



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102171141 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 31

(21) 申请号 200980138709. 5

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2009. 09. 28

代理人 于辉

(30) 优先权数据

102008042502. 8 2008. 09. 30 DE

61/110, 827 2008. 11. 03 US

(51) Int. Cl.

C01B 33/025 (2006. 01)

C01B 31/36 (2006. 01)

C01B 31/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/062487 2009. 09. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02010/037694 DE 2010. 04. 08

(71) 申请人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 H·劳勒德尔 E·米 M·希拉伊

P·纳格勒 B·弗林斯

I·伦特-里格 A·卡尔 C·潘茨

T·格罗特 G·斯托赫尼奥尔

M·罗施尼亚 J·E·朗 O·沃尔夫

R·施米茨 B·诺维茨基

D·韦威尔斯

权利要求书 3 页 说明书 47 页 附图 5 页

(54) 发明名称

由二氧化硅制备太阳能级硅

(57) 摘要

本发明涉及一种制备适合用作太阳能级硅的纯硅的完整方法,包括用一种或多种纯碳源还原硅氧化物,所述硅氧化物是通过从溶解在水相中的硅氧化物的水溶液中经酸沉淀被纯化的硅氧化物,所述纯化的硅氧化物特别是通过在酸化剂中沉淀溶解在水相中的硅氧化物获得。本发明还涉及一种含有活化剂的配制物、和生产硅的设备、反应器和电极。

1. 纯硅制备方法,包括用一种或多种纯碳源还原通过从水溶液中沉淀纯化的硅氧化物,优选通过在酸化剂中沉淀溶解在水相中的硅氧化物纯化的硅氧化物,优选纯化的二氧化硅。

2. 如权利要求 1 所述的方法,

特征在于

沉淀悬液在沉淀期间的 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,尤其优选小于 0.5。

3. 如权利要求 1 和 2 任一项所述的方法,

特征在于

所述纯碳源或碳源之一包括天然源有机化合物、碳水化合物、石墨、焦炭、煤、碳黑、热炭黑、未热解的碳水化合物,特别是热解糖,

优选在于高纯度碳水化合物或高纯度热解碳水化合物用于该整个方法的至少一个方法步骤中作为所述碳源或作为所述碳源之一。

4. 如权利要求 1-3 之一所述的方法,

特征在于

在该方法的构成步骤中,使用 SiO_2 ,特别是经酸沉淀纯化的二氧化硅,作为热解时的消泡剂,通过热解碳水化合物获得碳。

5. 如权利要求 1-4 之一所述的方法,

特征在于

高纯度碳化硅是由二氧化硅和碳水化合物在该方法的构成步骤中制得,并且该碳化硅优选用于一种或多种下面目的:

a) 用于反应器部件衬里

b) 用于制备高炉冶炼法的电极

c) 作为与经酸沉淀纯化的二氧化硅反应的碳源

d) 作为另一碳源与经酸沉淀纯化的二氧化硅反应的反应促进剂。

6. 如权利要求 1-5 之一所述的方法,

特征在于

经沉淀纯化过的硅氧化物,优选二氧化硅,与至少一种纯碳源和任选存在的碳化硅,优选高纯度碳化硅和任选存在的硅,一起存在于,

a) 含有纯化的硅氧化物和至少一种纯碳源和任选存在的碳化硅和任选存在的硅的配制物中,和 / 或

b) 含有纯化的硅氧化物和任选存在的碳化硅和任选存在的硅的配制物中,和 / 或

c) 含有至少一种纯碳源和任选存在的碳化硅和任选存在的硅的配制物中,

并且各个配制物任选含有粘合剂。

7. 如权利要求 1-6 之一所述的方法,

特征在于

用一种或多种纯碳源对纯化的硅氧化物的还原反应在电弧炉中、在热中子炉中、在感应炉中、在回转炉中和 / 或在微波炉中进行。

8. 如权利要求 1-7 之一所述的方法,

特征在于

用一种或多种纯碳源对纯化的硅氧化物的还原反应在衬有高纯度耐火材料的反应空间中进行并且任选地所用电极由高纯度材料组成。

9. 如权利要求 1-8 之一所述的方法，

特征在于

获得熔融纯硅，其任选通过区域熔融进一步纯化。

10. 配制物，

特别是用于如权利要求 1-9 之一所述的方法的配制物，

特征在于

它是根据选择项 a)、b) 和 / 或 c) 的配制物，包括

a) 纯硅氧化物以及至少一种纯碳源和任选存在的碳化硅和任选存在的硅，

b) 纯硅氧化物和任选存在的碳化硅和任选存在的硅，

c) 至少一种纯碳源和任选存在的碳化硅和任选存在的硅

并且各个配制物任选含有粘合剂。

11. 反应器和 / 或电极，特别是用于工业炉，例如感应、直流电炉和 / 或交流电炉，的反应器和 / 或电极，

特征在于

反应器具有碳化硅或渗入硅的碳化硅电极和 / 或

在于电极含有碳化硅或渗入硅的碳化硅，所述碳化硅或渗入硅的碳化硅优选是通过如权利要求 5 所述的方法获得的。

12. 反应器 (0)，优选如权利要求 11 所述的反应器，

特征在于

用于熔融和任选用于还原，特别是用至少一种或多种碳源还原硅氧化物，的反应器或反应器 (0) 的至少反应空间 (1) 具有金属放出口 (3) 和任选具有出渣口 (2)

- 具有带至少两层的夹层结构，和

- 反应空间 (1) 或反应器内衬有高纯度耐火材料的第一层 (7)，特别是内衬有高纯度碳化硅或高纯度石墨，

- 最外层 (6)，起绝缘和 / 或杂质扩散屏障的作用，特别是在高温下，和

- 任选在外侧具有机械稳定的最外层 (8)。

13. 设备，特别是用于制备硅的设备，

特征在于

它包括用于熔融和任选用于还原，特别是用至少一种或多种碳源还原硅氧化物的至少一个反应器 1，具有金属放出口和任选具有出渣口，特别是如权利要求 10 或 11 所述并且尤其是具有如权利要求 10 所述的电极，并任选具有至少一个位于反应器 1 上游的反应器 2，所述反应器 2 用于煅烧和 / 或还原，特别是用至少一种或多种碳源还原硅氧化物。

14. 如权利要求 13 所述的设备

特征在于

在高温下操作或者间接受热的反应器 1、反应器 2、电极、设备的辅助部件、连接件和 / 或管道系统，衬有高纯度耐火材料，特别是衬有高纯度碳化硅或高纯度石墨。

15. 至少一种含杂质的硅氧化物用于制备硅的用途，包括以下步骤，
- I) 将含杂质的硅氧化物转化为溶于水相中的硅酸盐，
 - II) 将溶于水相中的硅酸盐添加到酸性水溶液中，其中杂质留在溶液中，获得纯化二氧化硅的沉淀，
 - III) 由此获得的硅氧化物在有至少一种或多种碳源的情况下，和任选通过添加活化剂，反应生成硅。

由二氧化硅制备太阳能级硅

[0001] 本发明涉及一种制备适合用作太阳能级硅的纯硅的完整方法,包括用一种或多种纯碳源还原硅氧化物,所述硅氧化物是通过从溶解在水相中的硅氧化物的水溶液中经酸沉淀被纯化的硅氧化物,所述纯化的硅氧化物特别是通过在酸化剂中沉淀溶解在水相中的硅氧化物获得。本发明还涉及一种含有活化剂的配制物、和生产硅的设备、反应器和电极。

[0002] 光电池在全球产电业的比重逐年增加。为了进一步增加市场份额,必需降低光电池的生产成本并提高它们的效率。

[0003] 高纯度硅(太阳能级硅)的成本是光电池生产中的重要成本因素。工业规模上经常是通过 Siemens 方法生产,该方法是在 50 多年前开发的。在该方法中,硅首先与气态氯化氢在 300–350°C 于流化床反应器中反应生成三氯硅烷(硅氯仿)。在高成本蒸馏步骤之后,与上面反应相反,将所述三氯硅烷于 1000–1200°C 在有氢的情况下在非常高纯度硅的加热棒上再次热分解。元素硅在棒上生长并将释放的氯化氢再循环。制得四氯化硅作为副产物,或者将其转变成三氯硅烷并再循环到该方法中,或者将其在氧火焰中燃烧为热解硅酸。上面方法的无氯替代法是将甲硅烷分解,它也可以由这些元素获得并在纯化步骤之后在受热面上或者通过流化床反应器再次分解。其实例示于 WO 2005/118474 A1。

[0004] 另一制备硅的已知方法在有碳的情况下按照下面反应式还原二氧化硅(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第 A 23 卷,第 721–748 页,第 5 版,1993 VCH Weinheim)。

[0005] $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$

[0006] 就该反应进行而言,需要非常高的温度,优选大于 1700°C,这例如可以在电弧炉中获得。尽管这样高的温度,但是该反应开始非常慢,然后进行的速度也低。由于相关联的长的反应时间,该方法属于能源密集型和成本密集型。

[0007] 如果将硅用于太阳能领域,制得的硅必需在纯度方面满足特别高的要求。即使原料化合物的污染以 mg/kg(ppm 范围)计, ($\mu\text{g/kg}$)ppb 至 ppt 范围在该应用领域也是麻烦的。

[0008] 由于其电子性质,周期表第 III 和 V 族的元素特别麻烦,因此对这些元素而言,在硅中污染的极限值特别低。对五价的磷和砷而言,例如,作为 n- 型半导体制得的硅的最终掺杂物存在问题。三价的硼也导致制得的硅的不希望的掺杂,因此获得 p- 型半导体。例如,有纯度为 99.999% (“五个九”)或 99.9999% (“六个九”)的太阳能级硅(Si_{sg})。适用于半导体加工的硅(电子级硅, Si_{eg})需要更高纯度。为此,甚至由硅氧化物与碳反应的冶金学硅应满足高纯度要求,以便使由于硅(Si_{sg} 或 Si_{eg})生产用的卤代硅烷中夹带的卤代化合物(例如三氯化硼)的随后高成本纯化步骤最少化。含硼化合物的污染带来特殊困难,这是因为硼在熔融硅和固相中具有 0.8 的分布系数,并因此几乎不能与硅通过区域熔融分离(DE 2 546 957 A1)。

[0009] 一般说来,由硅氧化物制备硅的方法在现有技术中为已知。因此,DE 29 45 141 C2 描述了在电弧中还原 SiO_2 多孔玻璃。还原所需的碳颗粒可嵌入多孔玻璃中。公开的该方法获得的硅适合在硼含量小于 1ppm 下制备半导体元件。DE 33 10 828 A1 采用在固体铝

上分解卤代硅烷的方法。这样可以保证低硼含量,但是所得硅的铝含量较高并且因需要电解回收形成的氯化铝故该方法的能量消耗可观。

[0010] DE 30 13 319 公开了一种由二氧化硅和含碳还原剂例如碳黑起始生产特定纯度的硅的方法,描述了最大的硼和磷含量。含碳还原剂以球粒状与高纯度粘合剂,例如淀粉一起使用。

[0011] WO 2007/106860 A1 描述了一种硅的制备方法,其中使水相中的硅酸钠经过离子交换剂以分离硼,获得在水相中的不含硼的纯化硅酸钠。接下来,从纯化水相中沉淀出二氧化硅。该方法的缺陷在于主要地仅从硅酸钠中去除硼和磷杂质。为了获得足够纯度的太阳能级硅,尤其还需要除去金属杂质。为此,WO 2007/106860A1 提出在该方法中使用附加的离子交换柱。然而,这样使得加工成本非常高且时空收率低。

[0012] 为了制得适合太阳能电池加工级别的硅,通常需要使用纯度至少 99.99wt. % 的二氧化硅。杂质,例如硼和磷,的浓度应不超过 1ppm。诚然可以使用天然来源,例如高质量石英,作为高纯度的二氧化硅原料,但是由于它们的天然局限,就工业大规模生产而言它们仅可以有限量获得。而且,从经济方面考虑,它们的取得太昂贵。上面所述的方法的共同点是非常昂贵和 / 或能量密集型,因此迫切需要较低成本、更有效地生产太阳能级硅的方法。

[0013] 因此需要由易于获得的、廉价的硅酸盐制得高纯度二氧化硅。已知的方法有将助熔剂加入到含硅材料,例如硅砂或长石中,并将混合物熔融。由该熔融物拉出纤维状硅酸盐玻璃并用酸浸提,形成粉状多孔二氧化硅 (SiO_2) (DE 31 23 009)。为了通过浸提制得高纯度二氧化硅,玻璃体被限制为能够被容易浸提的那些,并且氧化铝和碱土金属盐也必需作为玻璃成分加入到二氧化硅中。一个严重缺陷是需要接下来除去金属,只留下二氧化硅。

[0014] 还已知一种方法,其中硅胶是将碱金属硅酸盐 (通常称之为水玻璃或可溶性硅酸盐) 与酸反应获得的 (参见例如 J.G. Vail, "Soluble Silicates" (ACS Monograph Series), Reinhold, New York, 1952, 第 2 卷, 第 549 页)。该硅胶通常获得纯度为约 99.5wt. % 的 SiO_2 , 在任意情况下, 杂质例如硼、磷、铁和 / 或铝的含量对于制备太阳能级硅的二氧化硅来说都太高。由于硅酸盐溶液作为非常廉价的原料可以大量获得, 因此在过去不缺少尝试由硅酸盐溶液生产高纯度 SiO_2 。因此, US 4,973,462 描述了将高粘度水玻璃在反应溶液的低 pH 值下用酸化剂转变成 SiO_2 的方法。然后将该 SiO_2 过滤, 用水洗涤, 重悬于酸、水和螯合剂的混合物中, 过滤和洗涤几次。类似方法描述在 JP02-311310 中, 但是在这种情况下, 螯合剂已经在沉淀反应中加入。这两种方法的缺陷在于它们包括非常复杂的加工步骤。而且, 发现所得沉淀物有时难以过滤。最终, 增加螯合剂及其从二氧化硅中分离的成本。

[0015] 本发明的目的在于提供一种制备太阳能级硅的完整方法, 该方法在工业规模上经济, 加工步骤数减少, 并且可以有利地使用普通, 优选未预纯化的硅酸盐或二氧化硅作为原料进行以及制备纯化的硅氧化物。另一目的在于开发一种反应器和电极, 它们一方面可以使加工经济, 并且另一方面防止了在高温下被来自工厂部件中的硼的扩散依赖性污染。

[0016] 在该完整方法的范围内的另一目的是提供一种新的制备高纯度二氧化硅的方法, 如果有的话, 该方法仅在减少的形式上至少具有前述现有技术方法中的一些缺陷。

[0017] 没有具体提及的其它目的从下面的实施例和权利要求的描述的一般内容中变得清楚。这些目的是通过说明书、实施例和权利要求书、本文所述的方法步骤和本文所述的产

品和中间物实现的。

[0018] 出人意料地发现,适宜作为太阳能硅或者适用于生产太阳能级硅的纯硅的经济生产方法,可以通过用一种或多种纯碳源还原纯化的二氧化硅获得,所述纯化的二氧化硅是通过在酸化剂中沉淀获得的,特别是通过在酸性条件下将至少一种溶解在水相中的硅氧化物的水溶液与至少一种酸化剂反应获得的。

[0019] 根据本发明,沉淀在加入有溶解在水相中的硅氧化物的酸化剂中进行,并形成最终沉淀悬液。沉淀悬液在加入和 / 或沉淀硅氧化物期间保持酸性。

[0020] 该目的是通过说明书、实施例、附图和权利要求书(针对纯硅的制备)中详细描述的方法以及通过其中描述的方法组成实现的。

[0021] 因此,本发明涉及一种纯硅更具体地说太阳能级硅或适用于生产太阳能级硅的硅的制备方法,包括用一种或多种纯碳源还原通过从水溶液中沉淀纯化的二氧化硅,其中从溶解在水相中的二氧化硅的水溶液中沉淀是在酸化剂中,特别是在酸性 pH 范围内进行的,并且所得沉淀悬液永久保持在酸性 pH 下。

[0022] 发现二氧化硅特别是经酸沉淀纯化的二氧化硅不仅可用作与碳源反应得到硅的原料,而且也可用于碳源或反应促进剂或反应器材料的生产中。

[0023] 此外,已发现碳水化合物特别适宜作为本发明上下文中优选的第二原料,例如碳源。这些碳水化合物可用作碳源或者用作该方法的不同组成步骤的碳源之一,但是也可以用于生产活化剂或反应器材料。碳水化合物具有特别是可以全世界获得的优点,相对杂质硼和磷具有非常低的值,并且是可再生的原料,构成生态可行的碳源。

[0024] 本发明因此还涉及如权利要求 1 所述的方法,其中碳源碳是通过在该方法的构成步骤中,使用 SiO_2 ,特别是经酸沉淀纯化的二氧化硅,作为热解时的消泡剂热解碳水化合物获得的。

[0025] 本发明还涉及一种如权利要求 1 所述的方法,其中高纯度碳化硅是由二氧化硅和碳水化合物在该方法的构成步骤中制成的,并且该碳化硅优选用于一种或多种下面的目的:

[0026] a) 用于反应器部件衬里

[0027] b) 用于制备高炉冶炼法的电极

[0028] c) 作为与经酸沉淀纯化的二氧化硅反应的碳源

[0029] d) 作为另一碳源与经酸沉淀纯化的二氧化硅反应的反应促进剂。

[0030] 最后,本发明涉及一种特别优选的进行本发明方法的反应器。

[0031] 在本发明的非常具体的方法变化中,仅通过含水手段纯化的二氧化硅和糖用于该完整方法。

[0032] 下面详述本发明的方法。

[0033] 定义

[0034] 沉淀或沉淀方法是指,在本发明的意义上,至少一种溶解在水相中的硅氧化物的水溶液与至少一种酸化剂在说明书中更精确定义的条件下反应,无论反应是否导致由最初颗粒形成聚集体和团聚体 - 在沉淀硅酸的常规定义的意义下 - 或者形成三维网络 - 在硅胶的常规定义的意义下。换句话说,本发明的高纯度 SiO_2 颗粒可以表现为凝胶状结构或者沉淀硅酸的结构或者甚至一些其它结构。

[0035] “通过从水溶液中沉淀纯化的二氧化硅”是指通过下面方法获得的二氧化硅,其中酸化剂和硅酸盐反应并接着用酸化剂和/或酸化剂的水溶液和/或水(优选软化水)的洗涤步骤的反应方式(reaction regime)实现二氧化硅中铝、硼、钙、铁、镍、磷、钛和锌的总含量低于 10wt. -ppm,并且二氧化硅中铝、硼、钙、铁、镍、磷、钛和锌的杂质的总量低于离析物和水中共存的杂质的总量。换句话说,进行沉淀使得离析物和洗涤介质中的上述杂质尽可能留在水相中并不转移到二氧化硅中。在本发明的具体实施方式中,“通过从水溶液中沉淀纯化的二氧化硅”是指可商购获得的工业级酸化剂与可商购获得的工业级硅酸盐溶液反应,并进行反应和洗涤步骤,使得尽管为未预纯化的离析物,获得高纯度二氧化硅。

[0036] “纯或高纯度硅”是指具有下面给出的杂质含量的硅:

[0037] a. 铝小于或等于 5ppm 或者在 5ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是在 3ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.8ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.6ppm 和 0.0001ppt 之间,甚至更好在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,甚至更优选 1ppb-0.0001ppt,

