第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200071

采用镁热还原–复合酸浸法从微硅粉制备晶体硅

黄永成[1]，陈志柠[1]，张 林[1]，任 晓[1]，郭玉忠[1]，黄瑞安[2]，李 斌[3]

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院，昆明 650093；2. 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室，昆明 650093；
3. 赣州市芯隆新能源材料有限公司，江西 赣州 341000)

摘 要：采用硅冶金工业烟尘副产物微硅粉[含 SiO_2>85% (质量分数)]为原料，经预处理提纯、镁粉–微硅粉球磨混料、镁热还原处理后，再以 HCl–HF 两步酸浸除杂工艺来制备晶体硅。结果表明：经 150 r/min 球磨混合 12 h 后，镁球表面均匀包覆了一层致密的 SiO_2 初级粒子层，形成了氧化硅和镁反应物料的近乎理想配比(Mg/SiO_2 质量比为 0.85:1.00)，和仅需微米尺度扩散的 $Mg@SiO_2$ 核壳结构；提出了基于包裹–微反应器模型的高效镁热还原路线。球磨包裹物料 $Mg@SiO_2$ 经镁热还原、HCl 浸蚀后，产物还原程度高达 96%，Si 相组成大于 90% (质量分数)；再经 $HF+CH_3COOH$ 酸浸纯化，可制得纯度达 99.88% (质量分数)的晶体硅。

关键词：微硅粉；晶体硅；镁热还原反应；复合酸浸；包裹–微反应器
中图分类号：TQ12；TF111　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1589–08
网络出版时间：2020–07–13



Preparation of Crystalline Silicon by Magnesiothermic Reduction Combined Acid Etching Routes from Silica Fume

HUANG Yongcheng[1], *CHEN Zhining*[1], *ZHANG Lin*[1], *REN Xiao*[1], *GUO Yuzhong*[1], *HUANG Ruian*[2], *LI Bin*[3]
(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Ganzhou Xinlong New Energy Material Co., Ltd. Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Silica fume (SF, containing SiO_2>85%, in mass fraction) collected from emitting soot of silicon-metallurgical workshop was used as a raw material for preparation of pure crystalline silicon. Silicon was prepared *via* refining pretreatment of pristine SF and ball-milling mixing to make magnesium and SF powder reactant, subsequent magnesiothermic reduction reaction (MRR) process and final purification by two-step acid-etching treatment of HCl–HF acids. The experimental results show that a core–shell structure $Mg@SiO_2$, *i.e.*, Mg particles coated uniformly by a dense layer of submicron-sized primary particles of silica fume in a desired stoichiometric ratio of reactants $Mg:SiO_2$ of 0.85:1.00, is formed *via* micron-scale diffusion reaction after mixing for 12 h at a rotational speed of 150 r/min. A high-performance route of MRR was proposed based on the wrapping-micron-reactor model. The extent of MRR is as high as 96% and Si species of HCl-etched sample are more than 90% (in mass fraction), and the final prepared product of crystalline silicon achieves a purity of 99.88% (in mass fraction) after $HF+CH_3COOH$ acid-etching.

Keywords: silica fume; crystalline silicon; magnesiothermic reduction reaction; combined acid etching; wrapping-microreactor

收稿日期：2020–02–14。　修订日期：2020–03–28。
基金项目：国家自然科学基金(51464025)。
第一作者：黄永成(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：郭玉忠(1962—)，男，博士，教授；
黄瑞安(1973—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–02–14.　**Revised date:** 2020–03–28.
First author: HUANG Yongcheng (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 982634899@qq.com
Correspondent authors: GUO Yuzhong (1962–), male, Ph.D., Professor;
HUANG Ruian (1973–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: yzguocn62@sina.com;
rahuang2002@163.com

随着化石燃料的大规模使用所导致的能源短缺和污染问题，已催生了人类对光伏能源的迫切需求[1–4]。目前的光伏市场仍以硅基太阳能电池为主，近年来全球高纯多晶硅的产能不断攀升，到2018年产量达到60万t，中国就占到38.8万t[5–8]。而多晶硅生产主要靠成熟的改良Siemens法，能实现9~12 N (“N”即Nine，表示其纯度百分比中含几个“9”)的高纯多晶硅生产。然而，它需要高温(1 100 ℃)，并以有毒物质($SiCl_4$、$SiHCl_3$)作为原料，能耗高(80~200 kW·h/kg)，工艺设备复杂[9–10]。高昂的工艺(能耗)成本和环境危害严重制约了多晶硅产业的发展[11]。冶金法是被认为最有希望替代Siemens法的工艺，它以工业硅为起点，经高温凝固除杂(区熔、定向凝固、冶金造渣等)，湿法冶金(酸蚀浸出)[12–14]等手段获得纯度达6 N以上的多晶硅，但其须经多种工艺组合、多次重复操作才能得以实现[15]，其能耗、工艺成本并未显著降低。迄今，冶金法仍未获得规模化应用。

