

# Research on Purification of Metallurgical Grade Silicon by Si-Al Alloying

Dong-liang Lu<sup>1,2,3</sup>, Yu-yan Hu<sup>1,2,3</sup>, Tao Lin<sup>1,2,3</sup>, Yan-hui Sun<sup>1,2,3</sup>, Chang-juan Guo<sup>1,2,3</sup>, Qian-shu Li<sup>1,2,3</sup>  
Hong-yu Chen<sup>\*1,2,3</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China

<sup>2</sup>Base of Production, Education & Research on Energy Storage and Power Battery of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510006, P. R. China;

<sup>3</sup>Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage of Ministry of Education, Guangzhou 510006, P. R. China

\*Email: battery@scnu.edu.cn

**Abstract:** A low-cost process for removing Fe, Al, Ca and B from metallurgical grade silicon was developed by Si-Al alloying, and the separation procedure of silicon grains from Si-Al melt by solidification was investigated in this paper. The microstructure and purity of silicon were characterized and detected by metallographic analysis, energy dispersive X-ray spectrometers analysis and inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis. With the process of purification by Si-Al alloying, the removal efficiency of Fe, Al, Ca and B from silicon achieved 99.87%, 65.10%, 97.85% and 67.51% respectively. In addition, the process of purification by Si-Al alloying combined with the treatment of hydrofluoric acid could remove Fe and Ca to a low content of 0.1 ppmw, with the removal rates of 99.998% and 99.986% respectively; Al and B to 81.04 and 13.81 ppmw, the removal efficiency of which were 97.84% and 86.05%. The results indicated that the removal of impurities from metallurgical grade silicon by Si-Al alloying was an efficient and prospective method.

**Keywords:** Si-Al alloying; metallurgical grade silicon; removing impurities; solar grade silicon

## Si-Al 合金法纯化冶金级硅的研究

卢东亮<sup>1,2,3</sup>, 胡玉燕<sup>1,2,3</sup>, 林涛<sup>1,2,3</sup>, 孙艳辉<sup>1,2,3</sup>, 郭长娟<sup>1,2,3</sup>, 李前树<sup>1,2,3</sup>, 陈红雨<sup>\*1,2,3</sup>

<sup>1</sup>华南师范大学化学与环境学院, 广州, 中国, 510006

<sup>2</sup>广东高校储能与动力电池产学研结合示范基地, 广州, 中国, 510006

<sup>3</sup>电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广州, 中国, 510006

\*Email: battery@scnu.edu.cn

**摘要:** 本文提出一种低成本的合金法去除冶金级硅中 Fe、Al、Ca 和 B 杂质的方法, 同时研究了硅晶体从硅铝熔体中分离的过程。利用金相显微镜、X 射线能谱仪和电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 对硅的结构组织和纯度进行表征和分析。通过合金法提纯, 硅中的 Fe、Al、Ca 和 B 的去除率分别达到 99.87%、65.10%、97.85% 和 67.51%。此外, 还研究了硅铝合金法提纯和氢氟酸处理相结合的纯化过程, 此方法可将 Fe 和 Ca 杂质的含量降至 0.1ppmw, 去除率达 99.998% 和 99.986%, Al 和 B 杂质的含量分别减小至 81.04 和 13.81ppmw, 去除率达 97.84% 和 86.05%。结果表明硅铝合金法除杂是一种有前景的制备多晶硅的方法。

**关键词:** 硅铝合金化; 冶金级硅; 除杂; 太阳能级硅

### 1 引言

太阳能光伏发电以其技术成熟、资源永不枯竭、环境负担小等特点而成为 21 世纪最有希望大规模应用的

清洁能源之一<sup>[1]</sup>。世界各国尤其美、日、德等发达国家先后发起了大规模的国家光伏发展计划, 刺激光伏产业迅速发展。据保守估计, 2020 年全球光伏发电容量将达到 30GW 以上, 光伏市场的高速增长将持续 20 年以上<sup>[2]</sup>。在已研发出的各种太阳能电池中, 硅以其高储量性、制备工艺的相对成熟性、合适的能带结构、洁净

**基金来源:** 国家重点基础研究发展计划资助课题 (2009CB226109)  
\*通讯作者

无污染性及高的稳定性等优点，成为光伏市场太阳能电池的主要材料[3]。其中，多晶硅与单晶硅相比，转换效率适中（仅比单晶硅低 4%~5%，且随着硅片生长及电池加工处理技术的进步，效率必将得到进一步的提高），制造成本较低，即性价比较高<sup>[3]</sup>。

