

УДК 544.654.2

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ СИСТЕМЫ LiCl–KCl–CsCl****© 2022 г. О. Б. Павленко^{a, b, *}, Ю. А. Устинова^a, С. И. Жук^{a, b},
А. В. Суздальцев^{a, b}, Ю. П. Зайков^{a, b}**^aУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: pavlenko.olga@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.09.2021 г.

После доработки 21.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

В работе изучена возможность применения систем LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ и LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ для электролитического получения кремния. Методом вольтамперометрии изучена кинетика электровыделения кремния на стеклоуглероде при температуре 480–550°C. Установлено, что электроосаждения кремния в условиях эксперимента протекают в одну 4-х электронную стадию и не является электрохимически обратимым. По результатам электрохимических измерений оценены коэффициенты диффузии ионов кремния в расплавах на основе системы LiCl–KCl–CsCl, которые составили $3.2 \cdot 10^{-5}$ и $7.2 \cdot 10^{-6}$ см²/с при температуре 480 и 550°C, соответственно, а также выбраны условия электроосаждения кремния. Исследована структура и морфология осадков кремния, полученных в потенциостатических условиях. Показано, что при уменьшении концентрации хлорида лития в расплаве происходит формирование осадков кремния от дендритов до волокон.

Ключевые слова: кремний, расплав, вольтамперометрия, электровыделение, электроосаждение, электролиз, дендриты, волокна

DOI: 10.31857/S0235010622010066**ВВЕДЕНИЕ**

Благодаря распространенности и свойствам, кремний широко применяется в микро- и наноэлектронике, солнечной энергетике, для изготовления полупроводниковых элементов, фотосенсоров и в других областях. В последнее время активно ведутся теоретические и экспериментальные исследования, направленные на разработку литий-ионных аккумуляторов с анодом на основе кремния, поскольку кремний в сравнении с углеродом обладает большей теоретической емкостью по литию [1]. Однако применимость кремния в той или иной области определяется структурой, морфологией и чистотой кремния. Задачами современных научных работ являются синтез нано- и микрогабаритных волокон кремния с воспроизводимыми структурными характеристиками [2], тонких пленок высокочистого кремния заданной морфологии, а также синтез кремния с контролируемым содержанием микропримесей элементов III или V группы периодической таблицы элементов [3].

Перспективными являются способы электролитического получения нано- и микрогабаритного кремния из расплавленных смесей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов с добавками соединений кремния (K₂SiF₆, SiO₂, Na₂SiF₆, SiCl₄) [2–20], характеризующиеся относительно низкими температурами (550–850°C), простотой исполнения и возможностью управляемого синтеза кремния с заданной структурой,

размерами и содержанием примесей. Так, в зависимости от условий электролиза и состава расплавленного электролита при электролизе могут быть получены сплошные осадки [2, 5, 6], в том числе тонкие пленки (до 450 нм) [10], микрокристаллические дендриты, нано- и микроразмерные волокна [4, 7–9, 12]. Наибольшее распространение для электроосаждения и электрорафинирования кремния получили расплавы на основе систем KF–KCl, в которые добавляют K_2SiF_6 и SiO_2 [5–11]. Несмотря на возможность относительно простого отделения полученного кремния от водорастворимого электролита (KF–KCl), применение таких расплавов сопровождается разрушительным воздействием KF на материалы электролизера, требует относительно высокой рабочей температуры процесса (690–780°C) и, как результат, характеризуется низкой термической устойчивостью соединений кремния в расплаве. Также необходимо удаление примесей типа H_2O , HF из KF при подготовке расплавленной смеси KF–KCl.

Для снижения агрессивности электролита и температуры процесса, а также с целью повышения чистоты получаемого кремния могут быть использованы электролиты на основе легкоплавких хлоридов щелочных металлов.

В данной работе исследована возможность электроосаждения кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl–KCl–CsCl с добавкой K_2SiF_6 при температурах 480–550°C.