近年来，通过镁热还原从低价物料SiO_2制取多晶硅引起了人们的广泛关注，尤其是应用在锂电池负极材料方面[16–18]。由于镁热还原过程所伴随的剧烈放热，可为自身的反应提供大量的热能，反应温度仅为传统碳热还原(>2 000 ℃)的1/3[19–20]，极大节约了能耗。而且，所用还原剂金属Mg可通过电解副产物$MgCl_2$实现循环利用，该电解能耗约为20 kW·h/kg[21–22]。镁热反应产1 t晶体硅仅需2 t Mg，据评估整个制备过程的能耗约为50 kW·h/kg，不仅实现了闭环绿色节能[23]，也极大降低了多晶硅的生产成本。Kim等[24]和Ahn等[25]将海沙经简单研磨过筛后，通过镁热还原实现了海沙向多晶硅的转变。Jung等[26]和Barati等[27]分别以低价值的稻壳和微硅粉为原料通过镁热还原成功制备了2 N纯度的多孔纳米晶硅，该纯度下的多孔硅被广泛用作高性能储锂电负材料，并在化学工业(包括有机硅单体和聚合物的生产)与合金工业中扮演着重要的角色[28–29]。然而，镁热还原法存在Si转化率低[<50%(质量分数)]，其副产物Mg_2SiO_4很难被去除[30]等问题，为高纯晶硅的生产增添了极为不利的因素。

微硅粉(silica fume，SF)是硅冶金工业烟尘副产物[含SiO_2>85%(质量分数)]，目前每生产1 t金属硅平均能回收300 kg微硅粉[27]。仅2018年全球微硅粉产量就达到约200万t，主要用于高性能混凝土的添加剂[31–34]，没有实现其高附加值利用。由于微硅粉中的半导体有害杂质元素(P、B、As)含量极低，这为以微硅粉为原料生产太阳能级硅(SOG-Si)提供了丰富的高纯原料。本工作报道了一种以微硅粉为原料制备晶体硅的特殊方法，即利用微硅粉亚微米初级粒子的结构特点，将其与镁粉进行球磨混料使两者形成包覆型Mg@SiO_2–纳米颗粒(NPs)核壳结构。对比于手动混料，实现了两者镁热反应的最佳反应物堆积混合，极大提高了镁热还原反应程度，并充分利用镁热反应产生的介孔纳米通道，经酸浸有效除去残余杂质，实现了对晶体硅的回收，为微硅粉回收的高附加值利用和SOG-Si生产提供一种有效途经。

1 实验

1.1 样品制备

将硅冶金工业微硅粉 20 g(云南冶金集团，SiO_2含量 92%，质量分数，下同)放入氧化铝坩埚中，置于马弗炉后分别于 700、900、1 100 ℃焙烧 4 h，以除去样品中的碳及挥发性杂质。取 10 g 焙烧产物浸入 10%盐酸溶液中，60 ℃持续搅拌 1 h，随后升温至 90 ℃再保持 4 h 除去可溶性杂质。经真空抽滤、去离子水和酒精清洗 3 次以上后，置于鼓风干燥箱内，120 ℃干燥 12 h 即获得 SiO_2 含量为 98%的预处理样品。按 Mg/SiO_2 质量比为 0.85:1.00，称 10.0 g 预处理样品与 8.5 g 镁粉(粒径约为 150 μm，纯度 99.9%)置于玛瑙球磨罐中，添加 50 mL 正戊烷(C_5H_{12})为球磨介质，放于行星式球磨机以 150 r/min，球磨 12 h。样品经自然干燥后置入密封的石墨坩埚内，再转移至管式炉中，在 Ar 气流下以 3 ℃/min 升至 700 ℃，保温 5 h 后冷却至室温得还原样品(记作 as-reduced)。再经 1 mol/L HCl 酸洗、水洗和真空干燥即得到多孔晶体硅粉末(记作 HCl-etched)。为除去样品中的 Mg_2SiO_4 及金属杂质，再将样品分散在 4.8%HF+25%CH_3COOH(体积比为 1:9)的混合溶液中，90 ℃磁力搅拌 3 h。经抽滤、水洗、干燥即获得高纯晶体硅粉末(记作 HF+Hac-etched)。

1.2 样品表征

使用荷兰帕纳科公司的 X´pert3 powder 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析。用美国 FEI 公司的 Nova Nano SEM 450 型场发射扫描电子显微镜(FESEM，15 kV)和上海 HORIBA 集团的 LA-960 型激光粒度仪分别对微硅粉形貌结构和粒径大小进行表征。采用上海德凯仪器有限公司的 HCS-140 型碳硫高速分析仪测定微硅粉中碳的含量。用美国 THLESYNE Leeman 公司的 Prodigy 型等离子发射

光谱仪(ICP-OES)和荷兰帕纳科公司的 X 射线荧光光谱仪(XRF，Axios mAX)检测样品中各元素含量。通过测量氮气吸附脱附等温线来确定材料的比表面积和孔径分布，测试仪器为美国康塔仪器公司的 QuadraSorb SI 型比表面分析仪。

2　结果与讨论

2.1　微硅粉的表征与预处理

图1为微硅粉焙烧预处理前后的光学照片。从图1可见，焙烧后其外表面由灰色变为白色，碳含量由3.70% (质量分数，下同)降低至0.11% (表1)，残碳以石墨碳和SiC相存于基体(图6b)。图2a比较了微硅粉在不同焙烧温度下的XRD谱。由图2可见，700 ℃时，微硅粉仍保持非晶态，900 ℃和1 100 ℃时出现了大量鳞石英和方石英。由此说明微硅粉为无定型的SiO_2。因为非晶态更利于还原反应进行，所以选700 ℃焙烧除碳。表1列出了微硅粉预处理前后的杂质含量，而图2b是与之对应的杂质去除率。结合二者可看出，预处理使C的去除率达到97.03%，挥发性杂质P和S分别从0.134 0%和0.255 7%降至0.017 4%和0.022 5%，去除率达87.01%和91.20%。



