

УДК 546.62:546.831.4:546.05

**ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КАТОДА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ
ИОНОВ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ KCl–CsCl–K₂SiF₆**© 2023 г. Т. А. Гевел^а, Л. В. Горшков^а, А. В. Суздальцев^{а, б, *}, Ю. П. Зайков^{а, б}^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 28.05.2023 г.

Благодаря возможности управления составом и морфологией одним из перспективных способов получения кремния и его материалов является электролиз расплавленных солей. Однако для этого необходимы данные о влиянии различных факторов на кинетику электроосаждения кремния. В настоящей статье методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии изучено влияние материала катодной подложки на кинетику электровосстановления ионов кремния в малофторидном расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K₂SiF₆ при температуре 730°C. В качестве подложек выбраны взаимодействующие и индифферентные по отношению к кремнию материалы: стеклоуглерод, серебро и никель. На стеклоуглеродном электроде электровосстановление ионов кремния протекает в области потенциалов отрицательнее –0.05 В, на серебряном – отрицательнее 0.05 В, и на никелевом – отрицательнее 0.40 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. Для всех исследованных подложек наблюдается протекание катодного процесса, не являющегося электрохимически обратимым. При этом, согласно хроноамперным измерениям, стадия зарождения новой фазы на катоде не оказывает влияния на кинетику исследуемого процесса. Предположительно, в случае стеклоуглерода и серебра необратимость может вызвана замедленным разрядом, в то время как на никелевом электроде электроосаждение кремния сопровождается образованием силицидов никеля. Из вольтамперных и хроноамперных зависимостей был оценен коэффициент диффузии ионов кремния к стеклоуглеродному электроду, значения которого составили $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.2 \cdot 10^{-5}$ см²/с соответственно.

Ключевые слова: кремний, электровосстановление, хлоридный расплав, вольтамперометрия, хроноамперометрия, деполяризация

DOI: 10.31857/S0235010623050055, EDN: YUYDCJ

ВВЕДЕНИЕ

Кремний и кремнийсодержащие материалы являются одними из самых востребованных в микроэлектронике, возобновляемой и распределенной энергетике, металлургии и ряде других отраслей производства [1–3]. Все большее применение находят nano- и микрогабаритные кремнийсодержащие композиционные и многослойные материалы с управляемой морфологией и составом микропримесей [4–6]. Традиционно используемый для получения кремния Сименс-процесс является многостадийным и энергетически затратным, при этом получаемые макрокристаллы кремния направляются на перекристаллизацию и доочистку перед дальнейшим синтезом материалов требуемого размера [7]. Вследствие этого в настоящее время активно ведутся исследования, на-

правленные на изучение возможности прямого получения различных композиционных материалов путем электролиза расплавленных электролитов [8–10].

Преимущественно с использованием углеродных подложек (графит, стеклоуглерод) изучены закономерности электровосстановления ионов кремния и показана принципиальная возможность электроосаждения кремния в виде нано- и микроразмерных нитей, трубок, волокон, сплошных пленок и дендритов с регулируемым содержанием примесей [11–15]. Ввиду вероятного взаимодействия электроосаждаемого кремния с углеродом при температуре исследования [15], а также с целью установления закономерностей электрохимического синтеза материалов на основе кремния в расплавленных солях актуальным представляется также изучение влияния материала катода на кинетику катодного процесса.

Из работы [16] можно отметить, что электроосаждение кремния на никеле из фторидно-хлоридного расплава $\text{KF}–\text{KCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C сопровождается образованием интерметаллидных соединений и деполяризацией. Аналогичный результат, по-видимому, следует ожидать при электроосаждении кремния из других расплавов в схожем температурном интервале. Механизм электровосстановления ионов кремния на серебре в значительной степени зависит от состава расплава [16–18]. А именно, в расплаве $\text{KF}–\text{KCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C в работе зафиксирован одностадийный катодный процесс [16], при этом с повышением концентрации ионов кремния на вольтамперных зависимостях появляется второй катодный пик [17], который авторы связывают со стабилизацией ионов кремния низшей валентности (Si^{2+}). В хлоридно-фторидном расплаве $\text{NaCl}–\text{KCl}–\text{NaF}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C на вольтамперных зависимостях для серебра зафиксировано два катодных пика, связанных со стадийным разрядом $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^0$ [18]. Аналогичным образом, авторы отмечают наличие одного пика при относительно низких концентрациях ионов кремния и появление пика при более положительном потенциале (на 0.8 В) с ростом концентрации K_2SiF_6 в расплаве.