[0038] b. 硼低于 10ppm-0.0001ppt,特别是在 5ppm-0.0001ppt 的范围内,优选在 3ppm-0.0001ppt 的范围内或者尤其优选在 10ppb-0.0001ppt 的范围内,甚至更优选在 1ppb-0.0001ppt 的范围内,

[0039] c. 钙小于或等于 2ppm,优选在 2ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是在 0.3ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0040] d. 铁小于或等于 20ppm,优选在 10ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是在 0.6ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.05ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选 1ppb-0.0001ppt ;

[0041] e. 镍小于或等于 10ppm,优选在 5ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是在 0.5ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0042] f. 磷小于 10ppm-0.0001ppt,优选在 5ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是小于 3ppm-0.0001ppt,优选在 10ppb 和 0.0001ppt 之间并且尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0043] g. 钛小于或等于 2ppm,优选小于或等于 1ppm-0.0001ppt,特别是在 0.6ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0044] h. 锌小于或等于 3ppm,优选小于或等于 1ppm-0.0001ppt,特别是在 0.3ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间并且尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0045] 并且检测极限区域的纯度可以针对每一元素,并且在由熔融的直接方法产品的硅中,前述元素的总污染应总共小于 100wt. -ppm,优选小于 10wt. -ppm,特别优选小于 5wt. -ppm。

[0046] 特别优选,所得纯硅适宜作为太阳能级硅。

[0047] 一种纯化的、纯或高纯度硅氧化物,特别是二氧化硅,特征在于其中:

[0048] a. 铝含量优选小于或等于 5ppm 或者在 5ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是在 3ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.8ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.6ppm 和 0.0001ppt 之间,

甚至更好在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,甚至更优选 1ppb-0.0001ppt,

[0049] b. 硼含量低于 10ppm-0.0001ppt,特别是在 5ppm-0.0001ppt 的范围内,优选在 3ppm-0.0001ppt 的范围内或者尤其优选在 10ppb-0.0001ppt 的范围内,甚至更优选在 1ppb-0.0001ppt 的范围内,

[0050] c. 钙含量小于或等于 2ppm,优选在 2ppm 和 0.0001ppt 的范围内,特别是在 0.3ppm 和 0.0001ppt 的范围内,优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 的范围内,特别优选在 1ppb 和 0.0001ppt 的范围内,

[0051] d. 铁含量小于或等于 20ppm,优选在 10ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是在 0.6ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.05ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选 1ppb-0.0001ppt,

[0052] e. 镍含量小于或等于 10ppm,优选在 5ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是在 0.5ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0053] f. 磷含量小于 10ppm-0.0001ppt,优选在 5ppm 和 0.0001ppt 之间,特别是小于 3ppm-0.0001ppt,优选在 10ppb 和 0.0001ppt 之间并且尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0054] g. 钛含量小于或等于 2ppm,优选小于或等于 1ppm-0.0001ppt,特别是在 0.6ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间,尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0055] h. 锌含量小于或等于 3ppm,优选小于或等于 1ppm-0.0001ppt,特别是在 0.3ppm 和 0.0001ppt 之间,优选在 0.1ppm 和 0.0001ppt 之间,特别优选在 0.01ppm 和 0.0001ppt 之间并且尤其优选在 1ppb 和 0.0001ppt 之间,

[0056] 并且前述杂质加上钠和钾的总量小于 10ppm,优选小于 5ppm,特别优选小于 4ppm,尤其优选小于 3ppm,特别优选 0.5-3ppm 并且尤其优选 1ppm-3ppm.,并且检测极限区域的纯度针对每一元素。

[0057] 纯或高纯度碳化硅是指这样的碳化硅,除了碳化硅之外,它也可以任选具有碳和硅氧化物,例如 Si_yO_z , 其中 $y = 1.0-20$ 和 $z = 0.1-2.0$,特别是作为 C-基质和 / 或 SiO_2 -基质或 Si_yO_z -基质,其中 $y = 1.0-20$ 和 $z = 0.1-2.0$,以及任选具有少量的硅。高纯度碳化硅优选是指具有包括二氧化硅的钝化层的相应碳化硅。高纯度碳化硅也可以是指一种高纯度组合物,它含有或其组成为碳化硅、碳、硅氧化物和任选存在的少量硅,并且高纯度碳化硅或高纯度组合物特别是具有以下杂质含量,对于硼和磷,低于 100ppm,特别是在 10ppm 和 0.001ppt 之间,和对于磷,低于 200ppm,特别是在 20ppm 和 0.001ppt 之间磷,特别是相对高纯度完整组合物或高纯度碳化硅,其对于硼、磷、砷、铝、铁、钠、钾、镍、铬的总杂质含量为低于 100wt. -ppm,优选低于 10wt. -ppm,特别优选低于 5wt. -ppm。

[0058] 纯,优选高纯度碳化硅中硼、磷、砷、铝、铁、钠、钾、镍、铬的杂质含量,对每一元素而言,优选低于 5ppm-0.01ppt(重量),并且对高纯度碳化硅而言特别是低于 2.5ppm-0.1ppt。特别优选通过本发明方法获得的任选具有碳和 / 或 Si_yO_z 基质的碳化硅具有下面含量

[0059] 硼低于 100ppm,优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间,特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于

0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0060] 磷低于 200ppm, 优选在 20ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0061] 钠低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 1ppm-0.001ppt 和 / 或

[0062] 铝低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 1ppm-0.001ppt 和 / 或

[0063] 铁低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0064] 铬低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0065] 镍低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0066] 钾低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0067] 硫低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 2ppm-0.001ppt 和 / 或

[0068] 钡低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 3ppm-0.001ppt 和 / 或

[0069] 锌低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0070] 锆低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0071] 钛低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和 / 或

[0072] 钙低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选 5ppm-0.001ppt 或低于 0.5ppm-0.001ppt 和

[0073] 特别是镁低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选在 11ppm 和 0.001ppt 之间和 / 或铜低于 100ppm, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选在 2ppm 和 0.001ppt 之间, 和 / 或钴低于 100ppm, 特别是在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选在 2ppm 和 0.001ppt 之间, 和 / 或钒低于 100ppm, 特别是在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 优选在 2ppm 和 0.001ppt 之间, 和 / 或锰低于 100ppm, 特别是在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 优选在 2ppm 和 0.001ppt 之间, 和 / 或铅低于 100ppm, 特别是在 20ppm 和 0.001ppt 之间, 优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 特别优选在 5ppm 和 0.001ppt 之间。

[0074] 特别优选的纯至高纯度碳化硅或高纯度组合物含有或其组成为碳化硅、碳、硅氧化物和任选存在的少量的硅, 并且高纯度碳化硅或高纯度组合物, 对纯碳化硅而言, 特别具有低于 100ppm 的硼、磷、砷、铝、铁、钠、钾、镍、铬、硫、钡、锆、锌、钛、钙、镁、铜、铬、钴、铈、钒、锰和 / 或铅的杂质含量, 对高纯度碳化硅而言, 优选低于 20ppm-0.001ppt, 相对于高纯度完整组合物或高纯度碳化硅, 特别优选在 10ppm 和 0.001ppt 之间。

[0075] 根据本发明,所述纯碳源,任选含有至少一种碳水化合物或者碳源的混合物,具有以下杂质含量:硼小于 $2[\mu\text{g/g}]$ 、磷小于 $0.5[\mu\text{g/g}]$ 和铝小于 $2[\mu\text{g/g}]$,优选小于或等于 $1[\mu\text{g/g}]$,特别是铁小于 $60[\mu\text{g/g}]$,优选铁含量小于 $10[\mu\text{g/g}]$,特别优选小于 $5[\mu\text{g/g}]$ 。整体上,根据本发明,优选使用纯碳源,其中杂质,例如硼、磷、铝和 / 或砷的含量,低于各自工业可能的检测极限。

[0076] 优选纯碳或者其它来源的碳,任选含有至少一种碳水化合物或者碳源的混合物,具有下面的硼、磷和铝的杂质含量和任选的铁、钠、钾、镍和 / 或铬的杂质含量。硼 (B) 污染特别是 $5-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$ 。磷 (P) 污染特别是 $5-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $1-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $0.5-0.00001\mu\text{g/g}$ 。铁 (Fe) 污染是 $100-0.000001\mu\text{g/g}$, 特别是 $55-0.00001\mu\text{g/g}$, 优选 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $1-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $0.5-0.00001\mu\text{g/g}$ 。钠 (Na) 污染特别是 $20-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $15-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $12-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $10-0.00001\mu\text{g/g}$ 。钾 (K) 污染特别是 $30-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $25-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $20-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $16-0.00001\mu\text{g/g}$ 。

[0077] 铝 (Al) 污染特别是 $4-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $1.5-0.00001\mu\text{g/g}$ 。镍 (Ni) 污染特别是 $4-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $1.5-0.00001\mu\text{g/g}$ 。铬 (Cr) 污染特别是 $4-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $1-0.00001\mu\text{g/g}$ 。各个元素的最小污染,特别优选低于 10ppb 或者低于 1ppb。

[0078] 完整方法的总体描述

[0079] 所述完整方法包括用碳源还原经酸沉淀纯化的二氧化硅以生产太阳能级硅。合适的碳源和方法条件对本领域技术人员为已知,例如从上面引证的现有技术,特别是 US 2007/0217988 或 US 4,247,528。将这些公开说明书的内容明确地加入本发明的主题中。

[0080] 根据本发明,在本发明生产纯硅的总的方法中,通过沉淀纯化的硅氧化物经配制并与至少一种纯碳源一起反应。

[0081] 例如,潮湿或更潮湿的硅氧化物可以与纯碳水化合物一起配制、挤出、成球、粒或压块。该配制物可以被干燥并且可以经过还原步骤以生产纯硅或者可以首先经过离线加工步骤、热解和 / 或煅烧以生产纯碳和 / 或碳化硅。

[0082] 碳化硅,特别是高纯度碳化硅,任选包括或含有碳基质 (C- 基质) 或硅氧化物基质和 / 或任选渗入有硅,可用于本发明的方法作为活化剂和 / 或作为纯碳源。

[0083] 根据一个实施方式,生产纯硅的还原步骤由纯化的硅氧化物,特别是二氧化硅,与纯或高纯度碳化硅反应,如前面或后面所述。

[0084] 在具体实施方式中,碳化硅和 / 或硅,其中碳化硅可以包括 C- 基质和 / 或硅氧化物基质并且可以渗入有硅,加入到该配制物中,和可选择地,配制物

[0085] a) 包括纯化的硅氧化物和至少一种纯碳源和任选存在的碳化硅和任选存在的硅和 / 或

[0086] b) 包括纯化的硅氧化物和任选存在的碳化硅和任选存在的硅和 / 或

[0087] c) 包括至少一种纯碳源和任选存在的碳化硅和任选存在的硅,

[0088] 其中各个配制物可以任选含有粘合剂和其中所述纯碳源也可以包括活性炭。

[0089] 纯化的硅氧化物、特别是纯化的二氧化硅,例如硅酸,纯碳、特别是活性炭和 / 或碳化硅可以以粉末、颗粒和 / 或作为块加入到方法中 a), 和 / 或 b) 含在配制物中例如在多孔玻璃,特别是石英玻璃中,在压出物和 / 或模制物中,例如球粒或压块,任选与其它添加剂一起,所述其它添加剂特别是作为粘合剂和 / 或作为第二和进一步的碳源。活性炭是指具有石墨部分或石墨的碳源。碳源中的石墨部分相对碳源优选在 30 和 99wt. % 之间,优选石墨部分是 40-99wt. %, 特别优选 50-99wt. %。

[0090] 形成该配制物的合适方法,特别是压块,例如挤出、压出、成片、成球、造粒和其它公知的方法对本领域技术人员都为公知。

[0091] 其它添加剂可以是硅氧化物或第二碳源,特别是纯化的米糠例如在用 HCl 洗和 / 或煮之后,或者其它纯碳源,例如糖、石墨、碳纤维的混合物,和 / 或作为粘合剂和作为第二和其它碳源和 / 或硅可以是天然或合成树脂,例如酚醛树脂、官能化硅烷或硅氧烷、工业级烷基纤维素,例如甲基纤维素、聚乙二醇类、聚丙烯酸酯类和聚甲基丙烯酸酯类或至少两种前述化合物的混合物。作为官能化硅烷或硅氧烷,我们可以提及(但不排他)例如:四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、烷基硅酸盐、烷基烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷基烷氧基硅烷、缩水甘油氧基烷基烷氧基硅烷、聚醚烷基烷氧基硅烷和相应水解产物或缩合物或由前述至少两种化合物的共缩合物,其中“烷氧基”特别是代表甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基和“烷基”或“烷基”代表具有 1-18 个碳原子的一价或二价烷基,例如甲基、乙基、n- 丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、n-/i- 辛基等;下面可以列为实例:四乙氧基硅烷、硅烷醇、硅酸乙酯、三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、甲基乙基二乙氧基硅烷、n- 丙基三乙氧基硅烷、n-/i- 辛基三甲氧基硅烷、丙基硅烷醇、辛基硅烷醇类和相应低聚物或缩合物、1- 甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、2- 甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基异丁基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二烷氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基硅烷醇和相应低聚物或缩合物、3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基硅烷醇和相应低聚物或缩合物或水解产物、基于系列 n- 丙基三乙氧基硅烷、n-/i- 辛基三乙氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和 3- 聚醚丙基三乙氧基硅烷中至少两种的共缩合物或嵌段-共缩合物或共缩合物。

[0092] 所述添加剂可以同时具有 Si 或 C 的补充剂和加工助剂的功能,特别是在本领域技术人员公知的成型过程中,和 / 或粘合剂的功能,特别是在 RT 至 300°C 的范围内基本耐热的粘合剂。优选,为了制备颗粒,粉末与粘合剂以水溶液或醇溶液喷雾然后经过成型过程,其中可以同时进行干燥或者可选择地也可以在成型之后进行干燥。这样在还原成纯硅的过程中形成的过程气体可以充分流过该配制物,故优选由这些配制物形成高度多孔的片剂、球或压块。

[0093] 压块的大小优选在 1-10cm³ 的范围内,特别是对 500kW 炉而言。该大小直接依赖于该过程如何进行。形状可以根据方法和技术现状采用,例如象砂砾或鹅卵石,对通过管给料而言优选鹅卵石-状压块。砂砾在直接加料方面可能有益。

[0094] 优选的粘合剂在 150-300°C 的温度范围内产生基本上尺寸稳定的配制物,特别优

选的粘合剂在 200 和 300℃之间的温度范围内产生尺寸稳定的配制物。在一定情况下也可能优选产生在大于 300℃和高达 800℃或更高,特别优选高达 1400℃的温度范围内可以提供基本上尺寸稳定的配制物的配制物。这些配制物可以优选用于还原成纯硅。高温粘合剂基本上基于主要的 Si-O 底物 (substrate) 交联、底物通常是指可以与硅烷醇基团缩合的配制物中的所有组分或官能团。

[0095] 优选的配制物包括碳化硅和 / 或活性炭,例如石墨、或者这些和另一纯碳源,例如热炭黑的混合物,以及所述耐热性粘合剂,特别是高温粘合剂。

[0096] 一般说来,所有固体反应物,例如二氧化硅,纯碳源和任选存在的碳化硅应被用于该过程或者应以提供用于反应的最大可能表面积的形式存在于组合物中。根据本发明,添加块状的配制物。

[0097] 一种或多种纯碳源,任选以混合物,天然源的有机化合物、碳水化合物、石墨 (活性炭)、焦炭 (coke)、煤 (coal)、碳黑、热炭黑、热解的碳水化合物,特别是热解糖,用作本发明方法中的纯碳源。碳源,特别是球状,可以例如通过用热盐酸溶液处理来纯化。此外,可以向本发明的方法中加入活化剂。活化剂可以具有反应引发剂、反应促进剂的目的以及碳源的目的。活化剂是纯碳化硅、渗入硅的碳化硅、和纯具有 C- 基质和 / 或硅氧化物基质的碳化硅,例如含碳化硅的碳纤维。

[0098] 可选择地,纯碳源由活化剂组成,即在本发明的方法中,活化剂用作唯一碳源。由于该手段,因为在还原成硅的步骤中节约了 1 摩尔当量的一氧化碳气体,因此装料的组合物可以更浓。因此活化剂可以相对硅氧化物以不超过等摩尔量的催化量用于该方法。

[0099] 根据其它替换方式,活化剂可以相对纯碳源以 1000 : 1-1 : 1000 的重量比使用,所述纯碳源是在没有 SiC 计算的,例如石墨、碳黑、碳水化合物、煤、焦炭。优选碳源以 1 : 100-100 : 1 的重量比使用,特别优选 1 : 100-1 : 9。

[0100] 纯化硅氧化物用一种或多种纯碳源和 / 或活化剂的还原可以在工业炉,例如电弧炉、热中子炉、感应炉、回转炉和 / 或微波炉中进行,例如用流化床和 / 或旋转管。

[0101] 一般说来,反应可以在生产硅的普通工业炉中进行,例如生产硅,例如冶金法硅的熔融炉,或者其它合适的熔融炉,例如感应炉。这些熔融炉,特别优选电炉,使用电弧作为能源,的设计对本领域技术人员为公知。当为直流炉的情况下,它们具有熔融电极和底电极,或者作为交流炉经常为 3 个熔融电极。弧长受电极控制器控制。电弧炉通常以由耐火材料构成的反应空间为基础,在其底部可以使液态硅流出或排出。原料在顶部加入,其中还放置产生电弧的石墨电极。这些炉通常在 1800℃区域的温度下操作。本领域技术人员还已知炉结构本身不会构成对产生的硅的污染。

[0102] 根据本发明,纯化的硅氧化物的还原用一种或多种纯碳源在衬有高纯度耐火材料的反应空间中进行和任选使用由高纯度材料组成的电极,如下面解释。普通电极由高纯度石墨制成并在还原过程中消耗,这样通常它们可以连续重新设置。

[0103] 通过还原获得的本发明的融化或熔融硅以熔融纯硅获得,特别是它适宜作为太阳能级硅或者适用于生产太阳能级硅,并任选经区域熔融或者经直接固化进一步纯化,这些对本领域技术人员都为公知。

[0104] 可选择地或额外地,硅可以经固化、粉碎并且碎片可以磁性不同为基础进一步分级。具体地说区域熔融或直接固化导致富含杂质的部分然后可用于生产有机硅烷。磁性分

级方法本身对本领域技术人员而言为已知。就由纯化的硅氧化物和一种或多种纯碳源反应得到的硅的磁性分级而言，WO 03/018207 的完整公开内容构成本申请的主题，其改进在于加入到磁分离的硅得自纯化的硅氧化物和至少一种纯碳源的反应。本发明生产的纯硅或者由纯硅的区域熔融进一步纯化的硅的相应磁分离是本发明的主题。

[0105] 下面更详细地解释对纯硅制备的完整方法而言任选，优选组合进行的各个部分加工步骤，它们各自协同地对所述完整方法的经济效益做出了决定性的贡献。

[0106] 经沉淀纯化的硅氧化物的制备的描述

[0107] 根据本发明的纯硅制备方法的主要方面，将得自至少一种硅酸盐溶液的纯化的二氧化硅用于纯硅的制备方法，特别是太阳能级硅的制备方法。

[0108] 本发明人出人意料地发现，通过沉淀和洗涤的特定的加工控制，可以制得纯化的二氧化硅，特别是可用于制备太阳能级硅的高纯度二氧化硅，简单，没有大量上游或下游纯化步骤并且没有特别的设备花费。

