



金属辅助化学刻蚀强化去除工业硅中金属杂质

席风硕, 项东飞, 蔡宏政, 赵丽萍, 崔翔文, 李绍元, 马文会

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 针对工业硅中杂质深度去除困难的问题, 本文提出在传统湿法除杂的基础上, 通过借助金属辅助化学刻蚀技术在工业硅中引入多孔结构, 使工业硅内部包裹的杂质充分暴露给浸出剂以实现各主要杂质深度去除目的。系统考查了不同工业硅粉粒度、刻蚀时间对主要金属杂质 Fe、Al、Ca、Ti 和 V 的去除影响, 探究了工业硅中杂质相及周边硅相形貌的原位衍变过程及多孔硅形成原理。结果表明: 随着工业硅粉粒度的减小, 多孔硅表面多孔形貌逐渐变得紧致, 硅中杂质的去除率升高; 随着刻蚀时间的延长, 多孔形貌变得更为疏松并有利于杂质的去除; 杂质相的存在可促进金属辅助化学刻蚀反应的进行并有利于多孔形貌的引入。在较优试验条件下, 工业硅中各主要杂质去除率为 Fe 98.91%、Al 98.15%、Ca 95.41%、Ti 99.76%、V 100%。

关键词: 工业硅; 金属辅助化学刻蚀; 多孔结构; 杂质去除; 湿法冶金

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3158-11

中图分类号: TF89

文献标志码: A

引文格式: 席风硕, 项东飞, 蔡宏政, 等. 金属辅助化学刻蚀强化去除工业硅中金属杂质[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3158–3168. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42211

XI Feng-shuo, XIANG Dong-fei, CAI Hong-zheng, et al. Metallic impurities intensified removal from metallurgical grade silicon by metal assisted chemical etching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3158–3168. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42211

随着科学技术的发展, 硅材料作为基础原料已被广泛应用于化工、冶金、电子信息、机械制造、航空航天、船舶制造和能源开发等各工业领域, 其重要作用不可忽视, 成为名副其实的“工业味精”^[1]。为获取硅材料, 需要将硅石通过碳热还原的方式制备成工业硅 (Metallurgical grade silicon, MG-Si)。然而硅石、碳质还原剂等生产原料中天然存在非硅元素, 冶炼出的工业硅中不可避免含有杂质。根据工业硅中杂质的性质, 主要分为金属杂质和非金属杂质两类, 其中, 金属杂质以铁、铝、

钙、钛、钒为主, 非金属杂质主要由碳、硼、磷组成^[2-3]。杂质问题正严重阻碍着工业硅的进一步应用, 例如硅中存在的杂质会影响高端硅合金产品的性能和锂电硅基负极储能系统的安全性能以及降低硅基太阳能电池的发电效率等^[4-6]。然而, 目前, 制备高纯硅的成本依然较为高昂且一些关键技术大多掌握在少数发达国家手里。以廉价工业硅为原料, 直接用其制备高纯硅或高效去除影响相应硅产品性能特有杂质的技术越来越受关注。

目前, 工业硅制备高纯硅的方法主要有化学法

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61764009, 51762043, 51974143); 云南省万人计划青年拔尖人才资助项目; 教育部创新团队发展计划资助项目(IRT_17R48)

收稿日期: 2021-08-20; **修订日期:** 2021-09-24

通信作者: 李绍元, 教授, 博士; 电话: 0871-65161583; E-mail: lsy415808550@163.com

及物理法^[7]。其中, 物理法又称为冶金法, 制备过程主要是利用硅和杂质元素物理化性质的差异, 在不改变硅主体的情况下来实现工业硅中各杂质去除而获得高纯硅的方法^[8-9]。冶金法中的火法冶金提纯技术往往需要多次高温精炼处理, 尤其是真空精炼、等离子体精炼等技术对设备要求高、耗能大^[10-11]。冶金法中的湿法冶金提纯技术是一种能在较低温度下就可以实现工业硅中杂质去除的方法, 具有设备要求简单、操作容易、适合规模化工业生产等优点, 因而被广泛关注。工业硅湿法除杂的机理主要是基于硅基体与杂质在酸性溶剂体系中所存在的化学差异, 利用酸溶液对杂质的腐蚀特性将杂质离子化浸出的过程^[12-13]。然而杂质形状、大小和位置在工业硅中具有随机分布的特点且部分杂质被包裹在硅基内部, 要使工业硅中所有杂质在湿法酸浸处理过程中与浸出液充分反应几乎是不可能的, 这也导致工业硅湿法深度除杂的效果相对有限。为提高工业硅湿法除杂的效率, DIETL^[14]采用湿磨手段获得了平均粒径小于 20 μm 的工业硅粉, 再结合 HF/HCl 混合溶剂酸浸处理实现了 99.98% 高纯硅的制备; 马晓东等^[15]在酸浸过程中引入了超声外场进行搅拌强化, 主要杂质的总去除率相比传统机械搅拌分别提高 16.2%(HF)、7.1%(HNO₃)和 6.8%(HCl); 谢克强等^[16]研究发现, 氧压浸出实验条件可进一步将工业硅中杂质 Al 的去除率提高 19.5%。为进一步提高湿法除杂的效果, 在工业硅上引入一定的多孔结构或裂纹可以非常有效地暴露硅基体中杂质给浸出液。在多孔硅材料制备领域中, 金属辅助化学刻蚀(MACE)技术也属于湿法技术中的一种并具备操作简单、设备要求低、结构可控等优点^[17-18]。GUAN 等^[19]利用金属铜催化刻蚀制备纳米硅光催化材料时发现, 该方法不但可以细化硅料, 而且硅中主要杂质 Fe、Ca、Al 的去除率分别被提高到 98.2%、62.6%和 61.0%。本文作者课题组对工业硅和硅切割废料的 MACE 制备锂电多孔硅基材料进行了研究, 发现获得的多孔硅纯度也可以在一定程度上得到提高^[20-21]。基于以上, 本研究将金属辅助化学刻蚀技术与工业硅湿法冶金除杂技术有效结合, 通过可控地引入纳微米级孔道来强化酸浸过程中浸出剂与硅中内部包裹杂质的接触和反应活性,