В предыдущей работе [19] нами была показана возможность электроосаждения кремния из расплавов $\text{KCl}–\text{CsCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ с пониженным содержанием фторидов при температуре 690°C . В результате электрохимических измерений было сделано предположение о наличии в исследуемой системе параллельного процесса, вызванного присутствием в расплаве ионов кремния низшей валентности (Si^{2+}). В данной работе с целью уточнения этого предположения и расширения представлений о закономерностях электроосаждения кремния было изучено влияние материала катодной подложки на кинетику электровосстановления ионов кремния в расплаве $\text{KCl}–\text{CsCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 690°C .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление солей. Для приготовления расплава использовали индивидуальные хлориды KCl и CsCl квалификации х. ч. (АО “Гранхим”), которые поэтапно нагревали в стеклоуглеродном тигле под вакуумом и затем доводили до плавления в атмосфере аргона [19]. Гексафторсиликат калия предварительно подвергали гидрофторированию путем его поэтапного нагревания до 450°C в смеси с NH_4F [20].

Описание установки. Электрохимические измерения проводили в герметичной кварцевой реторте с атмосферой высокочистого аргона при температуре 690°C . Схема экспериментальной установки представлена в работах [6, 21]. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым расплавом размещали на дне кварцевой реторты, которую устанавливали в печи сопротивления и герметично закрывали фторопластовой крышкой с выходными штуцерами для подвода/отвода аргона, электродов, термопары и загрузочной трубки. Для рабочего электрода было предусмотрено шлюзовое устройство, позволя-

ящее располагать электрод коаксиально стенкам реторты и производить его оперативную замену после измерений. В качестве рабочих электродов использовали предварительно отполированные пластины из стеклоуглерода (СУ-2000; $3 \times 2.3 \times 10$ мм), серебра (99.95 мас. %; $4.6 \times 0.5 \times 10$ мм) и никеля (99.8 мас. %; $4.5 \times 0.5 \times 10$ мм). Противозлектродом и квазиэлектродом сравнения выступали стержни из кремния марки КР-00.

Температуру расплава 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 хроноамперометрии с использованием потенциостата-гальваностата 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. Для определения омического падения напряжения в измерительной цепи с целью последующей компенсации использовали процедуру прерывания тока (I-Interrupt).

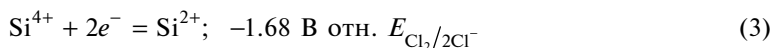
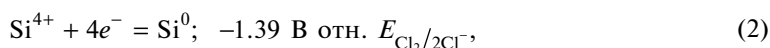
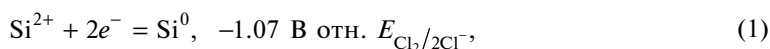
Анализ состава электролита. Содержание кремния в расплаве до и после электрохимических измерений определяли атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). За время измерений снижение концентрации кремния в расплаве не превысило 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Циклическая вольтамперометрия. Результаты вольтамперных измерений приведены на рис. 1 и 2, где на рис. 1 приведено влияние скорости развертки потенциала на кинетику исследуемого процесса для разных катодных материалов, а на рис. 2 — влияние материала катода на параметры вольтамперных зависимостей.

На стеклоуглероде катодный процесс начинается при потенциале отрицательнее -0.05 В с формированием единственного катодного пика в области потенциалов от -0.13 до -0.22 В. Соответствующий ему процесс электроокисления кремния фиксируется в области потенциалов от -0.15 до 0.35 В и также характеризуется одним пиком на вольтамперных зависимостях. При потенциале отрицательнее -0.4 В начинается волна электровосстановления ионов калия. Таким образом, катодный процесс на стеклоуглероде может быть представлен реакцией восстановления ионов кремния Si^{4+} до элементарного кремния, что согласуется с ранее полученными результатами для данного расплава при меньшей температуре [19].

