

Научная статья
УДК 546.62; 546.831.4; 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.046

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЯ

**Андрей Викторович Суздальцев¹, Тимофей Анатольевич Гевел²,
Юлия Александровна Парасотченко³, Ольга Борисовна Павленко⁴, Сергей Иванович Жук⁵,
Наталья Максимовна Леонова⁶, Анастасия Максимовна Леонова⁷, Леонид Вениаминович Горшков⁸**
^{1–8}Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
Автор, ответственный за переписку: Андрей Викторович Суздальцев, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Аннотация

Выполнен краткий сравнительный анализ существующих способов электролитического получения кремния. Отмечены преимущества и недостатки используемых электролитов на основе расплавленных солей и органических растворителей. Показано, что наибольшее внимание уделено принципиальной возможности электролитического получения кремния преимущественно из расплавов KCl — KF с добавками K₂SiF₆ и SiO₂, а также из расплавов CaCl₂ — CaO с добавками SiO₂ и CaSiO₃. Приведены результаты электроосаждения из малофторидных систем на основе хлоридов с добавкой K₂SiF₆ и перечислены задачи для дальнейшего практически ориентированного развития электрохимии кремния.

Ключевые слова:

кремний, электроосаждение, расплавленные соли

Благодарности:

работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14 января 2022 г. (тема FEUZ-2020-0037).

Для цитирования:

Современное состояние и направления развития в области электролитического производства кремния / А. В. Суздальцев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 244–248. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.046

Original article

CURRENT STATUS AND RECENT TRENDS IN THE ELECTROLYTIC PRODUCTION OF SILICON

**Andrey V. Suzdaltsev¹, Timofey A. Gevel², Yulia A. Parasotchenko³, Olga B. Pavlenko⁴,
Sergey I. Zhuk⁵, Natalia M. Leonova⁶, Anastasia M. Leonova⁷, Leonid V. Gorshkov⁸**
^{1–8}Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
Corresponding author: Andrey V. Suzdaltsev, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Abstract

A brief comparative analysis of the existing methods of electrolytic production of silicon is made. The advantages and disadvantages of the electrolytes used based on molten salts and organic solvents are noted. It is shown that the greatest attention is paid to the principal possibility of electrolytic production of silicon mainly from KCl — KF melts with K₂SiF₆ and SiO₂ additives, as well as from CaCl₂ — CaO melts with SiO₂ and CaSiO₃ additives. The results of electrodeposition from low fluoride systems based on chlorides with the addition of K₂SiF₆ are presented, and tasks for the further practically oriented development of silicon electrochemistry are listed.

Keywords:

silicon, electrodeposition, molten salts

Acknowledgments:

work was performed under the agreement No 075-03-2022-011 dated by 14.01.2022 (topic FEUZ-2020-0037).

For citation:

Current status and recent trends in the electrolytic production of silicon / A. V. Suzdaltsev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 244–248. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.046

Введение

Наряду с микроэлектроникой, кремний и материалы на его основе находят все большее применение для устройств преобразования и накопления энергии, при этом полноценное использование свойств кремния для этих целей ограничено морфологией используемого кремния. Так, степень преобразования солнечной энергии не превышает 20 % [1], а циклируемость литий-ионных источников тока с кремниевыми анодами ограничена деградацией микрокристаллического кремния и его контакта с токоподводом [2]. Для улучшения характеристик вышеуказанных устройств требуются микроразмерные пленки кремния

с контролируемым содержанием микропримесей, а также упорядоченные микро- и наноразмерные осадки. Благодаря относительно низким температурам, простоте исполнения и доступности реагентов, перспективными для получения кремния необходимой морфологии признаны электролитические способы [3–15]. На сегодня уже показана принципиальная возможность электроосаждения кремния в виде нано-, микроразмерных и субмикронных сплошных пленок, дендритов, волокон, игл и трубок из галогенидных и органических электролитов. Однако, несмотря на большой объем полученных экспериментальных и теоретических данных, разработки пока не вышли за рамки лабораторных испытаний.

В настоящей работе приведены представительные результаты электроосаждения кремния, выполнен краткий сравнительный анализ существующих способов электролитического получения кремния и обсуждены задачи для дальнейшего развития его электрохимии.

