

УДК 544.6.018.2

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА МОРФОЛОГИЮ КРЕМНИЕВЫХ ОСАДКОВ

© 2025 г. Т. А. Гевел\*, А. В. Суздальцев

*ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия**\*E-mail: Timofey.gevel@urfu.ru*

Дата поступления: 19.01.2025

После доработки: 13.02.2025

Принята к публикации: 28.02.2025

В данной работе была проведена серия экспериментов, направленных на изучение влияния кислорода на морфологию кремния, полученного при электроосаждении из расплава  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . В качестве носителя кислорода был выбран  $\text{SiO}_2$ . По полученной зависимости сделаны предположения о характере взаимодействия между компонентами расплава. Точки перегиба, регистрируемые на зависимости  $\omega(\text{KF})-\omega(\text{SiO}_2)$ , указывают на изменение характера взаимодействия  $\text{SiO}_2$  с исследуемым расплавом. По результатам исследования кинетики катодного процесса на стеклоуглероде с учетом теории автокомплексного строения было сделано предположение о структуре разряжающихся комплексных ионов в расплавах  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Исследование кинетики производили методом циклической вольтамперометрии. При появлении добавки  $\text{SiO}_2$  наблюдали расширение области потенциалов разряда кремния, а также пропорциональное увеличение величины катодного тока с повышением концентрации  $\text{SiO}_2$  в расплаве. Одним из возможных объяснений полученных результатов является изменение структуры разряжающихся комплексных ионов. Полученные данные о кинетике катодного процесса, а также предположения о строении разряжающегося комплекса, стали основанием для выбора параметров потенциостатического электролиза. В ходе исследований была проведена серия экспериментов по электроосаждению кремния из исследуемых расплавов при варьировании величины катодного перенапряжения от 0.10 до 0.25 В. Морфологию катодных осадков исследовали при помощи электронно-сканирующей микроскопии. Сделано предположение, что изменения в морфологии полученных катодных осадков связаны с изменением состава разряжающихся комплексов.

*Ключевые слова:* кремний, галогенидный расплав, электроосаждение, кремниевые волокна, ионный состав

DOI: 10.31857/S0235010625020038

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремний и кремниевые материалы находят применение в различных сферах промышленности. Так, с недавних пор ведётся разработка принципиально нового литий-ионного аккумулятора с повышенной ёмкостью и удельной мощностью [1]. Кроме аккумуляторной промышленности, кремний широко применяется в микроэлектронике и альтернативной энергетике, которая

на сегодняшний день является перспективной отраслью энергетики ряда крупных стран. Начиная с 1970-х гг. ведутся исследования, направленные на разработку солнечных батарей с высоким коэффициентом полезного действия. Несмотря на это, наилучшие образцы солнечных элементов на основе кремния преобразуют не более 18 % солнечной энергии, в то время как коэффициент преобразования солнечной энергии для многослойных композиций из полупроводниковых материалов достигает 35–40 % [2]. Однако, существенным недостатком последних является высокая стоимость и сложность изготовления, что, в совокупности с относительно низким сроком службы обуславливает необходимость разработки компромиссных решений. Одним из таких решений могут являться сплошные кремниевые осадки с текстурированной поверхностью или упорядоченные дендриты с развитой поверхностью, осажденные непосредственно на токоотъемнике [2].

Для получения осадков кремния перспективными являются способы электроосаждения из расплавленных электролитов, активно изучаемые в настоящее время [3–12]. Авторы работ [3–6] предлагают использовать в качестве электролита расплав на основе  $\text{CaCl}_2$ , в котором в качестве источника ионов кремния предлагается использование  $\text{SiO}_2$  или силикатов. В ходе исследований катодного процесса методами электрохимического анализа были неоднократно выдвинуты различные концепции механизма реакции восстановления. Особенностью кремния как элемента является его высокая химическая активность. Кремний достаточно легко образует всевозможные силициды с различными элементами и кальций не исключение. Высокая химическая активность, приводящая к вторичными химическим реакциям, приводит к загрязнению получаемого продукта.

Кардинально противоположными свойствами обладают фторидные и малофторидные расплавы. Авторы работ [7–12] в рамках проводимых ими исследований экспериментально показали эффективность применения фторсодержащих расплавленных электролитов для получения кремния. В качестве прекурсора для получения целевого катодного продукта в работах предлагается как  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , так и  $\text{SiO}_2$ . На примере системы  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с добавками  $\text{SiO}_2$  была показана возможность применения различных по своей природе прекурсоров [9].

