

# 熔盐电解二氧化硅制备低硼磷铝硅合金

管晋钊<sup>1</sup>, 刘爱民<sup>1,2</sup>, 徐君莉<sup>3</sup>, 石忠宁<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 3. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 分别采用高纯石墨和 Fe-Ni 合金为阳极, 在 960 ℃ 的冰晶石熔盐中电解 SiO<sub>2</sub> 制备低硼磷铝硅合金, 研究电流密度和 SiO<sub>2</sub> 添加量对电流效率、阴极产物成分和 B、P 杂质含量的影响规律, 并利用 XRD 和 SEM 表征阴极产物的物相组成和微观形貌。结果表明, 以石墨为阳极时, 当电流密度从 0.5 A/cm<sup>2</sup> 增大到 0.9 A/cm<sup>2</sup> 时, 阴极产物中 w[Si] 从 0.75% 增大到 15.17%, 电流效率从 2.58% 增大到 38.06%; B 和 P 的最低质量分数分别为  $3 \times 10^{-6}$  和  $7 \times 10^{-6}$ 。以 Fe-Ni 合金为阳极时, 当 SiO<sub>2</sub> 添加量从 2% 增大到 6% 时, 阴极产物中 w[Si] 从 3.19% 增大到 19.86%, 电流效率从 12.43% 增大到 70.48%; B 和 P 的最低质量分数分别为  $6 \times 10^{-6}$  和  $11 \times 10^{-6}$ ; 阴极产物的物相组成为铝、硅和铝硅合金。

**关 键 词:** 熔盐电解; 冰晶石; 二氧化硅; 硼磷; 铝硅合金

中图分类号: TG 146.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)09-1298-07

## Preparation of Al-Si Alloy with Low Concentration of Boron and Phosphorus by Molten Salt Electrolysis of Silica

GUAN Jin-zhao<sup>1</sup>, LIU Ai-min<sup>1,2</sup>, XU Jun-li<sup>3</sup>, SHI Zhong-ning<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHI Zhong-ning, E-mail: znshi@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Low-boron(B)/phosphorus(P) Al-Si alloys were prepared by electrolysis of silica in cryolite melts at 960 ℃ using high-purity graphite and Fe-Ni alloy as anodes. The effects of current density and the addition amount of silica to the melts on current efficiency, cathode composition, and impurity (B and P) contents were investigated. The phase composition and microstructure of the cathode product were characterized by XRD and SEM. The results showed that when using graphite anode, the silicon contents in the cathode product increased from 0.75% to 15.17% as the current density increased from 0.5 A/cm<sup>2</sup> to 0.9 A/cm<sup>2</sup>, and the current efficiency increased from 2.58% to 38.06%. The minimum contents of B and P were  $3 \times 10^{-6}$  and  $7 \times 10^{-6}$ , respectively. Using Fe-Ni alloy anode, the silicon contents in the cathode product increased from 3.19% to 19.86%, and the current efficiency increased from 12.43% to 70.48% when the addition amount of silica increased from 2% to 6%. The minimum contents of B and P were  $6 \times 10^{-6}$  and  $11 \times 10^{-6}$ , respectively. The phase compositions of the cathode product were Al, Si, and Al-Si alloy.

**Key words:** molten salt electrolysis; cryolite; silica; boron and phosphorus; Al-Si alloy

不可再生能源日益减少, 难以支撑全球经济高速增长的需求, 因此需要寻找替代的可再生能

源改变能源结构。太阳能以分布广泛、储量丰富、清洁无污染等优点成为解决能源危机的首选新能

收稿日期: 2018-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574071); 国家重点研发计划项目(2017YFC0805100); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N172502003)。

作者简介: 管晋钊(1992-), 男, 湖北黄冈人, 东北大学博士研究生; 石忠宁(1975-), 男, 广西都安人, 东北大学教授, 博士生导师。

源,而太阳能利用的关键是制造低成本的光电转换材料器件——光伏太阳能电池板,因而需要低成本的太阳能级多晶硅材料. 目前生产多晶硅的主流方法是改良西门子法,成本较高. 冶金法是一种从冶金级硅直接提纯制备太阳能级硅的新工艺,根据冶金级硅中硅与杂质的物理化学性质的不同,采用定向凝固、真空蒸馏等方法提纯硅. 其中定向凝固法利用杂质元素在固体硅和液体硅中的溶解度不同,可有效除去冶金级硅中 Fe, Ni, Cu, Ti 和 Al 等分凝系数远远小于 1 的杂质元素,但对分凝系数接近于 1 的 B 和 P 除去效果不明显<sup>[1]</sup>.

