	+0,11			Al		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-272,0	1,40	+0,30	+0,64	0,81	+ [78]	id.	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-299,2	1,55	+0,45	+0,91	0,54	+ [78]	id.	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-322,1	1,68	+0,58	+1,0	0,45	+ [85]	id.	
SiO <sub>2</sub>	-326,4	1,70	+0,60	+0,95	0,50	+ [51]	+ [39, 40]	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-420,6	2,18	+1,08	+1,45	0	+	+	
Li <sub>2</sub> O	-428,9	2,22	+1,12			Al	pas d'essai	
MgO	-460,3	2,4	+1,3			Al	id.	
CaO	-498,0	2,6	+1,5			Al	id.	

$\Delta G_{f,1273}^{\circ}$  Energies libres standards de formation des oxydes par atome-gramme d'oxygène, à 1000°C

$$E^{\circ} \quad \text{Tensions normales de décomposition, calculées selon } E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ} (\text{réaction chimique})}{n \cdot 5,511} = \frac{-\Delta G_{f,1273}^{\circ}}{11,023}$$

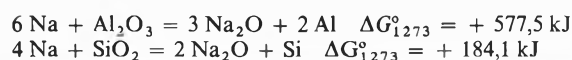
$E_c^{\circ} = E^{\circ} - 1,1$  v, tension tenu compte des processus anodiques sur le carbone

$E_{d,c}$  Tensions expérimentales de décomposition [77] avec anode de carbone

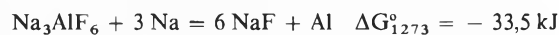
Différence de tension expérimentale entre l'oxyde et l'alumine  $E_{d,c} - E_{d,c \text{ Al}_2\text{O}_3}$

+ Obtention électrolytique du métal

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et qui donne le métal engagé, on peut noter Si, Mn, Cr, W, Fe, Co, Ni et Mo. En revanche, c'est Al qui se dépose quand les t.d.d. des oxydes sont plus électro-positives tels que BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZrO<sub>2</sub>. Signalons cependant que les quelques essais faits avec TiO<sub>2</sub> n'ont pas fourni Ti mais des oxydes à basse valence. En conclusion, il faut relever la remarquable concordance entre la noblesse des métaux engagés dans les oxydes et l'ordre de leur décharge. Il y a cependant une importante exception à cette règle c'est celle du sodium qui devrait se former avant le Si et à fortiori avant Al et cela n'est le cas ni pour les solutions cryolithiques de Si ni pour celles de Al. On observe même que Si obtenu dans ces solutions ne contient que de faibles traces de Na. Quoique ce problème ait été l'objet de nombreuses études, aucune hypothèse n'est encore tout à fait satisfaisante. Sans vouloir ouvrir ici une discussion sur les solutions cryolithiques de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous devons les prendre en considération vu les évidentes analogies avec celles de SiO<sub>2</sub>. Dans les cuves d'électrolyse de Al fonctionnant normalement, on ne retrouve jamais de Na à la cathode sinon à l'état de trace dans Al. En effet les réactions suivantes sont thermodynamiquement impossibles et si le Na se formait primordialement, comme certains auteurs le prétendaient dans d'anciennes publications, il ne pourrait réduire ni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ni SiO<sub>2</sub>:

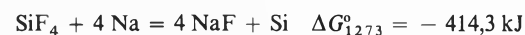


En ce qui concerne plus particulièrement les bains comprenant des fluorures sans oxyde; les équations à considérer sont



Grjotheim [88] a confirmé expérimentalement que cette réaction se passait bien; en traitant de la cryolithe par des vapeurs de Na, il a effectivement obtenu des globules de Al, ce qui est en bon accord avec l'équation ci-dessus, mais ce qui ne signifie pas pour autant qu'en présence d'oxydes, le sodium soit moins noble que l'aluminium.

En ce qui concerne le Si, la réaction est encore plus favorable thermodynamiquement



Cette réaction a d'ailleurs fait l'objet de l'étude déjà citée de Sanjurjo [20]. On peut encore noter que si SiF<sub>4</sub> est lié avec NaF en donnant Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, l'équation correspondante reste encore fortement exergonique.



Dans le tableau ci-dessous sont données les valeurs d'énergie libre de formation des fluorures intéressant ce

	$\Delta G_{f,1273}^{\circ}$ [kJ]	$E^{\circ}$ [V]
$\frac{1}{4} \text{ Si} + \frac{1}{2} \text{ F}_2 = \frac{1}{4} \text{ SiF}_4$	- 360	3,7
$\frac{1}{3} \text{ Al} + \frac{1}{2} \text{ F}_2 = \frac{1}{3} \text{ AlF}_3$	- 397,5	4,1
$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{ F}_2 = \text{ NaF}$	- 447,8	4,7

problème pour  $\frac{1}{2}$  mole de  $F_2$  et les tensions normales de décomposition de ces composés.

Les différents procédés électrochimiques d'obtention du Si mentionnés dans le 2e groupe des électrolytes sont donc en bon accord avec la thermodynamique même en ce qui concerne Na. Dans les systèmes constitués uniquement d'oxydes les résultats ne sont pas toujours en bon accord avec la thermodynamique, mais on est en droit de faire à leur endroit quelques réserves, considérant les grandes difficultés de ces opérations.

En résumé, on constate qu'avec les électrolytes comprenant uniquement des fluorures ou uniquement des oxydes les résultats sont en règle générale en bon accord avec la thermodynamique. L'importante question qui se pose est de savoir pourquoi cela ne joue plus pour les solutions mixtes fluorures/oxydes où l'on obtient régulièrement Al et Si à l'état pur et cela en dépit de la présence certaine de nombreux ions  $Na^+$ . Ce problème est très complexe et aucune hypothèse proposée jusqu'ici n'est pleinement satisfaisante. Ces milieux sont certainement le lieu d'équilibres nombreux; on peut dès lors admettre que  $Na_2O$  est lié de telle sorte que l'énergie nécessaire à sa libération ajoutée à celle de sa dissociation en ses éléments est plus grande que l'énergie de dissociation des oxydes  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ . Le sodium se comporte donc comme s'il était lié au fluor et non à l'oxygène et sa décharge suit alors l'ordre des systèmes à fluorures purs.

Quoique nous ne disposions actuellement d'aucun argument bien fondé pour supporter une telle interprétation, il apparaît cependant raisonnable de rechercher les raisons de ces résultats expérimentaux dans cette voie.