Целью данной работы являлось изучение влияния  $\text{SiO}_2$  на кинетику катодного процесса и морфологию осадков кремния, полученных при электролизе расплавленного электролита  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление расплавов

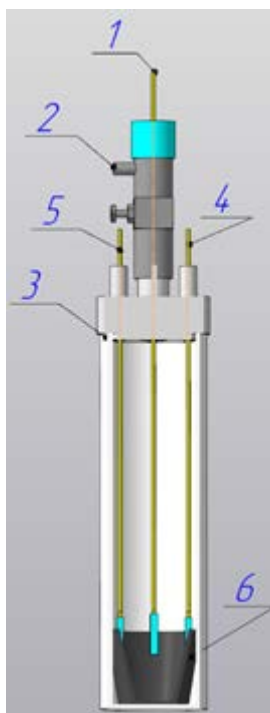
Исследуемые электролиты  $\text{KCl}$  с содержанием 5 мас.%  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  готовили путем смешения индивидуальных солей квалификации ХЧ (Реахим, Россия) и их последующего плавления в стеклоуглеродном тигле непосредственно перед экспериментами. Ранее [13] было показано, что используемый  $\text{KCl}$  по чистоте близок к перекристаллизованной соли, поэтому дополнительную очистку приготовленного расплава от электроположительных примесей не проводили. Соль  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  подвергали предварительной очистке от кислородных примесей путем HF-фторирования. Для этого  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  смешивали с  $\text{NH}_4\text{F}$  (ХЧ) и поэтапно нагревали до температуры 450°C по ранее

описанной методике [14]. Готовый расплав  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  после достижения рабочей температуры выдерживали в течение часа для установления равновесий [15].

### Описание установки

Исследования кинетики электроосаждения кремния и электролизные испытания проводили в герметичной кварцевой реторте с атмосферой высокочистого аргона при температуре  $790^\circ\text{C}$  (рис. 1). Стеклоуглеродный тигель с исследуемым электролитом размещали на дне реторты, которую закрывали фторопластовой крышкой. Стенки реторты изнутри экранировали никелевым стаканом для защиты от фторсодержащих возгонов. В крышке были выполнены отверстия с выходными штуцерами, в которых крепили экранированный кварцевыми трубками рабочий электрод (стеклоуглерод), стеклоуглеродный противэлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Дополнительно в крышке были предусмотрены отверстия для термопары, подачи газа или загрузки кремнийсодержащих добавок, а также для дополнительного рабочего электрода. Герметизацию осуществляли при помощи пробок из вакуумной резины, а также стальных и пластиковых хомутов.

В ходе экспериментов температуру электролита поддерживали равной  $790 \pm 2^\circ\text{C}$  при помощи термопары Pt/PtRh и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — рабочий электрод, 2 — штуцер для ввода газа, 3 — кварцевая реторта, 4, 5 — противэлектрод и квазиэлектрод сравнения, 6 — стеклоуглеродный стакан.

### Определение концентрации $F^-$

Дополнительно определяли концентрацию ионов  $F^-$  осуществляли согласно методике, предложенной в работе [16]. Серию образцов электролитов с содержанием  $SiO_2$  от 0 до 2 мас.% готовили путём смешения индивидуальных компонентов. Полученные смеси помещали в стеклоуглеродный тигель, который опускали в кварцевую ячейку. Подготовку ячейки производили так же, как и при исследовании кинетики. Установку нагревали до  $820^\circ C$ , после чего выдерживали в течение 1 часа и отбирали пробу. Полученные пробы остужали и отбирали точную навеску каждого электролита с последующим растворением в мерной колбе на 100.0 мл, выполненной из полипропилена или фторопласта.

Для измерений готовили растворы NaF (ОСЧ) посредством десятикратного разбавления от 0.1 до  $10^{-5}$  моль/л. Измерение градуировочных и исследуемых растворов производили с добавкой БРОИС.

### Электрохимические измерения и электроосаждение

После погружения в расплав электроды выдерживали в течение 15 минут для термостатирования системы и установления стабильного ( $\pm 3$  мВ) значения потенциала рабочего электрода относительно потенциала квазиэлектрода сравнения. После этого методом циклической вольтамперометрии фиксировали вольтамперные зависимости при разных скоростях развертки потенциала с учетом компенсации омического падения напряжения в измерительной цепи.

