

电解精炼制备太阳级硅杂质行为研究*

贾 明 田忠良[†] 赖延清 李 劼 伊继光 闫剑锋 刘业翔

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

(2009 年 4 月 22 日收到; 2009 年 6 月 30 日收到修改稿)

在氟化物电解质体系下,把 Cu 与冶金级多晶硅熔配成合金作为阳极,利用杂质与硅析出电位的差别,通过控制电解工艺条件和参数,对冶金硅进行了电解精炼提纯研究. 结果表明,阳极铜硅合金对硅中的杂质有滞留作用,且在大电流密度下 Cu 不会随着合金中硅的减少而溶解到电解质中;预电解对电解质净化效果明显, XRF 分析表明 P 含量从 10 降为 1 ppmw;阴极电沉积的硅呈颗粒状,并与电解质混杂,随着电解时间的延长,分散的硅的颗粒聚集成 1—2 cm 直径的大尺寸硅球. ICP-AES 分析表明,最后得到的产物硅与冶金级硅相比,硼含量由 12.7 降低到 2.2 ppmw,磷含量由 98.6 减少到 4.1 ppmw,说明电解精炼除杂进行多晶硅的提纯是有效和可行的.

关键词: 多晶硅, 太阳电池, 电解精炼, 定向凝固

PACC: 6125 K, 6125 M, 6170 R, 8110

1. 引 言

近年来,光伏产业的发展对太阳级硅的需求日趋紧迫^[1-4]. 传统的西门子法提纯制备高纯硅材料是先将硅石还原成工业硅,然后氯化制成 SiHCl_3 ,再对其进行还原. 生产流程安排上明显不合理,而且工艺复杂,能耗高,因此世界各国都相继开展了低成本制备太阳级硅新方法的研究. 其中物理提纯方法(一般是定向凝固和真空熔炼等多工艺的组合同)相对能耗低、工艺简单、且无副产物. 但是由于分凝系数的关系,冶金级硅中某些非金属杂质如 B, P 等用物理提纯方法不能有效去除,对电池效率的提高影响很大^[5]. 从电化学的角度出发^[6,7], B 和 P 的电负性比硅高,从含 Si^{4+} 化合物熔体中电沉积单质硅在理论上是可行的. 通过工艺优化,电沉积过程也可以在低于硅熔点的温度下进行,能耗相对较低,所以用电解方法制备高纯硅受到了广泛的关注^[8,9]. Monnier 等^[9] 使用石墨电极,从 $\text{SiO}_2/\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 体系中电解得到 99.9%—99.99% 的高纯硅,但是由于硅以固态形式析出,导电性能差,导致沉积速率太慢. Olsen 等^[10] 在 $\text{K}_2\text{SiF}_6/\text{KF-LiF}$ 体系中通过选用表面质量好的电极材料(Ag, 石墨),电解沉积得到了高纯硅的薄膜;为了保证薄膜质量,所

采用的沉积电流密度必须比较小,为 10—50 mA/cm^2 ,电流效率低且沉积速率慢,使得电解沉积法制备高纯硅一直未能得到实际应用.

从高纯铝生产和电解精炼的相关理论出发,作者提出了一种“三层液熔盐电解精炼多晶硅”的新方法^[11]. 采用 Cu-Si 合金作为阳极和硅源,利用杂质元素与硅电负性的差别,在电极和电解质都为熔融态的条件下进行电解精炼. 三层液的采用使得电解反应面积大,电解过程可以在 200—400 mA/cm^2 的大电流密度下平稳进行,提高了沉积效率. 本文着重研究了精炼过程中杂质的行为及影响产物纯度的主要因素,同时对大电流密度下液态电极上沉积产物形貌及其形成机理进行了探讨.

2. 电解精炼的基本原理及计算

与单纯的电沉积不一样的,电解精炼所采用的硅源为 Cu-Si 合金,而非电解质中溶解的 SiO_2 或含硅化合物. 采用合金主要是基于以下考虑:

1) 阴阳极电化学反应简单: $\text{Si} - 4\text{e} = \text{Si}^{4+}$, $\text{Si}^{4+} + 4\text{e} = \text{Si}$, 只有硅的溶解和析出,而单纯的电沉积可能有气体的析出和反应,导致电解过程复杂及效率降低.

2) 电解过程中,由于正负电性的关系,阳极合

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:200805331120)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tianzongliang@126.com

金中 Cu, B, P, Fe 等元素不溶解, 在一定浓度范围内仅积聚于阳极合金中, 这是由于其电位均正于硅. 而合金中夹杂的 Na, Ca, Mg 等几种电位负于硅的元素同硅一起溶解, 生成 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 进入电解液并积聚起来, 在一定浓度、温度与电流密度下, 这些杂质不会在阴极上放电.