迄今为止，约 90 % 的光伏电池以多晶硅铸锭或直拉单晶硅棒经切片、抛光后作为衬底，通过制结、减反射膜制备、丝网印制等一系列工艺制成<sup>[4]</sup>。但是目前，生产太阳能电池的多晶硅原料大都是纯度达不到电子级硅要求的废料或者是直拉单晶硅锭的切边料等，这些废料经过重熔浇注成多晶硅锭。因此仅靠这样的多晶硅原料供应已无法满足光伏产业发展的需求，由于原料供不应求，造成多晶硅价格上涨，太阳能电池成本增加，严重制约了太阳能电池的普及使用<sup>[5]</sup>。现有的多晶硅生产工艺主要有改良西门子法、硅烷法、流化床法、冶金法和其他方法。冶金法制备太阳能级硅因其成本低，能耗少，环境友好性强的优点而成为研发热点。

冶金法制备太阳能级硅（Solar Grade Silicon 简称 SOG—Si），是以冶金级硅（Metallurgical Grade Silicon 简称 MG—Si）为原料（98.5%~99.5%），采用冶金法将杂质去除，最终得到纯度在 99.9999% 以上的太阳能电池用多晶硅原料。不同冶金级硅中的杂质基本相同，可分为两类：一类是 Al、Fe、Ca、Mg、Mn、Cr、Ti、V、Zr 和 Cu 等金属杂质；另一类为 B、P、As 和 C 等非金属杂质<sup>[6]</sup>。其中，大部分金属杂质因具有很小的分凝系数，所以可以通过定向凝固除去。非金属杂质 P 具有远大于硅元素的饱和蒸气压、在高温真空环境中更易以气体形式从硅熔体表面挥发出去的特性，应用高真空设备抽出硅熔体中挥发的杂质气体，达到去除杂质的目的<sup>[7]</sup>。杂质元素 B 在硅中的分凝系数较大（ $k_0=0.8$ ），同时蒸气压较小，所以很难去除。所以需要研究一种新的提纯方法以降低成本，提高去除效率。

TAKESHI Y.<sup>[8,9]</sup>研究了不同温度下杂质元素在固相 Si 和 Si-Al 熔体中的分离，指出大多数杂质的分凝系数随温度的降低而减小。基于此，本文进行了低温下 Si-Al 合金化除杂的研究。首先将 Si 和 Al 合金化，然后通过降温使硅凝固并与硅铝熔体分离，从而达到纯化冶金级硅的目的。在此基础上，将合金化提纯与湿法提纯相结合，最终得到高纯多晶硅。

## 2 实验

### 2.1 Si-Al 合金化提纯

原料选用型号为 441# 的 200 目冶金级硅粉和纯度

为 99% 的铝粉。为了更好地研究 Si 与 Si-Al 熔体的分离，实验选用 SK 管式电炉进行加热。

称取 1.3g Si 粉和 5g Al 粉，混合后置于氧化铝材质瓷舟中，在高纯氩气保护下逐渐加热到 1000 K 并保温 6 小时。反应完成后，温度调节至 873 K，保温 2 小时，气体保护下自然冷却，流程如图 1 所示。

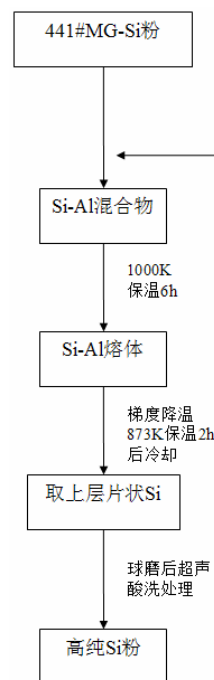


Figure 1. The flow chart of the experiment

图 1 实验流程

### 2.2 球磨和浸出

采用 SYJ-150 低速金刚石切割机将分层后的样品切割，使 Si 和 Si-Al 合金分离。将纯化后的硅破碎后球磨处理，得到 200 目的硅粉。用稀 HCl 和稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合溶液或 HF 溶液在超声场中对硅粉进行酸浸处理，浸出时间为 2 小时，去离子水洗涤后真空干燥。

### 2.3 表征及检测

对分层后的样品切割，采用金相显微镜观察合金和硅的微观组织。采用 Oxford ISIS-300 X-射线能谱仪分析合金和硅相的相关组成。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP - AES）对提纯后的硅粉进行纯度分析。

