

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ © 2022 г. Т. А. Гевел^{a, b, *}, С. И. Жук^{a, b}, Н. М. Леонова^a,
А. М. Леонова^a, А. В. Суздальцев^{a, b}, Ю. П. Зайков^{a, b}^aУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.v.suzdaltsev@at.urfu.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Кремний и композиты на его основе широко применяются для создания новых электрохимических устройств преобразования и накопления энергии. В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на разработку способов получения микро- и нано-размерного кремния из расплавленных солей. В связи с этим в данной работе методами циклической хроновольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии изучены базовые закономерности электроосаждения кремния на стеклоуглероде из расплава $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ при температуре 690°C. Показано, что электровосстановление ионов кремния на стеклоуглероде в условиях эксперимента протекает в одну электрохимически обратимую 4-х электронную стадию. Были определены формально-кинетические параметры электровосстановления ионов кремния в условиях нестационарной поляризации. По уравнению Берзинса-Делахея для электрохимически обратимого процесса оценен коэффициент диффузии электроактивных ионов, который составил $2.75 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. В гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 25 и 50 mA/cm^2 было произведено электроосаждение кремния на стеклоуглероде. В результате были получены осадки волокнистой морфологии со средним диаметром от 0.12 до 0.80 μm .

Ключевые слова: кремний, волокна, электрохимический анализ, электроосаждение, $KCl-CsCl$

DOI: 10.31857/S0235010622040041

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время набирает популярность развитие возобновляемых источников энергии, а также безопасных и эффективных энергетических систем нового поколения, соответствующих высоким экологическим стандартам и отвечающих всем требованиям современных технологий производства и использования энергии [1]. Так, в работе [2] предлагается схема, включающая преобразование солнечной энергии в электрическую, накопление и хранение электрической энергии во вторичных источниках тока (литий-ионных аккумуляторах) и своевременное использование сохраненной энергии для производства водорода в электролизерах. На это же указывают активные разработки в области создания новых эффективных фотоэлементов [3, 4], литий-ионных аккумуляторов [5–7] и твердооксидных топливных элементов для производства водорода [8, 9].

Одним из материалов для солнечной энергетики и литий-ионных аккумуляторов является кремний различных морфологий и аллотропных модификаций. На сегодняшний день, кремниевые солнечные панели составляют приблизительно 80% от

всех производимых фотоэлектрических преобразователей [4]. Но, представленные на рынке образцы фотоэлементов обладают низкой поглощающей способностью спектра солнечного излучения (не весь спектр и высокая отражающая способность) и относительно высокой стоимостью. Это обусловлено тем, что существующие способы получения кремния для фотоэлементов характеризуются использованием сложного оборудования, необходимостью тщательного контроля параметров процесса нанесения кремния, необходимостью использования реагентов повышенной чистоты, а также высокими потерями кремния [10, 11]. Аналогичными недостатками характеризуются аноды на основе кремния, которые являются перспективной заменой графитовым в литий-ионных аккумуляторах [5–7].

Для улучшения и стабилизации эксплуатационных характеристик фотоэлементов и анодов литий-ионных аккумуляторов требуются кремниевые материалы с воспроизводимой морфологией и управляемым содержанием примесей. Перспективными для синтеза кремния с управляемой морфологией и примесным составом являются способы электроосаждения из расплавленных солей, широко исследуемые разными научными школами [6, 12–23]. Авторы [12, 13] установили возможность осаждения кремния из расплава $CaCl_2-CaO-SiO_2$. Несмотря на использование наиболее дешевого источника кремния (SiO_2) и возможность глубокой очистки используемого расплава от примесей, способ характеризуется необходимостью тщательной очистки гигроскопичного расплава, нестабильностью состава кремнийсодержащих электроактивных ионов (образование силикатов разного стехиометрического состава) и низкими токами электроосаждения кремния. Фторидные и хлоридно-фторидные расплавы [14–18] обладают высокой растворимостью кремнийсодержащих соединений и стабильностью кремния, и высокими токами электроосаждения кремния. Однако дальнейшая работа с полученным осадком затруднена. Недостатками таких систем являются токсичность, повышенная химическая активность и относительная сложность отмывки кремния от остатков расплава. Для получения кремния наиболее оптимальным из исследованных фторидсодержащих расплавов являются водорастворимые системы $KCl-KF$ [19–22], но высокое содержание гигроскопичного KF приводит к повышенной химической активности и необходимости дополнительной очистки расплава от влаги и электроположительных примесей.