熔盐电解法可获得 Al – Si 合金和冶金级硅,为太阳能级多晶硅的制备提供原料. Nohira 等以固态 SiO<sub>2</sub> 为阴极,在 850 ℃ 的 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中电解,阴极产物经 1 500 ℃ 真空熔炼后得到  $w[\text{Si}]$  为 99.80% 的硅<sup>[2-3]</sup>. Sakanaka 等在 600 ℃ 下的 LiF – NaF – KF 熔盐中电解 SiO<sub>2</sub>,以 Ag 为工作电极,在 0.2 V(vs. K/K<sup>+</sup>) 下电解 1 h,得到厚度为 1 μm 的硅膜<sup>[4]</sup>. de Mattei 等在 1 450 ℃ 下的 BaO – BaF<sub>2</sub> 熔盐中电解 SiO<sub>2</sub>,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  为 99.97%,电解过程的电流效率较低(15% ~ 22%)<sup>[5]</sup>. Hu 等以 Mo 为阴极,在 1 300 ℃ 下的 BaF<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> 熔盐中电解 SiO<sub>2</sub>,电解 8 h 后阴极产物的物相组成为 Si 和 MoSi<sub>2</sub><sup>[6]</sup>. Cai 等在 800 ℃ 下的 NaCl – KCl – NaF 熔盐中电解 SiO<sub>2</sub>,发现 Si 的沉积电位为 –0.64 V(vs. Pt),且 Si 的电化学还原为一步四电子转移过程<sup>[7]</sup>. 于旭光等在 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔盐体系中电解 SiO<sub>2</sub>,阴极为液态金属 Al,得到  $w[\text{Si}]$  为 31% 的 Al – Si 合金<sup>[8]</sup>. Oishi 等在 1 000 ℃ 的 NaF – AlF<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> 熔盐中电解制备 Al – Si 合金,阴极电流效率为 46%,Al – Si 合金通过盐酸酸浸得到  $w[\text{Si}]$  为 99% 的产物<sup>[9]</sup>. 此外,Grjotheim 等、铁军等、贾明等和 Sokhanvaran 等研究了冰晶石熔盐体系中 SiO<sub>2</sub> 的电化学还原机理,认为 Si(IV) 离子在熔盐中的电化学还原过程分两步进行,即 Si(IV) 首先被还原成 Si(II),然后 Si(II) 被还原成金属 Si<sup>[10-14]</sup>.

以传统消耗性碳素材料为阳极进行电解时,阳极消耗且产生大量的 CO<sub>2</sub>,同时还会带入一定量的 B, P 等杂质进入电解质,导致阴极产物硅中的 B, P 杂质含量升高,为后续的硅提纯增加难度. 如果在源头上减少甚至杜绝 B, P 的进入,则可节约后续除杂成本. 因此,本文选用 B, P 含量极微的高纯石墨和 Fe – Ni 合金为阳极,以铝液为阴极,在冰晶石熔盐中电解 SiO<sub>2</sub> 制备 Al – Si 合

金. 通过酸洗或者造渣精炼,可有效分离 Al – Si 合金中的 Al 和 Si<sup>[15-16]</sup>. 另外,以 Fe – Ni 合金为阳极电解 SiO<sub>2</sub> 将引入少量 Fe 和 Ni,但是 Al, Fe 和 Ni 等金属杂质的分离比 B 和 P 的分离容易很多.

## 1 实验材料和实验方法

实验所用 SiO<sub>2</sub> 购买于国药集团化学试剂有限公司,冰晶石和无水 AlF<sub>3</sub> 购买于多氟多化工股份有限公司,铝锭购买于中国铝业抚顺铝业有限公司. 实验之前,需将 SiO<sub>2</sub>、冰晶石和 AlF<sub>3</sub> 等化学试剂在 400 ℃ 下烘干 4 h,以除去试剂中的水分和挥发性杂质. 电解实验所用的电解质为分子比 2.2 的冰晶石熔盐,即 52.7% NaF – 47.3% AlF<sub>3</sub> 熔盐.

电解实验在碳化硅电阻炉中进行,并提供氩气保护性气氛. 实验采用石墨坩埚为容器,阳极材料分别选用高纯石墨和 56% Fe – 44% Ni 合金,阴极为液态金属 Al. 石墨坩埚的内侧由刚玉套绝缘,阳极和阴极的导杆分别连接直流稳压电源的正极和负极. 极距为 40 mm,电解温度为 960 ℃,电解时间为 4 h,阳极电流密度为 0.5 ~ 0.9 A/cm<sup>2</sup>. 电解结束后,待试样完全冷却,取出合金,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)对阴极产物的化学成分进行分析,采用 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电镜(SEM)对产物的物相组成和微观形貌进行表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨阳极熔盐电解二氧化硅

为了研究电流密度对石墨阳极电解 SiO<sub>2</sub> 的阴极产物和电流效率的影响,选择阳极电流密度为 0.5 ~ 0.9 A/cm<sup>2</sup>,其他参数保持一致. 采用 XRF 分析阴极产物的化学组成,结果如表 1 所示. 当阳极电流密度为 0.5 A/cm<sup>2</sup> 时,阴极产物中硅的  $w[\text{Si}]$  最小,为 0.75%;当阳极电流密度为 0.8, 0.9 A/cm<sup>2</sup> 时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  达到 10% 以上. 当阳极电流密度从 0.5 A/cm<sup>2</sup> 增大到 0.9 A/cm<sup>2</sup> 时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  从 0.75% 增大到 15.17%. 根据法拉第定律,随着电解过程的电流密度增大,在阴极会电解产生更多的硅,而收集过程硅的损失量大致相同,因而产物中  $w[\text{Si}]$  随电流密度的增大而增大.