## 3 结果和讨论

### 3.1 实验原理及分析

合金化纯化过程实际上以熔融金属作溶剂，通过改变温度使溶质在溶剂中的溶解度降低，从而达到饱和而析出溶质的过程。一般来说，合金法使用的大多数金属溶剂应符合以下几点：（1）易于获得并且操作安全；（2）能够溶解足够数量的溶质，可得到有用尺寸的晶体；（3）在生长温度时溶液蒸气压要低，以防止溶剂不必要的损失，并排除高压危险；（4）对容器材料是化学稳定的；（5）易于与溶质晶体分离<sup>[10]</sup>。

合金化纯化冶金级硅以金属 Al 为溶剂，不仅符合上述条件，而且工艺操作可在较低温度下进行，耗能较少。Si-Al 合金的共晶点温度为 588℃，通过 Si-Al 相图分析，本实验采用的温度条件为 727℃。合金法除杂可以在较低温度下从 Si-Al 熔体中结晶析出多晶硅达到纯化的目的，与定向凝固不同的是杂质在晶体 Si 和 Si-Al 熔体中的分凝系数有了明显的改变，从而得到纯度更高的多晶硅。

### 3.2 微观组织分析及表征

利用金相显微镜对样品的切面进行微观组织分析，如图 2 (a) 所示，可以发现明显的分层—上层为片状 Si（夹杂少量 Si-Al 共晶体），下层为细小颗粒的 Si-Al 共晶体。分层是由于固态 Si 和 Si-Al 熔体密度不同—固态 Si 的密度约为 2.33 g/cm<sup>3</sup>，而 Si-Al 熔体的密度为 2.4 g/cm<sup>3</sup><sup>[11]</sup>。同时，对上层片状 Si 进行观察，如图 2 (b) 所示，为含有枝状晶的片状结构。枝状晶的形成主要起因于晶体的生长动力学。普遍认为 Si 晶体的枝状生长是因为在动力学上其生长是受扩散控制的过程。因为枝状晶的尖锐先导端，能够使潜热和受排斥的溶质优先扩散。同时，当枝状晶从熔体中生长时，其溶质含量会发生变化。在溶质使晶体的熔点降低的情况下，溶质将在液体中富集。结果使得所生长晶体的最初部分—枝状晶的纯度较高<sup>[10]</sup>。

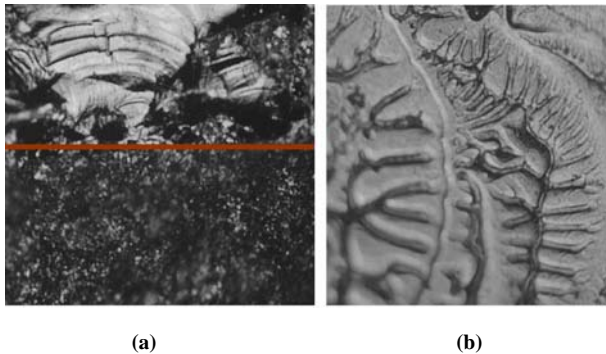


Figure 2. Metallographic structure of Si-Al alloys  
(a) Si-Al alloys with layered structure (b) flaky silicon  
图 2 硅铝合金相组织图  
(a)层状结构的硅铝合金 (b)片状硅

对分层后的样品做能谱分析，如图 3、4 所示。上层（图 3）表面致密、平整，组成以硅为主，夹杂少量铝；下层（图 4）表面粗糙，有球型凸起和空穴结构，组成以铝、硅为主，含有大量的 Ti、K、Fe 等物质。实验起始时，置于底部的冶金级硅粉在缓慢升温后，逐渐溶解于溶剂铝中，形成溶液。溶质硅完全溶解后通过降温得到饱和溶液，并通过缓慢降温控制硅的结晶析出。由于分凝作用，杂质大部分存在于液相的硅铝熔体中，而析出的硅晶体纯度较高。由于固态硅的密度较小，所以可以上浮至熔体上层。过程中需要在比共晶温度较高的温度条件下保温一定时间，保证大部分硅晶体处于上层。同时，保温时间不能过长，否则因为杂质的扩散作用，导致杂质重新分布。

