

УДК 544.654; 546.831

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-3-17-26>

Научная статья

Research article



Электроосаждение кремния из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$

С.И. Жук^{1,2}, Л.М. Минченко¹, А.В. Суздальцев^{1,2}, А.В. Исаков¹, Ю.П. Зайков^{1,2}¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Андрей Викторович Суздальцев (suzdaltsev_av@ihte.uran.ru, a.v.suzdaltsev@urfu.ru)

Аннотация: Кремний и материалы на его основе широко используются в металлургии, микроэлектронике и других развивающихся отраслях промышленности. Области применения синтезируемого кремния зависят от его морфологии и чистоты. В данной работе методами вольтамперометрии, гальваностатического электролиза и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние поверхностно-активной добавки KI в расплав (мол.%) $66,5\text{KF}-33,3\text{KCl}-0,23\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ на кинетику электровосстановления ионов кремния и морфологию получаемых на стеклогуглеродном катоде кремниевых осадков. Показано, что введение в расплав $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ йодида калия в количестве 2 мол.% приводит к изменению межфазного натяжения на границе стеклогуглерод–расплав–атмосфера, а именно к снижению смачиваемости стеклогуглерода расплавом, в результате чего реальная рабочая поверхность, а соответственно, и катодный ток уменьшаются при сохранении плотности тока. С учетом подобного воздействия и алгебраической оценки влияния формы мениска расплава сделано предположение, что добавка KI практически не сказывается на кинетике катодного процесса. При этом отмечено заметное влияние добавок KI на морфологию электроосаждаемого кремния. При электролизе расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на стеклогуглероде формируются волокнистые осадки кремния произвольной формы, в то время как добавление 2 и 4 мол.% йодида калия в расплав приводит к агломерации и сглаживанию осадков кремния при прочих равных условиях электролиза (катодная плотность тока – $0,02\text{ А/см}^2$, время электролиза – 2 ч). Полученные результаты указывают на возможность регулирования морфологии электроосаждаемого кремния с целью дальнейшего его применения в той или иной сфере.

Ключевые слова: кремний, вольтамперометрия, электроосаждение, морфология, расплав KF-KCl .

Благодарности: Анализы осадков кремния были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Для цитирования: Жук С.И., Минченко Л.М., Суздальцев А.В., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(3):17–26.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-3-17-26>

Silicon electrodeposition from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ and $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melts

S.I. Zhuk^{1,2}, L.M. Minchenko¹, A.V. Suzdaltsev^{1,2}, A.V. Isakov¹, Yu.P. Zaikov^{1,2}¹ Institute of High-Temperature Electrochemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
20 Akademicheskaya str., Ekaterinburg, 620137, Russia² Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin
19 Mira str., Ekaterinburg, 620002, Russia

✉ Andrey V. Suzdaltsev (suzdaltsev_av@ihte.uran.ru, a.v.suzdaltsev@urfu.ru)

Abstract: Silicon and silicon-based materials find extensive applications in metallurgy, microelectronics, and other emerging industries. The field of use of synthesized silicon varies based on its morphology and purity. This study employs voltammetry, galvanostatic electrolysis,

and scanning electron microscopy to examine the impact of KI surfactant (in mol %) to $66.5\text{KF}-33.3\text{KCl}-0.23\text{K}_2\text{SiF}_6$ melt at 750°C on the electro-winning kinetics of silicon ions and the morphology of silicon deposits formed on a glassy carbon electrode. The findings demonstrate that the addition of potassium iodide to the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt at a concentration of 2 mol % induces changes in interfacial tension at the boundary between the glassy carbon, melt, and atmosphere. Consequently, the wetting of the glassy carbon with the melt decreases, leading to a reduction in the actual working surface area and, consequently, a decrease in cathode current while maintaining current density. Taking into account this effect and employing an algebraic estimation of the influence of the melt meniscus shape, it is postulated that the addition of KI does not significantly affect the kinetics of the cathode process. Nevertheless, the impact of KI addition on the morphology of electrodeposited silicon is mentioned. During the electrolysis of the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt, fibrous silicon deposits with arbitrary shapes are formed on the glassy carbon electrode, whereas the addition of 2 and 4 mol % of potassium iodide to the melt leads to the agglomeration and smoothing of silicon deposits under the same electrolysis conditions (cathode current density: 0.02 A/cm^2 , electrolysis duration: 2 h). The obtained results indicate the potential to manipulate the morphology of electrodeposited silicon for specific applications in various fields..

Keywords: silicon, voltammetry, electrodeposition, morphology, KF-KCl melt.

Acknowledgments: The analysis of silicon deposits was conducted using the equipment available at the “Substance composition” Core facilities center, Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences.

For citation: Zhuk S.I., Minchenko L.M., Suzdaltsev A.V., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ and $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melts. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(3):17–26.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-3-17-26>

Введение

В современной промышленности кремний и материалы на его основе играют большую роль. Кремний широко используется для изготовления сплавов на основе черных и цветных металлов, функциональных порошковых материалов, в фотоэлектрических преобразователях и электронике [1–3]. Значительная емкость кремния по литию позволяет применять композитные материалы на его основе в качестве анодного материала в литий-ионных источниках тока [4].