В наших предыдущих работах [6, 23] мы начали изучать возможность электроосаждения кремния из альтернативных расплавленных систем с пониженным содержанием фторидов. Так, несмотря на относительно высокую температуру и нестабильность кремнийсодержащих ионов в расплаве $KCl-K_2SiF_6$ при $790^\circ C$ была показана возможность регулируемого получения осадков кремния.

В данной работе изучены базовые закономерности электроосаждения кремния из системы $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ при температуре $690^\circ C$. Система $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ обладает меньшей температурой плавления, что позитивно скажется на устойчивости K_2SiF_6 , обладает меньшим давлением насыщенных паров при рабочей температуре, что существенно снижает унос за счет испарения расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление солей. Для приготовления расплава использовали индивидуальные хлориды KCl и $CsCl$ квалификации ХЧ (АО “Гранхим”), которые взвешивали в заданной пропорции, помещали в стеклоуглеродном стакане в герметичную кварцевую реторту и нагревали под вакуумом до температуры $300^\circ C$ и выдерживали при этой температуре в течение 2-х часов для удаления остатков влаги. После этого смесь нагревали до температуры $860^\circ C$ в атмосфере очищенного аргона, выдерживали в течение 2-х часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Полученную смесь хранили в сухом герметичном боксе, а непосредственно перед измерениями вместе с необхо-

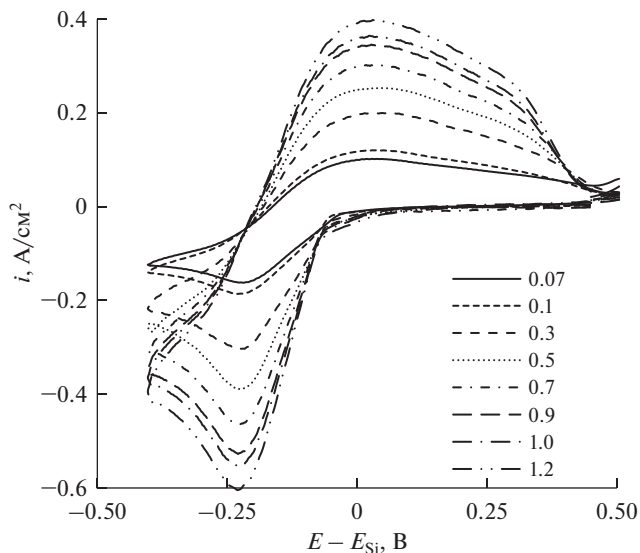


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C и скорости развертки потенциала от 0.1 до 1.5 В/с.

димым количеством K_2SiF_6 размещали в стеклоуглеродном тигле экспериментальной установки и нагревали до рабочей температуры. Гексафторсиликат калия предварительно подвергали гидрофторированию путем его поэтапного нагревания до 450°C в смеси с NH_4F [24].

Описание установки. Электрохимические измерения и электролизные испытания проводили в герметичной кварцевой реторте с атмосферой высокочистого аргона при температуре 690°C (рис. 1). Схема экспериментальной установки представлена в работах [6, 21]. Рабочую ячейку в кварцевой реторте помещали в печь сопротивления шахтного типа. Стенки реторты изнутри защищали от фторсодержащих возгонов никелевыми экранами. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым расплавом размещали на дне реторты, которую герметично закрывали фторопластовой крышкой. В крышке были выполнены отверстия с выходными штуцерами, в которых крепили экранированные кварцевыми трубками кремниевый противоэлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Рабочий электрод размещали коаксиально стенкам реторты в шлюзовом устройстве, позволяющем производить оперативную замену электрода после электроосаждения на нем кремния. Дополнительно в крышке были предусмотрены отверстия для термопары, входа–выхода газа. Герметизацию осуществляли при помощи пробок из вакуумной резины, а также стальных и пластиковых хомутов.

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

Электрохимические измерения. Электрохимические измерения проводили методами циклической хроновольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB и ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). Перед измерением электроды выдерживали в течение 30 мин в расплаве для установления стабильной (в пределах ± 5 мВ) разницы потенциалов между рабочим электродом и квазиэлектродом сравнения. С целью определения и компенсации омического па-

дения напряжения в измерительной цепи использовали методы импедансометрии и прерывания тока (I-Interrupt). Электроосаждение кремния проводили в гальваностатическом режиме с контролем величины потенциала катода на полированные стеклоуглеродные пластины с использованием PGSTAT AutoLAB. Анодом служил монокристаллический кремний *n*-типа.