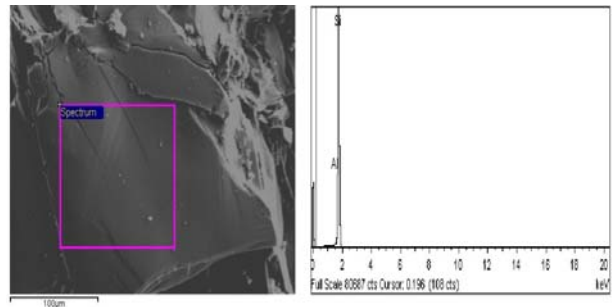


Figure 3. EDX analysis of the upper silicon crystals  
图 3 上层硅晶体能谱图

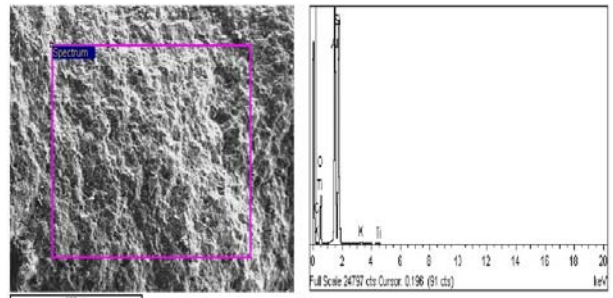


Figure 4. EDX analysis of the lower layer Si-Al alloys  
图 4 下层硅-铝合金能谱图

### 3.3 球磨和酸洗条件分析

由于硅晶体中夹杂以铝为主的杂质，所以要通过

球磨使 Si-Al 共晶体和杂质与晶体 Si 分离, 进而以酸洗提纯的方式得到高纯多晶硅。硅的颗粒越小, 比表面积越大, 吸附能力越强, Si 表面越容易吸附  $H^+$ , 越有利于去杂反应的进行。但是, 由于吸附作用较大, 反应物不易离开硅粉表面进入溶液; 对  $H^+$  和  $H_2$  的吸附影响了除杂反应; 颗粒较小影响回收率<sup>[12]</sup>。所以本实验通过球磨得到 200 目的硅粉, 并进行酸洗处理。

分别采用 HCl (5.3 mol/L) 和  $H_2SO_4$  (1.5 mol/L) 的混合溶液、HF (0.8 mol/L) 溶液对硅粉进行酸洗处理, 在超声场条件下处理 2 小时, 之后去离子水洗涤并用真空干燥。如下表 1 所示, 原始 441# 硅粉 (样品 1) 中 Fe、Al、Ca 和 B 的含量分别为 4032、3753、723 和 85 ppmw, 经不同酸处理得到样品 2 和 3, 合金法提纯后的硅粉经过不同酸洗处理得到样品 4 和 5。利用 ICP-AES 对样品进行纯度分析, 不同样品中 Fe、Al、Ca 和 B 的含量如表 2 所示。图 5 是不同处理方式对杂质 B 去除效果的对比。混合酸处理后, 金属杂质含量都有一定降低, 而 B 的含量只有少量减少 (样品 2); 经 HF 酸处理后金属杂质含量降低了一个数量级, B 含量减少了 42.92% (样品 3)。实验表明, 浓盐酸与硫酸的混合溶液与 HF 溶液相比较, 除杂效果不显著。与酸洗提纯相比, 合金法提纯可以将除 Al 以外的杂质减小到较低水平 (样品 4), 效果明显。Al 作为溶剂, 沉积在硅晶界面和间隙处, 需进一步去除。合金纯化和 HF 酸处理后, Fe 和 Ca 的含量都小于 0.1ppmw, B 的去除率达到 86.05%。

Table 1. Samples purified by different acids

| 表 1. 不同酸洗提纯所得样品 |                      |       |
|-----------------|----------------------|-------|
| 酸液              | HCl 和 $H_2SO_4$ 混合溶液 | HF 溶液 |
| 样品              |                      |       |
| 441#原样 (样品 1)   | 2                    | 3     |
| 合金化处理样          | 4                    | 5     |

Table 2 Content of Fe, Al, Ca and B in different samples  
表 2 不同样品中 Fe、Al、Ca 和 B 的含量

| 杂质 | Fe (ppmw) | Al (ppmw) | Ca (ppmw) | B (ppmw) |
|----|-----------|-----------|-----------|----------|
| 样品 |           |           |           |          |
| 1  | 4032.00   | 3753.00   | 723.00    | 85.00    |

|   |         |         |        |       |
|---|---------|---------|--------|-------|
| 2 | 2615.00 | 1714.00 | 299.40 | 74.22 |
| 3 | 638.80  | 429.20  | 331.64 | 48.52 |
| 4 | 5.14    | 1309.80 | 15.53  | 27.62 |
| 5 | <0.1    | 81.04   | <0.1   | 11.86 |