从而达到工业硅中主要金属杂质深度去除的目的。

1 实验

1.1 实验原料

试验中所用的工业硅来源于云南某硅企业, 经过对工业硅原料成分进行分析, 其中主要金属杂质 Fe、Al、Ca、Ti、V 含量如表 1 所示。

表 1 工业硅原料中杂质含量

Table 1 Impurities in metallurgical grade silicon (mass fraction, 10⁻⁷)

Fe	Al	Ca	Ti	V
3238	1908	350	335	326

除对工业硅原料进行化学成分分析外, 还进一步对硅中的典型杂质相作了 EPMA 面扫元素分析, 结果如图 1 所示。通过 EPMA 表征可以发现, Fe、Al 元素的分布区域不仅与整个杂质相形状高度吻合, 而且还检测出较高的含量, 尤其是杂质 Fe 几乎遍布了整个杂质相, Fe 成为工业硅中分布较广的杂质主要是由其较小的冷凝系数所致; 杂质 Ca 主要分布在 SEM 形貌图的浅灰色区域; Ti 和 V 在硅中均具有较小的分凝系数和较高的扩散系数, 因此, 这两种杂质的分布较为集中且几乎伴生存在。根据杂质相 EPMA 的元素检测情况, 可以将主要杂质相细分为 Si-Fe、Si-Fe-Al、Si-Fe-Al-Ca、Si-Fe-Ti、Si-Ti-V 和少部分 Si-Ti-Ni。

1.2 实验试剂与仪器

实验试剂去离子水、无水乙醇、H₂O₂、HF、HNO₃、AgNO₃ 均为分析纯, 电子分析天平(AL204, 上海梅特勒托利多仪器有限公司), 超声波清洗仪(SK5210HP, 上海科导超声仪器有限公司), 磁力搅拌器(AM-5250B, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司), 电热鼓风干燥箱(上海恒科学仪器有限公司), 扫描电镜(SEM, FEI Quanta 200, 加速电压 20~30 kV), 电子探针(EPMA, JXA8230JEOL, 加速电压 20 kV), 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES, Optima 8000)对刻蚀前后样品中主要杂质元素进行测定。

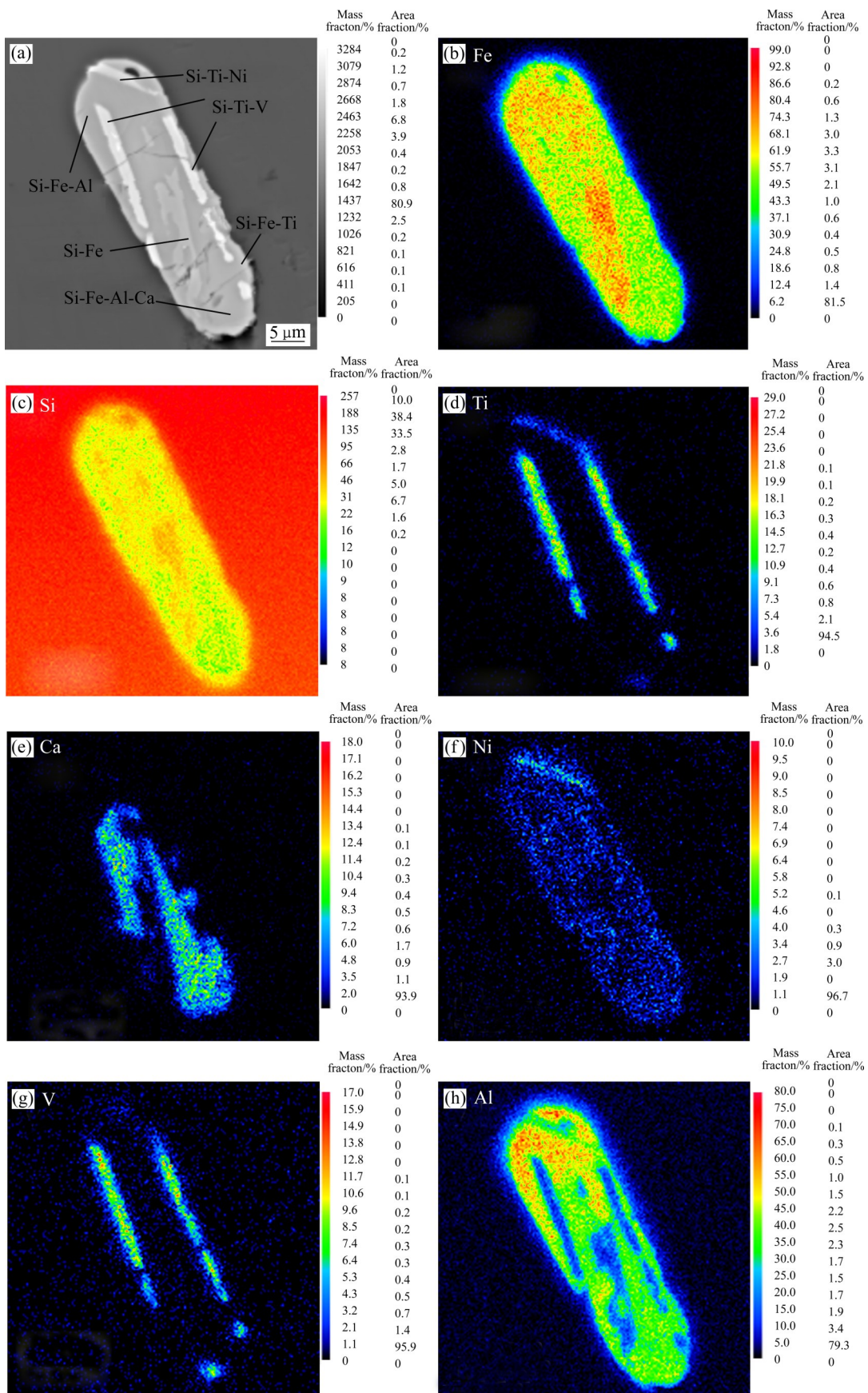


图1 工业硅中典型杂质相的SEM像及EPMA元素面扫描分析

Fig. 1 SEM image (a) and EPMA map scanning analysis ((b)–(h)) of typical impurity precipitate in metallurgical-grade silicon