从某种意义上说, 精炼过程中原料硅的纯度并不是影响产物纯度的主要因素, 如果能保证合金中的主元素(在这里是 Cu)电负性要比硅高, 电解质体系中没有比硅电负性更高的元素, 就可以使得电解过程中只有硅的溶解和析出, 达到提纯的效果, 如图 1 所示.

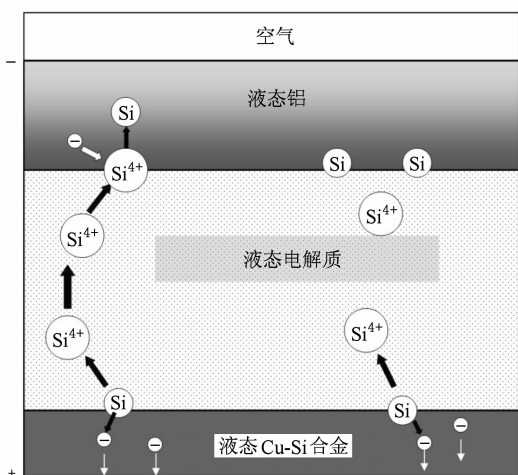


图 1 三层液电解精炼硅原理图

但是由于电解质中不可避免的夹杂有一定量的杂质元素, 其中电负性较高的元素(B, P, Cu等)会在电解过程中优先于硅沉积出来, 导致产物纯度降低, 这也是产物硅中杂质元素的主要来源. 所以在电解精炼之前, 必须对电解质体系进行预电解净化. 预电解主要是根据熔盐体系中不同种类阳离子的析出电位差别, 通过恒压或恒流极化使得电位高的元素析出, 从而达到对电解质净化的效果. 在单一电解质体系中, 分解电压的理论计算公式为

$$E = -\frac{\Delta Z}{0.239nF}, \quad (1)$$

式中 ΔZ 为参加反应物与生成物的吉布斯自由能变化, 单位用 cal (1 cal = 4.18 J) 表示, 不同体系不同温度下 ΔZ 可由文献[12]得到; n 为得失电子数; F 为法拉第常数. 进而得到各元素相对于 Na 的电极电位,

$$\varphi^0 = -(E - E_{\text{Na}}). \quad (2)$$

在复杂熔盐体系中, 熔盐电解质中元素浓度变化会引起该金属化合物分解电压的变化, 此时根据能斯特方程

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (3)$$

式中 φ 为待求的电极电位; φ^0 为温度 T 时熔盐中元素相对于 Na 的电极电位; C_1 是以摩尔分数表示的单一盐浓度, 其值为 1; C_2 是熔盐混合物电解质中该金属化合物的浓度.

在电解过程中, 如果有两种金属化合物同时分解, 也就是说两种物质共同沉积, 那么此时 $\varphi_1 = \varphi_2$, 即

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{C_{1,0}}{C_{1,R}} = \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{C_{2,0}}{C_{2,R}}, \quad (4)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{2,0}^{\frac{1}{n_2}} C_{1,R}^{\frac{1}{n_1}}}{C_{2,R}^{\frac{1}{n_2}} C_{1,0}^{\frac{1}{n_1}}}. \quad (5)$$

对于硅的电解沉积, 即前一种物质是 Si 时, $n_1 = 4$, 产物中硅浓度可以看成是 1, 即 $C_{\text{Si}} = C_{1,R} = 1$, 本次研究中电解质中 Si 的摩尔分数为 6.7%, 则 $C_{1,0} = 0.067$, 当某元素 M 与硅发生共沉积时, 如果要控制产物中杂质的含量在 1 ppma 以下(达到太阳级硅要求), 即 $C_M = C_{2,R} = 10^{-6}$, 则电解质中 M 元素浓度 $C_{M^{n+}}$ 必须满足

$$(C_{M^{n+}})^{1/n} = (C_M)^{1/n} \times (C_{\text{Si}^{4+}})^{1/4} \times \exp\left(\frac{F}{RT}(\varphi_{\text{Si}}^0 - \varphi_M^0)\right). \quad (6)$$

根据该公式和 M 元素与硅的电极电位差、转移电荷数等就可以计算出 $C_{M^{n+}}$, 熔盐电解质中 M 元素离子含量在此含量或者此含量以上就可以与硅发生共沉积而影响产物纯度, 在这里把正好能与硅发生共沉积的电解质中杂质元素含量 $C_{M^{n+}}$ 叫做电解极限浓度.