表 1 不同阳极电流密度下石墨阳极电解 SiO<sub>2</sub> 所得阴极产物的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of cathode product by electrolysis of silica using graphite anode and various anode current densities( mass fraction)

元素	阳极电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )				
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Al	99.25	98.56	97.72	89.55	84.83
Si	0.75	1.44	2.27	10.45	15.17

不同电流密度下电解 SiO<sub>2</sub> 的电流效率各不相同. 根据法拉第定律计算电解 SiO<sub>2</sub> 过程的电流效率,如式(1)所示:

电流效率 =  $m/m_1 = m/(0.2619 \times It) \times 100\%$  .

(1)

式中: $m$  为实际电解得到的产物中硅的质量, g; $m_1$  为理论计算得到的产物中硅的质量, g; $I$  为电解过程的电流, A; $t$  为电解时间, h;0.2619 为硅的电化学当量,单位为  $\text{g}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .

不同电流密度下电解的电流效率计算结果如图 1 所示. 当阳极电流密度为 0.5 A/cm<sup>2</sup> 时,电流效率达到最小值(2.58%),其增长趋势与阴极产物中  $w[\text{Si}]$  的增长趋势几乎一致,即电流效率随着电流密度的增大而增大. 当阳极电流密度为 0.9 A/cm<sup>2</sup> 时,电流效率达到最大值(38.06%). 在冰晶石-氧化铝体系中电解铝,也发现有类似的现象,即在一定的电流密度范围内,电流效率随

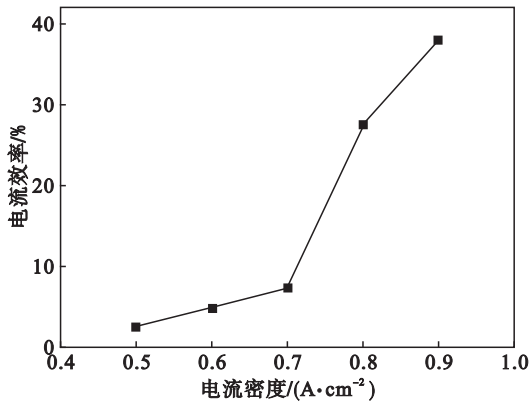


图 1 冰晶石熔盐中石墨阳极电解 SiO<sub>2</sub> 的过程中电流效率随电流密度的变化曲线

Fig. 1 Relationship between current efficiency and current density during electrolysis of silica using graphite as anode in cryolite melts

着电流密度增大而提高. 与工业铝电解的电流效率相比(>90%),本实验电解过程的电流效率偏低(<40%),主要原因是金属硅在电解质中的溶解和损失,且高价离子 Si(IV) 被还原与低价离子

Si(II) 被氧化的电流空耗也会导致电流效率降低.

为了研究 SiO<sub>2</sub> 的添加量对阴极产物和电流效率的影响,电解过程 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 2% ~ 6% (质量分数),其他参数保持一致. 采用 XRF 分析阴极产物中 Al 和 Si 的质量分数,结果如表 2 所示. 当 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 2% 时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  最小,为 1.76%;当 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 6% 时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  达到 11.92%. 当 SiO<sub>2</sub> 的添加量从 2% 增大到 6% 时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  从 1.76% 增大到 11.92%. 当阳极电流密度和电解时间固定不变时,如果 SiO<sub>2</sub> 的添加量较小, Si(IV) 扩散的速度跟不上阴极反应消耗 Si(IV) 的速度,容易发生浓差极化而不利于硅的沉积,导致产物中  $w[\text{Si}]$  较小.

表 2 在不同 SiO<sub>2</sub> 添加量下石墨阳极电解 SiO<sub>2</sub> 所得阴极产物的化学组成(质量分数)

Table 2 Chemical composition of cathode product by electrolysis of silica using graphite anode with various initial concentration of silica( mass fraction)

元素	熔盐中 SiO <sub>2</sub> 的添加量				
	2	3	4	5	6
Al	98.24	94.98	89.52	88.82	88.08
Si	1.76	5.02	10.48	11.18	11.92

由表 2 的数据可计算电解 SiO<sub>2</sub> 过程的电流效率,如图 2 所示. 当熔盐中 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 2% 时,电流效率仅为 5.32%. 当 SiO<sub>2</sub> 的添加量从 2% 增大到 6% 时,电解过程的电流效率从 5.32% 增大到 30.04%. 提高电解质中 SiO<sub>2</sub> 的质量分数,可防止浓差极化和杂质金属的析出,有助于硅的沉积,从而提高电流效率.