Анализ осадков. По окончании электролизных испытаний осадки поднимали над расплавом, выдерживали в течение 30 мин в защитной атмосфере с целью стекания расплава, после чего охлаждали до комнатной температуры и извлекали из ячейки. С целью удаления остатков электролита полученный осадок вместе с подложкой помещали в кварцевую герметичную реторту с фторопластовой крышкой. В токе аргона осадок нагревали до 950°C и выдерживали в течение 6–8 ч. После охлаждения осадок счищали с подложки и промывали в бидистилляте в условиях ультразвукового диспергирования. Для удаления химически связанного кислорода осадки смешивали с NH₄F, загружали в стеклоуглеродный стакан, нагревали до 300°C и выдерживали в течение 3–5 ч в аргоне. Содержание кремния в расплаве до и после электрохимических измерений и электролиза определяли атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Морфологию полученных осадков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чешская Республика) с приставкой Xplore 30 EDS (Oxford, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические измерения. На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K₂SiF₆ при температуре 690°C при скорости развертки потенциала от 0.03 до 1.5 В/с (на рисунке представлена только часть зависимостей для улучшения наглядности рисунка). В катодной области цикла наблюдается один пик в области потенциалов от –0.1 до –0.35 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения, что соответствует одностадийному процессу электровосстановления ионов кремния по реакции:



В анодной области вольтамперограмм наблюдается пик электроокисления кремния при потенциале около 0 В, при этом спад анодного тока сохраняется вплоть до 0.4 В, что может быть связано с присутствием в системе ионов кремния низшей валентности и требует дополнительного изучения.

Для уточнения закономерностей исследуемого процесса на рис. 2 приведены зависимости потенциала катодного пика от натурального логарифма скорости развертки потенциала $E_p - \ln(v)$ и плотности тока катодного пика от корня квадратного скорости развертки потенциала $i_p - v^{0.5}$, полученные из вольтамперограмм. Из зависимости $E_p - \ln(v)$ следует, что в области исследуемых скоростей развертки потенциала исследуемый процесс является электрохимически обратимым и лимитируется диффузией кремнийсодержащих ионов к поверхности катода [25]. На это же указывает линейное увеличение плотности тока пика с ростом корня скорости развертки потенциала. Наличие отсекаемого отрезка на оси плотности тока зависимостью $i_p - v^{0.5}$ может быть обусловлено протеканием в исследуемой системе реакции конпропорционирования:



по причине вероятного наличия в исследуемом расплаве кремнийсодержащих ионов низшей валентности [26]. При этом, незначительное влияние реакции (2) на скорость (плотность тока) основного процесса (1) можно объяснить существенно большей кон-

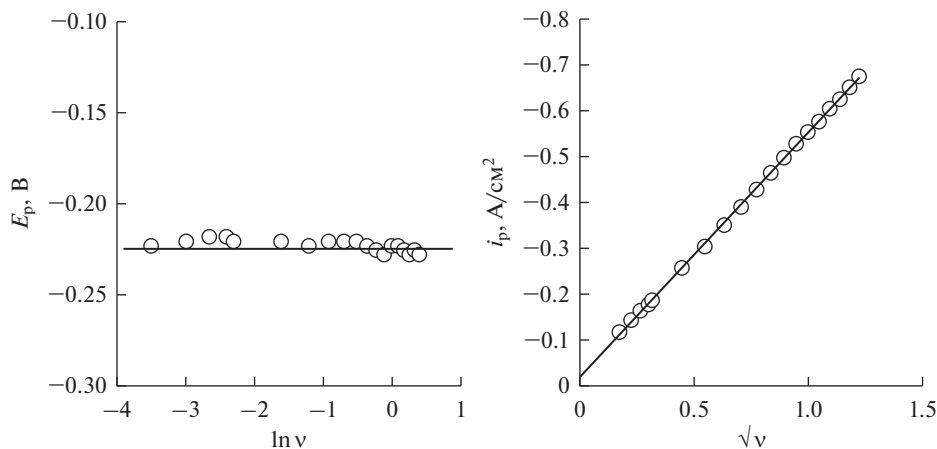


Рис. 2. Зависимости $E_p - \ln(v)$ и $i_p - v^{0.5}$ для системы KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C .

стантой скорости реакции (2) в сравнении с гетерогенной константой реакции (1). В этом случае реакция (1) является фоновой и не оказывает влияния на основные закономерности исследуемого процесса.