### Исследование структуры катодного осадка

После получения катодного осадка электрод поднимали и выдерживали над расплавом в течение 20–30 минут с целью удаления остатков электролита. Далее электрод перемещали в холодную зону установки и после охлаждения в среде инертной атмосферы извлекали из ячейки посредством шлюзового устройства. Полученные осадки отмывали растворе соляной кислоты с рН равным 4 с целью предотвращения окисления кремния. Для диспергирования осадка применяли ультразвуковой диспергатор SONOPULS UW mini 20. Диспергирование проводили в периодическом режиме при заданной мощности 0.995 кДж длительностью импульса 90 с.

После отмывки полученные осадки сушили в вакуумно-сушильном шкафу в атмосфере аргона. Микрофотографии осадков были получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 4.

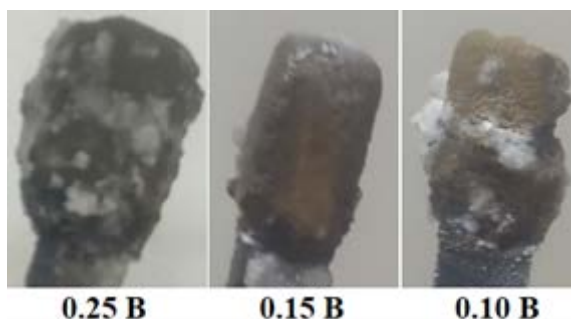
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение осадков производили при разной величине катодного перенапряжения из расплавов  $KCl-K_2SiF_6$  и  $KCl-K_2SiF_6-SiO_2$ . Из фотографий полученных осадков, представленных на рис. 2, можно отметить, что с понижением катодного перенапряжения полученные в расплаве  $KCl-K_2SiF_6$  осадки меняют цвет от серых к светло-коричневым, что является косвенным подтверждением изменения размера частиц катодного осадка в меньшую сторону.

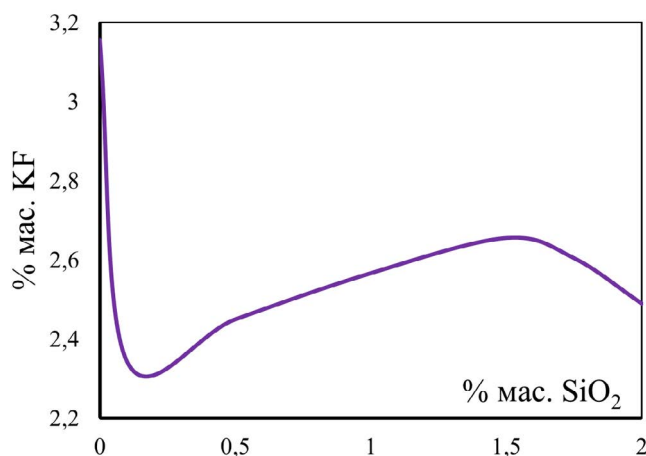
Далее последовала серия электролизных испытаний с добавкой  $0.51 \text{ г SiO}_2$ , что соответствует  $0.34 \text{ мас.}\%$ . Мольная доля кислорода в полученной системе составляет  $0.133 \text{ мол.}\%$ . Выбор величины добавки осуществляли на основании исследований влияния концентрации  $\text{SiO}_2$  на содержание свободного иона  $\text{F}^-$ . На рис. 3 представлена зависимость концентрации  $\text{F}^-$ , пересчитанных на массовую долю  $\text{KF}$ , от величины добавки  $\text{SiO}_2$ .

Из представленной зависимости можно сделать вывод что наиболее низкое содержание  $\text{F}^-$  наблюдается в диапазоне концентрации добавки от  $0.25\text{-}0.40 \text{ мас.}\%$ . В указанной области концентраций происходит наиболее полное растворение, что станет следствием большего влияния на процесс электроосаждения. В последующих образцах наблюдалось увеличение содержания  $\text{F}^-$ . Рост содержания вероятнее всего вызван изменением взаимодействия между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{F}^-$ .