表 1 分别列出了 1000 K 和 1225 K 时, 电解质中各种杂质的电解极限浓度. 由表 1 中数据可知, 有些杂质在电解过程中不会析出(主要是碱金属和碱土金属), 如 Ca, Ba 等, 它们的电极电位都比 Si 负; 而有些杂质几乎只要存在就会析出, 如 P, Cu, Fe 等, 它们的电极电位正于 Si, 如果在电解精炼时电解质中存在这些杂质, 将极大的影响电解精炼的效果. 预电解净化的目的就是使得熔盐电解质中杂质含量减少到电解极限浓度.

表 1 电解质中 Si 及杂质元素的阴极还原电位 φ (相对于 Na) 及电极限浓度 $C_{M^{n+}}$ 计算值

氟化物	φ_{1000K}	$C_{M^{n+}}$	φ_{1225K}	$C_{M^{n+}}$
BaF ₂	-0.531	不会沉积	-0.604	不会沉积
BF ₃	1.094	4.59×10^{-6}	0.887	1.50042×10^{-05}
CaF ₂	-0.576	不会沉积	-0.65	不会沉积
CuF ₂	2.778	2.91×10^{-23}	—	—
FeF ₂	1.955	5.77×10^{-15}	—	—
FeF ₃	2.193	1.1×10^{-22}	—	—
MnF ₂	1.434	1.03×10^{-09}	—	—
NiF ₂	2.15	6.24×10^{-17}	—	—
PF ₃	2.712	1.56×10^{-30}	2.541	1.45761×10^{-30}
SiF ₄	1.196	产物	1.023	产物
NaF	0	0.543682	0	0.072993214
TiF ₂	1.369	4.67×10^{-09}	1.504	3.66238×10^{-12}

3. 实 验

实验装置如图 2 所示, 电解槽底部为 Cu-20 wt% Si 合金 (Cu 为电解精铜, 纯度 99.9%; 硅为工业硅, 纯度 99.5%) 阳极层, 中间为密度可调的 KF-AlF₃-BaF (分析纯) 电解质体系, 电解质中加一定量的含硅化合物 (分析纯) 作为 Si⁴⁺ 离子迁移的媒介, 最上层为高纯液态金属 Al (99.999%, 上海交通大学提供). 电解温度为 950 °C, 在此温度下, 可以保证电极和电解质都为液态, 从而形成三层液 (如图 1). 这种结构的电解槽, 由于电极和电解质接触良好且反应面积较大, 为大电流下电解平稳顺利进行提供了保障. 因为阴极和阳极都为液态 (如图 1), 占满了整个槽面积, 所以电流密度是基于电解槽的横截面积来计算的. 并且由于上层金属的覆盖作用, 防止了电解硅在高温下的氧化, 实验可以在大气气氛下进行, 降低了对设备的要求. 预电解槽型与上述槽型类似, 但是阴极采用 $\phi 10$ mm 的光谱纯石墨圆柱条, 预电解过程中让杂质沉积在石墨圆柱条上并带出电解质. 循环伏安测试在电化学工作站 (Perkin Elmer, M-2773) 上进行, 工作电极为石墨, 参比电极为铂丝. 电解结束后, 对电解产物进行扫描电镜 (SEM, JSM-6360LV) 分析、能谱 (EDS, EDAX-GENSIS60S) 分析和 X 射线荧光分析 (XRF), 对最终得到的单质硅进行了 X 射线衍射 (XRD, Rigaku3014) 和电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES, JY-ULTIMA) 成分分析. 电解槽模拟和仿真是采用基于有限元方法的 ANSYS 计算程序, 计算采用的参数与实际实验情况相同.

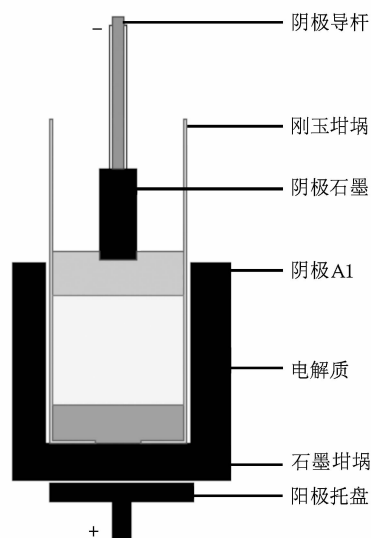


图 2 电解精炼硅电解槽结构示意图

4. 结果与讨论

4.1. 预电解过程杂质及硅的行为

为了更好的除去电解质中的杂质, 并且不让硅在预电解过程中损失, 必须选取一个最佳的预电解工艺和条件. 由图 3 所示 $C-V$ 曲线可以看出, 只有一个明显的阴极还原峰和一个阳极氧化峰, 且两次循环曲线形状基本重合. 曲线中从 A 到 B 的部分为一个还原电流平台, 且绝对值比较小, 主要对应于杂质的析出和沉积硅的形核. 从 B 到 C, 出现一个大的还原电流, 对应于硅的沉积和长大, 并且从后续扫描中的大的氧化峰也可以看出, 在整个扫描过程