Для получения кремния с заданными свойствами, морфологией (сплошные осадки, нано- и микроразмерные нити, волокна, трубки) и содержанием микропримесей могут быть использованы способы электрохимического осаждения кремния из расплавленных солей и ионных жидкостей [5–14]. Электрохимические методы применяются для получения и переработки широкого спектра материалов в расплавленных солях [15–20], при этом позволяя управлять процессом электроосаждения путем изменения плотности катодного тока, катодного перенапряжения, температуры процесса и состава расплава [21–23].

В лабораторной практике одними из наиболее часто используемых электролитов для получения кремния являются расплавы на основе водорастворимой системы KF-KCl [8–12], позволяющие вести электролиз в диапазоне температур $650-750^\circ\text{C}$. К настоящему времени хорошо изучена кинетика катодного процесса в зависимости от температуры, концентрации кремнийсодержащих электроактивных ионов, материала подложки и условий поляризации. Получены экспериментальные партии осадков кремния при различных

параметрах электролиза и предложена диаграмма [12], характеризующая влияние этих параметров на морфологию осадков кремния. В исследуемом расплаве в диапазоне концентраций K_2SiF_6 до 5 мас.% на графите могут быть получены сплошные, пористые, а также развитые осадки кремния в виде волокон произвольной формы и упорядоченных субмикронных частиц. Формированию сплошного осадка способствует низкая катодная плотность тока, в то время как ее увеличение приводит к разрыхлению осадка. Последнее может быть обусловлено:

— превышением скорости роста имеющихся зародышей над скоростью роста новых;

— преимущественным осаждением кремния на поверхности зародышей ввиду возникающих диффузионных ограничений по доставке электроактивных ионов к поверхности катода;

— соосаждением калия и его интеркаляцией в графит.

На вероятность соосаждения калия указывает тот факт, что на серебряном электроде сплошные осадки кремния были получены при более высоких катодных плотностях тока [12]. Это подтверждает отмеченную выше возможность управления морфологией осаждаемого кремния при электролизе расплавленных солей путем изменения параметров процесса.

Кроме того, регулирование морфологией осадков кремния может осуществляться посредством введения добавок, оказывающих влияние на физико-химические свойства электролита. В первую очередь, это касается изменения электропроводности и поверхностного натяжения расплава. Так,

в работах [24–26] для электроосаждения кремния предложено использовать расплавленные электролиты на основе иодидов ($\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{NaI-KI-K}_2\text{SiF}_6$). Однако концентрация иодидов в данных системах составляет 75 мол.% и выше, что затрудняет понимание влияния иодида как на кинетику и механизм восстановления кремнийсодержащих электроактивных ионов, так и на морфологию получаемых при электролизе осадков.

В данной работе было исследовано влияние KI на кинетику катодного процесса на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl и морфологию осадков, получаемых при электролизе.

Эксперимент

Для измерений и электроосаждения использовали соли квалификации ХЧ (ОАО «Вектон», г. Санкт-Петербург), которые предварительно очищали от примесей путем гидрофторирования (KF , K_2SiF_6) [9], йодирования (KI) [20], а также предварительного потенциостатического очистного электролиза расплава солей [27]. Электрохимические измерения и электроосаждение кремния проводили в атмосфере аргона в герметичной реторте из нержавеющей стали (рис. 1), которую размещали в шахтной печи сопротивления. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель, помещенный в графитовый стакан. Для сохранения атмосферы аргона при добавке в расплав KI в конструкции ячейки было предусмотрено шлюзовое устройство. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный электрод. Монокристаллический кремний использовали в качестве квазиэлектрода сравнения и вспомогательного электрода. Токосводами для электродов были вольфрамовые стержни. Температуру расплава задавали и поддерживали равной 750 ± 2 °С, используя Pt/Pt–Rh термпары и терморегулятор ТП703 (НПК «Варта», г. Санкт-Петербург).

Вольт-амперные зависимости фиксировали на стеклоуглеродном электроде в расплаве (мол.%) $66,5\text{KF}-33,3\text{KCl}-0,23\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750 °С с помощью потенциостата-гальваностата «AutoLab 302N» (Metrohm, Нидерланды). Для оценки влияния KI на смачивание стеклоуглеродного электрода расплавом $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ измерения были выполнены с полупогруженным электродом, при этом погружение меняли от 5 до 15 мм. Электролиз расплава (мол.%) $66,5\text{KF}-33,3\text{KCl}-0,23\text{K}_2\text{SiF}_6$ с добавками 2 и 4 мол.% KI вели при одинаковой катодной плотности тока ($0,02 \text{ А/см}^2$)