С целью улучшения усвоения кремнийсодержащих добавок время выдержки увеличили до одного часа. Фотографии полученных при электролизе расплава



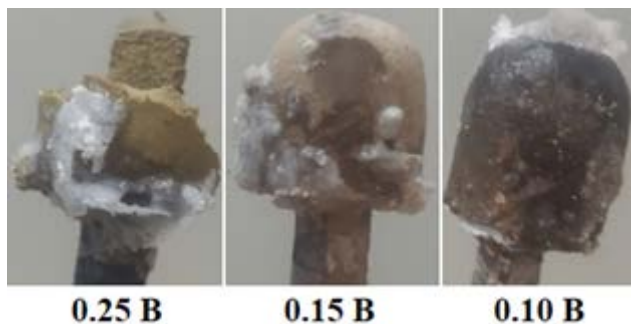
**Рис. 2.** Фотографии катодного осадка, полученного в ходе электролиза расплава  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $790^\circ\text{C}$  и катодном перенапряжении  $0.25, 0.15$  и  $0.10 \text{ В}$ .



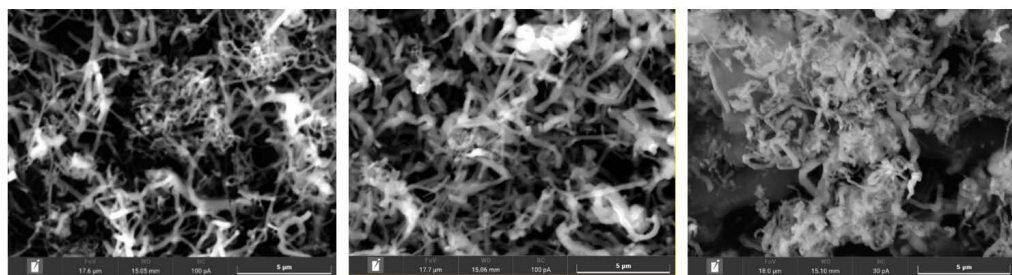
**Рис. 3.** Зависимость содержания свободного иона  $\text{F}^-$  от величины добавки  $\text{SiO}_2$ .

KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> осадков кремния приведены на рис. 4. Для кислородсодержащего расплава не наблюдается изменение цвета осадка при изменении параметров электролиза.

На рис. 4 и 5 приведены микрофотографии осадков, полученных при электролизе расплавов KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> при разном катодном перенапряжении. Из них можно отметить, что введение в расплав кислорода приводит к электроосаждению кремния в виде упорядоченных субмикронных осадков в виде игл, длина которых варьируется в диапазоне 30–60 мкм, а диаметр в диапазоне от 250–400 нм. Такой эффект может быть интерпретирован изменением состава разряжающегося комплексного соединения, а именно, включением в него кислорода. В предыдущей работе [17] нами было сделано предположение, что процесс восстановления кремния лимитирован диффузией вещества к электроду. Однако анализ литературных данных показал, что хлоридно-фторидные кремнийсодержащие системы относятся к комплексным системам, так как ионный момент иона Si<sup>4+</sup> является самым большим из всех известных элементов. Таким образом, на кинетику электроосаждения оказывает влияние химическая реакция диссоциации комплексных ионов различного состава, что подтверждается незначительными изменениями морфологии при изменении величины катодного перенапряжения при электроосаждении.



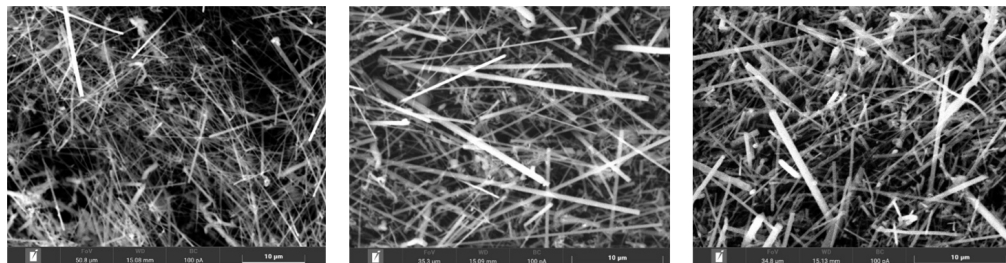
**Рис. 4.** Фотографии катодного осадка, полученного в ходе электролиза расплава KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с добавкой 0.34 мас.% SiO<sub>2</sub> при температуре 790°C и катодном перенапряжении 0.25, 0.15 и 0.10 В.



