
УДК 546.62:546.831.4:546.05

КРАТКИЙ ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

© 2023 г. А. В. Суздальцев^а, *, Т. А. Гевел^а, Ю. А. Парасотченко^а, О. Б. Павленко^а

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 16.12.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Благодаря своей распространенности в природе и свойствам, кремний является одним из самых востребованных материалов в различных отраслях промышленности. В настоящее время металлургический кремний получают карботермическим восстановлением кварца, который затем подвергают гидрохлорированию и многократному хлорированию для получения солнечного кремния. В данном кратком обзоре представлен анализ альтернативных методов получения кремния электролизом расплавленных солей. Рассмотрены факторы, определяющие выбор состава расплавленных солей, типичные осадки кремния, полученные электролизом. Выполнена оценка результатов и перспектив дальнейшего использования электроосажденного кремния в литий-ионных источниках тока и репрезентативные результаты испытаний по использованию электролитического кремния в устройствах преобразования солнечной энергии. Отмечены задачи, которые необходимо решить для практической реализации методов электролитического производства образцов кремния, пригодных для новых устройств и материалов преобразования и накопления энергии.

Ключевые слова: кремний, электроосаждение, тонкие пленки, волокна, расплавленные соли, литий-ионные источники тока, фотопреобразователи

DOI: 10.31857/S0235010623010127, EDN: DGGZCD

ВВЕДЕНИЕ

В условиях глобального повышения энергопотребления и сокращения запасов энергоресурсов все большее внимание уделяется разработке новых материалов и устройств для повышения доли использования возобновляемой энергии [1]. В частности, активно исследуется возможность применения материалов на основе кремния в устройствах преобразования солнечной энергии и устройствах накопления энергии [2–4]. Материалы на основе кремния по-прежнему выступают основой устройств преобразования солнечной энергии, а замена графитовых анодов кремниевыми позволяет на порядок увеличить емкость литий-ионных источников тока (теоретически с 372 до 4200 мА · ч/г [4]). Эффективность работы вышеперечисленных устройств может быть обеспечена при использовании микроразмерных пленок кремния высокой чистоты с контролируемым содержанием микропримесей (фотоэлементы) или наноразмерных и субмикронных частиц кремния (литий-ионные источники тока). Помимо этого, наноразмерные кластеры высокочистого кремния с контролируемым содержанием микропримесей востребованы в микроэлектронике [5]. Кремний также широко используется в металлургии (раскисление стали, синтез сплавов) и кремнийорганиче-

ской химии (масла, силиконы и др.) для изготовления лазерных устройств и производства водорода (ферросилиций) [6]. Значительную нишу в практическом применении занимают силициды различных металлов [7, 8].

На сегодняшний день металлургический кремний получают путем карботермического восстановления кварца при температуре около 1800°C [9], в то время как производство высокочистого кремния основано на Сименс-процессе [10]. Хотя Сименс-процесс характеризуется многостадийностью, высокими энергетическими и материальными затратами, относительной сложностью исполнения. Альтернативных технологий, готовых к опытно-промышленному внедрению, пока не существует.

С 1970-х годов для получения высокочистого кремния активно разрабатываются способы, включающие электроосаждение кремния из расплавленных солей [11]. Способы позиционируются относительно простыми в исполнении и дешевыми, поскольку позволяют управляемо получать кремний с заданной морфологией и содержанием микропримесей в одну-две стадии [11–13]. Сравнительно недавно появились работы, направленные на разработку способов получения кремния и материалов на его основе путем электроосаждения из ионных жидкостей [14–16]. Данные способы также представляют интерес, хотя их промышленная реализация потребует больших объемов дорогостоящих реагентов.

На рис. 1 изображены принципиальные схемы реализации способов получения кремния посредством Сименс-процесса и путем электроосаждения из расплавленных солей. Из них видно, что в обоих случаях кремний может быть получен из кварца, при этом Сименс-процесс содержит несколько энергоемких и материалоемких операций, а получаемый кремний представлен поликристаллическими дендритами, которые не могут напрямую использоваться в устройствах преобразования и накопления энергии. Электролитическое получение кремния из расплавленных солей может осуществляться в две-три стадии непосредственно из кварца, причем чистота и морфология получаемого кремния позволяет его использовать в фотопреобразователях (тонкие пленки) и метал-ионных источниках тока (нано и микроразмерные волокна, иглы, трубки) без необходимости его дополнительной рекристаллизации [17]. Необходимость же доочистки электролитического кремния методами перекристаллизации с целью достижения его полупроводниковой чистоты пока остается под вопросом.

