
УДК: 544.654.2

**СТАЦИОНАРНОЕ И ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ
КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$**

© 2024 г. Ю. А. Парасотченко^{1,*}, А. В. Суздальцев¹, Ю. П. Зайков¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ustinova.iulia@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.05.2024

После доработки 26.05.2024

Принята к публикации 02.06.2024

Кремний и материалы на его основе находят все большее применение в металлургии, микро- и нано-электронике, солнечной энергетике, а также выступают перспективными материалами анодов литий-ионных источников тока с повышенной удельной емкостью. Расширение областей применения кремния с управляемой морфологией обуславливает необходимость разработки новых энергоэффективных способов его получения. В настоящей работе изучено влияние режима и параметров электролиза легкоплавкого расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 545 °С на морфологию электролитических осадков кремния на стеклоглереде. Для электролиза использованы широко используемый в промышленности гальваностатический режим электроосаждения, а также активно исследуемый в настоящее время гальваноимпульсный режим. Электроосаждение кремния вели при варьировании таких параметров, как величина катодной плотности тока (от 3 до 50 мА/см²) и длительность электролиза (от 30 до 180 мин) в гальваностатическом режиме, плотность и длительность импульса катодного тока, длительность пауз тока и общая длительность электролиза в гальваноимпульсном режиме. Показано, что электроосаждение кремния на стеклоглереде сопровождается формированием на поверхности электрода сплошного осадка из сферолитных зародышей диаметром около 1 мкм. Нарушению сплошности осадка и росту дендритов упорядоченной либо произвольной формы способствует повышение катодной плотности тока и частоты пауз импульса катодного тока. При этом гальваноимпульсный режим позволяет на порядок повысить катодную плотность тока электроосаждения кремния (с 25–30 до 250–500 мА/см²) и стабилизировать значение потенциала катода при электролизе.

Ключевые слова: кремний, электроосаждение, расплавленные хлориды, гальваностатический электролиз, импульсный электролиз, морфология.

DOI: 10.31857/S0235010624040036

ВВЕДЕНИЕ

Кремний и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях промышленности и жизнедеятельности. В частности, кремний является неотъемлемой частью микро- и нанoeлектроники, солнечной энергетики, а также выступает перспективным материалом анодов литий-ионных батарей с повышенной удельной емкостью [1–3]. Расширение областей применения кремния, а также повышение требований к ресурсосбережению и энергоэффективности производств приводит к необходимости новых способов получения кремния и материалов на его основе.

С 1970-х гг. ведутся исследования, направленные на разработку способов получения кремния путем электроосаждения из расплавленных солей [4]. На сегодняшний день неоднократно показано, что такие способы позволяют при сокращении количества стадий и энергопотребления получать осадки кремния разного размера (от нанотрубок и нанонитей до сплошных осадков толщиной около 1 мм) с требуемой морфологией и содержанием микропримесей [4–10]. Несмотря на это, сохраняется интерес к поиску электролита, обладающего пониженной химической агрессивностью по отношению к материалам реактора и обеспечивающего необходимую чистоту получаемого кремния.

В качестве такого электролита ранее нами был предложен расплав $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$, компоненты которого могут быть максимально очищены от примесей методом зонной перекристаллизации [11]. В том числе по этой причине в настоящее время применение данного расплава активно изучается для извлечения и разделения редкоземельных элементов и актинидов [12–14]. Нами в результате серии экспериментальных исследований была показана принципиальная возможность электроосаждения кремния, определены состав и температура малофторидного расплава $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ с добавкой K_2SiF_6 , позволяющие вести его электролиз при отсутствии расслаивания и относительно стабильной концентрации кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве [15, 16].

Для повышения стабильности концентрации электроактивных ионов в прикатодном слое, повышения чистоты катодного осадка, а также для дополнительной возможности управления морфологией осадка хорошо зарекомендовали себя методы, включающие импульсные режимы электроосаждения. Их использование было продемонстрировано при электроосаждении ряда элементов и соединений [17–19] в частности, кремния [5].

В данной работе изучено влияние параметров гальваностатического и гальванопульсного электролиза расплава $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ с добавкой K_2SiF_6 на морфологию осадков кремния на стеклоуглероде.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление электролитов

Для синтеза кремния в качестве расплавленного электролита была выбрана система (мас.%) $8.7\text{LiCl} - 9.8\text{KCl} - 81.5\text{CsCl}$ с добавкой 5 мас.% K_2SiF_6 . Для их приготовления использовали индивидуальные хлориды LiCl , KCl и CsCl чистотой 99.9 мас.%, которые предварительно нагревали в вакууме и переплавляли в атмосфере аргона. Хлорид лития подвергали очистке методом зонной

перекристаллизации [11]. После приготовления соли хранили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона.