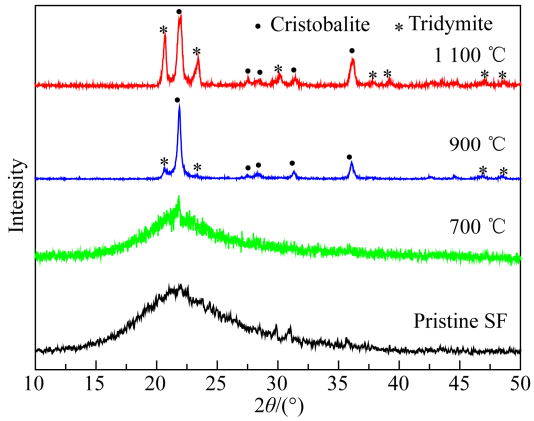
(a) Pristine



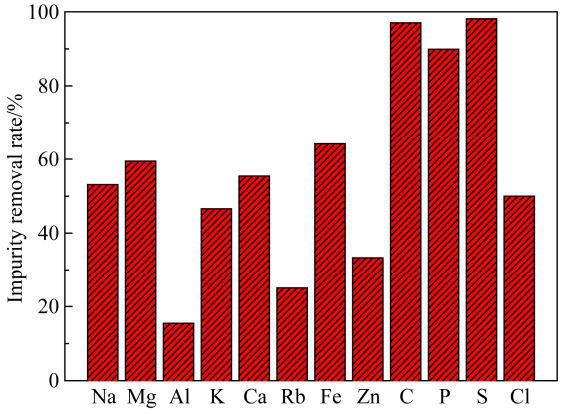
(b) Pretreated SF

图1　初始及焙烧预处理后微硅粉的光学形貌照片

Fig. 1　Optical images of pristine and pretreated silica fume (SF)



(a) XRD patterns of SF treated at different temperatures



(b) Removing ratios of impurities

图 2　初始及提纯预处理微硅粉的晶相及杂质成分变化

Fig. 2　Crystal phases and impurity contents change of pristine and pretreated SF

而半导体杂质B、As含量低于检测限(<0.001 0%)。然而，金属杂质(Na、K、Ca、Fe、Rb、Mg)去除效果并不显著(在50%左右)。不同杂质的去除效果不同，是由于Si冶炼过程中，烟尘中的金属杂质与空气接触后，部分立即被氧化冷凝存于SiO_2晶粒间，难被去除，而位于颗粒表层部分的金属杂质则易被酸浸除。

非金属杂质是因其高蒸气压(低沸点)的特点，导致氧化物的形成被延后而积于 SiO_2 颗粒表层，焙烧过程易被挥发除去。最终，预处理后 SiO_2 含量由92.68%增至 98.05%。低杂质原料为后续镁热还原酸蚀获取高纯晶硅奠定了有利条件。

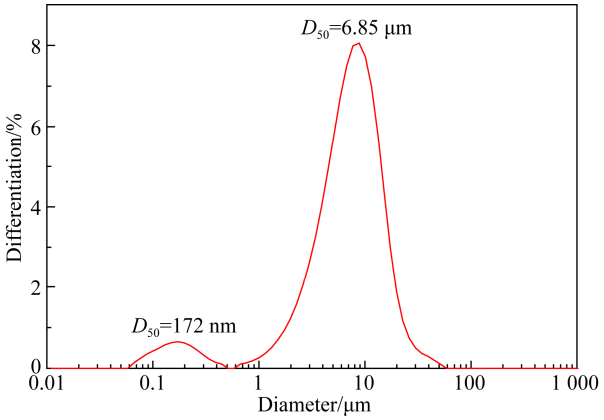
图 3a 为原微硅粉的粒径分布。由图 3 可见，微硅粉的颗粒尺寸分布在 2 个等级，平均粒径在 6.850 μm 和 0.170 μm 左右。从图 3b 和图 3d 可见，粒径 6~11 μm 的团簇是由纳米和亚微米级一次颗粒，经团聚后组成的二次团聚体颗粒。这种独特的颗粒尺寸分布和构造，使其堆积密度达到了 0.3 g/cm^3。

图 3c 是微硅粉预处理前后的 N_2 吸附–脱附等温图，结合图 3a 和图 3b 可见，预处理前微硅粉初级粒子为表面光滑的实心球体，且分布在 20~600 nm 范围内，平均尺寸为 150 nm (从比表面数据推算)。经预处理后球体表面出现了 3.2 nm 的微–介孔道，比表面积由原来的 17.8 m^2/g 增加至 55.0 m^2/g。这是因样品中的碳及其它杂质在预处理过程中被挥发和溶解，使颗粒表面形成了大量孔隙。微硅粉独特的粒子构造为其包覆的形成和还原纯化提供了优势。

