

Symposium E03

High Purity Materials / Silicon Purification Technology

高纯材料/硅提纯技术

2017年7月8-12日

分会主席:

盛之林

北方民族大学

王志

中国科学院过程工程研究所

谭毅

大连理工大学

罗学涛

厦门大学

马文会

昆明理工大学

邢鹏飞

东北大学

联系人:

谢永龙

北方民族大学

电话: 13895135500

邮箱: xy10953@163.com

E03. 高纯材料硅提纯技术

分会主席：盛之林、王志、谭毅、罗学涛、马文会、邢鹏飞

E03-01

熔渣精炼联合酸浸出法提纯冶金级硅的研究

夏振飞^{1,2}, 伍继君^{1,2}, 马文会^{1,2}, 雷云^{1,2}, 魏奎先¹, 戴永年^{1,2}

1. 昆明理工大学复杂有色金属资源清洁利用省部共建国家重点实验室
2. 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室

为了去除冶金级硅中杂质制备太阳能级硅, 本文采用了熔渣精炼(CaO-SiO₂-CaCl₂)联合酸洗(HF-HCl)浸出提纯冶金级硅的方法。通过探究不同的熔渣碱度、精炼时间、渣硅比, 得出冶金级硅中主要金属杂质的有效去除率为: Al>Ti>Fe>Ca, 非金属杂质硼由 22ppmw 降低至 1.37ppmw, 其硼的分配比 LB 达到了 6.65。进一步酸洗后, 金属杂质 Fe、Al、Ti、Ca 的总去除率分别达到了 95.14%、97.45%、95.48%、71.88%, 而非金属杂质硼进一步降低至 0.50ppmw, 总的去除率达到最佳的 97.73%。

E03-02

电子束熔炼技术在制备高纯材料中的应用

谭毅^{1,2}, 姜大川^{1,2}, 李佳艳^{1,2}, 石爽^{1,2}, 游小刚^{1,2}

1. 大连理工大学材料科学与工程学院
2. 大连理工大学辽宁省新能源材料载能束冶金装备工程实验室

高纯材料是衡量一个国家或地区冶金技术发展水平的重要标志, 发展高纯材料和高纯冶金技术是推动材料产业结构调整和升级的关键所在。因此, 单元和多元合金材料的纯度和冶金质量得到了越来越多的关注, 这种关注不仅限于材料中的宏观夹杂和偏析, 更关注的是微量杂质元素和组织均匀性对其性能的影响。

方法: 电子束熔炼具有高能量密度、高真空度等优点, 在高熔点金属及合金的精炼领域具有广泛的应用。本研究团队多年来一直致力于材料高纯化的研究, 利用电子束熔炼技术制备高纯单元材料和镍基高温合金、钛合金等多元合金材料。

结果: 以镍基合金为例, 电子束熔炼制备得到的镍基合金晶粒尺寸为 2mm 左右, 经过标准热处理后, 有大量球形的 γ' 相细小弥散均匀地分布在基体中, γ' 相的尺寸小于 30nm, 体积分数大于 40%。合金的显微硬度值达到 372HV, 比传统方法制备的镍基合金提高约 35%。在 950℃ 和 1000℃ 的空气中氧化时的氧化速率常数分别为 $2.79 \times 10^{-3} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1.51 \times 10^{-2} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 具有较好的抗氧化性能。

结论: 电子束熔炼从提高材料纯度的角度改善材料的冶金质量和组织均匀性, 以提高其性能, 满足材料的使用要求。

E03-03

利用熔渣电解对钢液进行脱氧和合金化

刘俊昊¹, 张国华², 周国治², 王志¹

1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产国家工程实验室
2. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室

人类社会的发展和冶金技术的进步是分不开的。从石器、青铜器、铁器到钢时代, 金属的冶炼体现了人类文明的发展水平。随着科学技术的进步, 越来越多的新材料被开发出来, 如高分子材料、复合材料等, 甚至在有些领域开始替代钢的作用, 但是钢材料由于其工程性能优越, 价格便宜, 目前仍然是使用最广泛的材料。当前主要的炼钢流程是高炉+转炉+精炼+连铸。在精炼过程中, 脱氧和合金化是两个主要任务。目前最普遍使用的脱氧方法是沉淀脱氧, 也就是在钢液中加入与氧结合能力比铁大的元素 (Al、Mn 等),

使之与钢液中的溶解氧结合形成不溶于钢液的氧化物析出，此方法脱氧速度快但容易在钢液内部形成大量的氧化物夹杂物污染钢液。而合金化所使用的铁合金的生产能耗大、污染重都是急需解决的问题。

本研究设想在钢液与熔渣中分别放置阴阳极，施加电场通过对熔渣的电解完成钢液的脱氧和合金化，可缩短流程、减少污染。

在研究含铁氧化物的熔渣脱氧情况时发现，所选用的 $\text{FexO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系适合脱氧，脱氧效果明显，在钼棒阴极得到电解产物 (Fe)，而阳极产物只有 CO。选用高碱度熔渣，实验温度适当提高，加大电极两端电流都有利于提高电流效率和电解速率。当其他条件相同时，熔渣中的铁氧化物无论是以 FeO 还是 Fe_2O_3 形式加入对电流效率影响不大。

在利用熔渣电解对钢液进行 Si 合金化实验发现，施加 2.5A-4.5A 直流电电解 2h 的情况下，可将钢液中的 Si 提高到 2% 以上，可见此方法效果十分明显。随着施加电流强度的增加，钢液中的 Si 含量和 Si 的合金化速率都在增加，这是由于高电流的情况下，会提供更多的电子，得电子得 Si^{4+} 会越多， Si^{4+} 得电子得速率也会越快。