Очистку K_2SiF_6 от примесей осуществляли путем гидрофторирования, поэтапно нагревая соль в смеси с фторидом аммония до температуры 450 °С с изотермической выдержкой на каждом этапе. Очищенный K_2SiF_6 хранили в герметичном перчаточном боксе и добавляли в исследуемые расплавы непосредственно перед электрохимическими измерениями или электролизом. Время и полноту растворения навески K_2SiF_6 определяли в предварительных экспериментах по изучению изменения содержания кремния в расплаве после загрузки в него K_2SiF_6 .

Установка для электроосаждения

Электроосаждение кремния проводили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона в кварцевой реторте, которую размещали в печи сопротивления [16]. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым электролитом размещали на дне кварцевой реторты, которую закрывали фторопластовой крышкой со штуцерами для термопары и электродов. В качестве рабочего электрода использовали пластины (размер погруженной части 10×10×2 мм) из стеклоуглерода. Противоелектродом и квазиэлектродом сравнения выступали бруски из поликристаллического кремния чистотой 99.99%. Токоподводы к электродам выполняли из молибденовых стержней и графитового зажима. Температуру в печи задавали и поддерживали равной 545 ± 5 °С. при помощи терморегулятора «Варта ТП-703», термопары К-типа и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Параметры электроосаждения кремния в гальваностатическом и гальваноимпульсном режимах были выбраны на основании ранее выполненных хроновольтамперных и хроноамперных измерений [16]. Электролиз проводили с использованием PGSTAT AutoLAB302N и ПО Nova 2.1.5 (The Metrohm, Нидерланды). Перед электролизом производили кратковременную (5 с) обработку поверхности рабочих электродов анодным импульсом (10 мА/см²) с целью удаления возможных адсорбированных примесей.

По окончании электролизных испытаний электроды с осадками кремния извлекали из расплава и выдерживали над ним в течение 30 минут с целью стекания расплава. Далее всю установку охлаждали до комнатной температуры и рабочий электрод с осадком извлекали из ячейки. Осадок вместе с подложкой многократно промывали в бидистилляте.

Анализ электролита и осадков

Морфологию и элементный состав осадков кремния изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 LMS (Tescan, Чешская Республика) с системой EDX Oxford Xplore 30 (Oxford, Великобритания). Содержание кремния в исследуемых расплавах до и после электрохимических измерений и электролизных испытаний контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра NCS Plasma 3000 (NCS, КНР).

Таблица 1. Параметры электроосаждения кремния на стеклоуглероде в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 550°C в гальваностатическом режиме

№ п/п	Время электролиза, мин	Катодная плотность тока, mA/cm^2
1	30	16.7
2		11.1
3		26.6
4	60	3.0
5		25.2
6		33.9
7	180	16.8
8		48.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гальваностатический режим

Электроосаждение кремния в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ в гальваностатическом режиме проводили, варьируя величину катодной плотности тока (от 3 до $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$) и длительность электролиза (от 30 до 180 мин). Параметры электроосаждения приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены зависимости изменения потенциала стеклоуглеродных электродов в ходе электролиза в зависимости от катодной плотности тока. Наблюдается общая тенденция смещения потенциала электрода в отрицательную область с ростом катодной плотности тока и времени электроосаждения. При этом из общей закономерности явно выпадает зависимость изменения потенциала для образца 3 (плотность тока осаждения $26.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$): потенциал

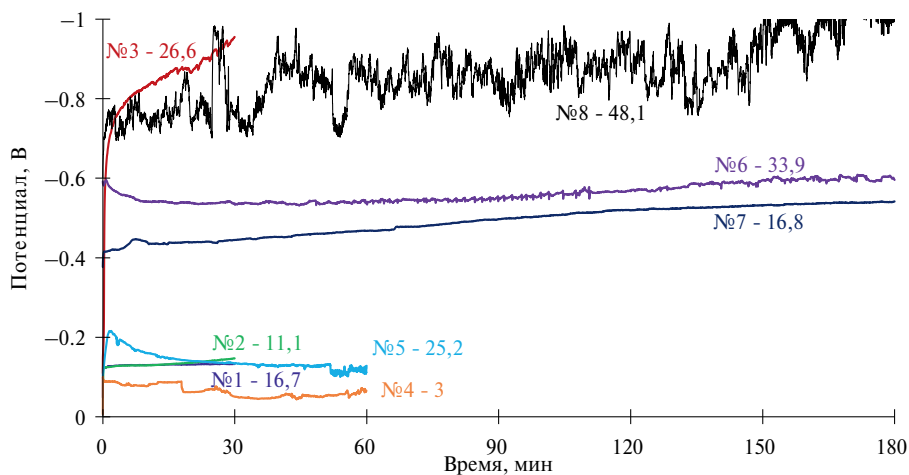


Рис. 1. Изменение потенциала стеклоуглеродных электродов в ходе гальваностатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$.