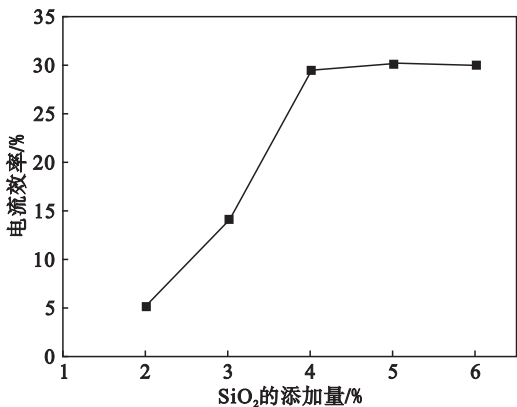


图 2 电流效率随 SiO<sub>2</sub> 的添加量(质量分数)的变化曲线

Fig. 2 Relationship between current efficiency and silica concentration

对阴极产物进行 XRD 分析,如图 3 所示. 当电流密度为  $0.7\text{ A/cm}^2$  时,阴极产物的物相组成为 Al, Si 和  $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ , 其中 Si 所对应的衍射峰较小,这是因为电流密度为  $0.7\text{ A/cm}^2$  时阴极产物中  $w[\text{Si}]$  较小 ( $2.27\%$ ). 当电流密度为  $0.8$ ,  $0.9\text{ A/cm}^2$  时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  较大 (分别为  $10.45\%$  和  $15.17\%$ ),因而在 XRD 图谱中 Si 所对应的衍射峰强度增加.

为了分析阴极产物的微观形貌和元素分布,对其进行扫描电镜和能谱分析. 图 4 是电流密度为  $0.5\text{ A/cm}^2$  时阴极产物 SEM 图和 EDS 图谱,图中有 2 个不同的相区,分别呈灰黑色和灰白色. 对图 4a 中 2 个不同相区进行 EDS 分析,结果表明 A 点所示的区域为铝基体, B 点所示的灰白色

区域为 Al – Si 合金相区,其中  $w[\text{Al}]$  和  $w[\text{Si}]$  分别为  $77.18\%$  和  $22.82\%$ .

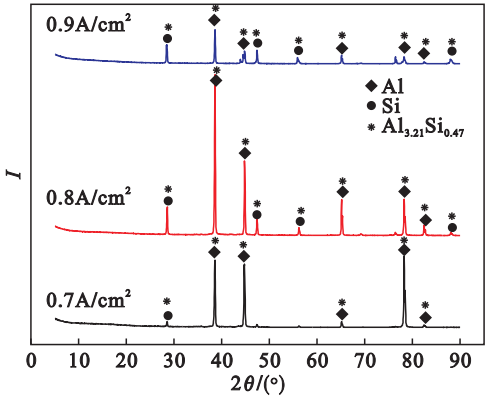


图 3 电流密度为  $0.7 \sim 0.9\text{ A/cm}^2$  时阴极产物的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of cathode products by electrolysis at current density of  $0.7 \sim 0.9\text{ A/cm}^2$