Результаты

Активное изучение возможности электроосаждения высокочистого кремния было начато в 1970–1980-х гг. вследствие развития микроэлектроники и солнечной энергетики [3]. К настоящему времени исследованиями показана принципиальная возможность электролитического получения осадков кремния: сплошных покрытий толщиной до 1 мм, субмикронных пленок (0.5–1 мкм), микроразмерных дендритов, нано- и микроразмерных волокон, трубок и игл [3–15]. В таблице приведен сравнительный анализ электролитов для получения кремния.

Сравнительный анализ электролитов для получения кремния

Электролиты	Параметры электролиза*	Преимущества	Недостатки	Ссылки
Фторидные: смеси KF, NaF, LiF, BaF ₂ , CaF ₂ и др. с добавками K ₂ SiF ₆ , SiO ₂	$t = 550–1500$, $i_k = 0,05–1$	+ Растворимость SiO ₂ + Скорость электроосаждения + Доступность реагентов + Устойчивость ионов кремния	– Повышенная агрессивность – Отделение остатков электролита	[3–5]
Хлоридно-фторидные смеси: KF — KCl, NaCl — KCl — NaF и др. с добавками K ₂ SiF ₆ , SiO ₂ , SiCl ₄	$t = 700–750$, $i_k = 0,05–0,2$	+ Скорость электроосаждения + Доступность реагентов + Устойчивость ионов кремния	– Повышенная агрессивность	[6–8]
Иодидно-фторидно-хлоридные: KI — KF — KCl, NaI — KI с добавкой K ₂ SiF ₆	$t = 700–750$, $i_k = 0,05–0,2$	+ Скорость электроосаждения + Доступность реагентов + Устойчивость ионов кремния	– Повышенная агрессивность	[9, 10]
Хлоридно-оксидные: CaCl ₂ — CaO и CaCl ₂ — NaCl — CaO с добавками SiO ₂ , CaSiO ₃	$t = 800–850$, $i_k = 0,01–0,05$	+ Доступность реагентов + Низкая агрессивность и высокая чистота осадка –/+ Устойчивость ионов кремния — ?	– Скорость синтеза кремния – Повышенное содержание кислорода в электролите и осадке	[11]
Ионные жидкости и органические электролиты с добавкой SiCl ₄	$t = 25–80$, $i_k = 0,0001–0,005$	+ Возможность получения наноразмерных осадков	– Устойчивость электролита – Высокая стоимость реагентов – Низкая скорость электроосаждения	[11, 12]
Хлоридные: смеси KCl, CsCl, LiCl с добавками K ₂ SiF ₆ , SiO ₂ , SiCl ₄	$t = 350–790$, $i_k = 0,05–0,4$	+ Доступность реагентов + Низкая агрессивность и высокая чистота осадка	– Устойчивость ионов кремния	[13–15]

* t — температура, С; i_k — катодная плотность тока, А/см².

Благодаря относительно высокой растворимости оксидов, привлекательными электролитами для получения кремния из SiO₂ являются фторидные смеси [3–5], однако отделение большинства фторидов от катодного осадка затруднительно. Вследствие этого фторидные электролиты преимущественно подходят для электролитического получения сплошных осадков кремния. Также высокая агрессивность фторидных электролитов ограничивает диапазон материалов реакторов, приводит к усложнению конструкции реактора и загрязнению кремния продуктами коррозии.

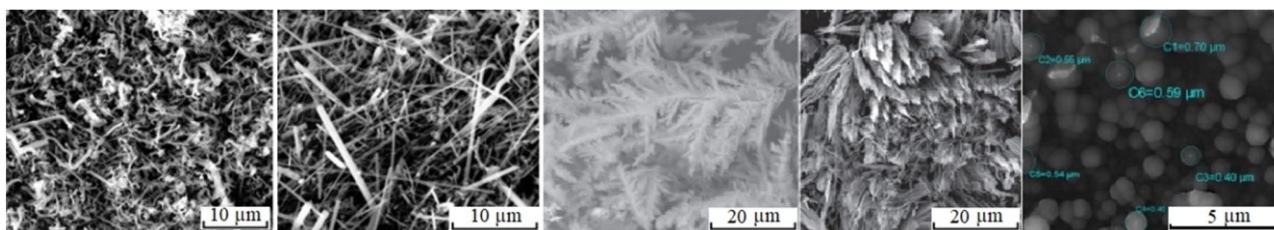
В качестве водорастворимого электролита для получения кремния позиционируется система KCl — KF [6, 7], которая является хорошим растворителем как для K₂SiF₆, так и для SiO₂. Из недостатков способов получения кремния при электролизе данной системы можно отметить относительно высокую