1.3 实验步骤

本研究实验过程如图 2 所示, 将工业硅块破碎、冲洗、干燥、研磨、筛分后获得不同粒度等级的工业硅粉, 对获得的工业硅粉进行金属辅助化学刻蚀处理。本研究采用的两步金属辅助化学刻蚀工艺需要分别进行沉积和刻蚀过程, 沉积过程溶液为 0.01 mol/L AgNO_3 和 4.6 mol/L HF 的混合液; 金属纳米颗粒沉积 1 min 后缓慢滴加氧化剂 H_2O_2 进行刻蚀过程, H_2O_2 浓度为 0.75 mol/L。刻蚀过程在室温避光条件下进行, 反应结束后将刻蚀后多孔硅料置于 20% 稀 HNO_3 溶液中去除残留的金属纳米颗粒, 浸泡 0.5 h 后用去离子水冲洗样品直至中性, 将样品过滤烘干后进行分析检测。

2 结果与讨论

2.1 硅粉粒度对孔结构及杂质脱除的影响

图 3 所示为不同硅粉粒度下金属辅助化学刻蚀 2 h 后的多孔硅粉表面形貌图。由图 3 可以看出, 制备的多孔硅粉样品表面微观形貌随粒度增大而变得越来越疏松。粒度小于 106 μm 时, 多孔硅粉表面呈现出较为致密的多孔结构; 硅粉粒度处于 106~150 μm 时, 多孔硅粉表面呈现较为蓬松的海绵状多孔结构且开始有横向孔出现; 而当硅粉粒度大于 150 μm 时, 多孔硅粉表面的孔径变大且孔结构变得更加蓬松。进一步对所得多孔硅粉比表面积孔径

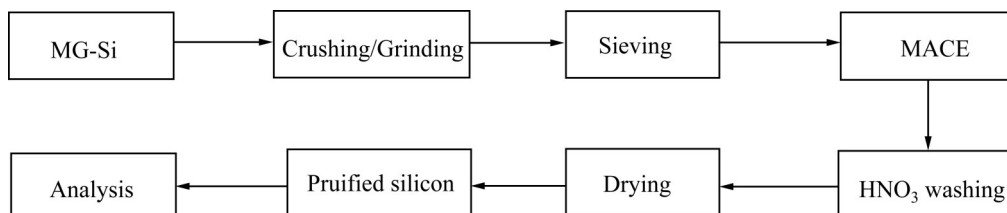


图 2 实验过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experiment

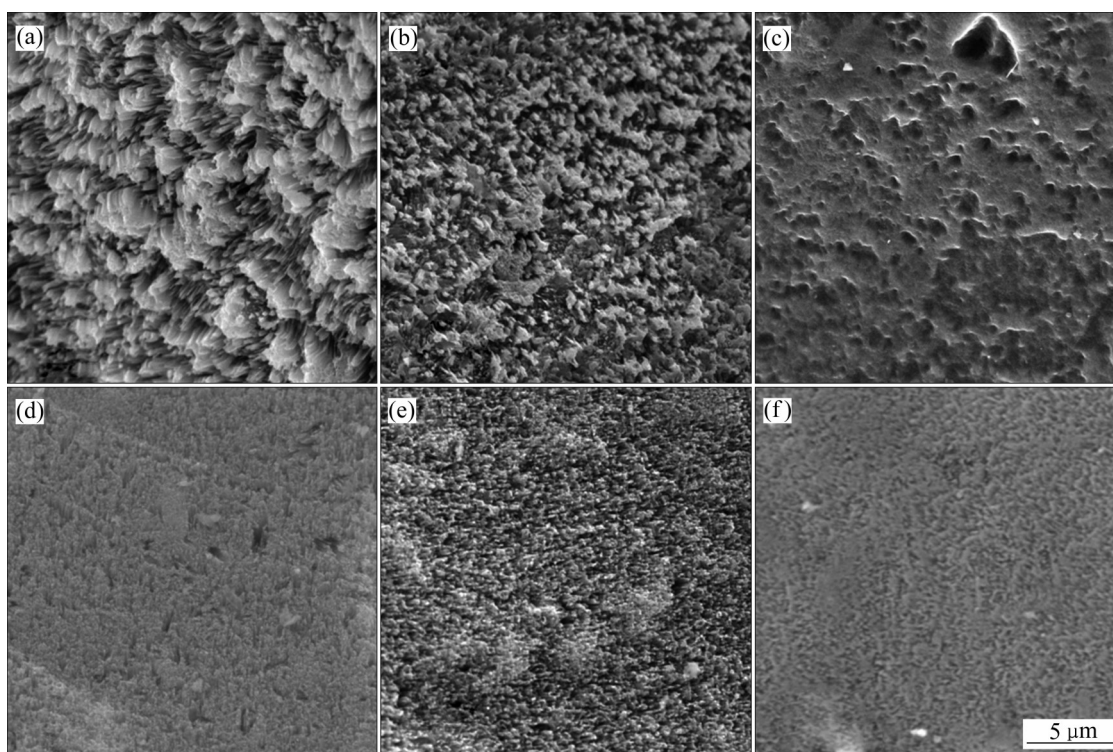


图 3 硅粉粒径对 MACE 制备多孔硅形貌的影响

Fig. 3 Effect of silicon powders size on MACE preparing porous silicon morphology: (a) 250–325 μm ; (b) 180–250 μm ; (c) 150–180 μm ; (d) 106–150 μm ; (e) 75–106 μm ; (f) <75 μm

