

Научная статья
УДК 546.62; 546.831.4; 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.014

ВЛИЯНИЕ KI НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В РАСПЛАВЕ KF-KCL-K₂SIF₆ И МОРФОЛОГИЮ ОСАЖДАЕМОГО КРЕМНИЯ

Сергей Иванович Жук^{1,2}, Людмила Михайловна Минченко¹, Андрей Викторович Суздальцев^{1,2}, Андрей Владимирович Исаков¹, Юрий Павлович Зайков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Сергей Иванович Жук, Zhuksi83@mail.ru

Аннотация

Методом линейной вольтамперометрии исследован процесс электрохимического восстановления кремния на стеклогуглероде в расплаве (мол. %) 66.5KF–33.3KCl–0.23K₂SiF₆. Исследовано влияние добавки 2 мол. % KI на электровосстановление кремния. Оценено влияние мениска на величину пика катодной плотности тока электрохимического восстановления кремния на стеклогуглероде. Установлено, что добавление йодида калия в исследуемый расплав не оказывает влияния на кинетику и механизм электрохимического восстановления ионов кремния.

Ключевые слова:

кремний, механизм электрохимического процесса, расплавленные соли

Для цитирования:

Влияние KI на кинетику и механизм катодного процесса в расплаве KF-KCL-K₂SIF₆ / С. И. Жук [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 82–86. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.014

Original article

INFLUENCE OF KI ON THE KINETICS OF THE CATHODE PROCESS AND MORPHOLOGY OF ELECTRODEPOSITED SILICON IN THE KF-KCL-K₂SIF₆ MELT

Sergey I. Zhuk^{1,2}, Lyudmila M. Minchenko¹, Andrey V. Suzdaltsev^{1,2}, Andrey V. Isakov¹, Yury P. Zaikov¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

²Ural Federal University, First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Sergey I. Zhuk, Zhuksi83@mail.ru

Abstract

The process of electrochemical reduction of silicon on glassy carbon in the melt (mol %) 66.5KF–33.3KCl–0.23K₂SiF₆ was studied by linear voltammetry. The influence of the addition of 2 mol. % KI on the electroreduction of silicon was studied. The effect of the meniscus on the peak value of the cathode current density of the electrochemical reduction of silicon on glassy carbon is estimated. It has been found that the addition of potassium iodide to the melt under study has no effect on the kinetics and mechanism of the electrochemical reduction of silicon ions.

Keywords:

silicon, electrochemical process mechanism, molten salts

For citation:

Influence of KI on the kinetics of the cathode process and morphology of electrodeposited silicon in the KF-KCL-K₂SIF₆ melt / S. I. Zhuk [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 82–86. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.014

Введение

В современной промышленности кремний играет большую роль. Помимо применения в микроэлектронике и фотоэлектрических преобразователях, кремний может быть применен в качестве материала анода для литий-ионных источников тока за счет большой теоретической емкости по литию. Современные методы получения высокочистого кремния отличаются высоким энергопотреблением, низкой экологичностью и большими затратами на аппаратное оформление. Перспективными представляются методы получения кремния электролизом расплавленных солей [1–9]. При этом одними из наиболее активно изучаемых являются расплавленные электролиты KF-KCl-K₂SiF₆ [6–8].

Поскольку применение кремния и материалов на его основе зависит от их морфологии, актуальными являются исследования, направленные на изучение возможности регулирования морфологии осадка при электролизе. Например, добавка KI в расплавы KF-KCl-K₂SiF₆ может способствовать формированию сплошных осадков в более широком интервале параметров электролиза [9].

В данной работе определено влияние мениска на трехфазной границе электрод / газовая фаза / расплав на рабочую плотность стеклогуглеродного электрода, а также влияние 2 мол. % йодида калия на электрохимическое восстановление кремния на стеклогуглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆.

Результаты

Эксперименты проводили в трехэлектродной закрытой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере аргона. Рабочим электродом служила стеклогуглеродная пластинка, вспомогательным электродом и электродом сравнения служил монокристаллический кремний. Были получены вольтамперометрические зависимости на стеклогуглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ без KI и с добавкой 2 мол. % KI.

На рисунке 1 приведены вольтамперные зависимости, полученные на стеклогуглеродном катоде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при температуре 750 °С с добавкой 2 мол. % KI и без нее.

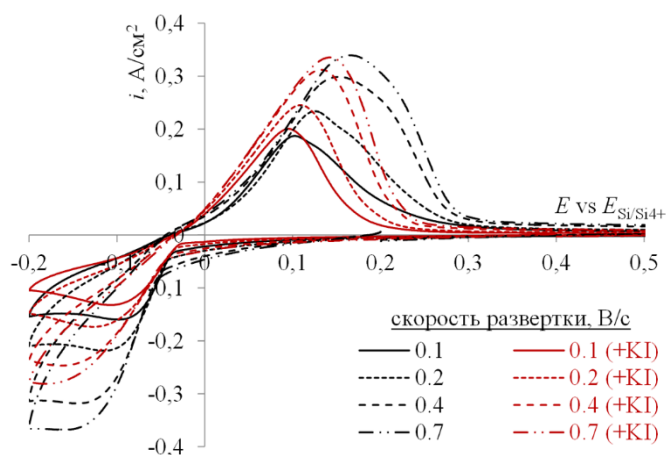


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на стеклогуглероде при температуре 750 °С в расплавах (мол. %) 66,5KF–33,3KCl–0,23K₂SiF₆ и 65,2KF–32,6KCl–2,0KI–0,23K₂SiF₆