электрода сначала резко, а затем более плавно смещался в область отрицательных значений вплоть до -1 В.

Можно предположить, что величина плотности тока при $25\text{--}30$ мА/см^2 является предельной для электровосстановления ионов кремния в условиях диффузии, и в этом случае на поведении потенциала могут существеннее сказываться условия зарождения. В частности, для образца 6 могло сформироваться большее число центров зарождения кремния, и в ходе длительного электролиза потенциал электрода был практически стабилен. Для образца 8 можно предположить одновременное начало восстановления ионов кремния и лития, которое на протяжении всего электролиза проявлялось в значительных колебаниях потенциала рабочего электрода. Для образцов 4 и 5 в конце электролиза также наблюдаются колебания, появление которых в отсутствии выделения лития, вероятнее всего, обусловлено началом роста осадка с развитой поверхностью.

На рис. 2 приведены микрофотографии осадков, полученных на стеклоуглероде в ходе гальваностатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 545°C . Образцы кремния, полученные при относительно низкой катодной плотности тока (до 25 мА/см^2) в течение $30\text{--}60$ мин, представлены сферолитными зародышами диаметром до 1 $\mu\text{м}$, которые формируют сплошную пленку кремния (образцы 1–4). При увеличении длительности электролиза на данной пленке начинается рост дендритов столбчатой структуры высотой 50 $\mu\text{м}$ и более (образцы 5, 7). На образцах 6–8 ввиду высокой плотности тока и продолжительности электролиза в сравнении с остальными образцами были получены дендритные/порошковые осадки, причем на образцах 6 и 8 пленка на поверхности стеклоуглерода не была сформирована. Увеличение времени осаждения с 1 до 3 ч (образцы 5 и 6) привело к образованию большего количества пустот/трещин между дендритами, как видно из рис. 3.

В ходе отмывки осадков от остатков электролита было также обнаружено, что большинство образцов (за исключением образцов 2 и 3) обладает слабой адгезией к поверхности подложек и при отмывке от электролита распадаются на составные части.

В целом, из представленных результатов отмечается слабое влияние катодной плотности тока на морфологию осадка и изменение морфологии осаждаемого кремния от сплошного осадка к дендритам с развитой поверхностью в ходе увеличения длительности электролиза. Последнее может быть обусловлено изменением электрических характеристик подложки (тип проводимости, сопротивление) и снижением концентрации электроактивных ионов кремния, которое за время электролиза составило от 5 до 10%.

Гальваноимпульсный режим

Электроосаждение кремния в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ в гальваноимпульсном режиме проводили, варьируя величину катодной плотности тока (от 210 до 650 мА/см^2), длительность катодного импульса ($3\text{--}30$ мс) и длительность пауз тока ($2\text{--}10$ мс). Параметры электроосаждения, приведенные в табл. 2, были выбраны на основании результатов хроноамперных измерений, выполненных в исследуемом расплаве на стеклоуглероде ранее [16].

