

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН**

На правах рукописи

Жук Сергей Иванович

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ
В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 1.4.6. Электрохимия

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург

2023

Работа выполнена в лаборатории электродных процессов и гальванотехники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Зайков Юрий Павлович,**
доктор химических наук, профессор, научный
руководитель ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты **Кушхов Хасби Белялович,**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и
физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-
Балкарский государственный университет
им. Х.М.Бербекова»

Пайвин Алексей Сергеевич,
кандидат химических наук
научный сотрудник ФГБУН Института
металлургии УрО РАН

Ведущая организация ФГБУН Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья им. И.В.
Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН»,
г. Апатиты.

Защита состоится «27» декабря 2023 г. в 13⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Института высокотемпературной электрохимии
УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные
гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург,
ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО
РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне
E-mail: N.P.Kulik@ihte.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: https://ihte.ru/?page_id=19913

Автореферат разослан «__» октября 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Кремний находит широкое применение в энергетике, электротехнике, металлургии и многих других отраслях промышленности. В частности, он является основным материалом элементов солнечных батарей, а кремниевые наноматериалы могут быть использованы для изготовления высокоэффективных анодов литий-ионных аккумуляторов [1-3].

Традиционные способы получения кремния и наноматериалов на его основе достаточно энергоемки и сложны в технологическом исполнении. Основной промышленный метод производства высокочистого кремния, Сименс-процесс, основан на восстановлении газообразного трихлорсилана водородом. В настоящее время по Сименс-технологии производится около 90% кремния солнечного качества [1].

Электрохимический метод получения кремния в расплавах солей имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными [2-4]. Относительно простое аппаратное оформление, низкие расходы на подготовку сырья и материалов, относительно невысокие температуры процесса позволяют прогнозировать высокую экономическую эффективность этого подхода. Кроме того, важно, что управление параметрами процесса дает возможность получать кремниевые осадки различной структуры и морфологии – от сплошных покрытий до наноразмерных волокон и порошков.

Проблема контролируемого электрохимического синтеза кремниевых материалов с заданными свойствами, безусловно, актуальна. Для эффективного ее решения необходимы данные о механизме и кинетике электродных процессов, аспектах фазообразования и влиянии параметров электролиза (температуры, состава расплава) на структуру и морфологию осадка. В рамках настоящей работы исследованы закономерности электрокристаллизации кремния при электроосаждении на стеклоуглероде и серебре из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-KOH}$ и $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-KI}$ в

потенциодинамических, потенцио- и гальваностатических условиях, что обуславливает ее актуальность.

На сегодняшний день закономерности электрокристаллизации кремния исследованы недостаточно. Имеется ряд работ, посвященных изучению электрохимического поведения кремния в расплавах, в которых есть разрозненные сведения о механизме и кинетике электроосаждения кремния из галогенидных расплавов.

Известно, что перспективными расплавами для электрохимического синтеза кремния и материалов на его основе являются электролиты на основе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ [2–4], т.к. они водорастворимы, достаточно термически устойчивы и менее агрессивны, чем чисто фторидные. Ранее в работах Исакова А.В. с соавторами были исследованы физико-химические свойства системы KF-KCl , а так же взаимодействие соединений кремния (SiO_2 , K_2SiF_6) с расплавом прямым (*in situ*) методом КР спектроскопии. Была выявлена зависимость основных физико-химических свойств этого расплава от температуры и состава. Была показана принципиальная возможность его использования для получения сплошных покрытий кремния и материалов на его основе.

Механизм электрокристаллизации кремния, процессы зарождения и роста кремния на чужеродных подложках, закономерности формирования микроструктуры кремниевых осадков при электроосаждении из кремнийсодержащих галогенидных расплавов изучены недостаточно.

Цель работы

Целью работы является установление закономерностей катодного процесса и начальных стадий электрокристаллизации кремния из расплавов на основе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, а также получение сплошных кремниевых осадков на металлических и углеродных подложках.

Задачи исследования:

- изучение катодной реакции и определение кинетических параметров катодного процесса в расплавах $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$;

- установление закономерностей и параметров процесса нуклеации/роста кремния на стеклоуглероде при электрокристаллизации из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$;

- получение осадков кремния на стеклоуглероде, серебре, графите, вольфраме и никеле и анализ влияния условий электролиза на морфологию получаемых материалов.

Научная новизна и теоретическая значимость

Установлен механизм электровосстановления кремния на стеклоуглероде и серебре в расплавах на основе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. Впервые выявлено влияние добавок диоксида кремния и гидроксида калия на кинетику катодного процесса в расплавах $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. Установлен механизм нуклеации/роста кремния в расплавах $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$. Определен коэффициент диффузии кремнийсодержащих ионов в расплавах $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ при 1023 К.

Практическая значимость работы

Получены сплошные поликристаллические однофазные кремниевые покрытия на графите, стеклоуглероде, серебре и вольфраме при электроосаждении из $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. Подтверждено отсутствие взаимодействия кремниевого осадка с углеродной подложкой при температурах от 943 до 1103 К. Выявлено влияние добавок KI на морфологию кремниевых осадков.

Методология и методы исследования

Для определения закономерностей катодного процесса и начальных стадий электрокристаллизации кремния из расплавов на основе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ необходимо установить механизм и кинетику процесса электрохимического восстановления кремния, а так же влияние на них материала электрода, температуры и состава расплава. Для изучения кинетики и механизма катодного процесса в расплавах использовали метод циклической вольтамперометрии. Вольтамперограммы получали с помощью потенциостата/гальваностата AUTOLAB 302N (Metrohm, Нидерланды) с

пакетом прикладных программ Nova 1.11. Начальные стадии процесса электроосаждения кремния на стеклоуглеродной подложке изучали методом хроноамперометрии. Растворимость кислородсодержащих соединений в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ с молярным соотношением KF к KCl равным 2/1 выше, чем в расплаве с молярным соотношением KF к KCl равным 9/11. Поэтому для изучения кинетики и механизма электрохимического восстановления кремния использовали расплав KF-KCl-K₂SiF₆ с молярным соотношением KF к KCl равным 2/1, а для получения сплошных осадков кремния - с молярным соотношением KF к KCl равным 9/11. Осадки кремния, полученные на стеклоуглероде гальваностатическим электролизом, изучали на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 LMU. Морфологию и элементарный состав осадков кремния исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, сопряженной с микрорентгеноспектральным анализом на приборе JSM-5900LV (Jeol, Япония) и методом рентгенофазового анализа на автоматическом рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC. Химический состав электролита до и после опыта контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре OPTIMA 4300 DV (PerkinElmer, США). Взаимодействие осажденного кремния с графитовой и серебряной подложками анализировали методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью микроскопа-спектрометра RENISHAW-1000 (Renishaw, Великобритания) с конфокальным микроскопом Leica DML (объектив 50×, 100×).

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм катодного восстановления кремния из расплавов на основе KF-KCl-K₂SiF₆;
2. Закономерности влияния кислородсодержащих добавок (SiO₂, KOH) и йодида калия на механизм и кинетику электровосстановления кремния на стеклоуглероде;
3. Механизм и кинетические параметры нуклеации/роста кремния на стеклоуглероде в расплавах KF-KCl-K₂SiF₆ и KF-KCl-KI-K₂SiF₆;

4. Условия получения сплошных слоев Si в расплавах KF-KCl-K₂SiF₆ на подложках из стеклоуглерода, графита, вольфрама и серебра.

Личный вклад автора: участие в постановке задач, создание установки для исследования механизма и кинетики электровосстановления кремния, непосредственное проведение экспериментов, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций.

Достоверность полученных результатов диссертации подтверждена воспроизводимостью и взаимосогласованностью результатов, использованием сертифицированных приборов, современных методик измерений и расчетов и обработки экспериментальных данных.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на конференциях:

- XVI и XVII Российские конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2013, 2017);
- II и IV Всероссийские научные конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2015, 2023);
- XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, С.-Петербург, 2016);
- Первый Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик, 2022);

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 12 печатных работах, в том числе 6 статьях в журналах из Перечня ВАК, 6 публикациях в материалах конференций и тезисах докладов на международных и российских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 108 страницах, включает 4 таблицы и 40 рисунков. Библиографический список содержит 89 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертации, определены научная новизна и положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость результатов, их достоверность, перечислены методы исследования, указан личный вклад автора в работу.

В первой главе сделан обзор литературных данных о механизме и кинетике электрохимического восстановления кремния в расплавах смесей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, в том числе в KF-KCl-K₂SiF₆[5]. Приведена методика приготовления электролитов на основе расплава KF-KCl(2/1 мол.%) - K₂SiF₆ (0,23 мол. %). Описана методика изучения кинетики электровосстановления кремния методом циклической вольтамперометрии.

Изучение процесса электровосстановления кремния на стеклоуглероде и серебре вели в закрытой трехэлектродной ячейке из нержавеющей стали в атмосфере аргона (рисунок 1). Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель, вспомогательным электродом и электродом сравнения - монокристаллический кремний.