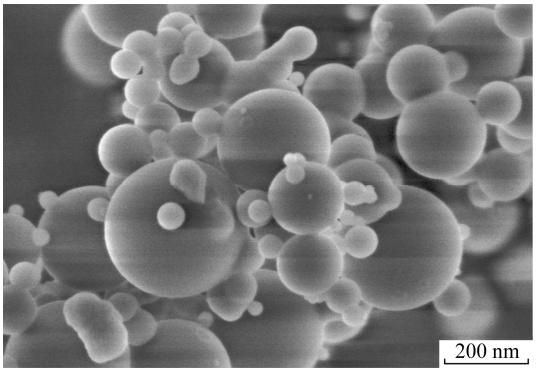
表 1 预处理前后微硅粉的杂质含量

Table 1 Impurity contents of pristine and pretreated SF samples

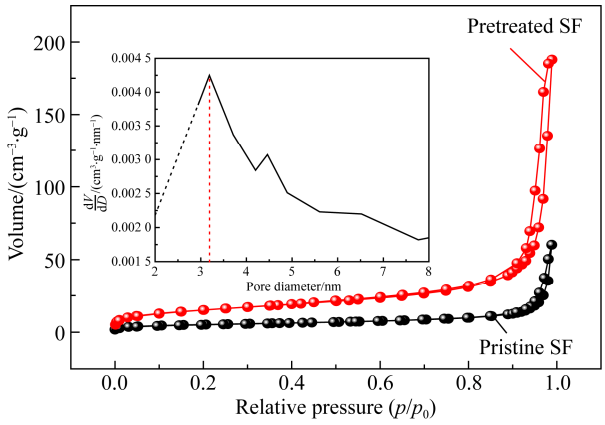
Sample	Mass fraction/%													
	C	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	SiO_2
Pristine SF	3.700 0	0.071 1	0.898 8	0.058 0	0.1 340	0.255 7	0.030 3	1.884 4	0.211 9	0.019 0	0.037 2	0.007 4	0.010 9	92.680 0
Pretreated SF	0.110 0	0.043 0	0.423 8	0.075 1	0.017 4	0.022 5	0.026 9	1.025 6	0.096 8	0.041 6	0.056 2	0.008 2	0.006 6	98.050 0



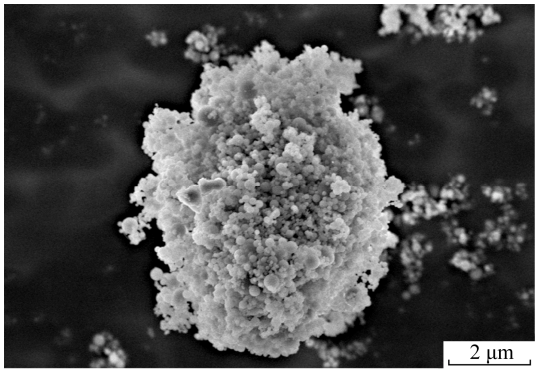
(a) Particle size distribution of pristine SF



(b) SEM image of of pristine SF



(c) N_2 adsorption–desorption isotherm curves and pore-size distribution



(d) Fig. 3(b) in low magnification

D_{50} represents the mean particle size of SF.

图 3 预处理前后微硅粉微观结构表征

Fig. 3 Microstructure characterizations of pristine and pretreated SF

2.2 球磨混料对硅收率及各杂相的影响

将镁粉与预处理的微硅粉球磨混合，干燥后两者形成了致密包覆 Mg@SiO_2–NPs 核壳结构，经镁热反应及酸蚀处理制得晶体硅，如图 4 所示。图 5a 和图 5b 分别是镁粉与预处理的微硅粉经手动和球磨混合后的 FESEM 照片。从图 5a 可见，手动混合中镁粉以“填埋”形式存在于微硅粉颗粒中；而球磨混料的样品中 SiO_2 颗粒以初级粒子形态与镁球紧密接触，并在其表面形成了致密“包裹”，达到了反应物的高度堆积混合。

表 2 比较了 2 种混料的还原—HCl 酸蚀产物的物相组成。从表 2 可见，手动混合料中 Mg_2SiO_4

含量较高，且残存大量未被还原的 SiO_2，还原产物 Si 组成仅约为 61%；球磨混料几乎不含 Mg_2SiO_4 相，残余 SiO_2 低于 10%，还原程度高达 96%，产物中的 Si 组成大于 90%。2 种混料方式的硅收率不同，与反应物间的存在模式有关。镁热还原涉及 2 个独立分步的反应过程[式(1)和式(2)]：反应中 Mg 和 SiO_2 先生成 Mg_2Si，Mg_2Si 再还原 SiO_2 生成 Si[35–36]。在“填埋”式反应中，Mg、SiO_2 存在宏观尺度分布不均匀，造成了局部 Mg_2Si 的富余和 SiO_2 的残余，反应式(2)中富 Mg_2Si 区域挥发 Mg 蒸气并须远距离扩散至富 SiO_2 区反应，这一过程很慢，实际上很少有 SiO_2 能被还原，故整个反应还原程度较低。而残存的 Mg_2Si 易被盐酸浸除，造成硅的损失，导致了硅收率低。“包裹”式意味着 Mg_2Si 相还原是在包裹体内发生，加之微硅粉本身的亚微米尺寸，无须远距离扩散，每个包裹体形成了“微反应器”，每个微反应器的实际 Mg/SiO_2 比与标称值相同。反应结束时，该微反应器既无 Mg_2Si 多余也无 SiO_2 残余，故其反应较为彻底，Si 收率亦高。