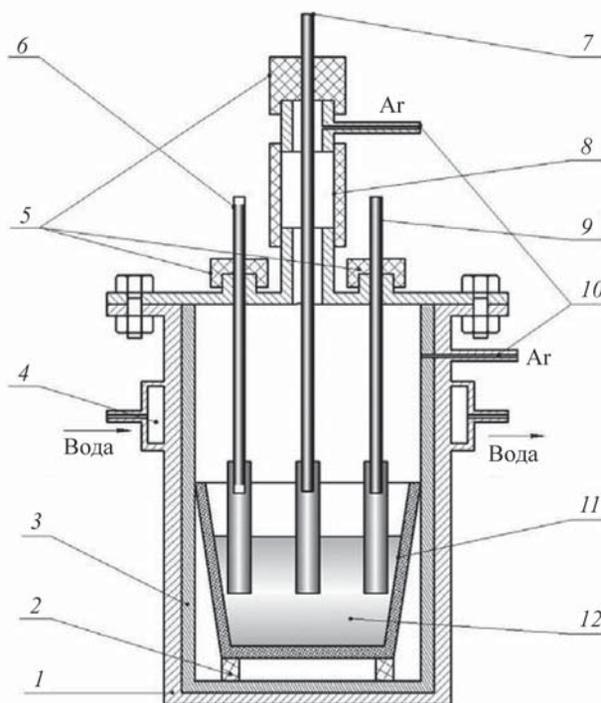


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки

1 – реторта из нержавеющей стали; 2 – графитовая подставка; 3 – никелевый стакан; 4 – кожух охлаждения; 5 – уплотнения из вакуумной резины; 6 – электрод сравнения; 7 – рабочий электрод; 8 – шлюз; 9 – вспомогательный электрод; 10 – каналы подвода/отвода инертного газа; 11 – стеклоуглеродный тигель; 12 – расплав

Fig. 1. Schematic view of experimental cell

1 – stainless-steel retort; 2 – graphite stand; 3 – nickel screen; 4 – cooling shell; 5 – rubber seals; 6 – quasi-reference electrode; 7 – working electrode; 8 – gateway; 9 – auxiliary electrode; 10 – inlet/outlet channels of inert gas; 11 – glassy carbon crucible; 12 – melt

и одинаковом погружении стеклоуглеродных катодов (15 мм).

Содержание кремния в расплаве до и после электролиза контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра «iCAP 6300 Duo Spectrometer» (Thermo Scientific, США). Морфологию осадков кремния изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JMS-5900LV (Jeol, Великобритания), а фазовый состав — посредством дифрактометра «Rigaku D/MAX-2200VL/PC» (Rigaku, Япония).

Результаты и их обсуждение

Электрохимические измерения. На рис. 2 приведены вольт-амперные зависимости, полученные на стеклоуглеродном катоде в расплаве KF-KCl —

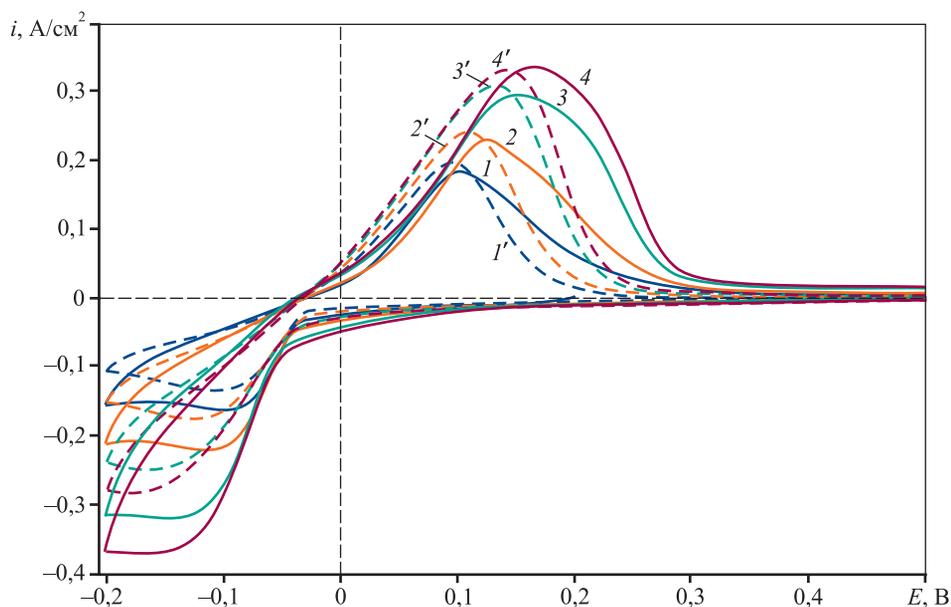


Рис. 2. Вольт-амперные зависимости, полученные на стеклогуглероде при температуре 750 °С в расплавах (мол.%) 66,5KF–33,3KCl–0,23K₂SiF₆ (1–4) и 65,2KF–32,6KCl–2,0KI–0,23K₂SiF₆ (1'–4')

Скорость развертки потенциала, В/с: 1, 1' – 0,1; 2, 2' – 0,2; 3, 3' – 0,4; 4, 4' – 0,7

Fig. 2. Current voltage dependencies obtained on glassy carbon at 750 °C in 66.5KF–33.3KCl–0.23K₂SiF₆ (1–4) and 65.2KF–32.6KCl–2.0KI–0.23K₂SiF₆ (1'–4') melts (mol.%)

Potential scanning rate, V/s: 1, 1' – 0.1; 2, 2' – 0.2; 3, 3' – 0.4; 4, 4' – 0.7

K₂SiF₆ при температуре 750 °С с добавкой 2 мол.% KI и без нее.