На зависимостях виден 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: $\text{Si}^{4+} + 4e^- = \text{Si}^0$, а несимметричность анодного пика может указывать на двухстадийное окисление кремния, окисление кремния до разных электроактивных ионов и на диффузионные затруднения 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 вольтамперные зависимости получены в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ с добавкой 2 мол. % KI. Это указывает на сохранение механизма исследуемого процесса в целом. Отличиями вольтамперных зависимостей являются меньшие катодные токи и, связанные с этим эффектом, менее растянутые по оси потенциалов анодные пики растворения кремния. Основной причиной снижения катодных токов может являться изменение угла смачивания стеклогуглерода расплавом при добавлении йодида калия, что обусловлено изменением межфазного натяжения на границе стеклогуглерод / 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 стеклогуглеродного электрода.

Для учета влияния формирующегося в ходе поляризации мениска на трехфазной границе электрод — расплав — атмосфера на реальную площадь контакта электрод — электролит были получены вольтамперные

зависимости при разных погружениях рабочего электрода в расплав. По полученным токам катодных пиков оценивали влияние мениска на трехфазной границе на рабочую площадь электрода, используя выражения:

$$\frac{I_1}{S_1 + \Delta S} = \frac{I_2}{S_2 + \Delta S} = \frac{I_3}{S_3 + \Delta S}; \quad (1)$$

$$\Delta S = \frac{I_1 S_2 - I_2 S_1}{I_2 - I_1} = \frac{I_1 S_3 - I_3 S_1}{I_3 - I_1} = \frac{I_2 S_3 - I_3 S_2}{I_3 - I_2}, \quad (2)$$

где I_1, I_2, I_3 — ток катодного пика при погружениях электрода 5, 10 и 15 мм; S_1, S_2, S_3 — измеренные рабочие площади электрода при тех же погружениях соответственно, см².

На рисунке 2 приведены зависимости плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала при разных погружениях стеклоуглеродного электрода. При погружении стеклоуглеродного электрода на глубину 5 мм в расплав без KI, рассчитанная величина пика катодной плотности тока имеет максимальное значение и 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. 2).

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 и –10,9 % для этого же расплава с добавкой 2,0 мол. % KI при прочих равных условиях. С учетом явлений смачиваемости реальные значения плотности тока катодных пиков при добавлении KI в расплав KF–KCl–K₂SiF₆ меняются в пределах 9 % (рис. 3), что не превышает предел погрешности измерений. Другими словами, на основании вольтамперных 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.

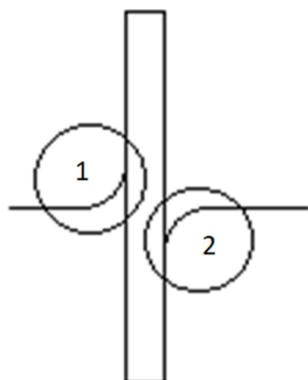


Рис. 2. Схематическое отображение изменения формы мениска при добавлении йодида калия в расплав KF–KCl–K₂SiF₆:
1 — без KI; 2 — 2 мол. % KI

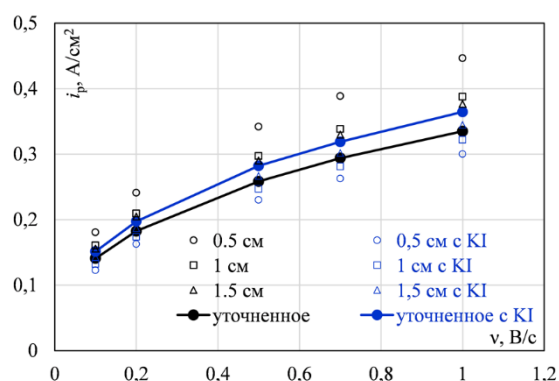


Рис. 3. Зависимости плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала при разных погружениях стеклоуглеродного электрода в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆ с добавкой 2 мол. % KI и без нее

Для определения влияния иодидной 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. %. 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.

На рисунке 4 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 размере 2 и 4 мол. % можно наблюдать агломерацию волокон кремния вплоть до формирования сплошного осадка кремния. По данным микрорентгеноспектрального анализа, осадки были представлены кремнием и поверхностным оксидом кремния (до 5 мас. %).