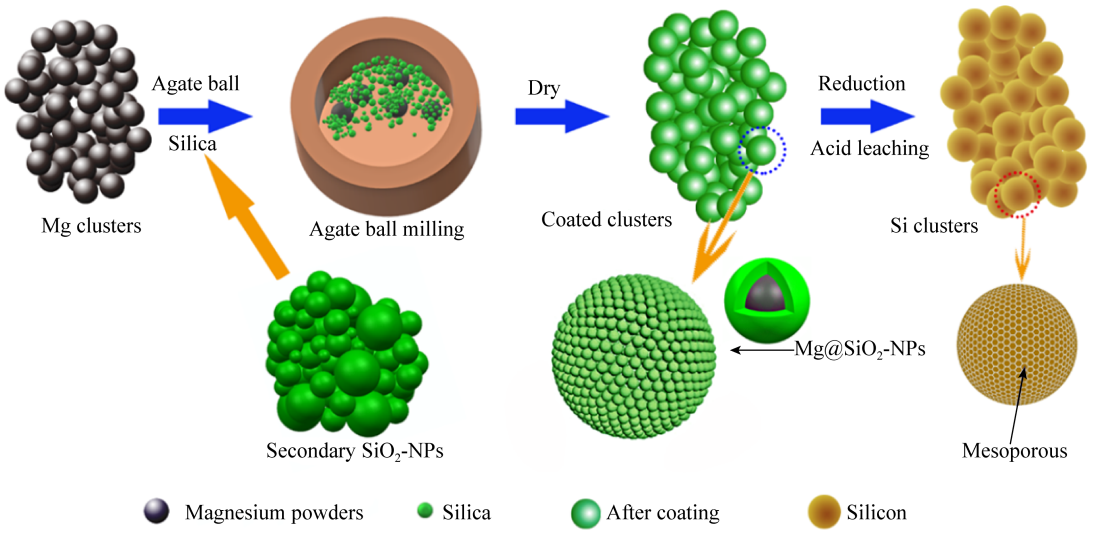
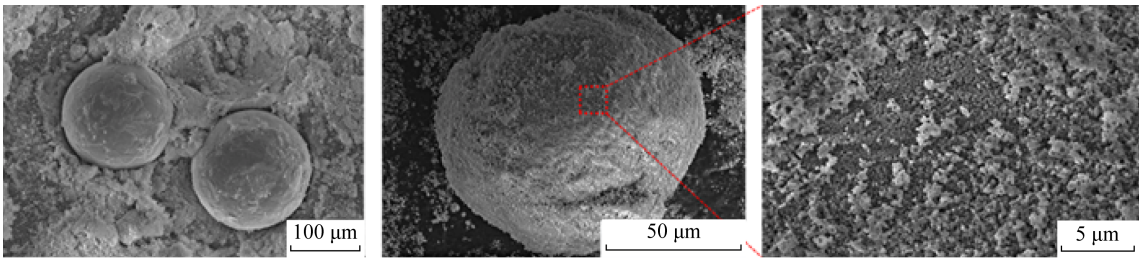


图 4　球磨混料形成 $Mg@SiO_2$–NPs 核壳结构示意

Fig. 4　Schematic illustration of a core–shell structure of $Mg@SiO_2$–nanoparticles (NPs) during the ball milling



(a) Manual mixing (M-M)　(b) Ball-milling (B-M)　(c) B-M in high magnification

图 5　2 种混料方式下镁粉与预处理微硅球混合物的 FESEM 照片

Fig. 5　Field emission (FE) SEM images of magnesium powder and pretreated silicon microsphere mixed by two approaches

表 2　两种混料方式经镁热还原后各物相组成比较

Table 2　Comparisons of phase compositions by two mixing approaches after magnesiothermic reduction reaction (MRR)

Hybrid method	T/℃	t/h	m(Mg):m(SiO_2)	w(Si)/%	w(Mg_2SiO_4)/%	w(SiO_2)/%
Manual	700	5	0.85:1.00	61.19	16.85	21.96
Ball mill	700	5	0.85:1.00	90.74	0.64	8.89

w—mass fraction.

$$2Mg(g)+1/2SiO_2(s)\rightarrow 1/2Mg_2Si(s)+MgO(s) \quad (1)$$

$$1/2Mg_2Si(s)+1/2SiO_2(s)\rightarrow MgO(s)+Si(s) \quad (2)$$

表3是2种还原产物经盐酸酸蚀后的XRF数据。由表3可见，球磨混合的样品杂质含量仅为手动混合的1/8，其中，碱金属(Na、Rb)及半导体杂质含量均低于XRF检测限(0.001 0%)。与还原前相比(表1)，杂质水平降低了1.6%，去除率达80%。还原酸蚀对杂

质的有效去除主要是2方面的原因：1) 700 ℃的反应温度使颗粒表层部分挥发性杂质被二次去除；2)高还原程度下SiO_2几乎被全部转化为Si，原位于SiO_2芯部的杂质经高度还原–酸蚀后大部分被溶解而去除。

与手动混料相比，球磨混合形成的“包裹–微反应器”还原方式，实现了还原产物 Si 组成大于 90%。这意味着 1.000 mol 的 SiO_2 经还原得 0.872 mol 的晶体 Si，而 Mg_2SiO_4 产量仅为 1.800 mmol，其还原程度高达 96%。“包裹–微反应器”模式极大提高了 SiO_2 被还原程度，减少了硅的损失，降低了杂质水平，为后续的酸蚀纯化奠定了有利条件。

表 3 2 种混料经还原–盐酸酸蚀后的杂质含量

Table 3 Content of impurity elements of the MRR and HCl-etched samples by two mixing approaches

