

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学 号：20720070153450

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

冶金法制备太阳能级多晶硅的除硼工艺及
其控制机理研究

Research on Boron Removal Processes for the Production of
Solar Grade Polycrystalline Silicon by Metallurgical
Methods and Its Controlling Mechanism

蔡靖

指导教师姓名：罗学涛 教授（主导师）

厦门大学

Geir Martin Haarberg 教授（副导师）

挪威科技大学

专 业 名 称：材料学

论文提交日期：2011年7月

论文答辩时间：2011年 月

学位授予日期：2011年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2011年7月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Research on Boron Removal Processes for the Production of Solar Grade Polycrystalline Silicon by Metallurgical Methods and Its Controlling Mechanism



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of
Doctor Philosophy

By

Jing Cai

Supervised by

Professor Xue-tao Luo (Main supervisor)

Xiamen University

and

Professor Geir Martin Haarberg (Vice supervisor)

Norwegian University of Science and Technology

College of Materials, Xiamen University

July, 2011

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学罗学涛教授和挪威科技大学 Geir Martin Haarberg 教授)课题(组)的研究成果,获得(厦门大学罗学涛教授和挪威科技大学 Geir Martin Haarberg 教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(厦门大学罗学涛教授和挪威科技大学 Geir Martin Haarberg 教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
主要创新和贡献	VII
第一章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 硅与太阳能电池	2
1.2.1 硅的性质与分类.....	2
1.2.2 硅的应用.....	5
1.2.3 太阳能电池.....	6
1.2.4 太阳能电池市场的现状与前景.....	10
1.3 太阳能级多晶硅的制备与除硼（B）工艺	13
1.3.1 太阳能级多晶硅制备工艺概述.....	13
1.3.2 火法冶金除硼（B）工艺.....	15
1.4 熔盐电解	19
1.4.1 电解.....	19
1.4.2 硅的电解提取.....	23
1.4.3 硅的电解精炼.....	25
1.5 本文的研究目的与内容	28
1.5.1 选题依据.....	28
1.5.2 研究目标.....	30
1.5.3 研究思路.....	31
1.5.4 研究内容.....	32
参考文献	34
第二章 实验装置	42
2.1 熔盐电解精炼实验装置	42

2.1.1 三电极体系.....	42
2.1.2 电极的选择.....	43
2.1.3 电解池的设计.....	46
2.1.4 电解辅助设备.....	50
2.2 造渣实验装置	51
2.2.1 真空系统.....	51
2.2.2 感应熔炼系统.....	54
2.2.3 凝固系统.....	57
2.2.4 造渣辅助设备.....	58
2.3 等离子体熔炼实验装置	59
2.3.1 等离子体概述.....	59
2.3.2 热等离子体的产生.....	59
2.3.3 直流转移弧等离子枪.....	60
2.3.4 等离子体熔炼系统.....	61
本章小结	63
参考文献	64
第三章 熔盐电解精炼金属硅的研究	65
3.1 熔盐的选择	65
3.2 实验原材料与仪器设备	67
3.3 实验方法	68
3.3.1 Si-Cu 合金的制备	69
3.3.2 盐的预处理.....	70
3.3.3 电解池组装.....	71
3.3.4 温度曲线.....	72
3.3.5 电化学分析.....	73
3.3.6 恒压电解与样品分析表征.....	73
3.4 熔盐电解精炼金属硅的热力学研究	74
3.4.1 熔盐电解机理.....	74
3.4.2 实验可行性.....	78
3.5 熔盐电解精炼金属硅的动力学研究	81
3.5.1 Si-Cu 合金与阳极溶解	82

3.5.2 阴极沉积.....	85
3.5.3 硅离子在熔盐中的扩散.....	91
3.5.4 动力学模型的建立.....	95
3.6 熔盐电解反应速度的影响因素	102
3.6.1 电解电压.....	102
3.6.2 电解温度.....	104
3.6.3 熔盐组成.....	105
3.6.4 通气.....	106
3.7 电解产物	107
3.7.1 两小时电解产物.....	107
3.7.2 四十小时电解产物.....	108
3.8 电流效率与能耗	111
3.8.1 法拉第定律.....	111
3.8.2 阳极电流效率.....	112
3.8.3 阴极电流效率.....	113
3.8.4 电解能耗.....	115
3.8.5 最佳电解条件初探.....	115
3.9 熔盐电解法制备太阳能级多晶硅新工艺	117
本章小结	118
符号说明	120
参考文献	123
第四章 造渣除硼研究	127
4.1 实验原材料与仪器设备	127
4.2 实验方法	128
4.3 造渣除硼的热力学研究	130
4.3.1 造渣除硼机理.....	130
4.3.2 硼分配系数的计算.....	132
4.3.3 $BO_{1.5}$ 活度系数的计算.....	133
4.4 造渣除硼的动力学研究	136
4.5 $CaO-SiO_2-10\%CaF_2$ 渣系除硼效果的影响因素	139
4.5.1 渣系碱性.....	139

4.5.2 反应温度.....	141
4.5.3 渣硅比.....	142
4.5.4 通气.....	143
本章小结	145
符号说明	146
参考文献	148
第五章 等离子体熔炼除硼实验初探	150
5.1 实验原材料与仪器设备	150
5.2 实验方法	151
5.3 等离子体熔炼除硼的机理	153
5.4 等离子体熔炼除硼效果和硅损失的影响因素	155
5.4.1 反应气体.....	155
5.4.2 熔炼时间.....	157
5.4.3 初始硼含量.....	159
本章小结	161
参考文献	162
第六章 总结与展望	163
6.1 总结	163
6.2 展望	165
攻读博士期间发表的论文情况	167
致 谢	169