В данном разделе приведен краткий сравнительный анализ современных способов электроосаждения кремния и проанализированы результаты и перспективы использования электроосажденного кремния в устройствах преобразования и накопления энергии.

РАСПЛАВЛЕННЫЕ СОЛИ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ

Эффективность получения кремния электролизом расплавленных солей может быть достигнута при оптимальном сочетании состава электролита и параметров электролиза. В общем случае получение кремния электролизом расплавленных солей включает в себя ряд операций, среди которых очистка исходных реагентов от примесей, электроосаждение и отделение осадка кремния от остатков солей. Параметры этих операций оказывают влияние на состав и морфологию осадков кремния, а также на эффективность процесса в целом. В связи с этим при выборе расплавленной соли и параметров электролиза следует принимать во внимание следующие факторы:

- чистота и низкая химическая активность солей по отношению к материалам электролизера, возможность их очистки;
- устойчивость концентрации и состава кремнийсодержащих электроактивных ионов, которая может быть обеспечена за счет высокой комплексообразующей способности ионов кремния;
- устойчивость элементарного кремния в расплавах, содержащих ионы кремния Si^{4+} ;

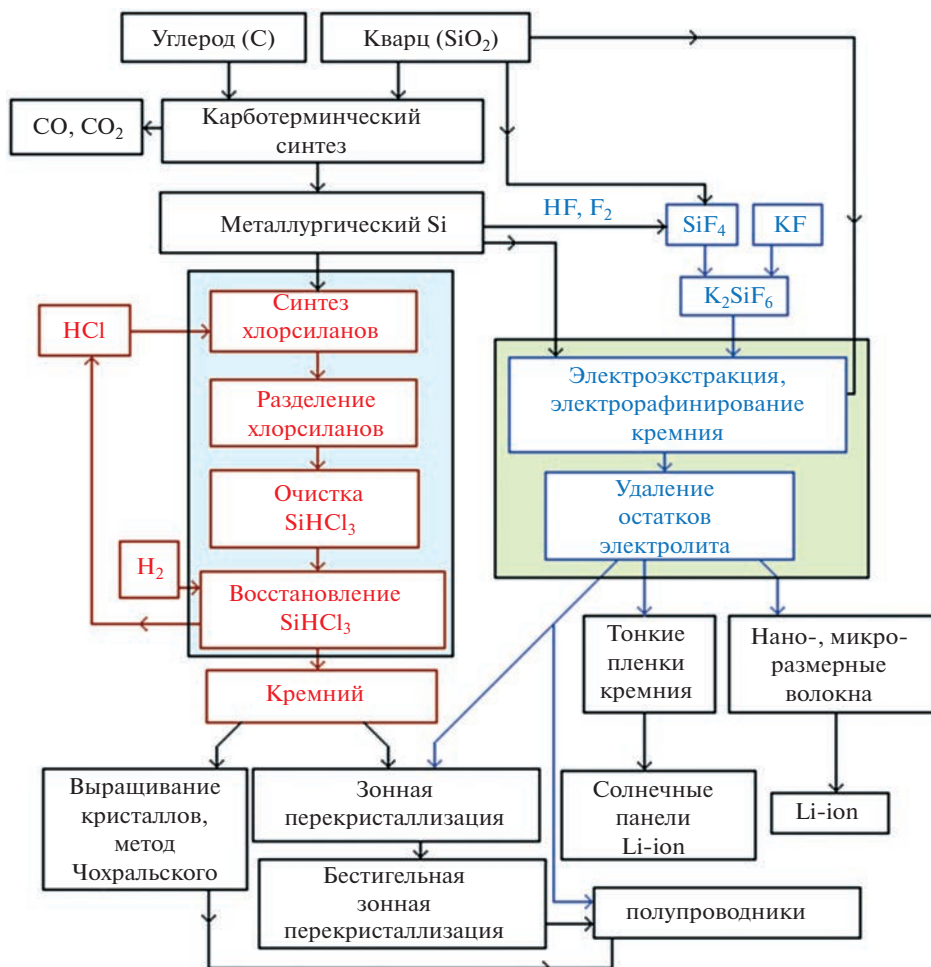


Рис. 1. Схемы получения кремния.