Вольтамперометрические зависимости, полученные на стеклоуглероде и серебре в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при температуре 1023 К приведены на рисунке 2. На всех *i-E* зависимостях наблюдался только один катодный пик, связанный с разрядом ионов кремния, и соответствующий анодный пик окисления кремния. Такой вид кривых характерен для одностадийного разряда Si(IV) по схеме:



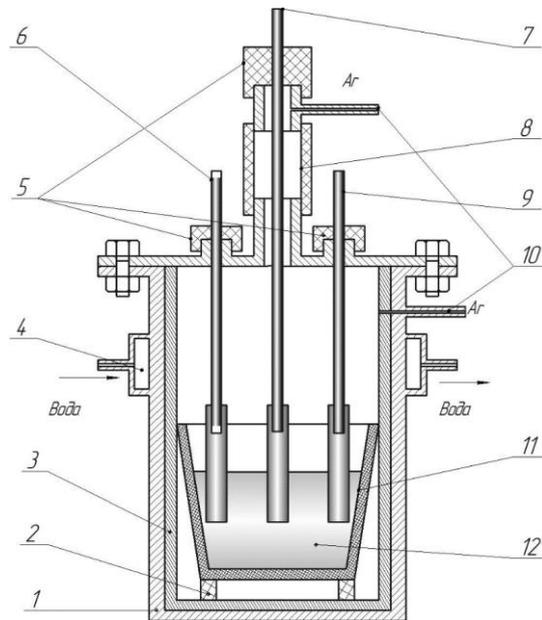


Рисунок 1 – Схема экспериментальной ячейки для электрохимических измерений: 1 – реторта из нержавеющей стали марки ХН65ВМТЮ; 2 – графитовая подставка; 3 – никелевый стакан; 4 – рубашка охлаждения; 5 – резиновые уплотнения; 6 – электрод сравнения; 7 – рабочий электрод; 8 – шлюз; 9 – вспомогательный электрод; 10 – газоходные каналы; 11 – стеклоглеродный тигель; 12 – расплав.

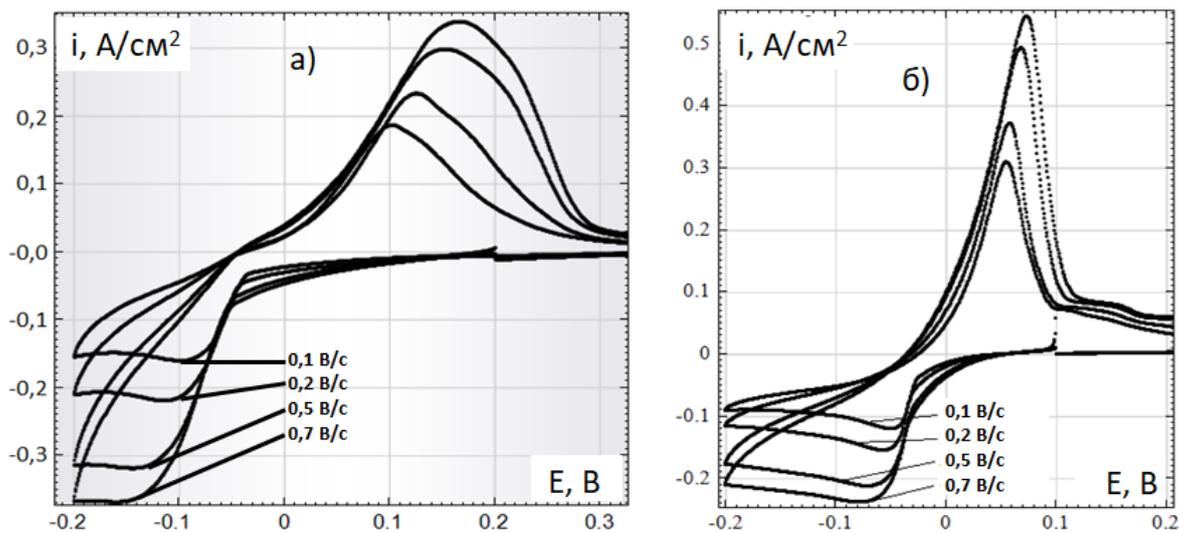


Рисунок 2 – Вольтамперометрические зависимости, полученные на стеклоглероде (а) и серебре (б) в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 1023 К и разных скоростях развертки потенциала.

Построена зависимость пика катодной плотности тока от скорости развертки потенциала (рисунок 3). Зависимость i_p от $v^{1/2}$, полученная в интервале скоростей развертки от 0.01 до 1 В/с, не является линейной.

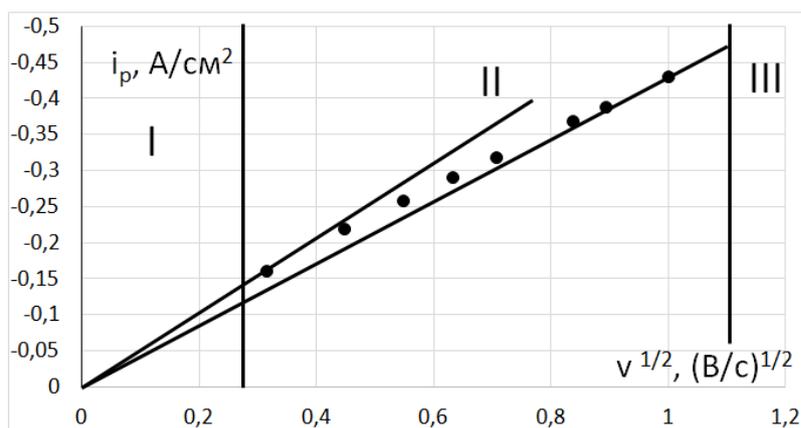


Рисунок 3 – Зависимость пика катодной плотности тока от скорости развертки потенциала. Расплав KF(66,2 мол. %)-KCl(33,1 мол. %)-K₂SiF₆(0,23 мол. %), температура 1023 К

При низкой концентрации осаждаемых ионов и относительно малых скоростях развертки катодный процесс может контролироваться диффузией (область 1). Область II соответствует протеканию квазиобратимой электрохимической реакции. Область высоких скоростей развертки III соответствует области протекания необратимой электрохимической реакции.

Замена стеклоуглерода на серебро не оказывает влияния на кинетику электровосстановления кремния в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при 1023 К.

Так как при низких скоростях развертки на величину тока вольтамперограммы оказывает влияние образование зародышей кремния на чужеродной подложке, а при высоких скоростях развертки – параллельное катодное восстановление щелочного металла, то полученные зависимости количественно не анализировали.

Влияние добавления SiO₂ в расплав KF-KCl-K₂SiF₆ на вольтамперометрические зависимости на стеклоуглероде отражено на рисунке 4. Электровосстановление кремния протекает в одну стадию, величина пика катодной плотности тока после добавления SiO₂ увеличивается по мере увеличения времени выдержки расплава. Сделан вывод, что при взаимодействии оксида кремния с расплавом образуются оксидно фторидные кремнийсодержащие ионы $SiO_xF_y^{(2x+y-4)-}$, которые участвуют в электрохимической реакции на катоде.

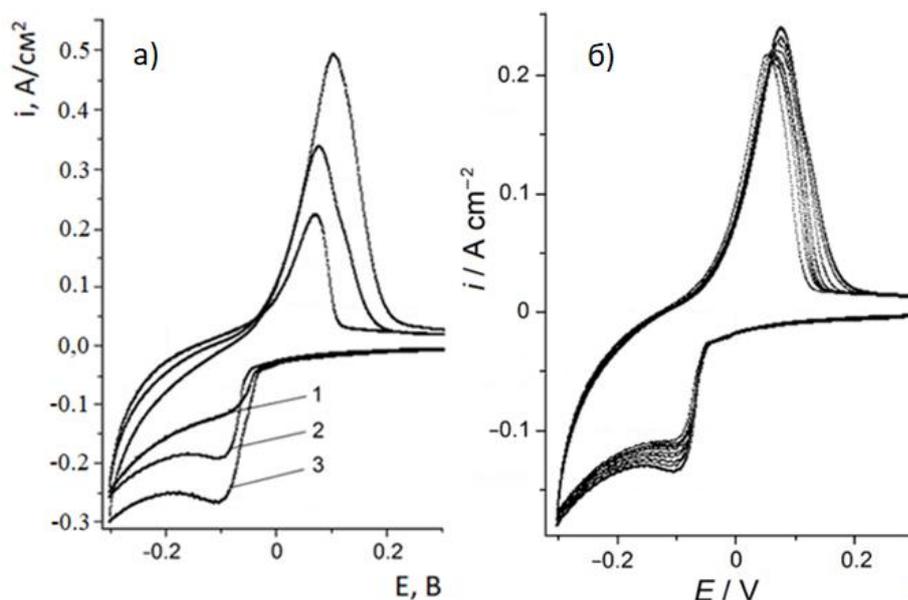


Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆-SiO₂ при скорости развертки 0,1 В/с при 1023 К. а) концентрация SiO₂ (мол. %): 0 (1); 0.23 (2); 1.0 (3), б) 0.23 мол. % SiO₂, время выдержки расплава (мин): 60, 80, 100, 120, 150, 180.