[0109] 根据本发明，溶解在水相中的硅氧化物，特别是完全溶解的硅氧化物的沉淀，是用酸化剂进行的。在溶解在水相中的硅氧化物与酸化剂反应，优选通过向酸化剂中加入溶解在水相中的硅氧化物之后，获得沉淀悬液。

[0110] 该方法的重要特征是在制备二氧化硅的各个步骤中对二氧化硅和含二氧化硅的反应介质的 pH 值的控制。

[0111] 根据本发明，其中加入（优选滴加）有溶解在水相中的硅氧化物，特别是水玻璃，的最初加料和沉淀悬液，必需总是显示酸反应。酸意味着 pH 值低于 6.5，特别是低于 5.0，优选低于 3.5，特别优选低于 2.5，并且根据本发明低于 2.0–低于 0.5。可以优选检测 pH 值确保 pH 值不会波动太大，以便获得可再现的沉淀悬液。如果希望恒定或基本上恒定的 pH 值，则 pH 值应仅显示 ± 1.0 ，特别是 ± 0.5 ，优选 ± 0.2 变化的范围。

[0112] 在本发明特别优选的实施方式中，沉淀悬液的 pH 值总是保持小于 2，优选小于 1，特别优选小于 0.5。而且优选如果酸总是以明显超过碱金属硅酸盐溶液的量存在，以确保任意时间沉淀悬液的 pH 值小于 2。

[0113] 不受具体理论的约束，本发明人观察到非常低的 pH 值保证没有自由的、带负电的 SiO 基团存在于其上可能附着干扰金属离子的二氧化硅表面上。

[0114] 在非常低的 pH 值下，表面甚至带正电，这样金属阳离子被硅酸表面排斥。如果这些金属离子现在被洗掉，假如 pH 值非常低的话，可以防止它们沉积再本发明的二氧化硅表面。如果硅酸表面假定带正电，那么另外防止硅酸颗粒与接下来形成的其中杂质可能堆积的空腔聚集。

[0115] 特别优选地，并因此作为主要方面，本发明涉及一种制备纯化的硅氧化物，特别是高纯度二氧化硅的沉淀过程，包括下面步骤

[0116] a. 由 pH 值小于 2，优选小于 1.5，特别优选小于 1，尤其优选小于 0.5 的酸化剂制备原料

[0117] b. 制备硅酸盐溶液，用于制备经沉淀纯化的硅氧化物，其中特别地硅氧化物粘度可以有益地调整至所限定的粘度范围，特别是优选粘度为 0.1–10000 泊，并取决于加工参数，该粘度范围（如下面解释的）可以进一步扩展，取决于其它加工参数，

[0118] c. 将步骤 b 的硅酸盐溶液加入到步骤 a 的原料中，使得所得沉淀悬液的 pH 值总是

保持在小于 2 的值,优选小于 1.5,特别优选小于 1 并且尤其优选小于 0.5

[0119] d. 将所得二氧化硅分离和洗涤,洗涤介质的 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1 并且尤其优选小于 0.5

[0120] e. 干燥所得二氧化硅

[0121] 根据本发明主要方面的该方法的第一特别优选的变化,本发明涉及一种用于制备纯化的硅氧化物,特别是高纯度二氧化硅的沉淀方法,它是用低至中粘度的硅酸盐溶液进行的,即步骤 b 改进如下:

[0122] b. 制备粘度为 0.1-2 泊的硅酸盐溶液

[0123] 根据本发明主要方面的该方法的第二特别优选的变化,本发明涉及一种用于制备纯化的硅氧化物,特别是高纯度二氧化硅的沉淀方法,它是用高或非常高粘度的硅酸盐溶液进行的,即步骤 b 改进如下:

[0124] b. 制备粘度为 2-100000 泊的硅酸盐溶液

[0125] 在作为本发明主要方面的方法的不同变化中,在步骤 a) 中原料由酸化剂或者酸化剂和水在沉淀容器中制得。水优选蒸馏水或去离子水。

[0126] 在本发明方法的所有变化中,不仅上面详细所述的特别优选的实施方式,所用酸化剂可以是有机或无机酸,优选无机酸,特别优选以浓缩或稀释形式的盐酸、磷酸、硝酸、硫酸、氯磺酸、硫酸氯、高氯酸、甲酸和 / 或乙酸,或者前述酸的混合物。特别优选前述无机酸。尤其优选盐酸,优选 2-14N,特别优选 2-12N,尤其优选 2-10N,特别优选 2-7N 并且尤其优选 3-6N;磷酸,优选 2-59N,特别优选 2-50N,尤其优选 3-40N,特别优选 3-30N 并且尤其优选 4-20N;硝酸,优选 1-24N,特别优选 1-20N,尤其优选 1-15N,特别优选 2-10N;硫酸,优选 1-37N,特别优选 1-30N,尤其优选 2-20N,特别优选 2-10N。非常特别优选使用浓硫酸。

[0127] 可以使用通常称之为“工业级”的纯度的酸化剂。本领域技术人员清楚所用的稀释或未稀释的酸化剂或酸化剂的混合物应携带最小量的杂质进入方法中,所述杂质不会溶解在沉淀悬液的水相中。在每种情况下,酸化剂不应有任意在酸沉淀中与硅氧化物一起沉淀的杂质,除非它们能够通过加入的络合剂或者通过 pH 控制保持在沉淀悬液中,或者用以后的洗涤介质洗涤出。

[0128] 用于沉淀的酸化剂可以与例如步骤 d 中洗涤滤饼所用的相同。

[0129] 在本方法的优选变化中,在步骤 a) 中,将在酸性条件下与钛 (IV) 离子产生黄色 / 橙色着色的过氧化物与酸化剂一起加入到原料中。特别优选它是过氧化氢或过氧化二硫酸钾。反应溶液的黄色 / 橙色着色可以提供洗涤步骤 d 期间非常好的纯化度指示。

[0130] 实际上已发现钛是非常顽固的污染物,在大于 2 的 pH 值下它已经很容易附着到二氧化硅上。本发明人发现当阶段 d) 中黄色着色消失时,通常已达到纯化硅氧化物,特别是二氧化硅的所需纯度,并且从此时二氧化硅可以用蒸馏或去离子水洗涤直到达到二氧化硅的中性 pH。为了实现该过氧化物的指示剂功能,还可以不在步骤 a., 而在步骤 b. 向硅酸钠中或者在步骤 c. 中作为第三材料流加入该过氧化物。基本上也可以仅在步骤 c 之后和在步骤 d. 之前或者在步骤 d 期间加入该过氧化物。

[0131] 所有前述变化和其混合形式都被本发明覆盖。然而,优选在步骤 a. 或 b. 加入过氧化物的变化,因为这种情况下它可以发挥除了指示剂功能之外的另一功能。不受具体理论的约束,本发明人观察到含有的一些(特别是含碳)杂质可以通过与过氧化物反应而被

氧化并从反应溶液中除去。其它杂质经氧化转变成更可溶的形式并因此可以洗涤掉。本发明的沉淀方法因此具有不需要进行煅烧步骤的优点,尽管煅烧当然是任选可能的。

[0132] 在本发明方法的所有变化中,所用溶解在水相中的二氧化硅优选硅酸盐水溶液,特别优选碱金属和/或碱土金属硅酸盐溶液,尤其优选水玻璃。这些溶液可以商购获得,可以通过固体硅酸盐液化生产,可以由二氧化硅和碳酸钠生产或者例如可以通过水热法直接由二氧化硅和氢氧化钠和水在升温下制得。水热法可以优于苏打法,这是由于它可以获得更干净的沉淀二氧化硅。水热法的缺陷在于可以获得的范围有限,例如 SiO_2 与 Na_2O 之比不超过 2,优选的比例是 3-4,而且水玻璃根据水热法通常必需在沉淀之前浓缩。通常水玻璃的生产本身对本领域技术人员为已知。

[0133] 根据一种替换手段,碱金属水玻璃,特别是钠水玻璃或钾水玻璃,任选经过滤然后根据需要进行浓缩。为了除去固体、未溶解的成分,水玻璃或溶解硅酸盐的水溶液的过滤可以通过本领域技术人员已知的方法进行并采用本领域技术人员已知的设备。

[0134] 所用硅酸盐溶液优选具有比例,即金属氧化物与二氧化硅的重量比,为 1.5-4.5,优选 1.7-4.2,特别优选 2-4.0。

[0135] 本发明的沉淀方法不使用螯合剂或离子交换柱。纯化硅氧化物的煅烧步骤也可以省去。因此本发明的本沉淀方法更简化并且比现有技术的方法更有成本效率。本发明沉淀方法的另一优点在于它可以在常规设备中进行。

[0136] 在沉淀之前使用离子交换剂纯化硅酸盐溶液和/或酸化剂不是必须的,但是根据硅酸盐水溶液的质量可以证实是优选的。因此碱金属硅酸盐溶液也可以根据 WO 2007/106860 进行预处理,以使硼和/或磷含量预先最小化。为此,碱金属硅酸盐溶液(溶解硅氧化物的水相)可以用过渡金属、钙或镁、钼盐或者用钼盐改性的离子交换剂处理以使磷含量最小化。在根据 WO 2007/106860 的方法沉淀之前,碱金属硅酸盐溶液可以在酸性条件下经过本发明的沉淀,特别是在 pH 值小于 2 下。在本发明的方法中,然而,优选使用在沉淀之前没有经过离子交换剂处理的酸化剂和硅酸盐溶液。

[0137] 在一个具体实施方式中,硅酸盐溶液可以在本发明的实际酸沉淀之前作为硅溶胶按照 EP 0 504 467 B1 的方法进行预处理。为此,将 EP 0 504 467 B1 的整个内容解释性地加入本文。通过 EP 0 504 467 B1 公开的方法获得的硅溶胶再次完全溶解,优选在按照 EP 0 504 467 B1 处理之后,然后进行本发明的酸沉淀,获得本发明的纯化的硅氧化物。

[0138] 在酸沉淀之前,硅酸盐溶液优选具有二氧化硅含量为例如约 10 重量%或更高。

[0139] 在本发明的主要方面,用于酸沉淀的硅酸盐溶液,特别是钠水玻璃,具有粘度 0.1-10000 泊,优选 0.2-5000 泊,更优选 0.3-3000 泊,特别优选 0.4-1000 泊(室温,20°C)。

[0140] 在主要方面的方法的第一优选变化的步骤 b 和 c 中,硅酸盐溶液制成粘度为 0.1-2 泊,优选 0.2-1.9 泊,特别是 0.3-1.8 泊和特别优选 0.4-1.6 泊并且尤其优选 0.5-1.5 泊。也可以使用几种硅酸盐溶液的混合物。

[0141] 在主要方面的方法的第二个优选变化的步骤 b 和 c 中,硅酸盐溶液制成粘度为 2-10000 泊,优选 3-7000 泊,特别是 4-6000 泊,特别优选 4-1000 泊,尤其优选 4-100 泊和特别优选 5-50 泊。

[0142] 在本发明的沉淀方法的两个优选变化的主要方面的步骤 c 中,将得自步骤 b 的硅酸盐溶液加入到原料中并因此将二氧化硅沉淀。必需保证酸化剂总是处于过量。因此硅酸

盐溶液的加入进行,使得反应溶液的 pH 值总是小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,尤其优选小于 0.5 和特别优选是 0.01-0.5。额外的酸化剂可以根据需要加入。在加入硅酸盐溶液期间,通过加热或冷却沉淀容器保持反应溶液的温度在 20-95℃,优选 30-90℃,特别优选 40-80℃。

[0143] 本发明人发现如果硅酸盐溶液以滴液状进入原料和 / 或沉淀悬液,特别容易获得可以过滤的沉淀物。因此在本发明的优选实施方式中,注意保证硅酸盐溶液以液滴状进入原料和 / 或沉淀悬液。这例如可以通过将硅酸盐溶液滴加到原料中实现。这可能包括安装在原料 / 沉淀悬液外面和 / 或浸在原料 / 沉淀悬液的计量设备。

[0144] 在主要方面方法的第一特别优选的变化中,即,低粘度水玻璃的方法,如果原料 / 沉淀悬液设置成运动的,证实是特别有益的,例如通过搅拌或泵送,使得在沉淀容器的半径一半 $\pm 5\text{cm}$ 和反应溶液的表面至比反应表面低 10cm 限定的区域测定的流速是 0.001-10m/s,优选 0.005-8m/s,特别优选 0.01-5m/s,尤其是 0.01-4m/s,特别优选 0.01-2m/s 并且尤其优选 0.01-1m/s。

[0145] 不受具体理论的约束,本发明人观察到由于低流速,进入的硅酸盐溶液在其进入原料 / 沉淀悬液之后即刻的分布非常小。结果,在杂质可以包封在颗粒内之前,在进入的硅酸盐溶液液滴或硅酸盐溶液流的外壳快速发生胶凝。通过最佳选择原料 / 沉淀悬液的流速,由此可以提高所得产品的纯度。

[0146] 通过将最佳流速和尽可能以液滴状加入硅酸盐溶液组合,该效果可以进一步强化,使得本发明方法的实施方式,其中硅酸盐溶液以低流速以液滴状加入到原料 / 沉淀悬液中,该流速在沉淀容器的半径一半 $\pm 5\text{cm}$ 和反应溶液的表面至比反应表面低 10cm 限定的区域 d 测定为 0.001-10m/s,优选 0.005-8m/s,特别优选 0.01-5m/s,尤其是 0.01-4m/s,特别优选 0.01-2m/s 并且尤其优选 0.01-1m/s。以这种方式而且可以制得可以非常容易过滤的二氧化硅颗粒(参见图 1 和 2)。相反,在原料 / 沉淀悬液为高流速的情况下,形成非常细的颗粒,所述颗粒非常难过滤。

[0147] 在本发明主要方面的第二优选实施方式中,即,当使用高粘度水玻璃时,滴加硅酸盐溶液同样可以形成特别纯并且容易过滤的沉淀。不受具体理论的约束,本发明人观察到硅酸盐溶液的高粘度,与 pH 值一起,意味着在步骤 c) 之后形成容易过滤的沉淀并且如果在二氧化硅颗粒的内部空腔有任意杂质累积,也很少,这是由于高粘度,因此大大保持了滴加的硅酸盐溶液的液滴状并且在液滴表面开始胶凝 / 结晶之前液滴没有精细分布。碱金属和 / 或碱土金属硅酸盐溶液可以作为硅酸盐溶液使用,优选使用碱金属硅酸盐溶液,特别优选硅酸钠(水玻璃)和 / 或硅酸钾溶液。也可以使用几种硅酸盐溶液的混合物。碱金属硅酸盐溶液的优点在于碱金属离子可以通过洗涤容易地分离。粘度例如可以通过蒸发将可商购获得的硅酸盐溶液浓缩或者通过将硅酸盐溶于水中进行调节。

[0148] 如上所述,通过适当选择硅酸盐溶液的粘度和 / 或搅拌速度,由于获得具有特定形状的颗粒,因此可以提高颗粒的过滤性能。本发明因此涉及纯化的硅氧化物颗粒,特别是优选外径为 0.1-10mm,特别优选 0.3-9mm 并且尤其优选 2-8mm 的二氧化硅颗粒。在本发明的第一具体实施方式中所述二氧化硅颗粒为环状,即在中间有“洞”(参见图 1a)并且它们的形状因此可以比作小型“炸面包圈”。环状颗粒可以是基本上圆形,但是也可以是接近椭圆形。

[0149] 在本发明沉淀方法的第二具体实施方式中,二氧化硅颗粒具有比作“伞菌盖”或“水母”的形状,即代替上述“炸面包圈”状颗粒的洞,在环状主结构的中间有一优选在一面为圆顶的二氧化硅薄层,即比环状部分薄二氧化硅(参见图 2a),该圆顶的二氧化硅薄层伸展在“环”的内部开口上。如果我们将这些颗粒放在地上使得具有圆顶侧朝下并从上面垂直观察它们,这些颗粒相应于具有圆顶底部的盘,更大块即厚的上缘和在圆顶区域较薄的底。

[0150] 不受具体理论的约束,本发明人观察到原料/反应溶液的酸性条件以及硅酸盐溶液的滴加,加上原料/沉淀悬液的粘度和流速,具有如下效果:硅酸盐溶液的滴液在与酸接触即刻在它们的表面上开始胶凝/沉淀,并且同时液滴经过反应溶液滴液/原料的运动被变形。根据反应条件,显然“伞菌盖”-状颗粒是因液滴的较慢移动形成的,而“炸面包圈”-状颗粒是因液滴的较快移动形成的。

[0151] 本发明还涉及一种沉淀方法,其中在步骤 c 之后,在至少一个步骤生产或进一步加工“炸面包圈”和“伞菌盖”实施方式的前述二氧化硅颗粒二氧化硅。

[0152] 沉淀之后所得的二氧化硅,即在主要方面和主要方面的优选变化中作为步骤 c.,与沉淀悬液的其它组分分离(主要方面和主要方面的优选变化中步骤 d)。根据沉淀物的过滤性,这可以通过本领域技术人员已知的常规过滤工艺进行,例如压滤机或旋转过滤器。当沉淀物的过滤性差时,也可以通过离心和/或倾析掉沉淀悬液中的液体成分进行分离。

[0153] 与上清液分离之后,沉淀物经洗涤,用合适的洗涤介质,保证洗涤期间洗涤介质以及纯化二氧化硅,特别是二氧化硅的 pH 小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,尤其优选 0.5 和特别优选 0.01-0.5。

[0154] 洗涤介质可以优选有机和/或无机水溶性酸的水溶液,例如前述酸或富马酸、草酸、甲酸、乙酸或本领域技术人员已知的其它有机酸,如果它们不能用高纯度水完全除去的话,它们本身不会污染纯化的硅氧化物。通常,因此,所有有机、水溶性酸,特别是由元素 C、H 和 O 构成的,优选既作为酸化剂也用于洗涤介质,因为它们本身不会污染接下来的还原步骤。优选使用稀释或未稀释形式的步骤 a. 和 c. 中所用酸化剂或其混合物。

[0155] 如果需要的话,洗涤介质也可以包括水和有机溶剂的混合物。合适的溶剂是高纯度的醇,例如甲醇和乙醇,可能的酯化不干扰接下来硅的还原。

[0156] 水相优选不含任意的有机溶剂,例如醇类,和/或任意有机、高分子物质。

[0157] 在本发明的方法中通常不必向沉淀悬液中或者在纯化期间加入螯合剂。尽管如此,本发明还包括如下方法,其中为了稳定酸溶性金属络合物,将金属络合剂,例如 EDTA,加入到沉淀悬液中或者加入到洗涤介质中。任选地因此可以将螯合剂加入到洗涤介质中或者可以于相应 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,尤其优选 0.5 和特别优选 0.01-0.5 下、在含有螯合剂的洗涤介质中搅拌沉淀的二氧化硅。然而,优选用酸性洗涤介质洗涤在二氧化硅沉淀分离之后即刻进行,而不进行其它步骤。

[0158] 也可以加入过氧化物用于着色标记,作为不需要的金属杂质的“指示剂”。例如,可以将氢过氧化物加入到沉淀悬液或洗涤介质中,以通过颜色指示钛杂质的存在。一般说来也可以用其它有机络合剂标记,它们本身不干扰接下来的还原过程。通常这包括基于元素 C、H 和 O 的所有络合剂,并且元素 N 也可以有益地加入到络合剂中。例如为了形成氮化硅,其有益地在接下来的过程中再次分解。