## 5. Le système $Na_3AlF_6 - SiO_2 - Al_2O_3$

### 5.1 Les diagrammes d'équilibre

Il s'agit de faire à ce sujet quelques remarques générales préliminaires. Les températures élevées auxquelles les systèmes à base de cryolithe sont liquides et leur agressivité rendent leurs mesures physico- et électrochimiques toujours très délicates. Et cela d'autant plus que l'équilibre de certaines réactions se passant dans ces milieux est lent à s'établir et que l'identification des composés se formant reste souvent incertaine. Il faut encore rappeler ici que les systèmes à plusieurs composants ne se comportent comme tels que si les seules réactions possibles sont celles d'addition entre eux. Le nombre des espèces moléculaires ne doit pas dépasser celui des composants; cela concerne entre autres les systèmes à base de cryolithe. Dans les systèmes cryolithe/silice, il y a en fait 5 éléments: Al, Si, Na, O et F ce qui permet d'envisager un grand nombre de réactions, bien sûr pas toutes d'addition, entre les composants. Si la thermodynamique permet dans une certaine mesure de faire un tri parmi celles-ci, il faut reconnaître qu'il reste encore de nombreuses lacunes.

Il ressort de ces remarques que les systèmes  $Na_3AlF_6 - SiO_2$  et  $Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - SiO_2$  ne peuvent être considérés resp. comme véritablement binaire et ternaire; il s'agit de systèmes certainement plus complexes. Ce problème général a d'ailleurs déjà fait l'objet d'une étude dans notre laboratoire avec le système  $Na_3AlF_6 - Ta_2O_5$  [80, 81] dont l'analyse thermique différentielle a montré qu'il ne se comportait pas comme un véritable binaire. Des essais de distillation sous vide de ce mélange à 2 composants ont effectivement donné un composé non constitué par addition de ces 2 corps. Il s'agit du tantalate de sodium  $NaTaO_3$ , dont l'équation de formation proposée est



Il a alors été possible d'établir le diagramme du système  $Na_3AlF_6 - NaTaO_3$  dont le comportement se rapproche davantage d'un binaire.

Le plupart des auteurs ayant opéré avec des solutions cryolithiques de silice ont observé, comme nous-mêmes, une réaction lente entre ces 2 composés avec un léger dégagement de  $SiF_4$ . Cela signifie que le système ne peut trouver un équilibre stable à une température donnée que dans un récipient fermé à une pression déterminée de ce gaz. Ces réserves ne signifient cependant pas l'impossibilité d'établir des diagrammes pour de tels systèmes; il faut garder à l'esprit qu'il ne s'agit pas de diagrammes thermodynamiquement stables mais que leur évolution est suffisamment lente pour qu'ils présentent un intérêt pratique certain.

Le système  $Na_3AlF_6 - SiO_2 - Al_2O_3$  comprend 3 bi-

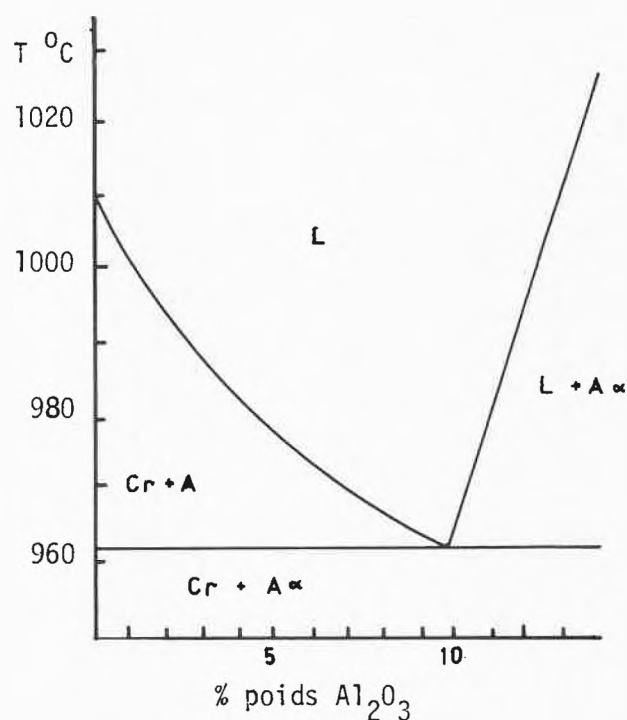


Fig. 3: Système  $Na_3AlF_6 - Al_2O_3$  [89]; L: liquide; A: alumine; Cr: cryolithe.

naires représentés dans le diagramme par les 3 côtés du triangle.

a) Le système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (diagramme simplifié, Fig. 3 [89])

De par son grand intérêt industriel, ce système a fait l'objet de très nombreux travaux et son diagramme peut être considéré actuellement comme bien établi dans la partie riche en cryolithe: il ne comprend ni composés, ni solutions solides de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la cryolithe; son eutectique se situe vers  $960^\circ\text{C}$  pour 10,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

b) Le système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Fig. 4 [90])

C'est un système bien connu dans le domaine des réfractaires. Il présente un composé à fusion incongruente la mullite  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  et un eutectique proche de  $\text{SiO}_2$  à  $1595^\circ\text{C}$ . Au dessous de cette température, il est donc toujours solide.

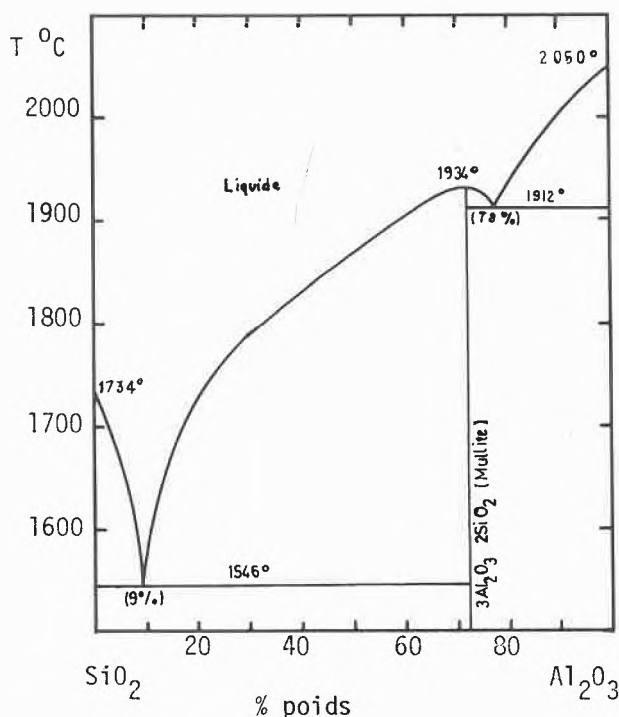


Fig. 4: Système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [90].

c) Le système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 6)

Vu les liens étroits entre ces 2 systèmes et le fait que le système binaire n'a jamais été établi séparément, ils seront traités ensemble. Grjotheim et al. [55] ont déterminé les densités et les conductivités à  $1000^\circ\text{C}$  des systèmes binaires avec la cryolithe (Fig. 5 et 7). On relève une légère diminution de la densité et de la conductivité avec l'augmentation de la teneur de ces oxydes. Les auteurs attribuent le désaccord avec les travaux antérieurs de Belyaev [91] à la technique insuffisamment précise utilisée par ce dernier. C'est Batashev et al. [16] qui ont les premiers procédé à la détermination de la