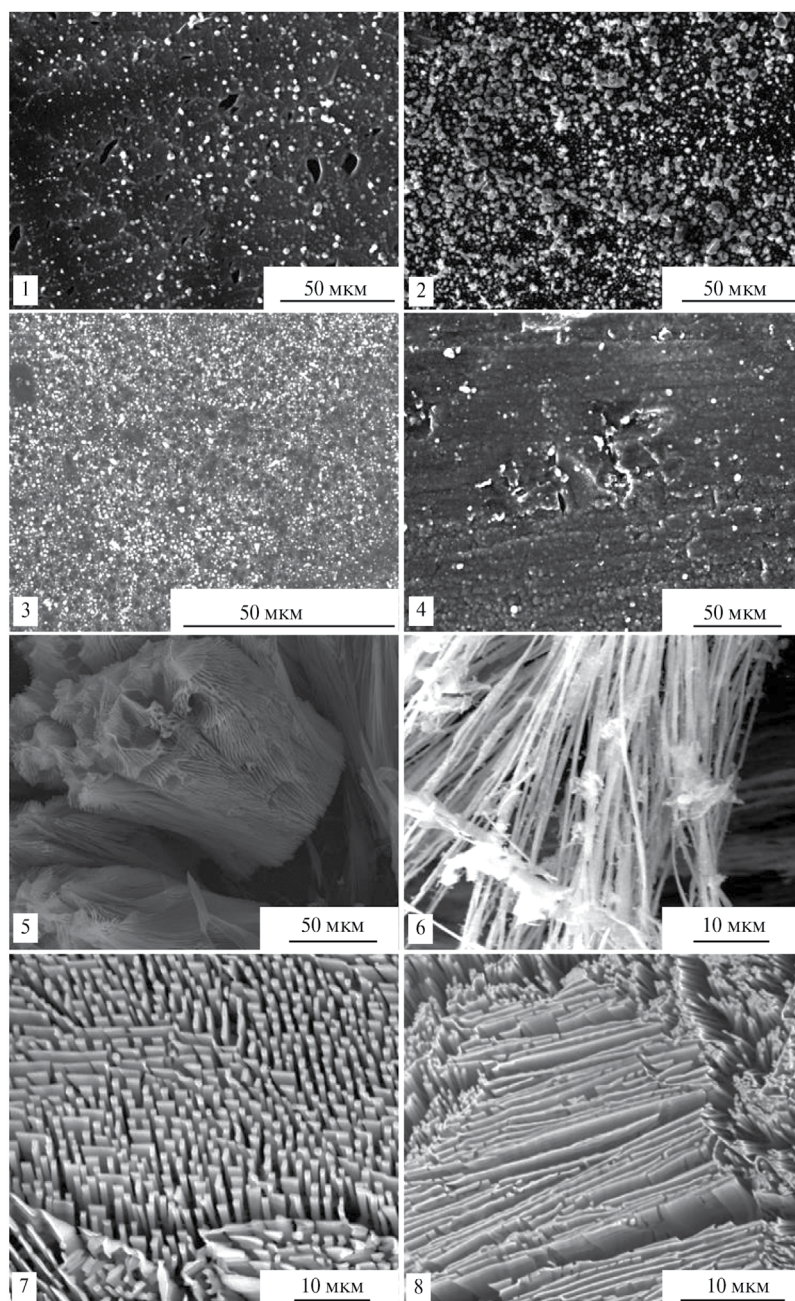


Рис. 2. Микрофотографии образцов кремния, полученных в условиях гальваностатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 545 °С при варьировании катодной плотности тока и длительности электролиза.

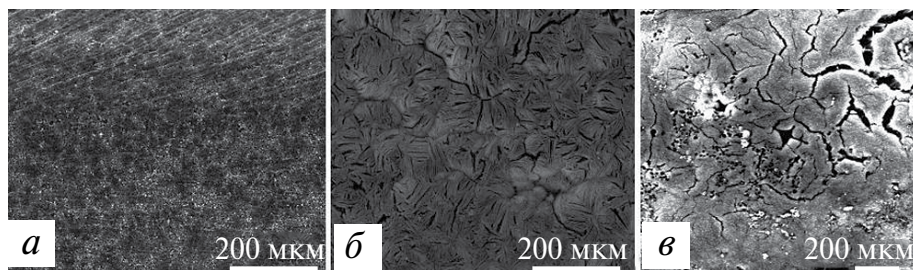


Рис. 3. Микрофотографии образцов кремния 3, 5 и 8, полученных в условиях гальваностатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 545 °С при разной длительности электролиза: *а* 30 мин при 25 мА/см²; *б* 60 мин при 25 мА/см²; *в* 180 мин при 50 мА/см².

Таблица 2. Параметры электроосаждения кремния на стеклоуглероде из расплава с температурой 545°С в импульсном режиме

№	Длительность электролиза, мин	Катодная плотность тока, мА/см ²	Время импульса, мс	Время паузы, мс
9	30	241.2	30	2
10		247.4		5
11		262.9		10
12	30	327.0	8	2
13		374.2		5
14		395.0		10
15	30	617.1	3	2
16		642.6		5
17		508.0		10
18	20	294.1	30	10
19	40	272.4		
20	60	210.2		

На рис. 4 приведена типичная зависимость изменения потенциала стеклоуглеродного рабочего электрода в ходе гальваноимпульсного электролиза расплава. Во время наложения импульса катодного тока потенциал находится в области значений около -0.6 В, тогда как во время паузы потенциал смещается к значению около -0.08 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения. Так как величина катодной плотности тока импульса гораздо выше, чем при гальваностатическом электролизе, то и потенциал во время импульса катодного тока имеет более отрицательное значение. При этом стоит отметить его относительно стабильное значение в ходе электролиза.