Электровосстановление ионов кремния на серебре сопровождается появлением на вольтамперограммах трех пиков при скоростях развертки потенциала менее 1 В/с и одним пиком при скоростях развертки потенциала выше 1 В/с в области потенциалов от 0.15 до -0.40 В. При развертке потенциала в анодную область при потенциалах положительнее -0.10 В наблюдается пик окисления кремния, а также волна, которая может быть связана с окислением кремния до ионов высшей валентности и анодным растворением серебра. Тогда, с учетом термодинамической оценки реакций разложения хлоридов [22], катодный процесс на серебряном электроде в исследуемом расплаве может быть представлен реакциями:



из которых менее вероятной является реакция перезаряда (3).

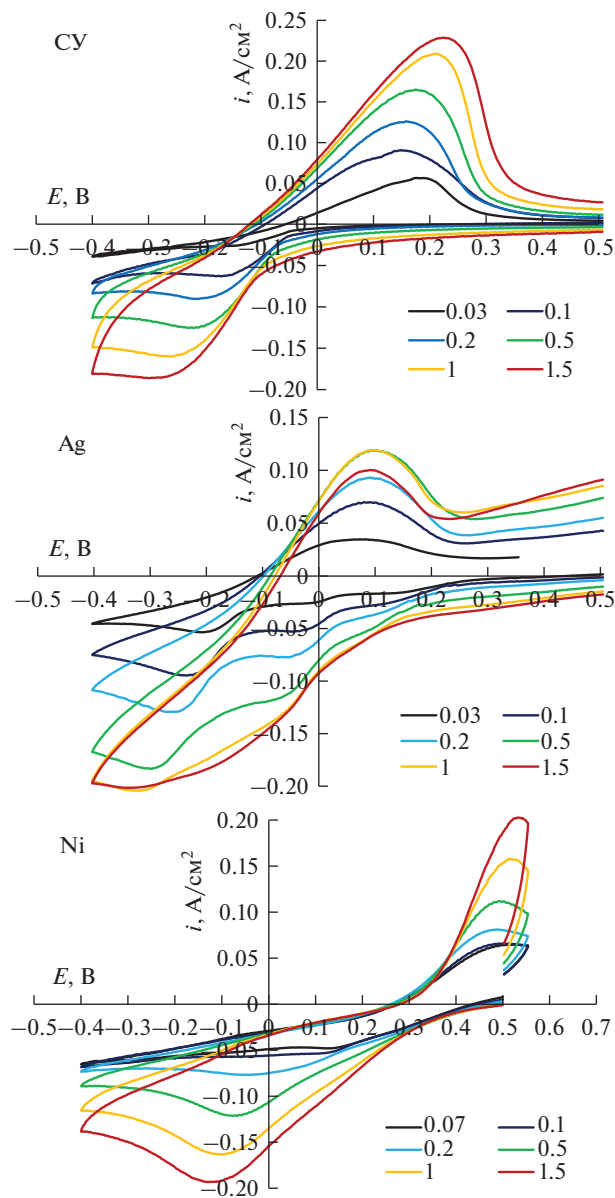


Рис. 1. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на стеклогуглероде (СУ), серебре (Ag) и никеле (Ni) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C и скоростях разворота потенциала от 0.03 до 1.5 В/с.

В этом случае первичное протекание реакции (1) на серебре в исследуемом расплаве может быть вполне возможным при наличии реакции диспропорционирования:



и стабилизации ионов кремния низшей валентности. Тем не менее, это предположение требует уточнения из результатов физико-химических измерений с применением альтернативных методов анализа.