Для уточнения выводов, сделанных из зависимостей $E_p - \ln(v)$ и $i_p - v^{0.5}$, была дополнительно проанализирована зависимость разности потенциалов пика и полупика ($\Delta E = E_p - E_{p/2}$) от десятичного логарифма скорости развертки потенциала $\lg(v)$, позволяющая более четко разделить переход между лимитирующими факторами исследуемого процесса [25]. Предварительно для каждой скорости развертки потенциала определили потенциал катодного полупика ($E_{p/2}$) и рассчитали коэффициент переноса заряда (α) по уравнению [25]:

$$\alpha = \frac{-1.857RT}{zF(E_p - E_{p/2})}, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T – температура, К; z – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, 96487 Кл/моль.

Установив значение коэффициента переноса, которое составило от 0.4 до 0.5, определили модуль смещения потенциала пика $|\Delta E_p|$. Зависимость $|\Delta E_p|$ от логарифма скорости развертки потенциала может использоваться в качестве диагностического критерия при разнице скоростей в 10 раз, и для полной картины нами были рассчитаны данные для всех значений коэффициента переноса. Расчет производили по уравнению [25]:

$$|\Delta E_p| = \ln(10) \frac{RT}{2\alpha zF}. \quad (4)$$

Значения $|\Delta E_p|$, рассчитанные таким образом, представлены в виде зависимости $|\Delta E_p| - \lg(v)$ на рис. 3. Полученные значения зависимости укладываются на прямую, наклон которой меняется в пределах 10 мВ. Это означает, что исследуемый процесс является электрохимически обратимым, и в области исследуемых скоростей развертки потенциала переход характера процесса в квазиобратимую область не происходит.

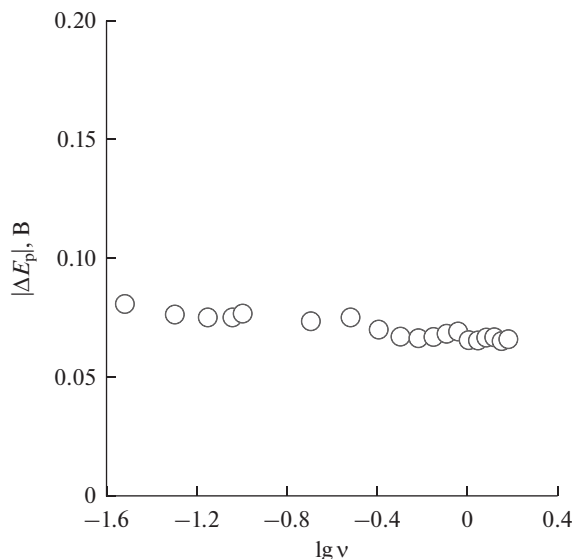


Рис. 3. Зависимость $|\Delta E_p| - \lg(v)$ для системы KCl–CsCl с 0.18 мол. % K₂SiF₆ при температуре 690°C.

Ввиду того, что исследуемый процесс лимитирован доставкой электроактивных ионов к поверхности электрода, для расчета коэффициента их диффузии использовали уравнение Бердзинса–Делахея [25]:

$$i_p = \frac{1.082z^{1.5}F^{1.5}D_{\text{ox}}^{0.5}C_{\text{ox}}^0v^{0.5}}{(\pi RT)^{0.5}}, \quad (5)$$

где D_{ox} – коэффициент диффузии окисленной формы, см²/с; i_p – плотность тока пика, А/см²; C_{ox}^0 – объемная концентрация окисленной формы, моль/см³. Число электронов принимали равным 4, а концентрацию C_{ox}^0 рассчитывали с использованием выражения:

$$C_{\text{ox}}^0 = \omega\rho/M, \quad (6)$$

где ω – массовая доля Si⁴⁺ в расплаве по анализу; ρ – плотность расплава, $\rho_t = 3.011 - 0.000866t$, г/см³ при 690°C [27]; M – молярная масса кремния, г/моль. В расчетах сделано допущение, что добавка 0.18 мол. % K₂SiF₆ не оказывает существенного влияния на плотность расплава KCl–CsCl.

Расчитанный с учетом этого коэффициент диффузии кремнийсодержащих ионов составил $2.75 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

На рис. 4 представлены вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на стеклоуглероде в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K₂SiF₆ при температуре 690°C и частоте реверса потенциала от 20 до 80 Гц (амплитуда импульса 10 мВ). Независимо от частоты реверса потенциала на зависимостях наблюдается один четкий пик, причем потенциал пика в условиях измерений был стабилен и составил 0.22–0.24 В относительно кремниевго квазиэлектрода сравнения. Это подтверждает выше полученные результаты, согласно которым исследуемый процесс является одностадийным и электрохимически обратимым.