Mixing approach	Mass fraction/%										
	Na	Mg	Al	P	S	K	Ca	Fe	Rb	Mn	Total
Manual	0.107 6	1.127 7	0.074 0	0.025 6	0.032 9	1.568 1	0.371 5	0.060 0	0.010 7	0.057 3	3.378 1
Ball mill		0.196 1	0.049 6			0.118 2	0.054 6	0.013 4		0.072 2	0.431 9

2.3 酸蚀除杂过程

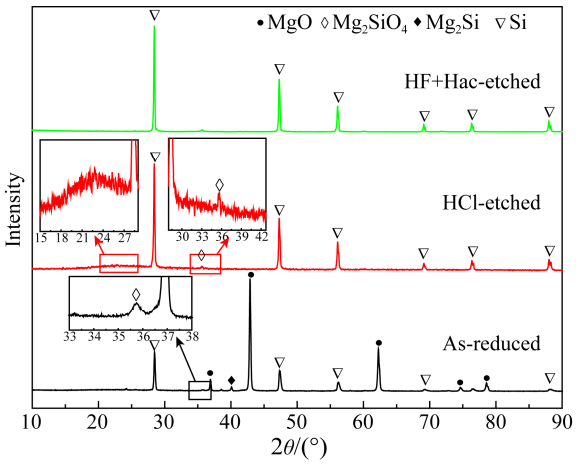
酸蚀第1阶段是以盐酸浸除MgO、Mg_2Si及其它可溶性化合物；第2阶段是除硅酸盐及残余SiO_2。盐酸酸浸的样品经XRD分析表明，MgO、Mg_2Si均已被溶解，但仍残存Mg_2SiO_4和SiO_2(图6a)。为进一步纯化晶体硅，将样品分散于HF+Hac(醋酸)的混合溶液中，Hac起润湿作用[35]。经XRD分析发现Mg_2SiO_4被完全溶解浸除，部分转变为MgF_2 (图6b，$HF+HNO_3$对最终样品硅腐蚀后残渣的XRD谱)。表4为采用等离子发射光谱仪测试的经两步酸蚀纯化后硅中的杂质含量。从表4可见，Mg由原来的0.898 8%降至0.078 5 %，去除率达91.28%，其他杂质含量(Fe、Al、P、Zn)都降至0.010 0%左右，显著低于冶金级硅的杂质水平，最终的硅纯度达99.88%，接近于3 N纯度。

表 4 所制备高纯晶硅的杂质含量

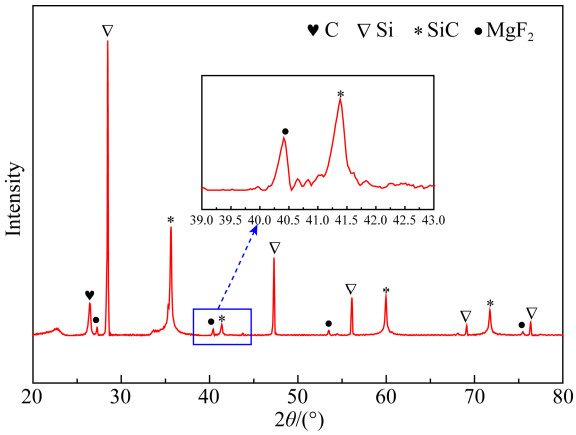
Table 4 Impurity contents of as-prepared crystalline silicon of high-purity *w*/%

Mg	Fe	Al	P	Zn
0.078 5	0.012 4	0.013 0	0.014 8	0.015 4

图7是经酸蚀除杂后的N_2吸附–脱附曲线及表面形貌照片。由图7可见，还原样品经盐酸酸蚀后，比表面积由17.8 m²/g增加到127.0 m²/g，并出现4 nm的微–细介孔，再经混合酸作用后比表面积减小到87.6 m²/g，同时出现了5~30 nm的中介孔和30~100 nm的大介孔。这主要源于含镁相和残余SiO_2的浸除，在硅球粒内形成了大量孔道。这些孔道结构一方面可以促进腐蚀液和硅体表面的充分接触；另一方面它也缩短了内部杂质浸出的扩散距离，提高了杂质的浸出率。经镁热还原及几道酸蚀处理后，微硅粉转变为接近3 N纯度的晶体硅，实现了微硅粉的高价值使用，为后续湿法冶金纯化至6 N级SOG-Si提供了优势条件。



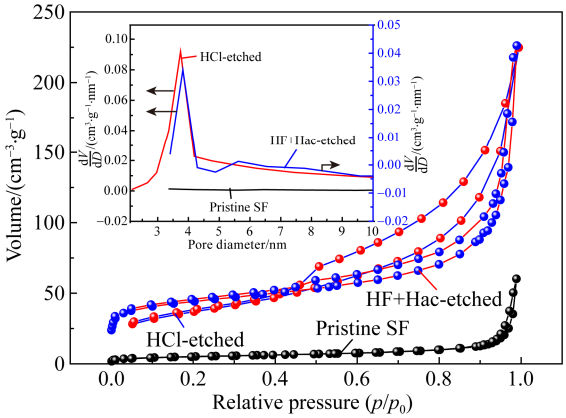
(a) As-reduced, HCl-etched and HF+Hac (acetic acid)-etched samples