E03-04

斜波压缩下锡的相变和损伤研究

种涛^{1,2}，唐志平²，谭福利¹，王桂吉¹，赵剑衡¹

1. 中国工程物理研究院流体物理研究所
2. 中国科学技术大学近代力学系

摘要内容:结合磁驱动斜波加载装置 CQ-4 和高精度速度测试设备 PDV，完成了高纯锡不同初始温度下的动态压缩实验。实验结果表明，锡在加载段经历了弹塑性转变、相变等物理过程，相变起始压力随样品初始温度的降低而增加；在卸载段出现了明显的层裂损伤。开展了同时考虑修正 Hayes 多相状态方程、非平衡相变速率和损伤的一维流体动力学数值模拟，数值计算结果与实验结果基本吻合。

E03-05

太阳能级多晶硅技术新进展与技术关键

盛之林¹，罗学涛²，刘应宽³，蔡华宪⁴

1. 北方民族大学
2. 厦门大学
3. 宁夏东梦能源股份有限公司
4. 商南中剑实业有限公司

多晶硅是生产太阳能电池的重要基础功能材料，其品质和成本在很大程度上影响着光伏新能源产业的发展，论文概述了不同的多晶硅制备方法，综述了近年来冶金法制备太阳能级多晶硅的技术新进展，分析了冶金法制备多晶硅的技术关键，对短流程环保型冶金法太阳能级多晶硅晶制备技术的系统集成作出了积极的展望。

E03-06

硅定向凝固过程典型杂质的迁移与分布规律研究

甘传海，盛旺，罗学涛

厦门大学

本研究通过实验探索，研究了硅定向凝固过程铁杂质、SiC 等夹杂相杂质迁移与分布规律；探索了气泡的形核与生长机理。主要得到以下研究结果。(1)铁杂质含量沿晶体生长方向并未完全符合 Scheil 定理，而是保持恒定，达到某一凝固高度后快速递增；硅熔体对流对杂质传输与分布起到重要作用，使得杂质含量呈现出中间多、边缘少的规律。根据质量守恒定理，计算得到铁杂质有效分凝系数为 2.98×10^{-4} ，溶质

边界层有效厚度为 4 mm。(2)钙杂质赋存于原料中的化学状态对其在定向凝固过程的传输与分布有重要的影响。实验发现钙杂质不仅以固溶态赋存于原料中，还以夹杂相 CaO 形式存在。由于 CaO 在硅熔化和凝固过程仍保持难熔颗粒状态，聚集在固相硅中使局部位位置钙的含量偏高。(3)硅原料中的夹杂相杂质 SiC、Si₃N₄ 在硅定向凝固过程发生沉降行为，从热力学和动力学角度分析了沉降机理与规律，并发现 SiC 和 Si₃N₄ 对多晶硅锭的少子寿命无明显影响。(4)石英坩埚在硅熔化的高温条件下会分解出氧，而氧会经坩埚涂层扩散至硅熔体，并与硅反应生成气态 SiO。SiO 聚集并与难熔物颗粒 SiC 等润湿、吸附并形成气泡。从热力学角度探讨了气泡形核与生长的过程以及在固相硅中的分布。

E03-07

高铝粉煤灰提取高纯金属镓关键技术

王明涌，刘玲，王志

中国科学院过程工程研究所

镓是一种在半导体、新能源、3D 打印等高新领域具有广泛应用的稀有金属。目前，金属镓主要从铝土矿提取氧化铝的循环母液中获取。随着铝土矿资源匮乏和对外依存度的增加，迫切需要从高铝粉煤灰等非传统铝镓共生资源中提取高纯镓。本文系统分析了高铝粉煤灰提取氧化铝过程镓的迁移转化和分布规律，考察了低浓度含镓母液吸附富集规律，提出和解析了新型的耐硫酸阳极及其抗腐蚀机制，发展了电极活化新方法，显著缩短了镓电沉积诱导期，实现了低镓、高硫体系镓的快速电沉积。结果发现，种分母液中镓的富集浓度可达到 1.5 g/L，一次电解提取率高于 80%，循环母液中镓的回收率大于 44%，镓纯度可达到 99.9995% 以上。

E03-08

Si-Sn 合金区熔定向凝固法生长晶体硅研究

马玉升，李亚琼，张立峰

北京科技大学

在 Si-Sn 合金体系中，选用(111)单晶硅作为衬底、冶金硅作为硅源，进行区熔定向凝固法生长块状晶体硅。考察不同温度下块状晶体硅的生长行为，同时讨论 Si-Sn 合金与衬底材料的润湿特性。研究结果表明：添加冶金硅源有利于提高块状晶体硅的生长速率，其数值约为定向凝固法中硅生长速率的 3-4 倍；在高温 1450 °C 下，在单晶硅衬底上生成得到具有平整界面形貌的块状晶体硅，经 NaOH 溶液侵蚀后晶粒呈现出一定的定向生长取向；在低温 1300 °C 下，获得块状晶体硅，但其与单晶硅衬底之间存在缝隙，且衬底未被侵蚀。结合 SEM 以及 Si-Sn 合金与衬底的润湿性发现：低温下单晶硅衬底表面会形成一层 SiO₂ 氧化膜，其与 Si-Sn 合金的润湿性较差，导致晶体硅与衬底之间存在缝隙；而高温下，Si-Sn 合金中 Si 含量增加，进而改善了其与衬底的润湿性，促使 Si 与 SiO₂ 反应生成 SiO 气体，抑制了衬底表面 SiO₂ 薄膜的产生。