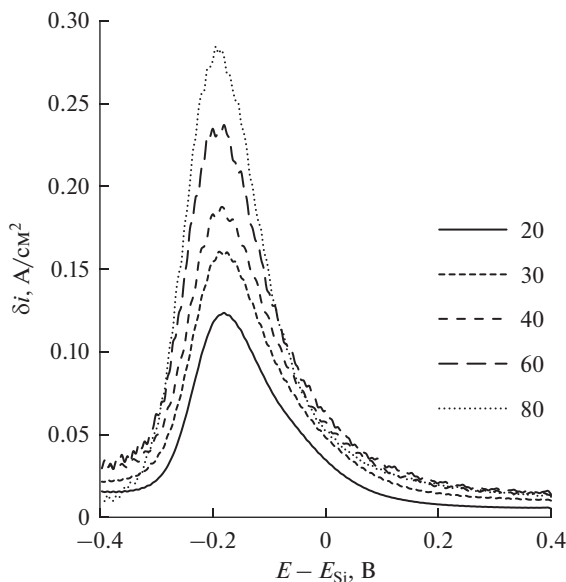


Рис. 4. Вольтамперные зависимости, полученные на стеклоуглероде в системе $\text{KCl}-\text{CsCl}$ с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при амплитуде 10 мВ и частоте реверса потенциала от 20 до 80 Гц.

Стабильность кремнийсодержащих ионов в расплаве. Стабильность концентрации кремнийсодержащих ионов в исследуемом расплаве спустя 1 ч после плавления смеси $\text{KCl}-\text{CsCl}$ с 0.18 мол. % K_2SiF_6 оценивали путем фиксации вольтамперограмм на стеклоуглероде с интервалом в 1 ч при скорости развертки потенциала 0.5 В/с. Для исключения влияния в расплаве растворения кремния и реакций кремнийсодержащих ионов с элементарным кремнием (диспропорционирование, конпропорционирование) на их концентрацию, противоэлектрод был изготовлен из стеклоуглерода, а кремниевый квазиэлектрод сравнения приводили в контакт с расплавом только в момент измерений (глубина погружения 1 мм). На рисунке 5 приведены области вольтамперограмм с катодным пиком электровосстановления ионов кремния, и величина плотности тока пика в зависимости от времени выдержки расплава при температуре 690°C. Величина плотности тока пика практически не меняется со временем, что указывает на относительно высокую стабильность концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве в рамках серии электрохимических измерений.

Электроосаждение кремния. По результатам электрохимических измерений для электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl}-\text{CsCl}$ с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C были выбраны следующие параметры: катодная плотность тока — не выше 75 мА/см², потенциал катода — от -0.15 до -0.25 В. Электроосаждение кремния осуществляли на стеклоуглеродные пластины при катодной плотности тока 50 и 25 мА/см² в течение 12 ч. При повышении катодной плотности тока выше 75 мА/см² потенциал катода резко смещался в область потенциалов выделения калия (отрицательнее -0.4 В).

На рис. 6 приведены фотографии, а на рис. 7 — микрофотографии полученного кремния. В ходе электролиза были получены хорошо сцепленные с катодом осадки бежевого цвета субмикронных частиц кремния, пропитанных солью. Из микрофотографий видно, что полученные в ходе электролиза расплава $\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ осадки

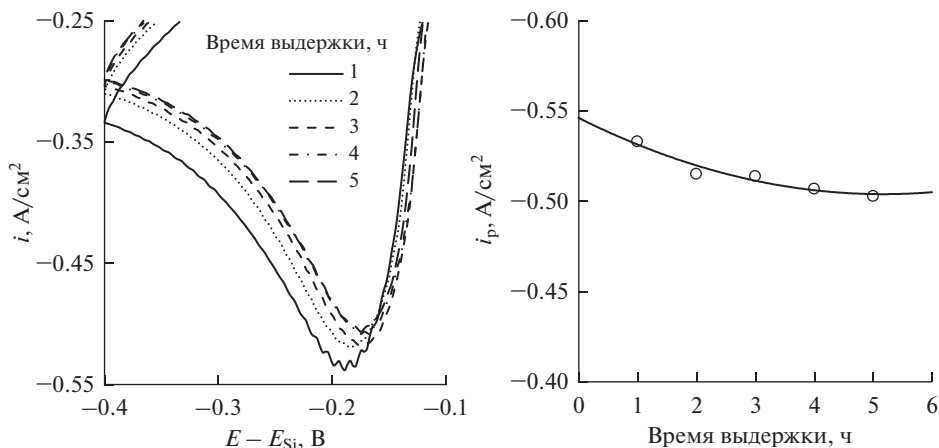


Рис. 5. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве $KCl-CsCl$ с 0.18 мол. % K_2SiF_6 и величина плотности тока пика в зависимости от времени выдержки расплава при температуре 690°C после плавления смеси.