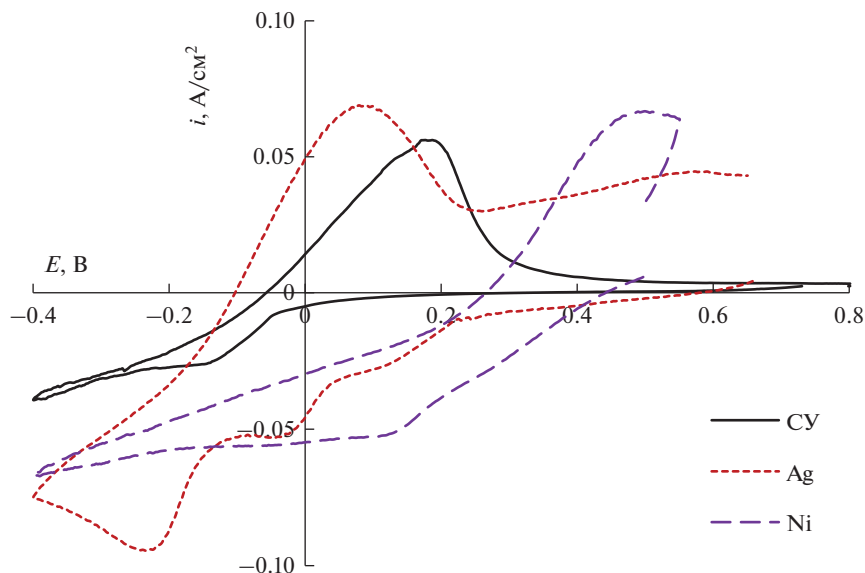


Рис. 2. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде (CY), серебре (Ag) и никеле (Ni) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

И наконец, катодный процесс на никелевом электроде в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C характеризуется образованием интерметаллидных соединений [16], что приводит к началу протекания катодного процесса при потенциалах от 0.4 В.

Для сравнительного анализа влияния материала катода на рис. 2 приведены вольт-амперограммы, полученные при скорости развертки потенциала 0.1 В/с на стеклоуглероде, серебре и никеле. Катодный процесс на стеклоуглероде протекает при наибольшем перенапряжении, что может быть обусловлено меньшим количеством активных центров зарождения новой фазы и большим электрическим сопротивлением материала в сравнении с металлами. Вследствие относительно высокого перенапряжения реакции (1) и (2), по-видимому, протекают в области потенциалов, характерных для реакции (2). Катодный процесс на серебре, как наиболее индифферентном материале, сопровождается появлением нескольких катодных пиков на вольтамперных зависимостях и большими значениями катодного тока. В свою очередь, катодный процесс на никеле также характеризуется более высокими катодными токами и деполаризацией.

Из полученных вольтамперограмм для стеклоуглерода, серебра и никеля на рис. 3 построены диагностические зависимости $i_p - v^{0.5}$ и $E_p - \ln v$, из которых следует, что катодный процесс в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C не является электрохимически обратимым. При этом, согласно предыдущим результатам электрохимических измерений в расплаве с меньшим содержанием KCl (мас. %: 20KCl–80CsCl с добавкой 4.32 мас. % K_2SiF_6) при температуре 690°C было показано определяющее влияние стадии доставки электроактивных ионов к катоду на кинетику катодного процесса.

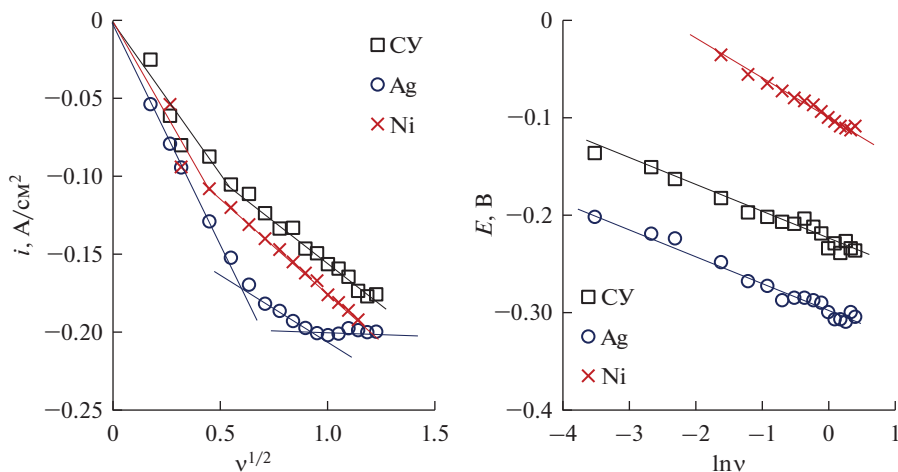


Рис. 3. Зависимости $i_p-v^{0.5}$ и $E_p-\ln v$, построенные из вольтамперных зависимостей для стеклоглерида (CY), серебра (Ag) и никеля (Ni) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C.