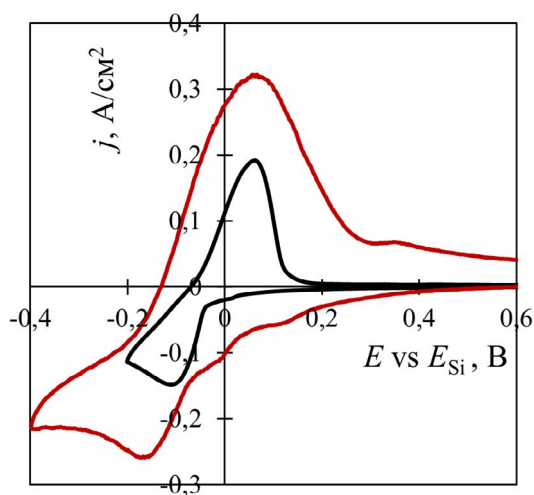
**Рис. 5.** Микрофотография катодного осадка, полученного в ходе электролиза расплава (мас.%) 95KCl–5K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 790°C и катодном перенапряжении 0.25, 0.15 и 0.10 В.

Одним из достоинств исследуемой системы является то, что ионный состав расплава представлен преимущественно  $K^+$  и  $Cl^-$ , а составы разряжающихся комплексов будут идентичны. В соответствии с теорией автокомплексного строения расплавленных солей [18], в системе, не содержащей  $SiO_2$ , электроактивный комплексный ион будет иметь структуру типа:  $SiCl_x F_y^{(x+y-4)-} + (x+y-4)K^+$ . Соотношение между  $Cl^-$  и  $F^-$  определяется молярным отношением солей, содержащих эти анионы. В прикатодной зоне, где происходит диссоциация комплексного иона естественно увеличивается содержание ионов  $F^-$ , что приводит к его перегруппировке и увеличению энергии связи в нем. В свою очередь это отразится на кинетике электроосаждения, на которую может оказывать влияние предшествующая стадии диссоциации комплексного иона.

При добавке  $SiO_2$  в структуру комплекса включается кислород, который координируется вокруг центрального атома. Таким образом, в состав первой координационной атмосферы включается ион кислорода, обладающий большим объёмом чем фтор. Вследствие этого, энергия связей в комплексе уменьшается, что положительно сказывается на диссоциации комплекса.



**Рис. 6.** Микрофотография катодного осадка, полученного в ходе электролиза расплава  $KCl-K_2SiF_6$  с добавкой 0.34 мас.%  $SiO_2$  при температуре  $790^\circ C$  и катодном перенапряжении 0.25, 0.15 и 0.10 В.



**Рис. 7.** Циклические вольтамперограммы для системы  $KCl-K_2SiF_6$  с добавкой  $SiO_2$  и без неё, при скорости развёртки 0.4 В/с.

Подтверждением выдвинутой гипотезы являются циклические вольтамперограммы, снятые при одинаковых скоростях развёртки, представленные на рис. 7.