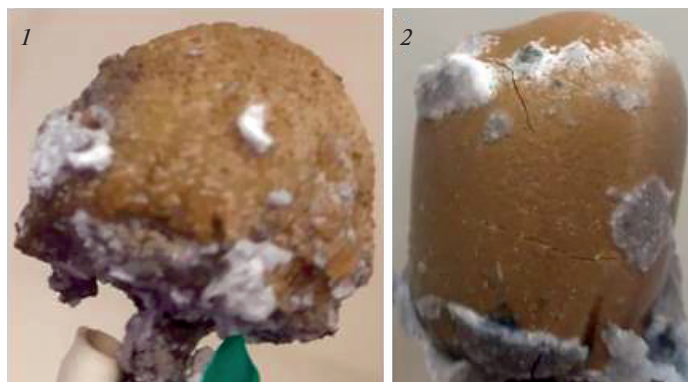


Рис. 6. Фотографии осадков кремния, полученных в ходе электролиза расплава $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ при температуре 690°C и катодной плотности тока 50 (1) и 25 (2) mA/cm^2 .

представлены волокнами кремния со средним диаметром от 0.12 до 0.80 мкм и аналогичны осадкам, полученным при электролизе расплава $KCl-K_2SiF_6$ [23]. При этом из микрофотографий видно, что понижение катодной плотности тока приводит к увеличению среднего диаметра волокон кремния. По данным микрорентгеноструктурного анализа, содержание кислорода в полученном кремнии составило от 4 до 15 мас. %, что вызвано проведением электроосаждения в кварцевой реторте и недостаточной отмывкой осадка.

На основании выполненных электрохимических измерений и электролизных испытаний можно сделать заключение о перспективности использования малофторидных систем $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ для электролитического получения кремния субмикронных рахмеров, при этом дальнейшая работа должна быть направлена на оптимиза-

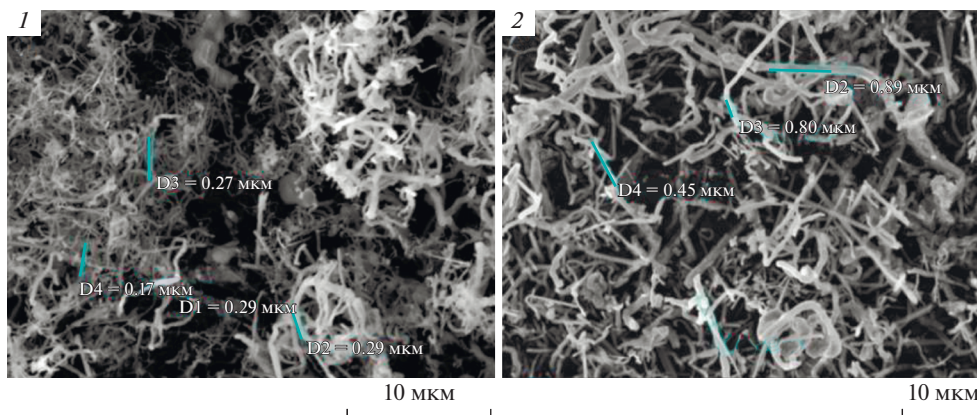


Рис. 7. Микрофотографии осадков кремния, полученных в ходе электролиза расплава $\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 690°C и катодной плотности тока 50 (1) и 25 (2) mA/cm^2 .

цию конструкции электролизера с целью минимизации кислородных примесей в осадке, оптимизацию состава расплава и параметров и электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами циклической хроновольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии были изучены основные закономерности электровосстановления ионов кремния на стеклоуглероде в расплаве $\text{KCl}-\text{CsCl}$ с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C . Установлено, что электроосаждение кремния на стеклоуглероде протекает в одну 4-х электронную стадию в условиях обратимой электрохимической реакции. При этом показано, что исследуемый процесс протекает на фоне дополнительного физико-химического процесса, которым может являться реакция конпропорционирования между кремнием и его катионами разной валентности. Данный аспект требует отдельного изучения, данные которого будут опубликованы и доложены в дальнейших работах.