E03-09

气-液-固三相界面上电化学构造高效气体析出多孔金属薄膜电极

于湘涛，王明涌，王志，胡英楠

中国科学院过程工程研究所

多孔金属薄膜作为催化剂或集流体电极材料在电化学转换、能量存储等领域有很广泛的应用。表面形貌特性（如真实活性表面积、润湿性）和电子结构特性决定多孔金属薄膜的电催化性能。由于流程短、无需后去除模板、产物结构和成分分布均匀，在气-液-固三相界面上构造多孔金属薄膜被认为是一种非常简单而有应用前景的制备方法。本文通过调节溶液组分（氢源、pH 缓冲剂、络合剂等）、电沉积参数（电流密度、电沉积时间等）、基底-溶液体系润湿性（基底结构和表面修饰低能物质、溶液添加表面活性剂）、沉

积金属物性以及采用外场强化等手段精确调控电沉积薄膜的多孔结构。并采用配置放大镜头的高速摄像机原位观测电极表面的气泡行为，利用 COMSOL 有限元分析软件模拟电极表面的电流和离子浓度分布。基于对电极表面气泡行为和金属电结晶两方面的研究，解释了气-液-固三相界面润湿特性对不同物性金属薄膜多孔形成和结构演变的影响机理。在此基础上电沉积制备了高活性的多孔 Co₂P 析氧、析氢双功能活性电极。

E03-10

利用 TGZM 技术在 Si-Al 合金凝固精炼过程中分离提纯多晶硅

李佳艳^{1,2}, 王亮^{1,2}, 倪萍^{1,2}, 谭毅^{1,2}

1. 大连理工大学
2. 辽宁省太阳能光伏系统重点实验室

采用温度梯度区域熔炼 (TGZM) 技术在 Si-Al 合金中连续生长块体 Si, 实现初晶 Si 的高效分离、提纯、连续生长一体化目的。

利用 B、P 等杂质在 Si-Al 合金凝固精炼过程中显著的分凝现象, 结合 TGZM 提纯技术在 Si-Al 合金一端添加 Si 源, 通过合理调控析出温度、合金厚度、温度梯度、保温时间等实验条件, 完成顶部高温端 Si 源的溶解-中间合金熔体中 Si 原子的扩散-底部低温端块体 Si 的连续析出生长这一稳定过程, 最终获得生长连续、无共晶夹杂、形貌完整的块体 Si。

结果表明, 在 Si 源未完全溶解时, 随着保温时间的增加, 块体 Si 可以连续稳定生长。在析出温度为 1461K, 温度梯度为 1.81K/mm 时, Fe 的去除率达到 99.9%, B、P 去除率分别为 71.2%, 90.2%。同时, 温度梯度对块体 Si 的生长具有显著地影响, 当温度梯度从 2.48K/mm 增加到 3.97K/mm 时, 块体 Si 的生长速率从 0.0047mm/min 增大到 0.0148mm/min, 提高了约 3 倍。

利用 TGZM 技术在 Si-Al 合金中连续生长块体 Si 能实现初晶 Si 和共晶组织的有效分离, 并且冶金 Si 中的杂质也得到了有效地去除。

E03-11

用晶体硅金刚线切割废料制备高纯硅的研究

孔剑, 邢鹏飞, 金星, 叶开凯

东北大学

探索出一条以晶体硅金刚线切割废料为原料制备高纯硅的工艺路线。

方法:

(1) 利用激光粒度仪分析切割废料的粒度; 扫描电子显微镜观察切割废料的形貌; X 射线衍射仪分析切割废料的相组成; 化学分析方法分析切割废料中各组成的百分含量; ICP-AES 和 ICP-MS 分析切割废料和产物硅中杂质的含量

(2) 采用酸浸除杂的工艺对切割废料进行净化, 选取硫酸作为浸出剂, 研究了酸浸参数: 温度、酸浓度、搅拌速率、液固比对除铁效果的影响, 并得到酸浸除铁优化工艺条件

(3) 对净化后的切割废料进行制球, 然后对球团进行真空高温熔炼

结果:

(1) 切割废料的平均粒径为 1.17 μ m; 切割废料的微观形貌主要为片状; 切割废料的主要成分为 Si, 还含少量的非晶态 SiO₂; 切割废中 Si 百分含量为 84.2%, SiO₂ 百分含量为 13.5%, 其他杂质百分含量为 2.3%; 金属杂质总量为 16105ppmw, B 含量为 0.2ppmw, P 含量为 1.32ppmw

(2) 酸浸除铁优化条件: 温度 60 $^{\circ}$ C、酸浓度 12%、搅拌速率 200rpm、液固比 6:1。在此条件下, 杂质铁的去除率为 90.21%, B 剩余量为 0.18ppmw, P 剩余为 1.12ppmw

(3) 产物硅锭含 99.96%Si, 杂质 B 含量为 0.15ppmw, P 含量为 1.1ppmw

结论：从晶体硅金刚线切割废料中回收硅粉，并将其用来制备太阳能级多晶硅是非常有前景的。

E03-12

K₂CrO₄ 直接熔盐电解铬粉的机理分析及精炼提纯

翁威, 王明涌, 王志

中国科学院过程工程研究所

铬是一种高熔点的战略储备金属, 铬及其化合物在特殊钢、航空航天、原子能、冶金等领域具有广泛应用。工业上, 铬铁矿首先经过焙烧、浸出、稀硫酸酸化、浓硫酸熔融等长流程获得铬酸酐/氧化铬产品。铬酸酐溶液再经电解获得粗铬金属, 进一步经过真空、等离子体等后续处理获得高纯铬。铬铁矿焙烧浸出-铬酸酐电解工艺制备金属铬工艺流程长、污染重、能耗高; 如能以铬铁矿焙烧后的 K₂CrO₄ 为原料直接电解金属铬, 将可大幅缩短冶金流程、降低能耗。