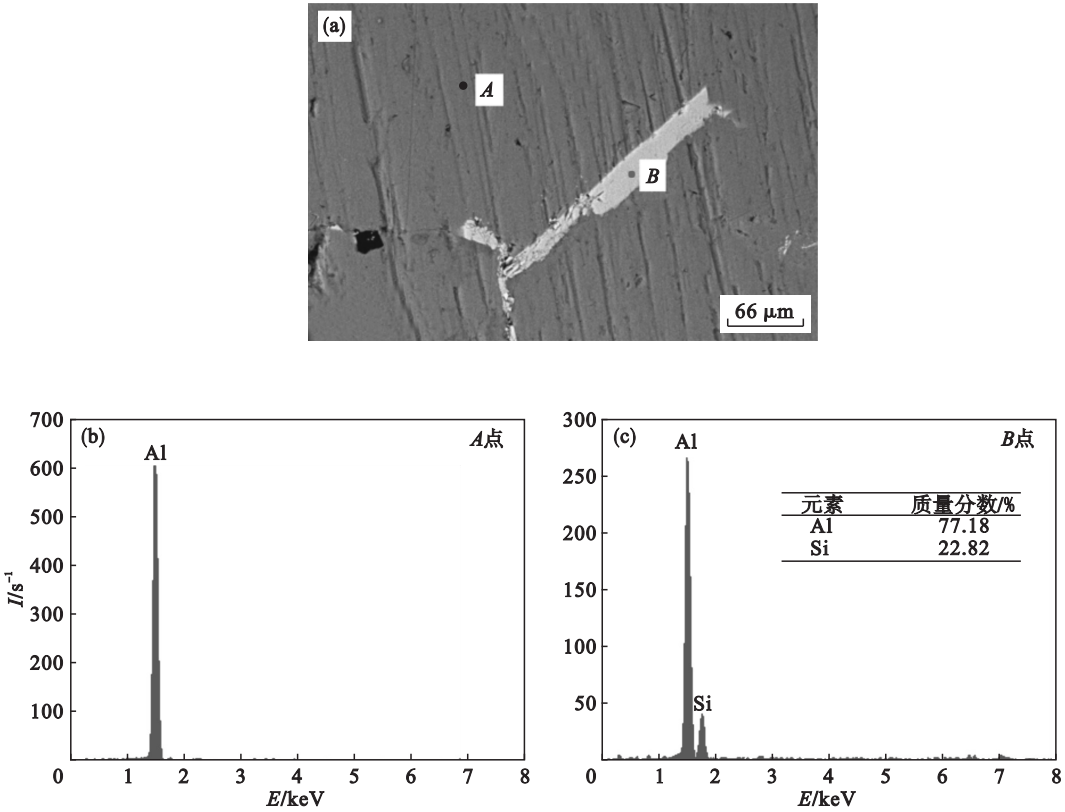


图 4 电流密度为  $0.5\text{ A/cm}^2$  时阴极产物 SEM 和 EDS 图  
Fig. 4 SEM image and EDS patterns of cathode product obtained by electrolysis at current density of  $0.5\text{ A/cm}^2$   
(a)—SEM 图; (b)—A 点 EDS 图; (c)—B 点 EDS 图.

2.2 惰性阳极熔盐电解二氧化硅

当阳极材料为  $56\% \text{ Fe} - 44\% \text{ Ni}$  合金,为了研究熔盐中  $\text{SiO}_2$  的添加量对阴极产物和电流效率的影响,电解过程熔盐中  $\text{SiO}_2$  的添加量为  $2\% \sim 6\%$  (质量分数),其他参数保持一致. 采用 XRF 分析阴极产物中 Al 和 Si 的质量分数,结果如表 3 所示. 当熔盐中  $\text{SiO}_2$  的添加量为  $2\%$  时,合金产

物中  $w[\text{Si}]$  最小,为  $3.19\%$ ;当  $\text{SiO}_2$  的添加量为  $6\%$  时,合金中  $w[\text{Si}]$  达到  $19.86\%$ . 当  $\text{SiO}_2$  的添加量从  $2\%$  增大到  $6\%$  时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  从  $3.19\%$  增大到  $19.86\%$ .  $\text{Fe} - \text{Ni}$  阳极在电解过程发生化学腐蚀或者电化学腐蚀,导致电解质存在少量的  $\text{Fe}(\text{III})$  和  $\text{Ni}(\text{II})$  并扩散至阴极发生电沉积,因而阴极产物中还含有少量的 Fe 和 Ni.



表 3 不同 SiO<sub>2</sub> 添加量下 Fe – Ni 阳极电解 SiO<sub>2</sub> 所得阴极产物的化学组成 (质量分数)

Table 3 Chemical composition of cathode product by electrolysis of silica using Fe-Ni anode with various addition amount of silica (mass fraction) %

元素	熔盐中 SiO <sub>2</sub> 的添加量				
	2	3	4	5	6
Al	95.80	87.14	85.03	85.79	74.92
Si	3.19	12.44	13.95	13.80	19.86
Fe	0.99	0.40	0.94	0.39	0.37
Ni	0.01	0.01	0.08	0.01	4.85

冰晶石熔盐中 Fe – Ni 阳极电解 SiO<sub>2</sub> 过程中电流效率与 SiO<sub>2</sub> 添加量的关系如图 5 所示. 当熔盐中 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 2% 时, 电流效率达到最小

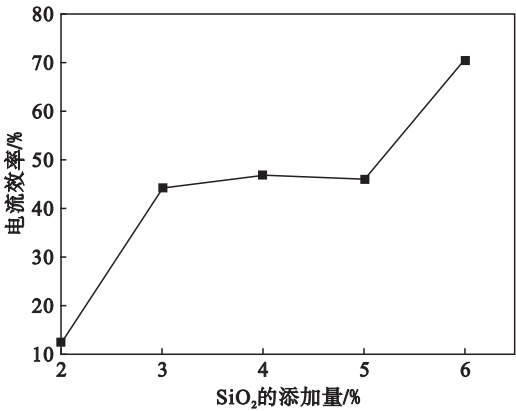


图 5 冰晶石熔盐中 Fe – Ni 阳极电解 SiO<sub>2</sub> 的过程中电流效率随 SiO<sub>2</sub> 添加量的变化曲线

Fig. 5 Relationship between current efficiency and silica concentration during electrolysis of silica in cryolite melts using Fe-Ni alloy as anode

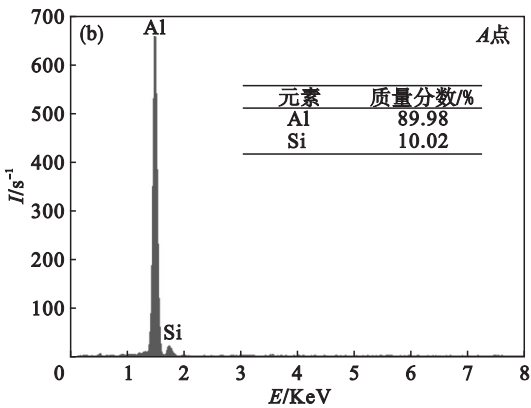
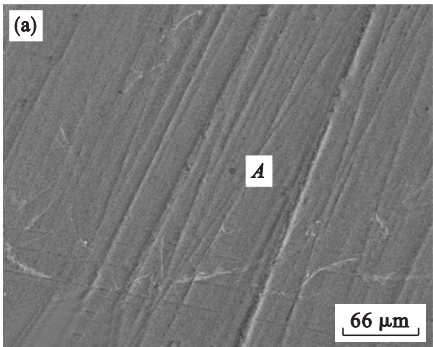


图 7 熔盐中 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 5% 时阴极产物的 SEM 和 EDS 图

Fig. 7 SEM image and EDS pattern of cathode product obtained by electrolysis at silica concentration of 5%

(a)—阴极产物 SEM 图; (b)—A 点 EDS 图.