Хроноамперометрия. С целью проверки вышеизложенных предположений относительно закономерностей исследуемого процесса были получены хроноамперограммы на стеклоглериде и серебре для разных значений потенциала катода, которые представлены на рис. 4. Отсутствие характерных пиков тока на полученных зависимостях указывает на то, что стадия образования новой фазы на электродах для измеренного диапазона потенциалов не оказывает влияние на кинетику катодного процесса в исследуемом расплаве. При этом, на стеклоглериде для времен поляризации более 10^{-4} хроноамперные зависимости могут быть описаны уравнением Коттрелла в координатах $i-t^{-1/2}$ [23], а на серебре можно наблюдать также несколько линейных участков, которые могут быть вызваны диффузией разных электроактивных ионов.

Оценка коэффициента диффузии электроактивных ионов. На основании вольтамперных и хроноамперных измерений для стеклоглериодного электрода были оценены коэффициенты диффузии ионов кремния по уравнениям Мацуды-Аябе и Коттрелла, соответственно [23]:

$$i_p = 0.496zF(\alpha zF)^{1/2}(RT)^{-1/2}CD^{1/2}v^{1/2}, \quad (5)$$

$$i = zFCD^{1/2}(\pi t)^{-1/2}, \quad (6)$$

где: z – число электронов, для стеклоглерида $z = 4$; α – коэффициент переноса заряда, $\alpha = 0.5$; F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; D – коэффициент диффузии ионов кремния, cm^2/s ; i_p – плотность катодного тока пика, A/cm^2 ; i – текущее значение плотности катодного тока, A/cm^2 ; C – молярная концентрация ионов кремния, моль/ cm^3 ; v – скорость развертки потенциала, В/с; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(К · моль); T – температура, К.

Молярную концентрацию ионов кремния рассчитывали по формуле $C = \omega\rho/M$, где ω – массовая доля K_2SiF_6 ; ρ – плотность расплава, г/ cm^3 ; M – молярная масса K_2SiF_6 , г/моль.