本文以 K₂CrO₄ 为原料在 KCl-CaCl₂ 熔盐中电解获得高纯铬粉并分析了 K₂CrO₄ 的还原过程。采用 XRD、SEM 及 EDS 分析方法探究了阴极沉积产物的物相组成、微观形貌及成分演变规律。运用循环伏安法、方波伏安法及恒电位电解等电化学测试手段分析了 K₂CrO₄ 的还原机理。通过对槽压、电解时间及温度的优化, 获取了适合 K₂CrO₄ 直接电解铬粉的条件, 在此基础上, 在 LiCl-KCl 熔盐中对沉积粗铬进行精炼提纯。实验结果表明, K₂CrO₄ 首先得三电子还原为片状 CaCr₂O₄, 后者再还原为海绵状金属铬, 是一个多步还原过程。在 3.2 V、1173 K 及 12 h 的最优电解条件下, 所获铬粉的纯度为 98%, 经过电解精炼后铬粉纯度为 99.5%, 达到国家高纯铬标准。

E03-13

退火工艺对多晶硅铸锭机械性能的影响

李鹏廷^{1,2,3}, 王孟磊^{1,2}, 任世强^{1,2}, 王凯^{1,2,3}, 王子龙^{1,2}

1. 大连理工大学
2. 辽宁省太阳能光伏系统重点实验
3. 大工(青岛)新能源材料技术研究院有限公司

本文以 P 型多晶块为原料, 探究退火工艺对多晶硅机械性能的影响。

在 1250 °C 氩气保护条件下分别保温 2h, 4h, 6h, 对多晶硅块进行退火试验。

结果表明: 经过退火工艺后, 多晶硅块中位错密度大幅度降低; 随保温时间的延长, 硅块的硬度值逐渐减小。分析是由于退火释放了多晶硅中应力, 降低位错含量, 从而降低多晶硅硬度值, 有效降低了多晶硅铸锭切割过程中出现裂纹的概率。

对于脆性大、硬度高的多晶硅, 退火处理是提高多晶硅机械性能的有效方法。

E03-14

造渣剂对新型电热冶金法制备高纯硅影响的研究

叶开凯, 邢鹏飞, 孔剑, 金星

东北大学

以石英砂和碳化稻壳为原料, 通过添加造渣剂, 研究杂质元素在坩埚内不同区域的分布以及硅中杂质元素去除效果, 得到高纯硅。

利用新型电热冶金法制备高纯硅。得到的硅破碎后经酸浸净化。采用 X 射线荧光光谱仪分析样品中各元素含量; 电子探针 X 射线显微分析仪用于分析杂质元素在硅相和渣相中的分布。

结果表明: 坩埚可分为五个区域, 分别是炉顶散料区、结壳层区、空腔区(含炉壁)、炉底渣相区以及炉底产物硅区; 通过对比可知添加造渣剂后产物硅纯度更高, Al、Fe、S、P 等杂质元素含量分别降低了 90.7%、63.9%、56.9%、44.5%; 产物硅经过酸浸净化之后, 含量可达 99.6%。

添加造渣剂有利于新型电热冶金法制备得到硅中杂质元素的去除以及硅纯度的提高。

E03-15

助熔剂法低温生长 SiC 晶体研究

李亚琼, 张立峰, 马飞宇, 马玉升
北京科技大学

选用 Si、Si-Fe 合金作为生长介质、石墨坩埚作为碳源, 采用助溶剂方法制备 SiC 晶体, 结合光学显微镜、电子显微探针分析仪等检测技术考察 SiC 晶体的形貌和分布特征。实验结果表明, 硅介质中生成的 SiC 晶体在基体边缘处呈直线型、密集状排列, 数量多, 尺寸为 10-50 μm ; Si-Fe 合金介质中生成的 SiC 晶体多分布在基体底部, 尺寸显著增大, 为 50-200 μm 。对比 Si 介质, 金属 Fe 的添加不仅降低了 SiC 晶体的生长温度、同时提高了 C 溶解度, 促进 SiC 晶体快速生长, 利于制备大尺寸、高纯度的 SiC 晶体。

E03-16

离心场强化砂浆切割废料中 Si/SiC 的分离

王东¹, 王占奎², 王志¹, 钱国余¹, 曹建尉¹

1. 中国科学院过程工程研究所
2. 昆明理工大学

砂浆切割废料中含大量高附加值的高纯硅, 由于切割废料中 Si 与主要杂质 SiC 粒度极细, 因此缺少经济、高效的方法对 Si 和 SiC 进行分离进而回收切割废料中的高纯硅。

本文利用切割料中 Si 和 SiC 在粒度分布和密度上的差异, 将切割废料造浆、分散后利用旋流器和离心机先后对浆料施加离心力进行一级和二级分离。

本文首先考察了不同批次的砂浆切割废料在不同旋流器种类、浆料浓度和进口压力下 Si 和 SiC 的分离效果, 结果表明, 对于 Si 和 SiC 粒度差异较大的原料, 水力旋流可有效分离 Si/SiC, SiC 去除率达到 65% 以上同时 Si 的收率大于 70%, SiC 质量百分数可降至 8.2 wt%—11.7wt%。经过旋流器分离 SiC 后的切割料, 由于其粒度分布 $d(50)$ 仅为 1.3-1.5mm, 并且 Si 与 SiC 在粒度分布上重合度大, 因此需要利用 Si 和 SiC 在密度上的差异, 增加分散介质密度, 提高 Si 和 SiC 在离心场中的分离系数。二级分离选择离心机进一步分离水力旋流后物料中的 SiC, 考察了分散介质密度、离心分离因数、浆料浓度以及离心时间对 SiC 的分离效果, 结果表明通过离心分离, 可以使 SiC 含量由一级分离后的 13 wt% 左右降低至 5 wt% 以内, 最低可降低至 3.2 wt%。