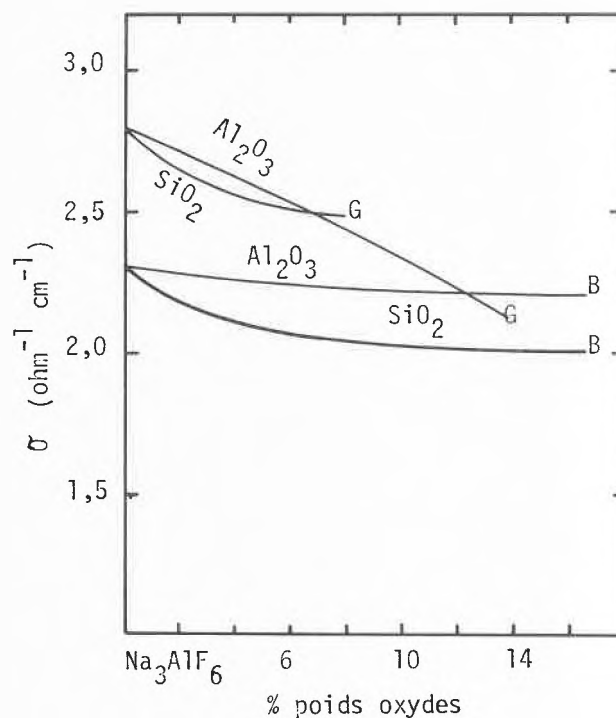


Fig. 5: Conductivité spécifique des systèmes binaires  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ ; B: Belyaev, G: Grjotheim [55].

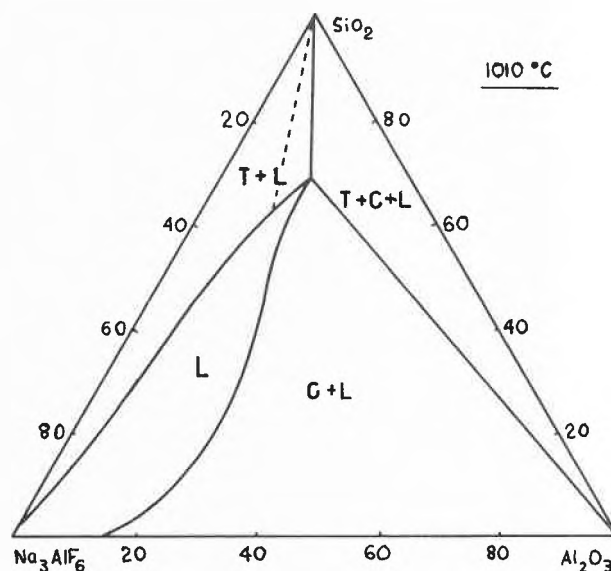


Fig. 6: Système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  en % poids [79]; L: liquide; T: tridymite; C: corindon.

partie du diagramme ternaire jusqu'à 20% de chacun des oxydes. Plus tard Weill et al. [92] (Fig. 6) ont établi, par l'examen d'échantillons fortement trempés au microscope polarisant et par diffraction des rayons x, des sections isothermes à  $800$  et  $1010^\circ\text{C}$  de ce diagramme. A cette température, on peut remarquer que la solubilité de  $\text{SiO}_2$  est un peu moins de 5% mais augmente

fortement avec la teneur en  $Al_2O_3$ . Il est intéressant de relever la composition du point invariant à  $1010^\circ C$ ; elle est de 69 % de  $SiO_2$  et de 14 % de  $Al_2O_3$ . Du point de vue appliqué, on se trouve cependant dans un domaine vitreux inutilisable pour les électrolyses par suite de leur viscosité et résistivité très élevées.

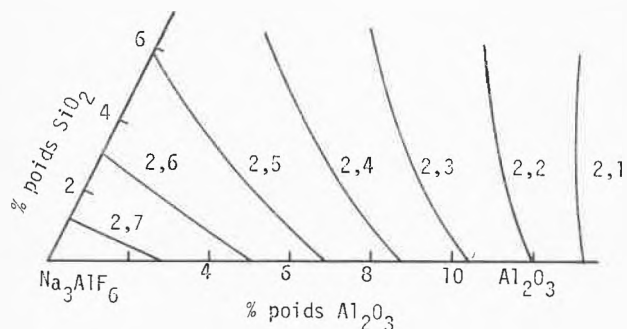


Fig. 7: Conductivité spécifique dans le système  $Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2$  [46].

5.2 Les réactions de la silice avec la cryolithe

On a vu que vers  $1000^\circ C$  selon Weill [92] (Fig. 6) et nos propres observations, la solubilité de la silice dans la cryolithe est d'env. 5 % et qu'elle augmente fortement avec la teneur en alumine. Une valeur susceptible de fournir des informations intéressantes sur les réactions dans ces milieux est l'enthalpie de dissolution des oxydes, dans notre cas de la silice dans la cryolithe. Plusieurs auteurs ont étudié et mis au point des méthodes pour ces déterminations dans les sels fondus, en particulier pour les enthalpies de dissolution d'oxydes dans la cryolithe. [93 à 98]. Ils ont montré que pour tous les oxydes étudiés cette enthalpie est positive. La valeur pour la silice n'a malheureusement pas pu être mesurée à cause de sa trop lente vitesse de dissolution dans ce solvant [97]. On peut cependant déduire de ces travaux, pour diverses bonnes raisons, que cette dissolution est également endothermique. Cette curieuse variation positive d'enthalpie de dissolution des oxydes dans la cryolithe signifie que vers  $1000^\circ C$  le  $\Delta H$  de dissolution comprenant l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques entre ces 2 composés est positif. L'opération de dissolution étant spontanée, sa variation d'énergie libre  $\Delta G$  est négative; il faut donc que la variation d'entropie  $\Delta S$  soit positive et suffisamment importante pour que, en valeur absolue  $T\Delta S > \Delta H$  puisque  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ . On peut écrire globalement que  $\Sigma\Delta H$  réactions chimiques +  $\Sigma\Delta H$  effets physiques  $> 0$ .

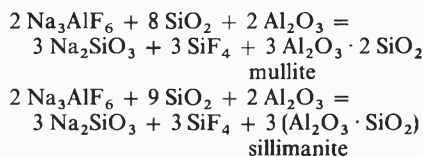
Le 2e terme étant sans doute faible, il est nécessaire que la somme des effets chimiques soit fortement positive. Ce problème très important pour une meilleure connaissance de la constitution de ces solutions justifierait une étude plus approfondie. Nos travaux [48] ont montré que lors de la dissolution de  $SiO_2$  dans  $Na_3AlF_6$ , il y a toujours

un faible dégagement de  $SiF_4$ ; une étude effectuée dans notre laboratoire [66] par la méthode de transport, en faisant barboter de l'argon dans le bain à une vitesse telle que l'équilibre soit toujours atteint, a donné les résultats suivants exprimés en pression de vapeur.

après 2 h. de barbotage 40 mbars  $SiF_4$   
 après 24 h. de barbotage 4 mbars  $SiF_4$

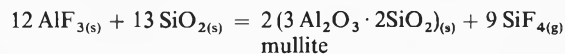
Ces résultats concordent mal avec ceux de Grjotheim et al. [104] qui montrent un fort dégagement de  $SiF_4$ ; cela peut provenir de conditions différentes de travail, notamment de traces d'eau qui favorisent la formation de  $SiF_4$  comme nous l'avons observé lors de nos essais.