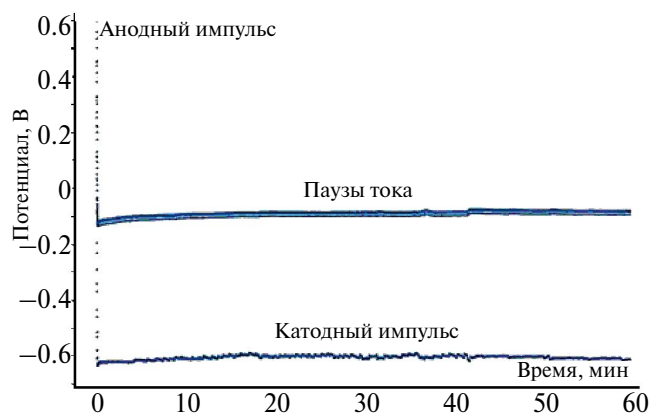


Рис. 4. Изменение потенциала стеклогуглеродного электрода (образец № 9 в табл. 2) в ходе электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ в гальваноимпульсном режиме.

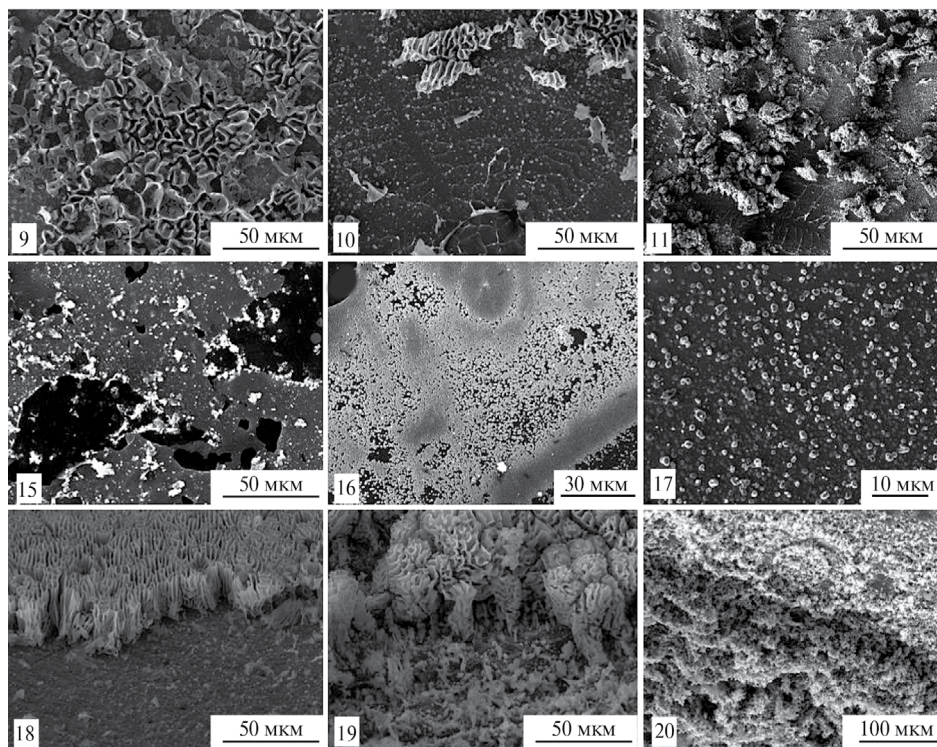


Рис. 5. Микрофотографии образцов кремния, полученных в условиях гальваноимпульсного электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 545 °С при варьировании параметров электроосаждения.

На рис. 5 представлены микрофотографии некоторых типичных осадков кремния, полученных при электролизе расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ в гальваноимпульсном режиме. Осадки были преимущественно представлены сферолитными зародышами, равномерно покрывающими рабочую поверхность электрода. На отдельных участках равномерного осадка кремния имеются дендриты, высота которых на порядок превышала диаметр зародышей (образцы 9–11, 18–20).

В ходе экспериментов было отмечено заметное влияние времени импульса катодного тока на морфологию осажденного кремния. Для образцов с временем импульса тока 3 мс были получены осадки, не полностью покрывающие поверхность электрода. При увеличении длительности импульса катодного тока поверхность электрода покрывалась кремнием полностью.

По результатам серии экспериментов оптимальным соотношением для электроосаждения сплошных осадков кремния был выбран режим электроосаждения, включающий чередование катодного импульса тока и пауз длительностью 30 и 10 мс соответственно. При этих параметрах было получено 3 образца (образцы 18–20) с разным общим временем осаждения. В результате на образцах с временем осаждения 20 и 40 мин (образцы 18 и 19) были получены осадки, плотно покрывающие практически всю поверхность электрода. Осадок, полученный при большем времени электролиза, но с меньшей плотностью тока катодных импульсов (образец 20), покрыт в основном зародышами полусферической