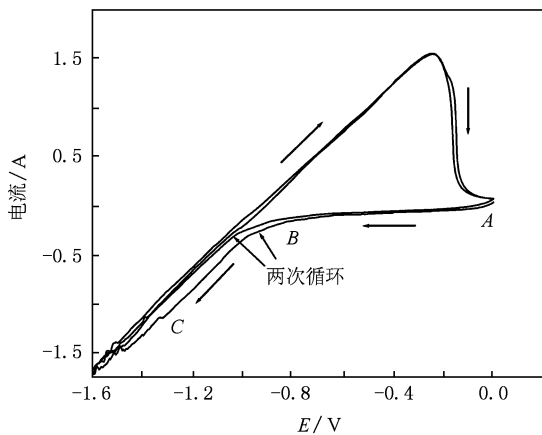


图3 NaF-AlF₃-K₂SiF₆ 体系循环伏安 (C-V) 曲线 (扫描速率: 50 mA/s)

中, 主要存在一种物质, 即硅的还原与氧化反应. 为了使得电解质净化能达到很好的效果, 我们选择恒压极化进行预电解, 电位的选择主要是基于图 3 中 B 位置所对应的电位值 (-0.8 V), 在这个位置进行恒压极化, 可以保证硅没有大量析出, 同时又能很好的去除电解质中析出电位比硅更正的杂质元素 (Fe, Cu, B, P 等).

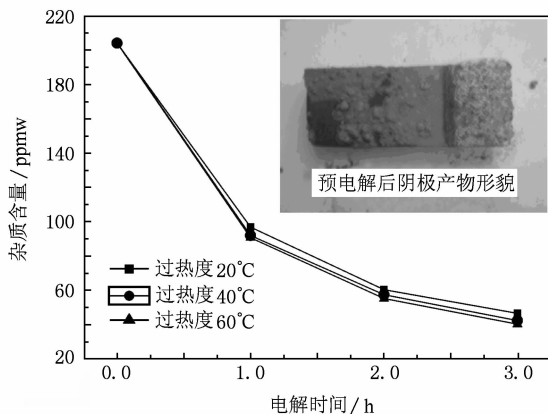


图4 电解质中 Fe 含量随预电解时间的变化

图 4 为电解质中 Fe 含量随预电解时间的变化, 可以看出, 在预电解开始的一个小时之内, 杂质 Fe 含量显著降低, 从 200 降到 90 ppmw 左右, 随着时间的进一步延长, 其含量继续降低, 但下降趋势比较平缓, 三个小时后, 其含量基本不再随时间变化, 说明此时预电解效果已经不明显, 即当电解质中 Fe 杂质含量降低到 40 ppmw 时, 由于浓差极化, 不会再从电解质中还原析出, 同时从图 4 中可以看出, 在过热度不太大的情况下, 温度对预电解效果影响并不

太明显. 电解质中 P 含量的变化与 Fe 类似, 从开始的 4—5 ppmw 降低到 1.5 ppmw. 由于 XRF 分析只能检测到 1 ppm 以上的元素, 很多杂质无法检测出来, 但是对于电解质中浓度小于 1 ppmw 的杂质元素, 其对电解和电解精炼的影响就非常小了. 从预电解后产物形貌来看, 石墨电极表面附着了一层灰色物质, EDS 分析表明其成分主要为 Si 与电解质的夹杂混合物, 虽然我们采用的极化电位比较正, 但是还是有 Si 的析出, 说明在此熔盐体系下, 浓差极化的影响是比较大的. 采用 Cu-Si 合金作为电解的阳极和硅源, 从电化学原理来看, 只有硅的阳极溶解, 但是在硅溶解的过程中, 合金表面可能会出现 Cu 浓度比较大的情况, 导致浓差极化而出现 Cu 的溶解. 但对预电解后电解质的 XRF 分析表明, Cu 含量从 100 ppmw 降低到了 20 ppmw, 说明硅在合金中的扩散速度较大, 不会造成合金表面局部 Cu 含量过高所引起的浓差极化. 更进一步地, Olson 等^[10]发现, 由于冶金硅中的大部分杂质在 Cu 和硅中的溶解度差别很大, 合金中的 Cu 对冶金硅中的杂质有较强的滞留作用, 在冶金硅未溶解到电解质之前即对其起到了净化的作用, 提高了后续过程的除杂效果.