Как можно заметить, катодный процесс начинается при более положительных значениях потенциала и протекает при большем катодном токе. Увеличение тока пика происходит непропорционально увеличению концентрации кремния образованной добавкой  $\text{SiO}_2$ . Наличие дополнительных пиков можно интерпретировать как процессы постадийного разряда комплекса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было исследовано влияние  $\text{SiO}_2$  на содержание  $\text{F}^-$  в расплаве и морфологию электролитических осадков кремния. Полученные результаты позволили сделать предположение о взаимодействии компонентов расплава между собой и выбрать наиболее подходящий состав для дальнейших исследований. Получены и проанализированы различные катодные осадки. В системе без добавки  $\text{SiO}_2$  с ростом перенапряжения наблюдается увеличение размеров волокон кремния. С точки зрения морфологии во всех образцах кремний имеет однородную структуру, лишённую каких либо включений в виде индивидуальных кристаллов, либо же иных структур. В системах, в состав которых был добавлен  $\text{SiO}_2$ , влияния катодного перенапряжения на размеры и структуру катодного осадка обнаружено не было, это в свою очередь наводит на мысль о различии механизмов электровыделения при стационарных и нестационарных условиях.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2025-258 от 17.01.2025 г. (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2025-0002).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feng K., Li M., Liu W., Kashkooli A.G., Xiao X., Cai M., Chen Z. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications // *Small*. 2018. **14**. 1702737.
2. Hasan A., Sarwar J., Shan A.H. Concentrated photovoltaic: A review of thermal aspects, challenges and opportunities // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. **94**. 835-852.
3. Xiao W., Jin X., Deng Y., Wang D., Chen G.Z., Rationalisation and optimization of solid-state electro-reduction of  $\text{SiO}_2$  to Si in molten  $\text{CaCl}_2$  in accordance with dynamic three-phase interlines based voltammetry // *J. Electroanal. Chem.* 2010. **639**, 130-140.
4. Nohira T., Yasuda K., Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon // *Nature Mater.* 2003. **2**(6). 397-401.
5. Yasuda K., Nohira T., Amezawa K., Ogata Y., Ito Y. Mechanism of direct electrolytic reduction of solid  $\text{SiO}_2$  to Si in molten  $\text{CaCl}_2$  // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. 69-71.
6. Yasuda K., Nohira T., Ogata Y., Ito Y. Direct electrolytic reduction of solid silicon Dioxide in molten  $\text{LiCl-KCl-CaCl}_2$  at 773 K // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. 208-212.
7. Padamata S.K., Haarberg G.M., Saevarsdottir G. Electrochemical behaviour of silicon ions in  $\text{NaCl-KCl}$  mixture with low KF concentration // *Silicon*. 2025. **17**. 111-120.



8. Zhuk S., Isakov A., Apisarov A., Grishenkova O., Isaev V., Vovkotrub E., Zaykov Yu. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. H5135-H5138.
9. Zaikov Yu., Redkin A., Apisarov A., Korzun I., Kulik N., Isakov A., Kataev A., Chemezov O. Silica solubility in molten fluoride–chloride electrolytes and density of  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  melts // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. **58**. 932-937.
10. Trofimov A.A., Leonova A.M., Leonova N.M., Gevel T.A. Electrodeposition of silicon from molten  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  for lithium-ion batteries / *J. Electrochem. Soc.* 2022. **169**. 020537.
11. Suzuki Yu., Inoue Y., Yokota M., Goto T. Effects of Oxide Ions on the Electrodeposition Process of Silicon in Molten Fluorides // *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**. D564-D568.
12. Norikawa Yu., Kondo A., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of crystalline Si in molten alkali metal fluoride–chloride mixtures: Comparative study of Li, Na, K, and Cs systems // *Electrochimica Acta*. 2022. **434**. 141255.
13. 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. **131**(4). 199-205.
14. Ustinova Yu., Pavlenko O., Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrodeposition of silicon from the low-melting  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2022. **169**. 032506.
15. Parasotchenko Yu., Gevel T.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. On the stability of the concentration of silicon ions in  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  melts during electrolysis // *Silicon*, 2024. 16. 5625-5636.
16. Rajkovic M., Novakovic I. Determination of fluoride content in drinking water and tea infusions using fluoride ion selective electrode // *J. Agricultural Sciences*. 2007. 52. 155-168.
17. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. // *Электровыделение кремния из расплава  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$*  // *Расплавы*. 2021. №2. 187-198.
18. Минченко В.И. Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 2008.

## EFFECT OF OXYGEN ON THE MORPHOLOGY OF SILICON DEPOSITS

**T. A. Gevel\*, A. V. Suzdaltsev**

*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

*\*E-mail: Timofey.gevel@urfu.ru*

In this work, a series of experiments were performed to study the effect of oxygen on the morphology of silicon obtained by electrodeposition from  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt.  $\text{SiO}_2$  was chosen as the oxygen carrier. The concentration of the additive was determined from the results of the study of the effect of  $\text{SiO}_2$  additive on the concentration of free  $\text{F}^-$  ions. According to the obtained dependence, assumptions about the nature of interaction between the components of the melt were made. The inflection points registered on the dependence  $\omega(\text{KF})-\omega(\text{SiO}_2)$  indicate a change in the character of interaction of  $\text{SiO}_2$  with the investigated melt. Based on the results of the study of the kinetics of the cathodic process on glassy carbon, taking into account the theory of autocomplex structure, an assumption was made about the structure of discharging complex ions in  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  melts. The kinetics was investigated by cyclic voltammetry. When  $\text{SiO}_2$  was added, a broadening of the silicon discharge potential region was observed, as well as a disproportionate increase in the cathodic current with increasing  $\text{SiO}_2$  concentration in the melt. One of the possible explanations for the obtained results is the