Diverses études ont été effectuées sur les réactions entre la silice et la cryolithe. La première publication est due à Ivanova [99] qui a opéré en creuset ouvert sur le ternaire  $Na_3AlF_6 - SiO_2 - Al_2O_3$ ; ces résultats, assez différents de ceux de Weill [92] sont concrétisés par les réactions suivantes:

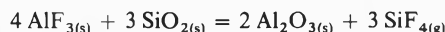


cette dernière réaction apparaissant peu vraisemblable, l'auteur en conclut que les silicates de Na et ceux de Al réagissent entre eux pour donner des aluminosilicates de sodium, notamment la néphéline  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , (les  $\Delta G_{1300^\circ C}$  de ces réactions étant selon elle resp. de  $-567,0$  et  $-295,4$  kJ ce qui est en accord avec notre étude sur la distillation sous vide de ce système (voir plus loin).

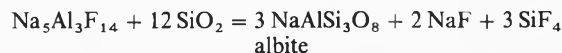
Locsei [100] dans une étude sur les réactions entre  $AlF_3$  et  $SiO_2$  conclut à la réaction suivante:



La formation de  $SiF_4$  commence à  $600^\circ C$  et devient intense entre  $800$  et  $1000^\circ C$  avec à cette dernière température formation de mullite. La réaction à basse température proposée par l'auteur est



Lors d'une étude sur le traitement thermique du béryl par  $Na_2SiF_6$ , Everest et al. [101] montrent que dans les conditions où les pertes en  $SiF_4$  sont faibles, le seul composé identifiable est la chiolithe,  $Na_5Al_3F_{14}$  alors que lorsqu'elles sont appréciables, ils retrouvent seulement la cryolithe et l'albite ce qui peut s'expliquer par la réaction,



Une étude plus complète des réactions entre la cryolithe et la silice a été effectuée par Snow et al. [102]; ils placent un petit récipient contenant 80 g de  $Na_3AlF_6$  et 15 g de  $SiO_2$  dans un tube chauffé à  $1010^\circ C$  à travers lequel



L'auteur suggère pour le mécanisme anodique la décharge primaire des ions  $O^{2-}$ . *Mattei* et al. [32] électrolysent à des températures au dessus du P.F. du Si, des mélanges  $SiO_2$ /oxydes métalliques et obtiennent, en accord avec la thermodynamique, du Si avec le système  $SiO_2/Li_2O$ , du K avec  $SiO_2/K_2O$  et pas de Si avec le système  $SiO_2/Rb_2O$ . En revanche, en opposition avec la thermodynamique, ils ne reçoivent pas de Si du système  $SiO_2/CaO$ . Ces auteurs ne proposent aucun mécanisme.

*Jørgensen* [33] en appliquant une tension externe à un système solide: Pt poreux |  $SiO_2$  pur | Si semiconducteur (type p), de telle sorte que l'interface Si |  $SiO_2$  soit négative, provoque une électrolyse avec diminution de l'épaisseur de la couche de  $SiO_2$ , dépôt de Si polycristallin sur le support de Si et dégagement d'oxygène sur l'électrode de Pt. Le  $SiO_2$  - électrolyte était formé en oxydant le Si du support par de l'oxygène vers  $850^\circ C$ . La mesure de la tension d'arrêt (ni électrolyse ni oxydation) lui permet, à l'aide de l'équation  $E_{stop} = \frac{\Delta G_f^\circ}{n \cdot F}$  dans laquelle  $E_{stop}$  est la tension d'arrêt,  $\Delta G_f^\circ$  l'énergie libre de formation de  $SiO_2$  et  $F$  la constante de Faraday, de calculer  $n$  le nombre d'électrons mis en oeuvre. La valeur ainsi trouvée est de 4 ce qui signifie qu'il faut 4 électrons pour déposer un atome de Si et former 2 atomes d'oxygène. L'auteur en déduit la présence d'ions  $Si^{4+}$  ou de cations contenant du Si et d'anions  $O^{2-}$  et que seuls ces derniers transportent le courant. Cela est en accord avec *Deville* [5] mais s'oppose à *Hampe* [12] et à *Dodero* [19]. *Lyakhovich* et al. [34] en électrolysant entre  $1050$  et  $1150^\circ C$  un bain constitué de  $SiO_2$  et de  $Na_2O$  obtiennent des siliciures sur des cathodes de fer Armco et d'acier; ils observent que la teneur en  $SiO_2$  du bain joue un rôle important dans ces opérations. Quoiqu'il en soit si l'on tient compte de l'énergie libre de formation des siliciures, la décharge du Si dans ce cas se justifie bien. Très peu d'études ont été réalisées sur les processus anodiques dans ces milieux. Il ressort cependant des travaux de *Dodero* et de *Jørgensen* que la formation de l'oxygène à l'anode est primaire; fait qui paraît bien établi aujourd'hui. Les métaux alcalins Na, K et Rb ne pouvant réduire  $SiO_2$  et pour d'autres raisons encore, l'hypothèse de *Dodero* sur leur formation primaire est à rejeter. Il n'en reste pas moins que l'obtention de Si dans ces milieux reste difficile à expliquer. Il faut se rappeler cependant que les mélanges d'oxydes forment une classe à part dans les sels fondus tant par leur structure que par leur comportement. Les ions pouvant être présents dans ces bains contenant  $SiO_2$  sont des anions silicates tels que  $SiO_3^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  etc. et peut-être aussi  $O^{2-}$  et les cations du métal de l'oxyde ajouté. On peut d'ailleurs penser que la silice lorsqu'elle est en excès dispose d'une certaine liberté et qu'elle peut être dissociée comme d'ailleurs les anions silicates et fournir en très faible quantité des ions  $Si^{4+}$  ou des cations contenant cet élément qui lors de l'électrolyse se

décharge à la cathode. Cette hypothèse est en bon accord avec la plupart des résultats obtenus avec ces bains.