通过选择合适的离心设备和介质, 对砂浆切割废料进行分离后可得到 SiC 含量小于 5 wt% 的硅精粉, 硅精粉可作为制备高纯硅的原料。所采用的重介质, 可以经液固分离、滤饼洗涤后通过精馏方式回收。

E03-17

冶金法多晶硅的晶体缺陷演变及电学性能影响

沈宏远², 高隆重², 魏奎先¹, 马文会^{1,2}, 张聪^{1,2}

1. 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室/省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室
2. 昆明理工大学云南省有色金属真空冶金重点实验室/云南省高校硅冶金与硅材料工程研究中心

多晶硅中存在的大量晶体缺陷对其电学性能产生严重的影响, 针对这一问题, 本文开展了冶金法多晶硅的晶体缺陷演变及电学性能影响规律的研究。实验采用冶金法提纯获得的多晶硅硅片, 开展不同温度条件快速热处理的退火实验研究, 并对多晶硅的晶界及位错进行表征, 研究了退火前后多晶硅晶界和位错等晶体缺陷的演变及电学性能的变化情况。研究结果表明, 退火过程可以明显降低和改善冶金法多晶硅的晶体缺陷, 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, 多晶硅的位错密度最高可由 $5.09 \times 10^2 \text{cm}^{-2}$ 降低到 $3.23 \times 10^2 \text{cm}^{-2}$, 降低幅度达到 36.54%。退火后取向差为 1.5° 的晶界数量平均有 2% 的升高幅度, 而取向差为 59.5° 的晶界数量平均有

1.5%的降低趋势。同时，随退火温度的升高，多晶硅的电学性能显著提高，少数载流子寿命的均值最高可由 0.5 μ s 升高到 0.66 μ s，而多晶硅的电阻率在进行不同温度的快速退火时未出现明显的升高，基本趋于稳定。

E03-18

EDM 法晶体硅提纯新技术新工艺及产业化应用

盛之林¹，刘应宽²，范占军¹，马晓琳²，谢永龙¹

1. 北方民族大学
2. 宁夏东梦能源股份有限公司

晶体硅是光伏产业发展中的重原材料，其制备方法和工艺在很大程度上决定着产品的品质和成本，对促进光伏产业推广发展具有重要的影响，论文阐述了冶金法多晶硅制备方法的发展阶段，介绍了 EDM 法多晶硅提纯新技术新工艺及产业化应用，对晶体硅绿色制备工艺技术的系统集成作出了展望。

E03-19

论文题目：电子束再生制造多晶硅材料及产业化应用

石爽，谭毅，姜大川，李鹏廷，张磊，王峰

大工（青岛）新能源材料技术研究院有限公司

目的：多晶硅铸造过程中，不可避免地会与石英坩埚和石墨发热体、石墨支撑材料发生反应，使大量的氧元素、碳元素通过扩散、对流等方式进入硅熔体中。这些杂质以固溶或沉淀的形式分布在多晶硅铸锭的顶部、底部和侧面，占整个铸锭的 30% 以上，严重影响材料的电学性能，因此这部分材料不能被直接用于制备太阳能电池。传统的回收再利用方法效率较低、成本较高，急需开发高效、低成本的多晶硅再生制造方法。

方法：本研究利用电子束熔炼技术实现这部分硅材料的再生制造。对于高氧杂质区域，利用电子束熔炼高温、高真空度的特点将氧杂质从硅熔体中蒸发去除。同时，将电子束处理后的硅料与高纯硅料按照比例混合获得多晶硅铸锭，评价了铸锭的性能，并与传统方式获得的铸锭进行了比较。对于高碳杂质区域，利用电子束熔炼过程中熔体内部温度梯度较大的特点，使碳元素在低温区析出并沉积。

结果：当使用 500kW 的功率进行熔炼时时，30min 后氧含量从 10ppmw 降低到小于 0.0571ppmw，去除率达到 99.429%。使用电子束再生制造的多晶硅材料制备多晶硅铸锭，与传统方法相比，两者少子寿命的平均值相同，但是再生多晶硅铸锭的中部区域的少子寿命要远远好于未再生的铸锭。两者的光电转换效率在初始时都为 17.55%。4 小时后，其效率分别降低到 17.05% 和 15.775%，再生多晶硅的衰减更小。高碳浓度的多晶硅料，使用电子束熔炼后 SiC 被富集在铸锭的边缘，而中心部位碳含量降低，原因是电子束熔炼下熔体中存在极大的温度梯度，靠近水冷铜的部分温度低、流动性差，硅中的碳元素随熔体流动到该区域后在此析出并聚集，从而被分离。

结论：利用电子束熔炼技术，可以将硅中的氧、碳杂质有效去除，并且已经实现了产业化应用，电子束熔炼技术在多晶硅尾料的再生制造方面具有巨大的优势和广阔的市场应用前景。

E03-20

论文题目：硅合金电渣重熔强化杂质高效分离制备高纯硅材料技术基础

钱国余，王志，曹建尉，公旭中

1. 湿法冶金清洁生产国家工程实验室
2. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室
3. 中国科学院过程工程研究所

高纯多晶硅是制备单晶硅和太阳能电池的原料，是光伏产业的基石，而提纯是高纯多晶硅材料制备的

核心。硼、磷杂质难去除是冶金法提纯技术的关键问题。中科院过程所出硅合金电渣重熔提纯短流程新方法，该方法耦合了多相界面强化低浓度杂质传质和高温电渣加大杂质在相间平衡分配的两方面同步强化，从而实现 B、P 杂质同步高效深度去除。