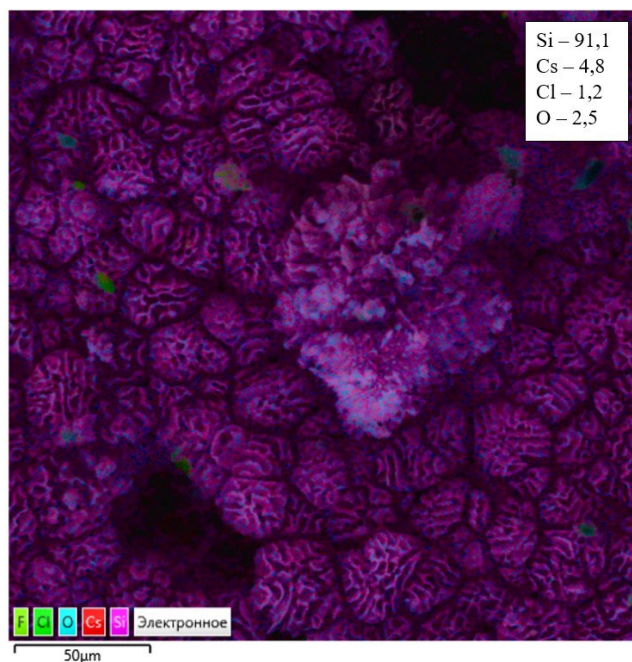


Рис. 6. Результаты микрорентгеноспектрального анализ образца осадка кремния (образец 19 в табл. 2), полученного в условиях гальваноимпульсного электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 545 °С.

Таблица 3. Размеры зародышей осажденного кремния на стеклоуглероде в зависимости от параметров гальваноимпульсного электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$

№ образца в таблице 2	Катодная плотность тока, mA/cm^2	Длительность импульса тока/время паузы, мс	Диаметр зародышей, мкм		
			минимальный	максимальный	средний
10	247.4	30/5	0.36	0.75	1.87
12	327.0	8/2	0.38	0.87	2.33
14	642.6	3/5	0.27	0.82	1.17

формы; количество дендритов невелико, и их форма не схожа с дендритами образцов 18 и 19.

В этом случае на электродах происходило образование сплошного осадка серебристого цвета, на котором формировался осадок в виде серо-черных дендритов кремния произвольной формы. Порошкообразный осадок при этом легко удалялся с электрода в результате промывки от остатков электролита, а сплошной осадок оставался на электроде. Такой способ получения позволяет проводить исследования сразу над двумя типами осадков: сплошным и порошкообразным.

Согласно микрорентгеноспектральному анализу, пример которого приведен на рис. 5, полученные осадки на 90–98 мас.% были представлены кремнием с включениями остатков электролита (K, Cs, F, Cl), а также кислорода, появившегося в результате контакта кремния с атмосферой воздуха [20]. В данной работе не ставилась задача полной очистки осадков кремния от остатков электролита. При необходимости это может быть выполнено как путем отмывки в кислых растворах, так и методом высокотемпературной дистилляции.

Для некоторых сплошных осадков кремния на стеклоуглероде (образцы 10, 12, 14 в табл. 2) была проведена статистическая обработка с целью определения среднего диаметра полусферических зародышей по микрофотографиям с использованием ПО Image J. Параметры электроосаждения этих образцов, а также результаты обработки представлены в табл. 3. На каждом образце для участка, свободного от дендритов, было выбрано от 130 до 640 частиц. Из представленных образцов минимальный размер зародышей был получен при максимальной плотности тока и меньшем соотношении длительности импульса тока к паузе, что соответствует общеизвестным представлениям об электрокристаллизации [6, 21]. В свою очередь, уменьшение плотности тока катодного импульса и увеличение соотношения длительности импульсов тока и пауз ведет к увеличению минимального и среднего диаметра зародышей (образцы 2 и 4).

Дальнейшая работа будет направлена на более детальное изучение зарождения и роста кремния из исследуемых расплавов, а также на оптимизацию режимов электроосаждения кремния на различных подложках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучено влияние режима и параметров электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ на морфологию получаемых осадков кремния на стеклоуглероде.

Обнаружено, что при электроосаждении кремния в гальваностатическом режиме увеличение плотности тока и времени осаждения способствует получению осадков с дендритами столбчатой структуры с развитой поверхностью. При этом осадки кремния, полученные при плотностях тока до 30 мА/см^2 и времени осаждения до 1 ч, представлены сферолитными зародышами со средним диаметром менее 1 мкм. Повышение катодной плотности тока и длительности электроосаждения приводит к формированию на сплошном осадке нитей, которые в ходе электролиза агломерируются, образуя упорядоченные дендриты.