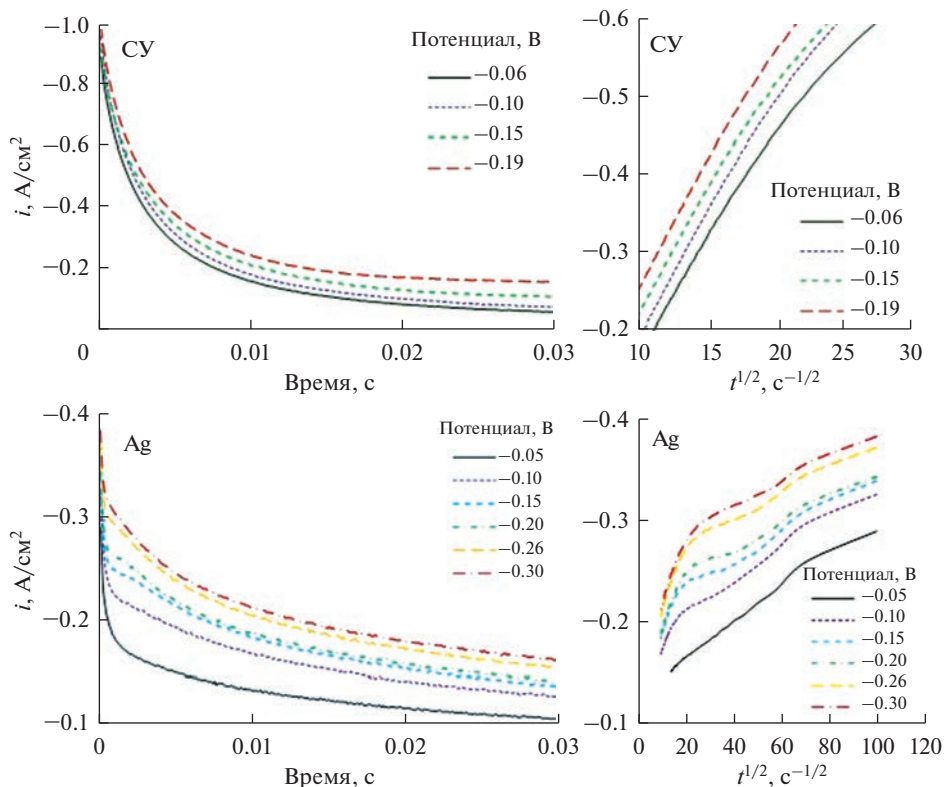


Рис. 4. Хроновольтамперные зависимости в координатах $i-t$ и $i-t^{-1/2}$, полученные на стеклогуглероде (СУ) и серебре (Ag) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C и разном потенциале электрода.

Значения коэффициента диффузии, оцененные по уравнениям (5) и (6), составили $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, соответственно. Эти значения в 1.5–2 раза ниже значения коэффициента диффузии, рассчитанного в работе [19] на основании вольтамперных измерений.

Для оценки коэффициента диффузии ионов кремния Si^{2+} и Si^{4+} к серебряному катоду требуется более детальное исследование с целью определения концентрации соответствующих ионов в расплаве. В связи с этим, в дальнейшем вышеизложенные предположения будут проверены с использованием других методов анализа, а также в ходе испытаний по электролитическому получению кремния в зависимости от условий электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии изучено влияние материала катодной подложки (стеклогуглерод, серебро и никель) на кинетику и некоторые особенности механизма электровосстановления ионов кремния в расплаве KCl–CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C.

Показано, что на стеклоуглеродном электроде электровосстановление ионов кремния протекает в области потенциалов отрицательнее -0.05 В, на серебряном — отрицательнее 0.05 В, и на никелевом — отрицательнее 0.40 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. При этом на стеклоуглероде и никеле наблюдается один катодный пик, указывающий на одностадийное протекание процесса, в то время как на серебре в зависимости от скорости развертки потенциала фиксируется до трех пиков, в том числе, связанных с разрядом разных электроактивных ионов кремния. Для всех исследованных подложек наблюдается смещение потенциала пика электровосстановления ионов кремния, что указывает на необратимость исследуемого процесса. Предположительно, в случае стеклоуглерода и серебра необратимость может вызвана замедленным разрядом, в то время как на никелевом электроде электроосаждение кремния сопровождается образованием силицидов никеля.

В результате хроноамперных измерений показано отсутствие пиков тока на зависимостях спада тока. Это означает, что стадия зарождения новой фазы на катоде не оказывает влияния на кинетику исследуемого процесса.

Из вольтамперных и хроноамперных зависимостей был оценен коэффициент диффузии ионов кремния к стеклоуглеродному электроду, значения которого составили $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00361, <https://rscf.ru/project/23-23-00361>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2013. **49**. № 1. С. 1–25.
2. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources // Applied Sciences. 2023. **13**. P. 901.
3. Суздальцев А.В., Гевел Т.А., Парасотченко Ю.А., Павленко О.Б. Краткий обзор результатов использования электроосажденного кремния для устройств преобразования и накопления энергии // Расплавы. 2023. № 1. С. 99–108.
4. Исаков А.В., Худорожкова А.О., Вовкотруб Э.Г., Воробьев А.С., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Влияние KI на взаимодействия в системах KF–KCl, содержащих K₂SiF₆ и SiO₂ // Расплавы. 2021. № 1. С. 65–78.
5. Anfimov I.M., Kobeleva S.P., Malinkovich M.D., Shchemerov I.V., Toporova O.V., Parkhomenko Yu.N. Mechanisms of electroconductivity in silicon–carbon nanocomposites with nanosized tungsten inclusions within a temperature range of 20–200°C // Rus. Microelectronics. 2013. **42**. P. 488–491.
6. Леонова Н.М., Леонова А.М., Баширов О.А., Лебедев А.С., Трофимов А.А., Суздальцев А.В. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // Электрохим. энергетика. 2023. **23**. № 1. С. 41–50.
7. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Особенности очистки технического кремния при плавке в гелии с воздействием на расплав электрического поля на молибденовом и графитовом электроде // Расплавы. 2019. № 3. С. 258–264.
8. Stulov Y., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application // Coatings. 2023. **13**. P. 352.
9. Голосов О.А., Хвостов С.С., Старицын С.В., Барыбин А.В., Пастухов В.И., Глушкова Н.В., Зайков Ю.П., Никитина Е.В., Казаковцева Н.А. Скорость коррозии стали ЭП-823 в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2023. № 2. С. 203–218.
10. Агеева Е.В., Серебровский В.И., Серникова О.С. Оптимизация процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия: Техника и технологии. 2023. **13**. № 1. С. 32–47.
11. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. P. 042506.
12. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting LiCl–KCl–CsCl melts // Rus. Met. 2022. № 8. P. 818–824.
13. 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.

14. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts // *J. Appl. Electrochem.* 2002. **32**. № 5. P. 573–579.
15. Долматов В.С., Кузнецов С.А. Катодные процессы и химические реакции при электрохимическом синтезе карбидов тантала и кремния в солевых расплавах // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, спецвыпуск. 2015. № 5(31). С. 224–227.
16. Жук С.И., Гевел Т.А., Зайков Ю.П. Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2021. № 4. С. 354–364.
17. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. № 3. P. D95–D99.
18. 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.
19. Gevel T.A., Zhuk S.I., Leonova N.M., Leonova A.M., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of silicon from the $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *Rus. Met.* 2022. № 8. P. 958–964.
20. Жук С.И., Минченко Л.М., Суздальцев А.В., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2023. **29**. № 3. С. 17–26.
21. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198.
22. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
23. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. — John Wiley & Sons. N.Y. 2001.

EFFECT OF THE SUBSTRATE MATERIAL ON THE KINETICS OF SILICON ELECTROREDUCTION IN THE $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ MELT

T. A. Gevel¹, L. V. Gorshkov¹, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

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

Due to the possibility of controlling composition and morphology, one of the promising methods for obtaining silicon and its materials is the electrolysis of molten salts. However, this requires data on the influence of various factors on the kinetics of silicon electrodeposition. In this work, an effect of the cathode substrate material on the kinetics of electroreduction of silicon ions in a low-fluoride melt (wt %) 57KCl-43CsCl with the addition of 2.8 wt % K_2SiF_6 at a temperature of 730°C was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. Interacting and indifferent materials for silicon were chosen as substrates: glassy carbon, silver, and nickel. On the glassy carbon electrode, the electroreduction of silicon ions proceeds in the potential region more negative than -0.05 V , on the silver electrode, more negative than 0.05 V , and on the nickel electrode, more negative than 0.40 V relative to the potential of the silicon quasi-reference electrode. For all the studied substrates, a cathode process is observed, which is not electrochemically reversible. In this case, according to chronoamperometry measurements, the stage of nucleation of a new phase at the cathode does not affect the kinetics of the process under study. Presumably, in the case of glassy carbon and silver, irreversibility can be caused by a delayed discharge, while silicon electrodeposition on a nickel electrode is accompanied by the formation of nickel silicides. From the voltammetric and chronoamperometric dependences, the diffusion coefficient of silicon ions to the glassy carbon electrode was estimated, the values of which were $1.5 \cdot 10^{-5}$ and $1.2 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$, respectively.

Keywords: silicon, electroreduction, chloride melt, voltammetry, chronoamperometry, depolarization