参数进行检测, 结果如表2所示, 多孔硅孔径随硅粉粒度减小而显著减小。在硅粉粒度为250~325 μm 时, 多孔硅孔径可高达58.638 nm; 而当硅粉粒度小于75 μm 时, 多孔硅孔径迅速下降到3.555 nm。所制备多孔硅的孔结构和孔径主要与金属辅助化学刻蚀过程中金属纳米颗粒在硅颗粒上的沉积和刻蚀过程有关, 较大的硅颗粒有助于金属纳米颗粒的沉积和刻蚀; 较细的硅颗粒在一定程度上会不利于金属纳米颗粒的沉积和刻蚀过程, 从而导致金属纳米颗粒在其表面“钻孔”的难度有所增大。

表2 不同粒度多孔硅的孔径尺寸

Table 2 Pore diameters of porous silicon with different silicon powders size

Grain size/ μm	Pore diameter/nm
250~325	58.638
180~250	25.810
150~180	25.025
106~150	24.976
75~106	23.780
<75	3.555

表3所示为实验后所获不同硅粉粒度多孔硅杂质含量检测结果, 所得多孔硅样品中主要杂质含量整体呈现随硅粉粒度增大而逐渐增大的趋势。当硅粉粒度小于75 μm 时, 杂质Fe、Al、Ti和V的含量均达到了最低值, 而Ca含量仍然高达 2.668×10^{-7} ; 硅粉粒度从75 μm 增加到150 μm 时, 多孔硅中杂质含量变化不明显; 值得注意的是, 杂质Ca含量在粒度106~150 μm 时达到了最低值, 表明多孔结构与超细粒度强化湿法酸浸效果达到了平衡; 而当硅粉粒度从150 μm 增大到180 μm 时提纯后的工业硅各杂质含量迅速增高, 当粒度处于180~325 μm 之间, 各残留杂质含量仍然较高。

图4所示为计算出的不同硅粉粒度下各主要杂质去除率。由图4可以看出, 除了Ca外, 各杂质的去除率均随粒径增大而减小。当粒径大于150 μm 时, 各杂质的去除率变化趋势显著, 随后趋于平缓。当粒度小于150 μm 时杂质去除率变化趋势不明显, 粒度在150 μm 时出现拐点; 当粒度大于150 μm 时, 杂质去除率降低的趋势非常明显。值得注意的是, Ca的去除率在粒径为106~180 μm 区间达到了最高; 而粒径小于106 μm 时, 其去除率呈现

表3 不同粒度多孔硅中杂质含量

Table 3 Impurities in purified porous silicon with different silicon powders size

Grain size/ μm	Content, w/ 10^{-7}				
	Fe	Ca	Al	Ti	V
<75	29.85	26.68	27.03	—	—
75~106	31.83	20.71	36.87	—	—
106~150	35.32	16.06	35.22	0.81	—
150~180	79.30	31.96	51.33	4.26	3.46
180~250	186.20	33.69	65.33	14.04	13.59
250~325	345.50	33.90	103.43	14.74	21.20

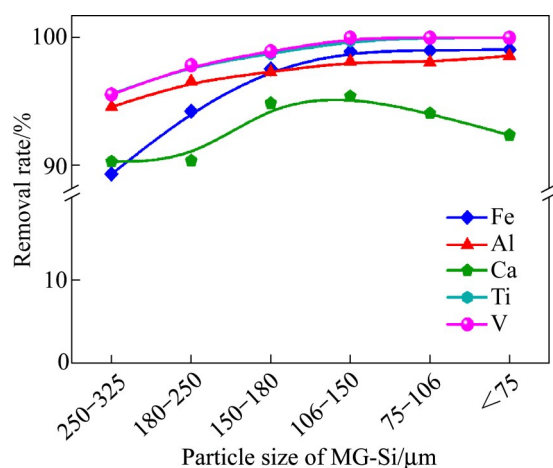


图4 硅粉粒径对MACE去除工业硅中主要金属杂质的影响

Fig. 4 Effect of silicon powders size on metallic impurities removal from MG-Si by MACE

微下降趋势。这说明Ca在硅料粒径106~180 μm 区间即可得到充分暴露, 但随着粒径的进一步细化, 杂质的富集效应会对Ca的有效去除造成一定的阻碍^[2]。尽管通过细化硅料可以带来一定的杂质去除效果, 但超细磨过程的同时会消耗更多的成本而且容易带来环境问题。综合考虑到多孔形貌变化以及工业硅中杂质去除情况, 硅粉粒度为106~150 μm 比较合适。

2.2 刻蚀时间对孔结构及杂质脱除的影响

实验选取106~150 μm 粒度的硅粉通过不同刻蚀时间作进一步研究, 获得的多孔硅粉样品SEM表征结果如图5所示。由图5可以发现, 随着刻蚀时间的延长, 多孔硅形貌逐渐从致密变得疏松多孔。当刻蚀时间在10 min以下时, 硅粉表面未出现明显的多孔结构; 刻蚀时间达到30~60 min时, 硅