– скорость электроосаждения кремния, обеспечиваемая как стабильно высокой концентрацией электроактивных ионов кремния, так и закономерностями их электровосстановления;

– высокая растворимость солей в водных растворах или высокое давление паров солей при высокотемпературной дистилляции.

Одновременное соблюдение всех этих факторов является практически невозможным, и в итоге, эффективность использования тех или иных составов расплавленных солей должна проверяться эмпирически.

В имеющихся работах основное внимание было сосредоточено лишь на изучении кинетики электровосстановления кремнийсодержащих электроактивных ионов и определении параметров электроосаждения кремния заданной морфологии. В имеющихся работах основное внимание уделялось преимущественно изучению кинетики электровосстановления кремнийсодержащих электроактивных ионов, а также определению параметров электроосаждения кремния необходимой морфологии. Показано, что электроосаждение кремния включает электровосстановление кремнийсодер-

жащих ионов на катоде в одну или несколько электродных стадий в зависимости от состава расплава и параметров электролиза по общей реакции (1):



Также в ряде работ сообщается о вкладе побочной реакции диспропорционирования в расплавах (1.2):



Очевидно, что реакция (2) приводит к снижению катодного выхода по току и изменению кинетических параметров электроосаждения кремния. К настоящему времени хорошо изучены закономерности электроосаждения кремния и показана принципиальная возможность получения кремния с регулируемой морфологией путем варьирования таких параметров, как плотность тока, потенциал катода, состав расплава, режим электролиза (импульсный, реверсивный и др.). Тем не менее, несмотря на положительные результаты, работы не доведены до практической реализации. Вероятно, это обусловлено тем, что малоизученными вопросами являются катодный выход кремния по току, влияние полупроводниковой природы кремния, его чистота и способы доочистки.

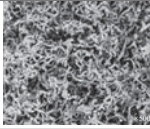
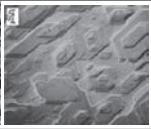
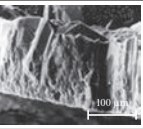
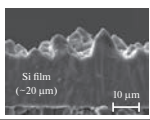
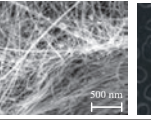
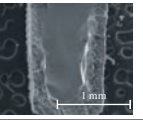
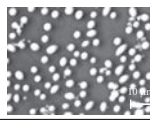
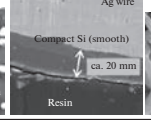
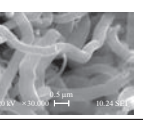
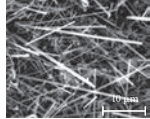
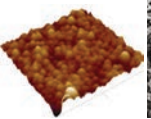
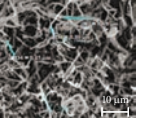
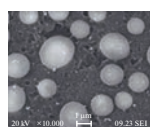
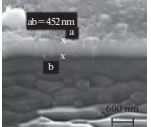
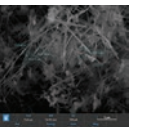
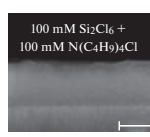
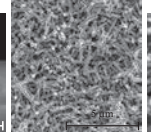
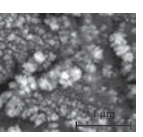
В табл. 1 приведены параметры и типичные результаты электроосаждения кремния из расплавленных солей. Наиболее представительные результаты использования электроосажденного кремния из вышеперечисленных расплавов кратко изложены в следующих подразделах.