[0159] 进行洗涤直到二氧化硅具有所需的纯度。这可以通过以下确认,例如,当洗涤悬液

含有过氧化物并且不再具有可见的黄色着色。如果本发明的沉淀方法在没有加入与 Ti (IV) 离子形成黄色 / 橙色着色化合物的过氧化物下进行,那么在每一洗涤步骤中可以取出少量洗涤悬液样品并且必需将相应过氧化物加入其中。持续该过程直到样品在加入过氧化物之后不再呈现可见的黄色 / 橙色着色。必需确保洗涤介质和因此纯化的硅氧化物,特别是二氧化硅,的 pH 值,到此时小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,尤其优选 0.5 和特别优选是 0.01-0.5。

[0160] 如此洗涤和纯化的二氧化硅,优选再用蒸馏水或去离子水洗涤,直到所得二氧化硅的 pH 值在 4-7.5 的范围内和 / 或洗涤悬液的导电性小于或等于 $9 \mu\text{S}/\text{cm}$,优选小于或等于 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。这样确保粘附到二氧化硅上的任意酸残余已充分除去。

[0161] 分离可以使用本领域技术人员公知的常规手段进行,例如过滤、倾析、离心和沉降,只要酸沉淀的、纯化的硅氧化物的杂质水平不因这些手段而变得更糟。

[0162] 就过滤性差的沉淀物而言,通过使洗涤介质从下部流入在细筛网滤网篮中的沉淀物进行洗涤可能是有利的。

[0163] 由此获得的纯化二氧化硅,特别是高纯度二氧化硅可以经干燥和再加工。干燥可以通过本领域技术人员已知的所有方法进行,例如用带式干燥机、柜式干燥机、鼓式干燥机等。

[0164] 推荐将干燥二氧化硅磨碎从而获得最佳粒径范围以进一步加工成太阳能级硅。任选磨碎本发明二氧化硅的技术对本领域技术人员为已知并且可以在例如 Ullmann, 5th edition, B2, 5-20 找到。优选磨碎在流化床逆流磨中进行以最小化或者避免因从磨壁磨蚀的金属污染高纯度二氧化硅。磨碎参数经过选择使得所得颗粒的平均粒径 d_{50} 为 1-100 μm , 优选 3-30 μm , 特别优选 5-15 μm 。

[0165] 根据本发明制备和纯化的硅氧化物优选具有对纯化的、纯的或高纯度二氧化硅而言上面定义的杂质含量,但是它们也可以具有下面的杂质质量:

[0166] a. 铝在 0.001ppm 和 5ppm 之间,优选 0.01ppm-0.2ppm,特别优选 0.02-0.1ppm,尤其优选 0.05-0.8ppm 和特别优选 0.1-0.5ppm,

[0167] b. 硼小于 1ppm,优选 0.001ppm-0.099ppm,特别优选 0.001ppm-0.09ppm 并且尤其优选 0.01ppm-0.08ppm

[0168] c. 钙小于或等于 1ppm、0.001ppm-0.3ppm,特别优选 0.01ppm-0.3ppm 并且尤其优选 0.05-0.2ppm

[0169] d. 铁小于或等于 5ppm,优选 0.001ppm-3ppm,特别优选 0.05ppm-3ppm 并且尤其优选 0.01-1ppm,特别优选 0.01ppm-0.8ppm 并且尤其优选 0.05-0.5ppm

[0170] e. 镍小于或等于 1ppm,优选 0.001ppm-0.8ppm,特别优选 0.01ppm-0.5ppm 并且尤其优选 0.05ppm-0.4ppm

[0171] f. 磷小于 10ppm,优选小于 5ppm,特别优选小于 1ppm,尤其优选 0.001ppm-0.099ppm,特别优选 0.001ppm-0.09ppm 并且尤其优选 0.01ppm-0.08ppm

[0172] g. 钛小于或等于 1ppm、0.001ppm-0.8ppm,特别优选 0.01ppm-0.6ppm 并且尤其优选 0.1-0.5ppm

[0173] h. 锌小于或等于 1ppm,优选 0.001ppm-0.8ppm,特别优选 0.01ppm-0.5ppm 并且尤其优选 0.05ppm-0.3ppm

[0174] 上述杂质加上钠和钾的总和小于 10ppm, 优选小于 4ppm, 特别优选小于 3ppm, 尤其优选 0.5-3ppm 和特别优选 1ppm-3ppm。

[0175] 本发明的高纯度二氧化硅可以是前述呈现形式, 即作为“炸面包圈”- 状颗粒或作为“伞菌盖”- 状颗粒或常规颗粒形状。然而, 它们也可以经过本领域技术人员已知的方法粉碎、压制成颗粒或压块。如果颗粒已经粉碎, 即它们为常规颗粒形式, 那么它们可以优选具有平均粒径 d_{50} 为 1-100 μm , 特别优选 3-30 μm 并且尤其优选 5-15 μm 。“炸面包圈”- 状或“伞菌盖”- 状颗粒优选具有平均粒径 d_{50} 为 0.1-10mm, 特别优选 0.3-9mm 并且尤其优选 2-8mm。

[0176] 纯化硅氧化物, 特别是高纯度二氧化硅, 根据本发明进一步加工成太阳能工业用的纯至高纯度硅, 或者其部分可选择地被用于如下所述。根据本发明, 纯化硅氧化物, 特别是高纯度二氧化硅, 与纯碳源, 例如高纯度碳、碳化硅和 / 或纯糖反应。

[0177] 本发明的方法通常不包括二氧化硅的煅烧步骤。然而, 这不排除所得硅氧化物可以经过加热后处理, 特别是煅烧处理的可能性, 优选在 900°C 和 2000°C 之间的温度下, 特别优选约 1400°C 下, 以除去含氮或含硫杂质。

[0178] 通过本发明的沉淀获得的纯化硅氧化物, 特别是纯化二氧化硅具有如上所限定的元素铝、硼、钙、铁、镍、磷、钛和 / 或锌 (各自单独或组合) 的含氯, 并优选具有较好的过滤性。。

[0179] 在生产高纯度硅氧化物的上面所述的方法的替代实施方式中, 可以将污染的硅氧化物转变成溶解形式, 例如由该溶液经前述方法制得高纯度二氧化硅。

[0180] 因此本发明还涉及使用至少一种含杂质的硅氧化物生产硅, 所述硅特别适于作为太阳能级硅或适于生产太阳能级硅, 优选上面定义的纯硅, 包括下面步骤,

[0181] I) 将含杂质的硅氧化物转变成溶于水相中的硅酸盐, 特别是转变成硅酸盐水溶液,

[0182] II) 向酸性水溶液中加入溶于水相中的硅酸盐, 特别是硅酸盐水溶液, 其中杂质留在溶液中, 特别是选择 pH 值和 / 或添加使得从开始加入到加入结束尽可能所有杂质留在溶液中, 并获得纯化的二氧化硅沉淀。

[0183] 另一目的是下面的方法, 由此获得的硅氧化物 - 如下详述 - 在步骤

[0184] III) 在有至少一种或多种碳源的情况下并任选添加活化剂转化成硅。

[0185] 特别是步骤 II) 按照上面说明的制备沉淀悬液进行, 优选在水溶液中进行酸沉淀, 任选在有纯溶剂的情况下, 其中不希望的杂质保持溶解在酸性水溶液中。pH 值优选低于 $\text{pH} = 2$, 如上所述。

[0186] 含杂质的硅氧化物被认为是硼、磷、铝、铁、钛、钠和 / 或钾的含量大于 1000wt. -ppm, 特别是大于 100wt. -ppm 的硅氧化物, 优选如果上面杂质的总含量大于 10wt. -ppm 的话, 硅氧化物仍然被认为是受污染的硅氧化物。

[0187] “含杂质的硅氧化物”也是指具有下面元素各自的或任意部分组合的或所有全部的如下含量的二氧化硅:

[0188] a. 铝大于 6ppm, 特别是大于 5.5ppm, 同样更优选大于 5ppm, 同样尤其优选大于 0.85ppm 和 / 或

[0189] b. 硼大于 10ppm, 同样更优选大于 5.5ppm, 特别优选大于 3.5, 尤其更优选大于

15ppb 和 / 或

[0190] c. 钙大于 2ppm, 特别是同样优选大于 0.35ppm, 特别是更优选大于 0.025ppm 和 / 或

[0191] d. 铁大于 23ppm, 特别是大于 15ppm, 更优选大于 0.65ppm 和 / 或

[0192] e. 镍大于 15ppm, 特别是大于 5.5ppm, 特别是更优选大于 0.055ppm 和 / 或

[0193] f. 磷大于 15ppm, 特别是大于 5.5ppm, 特别是更优选大于 0.1ppm, 或者同样优选大于 15ppb 和 / 或

[0194] g. 钛大于 2.5ppm, 特别是大于 1.5ppm 和 / 或

[0195] h. 锌大于 3.5ppm, 特别是大于 1.5ppm, 特别是更优选大于 0.35ppm、

[0196] 并且特别是前述杂质与钠和钾之和大于 10ppm, 同样特别是大于 5ppm, 优选大于 4ppm, 特别优选大于 3ppm, 尤其优选大于 1ppm 或同样优选大于 0.5ppm。

[0197] 同样在硼含量小于 0.5ppm, 同样特别是低于 0.1ppm 和 / 或磷含量大于 1ppm 或同样大于 0.5ppm 时, 如果仅仅选自铝、钙、铁、镍、钛、锌中的至少一种元素的含量超过上述极限时, 认为硅氧化物是含杂质的硅氧化物。

[0198] 通过上面详细所述的所有方法纯化的硅氧化物, 特别是高纯度二氧化硅, 可用作本发明其它方法的原料。可将其用于进一步转变成高纯度硅, 即还原步骤, 但是它也可用于一个方法变化中作为生产高纯度碳的高纯度消泡剂。下面描述该方法变化。通过上面详细描述的所有方法纯化的硅氧化物也可用于生产碳化硅, 如下所述。

[0199] 使用硅氧化物作为消泡剂通过糖热解生产碳源

[0200] 除了本说明书中提及的其它碳源之外, 优选本文所列的天然碳源, 也可以由碳水化合物获得碳。为了制得高纯度碳, 在制备纯硅的本发明完整方法的优选变化(方法构成)中, 优选使用碳源, 特别是纯碳源, 其中该碳是在升高温度、添加硅氧化物下通过工业热解至少一种碳水化合物或碳水化合物混合物, 特别是结晶糖获得的。

[0201] 出人意料地发现, 通过添加硅氧化物, 优选 SiO_2 , 特别是沉淀的硅酸和 / 或热解制得的硅酸, 泡沫形成效果可以得到抑制。

[0202] 由于该步骤主要涉及纯碳的生产并且仅需要添加非常少量的硅氧化物, 因此并不绝对需要使用通过上面详细描述的方法构成获得的硅氧化物, 尽管它对方法简化来说是优选的。在一个变化中, 例如, 可以使用通过上述方法构成获得的高纯度硅氧化物以及碳源, 特别是纯碳源, 和用于获得卤代硅烷的已知反应的氯。这些硅烷可用于制备超高纯度热解硅酸。

[0203] 用于热解碳水化合物的工业方法可以简单且经济地操作并且没有不需要的泡沫形成。而且, 当进行该方法时, 仅观察到短的焦糖阶段。而且, 在一优选实施方式中, 由于其特别节能(低温模式), 有利地将热解温度从例如 1600°C 降低至约 700°C。该方法优选在大于 400°C 的温度, 优选在 800°C 和 1600°C 之间, 特别优选在 900°C 和 1500°C 之间, 特别是在 1000°C -1400°C 下进行, 并且有利地获得含石墨的热解产物。

[0204] 如果含石墨的热解产物是优选的, 那么优选 1300°C -1500°C 的热解温度。热解有利地在保护气体和 / 或减压(真空)下进行。例如在 1mbar-1bar(周围压力), 特别是 1-10mbar 的压力下。所用物质特别是在用微波炉热解时不需要干燥。离析物可以具有残余湿度。有利地, 在开始热解之前将所用热解设备干燥并通过用惰性气体, 例如氮气或 Ar 或

He 冲洗来将氧气几乎完全排出。优选使用氩或氦。在所述热解温度下,热解时间通常在 1 分钟和 48 小时之间,优选在 1/4 小时和 18 小时之间,特别是在 1/4 小时和 12 小时之间,并且达到所需热解温度的加热时间另外可以是相同的数量级 (can be of the same order),特别是在 1/4 小时和 8 小时之间。

[0205] 该方法通常以分批法进行;然而,它也可以连续进行。

[0206] 所得 C-基热解产物含有煤,特别是其中石墨部分和硅酸并任选存在的其它形式的碳部分,例如焦炭,的杂质(例如 B、P、As 和 Al 化合物)特别低。因此,该热解产物可以有利地用作本发明完整方法的还原剂。具体地说,基于其传导性,含石墨的热解产物可以用于电弧反应器中。

[0207] 本发明因此涉及一种工业方法,即在升高温度下添加硅氧化物,特别是纯化的硅氧化物来工业热解碳水化合物或碳水化合物混合物的方法。

[0208] 优选使用单糖作为热解时的碳水化合物组分,即醛糖或酮糖,例如三糖、四糖、五糖、六糖、七糖,特别是葡萄糖和果糖,而且也可以使用基于所述单糖的相应低聚糖和多糖,例如乳糖、麦芽糖、蔗糖、棉子糖、(仅提及几个或它们的衍生物)、以及淀粉,包括直链淀粉和支链淀粉,糖原、葡聚糖和果聚糖、(仅提及几种多糖)。然而,下面就生产 SiC 详细描述的所有碳水化合物/糖都可以其所述的纯度使用。

[0209] 任选地前述碳水化合物另外可以通过使用离子交换剂处理来纯化,将碳水化合物溶解在合适的溶剂,优选水中,将其通过填充有离子交换树脂,优选离子或阳离子树脂的柱,所得溶液经浓缩,例如通过加热除去溶剂部分-特别是在减压下-并且由此纯化的碳水化合物有利地以结晶形式获得,例如通过冷却溶液接着将结晶部分分离,例如通过过滤或离心。然而,也可以使用至少两种前述碳水化合物的混合物作为热解中的碳水化合物或碳水化合物组分。

[0210] 特别优选地,使用在经济数量方面可获得的结晶糖,糖例如可以通过例如以公知方式结晶溶液或者蔗糖或甜菜糖汁获得,即可商购获得的结晶糖,例如精制糖,优选具有物质特异性熔点/软化范围并且平均粒径为 $1\mu\text{m}$ - 10cm ,特别优选 $10\mu\text{m}$ - 1cm ,特别是 $100\mu\text{m}$ - 0.5cm 的结晶糖。粒径可以例如(但不排他)通过筛分析、TEM、SEM 或光学显微法测定。也可以使用溶解形式的碳水化合物,例如(但不排他)以水溶液,其中溶剂容易蒸发并且在到达实际热解温度之前或多或少快速地蒸发。

[0211] 热解所用的硅氧化物组分优选 $x = 0.5-1.5$ 的 SiO_x 、 SiO 、 SiO_2 、硅氧化物(水合物)、含水或含水份的 SiO_2 ,例如以热解或沉淀的硅酸、潮湿、干燥或煅烧的形式,例如 Aerosil® 或 Sipernat®、或硅酸溶胶或凝胶、多孔或致密玻璃态石英、石英砂、石英玻璃纤维,例如光学纤维、石英玻璃珠、或至少两种前述组分的混合物。优选将内表面为 $0.1-600\text{m}^2/\text{g}$,特别优选 $10-500\text{m}^2/\text{g}$,特别是 $100-200\text{m}^2/\text{g}$ 的硅酸用于热解。内表面或比表面可以通过例如 BET 法(DIN ISO 9277)测定。优选使用平均粒径为 10nm - 51mm ,特别是 $1-500\mu\text{m}$ 的硅酸。粒径在这里本身也可以通过 TEM(透射电子显微镜法)、SEM(扫描电子显微术)或光学显微术测定。尤其优选使用上面所述方法组分获得的硅氧化物。

[0212] 用于热解的硅酸优选纯度为高(99%)至超高(99.9999%),并且杂质,例如 B、P、As 和 Al 化合物,的总含量应优选 $\leq 10\text{wt. -ppm}$,优选 $\leq 5\text{wt. -ppm}$,特别优选 $\leq 2\text{wt. -ppm}$ 并且尤其优选 $1-0.001\text{wt. -ppm}$ 。在一个具体实施方式中,前述元素的杂质含量是

$\leq 0.5\text{wt.} - \text{ppm} - 0.0001\text{wt.} - \text{ppb}$ 。根据本发明,使用纯化的硅氧化物,即在 pH 值低于 2 下沉淀的硅酸。特别优选,在热解时,使用本说明书开始给出的定义的纯化的硅氧化物,特别是高纯度硅氧化物,并且极优选通过本发明纯化方法制得的二氧化硅。杂质可以例如(但不排他)通过 ICPMS/OS(感应偶联光谱测定法-质谱法/光学电子光谱测定法)和 AAS(原子吸收光谱法)或 GDMS(辉光放电质谱法)测定。

[0213] 因此,热解期间可以使用碳水化合物与消泡剂(即硅氧化物组分,以 SiO_2 计算)的重量比为 1000 : 0.1-0.1 : 1000。优选碳水化合物组分与硅氧化物组分的重量比可以设定 100 : 1-1 : 100,特别优选 50 : 1-1 : 50,尤其优选 20 : 1-1 : 20,特别是 2 : 1-1 : 1。

[0214] 用于进行热解的设备可以是例如感应加热真空反应器,反应器可以由特定钢制成,考虑到反应,涂布或衬有合适的惰性物质,例如用高纯度 SiC 、 Si_3N_3 、高纯度石英玻璃或玻璃状石英、高纯度碳或石墨。

[0215] 然而,也可以使用其它合适的反应容器,例如带有接收相应反应坩锅的真空室的感应炉。

[0216] 热解通常如下进行:

[0217] 反应器和反应容器内部以适当方式干燥并用惰性气体冲洗,它例如可以加热至在室温和 300°C 之间的温度。然后将待热解的碳水化合物或碳水化合物混合物,以及作为消泡组分的硅氧化物,加入到热解设备的反应空间或反应容器内。所用物质可以预先充分混合,在减压下脱气并在保护气体下转移到准备好的反应器中。反应器已经可以略微预热。然后将温度连续升高或者分阶段升高至所需热解温度,减压以便从反应混合物中释放的气态分解产物可以尽可能快地离开。优选尽可能避免反应混合物起泡,特别是通过加入硅氧化物。

[0218] 热解反应结束时,热解产物可以经过热后处理一段时间,有利地在 $1000-1500^\circ\text{C}$ 的范围内的温度下。通常这样得到含有纯至高纯度碳的热解产物或组合物。根据本发明,热解产物优选用作所述完整方法中制备太阳能级硅的还原剂。

[0219] 为此,通过添加其它组分可以使热解产物成为一定形式,特别添加根据本发明纯化的 SiO_2 ,活化剂,例如 SiC 、粘合剂,例如有机硅烷、有机硅氧烷、碳水化合物、硅胶、天然或合成树脂,和高纯度加工助剂,例如冲压、压片或挤出辅剂,例如石墨,例如通过造粒、成球、成片、挤出(仅给出几个例子)制成一定形状,。