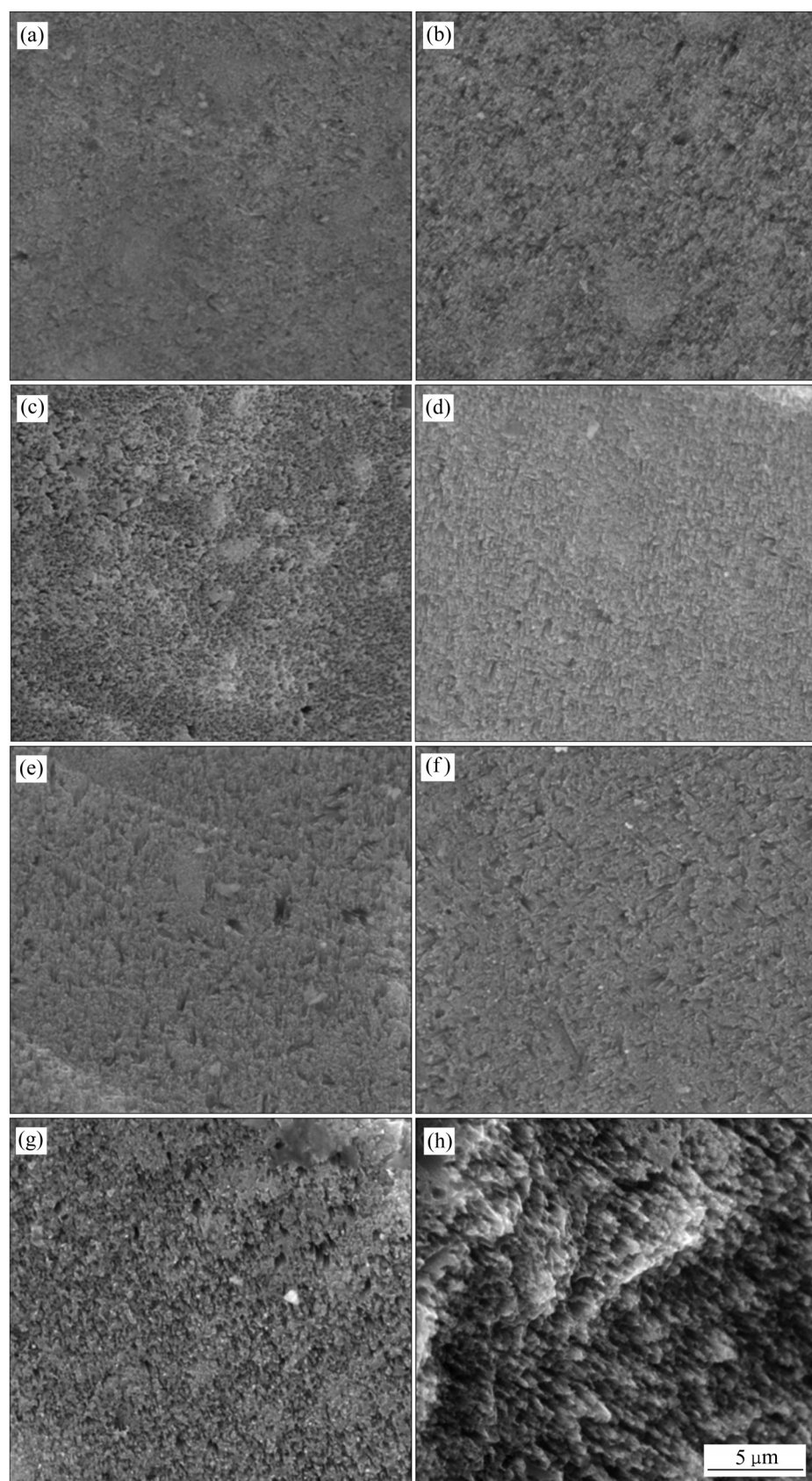


图5 刻蚀时间对MACE制备多孔硅形貌的影响

Fig. 5 Effect of etching time on MACE preparing porous silicon morphology: (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min; (f) 240 min; (g) 360 min; (h) 480 min

粉上开始形成较为明显的多孔薄层；当刻蚀时间处于 120~360 min 时，硅粉表面形成的多孔结构呈现较为疏松均匀状态；值得注意的是，当刻蚀时间达到 480 min 时，可以观察到较为明显的“蜂窝”状疏松多孔结构。该现象与 LI 等^[22]的研究结果一致，孔洞在金属辅助化学刻蚀下具有一定的生长速率，而延长刻蚀时间一定程度上有利于多孔结构的形成。

不同刻蚀时间所得多孔硅中残留杂质含量如表 4 所示。由表 4 可知，随刻蚀时间延长，各残留杂质含量整体呈现逐渐降低趋势。在刻蚀时间为 5~60 min 时，金属辅助化学刻蚀方法即对各杂质去除体现出了较好的效果，特别是对于 Ti 和 V 的去除，但整体残留的杂质含量仍然较多。直到刻蚀时间达到 120 min，所得多孔硅中主要杂质 Fe、Al、Ca、Ti、V 的总含量降到了 1×10^{-5} 以下。当刻蚀时间为 240~480 min 时，残留杂质含量降低趋势开始趋于平稳。随着刻蚀时间的延长，杂质与浸出液的反应变得更充分。此外，延长刻蚀时间也有助于孔洞的加深，进一步促进了硅中杂质向浸出液暴露的程度。因此，大部分杂质随着刻蚀时间的延长相对更容易被去除。

表 4 不同刻蚀时间下的多孔硅中杂质含量

Table 4 Impurities contents in porous silicon under different etching time

Etching time/min	Content, $w/10^{-7}$				
	Fe	Ca	Al	Ti	V
5	746.69	160.33	198.23	5.24	5.97
10	565.70	133.93	111.83	4.94	4.26
30	191.10	74.85	72.93	1.60	0.19
60	51.18	70.82	45.53	1.46	0.31
120	35.32	16.06	35.22	0.81	—
240	10.89	6.38	19.06	—	—
360	10.96	14.31	30.21	—	—
480	9.43	22.39	33.61	—	—

图 6 所示为计算的不同刻蚀时间对各杂质去除率的影响，可以看出，各杂质的去除率随刻蚀时间的升高而增加。在刻蚀时间处于前 30 min 时，各主要杂质的去除率增长趋势直线上升；刻蚀时间处于 30~120 min 时，去除率增长趋势变缓；而当刻蚀时间大于 120 min 时，各杂质的去除率增长趋势基本