На сегодняшний день наибольшее внимание уделяется целенаправленному получению кремния для устройств преобразования и накопления энергии преимущественно из расплавленных систем $\text{CaCl}_2\text{--}(\text{NaCl})\text{--}\text{CaO--SiO}_2$ (CaSiO_3) [18–20] и $\text{KF--KCl--K}_2\text{SiF}_6$ [21–23] с рабочей температурой 800–860 и 700–750°C соответственно. Недостатками хлоридно-оксидного расплава являются относительно высокая температура, низкие скорости электроосаждения кремния и присутствие оксидов в составе расплава, которые неизбежно будут включаться в поры осадка и, вероятно, ухудшать эксплуатационные характеристики кремния при его использовании в полупроводниковых устройствах, устройствах преобразования и накопления энергии. В свою очередь, недостатком фторидно-хлоридной системы является ее относительно высокая химическая активность, которая приводит к коррозии конструкционных материалов реактора и усложняет получение высокочистого кремния. Несмотря на это, авторы работ [18–23] продемонстрировали полученные при электролизе расплавов на основе систем $\text{CaCl}_2\text{--}\text{CaO}$ и KF--KCl кремниевые осадки в виде волокон (от 30 до 500 нм), дендритов, тонких пленок и других морфологий. Заявленная чистота электролитически полученного кремния достигает 99.99 мас. % и более, если не учитывать примеси компонентов электролита [20].

Нами проведена серия экспериментов по электроосаждению кремния из малофторидных систем на основе смесей KCl , CsCl , LiCl с добавками K_2SiF_6 и SiO_2 в области температур от 350 до 790°C [24–26]. Благодаря возможности глубокой очистки хлоридов методом зонной перекристаллизации [27], предлагаемые системы могут быть использованы для получения высокочистого кремния. Недостатком малофторидных систем является меньшая комплексообразующая способность кремния, которая может быть повышена за счет повышения доли CsCl в расплаве. В результате нами также были получены осадки кремния в виде тонких (1–5 мкм) пленок, а также субмикронных (диаметр от 50 до 300 нм) волокон, нитей и трубок.

Непрерывное появление новых работ, посвященных разработке способов получения кремния и материалов на его основе, указывает на наличие недостатков имеющихся способов и актуальность поиска новых энергоэффективных и ресурсосберегающих способов получения кремния. В частности, это касается работ, направленных

Таблица 1. Параметры и результаты электроосаждения кремния из расплавленных солей

Электролит [ссылка]	Источник кремния	$T(^{\circ}\text{C})$, катодная плотность тока (A/cm^2)	Результат	Изображения
Смеси KF, NaF, LiF, BaF ₂ , CaF ₂ [13–15]	Si, K ₂ SiF ₆ SiO ₂	550–1500, 0.05–1	Сплошные осадки до 1 мм, дендриты, волокна	  
CaCl ₂ –CaO [18–20]	SiO ₂ , CaSiO ₃	800–850, 0.01–0.05	Волокна, пленки на кварце, трубки	  
KF–KCl [21–23]	Si, K ₂ SiF ₆ SiO ₂ , SiCl ₄	700–750, 0.05–0.2	Волокна, пленки, дендриты	  
смеси KCl, CsCl, LiCl с K ₂ SiF ₆ [24–26]	Si, K ₂ SiF ₆ SiO ₂	350–790, 0.05–0.4	Волокна, иглы, трубки, пленки	  
KI–KF–KCl [28], NaI–KI [29]	Si, K ₂ SiF ₆	700–750, 0.05–0.2	Волокна, пленки	  
Ионные жидкости, органические электролиты [16–18]	SiCl ₄ , хлор- силаны, силаны	25–80, 0.0001–0.005	Волокна, пленки	  

на синтез кремния из йодидных расплавов [28, 29], органических электролитов и ионных жидкостей [14–16].

Первые предложения о получении кремния электролитическими способами позиционировались с точки зрения его использования в полупроводниковых материалах и микроэлектронике [11]. Однако в настоящее время отсутствуют целенаправленные работы, в которых был бы выполнен полный цикл исследований по получению кремния и его применения в полупроводниковых материалах. Хотя в ряде работ сделаны заявления о возможности электроосаждения кремния *n*-, *p*- или смешанного *n*–*p* типа [18]. Вероятно, отсутствие таких работ вызвано сложностью экспериментального выбора операции по доочистке кремния от примесей и остатков электролита.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ В ФОТОЭЛЕМЕНТАХ

Наиболее востребованными для фотопреобразователей являются сплошные пленки кремния толщиной от 10–20 мкм с заданным содержанием донорных микропримесей.