На зависимостях можно видеть один катодный и один анодный пики, характеризующие процессы электровосстановления ионов кремния и окисления электроосажденного кремния. Причем наличие одного катодного пика свидетельствует о протекании исследуемого катодного процесса в одну стадию: $Si^{4+} + 4e^- = Si^0$, а несимметричность анодного пика может указывать на двухстадийное окисление кремния, окисление кремния до разных электроактивных ионов и на замедленную диффузию кремнийсодержащих ионов в приэлектродном слое. При увеличении скорости развертки потенциал пика катодной плотности тока смещается в отрицательную область, что характерно для электрохимических реакций, протекающих по механизму квазиобратимой или необратимой электрохимической реакции. При потенциалах отрицательнее –0,2 В наблюдается волна, связанная с началом электровосстановления катионов калия.

Аналогичные вольт-амперные зависимости получены в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆ с добавкой 2 мол.% KI. Это указывает на сохранение механизма исследуемого процесса в целом. Отличиями

зависимостей, полученных в расплаве с добавкой KI, являются меньшие катодные токи и связанные с этим эффектом менее растянутые по оси потенциалов анодные пики, характеризующие кинетику анодного растворения кремния. Основной

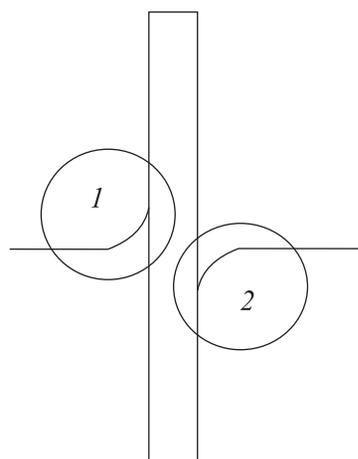


Рис. 3. Схематическое отображение изменения формы мениска при добавлении KI в расплав KF–KCl–K₂SiF₆ 1 – без KI; 2 – 2 мол.% KI

Fig. 3. Changes in meniscus shape upon KI addition to KF–KCl–K₂SiF₆ melt 1 – w/o KI; 2 – 2 mol.% KI

причиной снижения катодных токов может являться изменение угла смачивания стеклоуглерода расплавом при добавлении йодида калия, что обусловлено изменением межфазного натяжения на границе стеклоуглерод/расплав KF–KCl–K₂SiF₆ при добавлении в него KI. В этом случае добавка KI может оказывать вышеотмеченное влияние не на катодный ток, а на поверхность рабочего стеклоуглеродного электрода. Схематически этот эффект изображен на рис. 3.

Анализ влияния KI. Для учета влияния формирующегося в ходе поляризации мениска на трехфазной границе электрод–расплав–атмосфера на реальную площадь контакта электрод–электролит были получены вольт-амперные зависимости при разных погружениях рабочего электрода в расплав. По полученным токам катодных пиков оценивали ошибку измерения реальной площади электрода, обусловленную возникновением мениска расплава на трехфазной границе. Для этого использовали выражения

$$I_1/(S_1 + \Delta S) = I_2/(S_2 + \Delta S) = I_3/(S_3 + \Delta S), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (I_1 S_2 - I_2 S_1)/(I_2 - I_1) = \\ &= (I_1 S_3 - I_3 S_1)/(I_3 - I_1) = (I_2 S_3 - I_3 S_2)/(I_3 - I_2), \quad (2) \end{aligned}$$

где I_1, I_2, I_3 — токи катодного пика при погружениях электрода 5, 10 и 15 мм соответственно, А; S_1, S_2, S_3 — измеренные рабочие площади электрода при тех же погружениях, см²; ΔS — ошибка измерения реальной площади электрода, обусловленная возникновением мениска расплава на трехфазной границе, см².

На рис. 4 приведены зависимости плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала при разных погружениях стеклоуглеродного электрода. Так, при его погружении на глубину 5 мм в расплав без KI рассчитанная с учетом ΔS величина пика катодной плотности тока имеет максимальное значение, которое уменьшается по мере увеличения глубины погружения электрода. При этом в расплаве, содержащем 2 мол.% KI, наблюдали обратную зависимость. Это позволяет сделать вывод, что добавление KI приводит к уменьшению угла смачивания стеклоуглеродного электрода (см. рис. 3).

Оцененные по выражениям (1) и (2) относительные изменения реальной площади рабочего электрода, обусловленные формированием мениска расплава на электроде при его поляризации, составили +12,9 % для расплава KF–KCl–K₂SiF₆

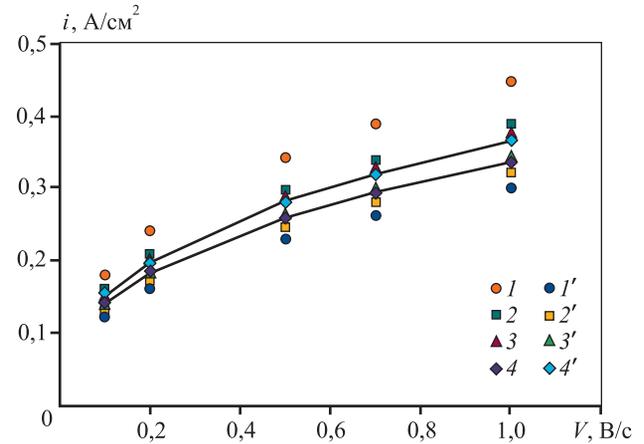


Рис. 4. Зависимости плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала при разных погружениях (I, I' — 5 мм; $2, 2'$ — 10 мм; $3, 3'$ — 15 мм; $4, 4'$ — рассчитанные с учетом ΔS) стеклоуглеродного электрода в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆ с добавкой 2 мол.% KI (I' – $4'$) и без нее (I – 4)