агрессивность KF по отношению к материалам реакторов и необходимость удаления таких примесей, как H_2O и HF из KF, при подготовке электролита. Все этих факторы могут приводить к нестабильности состава расплава и появлению примесей в получаемом кремнии. Для устранения этих недостатков ведется поиск альтернативных электролитов. В частности, это касается расплавов на основе иодидов [9, 10], использование которых предполагает отсутствие следов влаги в реакторе и повышенные требования к подготовке электролитов и аппаратурному оформлению.

Активно исследуемыми являются расплавленные электролиты на основе $CaCl_2$ — CaO, в которых в качестве источника кремния используют SiO_2 [11]. Преимуществами электролитов являются высокая растворимость $CaCl_2$ в воде и меньшая в сравнении со фторидами агрессивность по отношению к материалам реактора. Недостатками электролитов являются относительно высокая температура, нестабильность состава электроактивных ионов в электролите, а также присутствие в нем оксидов, что приведет к неизбежному появлению кислорода в объеме осадка кремния.

Относительно новым и перспективным направлением можно считать электроосаждение кремния из ионных жидкостей и органических электролитов [11, 12]. К достоинствам можно отнести низкую температуру электролиза (от 20 °C), однако такие способы характеризуются высокой стоимостью и токсичностью реагентов, повышенными требованиями к используемым реагентам и конструкционным материалам. К настоящему времени данные методы были преимущественно использованы для получения тонких пленок кремния.

Нами была проведена серия экспериментов по электроосаждению кремния из систем на основе смесей KCl, CsCl, LiCl с добавками K_2SiF_6 и SiO_2 при 350–790 °C [13–15]. Благодаря возможности глубокой очистки хлоридов методом зонной перекристаллизации [16], системы могут быть использованы для получения высокочистого кремния. Их недостатком является меньшая комплексообразующая способность кремния, которая может быть повышена за счет увеличения доли CsCl в расплаве. В результате исследований была показана возможность управляемого синтеза осадков кремния различной морфологии: субмикронные волокна произвольной формы, упорядоченные структуры (нити, трубки), дендриты и сплошные тонкие пленки (рисунок).



Микрофотографии осадков кремния, полученных при электролизе хлоридных систем

Анализ имеющихся работ по тематике проекта указывает на то, что основная их цель заключалась в демонстрации принципиальной возможности получения кремния той или иной структуры по результатам единичных электролизных испытаний, в то время как вопросам воспроизводимости морфологии осадков кремния внимание практически не уделялось. Причиной этого является отсутствие систематических подходов к изучению электроосаждения кремния, включающих определение характера изменения концентрации кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве наряду с изучением закономерностей электроосаждения кремния.

Вследствие этого, в зависимости от состава электролита содержания кремнийсодержащих электроактивных ионов, температуры электролита и условий электролиза разными авторами сообщается о протекании электроосаждения кремния в одну, две и более электродных стадий, скорость которых может определяться диффузией или разрядом кремнийсодержащих электроактивных ионов, химическими реакциями в электролите и фазообразованием.

Выводы

Выполнен краткий сравнительный анализ существующих способов электролитического получения кремния. Отмечены преимущества и недостатки используемых электролитов на основе расплавленных солей и органических растворителей. Показано, что наибольшее внимание уделено принципиальной возможности электролитического получения кремния преимущественно из расплавов KCl — KF с добавками

K_2SiF_6 и SiO_2 , а также из расплавов $CaCl_2$ — CaO с добавками SiO_2 и $CaSiO_3$. Приведены результаты электроосаждения из систем на основе хлоридов с добавкой K_2SiF_6 и перечислены задачи для дальнейшего практически ориентированного развития электрохимии кремния.