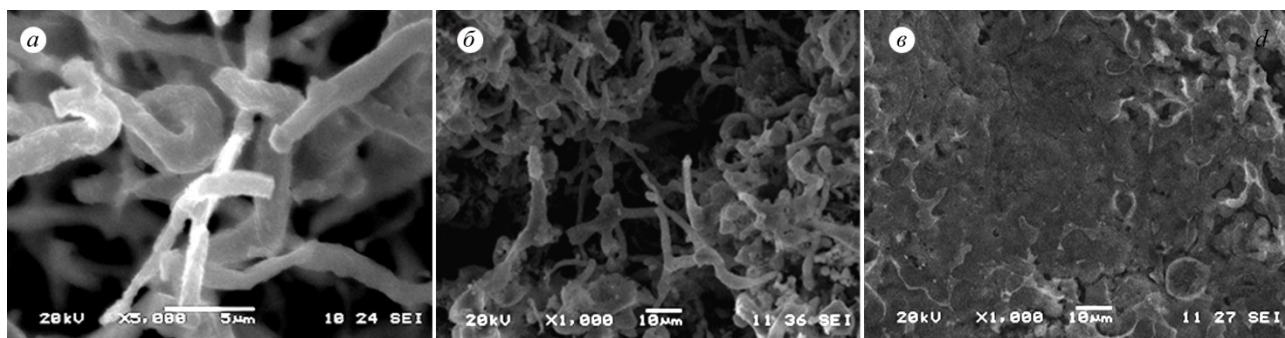


Рис. 4. Микрофотографии осадков кремния, полученных при электролизе расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на стеклоуглероде при катодной плотности тока 0.02 A/cm^2 и температуре 750°C :

a — без добавки KI; *b* — с добавкой 2 мол. % KI; *c* — с добавкой 4 мол. % KI

Таким образом, приведенные результаты электрохимических измерений и экспериментов по электроосаждению кремния указывают на существенное влияние иодида на морфологию осадков кремния, а именно: при добавлении и повышении концентрации иодида в расплаве следует ожидать сглаживание осадка при прочих равных условиях.

Заключение

1. Методом линейной вольтамперометрии изучен процесс электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде в расплаве KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) без добавок йодида калия и с добавкой 2 мол. % йодида калия.

2. Установлено, что добавление в расплав KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) йодида калия в количестве 2 мол. % приводит к изменению влияния мениска на трехфазной границе электрод / газовая фаза / расплав на реальную площадь электрода с +12,9 до -10,9 %.

3. Добавление 2 мол. % йодида калия в расплав KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) не приводит к изменению механизма или кинетики электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде.

4. Добавление 2 и 4 мол. % йодида калия в расплав KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) приводит к получению более агломерированных осадков для 2 мол. % KI и близких к сплошным осадкам для 4 мол. % KI.

Список источников

- Кузнецова С. В., Долматов В. С., Кузнецов С. А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 797–803.
- Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Chamelot P., Taxil P. Fluoroacidity evaluation in molten salts // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5022–5027.
- Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1983. Vol. 13. P. 277–288.
- Павленко О. Б., Устинова Ю. А., Жук С. И., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электроосаждение кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl-KCl-CsCl // *Расплавы*. 2022. № 1. С. 49–60.
- Гевел Т. А., Жук С. И., Леонова Н. М., Леонова А. М., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 350–361.
- 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. Vol. 168. P. 112502.
- Zhuk S. I., Isakov A. V., Apisarov A. P., Grishenkova O. V., Isaev V. A., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164 (8). P. H5135.
- 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. С. 354–364.
- Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. Vol. 167 (4). P. 042506.

References

- 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, vol. 45, pp. 742–748.
- Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Chamelot P., Taxil P. Fluoroacidity evaluation in molten salts. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5022–5027.
- Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts. *J. Appl. Electrochem.*, 1983, vol. 13, pp. 277–288.

4. 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, vol. 2022 (8), pp. 818–824.
5. Gevel T. A., Zhuk S. I., Leonova N. M., Leonova A. M., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of silicon from the KCl — CsCl — K₂SiF₆ melt. *Rus. Met. (Metally)*, vol. 2022 (8), pp. 958–964.
6. 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, vol. 168, pp. 112502.
7. Zhuk S. I., Isakov A. V., Apisarov A. P., Grishenkova O. V., Isaev V. A., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF — KCl — K₂SiF₆ melts. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164 (8), p. H5135.
8. Zhuk S. I., Gevel T. A., Zaikov Yu. P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplavy KCl — KF — K₂SiF₆ [Influence of the substrate material on the kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the KCl — KF — K₂SiF₆ melt]. *Rasplavy [Melts]* 2021, no. 4, pp. 354–364. (In Russ.).
9. Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF — KCl — KI — K₂SiF₆ melt. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, no. 4, p. 042506.

Информация об авторах

С. И. Жук — младший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0003-2889-7318>;

Л. И. Минченко — инженер;

А. В. Суздальцев — доктор химических наук, заведующий лабораторией;

А. В. Исаков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель Института.

Information about the authors

S. I. Zhuk — young researcher;

L. I. Minchenko — engineer;

A.V. Suzdaltsev — Dr. Sc. (Chemistry), lab head;

A.V. Isakov — PhD (Chemistry), lab head;

Yu. P. Zaikov — Dr. Sc. (Chemistry), Scientific Director of the Institute.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 30.01.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.