Увеличение содержания кремнийсодержащих ионов в расплаве ограничено скоростью взаимодействия SiO₂ с расплавом. Оценена скорость взаимодействия порошка оксида кремния с расплавом, ее значение уменьшается с $3,01 \cdot 10^{-10}$ моль/(см²·мин) при 10 минутах до $0,57 \cdot 10^{-10}$ моль/(см²·мин) при 70 минутах времени выдержки расплава.

Влияние добавления КОН в расплав KF-KCl-K₂SiF₆ на вольтамперометрические зависимости на стеклоуглероде отражено на рисунке 5. Электровосстановление кремния протекает в одну стадию, величина пика катодной плотности тока после добавления КОН уменьшается в течение первых 20 минут, затем увеличивается по мере увеличения времени выдержки расплава. Сделан вывод, что при взаимодействии гидроксида калия КОН с гексафторсиликатом калия K₂SiF₆ образуются оксидно-фторидные ионы $SiO_m F_n^{(2m+n-4)-}$, которые разряжаются на катоде медленнее, чем ионы SiF₆²⁻ и SiF₇³⁻, что объясняет уменьшение величины пика катодной плотности тока на начальном этапе выдержки расплава.

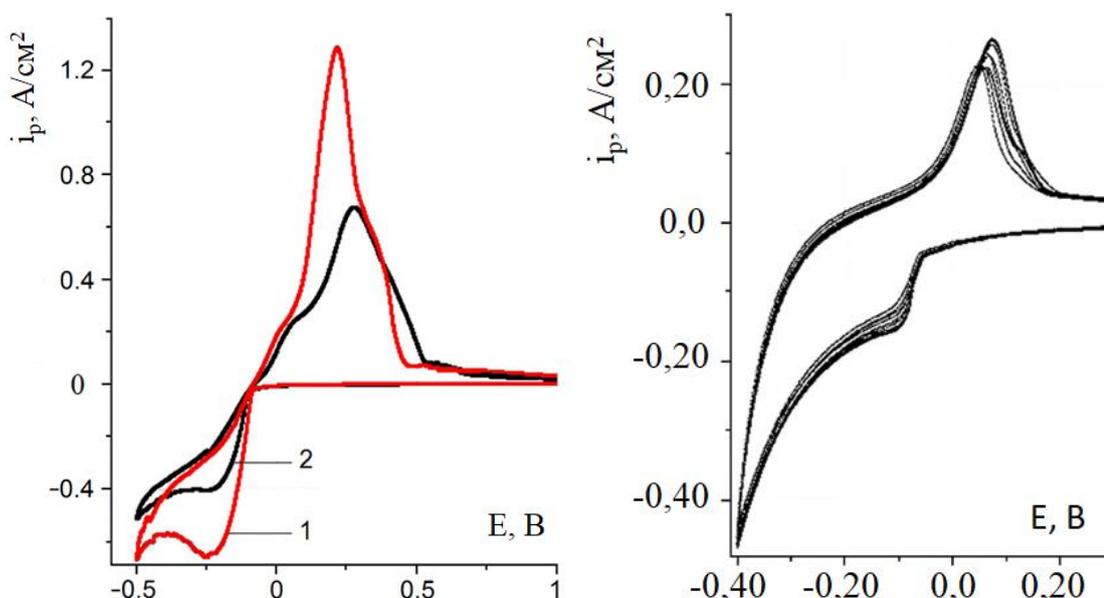


Рисунок 5 – Циклические вольтамперограммы, полученные при скорости на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl(2:1 мол.)-K₂SiF₆(0.23 мол. %) при 1023 К: а) скорость развертки потенциала 0.5 В/с; 0,0 мол. % КОН (кривая 1), 2,27 мол. % КОН (кривая 2); б) скорость развертки 0.1 В/с; 2,27 мол. % КОН; время выдержки (мин): 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180.

Далее эти ионы взаимодействуют с КОН и расплавом с образованием ионов $SiO_aF_b^{(2a+b-4)-}$, заряд которых на катоде протекает легче, что объясняет увеличение пика катодной плотности тока на вольтамперограммах при времени выдержки больше 20 минут. Оценена скорость взаимодействия КОН с расплавом при 1023 К, ее значение уменьшается с $8,80 \cdot 10^{-7}$ моль/(см³·мин) при 20 минутах до $0,85 \cdot 10^{-7}$ моль/(см³·мин) при 70 минутах времени выдержки расплава.

На рисунке 6 приведены вольтамперометрические зависимости на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при разных добавках KI. Установлено, электровосстановление кремния протекает в одну стадию. Добавление 2 и 4 мол.% йодида калия в расплав не оказывает влияния на кинетику электровосстановления кремния в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при 1023 К.

Во второй главе сделан обзор имеющихся литературных данных о процессах нуклеации/роста в расплавах кремнийсодержащих смесей галогенидов щелочных металлов NaF-KF-Na₂SiF₆, LiF-NaF-KF-Na₂SiF₆, KF-LiF-K₂SiF₆, LiF-NaF-KF-K₂SiF₆, LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆.

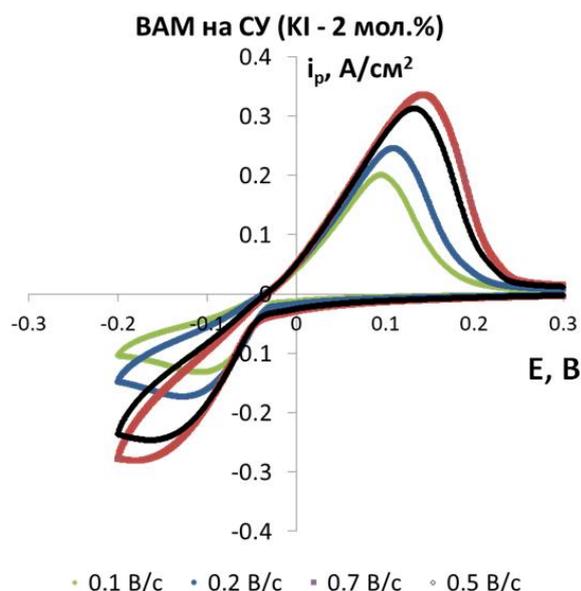


Рисунок 6 – Вольтамперометрические зависимости, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве KF(65,18 мол. %)-KCl(32,59 мол. %)-KI(4 мол. %)-K₂SiF₆(0,23 мол. %) при 1023 К

Процесс нуклеации/роста кремния на стеклоуглероде изучали при температуре 1023 К методом хроноамперометрии в расплавах на основе KF-KCl (2/1 мол.)-K₂SiF₆ (0,23 мол. %) с добавками йодида калия.

Были получены вольтамперометрические зависимости на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при 1023 К и разном потенциале реверса (рисунок 7). При потенциале реверса -0,08 В наблюдали «нуклеационную» петлю, характерную для 3D-нуклеации с диффузионным контролем роста.

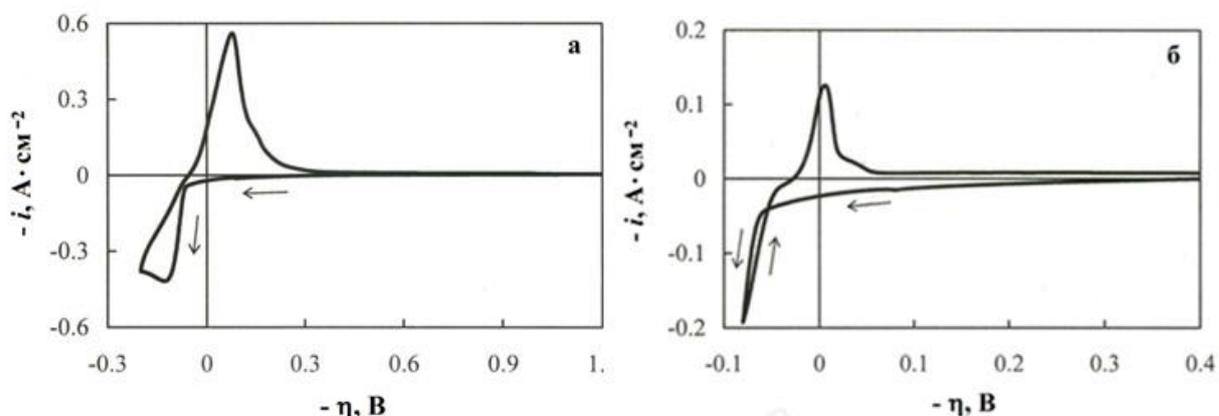


Рисунок 7 - Циклические вольтамперограммы для осаждения/растворения кремния на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при 1023 К и скорости развертки потенциала 0,09 В/с, потенциал реверса -0,2 В (а) и -0,08 В (б).

На стеклоглереде в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при 1023 К были получены хроноамперометрические зависимости, которые были перестроены в безразмерных координатах $(I/I_m)^2$ от (t/t_m) в соответствии с теорией Шарифкера-Хилса (рисунок 8).