С использованием вольтамперометрии оценена стабильность концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве $\text{KCl}-\text{CsCl}$ с 0.18 мол. % K_2SiF_6 во времени, которая за 5 ч выдержки снизилась не более чем на 8% (уменьшение величины плотности катодного пика с -0.545 до $0.512 \text{ A}/\text{cm}^2$).

На основании электрохимических измерений были определены параметры электролиза расплава $\text{KCl}-\text{CsCl}$ с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C и выполнено электроосаждение кремния на стеклоуглероде в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 25 и $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$. В результате были получены волокнистые осадки кремния со средним диаметром волокон от 2 до 10 μm .

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

Элементный состав расплавов и осадков кремния определяли на оборудовании ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganiyu S.O., Martínez-Huitle C.A. The use of renewable energies driving electrochemical technologies for environmental applications // *Current Opinion in Electrochem.* 2020. **22**. P. 211–220.

2. Li M., Deng H., Zhang Y., Hou C. A small hybrid Power system of photovoltaic cell and sodium borohydride hydrolysis-based fuel cell // *Micromachines*. 2021. **12**. 278.
3. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Grishenkova O.V., Trofimov A.A., Leonova A.M., Leonova N.M., Zaikov Yu.P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in $K_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$ melt on its photovoltaic response // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. № 12. 126503.
4. Sahoo M.K., Kale P. Restructured porous silicon for solar photovoltaic: A review // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. **289**. 109619.
5. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2015. **84**. № 8. С. 826–852.
6. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from $KCl-K_2SiF_6$ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences*. 2021. **11**. № 22. 10927.
7. Galashev A.E., Ivanichkina K.A. Computer study of silicene channel structure based on the transport of Li^+ // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2021. **95**. № 4. P. 724–729.
8. Trofimova T.T.S., Ostanina T.N., Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Trofimov A.A. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. **46**. P. 16857–16867.
9. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Vorob'ev A.S., Rakhmanova O.R., Katin K.P., Maslov M.M. Improved lithium-ion batteries and their communication with hydrogen power // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. **46**. P. 17019–17036.
10. Wu J.J., Chen Zh., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique // *Silicon*. 2017. **9**. P. 69–75.
11. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. (ed.) *Springer Handbook of Crystal Growth*. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
12. Jiang T., Xu X., Chen G.Z. Silicon prepared by electro-reduction in molten salts as new energy materials // *J. Energy Chemistry*. 2020. **47**. P. 46–61.
13. Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of $CaSiO_3$ // *Angew. Chem.* 2017. **129**. P. 14645–14649.
14. Suzuki Yu., Inoue Yo., Yokota M., Goto T. Effects of oxide ions on the electrodeposition process of silicon in molten fluorides // *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**. № 1. D564–D568.
15. Павленко О.Б., Устинова Ю.А., Жук С.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы $LiCl-KCl-CsCl$ // *Расплавы*. 2022. № 1. С. 49–60.
16. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the $(NaCl-KCl-NaF-SiO_2)$ molten salt // *Metall. Mater. Trans. B*. 2010. **41**. P. 1033–1037.
17. Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // *Electrochim. Acta*. 2012. **62**. P. 282–289.
18. De Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media // *J. Appl. Electrochem.* 1987. **17**. P. 294–302.
19. 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. D444–D448.
20. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 441–454.
21. Жук С.И., Гевел Т.А., Зайков Ю.П. Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $KCl-KF-K_2SiF_6$ // *Расплавы*. 2021. № 4. С. 354–364.
22. 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 $KF-KCl-K_2SiF_6$ melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. № 8. H5135–H5138.
23. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198.
24. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур $Al-Sc$ в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 155–165.
25. Scholz F. (ed.) *Electroanalytical Methods*, 2nd ed. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
26. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия*. 2009. **45**. С. 797–803.
27. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия, 1977.