无变化。不同刻蚀时间实验条件下，各杂质最大去除率分别为 Fe 99.71%、Al 99.00%、Ca 98.18%、Ti 100%、V 100%。值得注意的是，杂质 Ti 和 V 的去除率始终保持较高的去除水平。从实验结果还可以发现，刻蚀时间超过 120 min 后，Ca 和 Al 的去除率随时间延长微降，这主要是在含 HF 体系内，Ca 和 Al 与氟离子生成难溶氟化物 CaSiF_6 和 $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ 所致，并黏附在多孔硅表面，从而影响了 Ca 和 Al 的有效去除^[13, 23]。结合杂质残留含量和去除率变化趋势，刻蚀时间为 2 h 时比较合适。

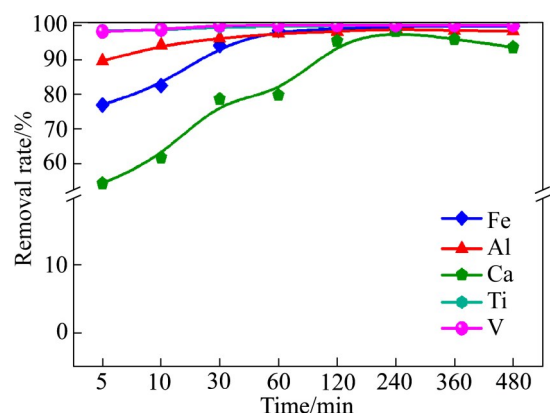


图 6 刻蚀时间对 MACE 去除工业硅中主要金属杂质的影响

Fig. 6 Effect of etching time on metallic impurities removal from MG-Si by MACE

2.3 工业硅中杂质 MACE 去除效果及原位腐蚀行为

在较优实验条件下，进一步对比了相同 HF 浓度下金属辅助化学刻蚀方法与普通湿法对工业硅中主要金属杂质的影响，各主要杂质去除率结果如图 7 所示。对比不同浸出体系下的工业硅中杂质去除情况，可以发现两种浸出方法表现出了较好的杂质去除效果。经过 HF 体系 2 h 刻蚀处理后，工业硅中主要金属杂质 Fe、Al、Ca、Ti、V 均实现了有效去除，其去除率分别达到了 93.56%、89.57%、85.65%、90.14% 和 96.15%。其中，Al 和 Ca 的去除率小于 90%，这主要是 HF 酸浸出过程中生成了难溶氟化物 CaSiF_6 和 $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ 的原因。而经过 MACE 方法处理后，工业硅中主要金属杂质的去除率相比于 HF 酸体系有待进一步提高。HF 体系难溶杂质 Al 和 Ca 的去除率分别从 89.57%、85.65% 提高到了 98.15%、95.41%，杂质 Fe、Ti、V 的去除率也

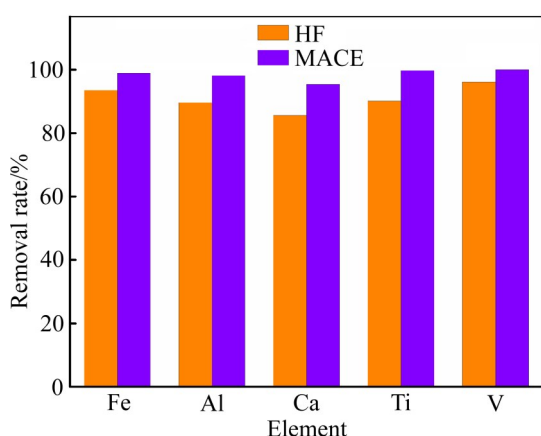


图7 工业硅中杂质 MACE 去除效果及与 HF 对比

Fig. 7 Removal of impurities from MG-Si with MACE and HF

进一步提高到了 98.91%、99.76%、100%。经过纯度计算和对比浸出前后工业硅中具体残留杂质含量, MACE 处理得到的硅产品纯度可以达到 4N 级别, 优于 HF 酸处理后的 3N 硅产品。

为揭示工业硅 MACE 过程中多孔硅的形成与杂质去除的关系, 本研究进一步对工业硅作了不同时间的原位 MACE 处理, 典型杂质相及其周边硅

相的原位腐蚀行为如图 8 所示。可以看到, 该杂质相主要由 Si-Ti-V、Si-Fe-Al-V 和 Si-Fe-Al-Ca 组成, 与工业硅中主要金属杂质元素的组成较为一致。经过 5 min 的刻蚀处理, 除少部分嵌入硅中深处的 Si-Fe-Al 相外, 大部分杂质相已被有效腐蚀, 并且在杂质相周边还出现了较为明显的多孔结构; 随着刻蚀时间延长至 10 min, 几乎所有杂质相均被 MACE 过程所腐蚀; 刻蚀时间达到 20 min 时, 原杂质腐蚀坑被明显扩大并已基本不能原位追踪到该杂质相的存在, 表明杂质相已被完全去除。值得注意的是, MACE 处理会致使硅相与杂质相接触部分比纯硅相出现更多的多孔结构, 这说明杂质的存在会促进 MACE 过程在硅中引入多孔结构。而多孔结构的引入会进一步向浸出剂暴露硅中内部的杂质, 两者的相互作用强化了工业硅中杂质的深度去除。

2.4 工业硅多孔硅刻蚀原理

本研究采用的两步金属辅助化学刻蚀是基于 $\text{Si-Ag}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 溶液体系中发生的电化学反应, 其反应式如式(1)、(2)、(3)所示^[24-25]。如图 9 (a)所示, 银离子会首先形核成银纳米颗粒被沉积到