## 6.2 Systèmes d'halogénures purs

On a pratiquement toujours affaire à des mélanges de fluorures généralement alcalins et/ou alcalino-terreux et de  $SiF_4$ . Ce dernier, normalement gazeux aux températures d'opération, est retenu dans ce bain, par formation avec ces fluorures, de silicofluorures alcalins ou alcalino-terreux. Tous les auteurs ayant effectué des électrolyses avec ce type de bains, ont obtenu sans difficulté du Si pur. Cela joue bien avec la thermodynamique, puisque contrairement aux oxydes l'énergie libre de formation de  $SiF_4$  à la température d'opération  $\Delta G_f^\circ_{temp., oper.}$  est moins négative que celles de NaF et KF. Une étude de mécanisme a été effectuée récemment par *Rose* et al. [105] sur le système  $K_2SiF_6 - LiF-NaF-KF$  par voltammétrie cyclique. A peu près en même temps *Elwell* et al. [106] entreprennent d'une façon plus approfondie une étude similaire sur le même système avec des cathodes stationnaires et tournantes. Ils en déduisent que le transfert d'électrons à l'interface électrolyte-cathode est l'étape déterminante de vitesse et que ce mécanisme est précédé par une réaction chimique qui serait pour les auteurs la dissociation de complexes polynucléaires du type  $Si_nF_{2n+2}$ . Cependant la formation de ce complexe apparaît impossible dans les conditions où les auteurs ont opéré; en effet, l'équation  $SiF_4 + Si = 2 SiF_2$  suivie de  $SiF_4 + n SiF_2 = Si_{n+1}F_{2(n+2)}$  capable de donner des composés de ce type est thermodynamiquement inacceptable. L'interprétation du mécanisme de cette réaction par les auteurs est malheureusement fondée sur une présentation erronée des résultats (les maximums de courant cathodique sont donnés comme décroissants avec l'augmentation de la vitesse de balayage). Néanmoins, les voltammogrammes présentés par *Elwell* et *Rao* font apparaître clairement que le courant anodique, mesuré lors du balayage de retour est nettement (jusqu'à plusieurs fois) plus grand que le courant cathodique correspondant. Une situation de ce genre ne peut s'expliquer que par la formation d'un alliage ou d'un composé entre le Si et le matériau de l'électrode (l'argent ou le graphite selon les indications des auteurs). Dans un tel cas le rapport entre les maximums des courants anodiques et cathodiques plus grand que 1 serait justifié par une attaque du matériau de l'électrode parallèlement à la redissolution anodique du Si. Il s'ensuit que dans ces conditions, toute considération à propos du mécanisme du dépôt cathodique et de la nature de l'espèce électroactive devient sans fondement. Quoiqu'il en soit, il semble raisonnable d'admettre aujourd'hui que le processus cathodique consiste en la décharge d'un cation contenant Si produit par la dissociation d'une particule chargée ou non et formant un atome de Si par un transfert de 4 électrons.

L'étude des processus anodiques dans ces milieux a généralement été délaissée, en dépit de l'intérêt évident qu'ils présentent pour une compréhension globale des phénomènes. *Olstowski* [37] cependant par électrolyse d'un mélange de LiF, NaF, KF et  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  obtient des siliciures et du Si amorphe sur cathode de Cu ou de Fe et détecte dans les gaz anodiques des fluorocarbones saturés et non saturés, du  $\text{SiF}_4$  et du  $\text{CO}_2$ . Ces 2 derniers composés n'étant cependant certainement pas de formation anodiques. *Watanabe* [108] dans une étude de milieux fluorés sans Si ni O, propose une décharge de l'ion  $\text{F}^-$  sur le carbone avec formation de fluorure de graphite qui se décompose thermiquement en C et  $\text{CF}_4$ , ce qui est en bon accord avec l'étude sur l'effet d'anode de *Calandra* et al. [109] dans du NaF pur fondu avec une anode de carbone.

### 6.3 Systèmes de fluorures et d'oxydes dont la silice

Lors de nos travaux dans ce domaine [51] nous avons proposé des mécanismes simples pour les électrolyses de solutions cryolithiques de silice, basés essentiellement sur des observations faites au cours des opérations et sur des mesures de tensions.

1) Obtention de Si de bonne pureté (de 99,9 et 99,99 %) même à densité de courant élevée. Les traces d'impuretés décelées proviennent d'éléments plus nobles que Si contenus dans les matériaux ou dans l'électrolyte. En particulier, Na qui pourrait faire l'objet d'une décharge primaire ne se retrouve en tout cas pas en quantité plus importante que les autres impuretés. Cela est en bon accord avec les travaux ultérieurs de *Olson* et al. [48, 49].

2) Les mesures de tensions de décomposition à courant nul sont toujours en bon accord soit en électrolyse directe soit en raffinage avec les tensions théoriques calculées à partir des valeurs thermodynamiques des réactions globales.

3) Les processus anodiques aboutissent à l'obtention d'oxygène sur anode inerte et d'un mélange de CO et de  $\text{CO}_2$  sur électrode de graphite, ce dernier phénomène faisant partie intégrante de la réaction électrochimique globale.

4) Les opérations de raffinage fonctionnent très bien selon ses principes de base;  $E_d$  mesuré avec une anode de Si est de 0,03 V et de 0,3 V pour une anode d'alliage Cu-Si.

5) Tenu compte des dispositifs électrochimiques utilisés, les rendements en courant sont bons.

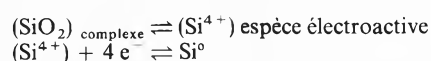
Nous proposons un processus cathodique consistant en une décharge d'ion  $\text{Si}^{4+}$  (certainement en très faible concentration) ou de cations contenant du Si et se déchargeant avec 4 électrons pour un atome de Si. A ce sujet, on peut faire les remarques suivantes; dans la

mesure ou la formule de *Nernst*  $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a$  (conc. ou activité du cation considéré) est applicable dans ce cas, on constate que même pour des concentrations faibles ou très faibles, l'espèce électroactive qui fournit le Si peut encore se décharger.

De son côté le processus anodique comprenait la décharge d'anions  $\text{O}^{2-}$  ou d'anions contenant de l'oxygène et formant un atome de cet élément pour un échange de 2 électrons.

Tous les auteurs qui à notre connaissance ont opéré avec des solutions de  $\text{SiO}_2$  dans des fluorures alcalins ou alcalino-terreux ont obtenu du Si à la cathode et de l'oxygène à l'anode inerte. Dans une série de travaux *Grjotheim* et al. dont nous avons déjà mentionné les principales publications ont montré que pour des mélanges ternaires  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  le Si se dépose seul jusqu'à une densité de courant de 20 A/dm<sup>2</sup> [57]. Selon ces auteurs les tensions de décomposition pratiques se rapprochent l'une de l'autre avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de telle sorte que ces 2 éléments finissent par se déposer simultanément. Il serait intéressant de connaître les tensions de décomposition de ces 2 oxydes en fonction de la composition du ternaire. De notre côté, nous avons obtenu du Si très pur dans ce milieu mais sans addition de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en tout cas jusqu'à 50 A/dm<sup>2</sup>.