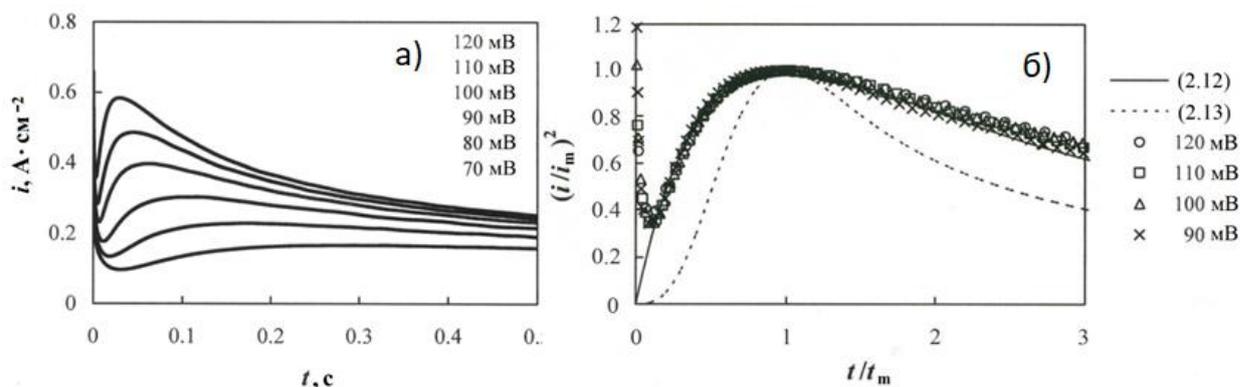


Рисунок 8 – Хроноамперометрические зависимости на стеклоглереде в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при 1023 К: а) абсолютные значения; б) безразмерные значения $(I/I_m)^2$ от (t/t_m) .

Полученные безразмерные зависимости хорошо описываются уравнением

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564 \cdot (t/t_m)]\}^2 \quad (2),$$

что позволяет сделать вывод о электросаждении кремния на стеклоглереде в условиях мгновенного зарождения с диффузионным контролем роста кластеров кремния.

Начальные участки хроноамперометрических зависимостей были построены в координатах $i \cdot t^{1/2}$ (рисунок 9). Зависимости $i \cdot t^{1/2}$ имеют линейный вид, что подтверждает вывод о мгновенном зарождении и диффузионном контроле роста. Выводы о механизме нуклеации и роста хорошо согласуются с данными СЭМ (рисунок 10).

Вольтамперометрические зависимости, полученные на стеклоглереде в расплаве KF-KCl-KI (4 мол. %) $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ при 1023 К, приведены на рисунке 11. На ЦВА зависимости при потенциале реверса -0,05 В видна «нуклеационная» петля, характерная для 3D-нуклеации с диффузионным контролем роста.

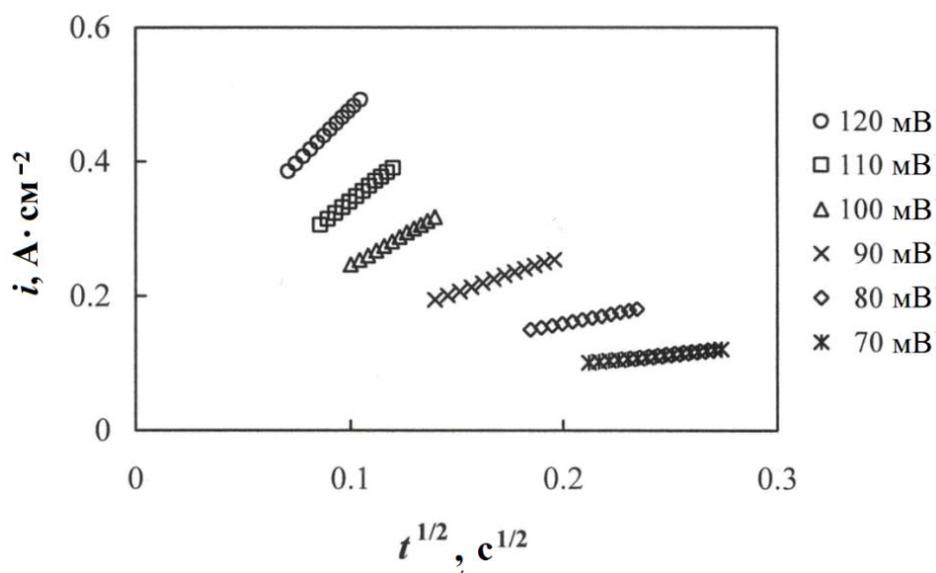


Рисунок 9 – Начальные участки хроноамперограмм, полученных на стеклогуглероде в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, в координатах $i-t^{1/2}$

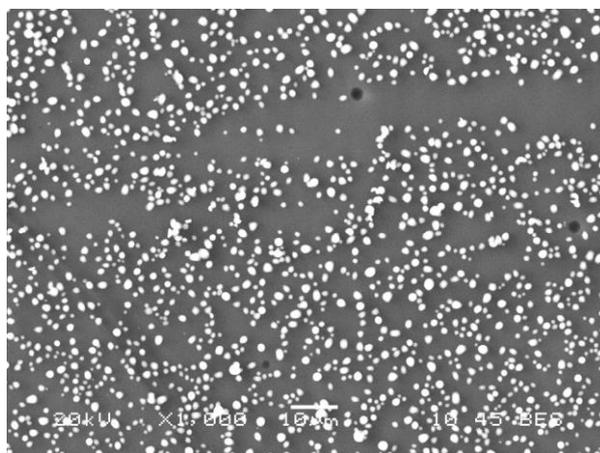


Рисунок 10 – СЭМ-изображение кристаллов кремния на стеклогуглероде, полученных при $\eta = -80$ мВ и 1023 К в течение 3 с

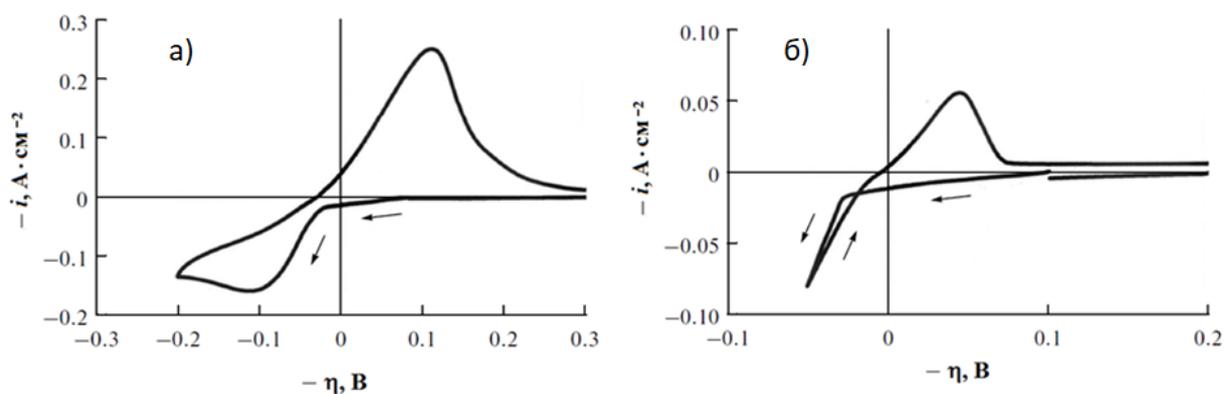


Рисунок 11 – ЦВА осаждения/растворения кремния на стеклогуглероде в расплаве $\text{KF-KCl}(2/1 \text{ мол.})-\text{K}_2\text{SiF}_6(0,23 \text{ мол.})-\text{KI}(4 \text{ мол.})$ при 1023 К и скорости развертки 0.1 В/с, потенциал реверса: а) -0.2 В; б) -0.05 В.

Полученные на стеклоглереде в расплавах KF-KCl-KI(2 мол. %)-K₂SiF₆ и KF-KCl-KI(4 мол. %)-K₂SiF₆ хроноамперометрические зависимости приведены на рисунке 12, их вид аналогичен зависимостям, полученным в расплаве, не содержащем KI.

