

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Жука Сергея Ивановича на тему «Кинетика электровосстановления кремния в галогенидных расплавах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

### **Актуальность работы.**

Проблема контролируемого электрохимического синтеза кремниевых материалов с заданными свойствами, безусловно, актуальна. Кремниевые материалы широко используются для производства солнечных батарей, микроэлектроники и токоподводящих частей литиевых источников тока. Для эффективного решения технических задач необходимы данные о механизме и кинетике электродных процессов, аспектах фазообразования и влиянии параметров электролиза (температуры, состава расплава) на структуру и морфологию осадка. В рамках диссертационной работы исследованы закономерности электрокристаллизации кремния при электроосаждении на стеклоуглероде, вольфраме, никеле, платине 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.

В настоящий момент опубликовано много работ по изучению физико-химических, механических, электрических, технологических свойств  $\text{MeF-MeCl-Me}_2\text{SiF}_6$  (где Me - щелочной металл), а также по исследованию зависимости этих свойств от добавляемого четвертого компонента. Диссертационная работа дополняет новыми экспериментальными данными имеющиеся в литературе сведениями. Всё это свидетельствует о том, что, тема исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, вполне актуальна.

**Научная новизна.** Жук Сергей Иванович в своей работе определил кинетические параметры катодного процесса в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Автором 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 электровосстановления кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Впервые на основании только собственных экспериментальных данных полученных осадков кремния на стеклоуглероде, серебре, графите, вольфраме и никеле проведен анализ и описаны условия влияния электролиза на морфологию получаемых материалов. Автором исследованы начальные стадии электрокристаллизации (нуклеация и рост) кремния на стеклоуглероде из расплавов. Опираясь на полученные зависимости установлены закономерности и параметры процесса нуклеации и роста кремния на стеклоуглероде при электрокристаллизации из расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ .

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Теоретическая и практическая значимость решения поставленных в работе проблем связаны с тем, что установлен механизм нуклеации и роста кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . Из экспериментальных данных определен коэффициент диффузии кремнийсодержащих ионов в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  при 1023 К. Полученные в данной работе экспериментальные данные дополняют имеющиеся литературе.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием для экспериментов современного оборудования и комплекс релевантных экспериментальных физических, физико-химических и электрохимических методик. В частности, в работе используется современное профессиональное электрохимическое лабораторное оборудование. Также, достоверность результатов обеспечивается сопоставлением ряда полученных значений с величинами, найденными другими исследователями.

**Диссертационная работа** включает в себя введение, три главы, заключение и список литературы, состоящий из 89 наименований, изложена на 105 страницах, содержит 40 рисунков и 4 таблицы.

**Введение.** Рассмотрена актуальность исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава.** Автором проанализирована научно-техническая литература, отражающая современное состояние работ в области исследования. Рассмотрены различные варианты экспериментального исследования методом циклической вольтамперометрии. Проведен анализ существующей литературной информации и сделан вывод об ограниченности опубликованных данных. Кроме того, в первой главе изучен катодный процесс восстановления кремния на индифферентных подложках из серебра и стеклоуглерода в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих соединения кремния ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ), а также оценено влияние добавок гидроксида калия и иодида калия.

**Вторая глава.** Сергей Ивановичем подробно описано исследование механизма и кинетики начальных стадий электрокристаллизации, получения количественных характеристик процессов нуклеации и роста с использованием метода хроноамперометрии, при постоянном перенапряжении. Выполнен теоретический анализ литературных данных и интерпретация экспериментальных данных. В результате детального исследования нуклеации и начальных стадий роста зародышей кремния на стеклоуглероде автором была получена серия потенциостатических транзиентов плотности тока в интервале перенапряжений, характерную для 3D нуклеации с диффузионным контролем роста. Методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и сканирующей электронной микроскопии, диссертантом установлено, что при всех исследованных условиях имеет место мгновенная нуклеация с диффузионно контролируемым ростом.

**Третья глава.** Представлены экспериментальные результаты, полученные в процессе исследования, электроосаждение кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температурах 953-1103 К на подложках из графита, стеклоуглерода, серебра, вольфрама, никеля. Установлено, что полученные сплошные поликристаллические однофазные кремниевые покрытия на графитовых и серебряных подложках имеют столбчатую структуру и кристаллографическую ориентацию соответственно, а сплошной осадок кремния на вольфраме имел слоистую структуру, в то время как при кристаллизации кремния на никелевой подложке образуются фазы Si и  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

При исследовании взаимодействия углеродной подложки и кремния при электроосаждении кремния на графитовые электродные материалы установлено, что в диапазоне температур 953-1103 К образования фазы SiC не происходит.

Автореферат кратко отражает основное содержание диссертационной работы, сохраняя ее структуру и описывая главные научные результаты.

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ. Публикации достаточно полно излагают основные положения работы. Результаты исследований прошли апробацию на профильных всероссийских и международных конференциях.

Вместе с тем к работе имеются ряд **замечаний:**

1. Название диссертационной работы «Кинетика электровосстановления кремния в галогенидных расплавах» подразумевает систематическое исследование всего ряда галогенидов. В работе кинетика электровосстановления кремния изучена в расплавах хлоридов и фторидов, иодиды рассматриваются как добавки, а бромиды не приводятся. Поясните.

2. При введении в расплав оксидных ионов со временем на электродах возможно образование непроводящих пленок пассивирующего покрытия. Наблюдаются ли такие покрытия в экспериментальной части Вашей работы?

Перечисленные замечания в целом не снижают значимость полученных в работе результатов.

### **Заключение**

Диссертационная работа Жука Сергея Ивановича на тему «Кинетика электровосстановления кремния в галогенидных расплавах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимии, является законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет требованиям п.9 «Положение о присуждении учёных степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 26.09.2022г. № 1690, с изм. от 26.05.2020г. «О порядке присуждения учёных степеней»), предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Жук Сергей Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 –Электрохимия.

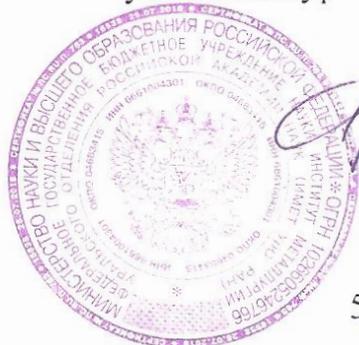
### **Официальный оппонент,**

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории металлургических расплавов  
Институт металлургии УрО РАН

Адрес: 62016 г. Екатеринбург,  
ул. Амундсена, 101.  
Телефон: +79221717036  
E-mail: 9221717036@mail.ru

Пайвин Алексей Сергеевич  
11.12.2023 г.

Подпись к.х.н. Пайвина А.С. удостоверяю,  
Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН  
К.х.н.



Котенков Павел Валерьевич  
11.12.2023 г.