Список источников

1. Kosov A. V., Semerikova O. L., Vakarin S. V., Grishenkova O. V., Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Zaikov Yu. P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in K_2WO_4 — Na_2WO_4 — WO_3 melt on its photovoltaic response // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168 (12). 126503.
2. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl — K_2SiF_6 melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences* 2021. V. 11. 10927.
3. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electronic Materials*. 1977. V. 6. P. 607–643.
4. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Chamelot P., Taxil P. Fluoroacidity evaluation in molten salts // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 5022–5027.
5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1983. V. 13. P. 277–288.
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. V. 168. P. 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 — K_2SiF_6 melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164 (8). P. H5135.
8. 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.
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 — K_2SiF_6 melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167 (4). P. 042506.
10. 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 — K_2SiF_6 melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. V. 9 (4). P. 20229424.
11. Juzeliunas E., Fray D. J. Silicon electrochemistry in molten salts // *Chem. Reviews*. 2020. V. 120. P. 1690–1711.
12. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N., Grigoryev M. N., Mikhailova T. S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. 1754.
13. 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.
14. Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride KCl — K_2SiF_6 melt // *Ionics*. 2022. V. 28. P. 3537–3545.
15. Гевел Т. А., Жук С. И., Леонова Н. М., Леонова А. М., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электроосаждение кремния из расплава KCl — $CsCl$ — K_2SiF_6 // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 350–361.
16. Николаев А. Ю., Муллабаев А. Р., Суздальцев А. В., Ковров В. А., Холкина А. С., Шишкин В. Ю., Зайков Ю. П. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива // *Атомная энергия*. 2021. Т. 131 (4). С. 199–205.

References

1. Kosov A. V., Semerikova O. L., Vakarin S. V., Grishenkova O. V., Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Zaikov Yu. P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in K_2WO_4 — Na_2WO_4 — WO_3 melt on its photovoltaic response. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168 (12), 126503.
2. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl — K_2SiF_6 melts for powerful lithium-ion batteries. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, 10927.
3. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication. *J. Electronic Materials*, 1977, vol. 6, pp. 607–643.
4. 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.
5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts. *J. Appl. Electrochem.*, 1983, vol. 13, pp. 277–288.
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 — K_2SiF_6 melts. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164 (8), H5135.
8. Kuznetsova S. V., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Vol'tamperometricheskoye issledovaniye elektrovosstanovleniya kompleksov kremniya v khloridno-floridnom rasplave [Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2009, vol. 45, pp. 742–748.
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 — K_2SiF_6 melt. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167 (4), 042506.
10. 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 — K_2SiF_6 melt for lithium-ion power sources. *Chimica Techno Acta*, 2022, vol. 9 (4), 20229424.
11. Juzeliunas E., Fray D. J. Silicon electrochemistry in molten salts. *Chem. Reviews*, 2020, vol. 120, pp. 1690–1711.
12. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N., Grigoryev M. N., Mikhailova T. S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, 1754.
13. 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.

14. Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride KCl — K₂SiF₆ melt. *Ionics*, 2022, vol. 28, pp. 3537–3545.
15. 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.
16. Nikolaev A. Yu., Mullabaev A. R., Suzdaltsev A. V., Kovrov V. A., Kholkina A. S., Shishkin V. Yu., Zaikov Yu. P. Ochistka khloridov shchelochnykh metallov metodom zonnoy perekristallizatsii dlya ispol'zovaniya v operatsiyakh pirokhimicheskoy pererabotki otrabotavshogo uglevodorodnogo topliva [Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for the use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 2022, vol. 131 (4), pp. 195–201.

Информация об авторах

А. В. Суздальцев — доктор химических наук, заведующий лабораторией, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3004-7611>;
Т. А. Гевел — аспирант, младший научный сотрудник;
Ю. А. Парасотченко — аспирант, младший научный сотрудник;
О. Б. Павленко — аспирант, младший научный сотрудник;
С. И. Жук — младший научный сотрудник;
Н. М. Леонова — младший научный сотрудник;
А. М. Леонова — младший научный сотрудник;
Л. В. Горшков — студент, лаборант.

Information about the authors

A. V. Suzdaltsev — Dr. Sc. (Chemistry), lab head, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3004-7611>;
T. A. Gevel — post graduate student, junior researcher;
Yu. A. Parasotchenko — post graduate student, junior researcher;
O. B. Pavlenko — post graduate student, junior researcher;
S. I. Zhuk — junior researcher;
N. M. Leonova — junior researcher;
A. M. Leonova — junior researcher;
L. V. Gorshkov — student, laboratory assistant.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.