Эвтектика LiCl–KCl–CsCl с температурой плавления около 260°C [21] ранее была использована для получения аммиака [22], электроосаждения лантаноидов [23] и электрорафинирования урана [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление расплавов

Расплавы LiCl–KCl–CsCl для электрохимических измерений и электролизных испытаний готовили из индивидуальных реагентов LiCl квалификации х. ч., KCl квалификации х. ч. и CsCl квалификации о. с. ч. (АО “Вектон”, Россия, СПб), которые нагревали в условиях вакуума, плавил в атмосфере аргона и затем подвергали зонной перекристаллизации [25]. Полученные хлориды после зонной перекристаллизации смешивали в заданных пропорциях в аргоновом перчаточном боксе (ЗАО “Спектроскопические системы”, Россия) с контролируемым содержанием примесей (влаги и кислород – до 0.1 ppm) и переплавляли в стеклоуглеродном тигле при температуре 800°C. Состав полученной солевой смеси контролировали путем спектрального анализа образца смеси и по значению температуры ликвидуса расплава, которую определяли термическим анализом и методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449F1 Jupiter (NETZSCH, Германия).

В качестве кремнийсодержащей добавки использовали K_2SiF_6 квалификации х. ч. (АО “Вектон”, Россия), который предварительно очищали от кислородсодержащих примесей и влаги HF-фторированием: K_2SiF_6 смешивали с NH_4F , поэтапно нагревали до 450°C и выдерживали при данной температуре в течение 6 ч [10]. Очищенный K_2SiF_6 хранили в перчаточном боксе и добавляли в расплав LiCl–KCl–CsCl непосредственно перед измерениями. Время и полноту растворения навески K_2SiF_6 определяли в отдельных экспериментах по изменению содержания кремния после ее загрузки в расплав.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона в герметичной кварцевой реторте, которую размещали в печи сопротивления. Схема реторты указана на рис. 1.

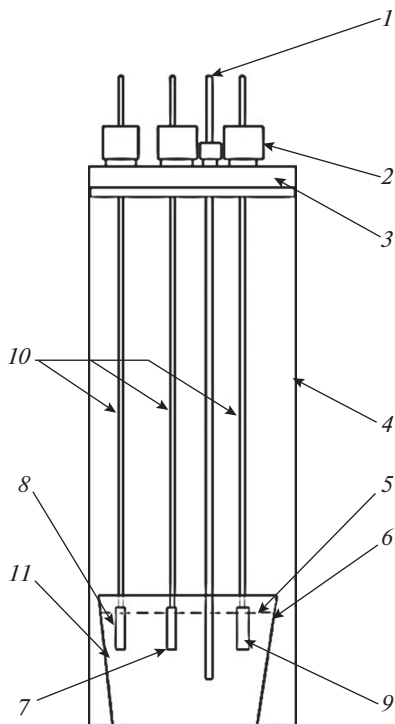


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки: 1 – термопара; 2 – пробки из вакуумной резины; 3 – фторопластовая крышка; 4 – кварцевая реторта; 5 – уровень расплава внутри стакана; 6 – стеклоуглеродный тигель; 7 – рабочий электрод (стеклоуглерод); 8 – электрод сравнения (Si); 9 – вспомогательный электрод (Si); 10 – молибденовые токоподводы; 11 – расплав.

Стеклоуглеродный тигель 6 с исследуемым электролитом размещали на дне кварцевой реторты 4, которую закрывали фторопластовой крышкой со штуцерами 3, в которых при помощи резиновых пробок 2 крепили термопару 1, стеклоуглеродный рабочий электрод 7, кремниевый противоэлектрод 9 и кремниевый квазиэлектрод сравнения 8. Фотографии электродов приведены на рис. 2. Токоподводы к рабочему электроду и противоэлектроду, а также потенциалосъемник электрода сравнения выполняли из молибденовых стержней диаметром 3 мм, которые экранировали кварцевыми трубками для защиты от вероятных возгонов солей.

Температуру печи и расплава задавали и контролировали при помощи термопары S-типа, терморегулятора “Варта ТП-703” и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электрохимические измерения

Параметры и закономерности электроосаждения кремния из исследуемого расплава исследовали методом циклической вольтамперометрии, после чего проводили электроосаждение кремния на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме. Для измерений и электролиза использовали потенциостат-гальваностат AutoLAB 302N с ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды) с пределом по току 1 А. С целью определе-



Рис. 2. Электроды для исследования: *а* – стеклоуглеродный рабочий электрод в графитовой втулке; *б* – кремниевый противоэлектрод; *в* – кремниевый квазиэлектрод сравнения.

ния и компенсации омического падения напряжения измерительной цепи использовали процедуру прерывания тока (I-Interrupt).