4.2. 电沉积硅形貌及形成机理

电解过程中, 液态阴极由于表面自由能的关系, 与电解质接触部分呈现半球状. 图 5(a) 所示为电解槽仿真模拟的电流密度分布图, 计算所采用的平均电流密度为 200 mA/cm². 从模拟结果来看, 从电解槽的周围区域往中心区域过渡, 电流密度逐渐增加, 最高可达 321 mA/cm², 整的变化趋势不是特别明显, 没有出现采用固态电极导致的电极边角位置有异常电流密度增加的情况, 减少了可能发生的局部极化反应, 对电解的正常进行以及产物纯度提高有很大的帮助.

图 5(b) 所示为在 200 mA/cm² 电流密度下, 靠近阴极部分沉积产物截面的形貌, 从图中可以看出, 采用液体阴极得到的沉积硅在靠近阴极位置与电解质混杂在一起, 并不是附着在阴极上形成薄膜. 电沉积产物从上往下, 最靠近阴极的位置有一层厚约 2 mm 左右均匀的致密层, 然后是厚度 2 cm 左右的灰色的疏松层, 最下部为干净的纯白色电解质层. 图 5(c) 为致密层 SEM 显微照片, 结合 EDS 分析表明致密层主要成分为 Al₂O₃, 同时里面夹杂有

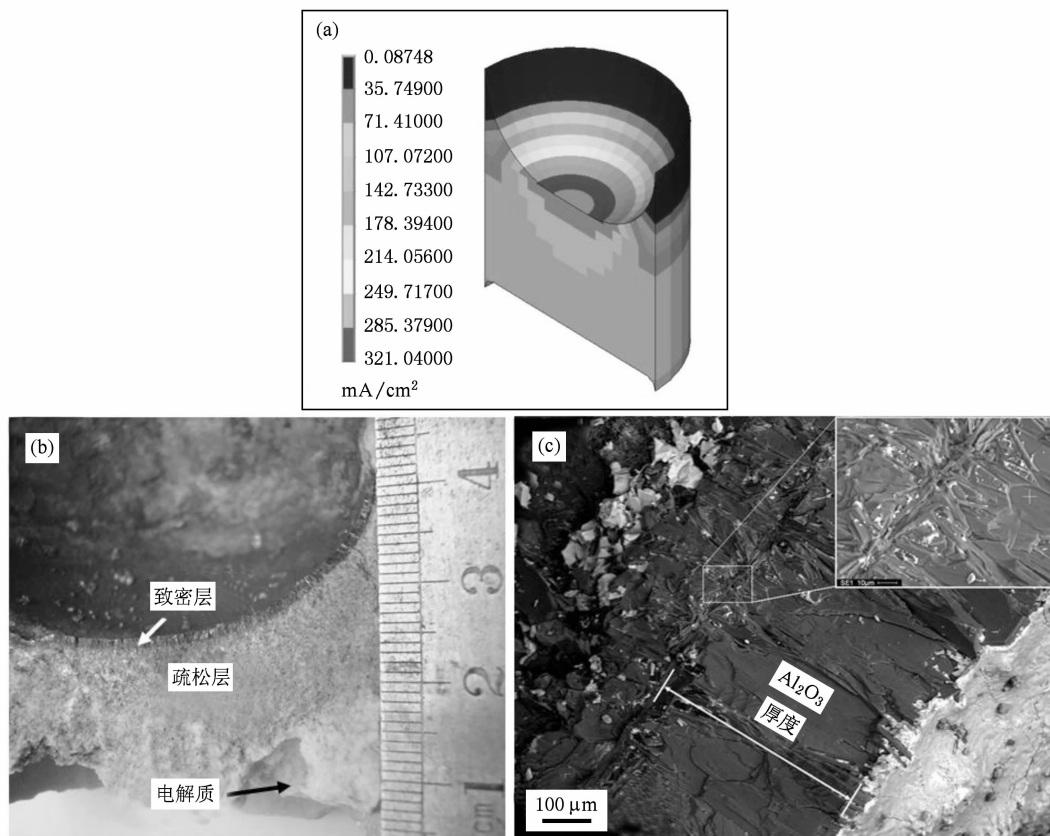


图5 (a)电解槽电流密度分布;(b)沉积产物截面形貌;(c)致密层SEM图

一定量的硅. 由实际电解条件和反应过程可以得到, Al_2O_3 致密层的形成主要是由于电解质中水分的存在, 导致 AlF_3 发生水解反应: $2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$. 该层的存在也阻止了 Si 向液态阴极的扩散.

Rao 等^[13] 研究指出, 当电流密度较大时, 沉积产物为颗粒状, 而不是致密的 Si 薄膜. 电解过程中我们所采用的电流密度为 200 mA/cm^2 , 比文献 [13] 中所采用的电流密度远远的要大, 导致硅的沉积速率太快, 并且由于沉积硅没有与阴极直接接触, 晶体生长比较自由, 没有择优取向, 根据晶体生长能量最小化原则, 容易长成近球状的颗粒, 如图 6 所示. 但是值得指出的是, 硅的形貌在沉积过程中变化非常明显, 从开始的形核生长, 然后经过长大, 聚集, 最后形成尺寸 1 mm 左右小颗粒.