Fig. 4. Current density of cathode peaks as a function of potential scanning rate with various immersions (I, I' — 5 mm; $2, 2'$ — 10 mm; $3, 3'$ — 15 mm; $4, 4'$ — calculated with accounting for ΔS) of glassy carbon in KF–KCl–K₂SiF₆ melt with addition of 2 mol.% KI (I' – $4'$) and without it (I – 4)

и –10,9 % для этого же расплава с добавкой 2 мол.% KI при прочих равных условиях. С учетом явлений смачиваемости реальные значения пиков катодной плотности тока в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆ при содержаниях йодида калия 0 и 2 мол.% различаются на 9 % (см. рис. 4), что не превышает предела погрешности измерений. Другими словами, на основании вольт-амперных измерений можно сделать заключение, что добавка KI в размере 2 мол.% практически не оказывает влияние на скорость электроосаждения кремния. Более существенное влияние KI может наблюдаться при формировании зародышей кремния, что, в свою очередь, будет обуславливать морфологию осадка.

Электроосаждение кремния из расплавов KF–KCl–KI–K₂SiF₆. Для определения влияния йодидной добавки на морфологию получаемых осадков кремния были проведены эксперименты по электроосаждению кремния из расплава KF–KCl–K₂SiF₆ без добавок и с добавкой 2 и 4 мол.% KI. Во всех случаях температура расплава составляла 750 °С, а электролиз осуществляли в гальваностатическом режиме на одинаково подготовленные стеклоуглеродные пластины при плотности катодного тока 0,02 А/см² в течение 120 мин.