Анализ катодных осадков

После проведения электролиза осадки извлекали из расплава, остужали и затем очищали от электролита путем многократной промывки в дистиллированной воде в условиях ультразвукового диспергирования с использованием диспергатора SONOPULS UW mini 20 (Bandelin Electronic GmbH, Германия). Содержание кремния, основных и примесных элементов в расплаве до и после электрохимических измерений и электролиза определяли спектрально-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США). Структуру и элементный состав катодного осадка определяли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 4LMS (TESCAN, Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты хроновольтамперных измерений

Предварительные электрохимические измерения и попытки электроосаждения кремния были проведены из расплава эвтектического состава (мас. %) 30.3LiCl–15.3KCl–54.4CsCl с добавкой 1 мас. % K_2SiF_6 (0.13 мас. % кремния) при температуре 300–350°C, однако плотность тока электроосаждения кремния в данной системе не превышала 1 мА/см², а содержание кремния в расплаве после электролиза составило 0.02 мас. %. Такой результат может быть обусловлен относительной термической устойчивостью K_2SiF_6 и низкими константами скоростей обменных реакций K_2SiF_6 с компонентами расплава при 300°C.

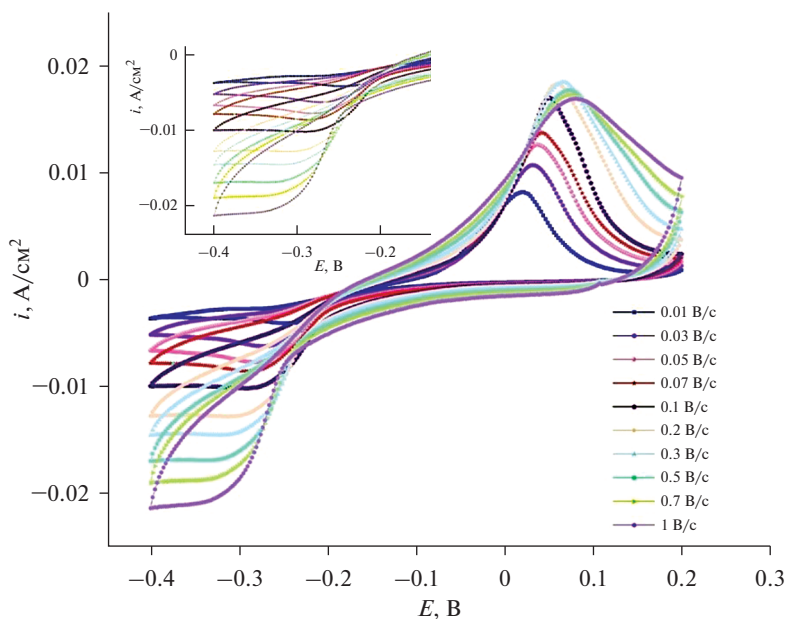


Рис. 3. Циклические хроновольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве (мас. %) 30.3LiCl–15.3KCl–54.4CsCl–1LiF–0.05K₂SiF₆ при 480°С и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 1.0 В/с.

Для повышения усвоения кремния хлоридным расплавом следующие серии измерений были выполнены в расплаве с добавкой фтор-ионов, а также в расплаве с повышенным содержанием катионов щелочного металла большего радиуса (цезия), которые увеличивают комплексообразующую способность кремния (энергию связей в комплексных анионах MeF_x^{z-}) [26]. А именно,

- в расплаве эвтектического состава (мас. %) 30.3LiCl–15.3KCl–54.4CsCl с добавками 1 мас. % LiF и 0.05 мас. % K₂SiF₆ при повышенной температуре (480°С);
- в расплаве (мас. %) 8.7LiCl–9.8KCl–81.5CsCl ($t_{ликв} = 436°С$) с добавкой 1.17 мас. % K₂SiF₆ при температуре 550°С.

На рис. 3 показаны циклические хроновольтамперограммы, характеризующие кинетику электроосаждения и электроокисления кремния на стеклоуглероде в расплаве LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ при температуре 480°С и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1 В/с.

Электровосстановление ионов кремния начинается при потенциалах отрицательнее –0.1 В относительно потенциала кремниевое квазиэлектрода сравнения, при этом в области потенциалов около –0.3 В формируется один четкий пик электровосстановления. При увеличении скорости развертки потенциала с 0.01 до 1 В/с потенциал пика электровосстановления ионов кремния смещается с –0.25 до –0.34 В. Это указывает на то, что исследуемый катодный процесс не является электрохимически обратимым. На анодной ветви хроновольтамперограмм имеется один четкий пик электроокисления кремния, потенциал которого при повышении скорости развертки смещается в область положительных значений.