REFERENCES

1. Kulova T.L. Novyye elektrodnyye materialy dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov (Obzor) [New electrode materials for lithium-ion batteries (Review)] // *Elektrokhimiya*. 2013. **49**. P. 1–25. [In Russian].
2. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources // *Applied Sciences*. 2023. **13**. P. 901.
3. Suzdaltsev A.V., Gevel T.A., Parasotchenko Yu.A., Pavlenko O.B. Kratkiy obzor rezul'tatov ispol'zovaniya elektroosazhennogo kremniya dlya ustroystv preobrazovaniya i nakopleniya energii [Brief review of the results of using electrodeposited silicon in energy conversion and storage devices] // *Rasplavy*. 2023. № 1. P. 99–108. [In Russian].
4. Isakov A.V., Khudorozhkova A.O., Vovkotrub E.G., Vorob'ov A.S., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye KI na vzaimodeystviya v sistemakh KF–KCl, sodershashchikh K_2SiF_6 i SiO_2 [Influence of KI addition on the interactions in KF–KCl containing K_2SiF_6 and SiO_2] // *Rasplavy*. 2021. № 1. P. 65–78. [In Russian].
5. Anfimov I.M., Kobeleva S.P., Malinkovich M.D., Shchemerov I.V., Toporova O.V., Parkhomenko Yu.N. Mechanisms of electroconductivity in silicon-carbon nanocomposites with nanosized tungsten inclusions within a temperature range of 20–200°C // *Rus. Microelectronics*. 2013. **42**. P. 488–491.
6. Leonova N.M., Leonova A.M., Bashirov O.A., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Anody na osnove S/SiC dlya litiy-ionnykh istochnikov toka [C/SiC-based anodes for lithium-ion current sources] // *Elektrokhim. energetika*. 2023. **23**. № 1. P. 41–50. [In Russian].
7. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Osobennosti ochistki tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya na molibdenovom i grafitovom electrode [Features of technical silicon cleaning in melting in helium with impact on electric field melt on molybdenum and graphite electrode] // *Rasplavy*. 2019. № 3. P. 258–264. [In Russian].
8. Stulov Y., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application // *Coatings*. 2023. **13**. P. 352.
9. Golosov O.A., Khvostov S.S., Staritsyn S.V., Barybin A.V., Pastukhov V.I., Glushkova N.V., Zaikov Yu.P., Nikitina E.V., Kazakovtseva N.A. Skorost' korrozii stali EP-823 v rasplavakh khloridov shchelochnykh metallov [EP-823 steel corrosion rate in molten chlorides of alkali metals] // *Rasplavy*. 2023. № 2. P. 203–218. [In Russian].
10. Ageeva E.V., Serebrovsky V.I., Sernikova O.S. Optimizatsiya protsessa elektroosazhdeniya kompozitsionnykh pokrytiy iz elektrolitov-suspenziy [Optimization of the process of electrodeposition of composite coatings from electrolytes-suspensions] // *Izv. Yugo-Zapadnogo gos. un-ta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2023. **13**. № 1. P. 32–47. [In Russian].
11. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI– K_2SiF_6 melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. P. 042506.
12. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting LiCl–KCl–CsCl melts // *Rus. Met.* 2022. № 8. P. 818–824.
13. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava KF–KCl–KI– K_2SiF_6 [Silicon electrodeposition from the KF–KCl–KI– K_2SiF_6 melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
14. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts // *J. Appl. Electrochem.* 2002. **32**. № 5. P. 573–579.
15. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Katodnyye protsessy i khimicheskiye reaktsii pri elektrokhimicheskoy sinteze karbidov tantala i kremniya v solevykh rasplavakh [Cathodic processes and chemical reactions in the electrochemical synthesis of tantalum and silicon carbides in molten salts] // *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedeniye*. 2015. № 5(31). P. 224–227. [In Russian].
16. Zhuk S.I., Gevel T.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplava KCl–KF– K_2SiF_6 [Effect of the substrate material on kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the KCl–KF– K_2SiF_6 melt] // *Rasplavy*. 2021. № 4. P. 354–364. [In Russian].

17. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // J. Electrochem. Soc. 2016. **163**. № 3. P. D95–D99.
18. 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.
19. Gevel T.A., Zhuk S.I., Leonova N.M., Leonova A.M., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of silicon from the KCl–CsCl–K₂SiF₆ melt // Rus. Met. 2022. № 8. P. 958–964.
20. Zhuk S.I., Minchenko L.M., Suzdaltsev A.V., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplavov KF–KCl–K₂SiF₆ i KF–KCl–KI–K₂SiF₆ Electrodeposition from the KF–KCl–K₂SiF₆ and KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melts // Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2023. **29**. № 3. P. 17–26. [In Russian].
21. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl–K₂SiF₆ [Silicon. Silicon electroreduction from the KCl–K₂SiF₆ melt] // Rasplavy. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
22. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC
23. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. — John Wiley & Sons. N.Y. 2001.