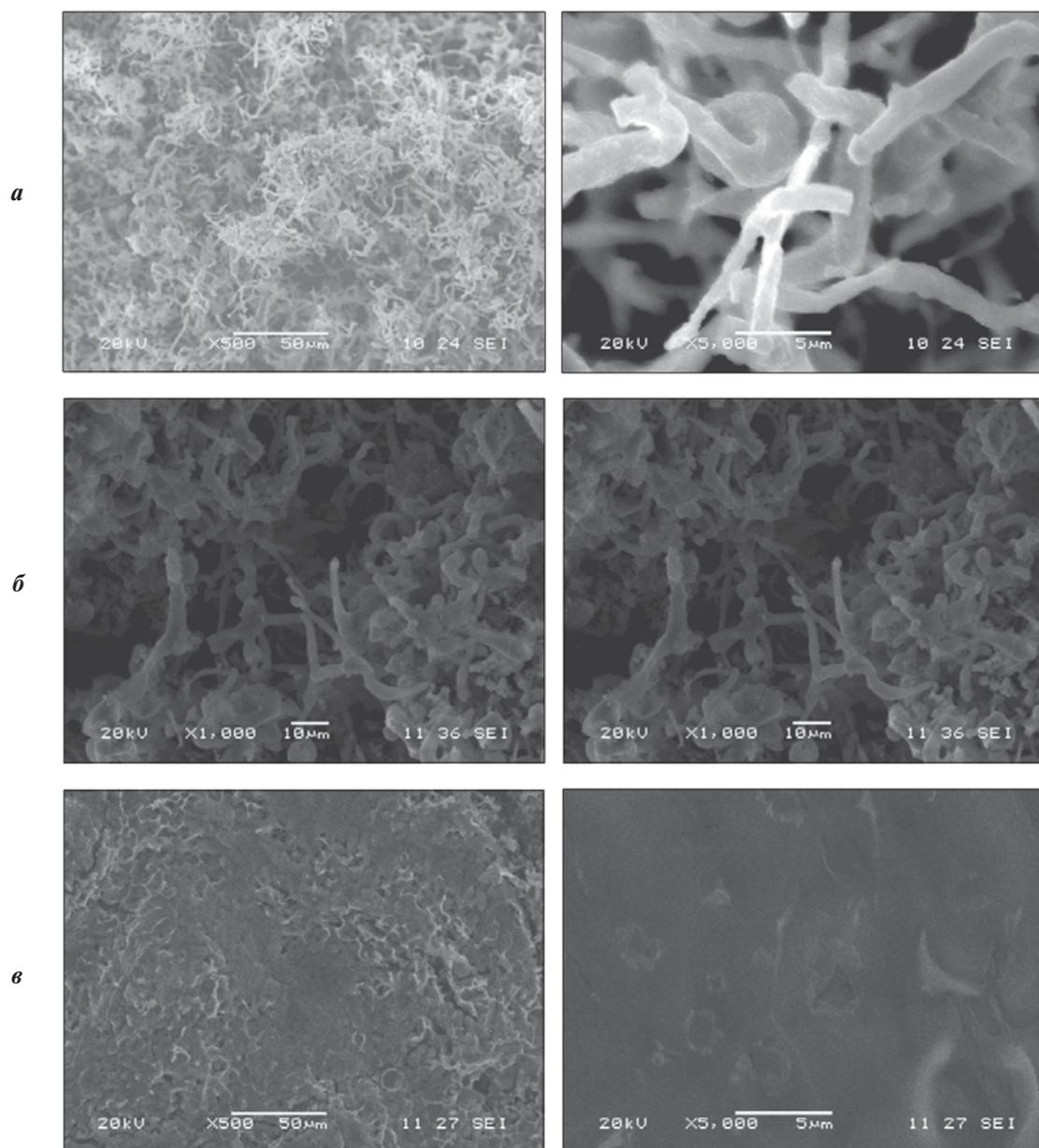


Рис. 5. Микрофотографии осадков кремния, полученных при электролизе расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на стеклоуглероде при катодной плотности тока $0,02 \text{ A/cm}^2$ и температуре 750°C

Содержание KI, мол. %: *a* – 0; *б* – 2; *в* – 4

Fig. 5. SEM-images of silicon deposits obtained upon electrolysis of $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt on glassy carbon at cathode current density of 0.02 A/cm^2 and at 750°C

KI content, mol. %: *a* – 0; *б* – 2; *в* – 4

На рис. 5 приведены микрофотографии полученных осадков кремния. Осадок, полученный в расплаве без KI, представлен волокнами произвольной формы со средним диаметром 1–2 мкм. При добавлении в расплав йодида калия в количестве 2 и 4 мол. % можно наблюдать агломерацию волокон кремния вплоть до формирования сплошного осадка кремния. По данным энергодисперсионного анализа, осадки были представлены

кремнием и кислородом (до 5 мас. % в пересчете на диоксид кремния). Подобные результаты были получены при анализе осадка рентгенофазовым методом (см. рис. 6).

Таким образом, приведенные результаты электрохимических измерений и экспериментов по электроосаждению кремния указывают на существенное влияние йодида на морфологию осадков кремния. А именно, при добавлении и

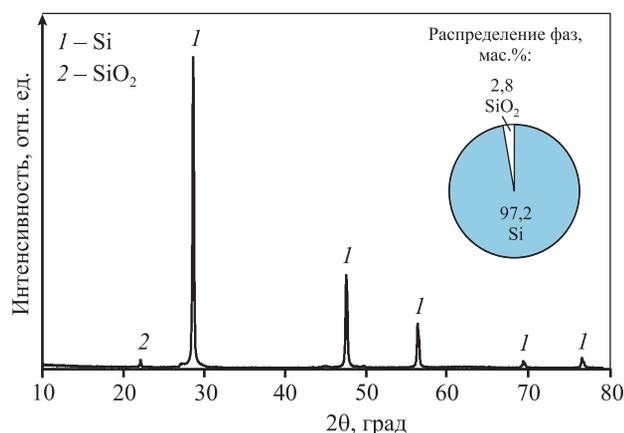


Рис. 6. Дифрактограмма типичного осадка кремния, полученного при электролизе расплава KF–KCl–K₂SiF₆ с добавкой KI

Fig. 6. Diffraction pattern of typical silicon deposit obtained upon electrolysis of KF–KCl–K₂SiF₆ melt with KI addition

повышении концентрации йодида в расплаве следует ожидать сглаживание осадка при прочих равных условиях.

Заключение

Методами вольтамперометрии, гальваностатического электролиза и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние поверхностно-активной добавки KI в расплав (мол.%) 66,5KF–33,3KCl–0,23K₂SiF₆ при температуре 750 °C на кинетику электровосстановления ионов кремния и морфологию получаемых на стеклоуглеродном катоде кремниевых осадков.

Показано, что добавление в расплав KF–KCl–K₂SiF₆ йодида калия в количестве 2 мол.% приводит к изменению межфазного натяжения на границе стеклоуглерод–расплав–атмосфера. А именно, наблюдается снижение смачиваемости стеклоуглерода исследуемым расплавом, в результате чего реальная рабочая поверхность и катодный ток уменьшаются при сохранении плотности тока. С учетом подобного влияния и алгебраической оценки изменения формы мениска расплава сделано предположение, что добавка KI практически не сказывается на кинетике катодного процесса. При этом в ходе электролиза расплава KF–KCl–K₂SiF₆ на стеклоуглероде формируются волокнистые осадки кремния произвольной формы, а добавление 2 и 4 мол.% йодида калия в расплав приводит к агломерации и сглаживанию осадков кремния при прочих равных условиях электролиза

(катодная плотность тока 20 мА/см², время электролиза 2 ч).

Полученные результаты указывают на возможность регулирования морфологии электроосаждаемого кремния с целью дальнейшего его применения в той или иной сфере.