Из представленных зависимостей можно предположить, что электроосаждение кремния протекает в одну стадию по реакции (1):



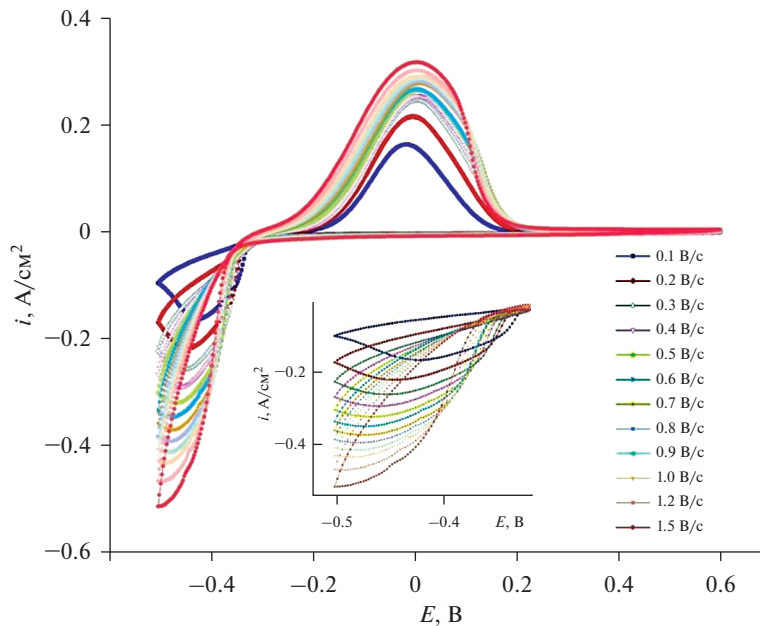


Рис. 4. Циклические хроновольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве (мас. %) $8.7\text{LiCl}-9.8\text{KCl}-81.5\text{CsCl}-1.17\text{K}_2\text{SiF}_6$ при 550°C и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 1.5 В/с.

На рис. 4 показаны циклические хроновольтамперограммы, характеризующие кинетику электроосаждения и электроокисления кремния на стеклоуглероде в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 550°C и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1.5 В/с.

Электровосстановление ионов кремния начинается при потенциалах отрицательнее -0.3 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. При увеличении скорости развертки потенциала с 0.1 до 1.5 В/с потенциал пика электровосстановления ионов кремния смещается от -0.42 до -0.5 В. Это указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым, при этом электроосаждение кремния протекает в одну стадию по реакции (1).

Оценка коэффициента диффузии ионов кремния

На основании проведенных электрохимических измерений были оценены коэффициенты диффузии ионов кремния по уравнениям для обратимого процесса с осаждением твердого осадка и необратимого электрохимического процесса [27]:

$$I_p = 0.611 \cdot (zF)^{3/2} (RT)^{-1/2} ScD^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (2)$$

$$I_p = 0.496 \cdot zF(\alpha \cdot zF)^{1/2} (RT)^{-1/2} ScD^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (3)$$

где: z – число электронов, $z = 4$; α – коэффициент переноса заряда; F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; D_{Si} – коэффициент диффузии ионов кремния, cm^2/s ; I_p – пик катодного тока, А; S – площадь электрода, cm^2 ; C_{Si}^0 – мольная концентрация ионов

Таблица 1. Коэффициенты диффузии ионов кремния в расплавах на основе систем LiCl–KCl–CsCl и KF–KCl

| Расплав, мас. % | C_{Si}^0 , моль/см ³ | t , °C | ρ , г/см ³ | D_{Si} , см ² /с | |
|---|--------------------------------------|----------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | | | | ур. (2) | ур. (3) |
| 30.3LiCl–15.3KCl–54.4CsCl–1LiF + + 0.05K ₂ SiF ₆ | $5.43 \cdot 10^{-6}$ | 480 | 2.37 [28] | $8.22 \cdot 10^{-6}$ | $3.2 \cdot 10^{-5}$ |
| 8.7LiCl–9.8KCl–81.5CsCl + 1.17K ₂ SiF ₆ | $1.42 \cdot 10^{-4}$ | 550 | 2.65 [28] | $2.4 \cdot 10^{-6}$ | $7.2 \cdot 10^{-6}$ |
| 60.4KF–38.8KCl + 0.8K ₂ SiF ₆ | $6.65 \cdot 10^{-5}$ | 750 | 1.83 | $2.4 \cdot 10^{-6}$ [2] | $5.5 \cdot 10^{-6}$ [2] |

кремния, моль/см³; v – скорость развертки потенциала, В/с; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(К · моль); T – температура, К.