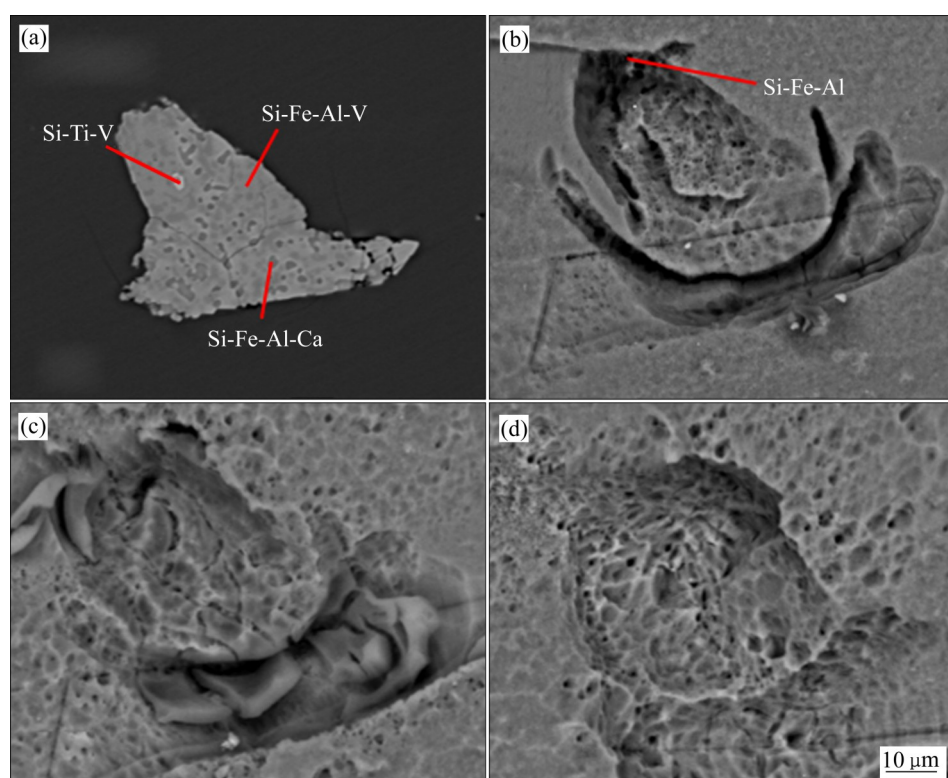


图8 金属辅助化学刻蚀下工业硅中杂质相不同时间的形貌衍变

Fig. 8 Morphologies evolutions of typical impurity precipitate in metallurgical-grade silicon after metal assisted chemical leaching for different times: (a) 0 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 20 min

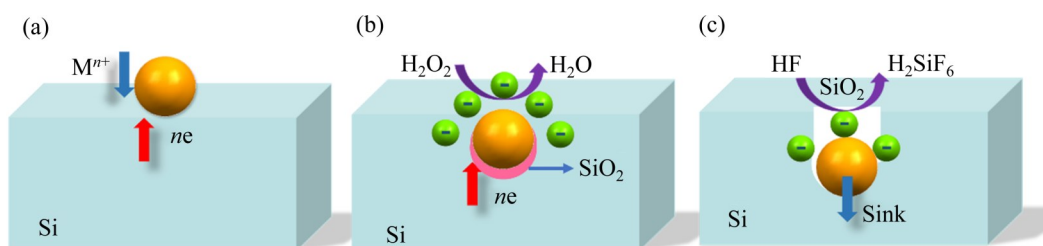


图9 金属辅助化学刻蚀法制备纳米多孔硅原理示意图

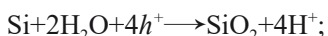
Fig. 9 Schematic diagram of nanoporous silicon prepared by metal assisted chemical leaching: (a) Nucleation of metal particles deposited; (b) Metal particles growth and result in partial oxidation of silicon substrate; (c) HF dissolved oxidized silicon substrate and metal nanoparticles sinking to nanopores

工业硅基表面，致使硅基体与银纳米颗粒之间形成原电池。在原电池体系中，银纳米颗粒为微阴极，硅基作阳极。如图9(b)所示，刻蚀液中的H₂O₂在银纳米颗粒的催化作用下会将空穴(h⁺)注入到硅的价带(被还原)，随即引起与银纳米颗粒底部接触的硅被氧化，硅氧化所提供的电子又进一步促进H₂O₂的还原，从而在硅的表面形成一个自发的电化学反应^[26]。如图9(c)所示，上述氧化还原反应的持续进行会引起银纳米颗粒接触的硅基底不断氧化，氧化的硅在HF的作用下溶解，导致银纳米颗粒不断下陷，从而在硅基体上形成大量纳米结构和孔道。

阴极：



阳极：



总反应式：



3 结论

1) 随着硅粉粒度的降低，其表面多孔结构变得紧实，硅中杂质的去除率升高。综合考虑多孔形貌变化以及工业硅中杂质去除率认为，106~150 μm为刻蚀硅粉较优粒度范围，较优实验条件下各杂质去除率 Fe 98.91%、Al 98.15%、Ca 95.41%、Ti 99.76%、V 100%。

2) 较长的刻蚀时间可以使多孔硅粉表面变得更加疏松，有利于充分暴露包覆在工业硅内部的杂质。同时，硅粉中杂质去除率也逐步得到提高，最大去除率为 Fe 99.71%、Al 99.00%、Ca 98.18%、

Ti 100%、V 100%。结合杂质去除率变化趋势刻蚀时间为2 h时比较合适。

3) 工业硅中存在的杂质会促进MACE过程在硅中引入多孔结构，多孔的形成又可以进一步将杂质暴露给浸出剂，两者的互相作用强化了工业硅中杂质的深度去除。

REFERENCES

- [1] 管俊芳, 陈阳, 雷绍民. 硅产业发展现状分析[J]. 轻金属, 2012(11): 1-4.
GUAN Jun-fang, CHEN Yang, LEI Shao-min. Analysis for the development status of silicon industry[J]. Light Metals, 2012(11): 1-4.
- [2] XI F S, LI S Y, MA W H, et al. A review of hydrometallurgy techniques for the removal of impurities from metallurgical-grade silicon[J]. Hydrometallurgy, 2021, 201: 105553.
- [3] GAN C H, FANG M, ZHANG L, et al. Redistribution of iron during directional solidification of metallurgical-grade silicon at low growth rate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(3): 859-864.
- [4] 甘卫平, 陈招科, 杨伏良, 等. 高硅铝合金轻质电子封装材料研究现状及进展[J]. 材料导报, 2004, 18(6): 79-82.
GAN Wei-ping, CHEN Zhao-ke, YANG Fu-liang, et al. Research status and development of high silicon aluminium alloy for light weight electronic package materials[J]. Materials Review, 2004, 18(6): 79-82.
- [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, 29(9): 2064-2114.
LIANG Shu-quan, CHENG Yi-bing, FANG Guo-zhao, et al. Research progress of key materials for energy photoelectric conversion and large-scale energy storage secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,