为了验证图 7 的结果,对阴极产物进行 SEM 面扫描,如图 8 所示. 结果表明阴极产物的主要元素组成为 Al 和 Si,分布均匀,而且 Al 元素的分布

值,为 12.43% . Fe – Ni 阳极电解 SiO<sub>2</sub> 过程的电流效率随着 SiO<sub>2</sub> 的添加量的增大而增大,这与阴极产物中  $w[\text{Si}]$  的增长趋势几乎一致.

对阴极产物进行 XRD 检测,结果如图 6 所示. 当熔盐中 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 5% 时,产物的物相组成为 Al, Si 和  $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ , 其中金属 Si 的衍射峰明显,这与表 3 所对应的结果一致.

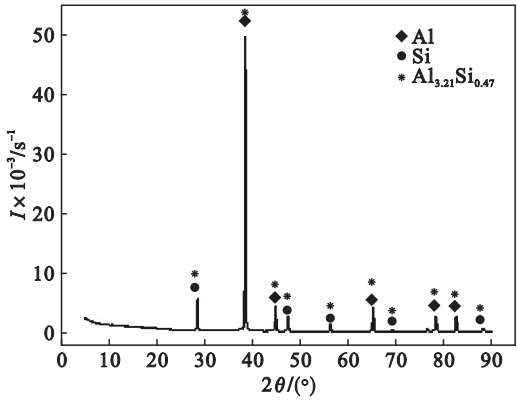


图 6 熔盐中 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 5% 时阴极产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of cathode product obtained by electrolysis at silica concentration of 5%

当 SiO<sub>2</sub> 的添加量为 5% 时,对阴极产物进行 SEM 和 EDS 分析,如图 7 所示,没有发现不同的相区,说明阴极产物中各元素的分布较均匀. 结合 EDS 图谱分析(如图 7b 所示)可知,图 7a 中 A 点为 Al – Si 合金相,其中  $w[\text{Al}]$  和  $w[\text{Si}]$  分别为 89.98% 和 10.02% . 由此可见,当阳极为 Fe – Ni 合金时,冰晶石熔盐中电解 SiO<sub>2</sub> 可得到  $w[\text{Si}]$  为 10.02% 的 Al – Si 合金.

比 Si 元素更为密集. Fe 元素和 Ni 元素很少,且分布较为分散,说明阴极产物中  $w[\text{Fe}]$  和  $w[\text{Ni}]$  较小. 根据 XRF 检测结果,当熔盐中 SiO<sub>2</sub> 的添加量

为 5% 时,电解得到的阴极产物中  $w[\text{Al}]$ ,  $w[\text{Si}]$ ,  $w[\text{Fe}]$  和  $w[\text{Ni}]$  分别为 85.79%, 13.80%, 0.39% 和 0.01%。因此,SEM 面扫描的分析结果与表 3 (XRF 分析结果) 和图 7 (EDS 点分析) 的分析结果一致。

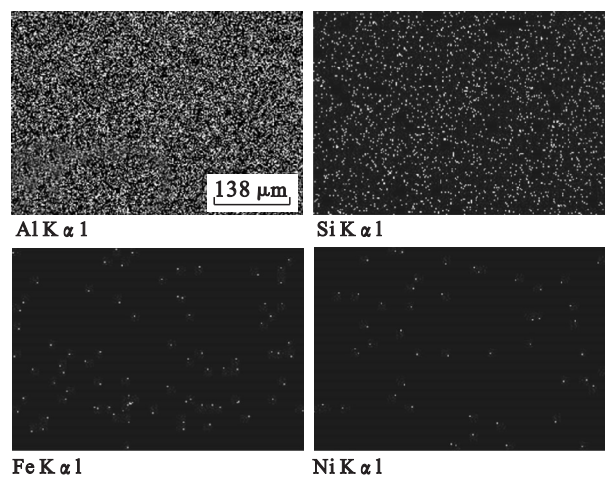


图 8 熔盐中  $\text{SiO}_2$  的添加量为 5% 时阴极产物 SEM 面扫描图

Fig. 8 SEM mapping images of cathode product obtained by electrolysis at silica concentration of 5%