В работе [30] изучено влияние материала подложки (Ag, Mo, C), потенциала электроосаждения и гранулометрического состава SiO₂ на морфологию осадков кремния,

полученных при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--SiO}_2$ с температурой 855°C . Сплошная фоточувствительная пленка кремния толщиной 180 мкм была получена на графите при наименьшем катодном перенапряжении. Авторами было отмечена необходимость периодической очистки расплава от нежелательных примесей путем очистного электролиза.

В работе [18] в условиях потенциостатического электролиза расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--SiO}_2$ при 850°C были получены пленки кремния толщиной 20–25 мкм, обладающие p -, n - и смешанной p - n -проводимостью. Была продемонстрирована фоточувствительность полученных пленок кремния, по эффективности на 3.1% превышающая коммерческие аналоги. Этими же авторами были получены пленки кремния с n -проводимостью толщиной от 10 до 60 мкм на графите при электролизе расплава $\text{KCl--KF--K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 650°C . Для увеличения количества центров электрокристаллизации в расплав добавляли 0.020–0.035 мас. % олова [31]. Наличие до 0.35 мас. % олова в полученных пленках кремния, по мнению авторов, не должно сказаться на их фоточувствительности, которая составила до 55% от коммерческих образцов.

В работе [21] для температуры 750°C изучено влияние катодной плотности тока, материала подложки, источника (K_2SiF_6 , SiCl_4) и концентрации ионов кремния в расплаве KF--KCl на морфологию электролитических осадков кремния. Определены оптимальные условия получения сглаженных пленок кремния толщиной от 20 до 60 мкм и продемонстрирована их фоточувствительность.

В ряде работ отмечена возможность получения сплошных пленок кремния чистой 99.9–99.99 мас. %, легированных такими примесями как В, Al и др.

Нами также проведены предварительные исследования и показана возможность электроосаждения фоточувствительных пленок кремния толщиной от 1 мкм при электролизе галогенидных расплавов [25, 26].

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Работоспособность литий-ионного источника тока с анодами на основе кремния может быть обеспечена при использовании кремния с развитой поверхностью, а также тонких пленок кремния [4].

В работе [32] при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--SiO}_2$ в зависимости от потенциала электролиза (при катодной плотности тока $80\text{--}100\text{ мА/см}^2$) на никелевом катоде были получены наноразмерные волокна, частицы, проволоки и трубки, причем последние обладали наибольшей удельной поверхностью ($99.9\text{ м}^2/\text{г}$) и наилучшими характеристиками при литировании-делитировании (удельная емкость после 1000 циклов: $3044\text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при токе 0.2 А/г и $1033\text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при 1 А/г). В ряде других исследований также сообщается о получении наноразмерных осадков кремния, емкость которых по литию составила от 500 до $3500\text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ в зависимости от их морфологии и чистоты.

Результаты испытаний в составе литий-ионного источника тока кремния, электроосажденного из расплавов на основе системы $\text{KF--KCl--K}_2\text{SiF}_6$ крайне ограничены. В частности, в работе [2] при температуре 700°C и катодной плотности тока $10\text{--}20\text{ мА/см}^2$ получен кремний в виде наноразмерных частиц (25–50 нм) и волокон (диаметр 150–250 нм, длина 1–4 мкм) с удельной поверхностью $14\text{--}15\text{ м}^2/\text{г}$. Показана принципиальная возможность литирования-делитирования полученного кремния.

Нами в результате электролиза расплавов $\text{KCl--K}_2\text{SiF}_6$, $\text{KCl--K}_2\text{SiF}_6\text{--SiO}_2$, $\text{KCl--CsCl--K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{LiCl--KCl--CsCl--K}_2\text{SiF}_6$ при варьировании параметров электролиза были получены осадки кремния различной морфологии [24–26]. В частности, при катодной плотности тока от 20 до 150 мА/см^2 были получены волокна кремния (диаметр 100–

700 нм), трубки и иглы (диаметр 100–400 нм), удельная емкость которых после 15 циклирований составила от 200 до 850 мА · ч/г.