change in the structure of the discharging complex ions. The obtained data on the kinetics of the cathodic process, as well as assumptions about the structure of the discharging complex, became the basis for the choice of parameters of potentiostatic electrolysis. A series of experiments on electrodeposition of silicon from the studied melts at varying the value of cathodic overvoltage from 0.10 to 0.25 V were carried out during the research. The morphology of cathodic precipitates was investigated by electron-scanning microscopy. It is assumed that changes in the morphology of the obtained cathodic precipitates are associated with changes in the structure of the discharging complexes.

*Keywords:* silicon, halide melt, electrodeposition, silicon fibers, ionic composition

## REFERENCES

1. Feng K., Li M., Liu W., Kashkooli A.G., Xiao X., Cai M., Chen Z. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications // *Small*. 2018. **14**. 1702737.
2. Hasan A., Sarwar J., Shan A.H. Concentrated photovoltaic: A review of thermal aspects, challenges and opportunities // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. **94**. 835-852.
3. Xiao W., Jin X., Deng Y., Wang D., Chen G.Z., Rationalisation and optimisation of solid-state electro-reduction of  $\text{SiO}_2$  to Si in molten  $\text{CaCl}_2$  in accordance with dynamic three-phase interlines based voltammetry // *J. Electroanal. Chem.* 2010. **639**, 130-140.
4. Nohira T., Yasuda K., Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon // *Nature Mater.* 2003. **2**(6). 397-401.
5. Yasuda K., Nohira T., Amezawa K., Ogata Y., Ito Y. Mechanism of direct electrolytic reduction of solid  $\text{SiO}_2$  to Si in molten  $\text{CaCl}_2$  // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. 69-71.
6. Yasuda K., Nohira T., Ogata Y., Ito Y. Direct electrolytic reduction of solid silicon Dioxide in molten  $\text{LiCl-KCl-CaCl}_2$  at 773 K // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. 208-212.
7. Padamata S.K., Haarberg G.M., Saevarsdottir G. Electrochemical behaviour of silicon ions in  $\text{NaCl-KCl}$  mixture with low KF concentration // *Silicon*. 2025. **17**. 111-120.
8. Zhuk S., Isakov A., Apisarov A., Grishenkova O., Isaev V., Vovkotrub E., Zaykov Yu. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. H5135-H5138.
9. Zaikov Yu., Redkin A., Apisarov A., Korzun I., Kulik N., Isakov A., Kataev A., Chemezov O. Silica solubility in molten fluoride-chloride electrolytes and density of  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  melts // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. **58**. 932-937.
10. Trofimov A.A., Leonova A.M., Leonova N.M., Gevel T.A. Electrodeposition of silicon from molten  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  for lithium-ion batteries / *J. Electrochem. Soc.* 2022. **169**. 020537.
11. Suzuki Yu., Inoue Y., Yokota M., Goto T. Effects of Oxide Ions on the Electrodeposition Process of Silicon in Molten Fluorides // *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**. D564-D568.
12. Norikawa Yu., Kondo A., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of crystalline Si in molten alkali metal fluoride-chloride mixtures: Comparative study of Li, Na, K, and Cs systems // *Electrochimica Acta*. 2022. **434**. 141255.
13. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for the use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel // *Atomic Energy*. 2022. **131**. 195-201.
14. Ustinova Yu., Pavlenko O., Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrodeposition of silicon from the low-melting  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2022. **169**. 032506.

15. Parasotchenko Yu., Gevel T.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. On the stability of the concentration of silicon ions in  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  melts during electrolysis // *Silicon*, 2024. **16**. 5625-5636.
16. Rajkovic M., Novakovic I. Determination of fluoride content in drinking water and tea infusions using fluoride ion selective electrode // *J. Agricultural Sciences*. 2007. **52**. 155-168.
17. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // *Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>* [Silicon electroreduction from the  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt] // *Rasplavy (Melts)*. 2021. №2. 187-198. [In Russian].
18. Minchenko V.I. Stepanov V.P. *Ionnyye rasplavy: uprugkiye i kalorimetricheskiye svoystva*. [Ionic melts: elastic and calorimetric properties]. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2008. [In Russian].