Список литературы/References

1. Немчинова Н.В., Бузикова Т.А. Исследование фазового состава печных шлаков кремниевого производства. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017;(1):31–39.
Nemchinova N.V., Buzikova T.A. Study of the phase and-chemical composition of silicon production furnace slags. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;(1):31–39. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-31-39>
2. Тимофеев П.А., Тимофеев А.Н. Термодинамическая оценка возможности осаждения боридов кремния из их галогенидов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;1:58–63.
Timofeev P.A., Timofeev A.N. Thermodynamic assessment of capability for deposition of silicon borides from their halogenides. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2017;(1): 58–63. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-58-63>
3. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl–K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries. *Applied Sciences*. 2021;11(22): 10927. <https://doi.org/10.3390/app112210927>
4. 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;16:7689–7700.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11393>
5. Suzdaltsev A.V. Silicon electrodeposition for microelectronics and distributed energy: a mini-review. *Electrochem*. 2022;3(4):760–768.
<https://doi.org/10.3390/electrochem3040050>
6. 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 CaSiO₃. *Angewandte Chemie*. 2017;129:14645–14649.
<https://doi.org/10.1002/ange.201707064>
7. 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. *Journal of American Chemical Society*. 2017;139:16060–16063.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b09090>
8. Zaykov Y.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Electrochemical nucleation and growth of

- silicon in the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015;19:1341–1345. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2729-z>
- Жук С.И., Гевел Т.А., Зайков Ю.П. Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$. *Расплавы*. 2021;(4):354–364. Zhuk S.I., Gevel T.A., Zaikov Yu.P. Effect of the substrate material on kinetics and mechanism of electrodeposition from the $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ melt. *Rasplavy*. 2021;(4):354–364. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0235010621040101>
 - Yasuda K., Maeda K., Hagiwara R., Homma T., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Utilization of SiCl_4 as Si source. *Journal of the Electrochemical Society*. 2017;164:D67–D71. <https://doi.org/10.1149/2.0641702jes>
 - Padamata S.K., Saevarsdottir G. Silicon electrowinning by molten salts electrolysis. *Frontiers in Chemistry*. 2023;11:1133990. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1133990>
 - Parasotchenko Yu.A., Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrochemical nucleation of silicon in the low-temperature $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt. *Journal of the Electrochemical Society*. 2023;170(2):022505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acbabf>
 - Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt. *Ionics*. 2022;28:3537–3545. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04573-9>
 - 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):49–60. 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 (Metally)*. 2022;(8):818–824. <https://doi.org/10.1134/S0036029522080109>
 - Савченков С.А., Бажин В.Ю., Бричкин В.Н., Косов Я.И., Уголков В.Л. Технологические особенности синтеза лигатур магний–неодим. *Металлург*. 2019;(4):71–77. Savchenkov S.A., Bazhin V.Y., Brichkin V.N., Kosov Y.I., Ugolkov V.L. Production features of magnesium-neodymium master allot synthesis. *Metallurgist*. 2019;63(3-4):394–402. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00835-6>
 - Морачевский А.Г. Физико-химические исследования процессов утилизации свинцовых аккумуляторов (Обзор). *Журнал прикладной химии*. 2014;87(3):273–290. Morachevskii A.G. Physicochemical studies of utilization of lead batteries. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014;87(3):241–257. <https://doi.org/10.1134/S107042721403001X>
 - Шуров Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015;(2):14–19. Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Kovrov V.A., Suzdaltsev A.V. Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015;56:267–271. <https://doi.org/10.3103/S1067821215030207>
 - Ясинский А.С., Поляков П.В., Ключанцев А.Б. Динамика движения анодного газа в высокотемпературной суспензии «криолитовый расплав-глинозем». *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017;(1):13–18. Yasinsky A.S., Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B. Anode gas dynamics in high-temperature cryolite melt-alumina slurry. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;(1):13–18. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-13-18>
 - Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Власов А.А., Фешенко Р.Ю., Храпкина А.Н. О взаимодействии глиноземной шихты с криолитоглиноземным расплавом. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014;(3):24–28. Sizyakov V.M., Bazhin V.Yu., Vlasov A.A., Feshchenko R.Yu., Khrapkova A.N. On interdependence of alumina charge with cryolite-alumina melt. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2014;(3):24–28. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-24-28>
 - Zaikov Yu., Batukhtin V., Shurov N., Suzdaltsev A. High-temperature electrochemistry of calcium. *Electrochemical Materials & Technologies*. 2022;1(1):20221007. <https://doi.org/10.15726/elmattech.2022.1.007>
 - Трофимова Т.С., Даринцева А.Б., Останина Т.Н., Рудой В.М., Ильина И.Е. Влияние структуры и морфологии пористых осадков на основе никеля на их электрокаталитические свойства при получении водорода. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;15(4):57–67. Trofimova T.S., Darintseva A.B., Ostanina T.N., Rudoi V.M., Il'ina I.E. Effect of the structure and morphology of Ni-based porous deposits on their electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2021;15(4):57–67. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67>
 - Лебедев В.А., Поляков В.В. Электродные процессы при получении микродисперсного порошка титана объемным электролитическим восстановлением его ионов натрием, растворенным в рас-