本文主要针对该方法做了三方面工作研究。Si-Sn 复合熔析精炼结果表明合金中增加合金中 Sn 含量可以通过降低合金中 Si 活度和合金粘度来提高 LB，当 Sn 含量高于 30% 时，LB 呈现明显快速增加趋势。渣光学碱度的增加可以促进 B 的去除，当光学碱度从 0.650 增加到 0.670 过程中，LB 实现了从 3 增加到 10 以上。此外，渣金间呈现明显的分层，可较好实现渣金分离。电场强化实验结果表明，增加电场强度可以促进 B 的去除，当电压增加到 3V 以上时，LB 呈现明显的快速增加。渣洗实验结果表明，合金液滴穿过渣层的渣金接触模式可以增大渣金接触面积，同时创造了良好的渣金动态接触条件，实现了 B 和 P 的快速去除，B 和 P 的去除率分别达到 92.5% 和 75.9%。

墙展

E03-P01

1723 K 时 Si-B-Fe 三元合金体系中组元相互作用系数的实验测定

周业强，伍继君，马文会

昆明理工大学

运用同一浓度法测定硅熔体中 B 对 Fe 的相互作用系数。在 1723 K 下，将不同含量的 Fe 溶解于 Si-B 体系中，在该温度下溶解时间分别为 3、5、7、9、11 h，以确定 Si-B-Fe 三元合金体系达到平衡时所需要的保温时间，从而得出平衡时 B 与 Fe 的浓度。通过拟合 B 和 Fe 的数据，可以得到 B 的自身相互作用系数，B 对 Fe 的相互作用系数以及 B 的活度系数。通过 SEM-EDS、EPMA 技术手段判断合金样品的均匀性，验证实验在该温度下的可靠性，运用 XRD 技术进一步表征该温度下的物相。

E03-P02

球形纳米硅粉热等离子法制备进料对纳米硅的影响

万小涵，马文会，范亚昆，李绍元

昆明理工大学

硅因其高于目前使用石墨负极材料 10 倍的理论容量成极富前景的锂离子电池负极材料。然而，电池充放电时嵌锂/脱锂过程中硅颗粒 >300% 的体积变化带来了电极粉化、电接触损失、固相电解质层不稳定、循环性能不稳定等问题，制约了硅在锂离子电池中的应用。研究显示，采用纳米结构硅材料做负极可有效的克服因体积变化带来的问题。其中，零维纳米硅颗粒以其制备过程相对简单、产率较高，有望推动纳米硅负极高能量密度锂离子电池广泛应用。

为探索纳米硅粉末的宏量制备方法，本研究采用工业硅等含硅粉料为原料，以氩气为等离子工作气，以氩气或氩气甲烷混合气为原料载气。利用热等离子法的极高温、超音速的流速、极快的冷却速度制备纳米级球形硅粉。含硅粉料由载气经由送粉设备切向进料。在固定其它制备条件前提下，考察影响最终产物质量的进料参数，包括：含硅粉料种类、原料初始平均粒径、进料速度、载气介质、载气流速。结果显示，分别以硅粉和氮化硅为含硅原料，经热等离子法制备均可得到球形纳米硅颗粒。产物粉末为多晶硅与非晶硅的混合物，平均粒度小于 20 nm，球形度 100%，纯度 >99.5%，分散性较高。在等离子发生器电源有效功率输入不变前提下，原料有效气化率随原料初始平均粒径降低和进料速度的降低而升高。在原料载气中添加一定比例的甲烷气体，可提供一定程度的还原气氛，用以降低纳米硅表面氧化程度，并在所得纳米硅颗粒表面形成 SiC 外壳。载气流速为原料提供动能，确保原料颗粒能够进入到热等离子射流中；且在等

离子工作气体参数不变前提下，载气气流对原料入口处的温度和速度分布产生影响，进而影响原料颗粒在热等离子加热区的气化效率。

仅发表论文

E03-PO01

焦磷酸钠对 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系制备碳酸钙粒度及其分布的影响

黄亮亮¹，曹建尉¹，王志¹，马向东²

- 1.中科院过程工程研究所
- 2.中国矿业大学（北京）

轻质碳酸钙是一种重要的无机粉体材料，它广泛应用于橡胶、塑料、油墨涂料、医药、化工建材和日用化工等行业。对于粉体材料，粒度及其分布是最重要的性能之一。本文针对 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系，通过添加焦磷酸钠调控结晶过程实现了对碳酸钙晶体粒度及其分布的有效控制。

采用 CO_2 和 N_2 混合气体作为碳源，将混合气体通入 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液中进行碳化反应制备出碳酸钙晶体。在碳化过程中，利用 pH 计和聚焦光束反射测量仪（FBRM）分别在线监测体系中液相 pH 和固相颗粒数的变化。对于产物晶体，采用 SEM、XRD 和 FT-IR 进行表征。

实验通过添加焦磷酸钠（0.25%、0.5%、1%、1.5%、2% 和 2.5%）调控碳酸钙晶体的粒度及其分布。结果表明：焦磷酸钠的加入能避免结晶出方解石型碳酸钙，制备出纯的球霏石型碳酸钙，使产物晶体形貌统一且粒度分布得到改善；当加入 1% 的焦磷酸钠时，所得碳酸钙晶体粒径较小且粒度分布最优

当 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液中加入焦磷酸钠，焦磷酸根会和 Ca^{2+} 反应生成大量焦磷酸钙悬浮物。这使得在碳化时，成核前体系中会生成与球霏石型碳酸钙具有相似结构的介稳中间体，从而定向控制结晶过程，制备出纯的球霏石型碳酸钙。当焦磷酸钠的添加量是 1% 时，成核时刻溶液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的比例约为 1: 1，即体系的稳定性较好，此时爆发成核得到有效的控制，初级晶核得到充分生长而二次成核得到抑制，碳酸钙晶体表现出良好的粒度分布。