Наряду с чистым кремнием в качестве перспективных анодных материалов для литий-ионных источников тока рассматриваются смеси и композиты Si/C [33], которые также могут быть получены электролизом расплавленных солей.

ВЫВОДЫ

Выполнен краткий анализ современного состояния и новых трендов в области электроосаждения и применения кремния. Отмечено, что электроосаждение кремния представляет интерес, в первую очередь, для создания новых устройств преобразования и хранения энергии с улучшенными характеристиками. Меньше внимания в настоящее время уделяется электроосаждению кремния для нужд микроэлектроники.

Для электроосаждения кремния наиболее активно изучаются методы электролиза расплавов CaCl_2 – (NaCl) – CaO – SiO_2 (CaSiO_3) и KF – KCl – K_2SiF_6 с рабочими температурами 800–860 и 700–750 °С соответственно. Получены электролитические осадки кремния различных размеров и морфологии, показана возможность легирования кремния микропримесями для использования в устройствах преобразования и накопления энергии. Наряду с этим ведется активный поиск новых методов электроосаждения кремния и материалов на основе кремния из расплавов солей, ионных жидкостей и органических электролитов.

Для практической реализации разработанных методов электроосаждения кремния, а также для создания новых материалов и устройств распределенной энергетики и микроэлектроники необходимо более активно решать вопросы, связанные с очисткой электроосажденного кремния от остатков электролитов и непосредственно разработка материалов и устройств на основе кремния.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белякова Р.М., Курбанова Э.Д., Сидоров Н.И., Полухин В.А. Мембраны на основе Nb–Ni и V–Ni для получения сверхчистого водорода // *Расплавы*. 2022. № 2. С. 124–140.
2. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока (к 25-летию начала производства литий-ионных аккумуляторов) // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2016. № 1. С. 65–79.
3. Чemezov O.B., Исаков A.B., Аписаров A.П., Брежестовский M.C., Бушкова O.B., Баталов H.H., Зайков Ю.П., Шашкин A.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава KCl – KF – K_2SiF_6 – SiO_2 для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2013. 13. № 4. С. 201–204.
4. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимия*. 2013. 49. № 1. С. 1–25.
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. Маршук Л.А., Жучков В.И., Шуняев К.Ю., Лисин В.Л., Мальцев Ю.Б. Термодинамическое моделирование процесса выплавки сплава Fe–Si–Al // *Расплавы*. 2003. № 6. С. 63–68.
7. 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.
8. Кузнецова С.В., Кузнецов С.А. Электрохимический синтез силицидов гафния // *Электрохимия*. 2009. 45. № 7. С. 804–810.
9. Medjahed S., Kheloufi A., Bobocioiu E., Kefai A., Kerkar F., Lebbou Kh. Quartz ore beneficiation by reverse flotation for silicon production // *Silicon*. 2022. 14. P. 87–97.