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Innovation and contribution.....	VII
1. Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Silicon and solar cell	2
1.2.1 Properties and classification of silicon	2
1.2.2 Applications of silicon	5
1.2.3 Solar cell	6
1.2.4 Status and prospects of PV market	10
1.3 Solar grade polycrystalline silicon production and boron removal process.....	13
1.3.1 Summarization of solar grade polycrystalline silicon production	13
1.3.2 Boron removal process by pyrometallurgical methods	15
1.4 Molten salt electrolysis	19
1.4.1 Electrolysis.....	19
1.4.2 Electrowinning of silicon.....	23
1.4.3 Electrorefining of silicon	25
1.5 Research objectives and contents.....	28
1.5.1 Reasearch backgrounds.....	28
1.5.2 Research objectives.....	30
1.5.3 Research ideals.....	31
1.5.4 Research contents.....	32
Reference	34
2. Experimental apparatus.....	42

2.1	Experimental apparatus of molten salt electrolysis.....	42
2.1.1	Three electrode system	42
2.1.2	Selection of the electrodes	43
2.1.3	Design of the electrolysis cell	46
2.1.4	Auxiliary equipments of electrolysis	50
2.2	Experimental apparatus of slagging experiment.....	51
2.2.1	Vacuum system	51
2.2.2	Induction heating system	54
2.2.3	Solidification system.....	57
2.2.4	Auxiliary equipments of slagging experiment	58
2.3	Experimental apparatus of plasma melting.....	59
2.3.1	Introduction of plasma	59
2.3.2	Generation of hot plasma	59
2.3.3	Direct current transfer arc plasma torch.....	60
2.3.4	Plasma melting system.....	61
	Chapter summary	63
	References.....	64
3.	Research on electrorefining of metallurgical silicon by molten salt	
	electrolysis.....	65
3.1	Selection of molten salt.....	65
3.2	Experimental raw materials and equipments.....	67
3.3	Experimental methods	68
3.3.1	Preparation of Si-Cu alloy	69
3.3.2	Pretreatment of salts.....	70
3.3.3	Assembly of electrolysis cell	71
3.3.4	Temperature curves	72
3.3.5	Electrochemical analysis.....	73
3.3.6	Potentiostatic electrolysis and analyses of samples	73
3.4	Thermodynamics study on electrorefining of metallurgical silicon by	
	molten salt electrolysis.....	74
3.4.1	Mechanism of molten salt electrolysis.....	74

3.4.2 Feasibility of the method	78
3.5 Kinetics study on electrorefining of metallurgical silicon by molten salt electrolysis.....	81
3.5.1 Si-Cu alloy and anodic dissolution	82
3.5.2 Cathodic deposition	85
3.5.3 Diffusion of Si(IV)in the melts	91
3.5.4 Establishment of the kinetics model	95
3.6 Influence factors of molten salt electrolysis reaction speed.....	102
3.6.1 Electrolysis potential.....	102
3.6.2 Electrolysis temperature.....	104
3.6.3 Molten salt composition.....	105
3.6.4 Gas blowing	106
3.7 Electrolysis products	107
3.7.1 Product of electrolysis after 2 hours	107
3.7.2 Product of electrolysis after 40 hours	108
3.8 Current efficiency and energy consumption.....	111
3.8.1 Faraday's law	111
3.8.2 Anodic current efficiency.....	112
3.8.3 Cathodic current efficiency.....	113
3.8.4 Energy consumption of electrolysis.....	115
3.8.5 Preliminary research on optimum conditions of electrolysis.....	115
3.9 New production process of solar grade polycrystalline silicon by molten salt electrolysis.....	117
Chapter summary	118
Nomenclature	120
References.....	123
4. Research on boron removal by slagging experiment.....	127
4.1 Experimental raw materials and equipments.....	127
4.2 Experimental methods.....	128
4.3 Thermodynamics study on boron removal by slagging experiment... 	130
4.3.1 Mechanism of boron removal by slagging experiment.....	130
4.3.2 Calculation of the partition coefficient of boron.....	132

4.3.3 Calculation of the activity coefficient of $\text{BO}_{1.5}$	133
4.4 Kinetics study on boron removal by slagging experiment.....	136
4.5 Infuence factors of boron removal using CaO-SiO_2-10 %CaF_2 slag system.....	139
4.5.1 Basicity of slags	139
4.5.2 Temperature	141
4.5.3 Slag-to-silicon mass ratio.....	142
4.5.4 Gas blowing	143
Chapter summary	145
Nomenclature	146
References.....	148
5. Preliminary research on boron removal by plasma melting	150
5.1 Experimental raw materials and equipments.....	150
5.2 Experimental methods	151
5.3 Mechanism of boron removal by plasma melting	153
5.4 Influence factors of plasma melting on the efficiency of boron removal and silicon loss.....	155
5.4.1 Reacting gas.....	155
5.4.2 Melting time.....	157
5.4.3 Initial boron content.....	159
Chaprter summary	161
References.....	162
6. Conclusions and prospects	163
6.1 Conclusions	163
6.2 Prospects.....	165
Publications during PhD study.....	167
Acknowledgements	169

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库