### 2.3 阴极产物中硼磷杂质的影响规律

经 ICP 检测分析,高纯石墨阳极中 B 和 P 质量分数分别为  $0.6 \times 10^{-6}$  和  $6 \times 10^{-6}$ , 而 56% Fe – 44% Ni 合金阳极中 B 和 P 质量分数分别为  $0.1 \times 10^{-6}$  和  $21 \times 10^{-6}$ 。采用 ICP 分析不同电流密度下电解得到的阴极产物中杂质元素 B, P 的含量,结果如图 9 所示。以高纯石墨为阳极,当电流密度为  $0.6 \text{ A/cm}^2$  时阴极产物中 B 和 P 的质量分数最低,分别为  $3 \times 10^{-6}$  和  $7 \times 10^{-6}$ ;当电流密度为  $0.8 \text{ A/cm}^2$  时阴极产物中 B 和 P 的质量分数最高,分别为  $7 \times 10^{-6}$  和  $12 \times 10^{-6}$ ;随着电流密度增大,阴极产物中 B 和 P 的含量有增大的趋势。在高温熔盐电解质中,B 和 P 均以离子的形态存在(例如  $\text{BF}_4^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  等),其部分电迁移或者扩散到阴极液态铝附近,最终在阴极被还原进入阴极产物中。随着电流密度增大,有利于加速含有 B 和 P 的离子电迁移到阴极;另外,随着电流密度增大,电解质体系中局部温度升高,含有 B 和 P 的离子在熔盐中的溶解度增大,分子运动加快,扩散到阴极的含有 B 和 P 的离子增多,有利于增大阴极还原出的 B 和 P 的含量。因此,阴极产物中 B 和 P 的含量随着电流密度的增大而增大。

以 56% Fe – 44% Ni 合金为阳极,当电流密度为  $0.5 \text{ A/cm}^2$  时阴极产物中 B 和 P 的质量分数

最低,分别为  $6 \times 10^{-6}$  和  $11 \times 10^{-6}$ ;当电流密度为  $0.9 \text{ A/cm}^2$  时阴极产物中 P 的质量分数最高,达  $29 \times 10^{-6}$ ;随着电流密度增大,阴极产物中 P 的质量分数有增大的趋势,而 B 的质量分数稳定在  $10 \times 10^{-6}$  以下。与石墨阳极的阴极产物相比,以 56% Fe – 44% Ni 合金为阳极电解得到的阴极产物中 P 的含量偏高,这是因为 56% Fe – 44% Ni 合金阳极中 P 的质量分数( $21 \times 10^{-6}$ )比高纯石墨阳极中 P 质量分数( $6 \times 10^{-6}$ )更高,电解质中有更多的含 P 的离子,有利于增大阴极还原出的 P 的含量,从而导致阴极产物中含有更多的 P 杂质。

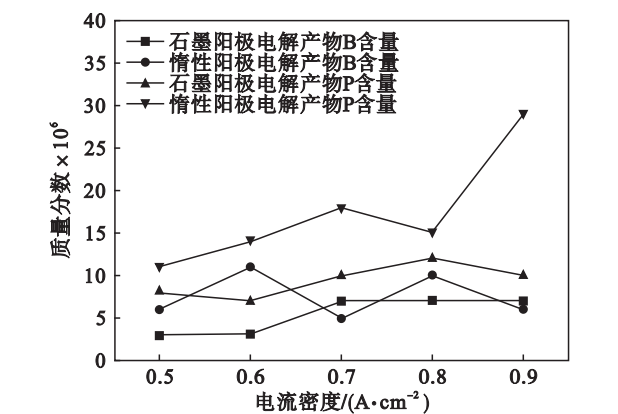


图 9 不同电流密度下阴极产物中 B, P 的含量

Fig. 9 Concentration of B and P in cathode products by electrolysis of silica at various anode current densities

与工业冶金级硅中 B 和 P 的质量分数(分别为  $(20 \sim 60) \times 10^{-6}$  和  $(120 \sim 200) \times 10^{-6}$ )<sup>[17]</sup> 相比,以高纯石墨为阳极,在冰晶石熔盐体系电解  $\text{SiO}_2$ ,可降低阴极产物中 B 和 P 的质量分数,其最低质量分数分别为  $3 \times 10^{-6}$  和  $7 \times 10^{-6}$ 。由此可见,控制阳极材料中 B 和 P 的含量,在源头上减少甚至杜绝 B 和 P 的进入,可以降低阴极产物中杂质 B 和 P 的含量,获得低硼磷 Al – Si 合金。

## 3 结 论

1) 以石墨为阳极,在  $960^\circ\text{C}$  的冰晶石熔盐中电解  $\text{SiO}_2$ ,当阳极电流密度从  $0.5 \text{ A/cm}^2$  增大到  $0.9 \text{ A/cm}^2$  时,阴极产物中  $w[\text{Si}]$  从 0.75% 增大到 15.17%,电流效率从 2.58% 增大到 38.06%;当熔盐中  $\text{SiO}_2$  的添加量从 2% 增大到 6% 时,产物中  $w[\text{Si}]$  从 1.76% 增大到 11.92%,电流效率从 5.32% 增大到 30.04%

2) 以 56% Fe – 44% Ni 合金为阳极,在  $960^\circ\text{C}$  的冰晶石熔盐中电解  $\text{SiO}_2$ ,当  $\text{SiO}_2$  的添加量从