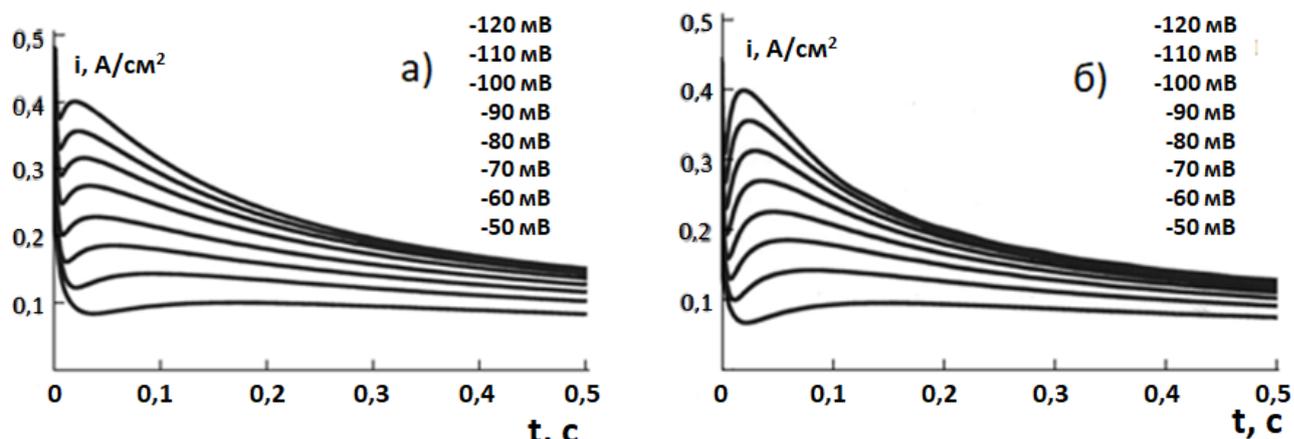


Рисунок 12 – Хроноамперометрические зависимости на стеклоглереде при различных потенциалах при температуре 1023 К. Содержание KI в расплаве, мол. %: 2 (а), 4 (б).

Начальные участки хроноамперограмм были построены в координатах $i-t^{1/2}$ (рисунок 13). Полученные зависимости имеют линейный вид, что характерно для процесса электроосаждения в условиях мгновенного зарождения и диффузионного контроля роста.

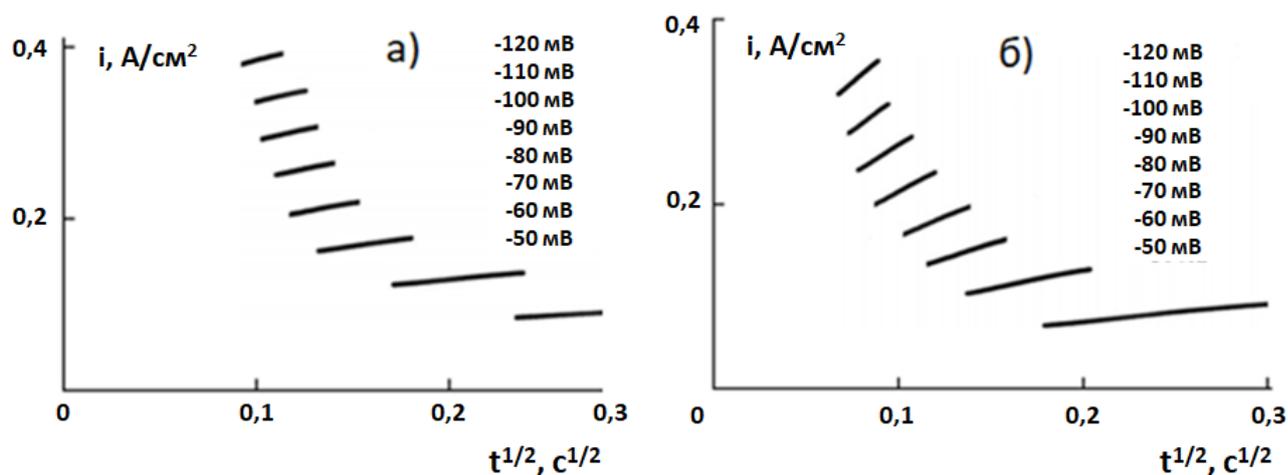


Рисунок 13 – Начальные участки хроноамперометрических зависимостей, полученных в расплаве KF-KCl-KI-K₂SiF₆, в координатах $i-t^{1/2}$. Содержание KI в расплаве, мол. %: 2 (а), 4 (б)

Полученные хроноамперограммы были перестроены в безразмерных координатах $(I/I_m)^2$ от (t/t_m) в соответствии с теорией Шарифкера-Хилса (рисунок 14).

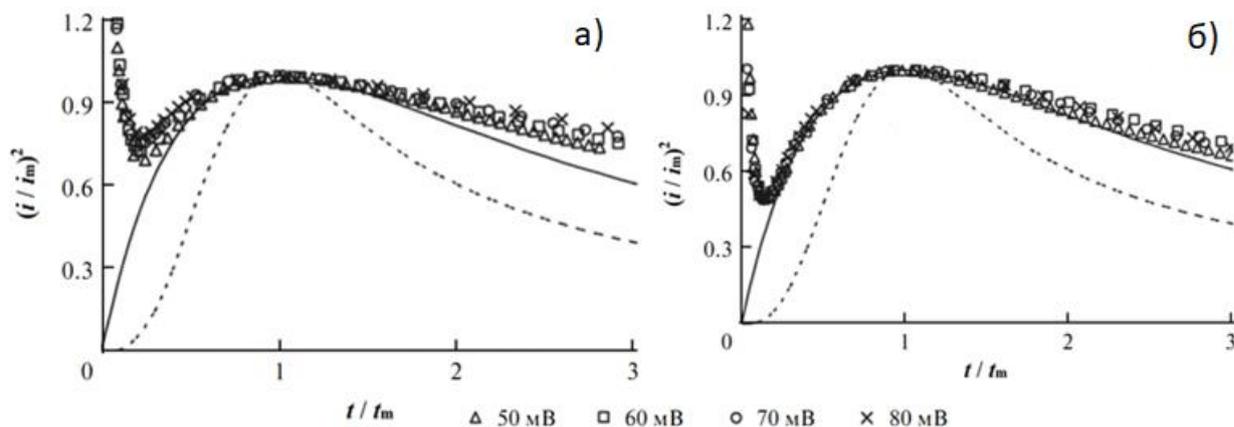


Рисунок 14 – Сравнение экспериментальных (символы) и теоретических (линии) безразмерных хроноамперометрических зависимостей для случая диффузионно-контролируемого роста. Содержание KI в расплаве, мол. %: 2 (а), 4 (б)

Экспериментальные зависимости в координатах $(I/I_m)^2$ - (t/t_m) близки к теоретическим зависимостям, соответствующим мгновенному зарождению с диффузионным контролем роста. СЭМ изображение кристаллов кремния (рисунок 15), полученных потециостатическим электролизом, подтверждает эту гипотезу.

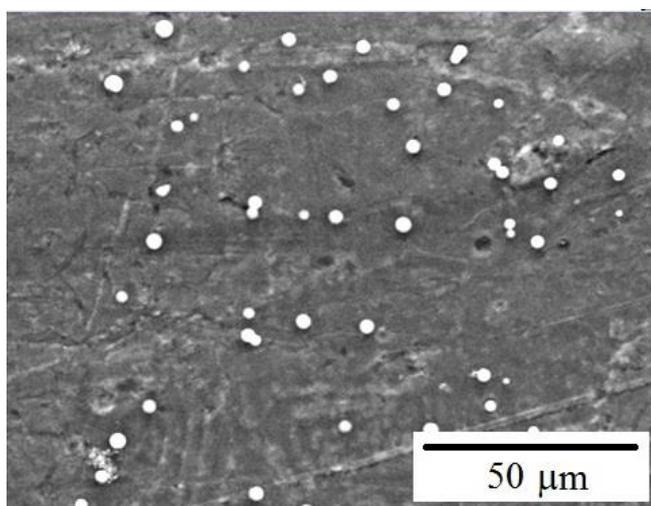


Рисунок 15 – СЭМ изображения кристаллов Si на стеклоуглероде, полученные электроосаждением в расплаве KF-KCl-KI (2 мол. %)- K_2SiF_6 , при потенциале -70 мВ относительно кремния в течение 0.3 с при 1023 К

По уравнениям модели Шарифкера-Хилса (3) и (4)

$$i_m^2 t_m = 0.1629(zec)^2 D \quad (3)$$

$$i_m = 0.6382 zecD(kN_0)^{1/2} \quad (4)$$

были рассчитаны величина коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов и плотности центров зарождения на стеклоуглероде в расплавах KF-KCl-K₂SiF₆, KF-KCl-KI (2,00 мол. %)-K₂SiF₆ и KF-KCl-KI (4,00 мол. %)-K₂SiF₆ при 1023 К (таблица 1).

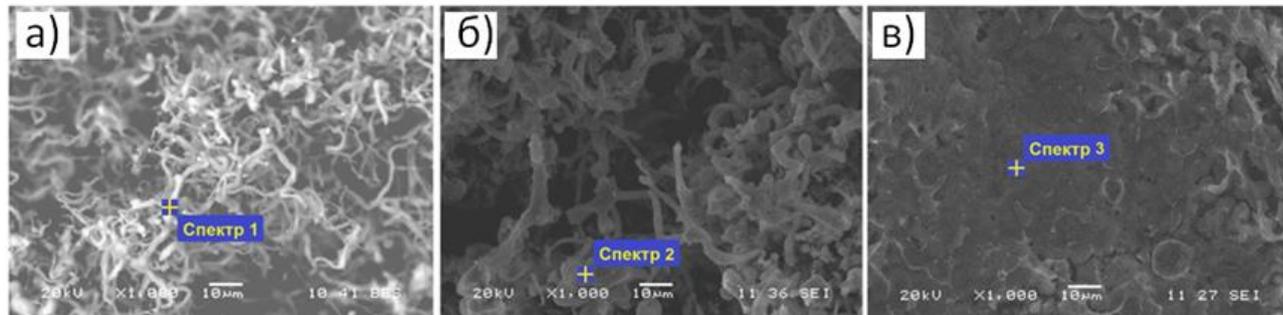
Таблица 1 – Значения величины коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов и плотности центров зарождения при электроосаждении Si на стеклоуглероде, рассчитанные по уравнениям (3) и (4).