[0220] 本发明因此还涉及一种组合物或者该热解产物,即在热解之后获得的。因此本发明还涉及一种碳与硅氧化物(以二氧化硅计算)的含量比为 400 : 0.1 至 0.4 : 1000,特别是 400 : 0.4-4 : 10,优选 400 : 2-4 : 1.3,特别优选 400 : 4-40 : 7 的热解产物。

[0221] 特别是直接热解产物的特征在于其高纯度并可用于制备多晶硅,特别是光电装置用的太阳能级硅,但是也可用于药物领域。

[0222] 根据本发明所述组合物(也简称为热解物或热解产物)可以用作通过还原 SiO_2 制备太阳能级硅的原料,特别是作为通过高温下,在电弧炉中还原纯化的硅氧化物制备太阳能级硅的原料。根据本发明直接方法产物在本发明方法中将用于纯化的硅氧化物与纯碳源的反应。或者,也可以使用直接方法产物简单且经济地作为文献方法中的含 C 还原剂,例如可以在 US 4,247,528、US 4,460,556、US 4,294,811 和 WO 2007/106860 中找到。

[0223] 本发明还涉及组合物(热解产物)作为在高温下,特别是在电弧炉中通过还原

SiO₂,特别是通过还原纯化硅氧化物制备太阳能级硅的原料的用途。

[0224] 由 SiO₂ 制备高纯度 SiC 及其在本发明的方法中的应用

[0225] 纯硅制备完整方法的本发明另一方面包括使用碳化硅作为活化剂和 / 或作为纯碳源,其中碳化硅必需是纯碳化硅。因此下面首先解释碳化硅的制备,特别是用于本发明的方法中制备纯硅,然后解释碳化硅用作活化剂、反应启动剂、反应促进剂或作为制备硅中的纯碳源的方法。

[0226] 通常碳化硅可以购买和 / 或可以是再循环或废弃产物的碳化硅,条件是它满足该方法所需的纯度。因此,纯碳化硅可以通过将硅氧化物和包括至少一种碳水化合物的碳源在升高温度下反应获得并且可用于本发明的方法中,例如,作为制备电极或反应器内衬(特别是反应空间或反应器的第一层)的高纯度耐火材料的材料。下面将对这方面进行解释。结晶糖优选用作包括至少一种碳水化合物的碳源,特别是纯碳源。

[0227] 根据本发明的该部分方面,公开了一种制备纯至高纯度碳化硅和 / 或碳化硅 / 石墨颗粒的方法,它是将硅氧化物,特别是纯化的硅氧化物,和包含碳水化合物的碳源,特别是碳水化合物(复数),在升高温度下反应,特别是制备碳化硅或者制备含碳化硅的组合物并分离反应产物的工业方法。而且,本发明的该部分方面涉及纯至高纯度碳化硅、含有后者的组合物、作为催化剂的用途和制备电极或作为电极和其它物品的材料的用途。

[0228] 根据本发明的该部分方面,其目的之一是由明显更有益的原料制备纯至高纯度碳化硅,并克服已知方法中现存加工相关的缺陷,这将水解敏感且自燃气体与碳化硅分离。

[0229] 出人意料地发现,通过二氧化硅,特别是根据本发明纯化的硅氧化物和糖的混合物经过接下来热解和 / 或高温煅烧的反应,取决于混合比,可以成本有效地制备碳基质中的高纯度碳化硅和 / 或二氧化硅基质中的碳化硅和 / 或碳化硅,组合物中包括碳和 / 或二氧化硅。优选碳化硅是在碳基质中制得的。特别是可以获得具有外部碳基质的碳化硅颗粒,优选在颗粒内部和 / 或外部表面具有石墨基质。

[0230] 碳化硅可以经空气被动氧化简单地获得,特别是通过氧化除去碳以纯态获得。另外,碳化硅还可以高温升华和任选在高真空下被进一步纯化和 / 或分离。碳化硅在约 2800℃ 的温度下升华。

[0231] 碳化硅可通过将碳基质中的碳化硅经氧、空气和 / 或 NO_x · H₂O,例如在约 800℃ 的温度下被动氧化的后处理以纯态获得。在该氧化过程中,碳或含碳基质可以被氧化并且可以作为产物气从系统中去除,例如作为一氧化碳。经纯化的碳化硅然后可以仍包括一种或多种硅氧化物基质或可能少量的硅。

[0232] 碳化硅本身比较耐氧在大于 800℃ 的温度下的氧化。与氧直接接触,形成二氧化硅钝化层(SiO₂,“被动氧化”)。在大于约 1600℃ 的温度下并且同时缺少氧(分压低于约 50mbar)形成气态 SiO,而不是玻璃状 SiO₂;不再有保护效果,并且 SiC 快速燃烧(“主动氧化”)。当系统中自由氧耗尽时发生该主动氧化。

[0233] 根据本发明获得的 C-基反应产物或具有碳基质的反应产物,特别是热解产物,含有碳,特别是以焦炭和 / 或碳黑的形式,并含有硅酸和可能部分其它形式的碳,例如石墨,并且具有特别低含量的杂质,例如元素硼、磷、砷、铁和铝和它们的化合物。

[0234] 该热解和 / 或煅烧产物可以优选用作由糖焦炭(sugar coke)和硅酸在高温下制备碳化硅的还原剂。特别是基于其导电性能,使用本发明的含碳或含石墨的热解和 / 或煅

烧产物,用于制备本发明的电极和制备本发明的反应器的电极,特别是作为电极材料。例如在电弧反应器中,或者作为催化剂并根据本发明作为制备纯硅的原料,特别是制备太阳能级硅。可获得的碳化硅也可用于制备反应器和反应空间内衬的高纯度耐火材料或其它配件、给料线路或排放线路的内衬。

[0235] 高纯度碳化硅也可用作能源和 / 或作为制备高纯度钢的添加剂。

[0236] 本发明因此涉及一种制备纯至高纯度碳化硅的方法,包括将硅氧化物,特别是根据上面定义的纯化的硅氧化物,特别是纯化的二氧化硅,和包括至少一种碳水化合物的碳源,特别是纯碳源,在升高温度下反应,和特别是分离碳化硅。本发明还涉及碳化硅或可以通过该方法获得的含碳化硅的组合物和可以通过本发明的方法获得的热解和 / 或煅烧产物,和特别是其分离。

[0237] 本发明涉及一种在升高温度下在添加硅氧化物,特别是纯化的二氧化硅下的工业反应或工业热解和 / 或煅烧纯碳水化合物或碳水化合物混合物及其转化的工业方法,优选大规模的工业方法。根据该方法的特别优选的变化,制备高纯度碳化硅的工业方法包括纯碳水化合物,任选碳水化合物混合物,与硅氧化物,特别是纯化的二氧化硅,和就地形成的硅氧化物,在升高温度下,特别是在 400 和 3000℃ 之间,优选在 1400-1800℃,特别优选在约 1450 和低于约 1600℃ 之间反应。

[0238] 根据本发明,纯至高纯度碳化硅任选与碳基质和 / 或硅氧化物基质或含碳和 / 或硅氧化物的基质分离,特别是其作为产物分离,任选含有硅。分离的碳化硅可以具有任意结晶相,例如 α -或 β -碳化硅相或者这些或其它碳化硅相的混合物。已知有一共大于 150 种多型相的碳化硅。优选通过该方法获得的纯至高纯度碳化硅不含硅或如果有的话仅有少量硅或者仅轻微程度上渗入有硅,特别是相对于碳化硅在 0.001wt. % 和 60wt. % 的范围内,优选在 0.01wt. % 和 50wt. % 之间,特别优选在 0.1wt. % 和 20wt. % 之间,含有所述基质和任选含有硅。根据本发明,通常在煅烧或高温反应期间不形成硅,这是由于颗粒没有聚集,并且通常不形成熔融物。除非形成熔融,否则不会形成硅。硅的进一步含量可以通过用渗入硅控制。

[0239] 纯或高纯度碳化硅是指在本说明书开始的“定义”段定义的碳化硅。

[0240] 纯至高纯度碳化硅或高纯度组合物可以使用反应物,含碳水化合物的碳源和所用硅氧化物、以及反应器、反应器组件、管道系统、反应物的贮槽、反应器衬里、夹套和任选添加的本发明方法中所需纯度的反应气或惰性气体获得。

[0241] 上面定义的纯至高纯度碳化硅或高纯度组合物,特别是包括碳含量;例如以焦炭、碳黑、石墨形式;和 / 或硅氧化物,特别是以 SiO_2 的形式,或者优选以纯化硅氧化物的反应产物的形式,具有硼和 / 或磷或含有硼和 / 或含有磷的化合物的污染物含量,其中元素硼优选低于 100ppm,特别是在 10ppm 和 0.001ppt 之间;并且磷低于 200ppm,特别是在 20ppm 和 0.001ppt 之间。优选碳化硅中的硼含量在 7ppm 和 1ppt 之间,优选在 6ppm 和 1ppt 之间,特别优选在 5ppm 和 1ppt 之间或更低,或者例如在 0.001ppm 和 0.001ppt 之间,优选在分析检测极限区域。碳化硅中的磷含量应优选在 18ppm 和 1ppt 之间,优选在 15ppm 和 1ppt 之间,特别优选在 10ppm 和 1ppt 之间或更低。磷含量优选在分析检测极限区域。以 ppm、ppb 和 / 或 ppt 计的图应理解为都是重量比,特别是以 mg/kg、 $\mu\text{g/kg}$ 、ng/kg 计或以 mg/g、 $\mu\text{g/g}$ 或 ng/g 计等。

[0242] 根据本发明,将碳水化合物或糖类;或碳水化合物或碳水化合物的合适衍生物的混合物,用于本发明的方法中作为含至少一种碳水化合物的碳源,特别是纯碳源。可以使用天然存在的碳水化合物、它们的端基异构体、转化糖和合成碳水化合物。也可以使用经生物技术获得的碳水化合物,例如通过发酵。优选碳水化合物或衍生物选自单糖、二糖、低聚糖或多糖或至少两种所述糖的混合物。特别优选,将下面碳水化合物用于该方法:单糖,即醛糖或酮糖,例如三糖、四糖、五糖、六糖、七糖,特别是葡萄糖和果糖,以及基于所述单糖的低聚-和多糖,例如乳糖、麦芽糖、蔗糖、棉子糖(仅列举几个),并且也可以使用所述碳水化合物的衍生物,条件是它们满足所述纯度要求-甚至包括纤维素、纤维素衍生物、淀粉,包括直链淀粉和支链淀粉、糖原、葡聚糖和果聚糖(仅提及几个多糖)。然而,至少两种前述碳水化合物的混合物也可用作本发明方法中的碳水化合物或碳水化合物组分。

[0243] 在本发明的方法中通常可以使用所有碳水化合物、碳水化合物的衍生物以及碳水化合物混合物,其优选足够纯,特别是就元素硼、磷和/或铝而言。所述元素作为杂质在碳水化合物或混合物中的总量应低于 $100\text{ }\mu\text{g/g}$,特别是低于 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ - $0.001\text{ }\mu\text{g/g}$,优选低于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ - $0.001\text{ }\mu\text{g/g}$,特别优选低于 $5\text{ }\mu\text{g/g}$ - $0.01\text{ }\mu\text{g/g}$ 。根据本发明所用的碳水化合物由元素碳、氢和氧组成和任选具有所述杂质含量。

[0244] 如果掺杂的碳化硅或含氮化硅的碳化硅待制备,任选具有前述杂质含量的由元素碳、氢、氧和氮组成的碳水化合物可以有益地用于本发明的方法。就含氮化硅的碳化硅的制备而言,其中当氮化硅不被认为是杂质时,也可以有益地将几丁质用于该方法中。

[0245] 可以工业规模获得的其它碳水化合物有乳糖、羟丙基甲基纤维素(HPMC)和其它常用的片剂赋形剂,它们可以与常规结晶糖任选地用于形成硅氧化物。

[0246] 可以经济量获得的结晶糖,例如糖可以通过已知方法例如结晶溶液或蔗糖或甜菜汁获得,即可商购获得的结晶糖,特别是食品级结晶糖,特别优选用于本发明的方法中。糖或碳水化合物,只要杂质含量对该方法合适,自然通常也可以液态,如糖浆,以固相,即也称为无定形,用于该方法。任选预先进行配制和/或干燥步骤。

[0247] 糖也可以预先用离子交换剂在液相纯化,任选在去离子水或其它合适的溶剂或溶剂混合物中,任选除去特定杂质,这些杂质不容易通过结晶地分离。离子交换剂可以是强酸、弱酸、两性、中性或碱性离子交换剂。根据待除去的杂质选择适当离子交换剂,对本领域技术人员而言是熟悉的。接下来,糖可以经结晶、离心和/或干燥或与硅氧化物混合硅氧化物并干燥。结晶可以通过冷却或者添加反溶剂或者通过本领域技术人员熟悉的其它技术进行。结晶成分可以经过滤和/或离心分离。

[0248] 根据本发明,含至少一种碳水化合物的碳源、或碳水化合物混合物,特别是纯碳源,具有下面杂质含量:硼小于 $2[\text{ }\mu\text{g/g}]$ 、磷小于 $0.5[\text{ }\mu\text{g/g}]$ 和铝小于 $2[\text{ }\mu\text{g/g}]$,优选小于或等于 $1[\text{ }\mu\text{g/g}]$,特别是铁小于 $60[\text{ }\mu\text{g/g}]$,优选铁含量低于 $10[\text{ }\mu\text{g/g}]$,特别优选低于 $5[\text{ }\mu\text{g/g}]$ 。整体上,根据本发明优选使用杂质,例如硼、磷、铝和/或砷等的含量低于各自工业可能的检测极限的碳水化合物。

[0249] 优选含有至少一种碳水化合物的碳水化合物源,根据本发明碳水化合物或碳水化合物混合物,具有下面所列的硼、磷和铝和任选存在的铁、钠、钾、镍和/或铬的污染物含量。硼(B)污染物特别是在 $5\text{ }\mu\text{g/g}$ 和 $0.00001\text{ }\mu\text{g/g}$ 之间,优选 3 - $0.00001\text{ }\mu\text{g/g}$,特别优选 2 - $0.00001\text{ }\mu\text{g/g}$,根据本发明低于 2 - $0.00001\text{ }\mu\text{g/g}$ 。磷(P)污染物特别是在 $5\text{ }\mu\text{g/g}$ 和

0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 3-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 1-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 0.5-0.00001 $\mu\text{g/g}$ 。铁 (Fe) 污染物在 100 $\mu\text{g/g}$ 和 0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 特别是在 55 $\mu\text{g/g}$ 和 0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 2-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 1-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 0.5-0.00001 $\mu\text{g/g}$ 。钠 (Na) 污染物特别是在 20 $\mu\text{g/g}$ 和 0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 15-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 12-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 10-0.00001 $\mu\text{g/g}$ 。钾 (K) 污染物特别是在 30 $\mu\text{g/g}$ 和 0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 25-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 20-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 16-0.00001 $\mu\text{g/g}$ 。铝 (Al) 污染物特别是在 4 $\mu\text{g/g}$ 和 0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 3-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 2-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 1.5-0.00001 $\mu\text{g/g}$ 。镍 (Ni) 污染物特别是在 4 $\mu\text{g/g}$ 和 0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 3-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 2-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 1.5-0.00001 $\mu\text{g/g}$ 。铬 (Cr) 污染物特别是在 4 $\mu\text{g/g}$ 和 0.00001 $\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 3-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 2-0.00001 $\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 1-0.00001 $\mu\text{g/g}$ 。

[0250] 根据本发明, 使用结晶糖, 例如精制糖, 或者将结晶糖与含水二氧化硅或硅酸溶胶混合, 干燥并以特定形式用于该方法。或者将任意碳水化合物, 特别是糖、转化糖或糖浆与干燥、含水或水性硅氧化物、二氧化硅、含水的硅酸或硅酸溶胶或下面所述的硅氧化物组分混合, 任选干燥并作为颗粒用于该方法, 优选粒径为 1nm-10mm。

[0251] 通常使用平均粒径为 1nm-10cm, 特别是 10 μm -1cm, 优选 100 μm -0.5cm 的糖。或者可以使用平均粒径在微米至毫米范围内的糖, 该范围为 1 微米-1mm, 特别优选 10 微米-100 微米是优选的。粒径例如可以通过筛分析、TEM (透射电子显微镜法)、SEM (扫描电子显微术) 或光学显微方法确定。溶解的碳水化合物也可以液体、糖浆或糊使用, 在热解之前蒸发高纯度溶剂。或者对溶剂回收而言可以包括干燥步骤。

[0252] 作为碳源, 特别是纯碳源的优选原料, 而且是本领域技术人员已知的所有有机化合物, 包括至少一种碳水化合物并满足纯度需要, 例如碳水化合物溶液。所用碳水化合物溶液也可以是含水-含醇溶液或含四乙氧基硅烷 (Dynasylan® TEOS) 或四烷氧基硅烷的溶液, 在热解之前将该溶液适当蒸发和 / 或热解。

[0253] 所用硅氧化物或硅氧化物组分优选 SiO , 特别优选 SiO_x , 其中 $x = 0.5-1.5$ 、 SiO 、 SiO_2 、硅氧化物 (水合物)、水性或含水 SiO_2 、热解或沉淀的硅酸硅氧化物、潮湿、干燥或烧结形式的硅氧化物, 例如 Aerosil® 或 Sipernat®, 或硅酸溶胶或凝胶、多孔或致密玻璃态石英、石英砂、石英玻璃纤维, 例如光学纤维、石英玻璃珠, 或至少两种前述形式的硅氧化物的混合物。单个组分的粒径以本领域技术人员已知的方式彼此调整。

[0254] 在本发明的范围内; “溶胶” 是指胶体溶液, 其中固态或液态物质极细分布地分散在固态、液态或气态介质中 (也参见 Römpp Chemie Lexikon [Römpp's Dictionary of Chemistry])。含碳水化合物的碳源的粒径和硅氧化物的粒径彼此特别经过调整, 以便使得组分良好均匀化并防止加工之前或期间分层。

[0255] 优选使用多孔硅酸, 特别是内表面为 0.1-800 m^2/g , 优选 10-500 m^2/g 或 100-200 m^2/g , 特别是平均粒径为 1nm 或更大或者 10nm-10mm, 特别是高 (99.9%) 至超高 (99.9999%) 纯度的硅酸, 杂质, 例如 B、P、As 和 Al 化合物相对总组合物的总量有利地小于 10wt. -ppm。纯度是通过本领域技术人员已知的样品分析确定的, 例如通过 ICP-MS 检测 (痕量杂质测定的分析)。电子自旋光谱测定法可以提供特别敏感的检测。内表面例如可以使用 BET 法

(DIN ISO 9277, 1995) 测定。

[0256] 硅氧化物的优选平均粒径在 10nm-1mm 的范围内,特别是 1-500 μm 。粒径例如可以通过 TEM(透射电子显微镜法)、SEM(扫描电子显微术)或光学显微方法测定。

[0257] 作为合适的硅氧化物,通常认为可以是含有硅氧化物的所有化合物和/或矿物质硅氧化物,只要它们的纯度对该方法并因此对本方法的产物而言合适,并且不将不希望的元素和/或化合物加入到该过程中或者不会无残留燃烧。如上所述,将含纯或高纯度硅氧化物的化合物或材料用于本方法。