2% 增大到 6% 时,产物中  $w[\text{Si}]$  从 3.19% 增大到 19.86%, 电流效率从 12.43% 增大到 70.48%; 当  $\text{SiO}_2$  的添加量为 5% 时,产物的物相组成为 Al, Si 和 Al-Si 合金,且 Al 元素和 Si 元素分布均匀。

3) 高纯石墨阳极电解  $\text{SiO}_2$  得到的阴极产物中 B 和 P 的含量均随着电流密度的增大而增大, B 和 P 的最低质量分数分别为  $3 \times 10^{-6}$  和  $7 \times 10^{-6}$ ; 而 Fe-Ni 合金阳极电解  $\text{SiO}_2$  得到的阴极产物中 P 的含量随电流密度的增大而增大, B 和 P 的最低质量分数分别为  $6 \times 10^{-6}$  和  $11 \times 10^{-6}$ 。

## 参考文献:

- [1] Morita K, Miki T. Thermodynamics of solar-grade-silicon refining[J]. *Intermetallics*, 2003, 11(11/12): 1111-1117.
- [2] Nohira T, Yasuda K, Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(6): 397-401.
- [3] Yasuda K, Nohira T, Hagiwara R, et al. Direct electrolytic reduction of solid  $\text{SiO}_2$  in molten  $\text{CaCl}_2$  for the production of solar grade silicon[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53: 106-110.
- [4] Sakanaka Y, Goto T. Electrodeposition of Si film on Ag substrate in molten  $\text{LiF-NaF-KF}$  directly dissolving  $\text{SiO}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 164: 139-142.
- [5] de Mattei R C, Elwell D, Feigelson R S. Electrodeposition of silicon at temperatures above its melting point[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128(8): 1712-1714.
- [6] Hu Y, Wang X, Xiao J, et al. Electrochemical behavior of silicon(IV) ion in  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$  melts at 1573K[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(3): D81-D84.
- [7] Cai Z Y, Li Y G, He X F, et al. Electrochemical behavior of silicon in the ( $\text{NaCl-KCl-NaF-SiO}_2$ ) molten salt[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2010, 41(5): 1033-1037.
- [8] 于旭光, 邱竹贤. 熔盐电解法制取 Al-Si 合金[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2004, 25(5): 442-444.  
(Yu Xu-guang, Qiu Zhu-xian. Preparation of Al-Si alloy by molten salt electrolysis[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2004, 25(5): 442-444.)
- [9] Oishi T, Watanabe M, Koyama K, et al. Process for solar grade silicon production by molten salt electrolysis using aluminum-silicon liquid alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(9): E93-E99.
- [10] Grjotheim K, Bezdieka P, Silny A, et al. Electrochemical deposition of metals, alloys and oxygen from natural minerals—II. cathode processes in the electrodeposition of Si and Al from K-Feldspar dissolved in cryolite[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013, 30(2): 107-111.
- [11] 铁军, 邱竹贤, 路贵民. 冰晶石基熔融电解质中  $\text{SiO}_2$  的电化学还原[J]. 稀有金属与硬质合金, 1993(113): 239-241.  
(Tie Jun, Qiu Zhu-xian, Lu Gui-min. Electrochemical reduction of  $\text{SiO}_2$  in cryolite-based molten electrolyte[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 1993(113): 239-241.)
- [12] 铁军, 邱竹贤. 冰晶石基电解质熔体中  $\text{SiO}_2$  的阴极还原[J]. 矿冶工程, 1994, 14(4): 51-53.  
(Tie Jun, Qiu Zhu-xian. Cathodic reduction of  $\text{SiO}_2$  in cryolite-based electrolyte melt[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1994, 14(4): 51-53.)
- [13] 贾明, 赖延清, 田忠良, 等.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF}$  熔盐体系中硅的电沉积行为[J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1108-1115.  
(Jia Ming, Lai Yan-qing, Tian Zhong-liang, et al. Electrodeposition behavior of silicon in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF}$  molten salt system[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(5): 1108-1115.)
- [14] Sokhanvaran S, Barati M. Electrochemical behavior of silicon species in cryolite melt[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(1): E6-E11.
- [15] 李成义, 赵立新, 王志, 等. 酸洗去除冶金硅中典型杂质[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1988-1996.  
(Li Cheng-yi, Zhao Li-xin, Wang Zhi, et al. Removal of representative impurities from metallurgical grade silicon by acid leaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 1988-1996.)
- [16] 葛治, 王志, 孙丽媛, 等. Al-Si 合金熔渣精炼过程中 Al 和 B 在渣金两相间的迁移与分配规律[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(5): 1016-1023.  
(Ge Zhi, Wang Zhi, Sun Li-yuan, et al. Migration and distribution of Al and B between two phases of slag and gold during Al-Si alloy slag refining[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(5): 1016-1023.)
- [17] 李峰. 用碳化稻壳电热冶金法制备超冶金级硅的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.  
(Li Feng. Research on preparation of upgraded metallurgical grade silicon with carbonized rice husk by electrothermal metallurgy process[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.)