E03-PO02

太阳能级多晶硅切割废料制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复合材料的研究

金星

东北大学

利用多晶硅切割废料制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复合材料。

方法：在提纯后的太阳能级多晶硅切割废料中加入粒度为 1500 目的高纯硅粉，配制成单质 Si 含量分别为 12.51%、15.00%、20.00%、25.00%、30.00%、35.00% 和 40.00% 的 7 种混合粉料，经成型、干燥后，在不同温度下分别氮化不同的时间来制备了氮化硅结合碳化硅材料，然后检测氮化材料的体积密度、显气孔率、常温耐压强度和常温抗折强度，并进行 SEM/EDS 检测分析。

结果：氮化温度过高及氮化时间过长均会促进 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转变，并降低氮化后材料的致密度和强度。本试验中，较优的氮化条件为，氮化温度 1380 °C，氮化时间 2 h，单质 Si 含量 15.00%。在较优的制备条件下制得的 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 试样的常温抗折强度为 15.55 MPa，常温耐压强度为 126.29 MPa，体积密度为 1.989 gcm⁻³，显气孔率为 38.07 %。

结论：用多晶硅切割废料制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复合材料是非常有前景的。

E03-PO03

冶金硅系尾气回收微硅粉结构特性分析

张世鹏，铁生年
青海大学

微硅粉是冶炼工业硅或硅铁时产生的工业废弃物。经环保收尘设施收集后得到未加密微硅粉，再经加密设备加密后得到加密微硅粉。本研究对未加密微硅粉、加密微硅粉样品采用了水洗磁选、煅烧、酸浸三种预处理方式，得到三种不同状态下的微硅粉样品。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱仪 (EDS)、粒型分析仪等表征手段分析了不同状态下样品的结构形貌与元素化学状态，通过与原始状态微硅粉结构特性进行对比分析，探讨预处理方式对微硅粉结构形貌和典型元素化学状态的影响，解释了冶金硅系回收微硅粉样品的内部结构和化学元素存在状态。

E03-PO04

高纯铝制备介孔氧化铝及其吸附性能的研究

郭建伟，王志
中国科学院过程工程研究所

采用溶剂蒸发自组装法以非离子表面活性剂聚(乙二醇)-block-聚(丙二醇)-block-聚(乙二醇)三嵌段共聚物 P123(PEO-PPO-PEO)为模板剂，以高纯铝箔为铝源，以乙醇和水为混合溶剂，成功地制备出比表面积大、孔径分布窄、孔容大、孔道呈蠕虫状分布且具有一定有序性的介孔氧化铝 (meso-AO)。采用 BET, TEM, IR 和 XRD 多种表征手段对产物结构进行表征。同时探讨了铝/模板剂比、醇水比等条件对合成的有序介孔氧化铝结构的影响。吸附有机染料实验表明介孔氧化铝具有良好的吸附性能。通过模拟结合各种实验手段的表征提出了介孔氧化铝可能的形成机理。

E03-PO05

利用晶硅切割废料熔渣精炼制备高纯硅

王占奎¹，王东¹，王志¹，钱国余¹，马文会²

1. 中国科学院过程工程研究所
2. 昆明理工大学

太阳能硅片加工制造过程中产生大量的切割废料，其成分主要包含碳化硅和高纯硅。通过物理强化分离和化学提纯的方法可将切割废料中的碳化硅分离得到碳化硅含量约 10% 的富硅粉。本文对富硅粉中高纯硅的回收利用进行了实验研究，阐述了利用 CaO-SiO₂-CaF₂ 和 CaO-SiO₂-Na₂O 渣系在感应炉中熔渣精炼去除富硅粉中碳化硅及其杂质的工艺和方法，同时分析比较了不同渣系条件下碳化硅和杂质的去除效果。

该研究在 1550℃ 条件下，利用 CaO-SiO₂-CaF₂ 渣系，按照 2:1 的渣金比熔炼 90min，硅相中碳化硅含量从 9.47% 降低到 0.13%，金属杂质主要为铁、铝、钙，其中铁含量为 641ppmw，铝含量为 420 ppmw，钙含量为 68 ppmw，磷含量为 17ppmw，硼含量低于检测值，熔炼硅的纯度达到 99.76%。在 1550℃ 条件下，利用 CaO-SiO₂-Na₂O 渣系，按照 2:1 的渣金比熔炼 90min，硅相中碳化硅含量从 9.47% 降低到 0.16%，金属杂质主要为铁、铝、钙，其中铁含量为 924ppmw，铝含量为 513 ppmw，钙含量为 44 ppmw，磷含量为 12ppmw，硼含量低于检测值，熔炼硅的纯度达到 99.69%。

研究结果表明两种渣系对碳化硅和杂质的去除效果都较好，综合比较 CaO-SiO₂-CaF₂ 渣系对杂质的去除效果更好，通过高温熔渣精炼可以达到国家 A 级工业硅的指标要求。

E03-PO06

高性能三维网络结构 Si/C@TiO₂ 复合材料用于锂离子电池负极

邬金龙¹，王志¹，刘俊昊¹，王勇²

1. 中国科学院过程工程研究所
2. 首都师范大学

太阳能电池在使用过设定年限之后,如何回收处理是业界一直都很关注的问题,以及工业生产中留在污泥中的废料硅等,这些废弃物都会造成一定的环境污染,而我们将其再次循环利用来作为清洁绿色的锂离子电池负极材料。硅基材料是未来锂离子电池理想的负极材料,因其可以与锂形成合金并具有较高的理论容量(4200mAhg⁻¹),相当于商业化石墨碳容量(372mAhg⁻¹)的十倍多。然而硅在锂离子嵌脱过程中体积变化大(>300%),引起电极的粉化和硅与集流体的电接触减少,导致导电性变差以及硅的利用率降低。这些因素导致硅基材料较高的不可逆容量和循环稳定性差等特点。近年来,在提高硅基材料的电化学性能方面取得明显的进步,通过制备纳米结构材料、复合材料和多孔材料来缓解循环过程中的体积变化并改善其导电性。在这项研究中,我们开发了一种低成本的工艺,通过对纳米硅颗粒表面改性并与氧化石墨烯静电自组装,然后再利用凝胶溶胶法包覆一层 TiO₂,形成三维网络结构,最后进行热处理以期望提高其性能和结构完整性。