Enfin une importante étude a été effectuée par *Frazer* et al. [107] sur les solutions cryolithiques de silice par chronopotentiométrie avec une cathode de Ni dans un large domaine de concentration de  $\text{SiO}_2$  et de densité de courant. A basse concentration et faible densité de courant les courbes obtenues sont mal définies ce que les auteurs attribuent à la proximité des potentiels de dépôt de Si et de Al. Pour des concentrations plus élevées, l'interprétation des chronopotentiogrammes aboutit à un mécanisme consistant en une première étape à lente prédissoiation d'un complexe de la silice produisant une espèce électroactive qui en 2e étape se décharge avec un jeu de 4 électrons pour un atome de Si.



La lente réaction chimique et l'interaction Si-Ni provoquent une courbure anormale de la courbe  $E = \ln(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}$  et une déviation de la valeur de n qui aurait dû être trouvée égale à 4. Par analogie avec des conclusions faites dans diverses études sur la formation de complexes dans les solutions cryolithiques de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  notamment de *Thonstad* [110] en particulier d'anions comprenant Al, O et F tels que  $\text{AlO}_x\text{F}_y^{(3-2x-y)}$ , les auteurs proposent que le complexe qui va fournir par dissociation l'espèce électroactive pourrait être un anion contenant Si, O et F. Cependant, hors l'analogie avec les solutions d'alumine, aucun argument, à notre connaissance, vient soutenir cette hypothèse qui est d'ailleurs en désaccord avec *Snow* et al. [102] qui ne mentionnent pas ce type de

composés et dont l'étude permet d'expliquer par ailleurs d'une façon satisfaisante le comportement de ces solutions.

D'ailleurs,  $\text{SiO}_2$  étant un oxyde à caractère notablement plus acide que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , son comportement dans les milieux cryolithiques est certainement très différent. En résumé, dans l'état actuel de nos connaissances, tant en ce qui concerne les systèmes à fluorures purs que ceux à base de cryolithe et de  $\text{SiO}_2$ , nous sommes en faveur de mécanismes relativement simples. Dans les 2 cas, on aurait à la cathode décharge d'espèces électroactives formées par dissociation dans une première étape d'un composé ou d'un ion. Les espèces électroactives les plus probables sont  $\text{Si}^{4+}$  ou un cation contenant Si, à l'exclusion de complexes comprenant les 3 éléments Si, O et F. Il semble raisonnable de proposer pour les processus anodiques des mécanismes du même type avec décharge de  $\text{O}^{2-}$  ou d'anions contenant O, sans pour autant exclure totalement l'oxydation d'une particule neutre.

Il est bien évident que pour voir plus clair dans ces problèmes, des études plus approfondies dans les domaines chimiques, physicochimiques, thermodynamiques et électrochimiques sont indispensables. Un effort tout particulier doit être fait en cinétique électrochimique.

Mais pour pouvoir accéder aux mécanismes du dépôt cathodique des métaux (et notamment du Si) à partir des mélanges de sels fondus il est nécessaire de disposer simultanément des informations sur la nature de l'espèce électroactive et sur la cinétique des réactions cathodiques. Il faut rappeler à ce propos que les mesures électrochimiques ne permettent pas en elles-mêmes la détermination de l'espèce électroactive, mais tout au plus peuvent faciliter le choix entre différentes espèces décelées, par exemple, par des méthodes spectroscopiques. D'importants progrès réalisés au cours des 10 dernières années en ce qui concerne l'étude des sels fondus par la spectroscopie *Raman* en ont fait un outil efficace pour l'identification d'ions complexes. Parmi les méthodes de mesure électrochimiques ce sont la voltammétrie à balayage linéaire de potentiel (la voltammétrie cyclique) et la chronopotentiométrie qui ont fourni le plus grand nombre d'informations sur les mécanismes réactionnels dans les sels fondus. La première de ces méthodes s'avère très utile surtout au stade initial d'une étude électrochimique permettant de mettre en évidence différentes réactions cathodiques (et aussi anodiques) et d'évaluer leur degré de réversibilité. La chronopotentiométrie semble par contre offrir des possibilités supérieures pour une étude quantitative des mécanismes de dépôt des métaux plus complexes faisant intervenir des réactions chimiques associées aux processus de transfert de charge à l'interface électrode/solution. Dans le cas des réactions chimiques, préalables ou successives à l'étape de transfert de charge, lentes ou moyennement rapides, la chronopotentiométrie rend

possible la détermination de leur constante de vitesse. Nous avons montré précédemment en citant quelques exemples de travaux récents que l'interprétation des courbes voltammétriques ou chronopotentiométriques se complique très fortement lorsque le métal formé à la cathode réagit avec le matériau de celle-ci. Pour éviter ce genre de difficultés, il semble préférable d'utiliser la cathode de même métal, sauf évidemment, dans le cas où celui-ci est attaqué par le sel fondu.

Pour terminer, nous voulons mentionner un article paru en 1982 de *Elwell et Feigelson* [111] intitulé «Electrodeposition of solar silicon» dont nous avons eu connaissance en fin de rédaction et dans lequel les auteurs font une revue des principaux travaux dans ce domaine en mettant l'accent sur les plus récents. Dans cet exposé, les aspects physicochimiques et mécanistiques ne sont cependant pas abordés.

## 7. Conclusions

L'extraction du silicium par voie électrochimique, directement ou par raffinage, montre depuis quelques années un net regain d'intérêt. Cela est principalement dû aux possibilités qu'elle présente d'obtenir par ces procédés des films de Si polycristallins et cohérents directement utilisables dans les piles photovoltaïques. En effet, le silicium reste actuellement le meilleur matériau pour la fabrication de ces cellules solaires, seul le coût élevé a empêché jusqu'ici son développement pour la production économique de l'énergie électrique. Or, la voie électrochimique si elle permettait, comme on peut l'espérer, la préparation directe de films convenables de Si, serait incontestablement d'un très grand intérêt. Le problème dès lors qui se pose aux chercheurs est celui de la morphologie, c'est-à-dire de la recherche des meilleurs paramètres pour obtenir des films d'épaisseur et de structure désirées. Dans cet exposé, nous avons fait une revue assez complète des différents procédés électrochimiques d'obtention du silicium. Il en ressort que les plus intéressants sont ceux utilisant des systèmes à halogénures seuls et peut-être davantage encore ceux à base de cryolithe et de silice.

L'auteur remercie le Dr. *J. Augustynski*, du Département de chimie minérale analytique et appliquée pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et notamment pour la part importante qu'il a prise à l'élaboration du chapitre sur les mécanismes électrochimiques.

## Bibliographie

- 1 *H. Davy*: Phil. Trans. 98, 333 (1808); 99, 86 (1809) et 100, 16 (1810) Gilb. Ann. 37, 186 (1811).
- 2 *J. J. Berzelius*: Gilb. Ann. 36, 89 (1810).
- 3 *J. Gay-Lussac et J. Thenard*: Rech. Physicochimiques 2, 55 (1811; Ann. Chim. Phys. 69, 20 (1809); Gilb. Ann. 32, 11 (1809).