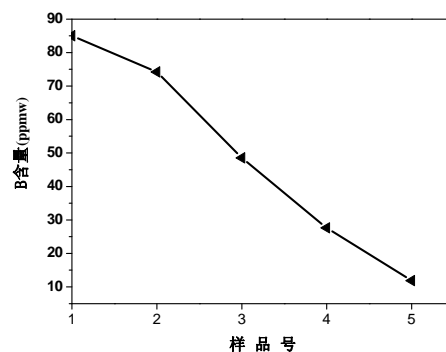


Figure 5. Effect of the removal of boron by different treatments

图 5 不同处理方式去除 B 的效果

## 4 结论

(1) 实验表明, Si-Al 合金法纯化冶金级硅可以通过控制硅的溶解和结晶析出, 并在重力场的作用下使析出的高纯硅与 Si-Al 熔体分离, 分离效果明显, 有利于下一步除杂。

(2) 通过与酸洗实验对比, 研究了合金法对去除冶金级硅中 Fe、Al、Ca 和 B 杂质的去除效果。其中 Fe、Ca 和 B 由原始含量 4032、723 和 85ppmw, 在合金法纯化后分别减小至 50.14、15.53 和 27.62ppmw, 去除率分别达到 99.87%、97.85% 和 67.51%。结果表明此实验方法较 HF 酸洗去除杂有很大提高。

(3) 合金法提纯与酸洗提纯相结合, 在超声场作用下, 用低浓度 HF 溶液处理后, Fe 和 Ca 的含量都降低至 0.1ppmw 以下, B 的去除率达 86.05%。实验表明, 合金法提纯与 HF 酸洗相结合的方法对去除冶金级硅中 Fe、Al、Ca 和 B 等杂质效果显著。

## References (参考文献)

- [1] Hongyu Chen. Energy saving technology of Battery Industrial [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. 陈红雨. 电池工业节能减排技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] Ning Liu, Guoliang Zhang, Tingju Li. Advance in Research on Upgrading of Solar Grade Silicon with Metallurgical Technology [J]. Materials Review, 2009, 23(10): 15~18. 刘宁, 张国梁, 李廷举等. 太阳能级多晶硅冶金制备技术的研究

- 进展[J]. 材料导报,2009, 23(10): 15~18.
- [3] Bruton T M. General trends about photovoltaic based on crystalline silicon[J]. Solar Energy Mater. Solar Cells, 2002,72(124):3210.
- [4] Yingying Huang, Hui Guo, Jianming Huang. Advances in research on upgrading of solar grade ( SoG) silicon by refining metallurgical grade (MG) silicon [J]. Journal of functional materials, 2007, 9(38): 1397~1398.  
黄莹莹,郭辉,黄建明. 精炼法提纯冶金硅至太阳能级硅的研究进展[J]. 功能材料, 2007, 9(38): 1397~1398.
- [5] Xiaodong Ma, Jian Zhang, Tingju Li. Research Progress on Metallurgical Processing of Solar Grade Multicrystalline silicon [J]. 2008, 29(9): 1288~1289.  
马晓东,张 剑,李廷举. 冶金法制备太阳能级多晶硅的研究进展[J]. 铸造技术, 2008, 29(9): 1288~1289.
- [6] Zhanliang Yu. Research on pretreatment of Direct preparation of metallurgical grade silicon solar grade silicon [D]. Kunming Institute of Technology, 2007.  
于战良. 冶金级硅直接制备太阳能级硅预处理实验研究 [D]. 昆明理工大学, 2007.
- [7] Tmiki,Kmorita,N Sano. Thermodynamics of phosphorus in molten silicon[J]. Metall. Mater. Trans. B, 1996, 27B: 937~941.
- [8] Takeshi Yoshikawa,Kazuki Morira. Removal of B from Si by Solidification Refining with Si-Al Melts[J]. Metall. Mater. Trans. B, 2005, 36B: 731~736.
- [9] Takeshi Yoshikawa,Kazuki Morira. Refining of silicon during its solidification from a Si-Al melt[J].Journal of Crystal Growth. 2009, (311): 776~779.
- [10] B. R. pamplin. Crystal growth [M].Pergamon Press.  
B. R. pamplin. 晶体生长 [M]. 刘如水,沈德中,张红武等.北京: 中国建筑工业出版社,1981.436~139.
- [11] Takeshi Yoshikawa,Kazuki Morira. Refining of Si by the solidification of Si-Al Melt with Electromagnetic Force[J]. ISIJ International, 2005, 45(7):967~971.
- [12] Chunmei Yang, Hong Yu. Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching [J]. Journal of functional materials(supplement), 2008,39:686 -688.  
杨春梅,陈红雨. 酸浸出法提纯冶金硅 [C].功能材料(增刊),2008,39:686 -688.