10. 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.
11. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electron. Mater.* 1977. 6. P. 607–643.
12. Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // *J. Electrochem. Soc.* 1981. **128**. P. 1708–1711.
13. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия*. 2009. **45**. С. 797–803.
14. Plugotarenko N.K., Myasoedova T.N., Grigoryev M.N., Mikhailova T.S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism // *Nanomaterials*. 2019. **9**. P. 1754.
15. Downes N., Cheek Q., Maldonado S. Electroreduction of perchlorinated silanes for Si electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 022503.
16. Chen X., Gerasopoulos K., Guo J., Brown A., Wang Ch., Ghodssi R., Culver J.N. A patterned 3D silicon anode fabricated by electrodeposition on a virus-structured current collector // *Adv. Funct. Mater.* 2011. **21**. P. 380–387.
17. Vasilév Yu.B., Verezub N.A., Mezhenyi M.V., Prosolovich V.S., Prostomolotov A.I., Reznik V.Ya. Features of defect formation under the thermal treatment of dislocation-free single-crystal large-diameter silicon wafers with the specified distribution of oxygen-containing gettering centers in the bulk // *Rus. Microelectronics*. 2013. **42**. P. 467–476.
18. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // *Nature Comm.* 2019. **10**. 5772.
19. 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.
20. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a p - n junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017. **139**. P. 16060–16063.
21. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 112502.
22. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Грищенко О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 441–454.
23. Чemezov 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 $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ // *Перспективные материалы*. 2010. С. 278–283.
24. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences*. 2021. **11**. 10927.
25. Гевел Т.А., Жук С.И., Леонова Н.М., Леонова А.М., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 350–361.
26. 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.
27. Николаев А.Ю., Муллабаев А.Р., Суздальцев А.В., Ковров В.А., Холкина А.С., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива // *Атомная энергия*. 2021. **131**. № 4. С. 199–205.
28. 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 $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
29. Abdurakhimova R.K., Laptev M.V., Leonova N.M., Leonova A.M., Schmygalev A.S., Suzdaltsev A.V. Electroreduction of silicon from the $\text{NaI-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. **9**. № 4. 20229424.
30. Islam M.M., Said H., Hamzaoui A.H., Mnif A., Sakurai T., Fukata N., Akimoto K. Study of structural and optical properties of electrodeposited silicon films on graphite substrates // *Nanomaterials* 2022. **12**. P. 363.
31. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. Liquid-tin-assisted molten salt electrodeposition of photoresponsive n -type silicon films // *Adv. Funct. Mater.* 2018. **28**. 1703551.
32. Wang F., Li P., Li W., Wang D. Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium-ion battery // *ACS Nano*. 2022. **16**. P. 7689–7700.
33. 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.

BRIEF REVIEW OF THE RESULTS OF USING ELECTRODEPOSITED SILICON IN ENERGY CONVERSION AND STORAGE DEVICES

A. V. Suzdaltsev¹, T. A. Gevel¹, Yu. A. Parasotchenko¹, O. B. Pavlenko¹

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Due to its abundance in nature as well as its properties, silicon is one of the most demanded materials in various industry areas. Currently, metallurgical silicon is obtained by carbothermic reduction of quartz. In order to obtain solar grade silicon, the last should be treated by hydrochlorination and multiple chlorination. This brief review presents an analysis of alternative methods for obtaining silicon by electrolysis of molten salts. The factors that determine the choice of the composition of molten salts, typical silicon deposits obtained by electrolysis of molten salts are shown. An assessment of the results and prospects for further use of electrodeposited silicon in lithium-ion power sources and representative test results on the use of electrolytic silicon for solar energy conversion devices were presented. The problems that need to be solved for the practical implementation of methods for the electrolytic production of silicon samples suitable for new devices and materials for energy conversion and storage are noted.

Keywords: silicon, electrodeposition, thin solid films, fibers, molten salts, lithium-ion power sources, photoconverters

REFERENCES

1. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. Membrany na osnove Nb–Ni i V–Ni dlya polucheniya sverkhchistogo vodoroda [Membranes based on Nb–Ni and V–Ni for production of super-pure hydrogen] // *Rasplavy*. 2022. № 2. P. 124–140. [In Russian].
2. Morachevskij A.G., Popovich A.A., Demidov A.I. Primeneniye litiya, yego spлавov i soyedineniy v khimicheskikh istochnikakh toka [Application of lithium, its alloys and compounds for electrochemical power sources] (dedicated to the 25th anniversary of starting the production of lithium-ion cells) // *Global Energy*. 2016. № 1. P. 65–79. [In Russian].
3. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhestovsky M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaikov Yu.P., Shashkin A.P. [Elektroliticheskoye polucheniye nanovolon kremniya iz rasplava KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ dlya kompozitsionnykh anodov litiy-ionnykh akkumulyatorov] Electrolytic production of silicon nanofibers from the KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ melt for composite anodes of lithium-ion batteries // *Electrochim. energetica* 2013. **13**. № 4. P. 201–204. [In Russian].
4. Kulova T.L. Novyye elektrodnyye materialy dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov [New electrode materials for lithium-ion batteries] // *Elektrokhimiya*. 2013. **49**. P. 1–25. [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. Marshuk L.A., Zhuchkov V.I., Shunyaev K.Yu., Lisin V.L., Maltsev Yu.B. Termodinamicheskoye modelirovaniye protsessa vyplavki splava Fe–Si–Al [Thermodynamic modeling of the Fe–Si–Al alloy smelting process] // *Rasplavy*. 2003. № 6. P. 63–68. [In Russian].
7. 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.
8. Kuznetsova S.V., Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of hafnium silicides // *Rus. J. Electrochem*. 2009. **45**. № 7. P. 749–755.
9. Medjahed S., Kheloufi A., Bobocioiu E., Kefaifi A., Kerkar F., Lebbou Kh. Quartz ore beneficiation by reverse flotation for silicon production // *Silicon*. 2022. **14**. P. 87–97.
10. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Osobennosti ochildki tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya na molibdenovom i grafitovom elektrod [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].
11. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electron. Mater*. 1977. **6**. P. 607–643.
12. Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // *J. Electrochem. Soc*. 1981. **128**. P.1708–1711.

13. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S. Kuznetsov S.A. Vol'tamperometricheskoye issledovaniye elektrovosstanovleniya kompleksov kremniya v khlordno-floridnom rasplave [Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt] // *Elektrokhimiya* 2009. **45**. P. 742–748. [In Russian].
14. Plugotarenko N.K., Myasovedova T.N., Grigoryev M.N., Mikhailova T.S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism // *Nanomaterials*. 2019. **9**. P. 1754.
15. Downes N., Cheek Q., Maldonado S. Electroreduction of perchlorinated silanes for Si electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 022503.
16. Chen X., Gerasopoulos K., Guo J., Brown A., Wang Ch., Ghodssi R., Culver J.N. A patterned 3D silicon anode fabricated by electrodeposition on a virus-structured current collector // *Adv. Funct. Mater.* 2011. **21**. P. 380–387.
17. Vasilév Yu.B., Verezub N.A., Mezheny M.V., Prosolovich V.S., Prostomolotov A.I., Reznik V.Ya. Features of defect formation under the thermal treatment of dislocation–free single–crystal large–diameter silicon wafers with the specified distribution of oxygen–containing gettering centers in the bulk // *Rus. Microelectronics*. 2013. **42**. P. 467–476.
18. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // *Nature Comm.* 2019. **10**. 5772.
19. 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.
20. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a *p-n* junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017. **139**. P. 16060–16063.
21. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 112502.
22. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ [Silicon electrodeposition from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
23. Chemezov O.V., Vinogradov-Zhabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaksin S.V., Povolotsky I.M., Murzakaev A.M., Malkov V.B., Zaikov Yu.P. Struktura nano- i mikrokristallicheskich osadkov kremniya poluchennykh elektroliticheskim rafinirovaniyem Si v rasplave $\text{KCl-SsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ [Structure of nano- and microcrystalline silicon deposits obtained by electrorefining of Si in a $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Perspektivnye materialy*. 2010. P. 278–283. [In Russian].
24. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences*. 2021. **11**. 10927.
25. 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. (Metally)* 2022. № 8). 958–964.
26. 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. (Metally)*. 2022. № 8. P. 818–824.
27. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for the use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel // *Atomic Energy*. 2022. **131**. № 4. P. 195–201.
28. 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 $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
29. Abdurakhimova R.K., Laptev M.V., Leonova N.M., Leonova A.M., Schmygalev A.S., Suzdaltsev A.V. Electroreduction of silicon from the $\text{NaI-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. **9**. № 4. 20229424.
30. Islam M.M., Said H., Hamzaoui A.H., Mnif A., Sakurai T., Fukata N., Akimoto K. Study of structural and optical properties of electrodeposited silicon films on graphite substrates // *Nanomaterials* 2022. **12**. P. 363.
31. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. Liquid-tin-assisted molten salt electrodeposition of photoresponsive *n*-type silicon films // *Adv. Funct. Mater.* 2018. **28**. 1703551.
32. Wang F., Li P., Li W., Wang D. Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium-ion battery // *ACS Nano*. 2022. **16**. P. 7689–7700.
33. 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.