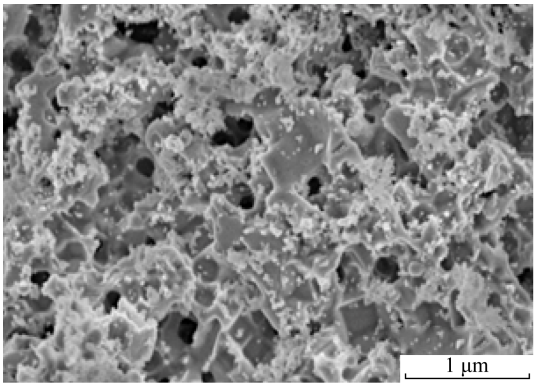
(b) HF+HNO_3-etched samples

图6 不同酸蚀条件下的XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of samples under different acid-etching conditions



(a) N_2 adsorption–desorption isotherms and pore size distribution curves



(b) FESEM image of HF+Hac-etched sample

图 7　经不同工艺处理样品 N_2 吸附–脱附等温线、孔径分布和 SEM 照片

Fig. 7　N_2 adsorption–desorption isotherms and SEM images of HF+Hac-etched sample

以微硅粉为原料经镁热还原及酸蚀处理来制备SOG-Si主要居于以下2点原因：1) 微硅粉半导体杂质(As、P和B)含量极低，适宜作为制备太阳能级硅的高纯原料；2) 微硅粉具有亚微米初级粒子特点，并且本工作的镁热还原程度较高，加之还原酸蚀后硅颗粒形成大量孔道，都有效缩短了杂质的浸出距离，提高了酸蚀液的浸蚀力度和效率。让后续仅一步湿法冶金除杂，就可将其纯化至6N级硅成为了可能。

本工作所用微硅粉纯度未能达到6 N，一方面在于酸蚀形成的MgF_2可能沉积于纳米孔壁内，难以扩散出来被浸除。通过控制Mg^{2+}、F^-浓度，使之满足$c(Mg^{2+})c(F^-)^2 \leqslant 5.16\times10^{-11}$ (MgF_2沉淀条件)[38]，可避免MgF_2的出现，其它杂质(P、Al、Fe、Zn)的出现是因所用原料、药品、实验器具和溶剂，甚至是操作环境等，导致的外部输入性杂质污染。Marchal等[39]也发现了这种污染。如果使用高纯试剂、溶剂和无尘纯净环境，改善酸蚀溶液Mg^{2+}、F^-浓度，通过镁热还原–酸蚀工艺有望获得6N级SOG-Si。Zong等[40]对100 nm内的硅铁颗粒，经酸蚀浸除晶界杂质获得了5 N纯度的硅；Marchal等[39]通过碳热还原稻壳(20~50 nm)后的一步酸浸处理，制备了纯度大于6 N的晶体硅，这说明，Al、Fe等晶界杂质元素在硅颗粒尺寸为纳米尺度时，可以被复合酸蚀浸除至0.000 1%以下，并最终使本工作制备的约3 N级晶体硅经过非根本性改进处理后，便能实现其在太阳能光伏电池板及电子工业集成电路生产方面的应用。同时也可将其拉制成单晶硅，用于高转换率的太阳能电池及半导体器件制造。

3　结论

以硅冶金工业烟尘副产物微硅粉为原料，通过与镁粉球磨混合，形成$Mg@SiO_2$–NPs结构，并经“包裹–微反应器”的镁热反应方式，最终实现了大于96%的还原程度，获得了较高产物 Si 组成(90%以上)。同时，逐步分析了还原产物酸蚀过程中的结构和杂相变化，提出了高还原程度更利于杂质的浸除，最终经两步酸浸过程使杂质去除率达 94%，获得了近 3 N 纯度的晶体硅。

参考文献:

[1] ADEBISI J A, AGUNSOYE J O, BELLO S A, et al. Potential of producing solar grade silicon nanoparticles from selected agro-wastes: A review[J]. Sol Energy, 2017, 142: 68–86.

[2] ZHOU Y N, XUE M Z, FU Z E. Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries[J]. J Power Sources, 2013, 234: 310–332.

[3] SALAH M, MURPHY P, HALL C, et al. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review[J]. J Power Sources, 2019, 414: 48–67.

[4] LIU D, MA J, LONG R, et al. Silicon nanostructures for solar-driven catalytic applications[J]. Nano Today, 2017, 17: 96–116.

[5] 梁叔全, 程一兵, 方国赵, 等. 能源光电转换与大规模储能二次电池关键材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 9(29): 2064–2114.
LIANG Shuquan, CHENG Yibing, FANG Guozhao, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2019, 9(29): 2064–2114.

[6] ZHAO X G, ZHANG Y. Technological progress and industrial performance: A case study of solar photovoltaic industry[J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 81: 929–936.

[7] XU Y, LI J H, TAN Q Y, et al. Global status of recycling waste solar panels: A review[J]. Waste Manage, 2018, 75: 450–458.

[8] SHUBBAK M H. Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends[J]. Renew Sust Energ Rev, 2019, 115: 109383.

[9] GOODRICH A, HACKE P, WANG Q, et al. Wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in

manufacturing costs[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2013, 114: 110–135.

[10] JIANG T T, XU X Y, CHEN G Z. Silicon prepared by electro-reduction in molten salts as new energy materials[J]. J Energy Chem, 2020, 47: 46–61.

[11] XI F S, LI S Y, MA W H, et al. Removal of impurities from metallurgical grade silicon with metal assisted chemical leaching[J]. Hydrometallurgy, 2018, 178: 250–255.

[12] DELANNOY Y. Purification of silicon for photovoltaic applications[J]. J Cryst Growth, 2011, 61–67.