Мольную концентрацию ионов кремния рассчитывали по формуле $C_{Si}^0 = \omega_i \rho / M_i$, где ω_i – массовая доля K₂SiF₆; ρ – плотность расплава, г/см³; M_i – молярная масса K₂SiF₆, г/моль.

Результаты оценки приведены в табл. 1. Значения коэффициентов диффузии, оцененные по уравнению (3), составили $3.2 \cdot 10^{-5}$ и $7.2 \cdot 10^{-6}$ см²/с при температуре 480 и 550°C, соответственно. Там же для сравнения приведены значения коэффициентов диффузии ионов кремния в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆ при 750°C.

Стоит отметить, что значения коэффициентов диффузии оценены для процесса, протекающего в условиях диффузионных затруднений, хотя отсутствие обратимости исследуемого процесса может быть связано с замедленным разрядом кремния из прочных кремнийсодержащих комплексных анионов, а также замедленными химическими реакциями в расплаве.

Электролизные испытания

На основании электрохимических измерений для электроосаждения кремния из расплавов LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ и LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ были выбраны следующие параметры: потенциостатический электролиз при потенциале –0.4 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения и температуре от 480 до 550°C.

На рис. 5 представлены микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглеродном электроде в результате 10-часового электролиза расплава 30.3LiCl–15.3KCl–54.4CsCl–1LiF с добавкой 0.05K₂SiF₆. Видно, что полученный кремний представлен дендритами разветвленной формы длиной 10–20 мкм и толщиной 0.5–2 мкм.

На рис. 6 представлены SEM-микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглеродном электроде в результате 3-часового электролиза расплава 8.7LiCl–9.8KCl–81.5CsCl с добавкой 1.17K₂SiF₆. В данном случае были получены упорядоченные волокна кремния воспроизводимой структуры с толщиной от 1 до 10 мкм.

Таким образом, полученные в работе результаты указывают на принципиальную возможность использования легкоплавких расплавов на основе системы LiCl–KCl–CsCl с добавками K₂SiF₆ для электролитического получения дендритов и волокон кремния с управляемой структурой.

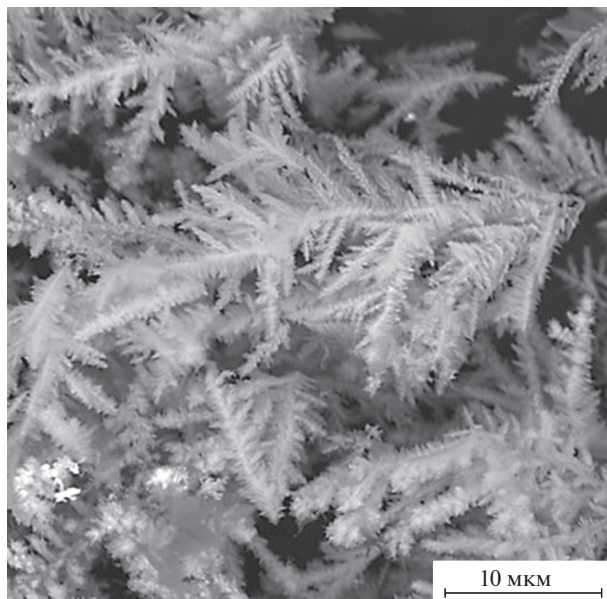


Рис. 5. Микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглероде при электролизе расплава (мас. %) $30.3\text{LiCl}-15.3\text{KCl}-54.4\text{CsCl}-1\text{LiF}-0.05\text{K}_2\text{SiF}_6$. Температура 480°C , длительность – 10 ч.