硅与电解质的夹杂不利于产物硅的提取, 为了解决上述问题, 电解精炼电流密度从 200 mA/cm^2 增加至 400 mA/cm^2 , 电解时间进一步延长到 10 h , 硅在靠近阴极区域大量沉积出来, 形貌变化明显, 如图 7(a) 所示, 在产物中第一次发现了有大尺寸球

形硅出现, 直径大约为 $1\text{—}2 \text{ cm}$. 破碎后对碎屑进行初步 EDS 分析 (图 7(b)), 结果表明硅含量大于 99% . 考虑到我们的电解温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$, 远远小于硅的熔点, 球状硅的形成主要是由于阴极附近沉积硅含量增加导致硅的固相再结晶和聚集生长所致, 球形的光滑表面归结于生长过程中能量最小原理以及高温下电解质熔体对流对球状硅表面的冲刷. 本次研究中发现的大尺寸球状硅的形成解决了沉积产物难收集的问题, 对于电解精炼硅的实际应用有着非常重要的意义, 其具体微观过程及影响因素有待进一步深入研究.

4.3. 电解电流效率及产物硅纯度

在上述大电流密度下, 通过对阳极合金中硅的溶解量随时间的变化规律的研究发现, 阳极电流效率远远大于 100% , 最高达到 150% , 并且从阴极收集到的硅质量来看, 阴极电流效率也高于 100% . 其原因主要是随着电解密度的增加, 电解质靠近阳极部分 Si^{4+} 浓度升高, 出现了如下反应^[13,14]: $\text{Si} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Si}^{2+}$, 导致阳极硅的溶解不需要额外消耗电量,

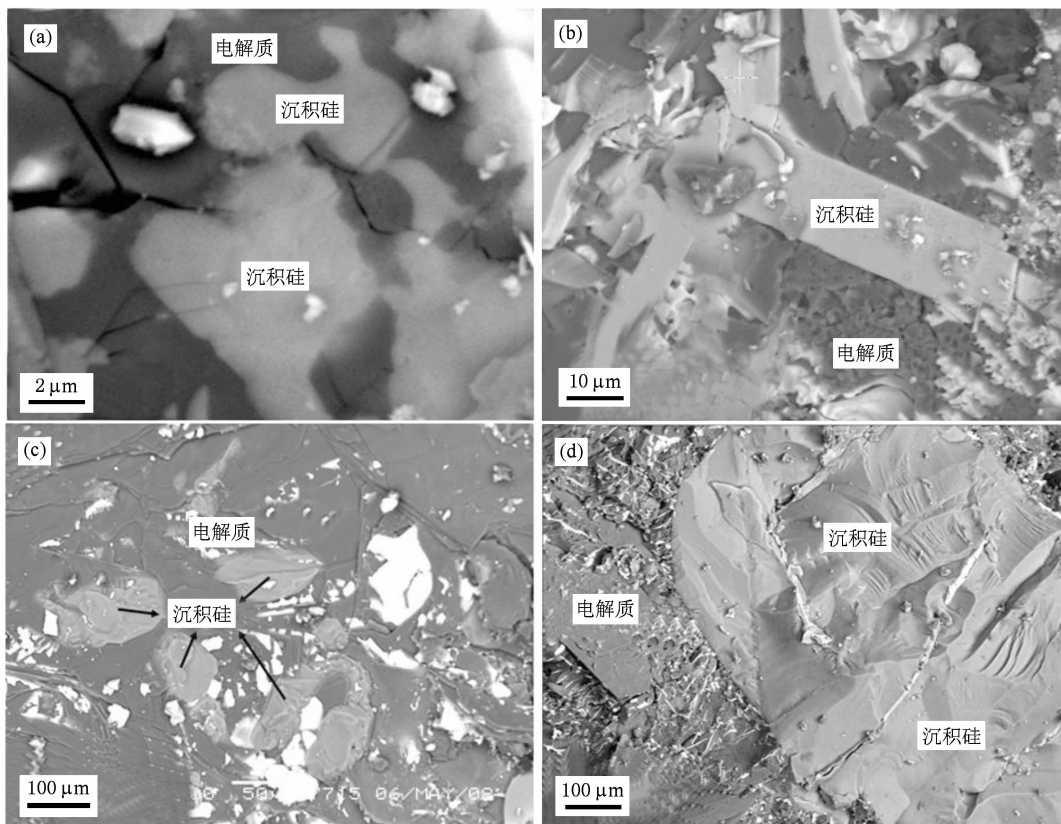


图 6 沉积硅形貌演化图(电解时间:(a)2 h;(b)4 h;(c)6 h;(d)8 h)