[0258] 根据本发明,纯化的硅氧化物、相应于上面定义和/或根据上述部分方法制得,特别优选用于碳化硅的制备方法中。

[0259] 当使用各种硅氧化物,特别是各种硅石、硅酸等时,热解期间的聚集可能随颗粒表面的 pH 值而变化。通常,用稍微酸性的硅氧化物,我们观察到颗粒由于热解强烈聚集。因此,为了生产聚集少的热解产物和/或煅烧产物,可以在本方法中优选使用中性至碱性表面的硅氧化物,例如 pH 值在 7 和 14 之间。

[0260] 根据本发明,硅氧化物包括二氧化硅,特别是热解或沉淀的硅酸,优选热解或沉淀的高或最高纯度的硅酸,根据本发明为纯化的硅氧化物。“最高纯度”是指硅氧化物,特别是这样的二氧化硅,其中硅氧化物中硼和/或磷或含硼和/或含磷化合物污染物,硼应小于 10ppm,特别是在 10ppm 和 0.0001ppt 之间,和对磷而言应小于 20ppm,特别是在 10ppm 和 0.0001ppt 之间。硼含量优选在 7ppm 和 1ppt 之间,优选在 6ppm 和 1ppt 之间,特别优选在 5ppm 和 1ppt 之间或更低,例如在 0.001ppm 和 0.001ppt 之间,优选在分析检测极限区域内。硅氧化物的磷含量应优选在 18ppm 和 1ppt 之间,优选在 15ppm 和 1ppt 之间,特别优选在 10ppm 和 1ppt 之间或更低。磷含量优选在分析检测极限区域。

[0261] 硅氧化物例如以常规方式制得的石英、石英岩和/或二氧化硅也是有益的。它们可以是结晶变性产生的二氧化硅,例如铯绿柱石(玉髓)、 α -石英(低级石英)、 β -石英(高级石英)、磷石英、方石英、柯石英、超石英或以及无定形 SiO_2 ,特别是,条件是它们满足所述纯度要求。而且,硅酸,特别是沉淀的硅酸或硅胶、热解 SiO_2 、热解硅酸或二氧化硅可以优选用于本方法和/或本组合物。常规热解硅酸是无定形 SiO_2 粉末,平均直径为 5-50nm 且比表面为 50-600 m^2/g 。上面列表不应理解为所有的,对本领域技术人员而言显而易见适用于本方法的其它硅氧化物源也可用于本方法,如果硅氧化物源具有适当纯度或者是在其经纯化之后具有适当纯度。

[0262] 硅氧化物,特别是提供和/或使用的 SiO_2 可以是粉状、颗粒状、多孔、泡沫、作为压出物、作为模制物和/或作为多孔玻璃任选与其它添加剂一起,特别是与含至少一种碳水化合物的碳源和任选存在的粘合剂和/或模制助剂一起。

[0263] 粉状、多孔二氧化硅优选作为形成材料,特别是作为压出物或模制物使用,特别优选与含碳水化合物的碳源一起用于压出物或模制物,例如以球粒或压块。一般说来,所有固态反应物,例如二氧化硅,和任选存在的含至少一种碳水化合物的碳源应当用于本方法或应为组合物,以提供尽可能最大的表面进行反应的形式。此外,增加孔隙率对加工气的快速除去是理想的。因此根据本发明可以使用涂布有碳水化合物的二氧化硅颗粒的微粒混合物。该微粒混合物特别经包装,在特别优选的实施方式中,作为组合物或试剂盒。

[0264] 材料用量以及硅氧化物,特别是二氧化硅和含至少一种碳水化合物的碳源的各自

比例基于本领域技术人员已知的环境或需求,例如在接下来的硅制备过程、烧结过程、制备电极材料或电极的过程。

[0265] 在本发明的方法中,碳水化合物可以碳水化合物与硅氧化物,特别是与二氧化硅,的重量比,相对总重量的重量比 1000 : 0.1-1 : 1000 使用。优选碳水化合物或碳水化合物混合物相对硅氧化物,特别是二氧化硅的重量比为 100 : 1-1 : 100,特别优选 50 : 1-1 : 5,尤其优选 20 : 1-1 : 2,其中优选范围为 2 : 1-1 : 1。根据优选的实施方式,将碳经碳水化合物用于本方法,以相对硅氧化物中待反应的硅过量地在硅氧化物存在。如果在硅氧化物优选实施方式过量地使用硅氧化物,当选择该比例时必需保证不抑制碳化硅的形成。

[0266] 同样根据本发明,包含碳水化合物的碳源的碳含量相对硅氧化物,特别是二氧化硅的硅含量,相对总组合物的摩尔比为 1000 : 0.1-0.1 : 1000。当使用常规结晶糖时,经含碳水化合物的碳源引入的碳摩尔数相对经硅氧化物化合物引入的硅摩尔数的优选范围,在 100mol : 1mol-1mol : 100mol 的范围内(离析物中 C 与 Si),特别优选 C 与 Si 之比为 50 : 1-1 : 50,尤其优选 20 : 1-1 : 20,根据本发明在 3 : 1-2 : 1 的范围内或者不超过 1 : 1。摩尔比优选是经碳源加入的碳比硅氧化物中的硅为大致等摩尔比例或者硅氧化物过量。

[0267] 方法构成经常设计成多步过程。第一步包括含至少一种碳水化合物的碳源在有硅氧化物的情况下热解而石墨化,特别是在硅氧化物组分上和 / 或内形成,例如 SiO_x , 其中 $x = 0.5-1.5$ 、 SiO 、 SiO_2 、硅氧化物(水合物),含碳热解产物,例如含石墨和 / 或碳黑部分的涂层。热解之后经过煅烧。热解和 / 或煅烧可以在一个反应器中连续进行或者彼此在不同反应器中分开进行。例如,在第一个反应器中进行热解,接着在例如流化床微波炉中进行煅烧。本领域技术人员知晓反应器配件、容器、加料和 / 或出料内衬、和炉配件本身一定不污染方法产物。

[0268] 方法组分通常这样设计,硅氧化物和含至少一种碳水化合物的碳源,充分混合,分散,均质或配制,被加入到第一个反应器中热解。它可以连续或间断进行。任选地,所用物质在将它们加入到反应器中之前适当干燥,优选在该系统中可以留有附着的水或残余水分。完整的技术和工业方法构成分成进行热解的第一阶段,和进行煅烧的另一阶段。反应可以在从 150°C 开始的温度下进行,优选从 400 高至 3000°C 的温度下进行,其中在第一热解步骤(低温模式)中在较低温度下进行反应,特别是在 400-1400°C 并且接下来煅烧在较高温度(高温模式)下,特别是在 1400-3000°C,优选在 1400-1800°C。热解和煅烧可以在一个紧接一个的一个步骤进行,或者以两个单独步骤进行。例如,热解的方法产物可以包装成组合物并在后面通过接下来的处理器用于制备碳化硅或硅。

[0269] 作为选择地,硅氧化物,特别是纯化的硅氧化物和含碳水化合物的碳源,特别是所述纯碳源,的反应可以在低温范围下开始,例如从 150°C 开始,优选在 400°C 并连续升高或者逐步升高例如高达 1800°C 或更高,特别是约 1900°C。该步骤对形成的加工气的离开可能是有益的。

[0270] 根据另一替代性方法模式,反应可以在高温下直接进行,特别是在大于 1400°C -3000°C 的温度,优选在 1400°C 和 1800°C 之间,特别优选在 1450 和低于约 1600°C 之间。为了停止形成的碳化硅的分解,在低氧环境下反应优选在低于分解温度的温度下进行,

特别是低于 1800℃, 优选低于 1600℃。根据本发明分离的方法产物是下面定义的高纯度碳化硅。

[0271] 热解(低温步骤)通常适当地在低于约 800℃ 的温度下进行。根据所需产物, 热解可以在常压、真空或增压下进行。如果在真空或低压下进行, 加工气可以容易地导出并且在热解之后获得高度多孔的微粒结构。在常压区的条件下, 通常增加多孔的微粒结构的聚集。如果在增压下进行热解, 挥发性反应产物可以聚集在硅氧化物颗粒上并且可能彼此反应或者与二氧化硅的反应基团反应。例如, 形成的碳水化合物的分解产物, 例如酮、醛或醇类, 可以与二氧化硅颗粒的自由羟基反应。这大大降低了环境被加工气污染。所得多孔热解产物在这种情况下处于或多或少更聚积的状态。

[0272] 包括压力和温度在内, 压力和温度可以在宽范围内根据所需热解产物选择, 并且彼此的精确调整对本领域技术人员为公知, 含至少一种碳水化合物的碳源的热解此外可以在有湿气下进行, 特别是离析物的残余湿气, 或者通过加入湿气, 以冷凝水、蒸汽或含水化合物的组分的形式, 例如 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、或本领域技术人员熟悉的其它水合物。湿气的存在尤其具有碳水化合物更容易进行热解的效果, 并且可以省去离析物的昂贵预干燥。特别优选, 碳化硅的制备方法是通过将硅氧化物, 特别是纯化的硅氧化物, 和包括至少一种碳水化合物的碳源, 特别是纯碳源, 在升高温度下, 尤其在热解开始时在有湿气下进行, 任选地在热解过程中也加入或供给湿气。

[0273] 通常, 热解是在, 特别是在至少一个第一个反应器中, 在约 700℃ 的低温模式下, 经常在 200℃ 和 1600℃ 之间, 特别优选在 300℃ 和 1500℃ 之间, 特别是在 400–1400℃ 下进行的, 优选获得含石墨的热解产物。优选反应物的内部温度看作是热解温度。优选在约 1300–1500℃ 的温度下获得热解产物。

[0274] 该方法通常在低压范围和 / 或在惰性气体环境下进行。优选氩或氦作为惰性气体。氮也可以是有益的, 或者如果任选除了碳化硅或 n- 掺杂的碳化硅之外在煅烧步骤还形成氮化硅, 这可以是有益的, 要取决于方法如何进行。为了在煅烧步骤中生产 n- 掺杂的碳化硅, 可以在热解和 / 或煅烧步骤中将氮加入到过程中, 任选也经过碳水化合物, 例如几丁质。特别是 p- 掺杂的碳化硅的生产也可以是有益的, 并且在这个特别的例外中, 铝含量例如可以更高。掺杂可以用含铝物质, 例如使用三甲基铝气体进行。

[0275] 根据反应器的压力, 在该步骤中可以制得具有变化的聚集度和变化的孔隙率的热解产物或组合物。通常, 真空下所得的热解产物较少聚积并具有比常压或增压下更高的孔隙率。

[0276] 在所述热解温度下热解时间可以在 1 分钟和通常 48 小时之间, 特别是在 15 分钟和 18 小时之间, 优选在 30 分钟和约 12 小时之间。这里通常包括加热至热解温度的阶段。

[0277] 压力范围通常在 1mbar 至 50bar, 特别是 1mbar–10bar, 优选 1mbar 至 5bar。根据所需热解产物, 并且为了使含碳加工气的形成最小化, 在本方法中热解步骤也可以在 1–50bar 的压力范围内进行, 优选 2–50bar, 特别优选 5–50bar。本领域技术人员已知所选压力是气体除去、聚集和含碳加工气的还原的折衷。

[0278] 反应物, 例如硅氧化物和碳水化合物, 热解之后进行煅烧步骤。煅烧(高温区)是指反应物基本上转变成高纯度碳化硅(任选含有碳基质和 / 或硅氧化物基质和 / 或它们的混合物)的加工段。在该步骤中任选将结晶水蒸发并将方法产物烧结。通常热解之后直接

进行煅烧步骤（高温步骤），尽管它也可以在较晚时间进行，例如当热解产物被售出之后。热解和煅烧步骤的温度范围可以任选或多或少重叠。煅烧经常在 1400–2000℃ 下进行，优选在 1400–1800℃ 之间。如果热解在低于 800℃ 的温度下进行，煅烧步骤也可以扩展至从 800℃ 到约 1800℃ 的温度范围。可以将高纯度硅氧化物球，特别是石英玻璃球和 / 或碳化硅球或通常石英玻璃和 / 或碳化硅颗粒用于本方法，用于改善传热。优选这些热交换器与回转炉一起使用或用于微波炉中。在微波炉中，微波导致石英玻璃颗粒和 / 或碳化硅颗粒激活，使得颗粒受热。优选球和 / 或颗粒良好分布于反应系统，使得传热均匀。

[0279] 本方法的煅烧或高温区通常在 1mbar 至 50bar 的压力范围内进行，特别是在 1mbar 和 1bar（周围压力）之间，特别是在 1–250mbar，优选在 1–10mbar。可能的惰性气体环境是已经提及的那些。煅烧时间取决于所用温度和反应物。通常在 1 分钟和通常可以是 48 小时之间，特别是在 15 分钟和 18 小时之间，优选在 30 分钟和约 12 小时之间在所述煅烧温度下。这里通常包括加热至煅烧温度的阶段。

[0280] 硅氧化物和含碳水化合物的碳源的反应也可以在高温区直接进行，并且必须可以从反应区适当地去除最终气态反应物或加工气。这可以通过疏松加料或包含硅氧化物和 / 或碳源的形成片（formed pieces）的加料来保证或者优选包含二氧化硅和碳源（碳水化合物）的形成片。形成的气态反应产物或加工气可以特别是蒸汽、一氧化碳和接下来的产物。在高温下，特别是在高温区，主要形成一氧化碳。

[0281] 碳化硅在升高温度下，特别是在煅烧步骤的反应，优选在 400–3000℃ 的温度下进行，优选煅烧在 1400–3000℃ 的高温范围内进行，优选在 1400℃–1800℃，特别优选在 1450–1500 和 1700℃ 之间。温度范围并不限于公开的这些，这是由于到达的温度也直接取决于所用反应器。所述温度基于标准高温温度传感器例如包封（PtRhPt 元素）的量度或者通过螺旋灯丝肉眼比较色温。

[0282] 就热解和 / 或煅烧领域技术人员已知的所有反应器可以是用于本发明方法的反应器。因此本领域技术人员已知的所有反应器：试验室反应器、中试装置反应器或优选大规模工业反应器，例如旋转管反应器或以及微波反应器，如用于陶瓷烧结用的，可用于热解和接下来 SiC 形成和任选地石墨化用的煅烧。

[0283] 微波反应器可以在高频范围（HF 范围）下操作，高频范围理解为在本发明的范围内如 100MHz–100GHz，特别是在 100MHz 和 50GHz 之间或以及 100MHz 至 40GHz。优选的频率范围大致在 1MHz–100GHz 之间，特别优选 10MHz 至 50GHz。反应器可以平行操作。特别优选，将 2.4MHz 的磁控管用于本方法。

[0284] 高温反应也可以在生产钢或硅，例如冶金硅的常规熔融炉，或其它合适的熔融炉，例如感应炉中进行。所述熔融炉的设计，特别优选电炉，使用电弧作为能源，对本领域技术人员而言足够熟悉并且不是本申请的部分。当为直流电炉时，它们具有熔融电极和底电极或者作为交流电炉经常有 3 个熔融电极。电弧长度由电极控制器控制。电弧炉经常以由耐火材料制成的反应空间为基础。原料，特别是在硅酸 / SiO₂ 上热解的碳水化合物，在顶部加入，其中设置产生电弧的石墨电极。这些炉通常在 1800℃ 的区域的温度下操作。本领域技术人员也清楚炉配件本身不应污染制得的碳化硅。优选碳化硅的高温反应在本发明的反应器和 / 或用本发明的电极和 / 或在本发明的设备中进行。

[0285] 本发明还涉及一种组合物，包括碳化硅任选有碳基质和 / 或硅氧化物基质或包含

碳化硅、碳和 / 或硅氧化物和任选含有硅的基质,它可以通过本发明的方法构成获得,特别是通过煅烧步骤获得,并且特别是经分离。分离是指在进行本方法之后,获得组合物和 / 或高纯度碳化硅并分离,特别是作为产物。碳化硅而且可以提供有钝化层,例如含 SiO_2 。

[0286] 该产物然后可用作反应物、催化剂、制备物品的材料,例如过滤器、成型物品或生坯物品并且可用于本领域技术人员熟悉的其它应用中。其它重要应用是包含碳化硅的组合物作为反应启动剂和 / 或反应物和 / 或者与糖焦炭和硅酸在制备电极材料或制备碳化硅的用途。

[0287] 本发明还涉及热解产物和任选存在的煅烧产物,特别是通过本发明方法构成获得的组合物和特别是由该方法分离的热解和 / 或煅烧产物,其中碳与硅氧化物,特别是二氧化硅的含量是 400 : 0.1-0.4 : 1000。

[0288] 优选得自本方法构成的产物,特别是高密度压制粉状方法构成产物的电导率,在两个点电极之间测定,在 $\kappa [\text{m}/\Omega \cdot \text{m}^2] = 1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$ 范围内。低电导率(直接与本发明产物正相关)对各个碳化硅方法构成产物而言是优选的。

[0289] 优选组合物或热解和 / 或煅烧产物相对总组合物的石墨含量为 0-50wt. %, 优选 25-50wt. %。根据本发明,组合物或热解和 / 或煅烧产物中碳化硅相对总组合物的比例为 25-100wt. %, 特别是 30-50wt. %。

[0290] 本发明还涉及碳化硅,具有包含焦炭和 / 或碳黑和 / 或石墨或它们混合物的碳基质和 / 或具有包含二氧化硅、硅酸和 / 或它们混合物的硅氧化物基质或者具有前述组分的混合物,可以通过本发明的方法获得,特别是根据权利要求 1-10 之一的方法获得。特别是将 SiC 分离再使用,如下所述。

[0291] 根据本发明定义,元素硼、磷、砷和 / 或铝在碳化硅中的的总含量优选低于 10wt. -ppm。

[0292] 本发明还涉及碳化硅,任选具有碳部分和 / 或硅氧化物部分或混合物,包含碳化硅、碳和 / 或硅氧化物,特别是二氧化硅,其中杂质含量如上面定义的。

[0293] 根据一个实施方式,本发明涉及碳化硅或本发明方法的组合物或热解和 / 或煅烧产物在制备纯硅,特别是制备太阳能级硅中的用途。本发明特别是涉及在高温下通过还原二氧化硅,特别是纯化的硅氧化物制备太阳能级硅中的用途,或者通过将焦炭,特别是得自糖焦炭,和二氧化硅,特别是硅酸,优选硅酸或 SiO_2 (热解、沉淀或经离子交换纯化) 在高温下反应制备碳化硅中的用途,作为研磨材料、绝缘体、作为耐火材料,例如耐热瓷砖、或者制备物品或制备电极中的用途。

[0294] 本发明还涉及碳化硅或本发明方法获得的组合物或热解和 / 或煅烧产物作为催化剂的用途,特别是在二氧化硅制备硅中,优选制备纯化的硅中,特别是制备太阳能级硅,特别是通过在高温下还原二氧化硅制备太阳能级硅中的用途。以及任选用在制备半导体用的碳化硅中或用作制备超纯碳化硅中的催化剂,例如通过升华、或者作为制备硅的反应物或制备碳化硅,特别是由焦炭,优选糖焦炭,和二氧化硅,优选硅酸,在高温下制备碳化硅,或者用作物品的材料或作为电极材料,特别是用于电弧炉电极的用途。作为物品,特别是电极的材料用途,包括材料作为物品的材料的用途或者以及用于制备物品的进一步加工材料的用途,例如烧结材料或粉碎材料的用途。