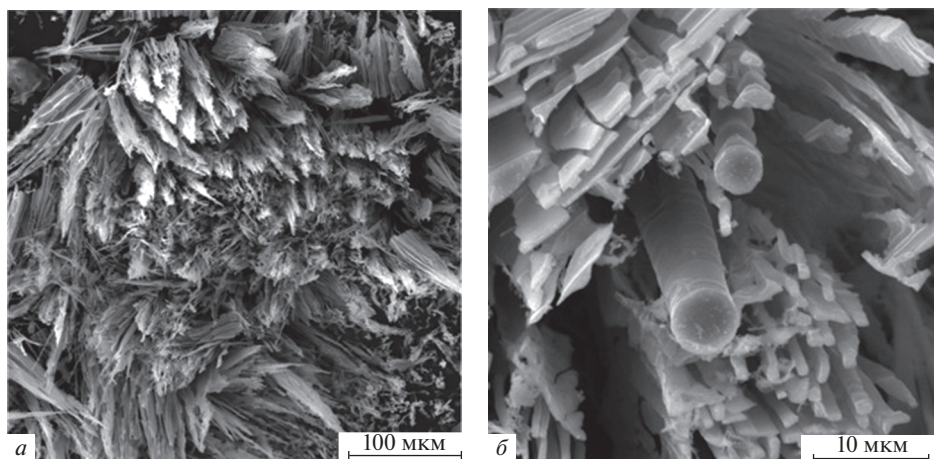


Рис. 6. Микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглероде при электролизе расплава (мас. %) $8.7\text{LiCl}-9.8\text{KCl}-81.5\text{CsCl}-1.17\text{K}_2\text{SiF}_6$. Температура 550°C , длительность – 3 ч.

ВЫВОДЫ

В работе изучена возможность применения систем $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{LiF}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ для электролитического получения кремния. Методом циклической вольтамперометрии изучена кинетика электровосстановления ионов кремния на стеклоуглероде при температуре $480-550^\circ\text{C}$. На основании полученных резуль-

татов показано, что исследуемый процесс протекает в одну 4-х электронную стадию и не является электрохимически обратимым, поскольку при повышении скорости развертки потенциала потенциал пика электровосстановления ионов кремния смещается в область отрицательных значений.

По результатам электрохимических измерений оценены коэффициенты диффузии ионов кремния в расплавах на основе системы LiCl–KCl–CsCl, которые составили $3.2 \cdot 10^{-5}$ и $7.2 \cdot 10^{-6}$ см²/с при температуре 480 и 550°C соответственно, а также выбраны условия электроосаждения кремния.

В потенциостатическом режиме (при потенциале –0.4 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения) проведено электроосаждение кремния из расплавов LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ и LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ при температуре 480 и 550°C, соответственно. В результате были получены осадки кремния в виде дендритов и волокон, в том числе, с воспроизводимой структурой.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037). Спектральный анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия образцов электролитов были выполнены с использованием оборудования и методик ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Galashev A.Y., Vorob'ev A.S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2021. **378**. P. 138143.
- Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–KI–K₂SiF₆ // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 441–454.
- Laptev M., Khudorozhkova A., Isakov A., Grishenkova O., Zhuk S., Zaikov Yu. // *J. Serbian Chemical Society*. 2021. **86**. P. 1–13. <https://doi.org/10.2298/JSC200917065L>
- Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава KCl–K₂SiF₆ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198.
- Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов // *Расплавы*. 1993. № 5. С. 42–49.
- Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF–KCl–K₂SiF₆ melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. № 8. P. H5135–H5138.
- Исаков А.В., Чанг К., Джанг С., Зайков Ю.П. Электрохимическое получение тонких пленок Si в расплавах KF–KCl–KI–K₂SiF₆ // *Цветные металлы*. 2017. № 11. С. 49–54.
- Чемезов О.В., Виноградов–Жабров О.Н., Аписаров А.П., Исаков А.В., Плаксин С.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. Структура нано- и микрокристаллических осадков кремния, полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве KCl–CsCl–KF–K₂SiF₆ // *Перспективные материалы: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества*. 2010. № 9. С. 277–282.
- Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2013. **13**. № 4. С. 201–204.
- Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P., Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. P. 042506.
- Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. № 9. P. D444–D448.
- Sharma I.G., Mukherjee T.K. A study on purification of metallurgical grade silicon by molten salt electrorefining // *Metallurgical Transactions B*. 1986. **17B**. P. 395–397.
- Li J., Ren H., Yin X., Lu J., Li J. Electrochemical behavior of Si(IV) on the mo electrode in the CaCl₂–CaF₂–CaO–SiO₂ melt // *Russ. J. Electrochem.* 2019. **55**. № 5. P. 392–400.

14. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. **45**. № 7. С. 797–803.
15. Naaberg G.M., Faniyeh L., Martinez A.M., Osen K.S. Electrodeposition of silicon from fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 2013. **100**. P. 226–228.
16. De Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplanting silicon and titanium in molten fluoride media // *J. Appl. Electrochem.* 1987. **17**. P. 294–302.
17. Bieber A.L., Massot L., Gibularo M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // *Electrochim. Acta*. 2012. **62**. P. 282–289.
18. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the NaCl–KCl–NaF–SiO₂ // *Metallurgical and material transaction B*. 2010. **41**. № 8. P. 1033–1137.
19. Cai Z., Li Yu., Tian W. Electrochemical behavior of silicon compound in LiF–NaF–KF–Na₂SiF₆ molten salt // *Ionics*. 2011. **17**. P. 821–826.
20. Бойко О.И., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. Электровосстановление Si(IV) из фторидно-хлоридного расплава // *Укр. хим. журн.* 1985. **51**. № 4. С. 385–390.
21. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия. 1977.
22. Jiarong Y., Wei W., Wei X. Electrochemical synthesis of ammonia in molten salts // *J. Energy Chemistry* 2020. **43**. P.195–207.
23. Kharina E.A., Kaychenkova R.Yu., Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V., Yamshchikov L.F. Potentiometric study of lanthanum containing melts based on the eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides // *AIP Conf.Proc.* 2015. 020037-1–020037-5.
24. Kui L., Jiajia S., Ligi Z., Yuxue S. The Application of low-melting LiCl–KCl–CsCl eutectic to electrodeposit uranium metal // *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**. № 13. P. 606–616.
25. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // *Изв. АН СССР. Неорг. мат.* 1982. № 11. С. 1917–1918.
26. Воробьев А.С., Суздальцев А.В., Галашев А.Е. Энергия связей в расплавленных системах M–Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K) // *Расплавы*. 2019. № 2. С. 156–166.
27. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. NY. 2001.
28. Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. *Электрохимия расплавленных солей*. М.: Металлургия, 1964.

ELECTRODEPOSITION OF SILICON FROM THE MELTS BASED ON THE LOW-MELTING SYSTEM LiCl–KCl–CsCl

O. B. Pavlenko^{1, 2}, Y. A. Ustinova¹, S. I. Zhuk^{1, 2}, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

²*The Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

In this work, the possibility of using the systems LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ and LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ for the electrolytic production of silicon has been studied. The kinetics of silicon electrowinning on glassy carbon at a temperature of 480–550°C has been studied by voltammetry. It was found that silicon electrodeposition under experimental conditions proceeds in one 4-electron stage and is not electrochemically reversible. Based on the results of electrochemical measurements, the diffusion coefficients of silicon ions in melts based on the LiCl–KCl–CsCl system were estimated, which amounted to $3.2 \cdot 10^{-5}$ and $7.2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s at temperatures of 480 and 550°C, respectively, and the conditions silicon electrodeposition. The structure and morphology of silicon deposits obtained under potentiostatic conditions have been investigated. It is shown that with a decrease in the concentration of lithium chloride in the melt, silicon precipitates form from dendrites to fibers.

Keywords: silicon, melt, voltammetry, electrowinning, electrodeposition, electrolysis, dendrites, fibers