Продемонстрировано, что гальваноимпульсный режим позволяет получать близкие по морфологии осадки из сферолитных зародышей диаметром около 1 мкм при большей катодной плотности тока и стабильном значении потенциала катода в ходе электроосаждения. При этом отмечено, что увеличение плотности тока катодного импульса до $\approx 250 \text{ мА/см}^2$ не приводит к образованию большого количества дендритов на сплошном осадке, как в случае гальваностатического осаждения. Наряду с этим обнаружено, что понижение частоты пауз импульса катодного тока способствует равномерному осаждению кремния на всей поверхности стеклоуглерода, в то время как повышение частоты пауз уже при относительно низкой величине импульсов катодного тока ($\approx 200 \text{ мА/см}^2$) всегда приводит к осаждению кремния не на всем участке рабочего электрода, а также образованию дендритов. Также, аналогично гальваностатическому режиму, увеличение длительности электроосаждения приводит к формированию на сплошном осадке кремния дендритов как произвольной, так и упорядоченной формы.

В целом показана возможность регулирования морфологией кремниевого осадка при электролизе $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ путем изменения режима и параметров электроосаждения.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2024-009/1 от 15.02.2024 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР-FEUZ-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2013. **49**. № 1. С. 1–25.
2. Чemezov О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2013. **13**. 4. С. 201–204.
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. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // J. Electron. Mater. 1977. **6**. P. 607–643.
5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // J. Appl. Electrochem. 1983. **13**. 277.
6. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–454.

7. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия 2009. **45**. С. 797–803.
8. 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.
9. 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.
10. Гевел Т.А., Горшков Л.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Влияние материала катода на кинетику электровосстановления ионов кремния в расплаве $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ // Расплавы. 2023. № 5. С. 491–501.
11. 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.
12. Новоселова А.В., Смоленский В.В., Бове А.Л. Электрохимический синтез интерметаллических соединений $U-Ga$ и $U-Cd$ в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl-CsCl$ // Расплавы. 2023. № 5. С. 443–453.
13. Xu X., Zhuo W., Zhang X., Zhu Ch., Wang Ch., Ding Y., Guo Sh., Zhou W., Wang Y. Investigation of electrochemical characteristics and nucleation mechanism of cerium influenced by F^- in $LiCl-KCl-CsCl$ melts // J. Mol. Liquids 2024. **400**. 124582.
14. Liu Y., Liu Y., Wang L., Jiang Sh., Wang D., Liu Z., Li M., Shi W. Electrochemical behaviors and extraction of $Ln(III)$ ($Ln = La, Ce, Nd$) ions in $LiCl-KCl-CsCl$ eutectic salts at low temperatures // ACS Sust. Chem. Eng. 2023. **11**. P. 8161–8172.
15. 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.
16. Parasotchenko Yu., Pavlenko O., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Study of the silicon electrochemical nucleation in $LiCl-KCl-CsCl-K_2SiF_6$ melt // J. Electrochem. Soc. 2023. **170**. 022505.
17. Wei R., Huang Zh., Wei T., Wang Zh., Jiao Sh., Review—Preparation of hafnium metal by electrolysis // J. Electrochem. Soc. 2024. **171**. 022501.
18. Trofimova T.S., Ostanina T.N., Rudoi V.M., Mazurina E.A. The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrogen Energy 2023. **48**. 22389.
19. Sugisaki M., Matsushima H., Ueda M., Kawamura M. Formation of porous gold electrodeposits by pulse technique in $AlCl_3-NaCl-KCl$ molten salt containing $AuCl$ // Electrochemistry. 2023. **92**. 043005.
20. Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Parasotchenko Yu.A., Zaikov Yu.P. Electrochemical synthesis and characterization of silicon thin films for energy conversion // Silicon 2023. **15**. P. 7765–7770.
21. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.

STATIONARY AND PULSED ELECTRODEPOSITION OF SILICON IN $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ MELT

Yu. A. Parasotchenko^{1,*}, A. V. Suzdaltsev¹, Yu. P. Zaikov¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: ustinova.iulia@urfu.ru