E03-PO07

微流控技术在微流体结晶中的研究与应用进展

曾佑鹏^{1,2}, 曹建尉^{*1}, 王志¹

- 1.中国科学院过程工程研究所
- 2.南昌航空大学

近些年来,微流控芯片实验室的研究得到迅猛发展,微流控芯片的出现更是将微纳流控体系推向了一个新高度。微流控技术相比传统方法在样品消耗量、分析速度、操作成本以及集成度等方面表现出的显著优势,使其在化学合成、微-纳米材料制备、细胞分析、药物筛选等诸多领域都获得了广泛的应用。微流体结晶作为微流控芯片实验室研究的一个重要部分,为结晶过程的研究提供了新的平台。本文将对微流体结晶的特点和基本原理进行概述,同时综述微流控技术在微流体结晶中的最新研究进展,以及微流体结晶带来的一系列应用,最后展望了微流体结晶的发展前景。

E03-PO08

合金造渣法提纯太阳能级多晶硅的杂质迁移机理研究

罗学涛, 黄柳青, 甘传海

厦门大学

本文采用新型造渣法,将冶金级硅加热到熔融状态下加入纯铜制成硅铜合金后,再采用造渣精炼提纯硅铜合金。这种结合了低熔点合金提纯多晶硅以及精炼造渣除杂技术的方法能够得到更高纯度的硅,同时不过度污染共晶合金,从而满足太阳能电池的要求。这种方法的优点在于:(1)提高了合金密度,更易于合金熔渣分离。(2)降低了合金熔化温度,使得能够在较低温度下流通反应,避免了高温导致的腐蚀。(3)能得到从熔体中沉淀的硅并且通过造渣除杂提高了硅的纯度。本次实验选择 Si-Cu 合金及 CaO-SiO₂-CaCl₂ 渣剂进行分析。通过 XRD 物相分析发现,硅铜合金中主要物相为 Si, Cu 和 Cu₃Si。通过 EPMA-Mapping 进行杂质在合金相中的分布表征。造渣前, B、P、Fe、Al 和 Ca 趋于分布在合金相中,尤其是 P 杂质。造渣后的 Si-50wt.% Cu 合金相中, B 相对集中于合金相中, P、Fe、Ca 明显聚集在合金相中,而 Al 分布在硅中。通过 ICP-AES 测试发现,造渣后合金中 B、P 杂质的去除率分别为 88%和 57%;而 Fe 和 Ca 去除效率很低,它们的含量在造渣后几乎没有显著变化,而 Al 的去除效率随着 Cu 含量的增加而增加。硅铜合金造渣过程的动力分析表明,该反应符合动力学一级反应模型,硼磷杂质在反应过程中主要受到物质迁移的影响,其传质系数分别为 6.25×10^{-4} cm/s 和 2.55×10^{-4} cm/s。

E03-PO09

电子束炉熔炼多晶硅除硼和铁杂质的研究

侯宝峰, 谢永龙

宁夏新能源研究院（有限公司）

为实现将多晶硅中的 B 和 Fe 降低到太阳能级水平，采用对电子束炉熔炼提纯的硅原料进行高温增氧预处理。研究表明：在对块状硅料进行阶梯式升温并在 1000℃ 下保温 10 小时可以有效实现硅块增氧；在电子束炉中熔炼后，对硅料增氧处理可以实现硼含量降低 90%，铁含量降低 96%，杂质含量达到太阳能级；另外，由于在熔炼前硅料增氧，熔炼提纯后，硅料挥发损失较大。

E03-PO10

Na₂O-CaO-SiO₂ 硅渣微晶玻璃析晶机理研究

曹建尉，王志，赵庆朝

中国科学院过程工程研究所

以工业硅精炼渣为主要原料制备了 Na₂O-CaO-SiO₂ 微晶玻璃，研究了 Na₂O-CaO-SiO₂ 微晶玻璃的成玻性、形核机制和晶体生长动力学。研究表明，硅渣微晶玻璃的成玻范围分为三个区：基础玻璃区、相不混溶区和中间相失稳区。在 Na₂O-CaO-SiO₂ 系玻璃化范围基础上添加 1.5% Al₂O₃ 和 9.5% CaF₂ 后，获得的玻璃化范围区域与原玻璃化范围区域基本相当，但整体向 SiO₂ 含量降低的方向迁移，在玻璃化范围以外的区域出现相不混溶区。基础玻璃的结构显著影响微晶玻璃的成核过程，组分和冷却速率是影响基础玻璃结构的两个因素，Na⁺与 Ca²⁺破坏基础玻璃中[SiO₄]_n中的桥氧键，显著增大基础玻璃的析晶趋势；增加熔体冷却速率导致基础玻璃 900~1200cm⁻¹ 波数范围内的吸收谱带中最强吸收带范围增宽，且吸收带呈现向低波数方向移动，对其它波数范围内的吸收谱带影响较小，其中，Na⁺与 Ca²⁺对基础玻璃结构及其析晶特性的影响起主导作用。晶核的形成主要由异相成核和亚稳分相成核两种机制共同控制，在 550℃ 至 650℃ 温度范围内，以亚稳分相成核机制为主，温度高于 650℃ 时，以异相成核机制为主。绘制了非等温加热条件下 Na₂O-CaO-SiO₂ 玻璃的温度-时间-转变曲线，获得了微晶玻璃晶核生成动力学方程。