KF–KCl (2:1 мол.)–K ₂ SiF ₆ (0.23 мол. %)				
η, мВ	<i>i_m</i> , А см ⁻²	<i>t_m</i> , с	<i>D</i> ×10 ⁵ , см ² с ⁻¹	<i>N</i> ₀ ×10 ⁻⁶ , см ⁻²
60	0.148	0.080	1.68	2.09
70	0.193	0.055	1.95	2.64
80	0.234	0.040	2.07	3.42
90	0.282	0.028	2.15	4.63
KF–KCl (2:1 мол.)–KI(2 мол. %)-K ₂ SiF ₆ (0,23 мол. %)				
60	0.144	0.095	1.82	1.63
70	0.186	0.058	1.85	2.60
80	0.228	0.041	1.95	3.53
90	0.237	0.034	2.36	3.46
KF–KCl (2:1 мол.)–KI (4 мол. %)-K ₂ SiF ₆ (0.23 мол. %)				
60	0.141	0.083	1.47	2.30
70	0.184	0.060	1.81	2.56
80	0.224	0.047	2.09	2.84
90	0.268	0.037	2.37	3.17

Средние значения коэффициента диффузии ионов кремния в расплавах с 0, 2 и 4 мол. % KI, а так же значения плотности центров зарождения *N*₀, рассчитанные по хроноамперометрическим данным в исследованных расплавах, близки. Это позволяет сделать вывод, что введение в расплав KF-KCl-K₂SiF₆ до 4 мол. % йодида калия не оказывает влияния на механизм зарождения/роста и мало

сказывается на значениях параметров процесса электрокристаллизации кремния на стеклоуглеродном электроде,

Для оценки влияния йодида калия на более поздние стадии процесса электроосаждения кремния электролизом в гальваностатическом режиме были получены осадки кремния на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ с добавками KI 0, 2 и 4 мол. %. СЭМ изображения осадков приведены на рисунке 16. Осадок, полученный в расплаве без йодида калия (рисунок 16а), представляет собой волокна округлой формы средним диаметром 1-2 мкм. При добавлении в расплав 2 мол. % йодида калия наблюдается агломерация волокон (рисунок 16б) вплоть до образования сплошного осадка при добавлении 4 мол. % (рисунок 16в). Это можно объяснить тем, что добавление йодида калия в расплав оказывает влияние на поверхностное натяжение расплава и краевого угол смачивания на трехфазной границе осадок/расплав/газовая фаза, что приводит к формированию более агломерированных и сплошных осадков.



Элемент	мас. %
O	1,75
Si	96,11
K	2,15
Итого	100

Элемент	мас. %
O	38,19
Si	47,81
K	14,00
Итого	100

Элемент	мас. %
O	38,19
Si	47,81
K	14,00
Итого	100

Рисунок 16 – СЭМ изображения (верхний ряд) и элементный состав (нижний ряд) осадков, полученных электролизом в расплавах KF-KCl (2:1), содержащих 0 (а), 2 (б) и 4 (в) мол. % KI . Катодная плотность тока 0.02 A/cm^2 , температура 1023 К, время осаждения 2 ч.

В третьей главе сделан обзор литературных данных о способах получения кремния методом электролиза расплавов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Приведена методика приготовления солей и

расплава, описана методика получения сплошных осадков электролизом расплава KF (40,5 мол. %)- KCl (49,5 мол. %)- K_2SiF_6 (10 мол. %).

Получение осадков кремния электролизом расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ вели в ячейке, схема которой приведена на рисунке 17.

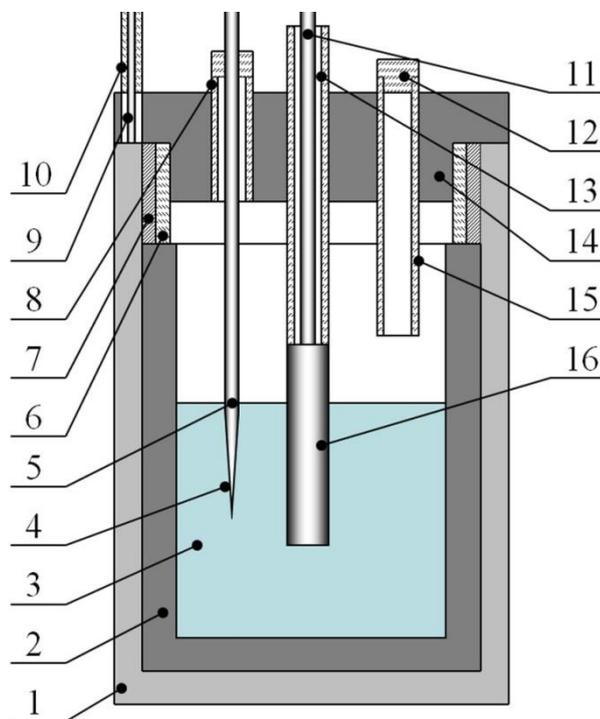


Рисунок 17 – Электрохимическая ячейка для электролиза $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$:
1 – никелевый стакан; 2 – графитовый стакан (анод); 3 – расплав; 4 – чехол термопары; 5 – термопара; 6 – кварцевое кольцо; 7 – графитовая засыпка; 8 – кварцевая трубка; 9 – никелевый токоподвод; 10 – кварцевый чехол; 11 – катодный токоподвод; 12 – пробка кварцевой трубки; 13 – кварцевый чехол; 14 – крышка из плотного графита; 15 – кварцевая трубка; 16 – катод

Контейнером для электролита служил графитовый стакан 2, который являлся одновременно анодом. Контейнер 2 помещали в никелевый стакан 1 с токоподводом 9. Верхнюю часть ячейки защищали графитовым кольцом с графитовой засыпкой и накрывали графитовой крышкой. Катод 16 был закреплен на никелевом токоподводе 11.

Были получены осадки кремния на стеклоуглероде, графите, серебре, вольфраме и никеле в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. Внешний вид осадков и данные рентгенофазового анализа приведены на рисунке 18.

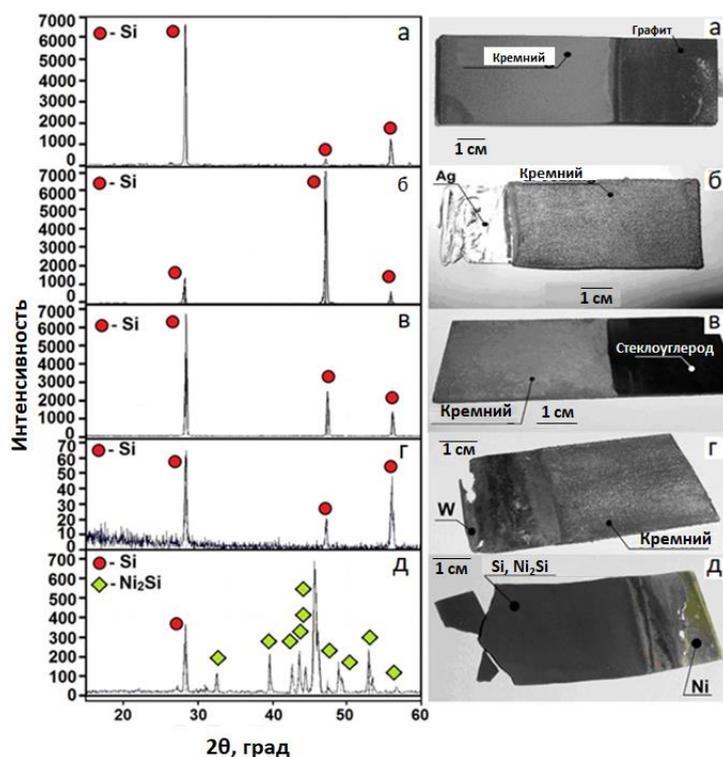


Рисунок 18 – Данные рентгенофазового анализа и общий вид осадков кремния, полученных при электролизе расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при 973 К и 20 mA/cm^2 (Si/материал подложки): а- Si/графит; б- Si/серебро; в- Si/стеклоуглерод; г- Si/вольфрам; д- Si/никель

По данным рентгенофазового анализа осадки на графите, серебре, стеклоуглероде и вольфраме являются однофазными (рисунок 18, а-г). На подложках из графита (рисунок 18, а) и серебра (рисунок 18, б) проявляется выраженная кристаллографическая ориентация (111) и (110) соответственно. При электроосаждении кремния на никелевой подложке (рисунок 18, д) получено темно-зеленое матовое покрытие, состоящее из кремния и Ni_2Si .