- 4 *J. J. Berzelius*: Ann. Chim. Phys. (2) 27, 327 (1824); Pogg. Ann. 1, 222 (1824) et 26, 20 (1824).
- 5 *H. Sainte-Claire Deville C. R.*: Séances Acad. Sci. 39, 323 (1854) Ann. Chim. Phys. (3) 43, 31 (1856) et (3) 49, 69 (1857).
- 6 *F. Wöhler*: C. R. Séances Acad. Sci. 42, 323 (1856); Ann. Chim. Phys. (3) 47, 116 (1856); Pogg. Ann. 97, 484 (1856); Ann. Chem. Pharm. 97, 21, 267 (1856).
- 7 *F. Wöhler et H. Buff*: Ann. 103, 218 (1857); Nachr. Ges. Wiss., Göttingen; 18, 21 (1857) (cité par *W. Sundermeyer* Angew. Chem. 4, 233 (1965); Liebigs Ann. Chem. 125, 255 (1863).
- 8 *H. Pastor*: Sur une préparation de Si de haute pureté, Thèse Grenoble (1963).
- 9 *G. Gore*: Phil. Mag. (4) 7, 227 (1854); J. Pr. Chem. 61, 447 (1854).
- 10 *F. Ullik*: Ber. Wien Acad. 52, 115 (1865).
- 11 *G. Gore*: Chem. News 50, 113 (1884); Chem. Soc. Journ. 48, 110 (1885).
- 12 *W. Hampe*: Chem. Zeit. 12, 115 (1888).
- 13 *A. Minet*: C. R. Séances Acad. Sci. 112, 1215 (1891).
- 14 *H. N. Warren*: Chem. News 67, 303 (1893).
- 15 *T. Gross*: Elektrochem. Zeit. 10, 70 (1903).
- 16 *K. P. Batashev et A. Y. Zhurdin*: Metallurg. 2, 66 (1933); C. A. 27, 5250 (1933).
- 17 *M. S. Fortunatow*: Men. Inst. Chem. Ukrain Acad. Sci. 2, 257 (1935); C. A. 31, 4599 (1937).
- 18 *L. Andrieux et M. Dodero*: C. R. Séances Acad. Sci. 198, 753 (1934).
- 19 *M. Dodero*: Thèse Grenoble 1937; Bull. Soc. Chim. Fr. (5) 6, 209 (1939); C. R. Séances Acad. Sci. 208, 799 (1939); Colloque I.U.P.A.C. Münster (1954).
- 20 *A. Sanjurjo, L. Nanis, K. Saucier, R. Bartlett et V. Kapur*: J. Electrochem. Soc. 128, 179 (1981).
- 21 *A. Monnier*: Thèse Genève No 1573 (1971).
- 22 *W. Sundermeyer*: Thèse Göttingen (1957); Angew. Chem. 4, 232 (1965).
- 23 *W. Sundermeyer et L. M. Litz*: Chem.-Ing.-Techn. 65, 14 (1965).
- 24 *E. Enk et J. Nickl*: Brevet Allemand 1.092.890 (1959).
- 25 *W. M. Ingle*: Proc. 2nd E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. Berlin 702, (1979).
- 26 *G. Szekely*: Chem. News 98, 318 (1951).
- 27 *Y. A. Zyazev et A. I. Ezrielev*: Sib. Trudy Agron. Fyz. 13, 32 (1966).
- 28 *A. E. Austin*: U. S. Patent 3.990.953 (1976).
- 29 *Y. Takeda, R. Kanna, O. Yamamoto et T. R. Rama Mohan, C. H. Lee et F. A. Kröger*: J. Electrochem. Soc. 128, 1221 (1981).
- 30 *E. R. Bucker and J. A. Amick*: U. S. Pat. 4.192.720 (1980).
- 31 *J. O'M Bockris and A. K. Reddy*: Modern Electrochemistry V. 1 Chap. 6 (1970).
- 32 *R. C. de Mattei, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Electrochem. Soc. 128, 1712 (1981).
- 33 *P. J. Jorgensen*: J. Chem. Phys. 49, 1594 (1968).
- 34 *E. N. Lyakhovich, E. D. Shcherbakov, L. G. Voroshim et G. G. Panich*: Vestsi Akad. Navuk, Belarus S.S.R., Ser. Fiz-Tekh Navuk 3, 43 (1971) C. A. 75, 157554 (1971).
- 35 *H. V. Wartenberg*: Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 186 (1951).
- 36 *D. R. Stern and Q. H. McKenna*: U. S. Pat. 2.892.763 (1959).
- 37 *F. Olstowski*: U. S. Patent 3.022.233 (1959); C. A. 56, 15291 (1962).
- 38 *N. C. Cook*: U. S. Patent 3.024.177 (1959); U.S.P. Re 25 630 (1964).
- 39 *J. C. Giacometti*: Thèse Genève No 1379 (1964).
- 40 *R. Monnier et J. C. Giacometti*: Helv. Chim. Acta 47, 345 (1964).
- 41 *U. Cohen*: U. S. Patent 3.983.012 (1975).
- 42 *U. Cohen et R. A. Huggins*: J. Electrochem. Soc. 123, 381 (1976).
- 43 *U. Cohen*: U. S. Patent 4.142.946 (1977).
- 44 *R. C. de Mattei, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Cryst. Growth 44, 545 (1978).
- 45 *G. M. Rao, D. Elwell et R. S. Feigelson*: The Electrochem. Soc. Extended Abstract Los Angeles Meeting (oct. 1979) Abstr. 451, 125.
- 46 *G. M. Rao, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Electrochem. Soc. 127, 1940 (1979).
- 47 *G. M. Rao, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Electrochem. Soc. 128, 1708 (1981).
- 48 *J. M. Olson et K. L. Carleton*: J. Electrochem. Soc. 128, 2698 (1981).
- 49 *A. Kibbler, K. L. Carleton and J. M. Olson*: Spring Meeting Montréal Canada may 9-14, 1982, Extended Abstract, Abstr. No 53, 88.
- 50 *W. Beck*: Metal Industry 86 (3) 43 (1955).
- 51 *R. Monnier et D. Barakat*: Helv. Chim. Acta 40, 204 (1957); C. R. XXXI<sup>e</sup> Congrès Ind. Chim., Liège (1958).
- 52 *P. Mergault*: Thèse Paris (1958) p. 28.
- 53 *M. Rolin*: Thèse Paris (1950); Bull. Soc. Chim. Fr. 2, 35, 56 (1952).
- 54 *E. N. Shchetnikov, G. I. Belyaeva, N. G. Ilyushchenko et I. L. Shchetnikova*: Zh. Prikl. Khim 38 (1) 197 (1965); C. A. 62, 8672 (1965).
- 55 *K. Grjotheim, K. Matiasovsky, P. Fellner et A. Silny*: Can. Met. Quart. 10 (2) 79 (1971).
- 56 *G. Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Can. Met. Quart. 10 (3) 179 (1971).
- 57 *G. Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Can. Met. Quart. 10 (4) 281 (1971).
- 58 *G. Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Can. Met. Quart. 11 (3) 463 (1972).
- 59 *K. Grjotheim et K. Matiasovsky*: Hutn. LISTY 25 (12) 876 (1970); C. A. 74, 89944 (1971).
- 60 *K. Grjotheim*: Rev. Roum. Chim. 17(5) 812 (1972); C. A. 77, 82885 (1972).
- 61 *K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Chem. Zvesti 27 (2) 165 (1973); C. A. 79, 111 116 (1973).
- 62 *K. Grjotheim et K. Matiasovsky*: Electrodeposition Surf. Treat. 3 (4) 235 (1975).
- 63 *J. M. Olson*: Proc. Spring Meeting Electrochem. Soc. (St. Louis) 128, 74 (1978), Abstr. No 28.
- 64 *D. Elwell*: Solar Energy Mat. 5, 205 (1981).
- 65 *G. Bienvenu*: (EXTRAMET) Demande de brevet d'invention (France) No 800890 (1980).
- 66 Travaux effectués dans notre laboratoire (1960 à 1966), non publiés.
- 67 Travaux effectués en pilote (1960 à 1966), non publiés.
- 68 *R. Monnier et D. Barakat*: U. S. Patent 3.219.561 (1965).
- 69 *R. Monnier, D. Barakat et J. C. Giacometti*: U. S. Patent 3.254.010 (1966).
- 70 *D. Barakat et H. Keller*: U. S. Patent 3.405.043 (1968).
- 71 *P. Mergault*: Bull. Soc. Chim. Electr. 70, 1 (1956).
- 72 *Y. Hayakawa et H. Kido*: J. Electrochem. Soc. Japan 20, 263 (1952); C. A. 47, 25 (1953); Sciences Repts. Saitama Univ. 1, 37; C. A. 48, 11170 (1954).
- 73 *H. Kido*: Sciences Repts. Saitama Univ. 1A, 165 (1954); C. A. 49, 13747 (1955).
- 74 *T. Yamaguchi et T. Takei*: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 53, 284 (1959); C. A. 54, 17026 (1960).
- 75 *M. Rolin*: Bull. Soc. Chim. Fr. 939 (1962) et 1035 (1963).
- 76 *T. Matsushima et K. Ono*: Keikisoku 15, 37 (1965); C. A. 68, 6942 (1968).
- 77 *R. Monnier et P. Grandjean*: Helv. Chim. Acta 43, 2163 (1960).
- 78 *R. Monnier, P. Grandjean, P. Zahler, J. L. Blanc et T. Toia*: Helv. Chim. Acta 44, 1862 (1961).
- 79 *R. Monnier, P. Grandjean et J. Zahler*: Helv. Chim. Acta 46, 2966 (1963).