[0295] 本发明的另一目的是至少一种碳水化合物的用途,特别是纯碳水化合物,用于制

备纯至超纯碳化硅,特别是可以作为产物分离的碳化硅、或含碳化硅的组合物或含碳化硅的热解和 / 或煅烧产物,特别是在有硅氧化物的情况下,优选在有硅氧化物和 / 或二氧化硅的情况下。

[0296] 优选选择至少一种碳水化合物和硅氧化物,特别是纯化的二氧化硅,特别是没有其它组分,用于制备碳化硅,并将碳化硅、含碳化硅的组合物或热解和 / 或煅烧产物分离作为反应产物。

[0297] 本发明还涉及含至少一种碳水化合物和硅氧化物,特别是纯化的硅氧化物的组合物,特别是配制物、或试剂盒,在本发明的方法中的用途。因此本发明还涉及一种试剂盒,含有分离的配制物,特别是在单独容器中,例如容器、袋和 / 或罐,特别是以硅氧化物,特别是纯化的硅氧化物,优选纯化的二氧化硅,的压出物和 / 或粉末的形式,任选与碳水化合物在 SiO_2 上的热解产物和 / 或含至少一种碳水化合物的碳源一起,特别是按照前述使用。可以优选如果在试剂盒内的容器中的硅氧化物直接带有含碳水化合物的碳源,特别是纯碳源,例如浸渍其中或在 SiO_2 等上载有的碳水化合物,以片状、作为颗粒、压出物、压块的形式,特别是作为球或压块,和任选地其它碳水化合物和 / 或硅氧化物作为粉末在第二容器内。

[0298] 本发明还涉及包括本发明的碳化硅的物品,特别是生坯产物、成型材料、烧结部分、电极、耐热组分,或和本发明的含有碳化硅并任选还含有常用添加剂、加工助剂、颜料或粘合剂的组合物在本发明的完整方法中的用途。本发明因此涉及一种物品,它含有本发明的碳化硅,或者使用本发明的碳化硅制备及其在本发明完整方法中的用途。

[0299] SiC 作为活化剂在用碳源还原二氧化硅中的用途

[0300] 正如开始解释的,碳化硅也可加入到本发明的完整方法中用于制备纯硅。

[0301] 根据本发明,通过添加活化剂,它起反应启动剂、反应促进剂和 / 或作为碳源的作用,使得纯硅制备方法的经济效益大大增加。

[0302] 与此同时活化剂,即反应启动剂和 / 或反应促进剂,应尽可能纯和不贵。特别优选的反应启动剂和 / 或反应促进剂本身不应加入任意不想要的杂质或优选仅仅最少量杂质加入到硅熔融物中,原因如开始所述。

[0303] 本发明的方法可以各种方式进行,并根据特别优选的实施方式,硅氧化物,特别是二氧化硅,优选通过酸沉淀纯化的二氧化硅,在升高温度下反应,通过向该过程中加入碳化硅作为纯碳源或者作为活化剂加入到硅氧化物中,根据本发明加入到经沉淀纯化的硅氧化物、或者含硅氧化物的组合物中的碳化硅 (SiC) 中,特别优选,如果硅氧化物,特别是二氧化硅和碳化硅以大致化学计量比例加入,即约 $1\text{mol SiO}_2 : 2\text{mol SiC}$ 制备硅,特别是制备硅的反应混合物由硅氧化物和碳化硅组成。

[0304] 进行本方法的该方式的另一优点在于通过添加 SiC,相应地形成单位 Si 释放较少的 CO。气体污染 (这大大限制该过程) 因此有益地被降低。因此,通过添加 SiC 可以有益地强化工艺。

[0305] 根据另一特别优选的实施方式,经沉淀纯化的硅氧化物,特别是二氧化硅,在升高温度下反应,其中将碳化硅和另一纯碳源加入到含硅氧化物的组合物中的硅氧化物或碳化硅和纯碳源中,特别是第二纯碳源,或者碳化硅和另一纯碳源反应。在该变化中,碳化硅的浓度可以降低至这样的程度,使得它更多地作为反应启动剂和 / 或反应促进剂并且更少地作为反应物。优选,约 1mol 二氧化硅也可以与约 1mol 碳化硅和约 1mol 的本方法中的第二

碳源反应。

[0306] 根据本发明,在升高温度下通过纯化的硅氧化物的反应制备硅的本方法中,将碳化硅加入到硅氧化物中或者任选以含纯化硅氧化物的组合物加入,特别是使用电弧作为能源。目的在于向本方法中加入碳化硅作为活化剂即作为反应启动剂和 / 或反应促进剂和 / 或作为碳源,即作为反应物和 / 或将其加入到本方法的组合物中。

[0307] 碳化硅由此单独加入到本方法中。优选碳化硅以反应启动剂和 / 或反应促进剂加入到本方法或本组合物中。由于碳化硅本身直到温度达到约 2700-3070℃才分解,因此出人意料地它可以加入到本制备硅的方法中作为反应启动剂和 / 或反应促进剂或作为反应物或也作为热交换介质。完全出人意料地发现,在试验中在打击电弧之后,二氧化硅和碳,特别是石墨,之间的反应,开始并且进行非常慢,通过添加少量的粉状碳化硅在短时间内使得反应显著加快。观察到发光效应,并出人意料地整个接下来的反应进行的同时发出强亮光,特别是直到反应结束。

[0308] “其它或第二纯碳源”,特别是除碳化硅之外,在本制备硅的方法上下文中,定义为这样的化合物或材料,它不由碳化硅组成,没有任何碳化硅或者不含任何碳化硅。因此第二碳源不由碳化硅组成,没有任何碳化硅或不含任何碳化硅。第二碳源的作用更正确的说是纯反应物,而碳化硅是反应启动剂和 / 或反应促进剂。作为第二碳源,可以考虑特别是糖、石墨、煤、木炭、碳黑、焦炭、无烟碳、褐煤、活性炭、石油焦炭、木材作为木片或球、米糠或秸秆、碳纤维、球壳碳和 / 或烃,特别是气态或液态,和至少两种所述化合物的混合物,条件是它们具有合适的纯度并且没有不希望的化合物或元素污染本方法。第二碳源优选选自所述化合物。其它或第二纯碳源中污染物硼和 / 或磷或含硼和 / 或含磷化合物以重量比计就硼而言应低于 10ppm,特别是在 10ppm 和 0.001ppt 之间,并且对磷而言应低于 20ppm,特别是在 20ppm 和 0.001ppt 之间。以 ppm、ppb 和 / 或 ppt 给出的量应始终理解为如 mg/kg、 μ g/kg 等重量比。

[0309] 硼含量优选在 7ppm 和 1ppt 之间,优选在 6ppm 和 1ppt 之间,特别优选在 5ppm 和 1ppt 之间或更低,例如在 0.001ppm 和 0.001ppt 之间,优选在分析检测极限区域内。磷含量应优选在 18ppm 和 1ppt 之间,优选在 15ppm 和 1ppt 之间,特别优选在 10ppm 和 1ppt 之间或更低。磷含量优选在分析检测极限区域。通常该极限值对适于制备太阳能级和 / 或半导体级硅的本方法的所有反应物或添加剂都是理想的。

[0310] 优选使用上面定义的纯化或高纯度硅氧化物,特别是纯化或高纯度二氧化硅,作为硅氧化物。

[0311] 除了经沉淀纯化的硅氧化物之外,可以将其它相应纯的硅氧化物用于纯硅制备方法中。

[0312] 将其它合适的硅氧化物额外添加到纯化的硅氧化物也可以是有益的,即石英、石英岩和 / 或以常规方式制得的二氧化硅。它们可以是结晶变性产生的二氧化硅,例如铯绿柱石(玉髓)、 α -石英(低级石英)、 β -石英(高级石英)、鳞石英、方石英、柯石英、超石英或以及无定形 SiO_2 。而且,硅酸、热解 SiO_2 、热解硅酸或二氧化硅可优选用于本方法和 / 或组合物。常规热解硅酸是无定形 SiO_2 粉末,平均直径为 5-50nm 且比表面为 50-600 m^2/g 。上面列表不应理解为所有的,对本领域技术人员而言显而易见对本方法合适的其它硅氧化物源可用于本方法和 / 或组合物。

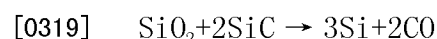
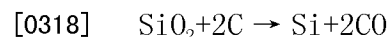
[0313] 纯化的硅氧化物,特别是纯化的二氧化硅,和碳化硅和任选存在的第二碳源,特别是第二纯碳源,优选以下面所述的摩尔比和 / 或 wt. %用于本方法,其中数值可以涉及离析物并且特别是涉及本方法的反应混合物:

[0314] 每 1mol 的硅氧化物,例如一硅氧化物,例如 Patinal[®],约 1mol 的第二纯碳源和少量碳化硅可以作为反应启动剂或反应促进剂添加。作为反应启动剂和 / 或反应促进剂的碳化硅的常用量相对反应混合物,特别是包括硅氧化物、碳化硅和第二碳源和任选存在的其它添加剂的总重量是约 0.0001wt. % -25wt. %,优选 0.0001-20wt. %,特别优选 0.0001-15wt. %,特别是 1-10wt. %。

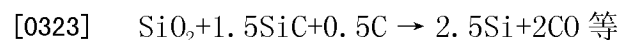
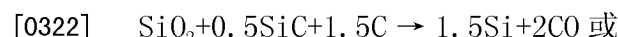
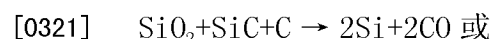
[0315] 也可以特别优选向本方法中,每 1mol 的纯化的硅氧化物,特别是二氧化硅,加入约 1mol 的纯碳化硅和约 1mol 的第二碳源,特别是纯碳。如果使用含碳纤维的碳化硅或含其它碳的类似化合物,以 mol 计第二碳源的量可以相应降低。每 1mol 的二氧化硅,可以加入约 2mol 的第二碳源和少量碳化硅作为反应启动剂或反应促进剂。相对反应混合物,特别是包括硅氧化物、碳化硅和第二碳源和任选存在的其它添加剂的总重量,作为反应启动剂和 / 或反应促进剂的碳化硅的常用量是约 0.0001wt. % -25wt. %,优选 0.0001-20wt. %,特别优选 0.0001-15wt. %,特别是 1-10wt. %。

[0316] 根据优选的替换方式,每 1mol 的二氧化硅,可以使用约 2mol 的碳化硅作为本方法的反应物并且任选地第二碳源可以少量存在。相对反应混合物,特别是包括二氧化硅、碳化硅和第二碳源和任选存在的其它添加剂的总重量,第二碳源的使用量是约 0.0001wt. % -29wt. %,优选 0.001-25wt. %,特别优选 0.01-20wt. %,尤其优选 0.1-15wt. %,特别是 1-10wt. %。

[0317] 化学计量地,特别是二氧化硅可以与碳化硅和 / 或第二碳源按照下面反应式反应:



[0320] 或者



[0324] 由于纯化二氧化硅可以摩尔比 1mol 与 2mol 的碳化硅和 / 或第二碳源反应,通过碳化硅和其它或第二纯碳源的摩尔比可以控制本方法。优选碳化硅和第二碳源一起应用于本方法或者大略以 2mol-1mol 的二氧化硅的比例存在于本方法中。因此,2mol 的碳化硅和任选存在的第二碳源可以由 2mol SiC : 0mol 的第二碳源直到 0.00001mol SiC : 1.99999mol 的第二碳源 (C) 组成。对与约 1mol 二氧化硅按照表 1 反应而言,碳化硅与第二碳源之比优选在约 2mol 的化学计量内变化:

[0325] 表 1

[0326]

反应:	二氧化硅 以 mol 计	碳化硅 (SiC) 以 mol 计	第二碳源(C) 以 mol 计
编号 1	1	2	0
编号 2	1	1.99999 至	0.00001 至
编号 ∞	1	0.00001	1.9999
其中 SiC + C 一共达到约 2 mol.			

[0327] 例如, 2mol 的 SiC 和任选存在的 C 一起由 2-0.00001mol SiC 和 0-1.99999mol C 组成, 特别是 0.0001-0.5mol SiC 和 1.9999-1.5C 至 2mol, 优选 0.001-1mol SiC 和 1.999-1C 至 2mol, 特别优选 0.01-1.5mol SiC 和 1.99-0.5C 至 2mol, 特别是在本发明的方法中优选使用 0.1-1.9mol SiC 和 1.9-0.1C 至 2mol/ 约 1mol 二氧化硅。

[0328] 作为用于本发明的方法中或本发明组合物中的碳化硅, 根据上面定义可以考虑优选至超纯碳化硅, 并且通常所有多型相, 和任选碳化硅可以涂布有 SiO₂ 的钝化层。可以优选将具有不同稳定性的各个多型相用于本方法, 因为例如反应过程或者本方法中反应开始可以用它们控制。高纯度碳化硅无色并且优选用于本方法。而且, 作为本方法的碳化硅或者在组合物中, 可以使用工业 SiC (金刚砂)、冶金 SiC、SiC 粘合的基质、开孔或致密碳化硅陶瓷, 例如硅酸盐粘附的碳化硅、再结晶 SiC (RSiC)、反应结合的、渗入硅的碳化硅 (SiSiC)、烧结碳化硅、热 (均衡) 压制的碳化硅 (HpSiC、HiPSiC) 和 / 或液 - 相 - 烧结碳化硅 (LPSSiC)、碳纤维强化的碳化硅复合物 (CMC、陶瓷基质复合物) 和 / 或这些化合物的混合物, 条件是污染非常轻微使得, 制得的硅合适制备太阳能级硅和 / 或半导体级硅。前述碳化硅也可以少量加入到本方法, 只要纯硅的总污染物与本发明一致。因此碳化硅也可以一定量循环于本发明的方法中, 只要实现制得的纯硅的总污染。本领域技术人员清楚所得纯硅的总污染可以通过添加不同料来控制具有变化的杂质含量。

[0329] 适用于本方法的碳化硅中硼和 / 或磷或者含硼和 / 或含磷化合物的污染优选对硼而言低于 10ppm, 特别是在 10ppm 和 0.001ppt 之间, 并且对磷而言低于 20ppm, 特别是在 20ppm 和 0.001ppt 之间。优选碳化硅中硼含量在 7ppm 和 1ppt 之间, 优选在 6ppm 和 1ppt 之间, 特别优选在 5ppm 和 1ppt 之间或更低, 或者例如在 0.001ppm 和 0.001ppt 之间, 优选在分析检测极限区域内。碳化硅中磷含量应优选在 18ppm 和 1ppt 之间, 优选在 15ppm 和 1ppt 之间, 特别优选在 10ppm 和 1ppt 之间或更低。磷含量优选在分析检测极限区域。

[0330] 由于碳化硅正越来越多地以复合物例如用于生产半导体、闸盘材料或隔热层和其它产品, 本发明的方法和组合物或配制物提供了在使用之后很好地循环这些产物或者它们生产过程中产生的废物或碎片的可能性。待循环的碳化硅唯一需要满足的要求是对本方法而言纯度足够, 并且优选循环相对硼和 / 或磷而言满足上面说明的碳化硅。

[0331] 可以将碳化硅加入到本方法中 a) 作为粉状或颗粒状材料和 / 或作为块和 / 或 b) 含在多孔玻璃, 特别是石英玻璃中, 在压出物和 / 或模制物中, 例如球粒或压块, 特别是在上述配制物中, 任选与其它添加剂一起。

[0332] 所有反应物,即纯化硅氧化物、碳化硅和任选存在的其它纯碳源、各自单独或以组合或配制物,可以连续或不连续地添加到本方法中。优选碳化硅以一定量加入到本方法的过程中,其程度使得实现本方法的实施经济性。因此如果分步连续加入碳化硅,以保持反应连续加速,可能是有益的。

[0333] 反应可以在制备硅的常规熔融炉中进行,如开始所述进行。优选本方法在本发明的设备,反应器和用本发明的电极进行。

[0334] 如上所述,根据其它反应物的杂质含量,可以使用碳化硅作为碳化硅、作为纯碳化硅或作为超纯碳化硅或也作为它们的混合物。在混合物中,碳化硅优选预先配制,特别是压块。一般是:碳化硅污染越重,本方法的量越小。

[0335] 本方法可以这样进行:

[0336] a) 碳化硅和纯化的硅氧化物,特别是二氧化硅,和任选存在的另一纯碳源各自单独加入本方法,特别是反应空间,和然后任选地一起混合和 / 或

[0337] b) 碳化硅以及纯化的硅氧化物,特别是二氧化硅,和任选存在的另一纯碳源在配制物中和 / 或

[0338] c) 纯化硅氧化物,特别是二氧化硅,与纯碳源在一起于配制物中,特别是以压出物或模制物的形式,优选作为球粒或压块,和 / 或

[0339] d) 碳化硅与其它纯碳源组合,添加或加入本方法中。该配制物可以包括物理混合物、压出物或模制物或也包括碳纤维强化的碳化硅。

[0340] 正如对碳化硅已经提及的,可以将碳化硅和 / 或硅氧化物和任选存在的至少一种其它纯碳源加入本方法作为循环的材料。对待循环的所有化合物施加的唯一要求是它们具有在本方法中形成硅的足够的纯度,由此可以制得太阳能级硅和 / 或半导体级硅。

[0341] 类似地,在本发明的方法中,除了纯化的硅氧化物之外也可以使用对于循环而言足够纯度的硅氧化物。石英玻璃是合适的,例如碎玻璃。为了仅列举几个,它们可以是 Suprasil、SQ 1、Herasil、Spektrosil A。这些石英玻璃的纯度可以例如由特定波长,例如 157nm 或 193nm 下的吸收率确定。例如,已成为所需形式的几乎消耗的电极,例如作为粉末,可以用作第二碳源。

[0342] 用本发明方法制得或获得的纯硅是,根据本发明,任选在区域熔融 / 定向凝固之后,适合作为太阳能级硅。优选适合 a) 用于在制备太阳能级硅或半导体级硅中进一步处理。

[0343] 制得的硅具用含硼和 / 或含磷化合物的污染应与本说明书开始时定义的范围相一致,但是它也可以是,对硼而言在低于 10ppm-0.0001ppt 的范围内,特别是在 5ppm-0.0001ppt 的范围内,优选在 3ppm-0.0001ppt 的范围内或者尤其优选在 10ppb-0.0001ppt 的范围内,甚至更优选在 1ppb-0.0001ppt 的范围内和对磷而言在低于 10ppm-0.0001ppt 的范围内,特别是在 5ppm-0.0001ppt 的范围内,优选在 3ppm-0.0001ppt 的范围内或者尤其优选在 10ppb-0.0001ppt 的范围内,甚至更优选在 1ppb-0.0001ppt 的范围内,以重量比计。杂质的范围通常没有下限,但是仅通过分析技术的检测的实际极限确定。根据本发明,纯硅具有开始所述的硼、铝、钙、铁、镍、磷、钛和 / 或锌的污染物含量。

[0344] 有利地,熔融硅可以经过用稀土金属处理,以从熔融硅中除去碳、氧、氮、硼或任意其它存在的杂质。

[0345] 本发明还涉及一种组合物,它特别适用于前述方法制备硅并且其质量优选合适作为太阳能级硅或者用于制备太阳能级硅和 / 或半导体级硅,其中组合物含有硅氧化物和碳化硅和任选存在的第二碳源,特别是纯碳源。上面所述的那些可以认为是纯化的硅氧化物,特别是二氧化硅、碳化硅和任选存在的第二碳源,并且优选它们也满足这里所述的纯度要求。