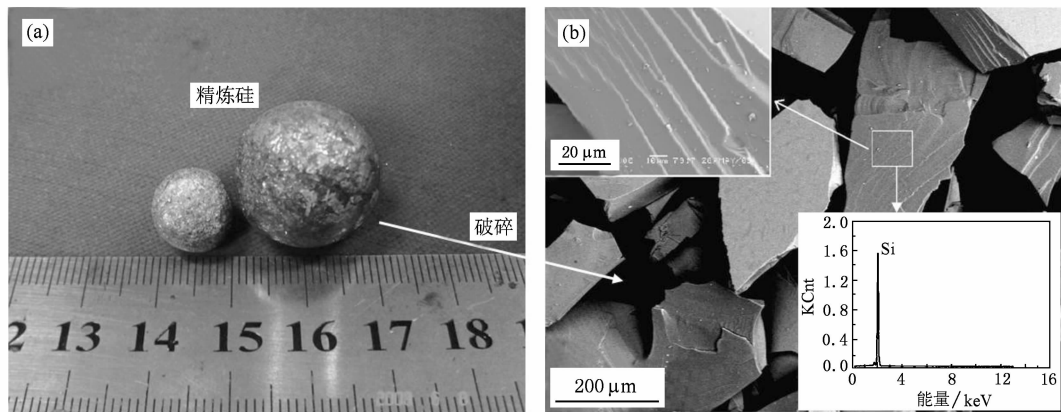


图 7 (a) 球状硅外观形貌;(b) 球状硅 EDS 成分分析结果

而电流效率计算公式是基于

$$\eta = \frac{4N_0 \Delta m}{QM}, \quad (7)$$

Δm 为电解过程中阳极失重或者阴极产物硅的质量, Q 为电解过程中转移的总电荷数, M 为硅的摩尔质量, N_0 为 Avogadro 常数. (7) 式右边分子上的常数 4 是因为理论计算值是根据反应 $\text{Si} - 4e = \text{Si}^{4+}$, $\text{Si}^{4+} + 4e = \text{Si}$, 即认为一个硅原子的溶解需要失去 4

个电子, 但是反应 $\text{Si} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Si}^{2+}$ 的存在使得不需要电子转移即可使硅原子溶解, 从而使得阳极质量变化比理论计算值要大. 并且大电流密度下, 阳极附近 Si^{4+} 浓度短时间内升高, 促进反应 $\text{Si} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Si}^{2+}$ 的进行^[13,14].

Sharma 等^[15]指出, 在大电流密度下进行硅的精炼, 固体条状石墨阴极上沉积的 Si 呈粉末状, 而不是致密的薄膜, 这会使得电流效率下降, 电流密

度从 135 mA/cm^2 增加到 200 mA/cm^2 , 电流效率将由 95% 降低到 70% 左右. 我们的电解实验所用电流密度为 $200\text{—}400 \text{ mA/cm}^2$, 但是电流效率保持在 95% 以上, 没有出现效率降低的情况, 这可能与我们所采用的液态金属阴极具有较大的反应面积和良好的电导率等优点有关.

表 2 原料及精炼产物主要杂质元素含量对比 (ICP-AES)

杂质元素	冶金级硅 /ppmw	精炼硅 /ppmw
Al	1745	95
B	12.7	2.2
P	98.6	4.1
Ti	107.3	13.5
Mn	287.4	5.7
Ni	40.7	19.0
Cu	17.4	4.3
V	176.3	< 1
杂质总含量	4137.7	145
纯度/%	99.586	99.99

为了进一步的检验电解精炼的效果, 对最终的单质硅进行了 ICP-AES 分析 (表 2), 结果表明: 电解精炼明显降低了硅中的杂质含量, 硅的纯度约为 99.99%, 特别的, 其中 B 和 P 的含量分别由 12.7 和 98.6 ppmw 降到了 2.2 和 4.1 ppmw. Olsen 等^[16] 分别采用冶金硅 (99%) 和电子级硅 (> 6N) 作为原料进行了电解精炼, 结果表明最后的产物硅中杂质含量几乎没有差别, 说明产物中的杂质含量受原料影响不大, 主要由电解质熔体和坩埚等电解设备引入的杂质所决定. 如果进一步系统的研究电解质熔体

净化工艺, 相信电解硅产物纯度将会有较大的提高, 相关工作及研究结果将另外行文. 值得提出的是 Fe, Ti 等杂质含量相对比较大, 但是这些杂质在硅中的分凝系数较小, 可以通过定向凝固等物理方法除去, 从而达到太阳级硅的要求.