- 80 *J. Hinden*: Thèse Genève No 1684 (1974).
- 81 *J. Hinden, J. Augustynski et R. Monnier*: *Electrochim. Acta* 20, 629 (1975).
- 82 *J. Hinden, J. Augustynski et R. Monnier*: *Electrochim. Acta* 21, 459 (1976).
- 83 *P. Tissot*: Thèse Genève No 1378 (1964).
- 84 *R. Monnier et P. Tissot*: *Helv. Chim. Acta* 47, 2203 (1964).
- 85 *R. Monnier, P. Tissot et P. Pearson*: *Helv. Chim. Acta* 49, 67 (1966).
- 86 *D. Tzanos*: Thèse Genève No 1502 (1969).
- 87 *R. Monnier, P. Tissot et D. Tzanos*: *Helv. Chim. Acta* 52, 596 (1969).
- 88 *K. Grjotheim*: Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis Thèse Trondheim (1956).
- 89 *M. Rolin*: La physicochimie des bains d'électrolyse de l'aluminium Inst. National des Sciences appliquées de Lyon (1975) p. 15.
- 90 *A. Staronka, H. Pham et M. Rolin*: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 5 (2) 112 (1968).
- 91 *A. I. Belyaev*: *Fiz. Khim., Osnovy Electrometallurgii Alyumina* Moscow (1947).
- 92 *D. F. Weill and W. S. Fyfe*: *J. Electrochem. Soc.* 111, 582 (1964).
- 93 *C. Nicollin*: Enthalpie de dissolution Thèse Lyon (1965).
- 94 *C. Eyraud*: *C. R. Séances Acad. Sci.* 238, 1511 (1954).
- 95 *C. Nicollin, J. Lenoir, L. Sicard et C. Eyraud*: *J. Chim. Phys.* 60, 1372 (1963).
- 96 *G. Gross et M. Rolin*: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 568 (1966).
- 97 *C. Nicollin, J. Lenoir et C. Eyraud*: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 550 (1967).
- 98 *C. Nicollin, J. Lenoir et C. Eyraud*: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4184 (1967).
- 99 *L. I. Ivanova*: *Izv. Vyssh. Ucheb Zavedenii, Khim. i Khim. Teknol.* 3970 (1960); *C. A.* 55, 12 132 (1961).
- 100 *B. Locsei*: *Acta Chim. Acad. Sc. Hung.* 33, 197 (1962) et 54, 1 (1967).
- 101 *D. A. Everest, E. Napier et R. A. Wells*: *High Temp. Refract. Metals* Ed. W. A. Krivsky 34, 113 (1965).
- 102 *R. J. Snow et B. J. Welch*: *Proc. Aust. Inst. Min. Met.* 241, 81 (1972).
- 103 *N. L. Schairer et J. F. Bowen*: *Am. J. Sci.* 25, 129 (1956); *C. A.* 50, 9127 (1956).
- 104 *K. Grjotheim et K. Matiasovskiy*: *Hutn. LISTY* 25 (12) 876 (1970).
- 105 *T. L. Rose, T. O. Hoover, R. A. Boudreau, S. H. White et R. D. Rauh*: *Proceeding of the third Symp. on Molten Salts, G. Mantov, M. P. Blander and G. P. Smith*: Editors p. 550 (1981).
- 106 *D. Elwell and G. M. Rao*: *Electrochim. Acta* 27, 673 (1982).
- 107 *E. J. Frazer et B. J. Welch*: *Electrochim. Acta* 22, 1179 (1977).
- 108 *N. Watanabe*: *Int. Soc. Electrochem. (ISE) 30th Meeting Trondheim*, 162 (1979).
- 109 *A. J. Calanda, C. M. Ferro and C. E. Castellano*: *Int. Soc. Electrochem. (ISE) 30th Meeting Trondheim*, 164 (1979).
- 110 *J. Thonstad*: *Electrochim. Acta* 14, 127 (1969).
- 111 *E. D. Elwell and R. S. Feigelson*: *Solar Energy Materials* 6, 123 (1982).