Silicon and its materials are widely used in metallurgy, micro- and nano-electronics, solar energy, and are also promising materials for anodes of lithium-ion power sources with increased specific capacity. The expansion of application areas of silicon with controlled morphology necessitates the development of new energy-efficient methods of its production. In the present work, the influence of the mode as well as parameters of electrolysis of the $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt with a temperature of 545 °C on the morphology of electrolytic precipitation of silicon on glassy carbon has been studied. The galvanostatic mode of electrodeposition, widely used in industry, as well as the pulsed mode, which is actively investigated at present, were used for the electrolysis. Silicon electrodeposition was carried out by varying such parameters as cathodic current density (from 3 to 50 mA/cm^2) and electrolysis duration (from 30 to 180 min) in the galvanostatic mode, as well as by varying the density and duration of the cathodic current pulse, the duration of current pauses and the total duration of electrolysis in the pulsed mode. It is shown that electrodeposition of silicon on glassy carbon is accompanied by the formation of a continuous sediments of hemispherical nuclei with a diameter of about 1 micron on the electrode surface. An increase in the cathodic current density and an increase in the cathodic current pulse pause frequency contribute to the disruption of the sediment continuity and the growth of dendrites of ordered or arbitrary shape. At the same time, the pulsed mode allows to increase the cathode current density at silicon electrodeposition (from 25–30 to 250–500 mA/cm^2) and stabilize the value of the cathode potential during electrolysis.

Keywords: silicon, electrodeposition, molten chlorides, galvanostatic electrolysis, pulsed electrolysis, morphology.

REFERENCES

1. Kulova T.L. New electrode materials for lithium-ion batteries (Review) // *Rus. J. Electrochem.* 2013. **49**. P. 1–25.
2. 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 nanovolokon kremniya iz rasplava $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ dlya kompozitsionnykh anodov litiy-ionnykh akkumulyatorov [Electrolytic production of silicon nanofibers from the $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ melt for composite anodes of lithium-ion batteries] // *Electrochim. energetica* 2013. **13**. № 4. P. 201–204. [In Russian].
3. Suzdaltsev A.V., Gevel T.A., Parasotchenko Yu.A., Pavlenko O.B. Kratkiy obzor rezul'tatov ispol'zovaniya elektroosazhdennogo 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. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electron. Mater.* 1977. **6**. P. 607–643.

5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1983. **13**. 277.
6. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ [Electrodeposition of silicon from the melt $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
7. 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.
8. Zhuk S.I., Gevel T.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplava $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ [Effect of the substrate material on kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2023. № 4. P. 354–364. [In Russian].
9. 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.
10. Gevel T.A., Gorshkov L.V., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala katoda na kinetiku elektrosostanovleniya ionov kremniya v rasplave $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ [Effect of the substrate material on the kinetics of silicon electroreduction in the $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2023. № 5. P. 491–501. [In Russian].
11. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Ochistka khloridov shchelochnykh metallov metodom zonnay perекristallizatsii dlya ispol'zovaniya v operatsiyakh pirokhimicheskoy pererabotki otrabotavshogo yadernogo topliva [Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for the use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel] // *Atomnaya energiya*. 2022. **131**. № 4. P. 195–201. [In Russian].
12. Novoselova A.V., Smolenskiy V.V., Bovet A.L. Elektrokhimicheskiy sintez intermetallicheskikh soyedineniy U-Ga i U-Cd v rasplavlennoy evtektike LiCl-KCl-CsCl [Electrochemical synthesis of intermetallic U-Ga and U-Cd compounds in molten LiCl-KCl-CsCl eutectic] // *Rasplavy*. 2023. № 5. P. 443–453. [In Russian].
13. Xu X., Zhuo W., Zhang X., Zhu Ch., Wang Ch., Ding Y., Guo Sh., Zhou W., Wang Y. Investigation of electrochemical characteristics and nucleation mechanism of cerium influenced by F^- in LiCl-KCl-CsCl melts // *J. Mol. Liquids* 2024. **400**. 124582.
14. Liu Y., Liu Y., Wang L., Jiang Sh., Wang D., Liu Z., Li M., Shi W. Electrochemical behaviors and extraction of Ln(III) ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$) ions in LiCl-KCl-CsCl eutectic salts at low temperatures // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2023. **11**. P. 8161–8172.
15. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting LiCl-KCl-CsCl melts // *Russian Metallurgy*. 2022. № 8. P. 818–824.
16. Parasotchenko Yu., Pavlenko O., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Study of the silicon electrochemical nucleation in $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2023. **170**. 022505.
17. Wei R., Huang Zh., Wei T., Wang Zh., Jiao Sh., Review—Preparation of hafnium metal by electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* 2024. **171**. 022501.
18. Trofimova T.–T.S., Ostanina T.N., Rudoi V.M., Mazurina E.A. The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy* 2023. **48**. 22389.
19. Sugisaki M., Matsushima H., Ueda M., Kawamura M. Formation of porous gold electrodeposits by pulse technique in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ molten salt containing AuCl // *Electrochemistry*. 2023. **92**. 043005.
20. Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Parasotchenko Yu.A., Zaikov Yu.P. Electrochemical synthesis and characterization of silicon thin films for energy conversion // *Silicon* 2023. **15**. 7765–7770.
21. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka. 1976. [In Russian].