[13] DANIEL F G, BUSTINZA I R, CARMEN G G, et al. Concentrated solar energy applications in materials science and metallurgy[J]. Sol Energy, 2018, 170: 520–540.

[14] 吴宝珍, 吴复忠, 金会心, 等. 硅基锂离子电池负极材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(8): 2600–2606.
WU Baozhen, WU Fuzhong, JIN Huixin, et al. J Rare Metal Mater Eng (in Chinese), 2018, 47(8): 2600–2606.

[15] BUCHOVSKA I, LIASKOVSKIY O, VLASENKO T, et al. Different nucleation approaches for production of high-performance multi-crystalline silicon ingots and solar cells[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2017, 159: 128–135.

[16] 葛胜涛, 谭操, 段红娟, 等. 熔盐镁热还原制备 SiC 纳米粉体及其氧化动力学[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(6): 813–817.
GE Shengtao, TAN Cao, DUAN Hongjuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 813–817.

[17] WU H, DU N, SHI X X, et al. Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life[J]. J Power Sources, 2016, 331: 76–81.

[18] SHEN Y F. Rice husk silica-derived nanomaterials for battery applications: A literature review[J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(5): 995–1004.

[19] JEONG J H, KIM K H, JUNG D W, et al. High-performance characteristics of silicon inverse opal synthesized by the simple magnesium reduction as anodes for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 300: 182–189.

[20] PRANEETHA S, MURUGAN A V. Development of sustainable rapid microwave assisted process for extracting nanoporous Si from earth abundant agricultural residues and their carbon-based nanohybrids for lithium energy storage[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 3(2): 224–263.

[21] PRENTICE L H, HAQUE N. Magsonic™ carbothermal technology compared with the electrolytic and pidgeon processes[C]// MATHAUDHU S N, Sillekens W H, Neelameggham N R, eds. Magnesium Technology 2012. Cham: Springer, 2012: 37–41.

[22] DUHAIME P, MERCILLE P, PINEAU M. Electrolytic process technologies for the production of primary magnesium[J]. Trans Instn Min Metall, 2002, 111(8): 53–55.

[23] LIU N, HUO K F, MCDOWELL M T, et al. Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes[J]. Sci Rep, 2013, 3:1919.

[24] KIM W S, HWA Y, SHIN J H, et al. Scalable synthesis of silicon nanosheets from sand as an anode for Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2014, 6(8): 4297–4302.

[25] AHN J, LEE D H, KANG M S, et al. Sea sand-derived magnesium silicide as a reactive precursor for silicon-based composite electrodes of lithium-ion battery[J]. Electrochim Acta, 2017, 245: 893–901.

[26] JUNG D S, RYOUA M H, SUNG Y J, et al. Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2013, 110(30): 12229–12234.

[27] BARATI M, SARDER S, MCLEAN A, et al. Recovery of silicon from silica fume[J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(1): 18–23.

[28] ZHENG J, YANG G, SHUAI L, et al. Controlled scalable synthesis of yolk-shell structured large-size industrial silicon with interconnected carbon network for lithium storage[J]. Electrochim Acta, 2018, 283: 1702–1711.

[29] 袁野, 和晓才, 崔涛, 等. 化学级工业硅脱杂试验研究[J]. 湿法冶金, 2016, 35(1): 55–66.
YUAN Ye, HE Xiaocai, CUI Tao, et al. Hydrometallurgy (in Chinese), 2016, 35(1): 55–66.

[30] FAN Z L, DHANABALAN A, CHEN W, et al. Mesoporous silicon anodes prepared by magnesiothermic reduction for lithium ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158(9): 1055–1059.

[31] SIDDIQUE R, CHAHAL N. Use of silicon and ferrosilicon industry by-products (silica fume) in cement paste and mortar[J]. Resour Conserv Recycl, 2011, 55(8): 739–744.

[32] SIDDIQUE R. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties[J]. Resour Conserv Recycl, 2011, 55(11): 923–932.

[33] WANG X, HUANG J, DAI S B, et al. Investigation of silica fume as foam cell stabilizer for foamed concrete[J]. Constr Build Mater, 2020, 237: 117514.

[34] MEHTA A, ASHISH D K. Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review[J]. J Build Eng, 2019, 100888.

[35] 王文广, 许笑目, 李斌, 等. 镁热还原气相法白炭黑制备纳米硅及其电化学性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(12): 2219–2226.
WANG Wenguang, XU Xiaomu, LI Bin, et al. J Inorg Chem (in Chinese), 2018, 34(12): 2219–2226.

[36] 王静, 陈志柠, 郭玉忠, 等. 有序介孔硅/碳复合结构负极材料的制备与电化学性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(3): 313–319.
WANG Jing, CHEN Zhining, GUO Yuzhong, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2018, 33(3): 313–319.

[37] LIU X G, COXON P R, PETERS M, et al. Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications[J]. J Energy Environ Sci, 2014, 7(10): 3223–3263.

[38] DEAN J A. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill Inc, 1999, within Table 8.6.

[39] MARCHAL J C, KRUGIII D J, MCDONNELL P, et al. A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source[J]. Green Chem, 2015, 17(7): 3931–3940.

[40] ZONG L Q, ZHU B, LU Z D, et al. Nanopurification of silicon from 84% to 99.999% purity with a simple and scalable process[J]. Proc Natl Acad Sci, 2015, 112(44): 13473–13475.