5. 结 论

本研究通过对预电解和电解精炼过程杂质行为的研究, 在低于硅熔点温度下从氟化物熔盐中电解精炼得到了高纯硅, 具体研究表明:

1. 预电解能明显降低电解质中比硅电位更正的杂质元素 (Cu, Fe, P 等) 含量, 而电解质中这些杂质的存在将极大的影响电解精炼的效果.

2. 采用 Cu-Si 合金作为阳极硅源, 由于 Si 有较高的扩散速度, 不会造成表面浓差极化所导致的 Cu 的溶解. 同时合金对冶金硅中的杂质有滞留作用.

3. 三层液精炼具有较大的反应和接触面积, 电解过程可以在大电流密度 400 mA/cm^2 下平稳进行, 提高了沉积速率. 电沉积硅的形貌主要有两种形态: 含有 Al_2O_3 的致密层和与电解质混杂的疏松层. 随着电解时间的延长, 沉积硅会聚集成 1—2 cm 大尺寸的具有金属光泽的球状硅.

4. 电解过程提纯效果明显, 收集得到的产物硅中的 B, P 杂质与冶金硅相比, 分别从 12.7 和 98.6 减少到 2.2 和 4.1 ppmw. 电解精炼方法有望为低成本制备太阳级硅提供一条新的思路.

- [1] Chandra P K, David B, Joyce F S 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* **74** 77
- [2] Richard M S 2006 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **14** 443
- [3] Alvin D C 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* **90** 2170
- [4] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4874 (in Chinese) [张晓丹、赵颖、高艳涛、朱峰 2005 物理学报 **54** 4874]
- [5] Sun F H, Zhang X D, Wang G H, Xu S Z, Yue Q, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1293 (in Chinese) [孙福河、张晓丹、王光红、许盛之、岳强、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 1293]
- [6] Ao J P, Yang L, Yan L, Sun G Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1870 (in Chinese) [敖建平、杨亮、闫礼、孙国忠 2009 物理学报 **58** 1870]
- [7] Zhang Z X, Wang E K 2000 *Electrochemistry Principle and Method* (Beijing: Science Press) p55. [张祖训、汪尔康 2000 电化学原理和方法 (北京: 科学出版社) 第 55 页]
- [8] Monnier R, Barakat D U. S. patents 3219561 and 3254010
- [9] Elwell D 1988 *J. Appl. Electrochem.* **8** 15
- [10] Olson J M, Carleton K L 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 2698
- [11] Yi J G, Lai Y Q, Tian Z L, Jia M, Yan J F, Liu Y X 2009 *Supplemental Proceedings Volume 2: Materials Characterization, Computation and Modeling TMS 2009 Annual Meeting & Exhibition*, 281
- [12] Wicks C E, Block F E 1963 *Thermodynamic properties of 65 Elements-their oxides, halides, carbides, and nitrides* (Washington: United States Government Printing)
- [13] Rao G M, Elwell D, Feigelson R S 1980 *J. Electrochem. Soc.* **127** 1940

- [14] Rao G M, Elwell D, Feigelson R S 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1708
- [15] Sharma I G, Mukherjee T K 1986 *Metall Trans B* **17** 395
- [16] Olson J M, Carleton K L 1984 *U. S. patent* 4448651

Study on the removal of impurities in silicon by electrorefining^{*}

Jia Ming Tian Zhong-Liang[†] Lai Yan-Qing Li Jie Yi Ji-Guang Yan Jian-Feng Liu Ye-Xiang

(*School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

(Received 22 April 2009; revised manuscript received 30 June 2009)

Abstract

The rapid expansion of the photovoltaic (PV) all market requires an abundant supply of silicon feedstock. A creative and simple three-layer method and apparatus have been developed for electrorefining of silicon for solar cell application. The anode is solidified from a hypereutectic solution of copper and metallurgical grade silicon. At the temperature of operation (950°C), elements which have an electronegativity greater than that of silicon (e. g. , Cu, B, P, etc.) will remain at the anode and then the Cu-Si phase can be used under certain conditions as a filter for purifying silicon with an electrorefining process. Two typical morphologies of deposit are found as coherent layer and osteoporosis layer, and deposited silicon particles with different grain size are found embedded in electrolyte. Furthermore, with increasing operation time and current density, re-combination of silicon particles is revealed which yields a larger-sized silicon ball of 1—2 cm in size. The analysis of the anode feed and refined silicon shows a remarkable reduction of B and P concentration, from 12.7 to 2.2 ppmw and 98.6 to 4.1 ppmw, respectively.

Keywords: silicon, solar cell, electrorefining, directional solidification

PACC: 6125K,6125M,6170R,8110

^{*} Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 200805331120).

[†] Corresponding author. E-mail: tianzhongliang@126.com