REFERENCES

1. Galashev A.Y., Vorob'ev A.S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2021. **378**. P. 138143.

2. Zaykov Y.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ [Electrodeposition of silicon from a melt $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
3. Laptev M., Khudorozhkova A., Isakov A., Grishenkova O., Zhuk S., Zaikov Yu. // J. Serbian Chemical Society. 2021. **86**. P. 1–13. <https://doi.org/10.2298/JSC200917065L>
4. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ [Electrowinning of silicon from a melt $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$] // Rasplavy. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
5. Frolenko D.B., Martemyanova Z.S., Baraboshkin A.N., Plaksin S.V. Elektroosazhdeniye kremniya iz ftoridno-khlordnykh rasplavov [Electrodeposition of silicon from fluoride-chloride melts] // Rasplavy. 1993. № 5. P. 42–49. [In Russian].
6. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts // J. Electrochem. Soc. 2017. **164**. № 8. P. H5135–H5138.
7. Isakov A.V., Chang K., Dzhang S., Zaikov Yu.P. Elektrokhimicheskoye polucheniye tonkikh ple-nok Si v rasplavakh $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ [Electrochemical production of Si thin films in melts $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 49–54. [In Russian].
8. Chemezov O.V., Vinogradov-Zhabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaksin S.V., Povolotskiy I.M., Murzakayev A.M., Malkov V.B., Zaykov Yu.P. Struktura nano- i mikrokrystallicheskikh osadkov kremniya, poluchennykh elektroliticheskim rafinirovaniyem Si v rasplave $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ [Structure of nano- and microcrystalline silicon deposits obtained by electrolytic refining of Si in the melt $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$] // Perspektivnyye materialy: Funktsional'nyye nanomaterialy i vysokochistyye veshchestva. 2010. № 9. P. 277–282. [In Russian].
9. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhestovskiy M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaykov Yu.P., Shashkin A.P. Elektroliticheskoye polucheniye nanovolon kremniya iz rasplava $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ dlya kompozitsionnykh anodov litiy-ionnykh akkumulyatorov [Electrolytic production of silicon nanofibers from a melt $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ for composite anodes of lithium-ion batteries] // Elektrokhimicheskaya energetika. 2013. № 4. P. 201–204. [In Russian].
10. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P., Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. P. 042506.
11. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. № 9. P. D444–D448.
12. Sharma I.G., Mukherjee T.K. A study on purification of metallurgical grade silicon by molten salt electrorefining // Metallurgical Transactions B. 1986. **17B**. P. 395–397.
13. Li J., Ren H., Yin X., Lu J., Li J. Electrochemical behavior of Si(IV) on the mo electrode in the $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ melt // Russ. J. Electrochem. 2019. **55**. № 5. P. 392–400.
14. Kuznetsova S.V. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Vol'tamperometricheskoye issledovaniye elektrovosstanovleniya kompleksov kremniya v khlordno-ftoridnom rasplave [Voltammetric study of the electroreduction of silicon complexes in a chloride-fluoride melt] // Elektrokhiimiya. 2009. **45**. № 7. P. 797–803. [In Russian].
15. Haaberg G.M., Faniyeh L., Martinez A.M., Osen K.S. Electrodeposition of silicon from fluoride melts // Electrochim. Acta. 2013. **100**. P. 226–228.
16. De Lpinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplanting silicon and titanium in molten fluoride media // J. Appl. Electrochem. 1987. **17**. P. 294–302.
17. Bieber A.L., Massot L., Gibularo M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochim. Acta. 2012. **62**. P. 282–289.
18. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the $\text{NaCl-KCl-NaF-SiO}_2$ // Metallurgical and material transaction B. 2010. **41**. № 8. P. 1033–1137.
19. Cai Z., Li Yu., Tian W. Electrochemical behavior of silicon compound in $\text{LiF-NaF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$ molten salt // Ionics. 2011. **17**. P. 821–826.
20. Boyko O.I., Delimarskiy Yu.K., Chernov R.V. Elektrovosstanovleniye Si(IV) iz ftoridno-khlordnogo rasplava [Electroreduction of Si(IV) from a fluoride-chloride melt]. 1985. **51**. № 4. P. 385–390. [In Russian].
21. Posypayko V.I., Alekseyeva Ye.A. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynnye sistemy [Melting diagrams of salt systems. Triple systems]. M.: Khimiya. 1977. [In Russian].
22. Jiarong Y., Wei W., Wei X. Electrochemical synthesis of ammonia in molten salts // J. Energy Chemistry 2020. **43**. P.195–207.

23. Kharina E.A., Kaychenkova R.Yu., Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V., Yamshchikov L.F. Potentiometric study of lanthanum containing melts based on the eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides // AIP Conf. Proc. 2015. 020037-1–020037-5.
24. Kui L., Jiajia S., Ligi Z., Yuxue S. The Application of low-melting LiCl–KCl–CsCl eutectic to electrodeposit uranium metal // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. № 13. P. 606–616.
25. Shishkin V.Yu., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting] // Izv. AN SSSR. Neorg. mat. 1982. № 11. P. 1917–1918. [In Russian].
26. Vorob'yev A.S., Suzdal'tsev A.V., Galashev A.Ye. Energiya svyazey v rasplavlennykh sistemakh M–Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K) [Bond energy in molten systems M–Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K)] // Rasplavy. 2019. № 2. P. 156–166. [In Russian].
27. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
28. Antipin L.N., Vazhenin S.F. Elektrokimiya rasplavlennykh soley [Electrochemistry of molten salts]. M.: Metallurgiya, 1964. [In Russian].