SILICON ELECTRODEPOSITION FROM THE KCl–CsCl–K₂SiF₆ MELT

T. A. Gevel^{1, 2}, S. I. Zhuk^{1, 2}, N. M. Leonova¹, A. M. Leonova¹,
A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

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

Silicon and its composites are widely used to create new electrochemical devices for energy conversion and storage. Currently, research is being actively conducted aimed at developing methods for obtaining micro- and nano-sized silicon from the molten salts. In this regard, the basic regularities of silicon electrodeposition on glassy carbon from the KCl–CsCl–K₂SiF₆ melt at a temperature of 690°C were studied by cyclic chronovoltammetry and square-wave voltammetry in this work. It was shown that the electroreduction of silicon ions on glassy carbon under experimental conditions proceeds in one electrochemically reversible 4-electron stage. The formal-kinetic parameters of the electroreduction of silicon ions under conditions of non-stationary polarization were determined. According to the Berzins-Delachay equation for an electrochemically reversible process, the diffusion coefficient of the silicon electroactive ions was estimated, which was of $2.75 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Silicon was electrodeposited on glassy carbon in the galvanostatic mode at a cathode current density of 25 and 50 mA/cm². As a result, sediments of fibrous morphology with an average diameter of 0.12 to 0.80 μm were obtained.

Keywords: silicon, fibers, electrochemical analysis, electrodeposition, KCl–CsCl

REFERENCES

- Ganiyu S.O., Martínez-Huitle C.A. The use of renewable energies driving electrochemical technologies for environmental applications // *Current Opinion in Electrochem.* 2020. **22**. P. 211–220.
- Li M., Deng H., Zhang Y., Hou C. A small hybrid Power system of photovoltaic cell and sodium borohydride hydrolysis-based fuel cell // *Micromachines.* 2021. **12**. 278.
- Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Grishenkova O.V., Trofimov A.A., Leonova A.M., Leonova N.M., Zaikov Yu.P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in K₂WO₄–Na₂WO₄–WO₃ melt on its photovoltaic response // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. № 12. 126503.
- Sahoo M.K., Kale P. Restructured porous silicon for solar photovoltaic: A review // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. **289**. 109619.
- Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Elektroodnyye nanomaterialy dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov [Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries] // *Uspekhi khimii.* 2015. **84**. № 8. P. 826–852. [In Russian].
- Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl–K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences.* 2021. **11**. № 22. 10927.
- Galashev A.E., Ivanichkina K.A. Computer study of silicene channel structure based on the transport of Li⁺ // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2021. **95**. № 4. P. 724–729.
- Trofimova T.T.S., Ostanina T.N., Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Trofimov A.A. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. **46**. P. 16857–16867.
- Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Vorob'ev A.S., Rakhmanova O.R., Katin K.P., Maslov M.M. Improved lithium-ion batteries and their communication with hydrogen power // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. **46**. P. 17019–17036.
- Wu J.J., Chen Zh., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique // *Silicon.* 2017. **9**. P. 69–75.
- Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. (ed.) *Springer Handbook of Crystal Growth.* Springer Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
- Jiang T., Xu X., Chen G.Z. Silicon prepared by electro-reduction in molten salts as new energy materials // *J. Energy Chemistry.* 2020. **47**. P. 46–61.
- Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO₃ // *Angew. Chem.* 2017. **129**. P. 14645–14649.
- Suzuki Yu., Inoue Yo., Yokota M., Goto T. Effects of oxide ions on the electrodeposition process of silicon in molten fluorides // *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**. № 1. D564–D568.

15. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplavov na osnove legkoplavkoy sistemy $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ [Electrodeposition of silicon from the melts based on the low-melting system $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$] // *Rasplavy*. 2022. № 1. P. 49–60. [In Russian].
16. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the $(\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaF}-\text{SiO}_2)$ molten salt // *Metall. Mater. Trans. B*. 2010. **41**. P. 1033–1037.
17. Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // *Electrochim. Acta*. 2012. **62**. P. 282–289.
18. De Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media // *J. Appl. Electrochem.* 1987. **17**. P. 294–302.
19. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble $\text{KF}-\text{KCl}$ molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. № 9. D444–D448.
20. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ [Silicon electrodeposition from the $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2016. №5. P. 441–454. [In Russian].
21. Zhuk S.I., Gevel T.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplava $\text{KCl}-\text{KF}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ [Effect of the substrate material on kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the $\text{KCl}-\text{KF}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2021. № 4. P. 354–364. [In Russian].
22. 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 $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. № 8. H5135–H5138.
23. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ [Silicon electrowinning from the $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
24. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur $\text{Al}-\text{Sc}$ v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing $\text{Al}-\text{Sc}$ master alloys in the oxide-fluoride and fluoride melts] // *Rasplavy*. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
25. Scholz F. (ed.) *Electroanalytical Methods*, 2nd ed. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
26. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt // *Rus. J. Electrochem.* 2009. **45**. P. 742–748. [In Russian].
27. Posypaiko V.I., Alekseeva E.A. (ed) *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynnye sistemy* [Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynnye sistemy]. M.: Chemistry, 1977. [In Russian].