Были приготовлены шлифы поперечного сечения осадка. Микрофотографии поперечного сечения осадков приведены на рисунке 19. Осадки на стеклоуглероде, серебре и графите имеют столбчатую структуру, на вольфраме – слоистую.

Границу Si/графит и Si/Ag изучили методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 20). В высокочастотной области спектра зарегистрированы полосы с максимумами 1350 cm^{-1} и 1600 cm^{-1} , которые отвечают колебаниям sp^2 и sp^3 связанных атомов углерода соответственно [6].

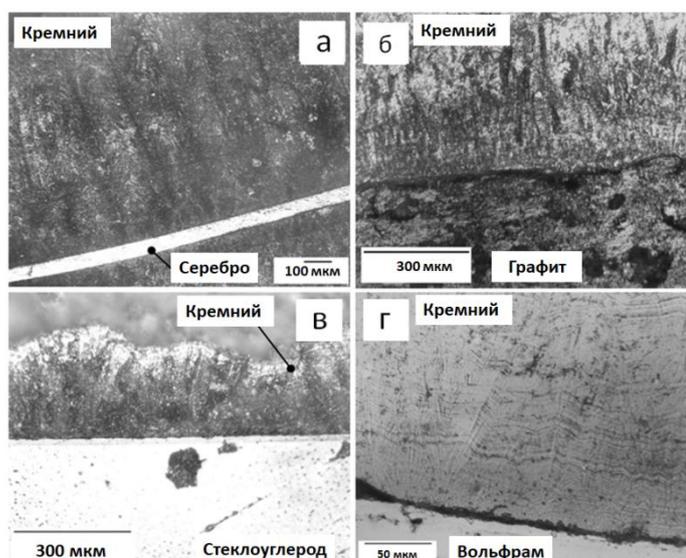


Рисунок 19 – Микрофотографии поперечного сечения осадков кремния при 20 mA/cm^2 при 973 K на различных подложках: (а) серебро; (б) графит; (в) стеклоуглерод; (г) вольфрам

Характеристических полос связанных с колебанием связей Si-C не обнаружено. С ростом температуры процесса электроосаждения кремния существенных изменений в спектрах не происходит (рисунок 20).

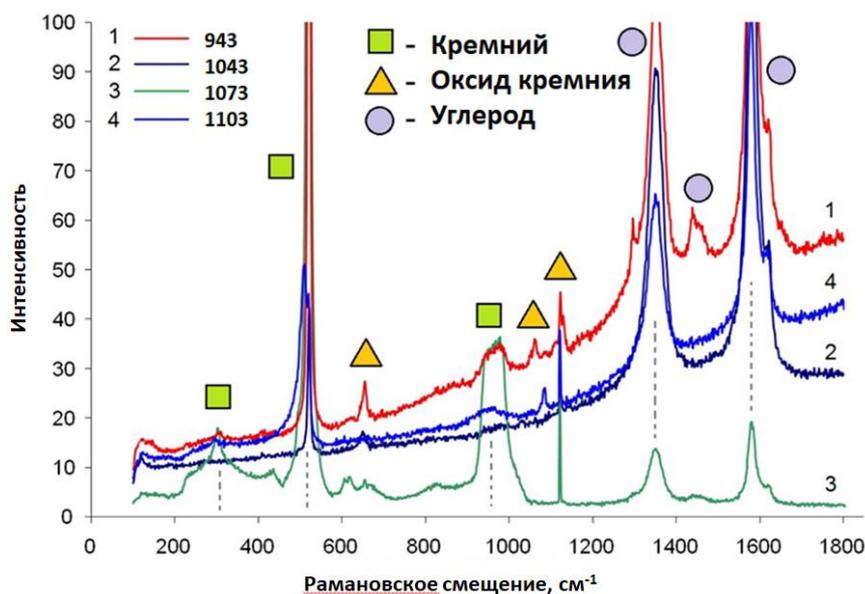


Рисунок 20 – Рамановские спектры границы Si/C поперечного сечения электролитических осадков кремния на графитовой подложке, полученного в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температурах: 1) 943 K ; 2) 1043 K ; 3) 1073 K ; 4) 1103 K .

На спектрах 1-4 (рисунок 20) проявляются только колебательные полосы, относящиеся к фазам кремния, оксида кремния и углерода.

С целью уточнения возможности формирования карбида кремния на углеродсодержащих подложках были получены осадки кремния на стеклоуглероде при температуре 1023 К в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ в закрытой ячейке в атмосфере аргона. Данные рентгеноструктурного анализа полученных образцов, свидетельствующие о формировании поликристаллического кремниевого осадка приведены на рисунке 21.

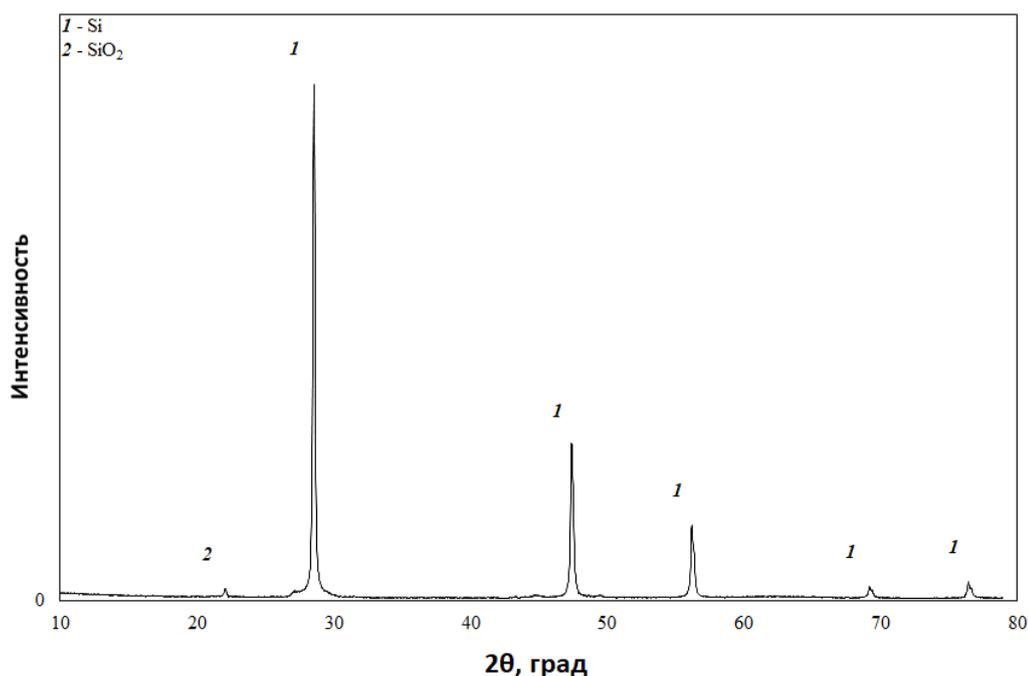


Рисунок 21 – Данные рентгеноструктурного анализа осадка кремния, полученного при 1023 К на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ в атмосфере аргона

На рисунке 22 приведены данные спектроскопии комбинационного рассеивания осадка кремния на стеклоуглеродном электроде, полученного при 1023 К в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ в атмосфере аргона.

На диаграмме виден пик при 510 см^{-1} , соответствующий кремнию. При этом колебательных полос, соответствующих связи S-C, не наблюдается. Был сделан вывод, что при электроосаждении кремния на стеклоуглероде при 1023 К в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на границе кремний-углеродная подложка фаза Si-C не образуется.

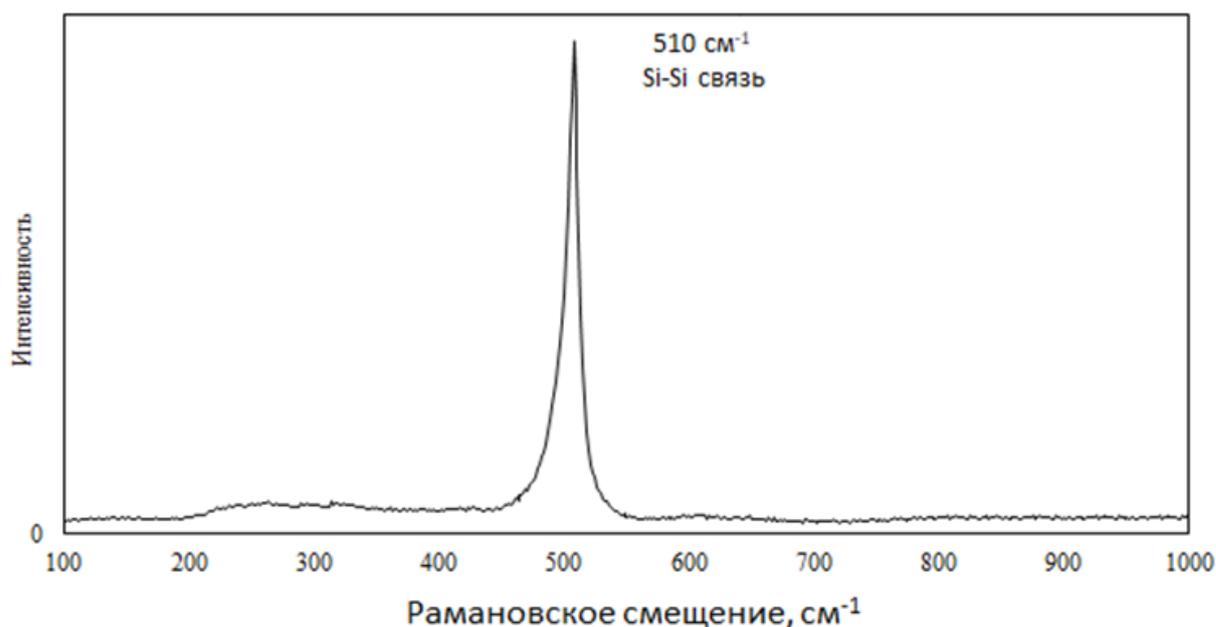


Рисунок 22 – Данные спектроскопии комбинационного рассеивания осадка кремния, полученного при 1023 К на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ в атмосфере аргона