- плаве BaCl₂–CaCl₂–NaCl, в отсутствие галогенидов титана в исходном расплаве. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;16(4):4–14.
- Lebedev V.A., Polyakov V.V. Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the BaCl₂–CaCl₂–NaCl melt in the absence of titanium halides in the initial melt. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):4–14. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-14>
23. Никитин В.С., Останина Т.Н., Кумков С.И., Рудой В.М., Останин Н.И. Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;(1):11–21.
- Nikitin V.S., Ostanina T.N., Kumkov S.I., Rudoy V.M., Ostanin N.I. Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2020;(1):11–21. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21>
24. Laptev M.V., Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Zhuk S.I., Zaikov Y.P. Electrodeposition of aluminum-doped thin silicon films from a KF–KCl–KI–K₂SiF₆–AlF₃ melt. *Journal of Serbian Chemical Society*. 2021;86):1075–1087. <https://doi.org/10.2298/JSC200917065L>
25. Abdurakhimova R.K., Laptev M.V., Leonova N.M., Leonova A.M., Schmygalev A.S., Suzdaltsev A.V. Electroreduction of silicon from the NaI–KI–K₂SiF₆ melt for lithium-ion power sources. *Chimica Techno Acta*. 2022;9(4):20229424. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.24>
26. Isakov A., Laptev M., Khudorozhkova A., Grishenkova O., Zaikov Y., Khvostov S., Kinev E., Rychkov V. Neutron transmutation doping of thin silicon films electrodeposited from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020;167(8):082515. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab933c>
27. Филатов А.А., Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Заиков Ю.П. Извлечение циркония из его оксида при электролизе расплавов KF–AlF₃–Al₂O₃–ZrO₂. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022;28(3):13–20. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-13-20>
- Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Suzdaltsev A.V., Zaikov Y.P. Extraction of zirconium from its oxide during the electrolysis of KF–AlF₃–Al₂O₃–ZrO₂ melts. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022;63(4):379–384. <https://doi.org/10.3103/S106782122204006X>

Информация об авторах

Сергей Иванович Жук – мл. науч. сотрудник лаборатории электродных процессов Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН); мл. науч. сотрудник научной лаборатории электрохимических устройств и материалов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

<https://orcid.org/0000-0003-2889-7318>

E-mail: ZhukSI83@mail.ru

Людмила Михайловна Минченко – к.х.н., инженер лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0001-6067-5251>

E-mail: l.minchenko@ihte.uran.ru

Андрей Викторович Суздальцев – д.х.н., вед. науч. сотрудник лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН; заведующий научной лабораторией электрохимических устройств и материалов УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>

E-mail: suzdaltsev_av@ihte.uran.ru, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Information about the authors

Sergey I. Zhuk – Junior Researcher of the Laboratory of Electrode Processes, Institute of High-Temperature Electrochemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS); Junior Researcher of the Laboratory of Electrochemical Devices and Materials, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin (UrFU).

<https://orcid.org/0000-0003-2889-7318>

E-mail: ZhukSI83@mail.ru

Lyudmila M. Minchenko – Cand. Sci. (Chem.), Engineer of the Laboratory of Electrode Processes, IHTE UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0001-6067-5251>

E-mail: l.minchenko@ihte.uran.ru

Andrey V. Suzdaltsev – Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the Laboratory of Electrode Processes, IHTE UB RAS; Head of the Laboratory of Electrochemical Devices and Materials, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>

E-mail: suzdaltsev_av@ihte.uran.ru, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Андрей Владимирович Исаков – к.х.н., заведующий лабораторией электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники ИВТЭ УрО РАН.
<https://orcid.org/0000-0002-0192-3048>
E-mail: ihte_uran@mail.ru

Юрий Павлович Зайков – д.х.н., проф., научный руководитель ИВТЭ УрО РАН; заведующий кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ.
<https://orcid.org/0000-0001-6138-3955>
E-mail: zaikov@ihte.uran.ru

Andrey V. Isakov – Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of Electrocrystallization and High-Temperature Electroplating, IHTE UB RAS.
<https://orcid.org/0000-0002-0192-3048>
E-mail: ihte_uran@mail.ru

Yuriy P. Zaikov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Scientific Supervisor of the IHTE UB RAS; Head of the Department of Technology of Electrochemical Production, UrFU.
<https://orcid.org/0000-0001-6138-3955>
E-mail: zaikov@ihte.uran.ru

Вклад авторов

С.И. Жук – приготовление электролитов, электрохимические измерения, электроосаждение, оформление результатов исследований, участие в написании статьи.

Л.М. Минченко – изготовление установки, микроскопический анализ, электроосаждение.

А.В. Суздальцев – постановка цели работы, написание текста статьи.

А.В. Исаков – обсуждение результатов исследований.

Ю.П. Зайков – общее руководство исследованиями.

Contribution of the authors

S.I. Zhuk – preparation of electrolytes, electrochemical measurements, electrodeposition, registration of the research results, participation in the writing of the article.

L.M. Minchenko – installation manufacturing, microscopic analysis, electrodeposition.

A.V. Suzdaltsev – definition the purpose of the work, writing the text of the article.

A.V. Isakov – discussion of the research results.

Yu.P. Zaikov – general management of research.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023, доработана 03.04.2023, подписана в печать 07.04.2023

The article was submitted 14.02.2023, revised 03.04.2023, accepted for publication 07.04.2023