- 2019, 29(9): 2064–2114.
- [6] XI F S, CUI H Q, ZHANG Z, et al. Novel and efficient purification of silicon through ultrasonic-Cu catalyzed chemical leaching[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 56: 474–480.
- [7] BRAGA A F B, MOREIRA S P, ZAMPIERI P R, et al. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(4): 418–424.
- [8] 张妙鹤, 唐安江, 韦德举. 太阳能级多晶硅生产工艺的比较研究[J]. *广州化工*, 2015, 43(2): 10–12.
- ZHANG Miao-he, TANG An-jiang, WEI De-ju. The comparative study for production technology of solar grade polysilicon[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(2): 10–12.
- [9] CAI J, LI J T, CHEN W H, et al. Boron removal from metallurgical silicon using $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ slags[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(6): 1402–1406.
- [10] WEI K X, ZHENG D M, MA W H, et al. Study on Al removal from MG-Si by vacuum refining[J]. *Silicon*, 2015, 7(3): 269–274.
- [11] TAN Y, GUO X L, SHI S, et al. Study on the removal process of phosphorus from silicon by electron beam melting [J]. *Vacuum*, 2013, 93: 65–70.
- [12] 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.
- [13] LAI H, HUANG L, XIONG H, et al. Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon with hydrogen peroxide in hydrofluoric acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(1): 311–318.
- [14] DIETL J. Hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon[J]. *Solar Cells*, 1983, 10(2): 145–154.
- [15] MA X D, ZHANG J, WANG T M, et al. Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(3): 221–225.
- [16] 于站良, 谢克强, 郑叶芳, 等. 从冶金级硅中加压去除杂质铝的动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(10): 2970–2976.
- YU Zhan-liang, XIE Ke-qiang, ZHENG Ye-fang, et al. Kinetics of aluminum removal from metallurgical grade silicon with pressure leaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(10): 2970–2976.
- [17] TAMAROV K, SWANSON J D, UNGER B A, et al. Controlling the nature of etched Si nanostructures: high-versus low-load metal-assisted catalytic etching (MACE) of Si powders[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4787–4796.
- [18] TAMAROV K, KIVILUOTO R, SWANSON J D, et al. Low-load metal-assisted catalytic etching produces scalable porosity in Si powders[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(43): 48969–48981.
- [19] GUAN B Q, SUN Y, LI X P, et al. Conversion of bulk metallurgical silicon into photocatalytic nanoparticles by copper-assisted chemical etching[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6590–6599.
- [20] XI F S, ZHANG Z, WAN X H, et al. High-performance porous silicon/nanosilver anodes from industrial low-grade silicon for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(43): 49080–49089.
- [21] XI F S, ZHANG Z, HU Y X, et al. $\text{PSi@SiO}_x/\text{Nano-Ag}$ composite derived from silicon cutting waste as high-performance anode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125480.
- [22] LI X, BOHN P W. Metal-assisted chemical etching in $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ produces porous silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(16): 2572–2574.
- [23] LAI H X, HUANG L Q, GAN C H, et al. Enhanced acid leaching of metallurgical grade silicon in hydrofluoric acid containing hydrogen peroxide as oxidizing agent[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 103–110.
- [24] HUANG Z P, GEYER N, WERNER P, et al. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(2): 285–308.
- [25] ZHANG C, LI S Y, MA W H, et al. Fabrication of ultra-low antireflection SiNWs arrays from mc-Si using one step MACE[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(12): 8510–8518.
- [26] SRIVASTAVA R P, KHANG D Y. Structuring of Si into multiple scales by metal-assisted chemical etching[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(47): e2005932.

Metallic impurities intensified removal from metallurgical grade silicon by metal assisted chemical etching

XI Feng-shuo, XIANG Dong-fei, CAI Hong-zheng, ZHAO Li-ping, CUI Xiang-wen, LI Shao-yuan, MA Wen-hui

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Based on difficult problems in depth removal of impurities from metallurgical grade silicon, the metal assisted chemical etching (MACE) was proposed and discussed in this study. With the metal assisted chemical etching treatment, the formation of pores would provide numerous micro-scale “channels” for a better contact between impurities and acid lixiviants during acid leaching process. It is useful for deeply removing impurities from metallurgical grade silicon powders. The principle of pores formation, microstructural evolution of precipitates phase and MG-Si, the effects of etching time and silicon particle size on the morphologies and the structures of porous silicon as well as the removal rate of main impurities Fe, Al, Ca, Ti, V were studied. The results show that the porous silicon surface compacted and the impurities content reduce with the size of the silicon powder decrease. As the etching time prolonging, the porous structure become fluffy and have an important influence on the impurities removal from metallurgical grade silicon. As the size of silicon powder decreasing, the porous silicon surface compacted and the impurities content reduce. The impurities precipitates on the Si grain and surface are beneficial for etching of silicon and forming micro-pores. Under the optimized experiment condition, the better impurity removal efficiencies are Fe 98.91%, Al 98.15%, Ca 95.41%, Ti 99.76%, V 100%.

Key words: metallurgical grade silicon; metal assisted chemical etching; porous structure; impurities removal; hydrometallurgy

Foundation item: Projects(61764009, 51762043, 51974143) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project supported by the Yunnan Ten Thousand Talents Plan Young & Elite Talents, China; Project(IRT_17R48) supported by the Program for Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China

Received date: 2021-08-20; **Accepted date:** 2021-09-24

Corresponding author: LI Shao-yuan; Tel: +86-871-65161583; E-mail:lsy415808550@163.com

(编辑 李艳红)