Заключение

1. Изучены механизмы катодной реакции восстановления кремния в расплавах KF-KCl(2:1 мол.)-K₂SiF₆, KF-KCl(2:1 мол.)-K₂SiF₆-SiO₂, KF-KCl(2:1 мол.)-K₂SiF₆-KOH, KF-KCl(2:1 мол.)-KI-K₂SiF₆.

Установлено, что процесс электровосстановления кремнийсодержащих ионов является одностадийным и протекает по схеме $\text{Si(IV)} + 4e = \text{Si(0)}$. На зависимости $I_p(v^{1/2})$ выявлены участки, соответствующие обратимой, квазиобратимой и необратимой электрохимическим реакциям.

В расплавах с кислородсодержащими добавками катодный процесс осложнён предшествующими химическими реакциями образования оксифторидных кремнийсодержащих ионов $\text{SiO}_x\text{F}_y^{z-}$.

Добавление 2 мол. % йодида калия в расплав KF-KCl(2:1 мол.)-K₂SiF₆(0.23 мол. %) не оказывает влияния на кинетику и механизм электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде.

2. Изучены закономерности процессов нуклеации/роста кремния на стеклоуглеродном электроде в расплавах на основе KF-KCl (2:1), содержащих 0.23 мол. % K₂SiF₆ и до 4 мол.% KI. Установлено, что начальные стадии

электрокристаллизации кремния из этих расплавов в потенциостатических условиях протекают по механизму мгновенного зарождения с последующим диффузионно-контролируемым ростом.

На основе модели Шарифкера-Хиллза рассчитаны коэффициенты диффузии кремнийсодержащих ионов и плотности распределения зародышей на электроде. Средние значения коэффициентов диффузии уменьшаются от $2.7 \cdot 10^{-5}$ до $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при увеличении содержания KI от 0 до 4 мол. %. Результаты электронно-микроскопических наблюдений количественно согласуются с рассчитанными значениями плотности распределения зародышей кремния на электроде. Выявлено, что на поздних стадиях роста малые добавки KI (2–4 мол. %) способствуют формированию компактных осадков кремния.

3. Изучено электроосаждение Si из расплава KF-KCl-K₂SiF₆ подложках из графита, стеклоуглерода, серебра, вольфрама, никеля. Получены сплошные поликристаллические однофазные кремниевые покрытия с хорошей адгезией на графите, стеклоуглероде, серебре и вольфраме.

Установлено, что слои кремния на графитовых и серебряных подложках имели столбчатую структуру и кристаллографическую ориентацию (111) и (110) соответственно. Сплошной осадок кремния на вольфраме имел слоистую структуру. При кристаллизации кремния на никелевой подложке образуются фазы Si и Ni₂Si.

Показано, что серебро, графит, стеклоуглерод и вольфрам не взаимодействуют с кремнием в условиях его получения электролизом KF-KCl-K₂SiF₆ расплава в диапазоне температур 953-1103 К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Научные статьи:

1. Zaykov Yu.P. Electrochemical nucleation and growth of silicon in the KF-KCl-K₂SiF₆ melt / Yu.P. Zaykov, **S.I. Zhuk**, A.V. Isakov, O.V. Grishenkova,

V.A. Isaev// Journal Solid State Electrochemistry. – 2015. – № 19. – P. 1341–1345. DOI:10.1007/s10008-014-2729-z

2. Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава KF-KCl-KI-K₂SiF₆/ Ю.П. Зайков, **С.И. Жук**, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.А. Исаев // Расплавы.–2016. – № 5. –С. 441–454

3. **Zhuk S.I.** Silicon electrodeposition from chloride-fluoride melts containing K₂SiF₆ and SiO₂/ **S.I. Zhuk**, V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, Yu.P. Zaykov// Journal of Serbian Chemical Society. – 2017.–№1. – P. 51–62. DOI:10.2298/JSC160712109Z

4. **Zhuk S.I.** Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF-KCl-K₂SiF₆ melts / **S.I. Zhuk**, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev, E.G. Vovkotrub // Journal of The Electrochemical Society– 2017. –№ 8. – P. H5135–H5138. DOI:10.1149/2.0171708jes

5. **Жук С.И.** Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава KCl-KF-K₂SiF₆ / **С.И. Жук**, Т.А. Гевел, Ю.П. Зайков// Расплавы – 2021. № 4. С. 354–364.

6. **Жук С.И.** Электроосаждение кремния из расплавов KF-KCl-K₂SiF₆ и KF-KCl-KI-K₂SiF₆ / **С.И. Жук**, Л.М. Минченко, А.В.Суздальцев, А.В.Исаков, Ю.П. Зайков // Известия вузов. Цветная металлургия – 2023. – № 3. – С. 17-26. DOI:10.17073/0021-3438-2023-3-17-26.

Материалы конференций:

1) **Жук С.И.** Влияние добавки KI на электровосстановление ионов кремния в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ / **С.И. Жук**, О.В. Чемезов, Л.М. Минченко, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // Материалы XVI Российской конференции: в 2-х томах. Екатеринбург. – 2013. – т.1. – С. 77-78.

2) **Жук С.И.** Влияние KI на зарождение кремния на стеклоуглероде при электроосаждении из расплава KF-KCl-K₂SiF₆ / **С.И. Жук**, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.Б. Малков, В.А. Исаев, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра РАН. - 2015. - № 5 (31). – С. 347-350.

3) **Жук С.И.** Влияние кислорода на механизм электровосстановления кремния из расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ / **С.И. Жук**, А.П. Аписаров, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Уральское отделение Российской академии наук. Екатеринбург. – 2016. – т. 3. – С. 362.

4) **Жук С.И.** Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ / **С.И. Жук**, А.В. Исаков, О.В. Грищенко, В.А. Исаев, Ю.П. Зайков // Сборник докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Екатеринбург. – 2017. – С. 266-267.

5) **Жук С.И.** Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ / **С.И. Жук**, Т.А. Гевел, Ю.П. Зайков // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». Нальчик. – 2022. – С. 279-281.

6) **Жук С.И.** Влияние KI на кинетику катодного процесса в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и морфологию осаждаемого кремния / **С.И. Жук**, Л.М. Минченко, А.В. Суздальцев, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Апатиты. – 2023. – т. 14. – № 2. – С. 82-86.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chigondo F. From Metallurgical-Grade to Solar-Grade Silicon: An Overview / F.Chigondo // Silicon.–2018. – V. 10. –P. 789–798.

2. Исаков А.В. Электрохимическое получение тонких пленок Si в расплавах $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ / А.В. Исаков, К. Чанг, С. Джанг, Ю.П. Зайков // Цветные металлы. – 2017.– №11. – С. 49–54.

3. Исаков А.В. Получение сплошных осадков Si электролизом фторидно-хлоридных расплавов солей / А.В. Исаков, А.П. Аписаров, О.В. Чемезов, Ю.П. Зайков // Фторидные технологии: тезисы докладов 2-ой Всероссийской научно-практической конференции.– 2011. – С. 30.

4. Чемезов О.В. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов / О.В. Чемезов, А.В. Исаков, А.П. Аписаров, М.С. Брежестовский, О.В. Бушкова, Н.Н. Баталов, Ю.П. Зайков, А.П. Шашкин // Электрохимическая энергетика. –2013. –Т. 13. – № 4. –С. 201–204.

5. Maeda K. A New Electrodeposition Process of Crystalline Silicon Utilizing Water-Soluble KF-KCl Molten Salt / K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma // ECS Transactions. – 2014. – V. 64. – P. 285–291.

6. Vaccaro G. Structural properties of range-II and range-III order in amorphous- SiO_2 probed by electron paramagnetic resonance and Raman spectroscopy / G. Vaccaro, G. Buscarino, S. Agnello, G. Messina, M. Carpanese, F.M. Gelardi // The European Physical Journal B. – 2010. – 76 B. – P. 197–201.