[0346] 碳化硅也可以存在于配制物中,任选与其它添加剂一起,如上所述 a) 作为粉末、作为颗粒和 / 或作为块和 / 或 b) 包含在多孔玻璃中,特别是石英玻璃、在压出物和 / 或球粒中。在其它实施方式中,该配制物可以含有渗入硅的碳化硅和 / 或含碳纤维的碳化硅。如果相应碳化硅被再循环,由于它们不再能以一些其它方式使用,例如生产废物或用过的产物,那么这些配制物将是优选的。条件是纯度对本发明方法足够,以这种方式可以对碳化硅,碳化硅陶瓷,例如加热板、闸盘材料,再循环。通常,由于生产方法,这些产物已经具有足够纯度。本发明因此也可以涉及碳化硅在制备硅的方法中循环。上面定义的粘合剂,特别是耐热或耐火粘合剂,可以用作制备配制物的粘合剂。

[0347] 本发明还涉及本发明方法制得的硅作为太阳能电池和 / 或半导体的基本材料或者特别是作为制备太阳能级硅的原料的用途。

[0348] 适用于本发明完整方法的反应器

[0349] 本发明还涉及一种适用于制备太阳能级硅或半导体级硅的反应器、设备和电极。

[0350] 为了能够制得高纯度的硅,需要开发还原炉,通过使用其可以最大可能程度地避免杂质的污染。通常反应器目前内衬有耐火材料,例如石墨和 / 或碳化硅。还原炉的电极也由石墨制成。石墨具有必需的电导率和耐热性。该材料的目前的重要缺陷是纯度不足。耐火材料经常污染有硼、磷、铝和铁。

[0351] 根据一个实施方式、本发明因此涉及一种特别适用于感应、直流电和 / 或交流电炉的反应器,优选它适用于制备硅,根据本发明为了制备纯硅,其中反应器可以对应于下面所述的反应器 1 和 / 或 2。本发明的反应器的特征在于它具有碳化硅电极或渗入硅的碳化硅电极。电极的渗入硅的碳化硅具有下面优点... 特别是通过 SiO_2 , 优选纯化的二氧化硅的反应,并且至少一种含碳水化合物的碳源,优选纯碳源的热解和 / 或煅烧,特别是具有下面纯度:

[0352] 硼、磷、砷、铝、铁、钠、钾、镍和铬的含量,对纯碳化硅而言,对每一元素优选低于 5ppm-0.01ppt(重量),并且对高纯度碳化硅而言特别低于 2.5ppm-0.1ppt。特别优选,在硅氧化物与纯碳水化合物源,特别是纯化的糖反应之后所得的碳化硅,任选具有碳和 / 或 Si_3O_2 基质,具有说明书开始定义的 SiC 的纯度。

[0353] 特别优选的纯至高纯度碳化硅或高纯度组合物含有或组成为碳化硅、碳、硅氧化物和任选含有少量的硅,并且高纯度碳化硅或高纯度组合物尤其具有硼、磷、砷、铝、铁、钠、钾、镍、铬、硫、钡、锆、锌、钛、钙、镁、铜、铬、钴、镍、钒、锰和 / 或铅低于 100ppm 的污染物含量(对纯碳化硅),优选低于 20ppm-0.001ppt 的污染物含量(对高纯度碳化硅),特别优选相对高纯度完整组合物或高纯度碳化硅在 10ppm 和 0.001ppt 之间。

[0354] 特别优选碳化硅是由纯化的硅氧化物和纯碳水化合物源,特别是如上所述的纯化的糖反应获得的。反应期间硅含量可以通过反应条件控制或者也可以通过单独添加硅控制。优选碳化硅是通过上面所述的制备碳化硅的本方法制得的。

[0355] 作为电极材料的碳化硅或者渗入硅的碳化硅的可达到的纯度与上面所述的纯度一致。优选碳化硅是纯至超纯的。为了改善机械稳定性,渗入硅的碳化硅电极或碳化硅电极可以用碳纤维强化。根据本发明,进行本发明方法的反应器用于制备纯硅。

[0356] 纯至高纯度碳化硅或渗入硅的碳化硅,任选含有碳,特别是作为电极材料或用于反应器或设备的衬里,特征在于其杂质含量与本发明开始时定义的 SiC 的杂质含量范围一致,特别是前述杂质总和小于 5ppm,优选小于 4ppm,特别优选小于 3ppm,尤其优选在 0.5 和 3ppm 之间和特别优选在 1ppm 和 0.001ppt 之间。优选范围在极限值的碳化硅认为是高纯度。

[0357] 铝、硼、钙、铁、镍、磷、钛和锌的相应极限值适用于高纯度石墨。这些具体是:

[0358] - 硼低于 $5.5[\mu\text{g/g}]$,特别是在 $5\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间,优选在 $3\mu\text{g/g}$ 和 $0.00001\mu\text{g/g}$ 之间,特别优选在 $2\mu\text{g/g}$ 和 $0.00001\mu\text{g/g}$ 之间,根据本发明低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$,

[0359] - 磷低于 $5.5[\mu\text{g/g}]$, $5-0.000001\mu\text{g/g}$, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $1-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $0.5-0.00001\mu\text{g/g}$ 。

[0360] - 铝在 $4\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $2.5-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$ 。

[0361] - 铁在 $100\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间, 优选在 $60\mu\text{g/g}$ 和 $0.00001\mu\text{g/g}$ 之间, 特别是在 $10\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 $5-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 尤其优选低于 $1-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $0.5-0.00001\mu\text{g/g}$ 。

[0362] - 钠 (Na) 在 $20\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 $15-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $12-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $10-0.00001\mu\text{g/g}$,

[0363] - 钾 (K) 在 $30\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 $25-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $20-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $16-0.00001\mu\text{g/g}$,

[0364] - 镍 (Ni) 在 $4\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $1.5-0.00001\mu\text{g/g}$,

[0365] - 铬 (Cr) 在 $4\mu\text{g/g}$ 和 $0.000001\mu\text{g/g}$ 之间, 优选 $3-0.00001\mu\text{g/g}$, 特别优选低于 $2-0.00001\mu\text{g/g}$, 根据本发明低于 $1-0.00001\mu\text{g/g}$ 。

[0366] 各个元素的最小污染是优选的, 特别优选低于 100ppm, 尤其优选低于 10ppb 或低于 1ppb。

[0367] 目前所用反应器的另一缺陷是具有普通耐火材料砖的多个衬里, 由此可以将杂质引入到热的硅熔融物中。即使耐火材料砖不直接与该熔融物接触。

[0368] 本发明还涉及一种反应器 (0), 特别是用于工业炉, 例如微波、感应、直流电和 / 或交流电炉, 优选用于制备硅或纯金属和 / 或合金, 特别是纯硅, 其中所述反应器 (0) 也可以相应于下面定义的反应器 1 和 / 或 2, 其具有反应器 (0) 或反应器 (0) 的至少反应空间 (1) 用于熔融和任选用于还原, 特别是用至少一种或多种碳源还原硅氧化物, 具有金属放出口和任选出渣口,

[0369] - 具有带至少两层的夹层结构, 特别是夹层结构由第一内层 (7)、另一外层 (6) 和任选存在的最外层 (8) 组成,

[0370] - 反应空间 (1) 或反应器 (0) 内部衬有高纯度耐火材料的第一层 (6), 特别是具有

纯至高纯度碳化硅或高纯度石墨，

[0371] - 具有最外层 (7)，其起绝缘和 / 或杂质扩散屏障的作用，特别是在高温下，和

[0372] - 任选地在外面具有机械稳定的最外层 (8)。

[0373] 根据本发明，反应器用于进行本发明的方法制备纯硅。优选反应器可用于任选在有还原剂等的环境下还原和 / 或熔融金属化合物或其混合物至金属或合金，本发明的反应器特别适合还原和 / 或熔融纯至高纯度金属、准金属或合金或它们的混合物。

[0374] 高纯度耐火材料的第一层 (7) 应理解为适用于高温的任意材料并具有定义的杂质含量。该第一层与硅熔融物或热反应物直接接触。高纯度石墨或高纯度碳化硅优选具有上面定义的杂质含量。所有辅助部件和反应器与完整装置 (设备) 的接点或连接部分可以具有该高纯度耐火材料的第一层 (7)。第一层优选分段，使得能够部分地替代燃烧或废弃段，例如高纯度石墨覆层。没有分段的话，如果局部地方破坏或者被该过程消耗，那么整个第一层将不得不替换。分段可以通过槽 / 弹簧原理相连。

[0375] 夹层结构具有本发明的优点，在高温下从装置的更远部分迁移的污染物，例如硼，在高温下不再能够如目前的程度扩散通过整个热石墨或碳化硅内衬进入反应空间并由此进入熔融物。

[0376] 在夹层结构中，最外层 (6) 起绝缘和 / 或杂质扩散屏障的作用，特别是它防止硼在高反应器温度下从外面扩散到高纯度耐火材料第一层内，例如石墨的，并因此进入硅熔融物。任选稳定的机械外层 (8) 可以由常规耐热材料制成，由于根据本发明该扩散屏障不受缚于对纯度的更高要求。

[0377] 具有绝缘和 / 或扩散屏障作用的最外层 (6) 可以是真空或具有真空的中空部分，例如由高纯度玻璃，特别是石英玻璃制成的中空部分，它优选镀银并在内部为真空。根据本发明中空部分具有真空并在朝反应器空间一侧提供有红外线镜，优选使用其涂布。

[0378] 真空也可以化学地产生，特别是如所谓的超绝缘，其中相应于外层 (6) 的中空部分，在朝向反应空间一侧镀银，优选使用反射红外线的材料。

[0379] 或者，第一层和外层也可以牢牢结合在一起，以阻止气体进入或逸出，特别是以能够在它们之间形成的空腔产生真空。作为真空的替代，也可以使用耐热多孔，任选泡沫状材料作为绝缘用的最外层。优选，为此例如提供第一层，特别是涂布有高纯度玻璃或高纯度陶瓷，然后可能的话作为最外层，提供多孔泡沫玻璃、玻璃球或简单的薄高纯度隔离物，优选膨胀球。在特别优选的实施方式中，该层之后是外层，其与第一层相连使得可以另外对中间层 (具有例如膨胀玻璃的最外层) 提供真空。

[0380] 本发明的夹层结构可以使杂质从装置的外部到反应空间的热诱导扩散最小化。

[0381] 由于反应器或反应空间的耐火材料内衬里的消耗，优选调整反应器尺寸使得它可以在 600kW 和低于 1MW 之间的功率下操作。根据本发明，工业反应器，特别是在本发明设备的生产线中，优选电弧炉的工业反应器，在每种情况下具有 100kW-1MW，优选在 600kW 和低于 1MW 之间，特别优选在 700kW 和 950kW 之间，特别优选在 800kW 和 900kW 之间，特别是将这些炉密封。为了保证硅相应所需的高产量，特别是太阳能级硅，可以并联操作几个反应器。

[0382] 通常反应器也可以并联操作，如果它们例如排列在生产线上并连续或间断经生产碳化硅或热解碳水化合物的前面反应器提供有反应物。相应地，可以直接或者间接经碳化硅或热解产物在生产线上进行纯化的硅氧化物的加料。

[0383] 本发明还涉及电极,例如(10),特别是用于感应、直流电和/或交流电炉,特别是用于制备硅,优选纯硅,所述电极含有渗入硅的碳化硅或碳化硅。为了改善机械性能,碳化硅优选用碳纤维强化。此外,碳化硅可以具有石墨组分。碳化硅与硅和/或石墨和/或碳纤维的组成的精确调整各种情况下取决于各个所需的工艺条件、所需的电导率和耐热性。根据本发明使用任选用石墨纤维或碳纤维强化的渗入硅的碳化硅的电极。

[0384] 在它们的设计中,电极可以相当于常规设计,从而能够连续顶推电极,电极在还原期间被消耗。为此,通常电极由各段构成,特别是盘,通常构成为圆盘,它们连在一起但是可以分开。通常这些段可以是任意合理的形状并优选可以连在一起。经常,例如盘-状电极在平面侧具有一个或多个凸出,它们可以伸入到盘的相对平面侧上的相应“负”凹处。优选凸出和凹处可以完全地连在一起。

[0385] 盘或其它形状可以通过生产常规生坯及其烧结产生。生坯的制备和烧结添加剂对本领域技术人员为公知。重要的是在这种情况下电极的纯度不因烧结添加剂而降低。因此必需保证烧结添加剂仅含在所述极限内的不希望的元素或者使得在制得的电极内能够观察到极限值。

[0386] 为了使用,分段电极,特别是盘-状电极,可以插入中空部分,用其可以将它们连在一起使得包括叠加盘的电极具有固定电导率和稳定性。例如,中空部分中的大量盘可以彼此直接接触并且与中空部分通过回火牢固连接,形成电极。作为凹处的替换,电极段可以用旋拧在一起或者可以用接插件连接在一起或者通过焊接。所述分段电极的连接性对本领域技术人员而言熟悉并且必需注意所用连接件的纯度。

[0387] 根据另一实施方式,分段电极顶推入由硅制成的中空部分中,例如纯硅管,特别是完全地连接在一起,例如通过接插件连接器或者通过点焊。该结构使得容易顶推或者更换电弧炉中的废电极,其中由碳化硅或渗入硅的碳化硅制成的电极段,特别是具有石墨和/或碳纤维或者具有C基质,可以从炉的上面或外面连续顶推入由硅制成的中空部分。中空部分通常可以是任意合适的材料,优选使用硅用于制备硅,特别是纯或高纯度硅。在制备钢的过程中,中空部分也可以由其它合适的金属或所述金属的合金制成,例如铁管可以接收高纯度石墨电极或碳化硅电极。

[0388] 纯度要求基本上与前面提及的一致。特别是包括碳化硅的电极应包括高纯度碳化硅和/或高纯度石墨和/或它们的混合物,特别是也可以使用渗入高纯度硅的碳化硅,优选电极由一种或多种高纯度材料或相应混合物组成,并且连接器可以由其它材料制成。

[0389] 本发明还涉及一种设备,特别是一种装置,优选用于制备硅,特别优选用于制备纯硅,特别是通过本发明的方法,所述设备具有至少一个用于熔融和任选用于还原的反应器1,特别是用至少一种或多种碳源还原硅氧化物,具有金属放出口和任选具有出渣口,特别是如权利要求14所述的具有夹层结构的反应器和特别是如权利要求15所述的具有碳化硅或渗入硅的碳化硅电极,和在反应器1上游任选具有至少一个反应器2,所述反应器2用于煅烧和/或还原,特别是用至少一种或多种碳源还原硅氧化物。反应器2特别可以是微波反应器,任选具有旋转管反应器空间或流化床。

[0390] 设备通常适宜作为工业炉,特别是也适用于还原和/或熔融金属化合物或所述金属化合物的混合物,特别是它适用于制备纯至高纯度金属、合金和/或它们的混合物。

[0391] 根据本发明,制备硅用的每个反应器1具有600kW-1MW的功率,优选反应器具有

670kW-990kW 的功率,更优选 700kW-950kW 的功率,根据本发明为 700kW-950kW。

[0392] 反应器 2 可以相比之下具有较大设计。可以优选使用微波反应器,正如开始解释的,特别是它在 100MHz 和 100GHz 之间的高频范围内操作。特别优选,使用 2.4MHz 的磁控管用于反应器 2。

[0393] 已证实设计具有所述较小额定功率的反应器 1 是有益的,以便简化定期所需的反应器或衬里的修理。通常该目的在于提供具有甚至更大生产量的更大反应器。然而,发明人发现具有如上所述额定功率的反应器的设计更适用于制备通过熔融获得的高纯度化合物,例如硅,这是由于反应器,并且特别是反应器衬里因在连续操作过程中消耗掉而必需定期替换。而且,反应器应在基本上无氧条件下操作,以使电极和衬里,特别是分段内衬里的石墨的烧掉最小化。

[0394] 根据本发明,设备因此用至少一个特别是大量的反应器,例如用 1-200 个,特别是反应器 1 操作。反应器衬里因此可以定期更新,当几个反应器用耐火材料换衬里时没有必要关闭整个设备。

[0395] 而且,在较小反应器中较容易地导出加工气。为了快速还原,形成的一氧化碳必需连续且快速地从反应空间除去。加工气的量可以在制备硅的还原反应器中通过作为活性剂或作为碳源的碳化硅的量控制。增加碳化硅的量减少硅生产的还原步骤中一氧化碳的量。而且,可以使加工气的除去最佳化,这可以通过添加多孔压块和 / 或较小设计的反应器实现。

[0396] 根据本发明,反应器,特别是反应器 1 和 / 或 2,具有上面所述的夹层结构,以便阻止杂质热诱导的扩散,特别是硼,进入反应空间。因此,进一步优选在高温下操作或者间接受热至高温的设备或装置的所有部件具有该夹层结构。例如,通过还原在电弧炉中制备硅时,达到大于 1800°C 的温度。

[0397] 优选设备的所有部分,特别是与反应物和 / 或反应产物接触的设备的部分,优选反应器 1、反应器 2、电极、设备的辅助部件、连接器和 / 或管道系统,特别是通过与热气体接触在高温下操作或者间接受热的,衬有高纯度耐火材料,特别是衬有高纯度碳化硅或高纯度石墨。

[0398] 根据本发明,与反应物和 / 或反应产物接触的设备的部分,特别是与硅氧化物、碳源、加工气或反应产物接触,例如用于熔融和任选用于还原硅氧化物的反应器 1 包括金属放出口和任选包括出渣口,特别是电极,和在反应器 1 上游任选存在至少一个反应器 2,所述反应器 2 用于煅烧和 / 或用至少一种或多种碳源还原硅氧化物,衬有高纯度耐火材料,特别是衬有高纯度碳化硅或高纯度石墨。优选也可以衬有渗入硅的碳化硅和 / 或含石墨的和 / 或含碳化硅的碳纤维。或者优选碳化硅具有高纯度以及基本上没有不粘附在碳化硅中的碳。

[0399] 具有至少两层的夹层结构对高温下操作,或者间接受热(例如通过热加工气)的设备的部分也是优选的,例如对于加料线、排料线或连接件的夹层结构,为内衬有高纯度耐火材料,特别是高纯度碳化硅或高纯度石墨的第一层 (7)、并具有另一外层 (6),它起绝缘和 / 或杂质扩散屏障的作用,并且任选地前述层的外侧具有机械稳定的最外层 (8)。

[0400] 根据本发明,高纯度耐火材料是碳化硅、渗入硅的碳化硅、石墨,各自任选用石墨纤维和 / 或碳纤维强化。杂质,例如硼、磷、铝、铁的总量特别低于 100wt. -ppm,优选低于

10wt. -ppm。本发明的高纯度耐火材料具有开始时定义的杂质含量或上面对纯至高纯度碳化硅或高纯度石墨定义的纯度。杂质可以通过 ICP-MS、光谱分析或电阻测量测定。

[0401] 如果反应器 1 在没有反应器 2 下操作,需要单独的气体出口来除去加工气。

[0402] 反应器 2 可以设计成还原竖炉 (reduction shaft),它例如可以是电加热的,特别是通过电极,根据本发明电极含有渗入硅的碳化硅或碳化硅,经竖炉壁凸出,根据一种替代方式,还原竖炉可以经微波炉加热,例如在该实施方式中,可以将其设计成一种流化床,并且在该替代方式中,从反应器 1 底部离开的加工气可以引导穿过流化床并由此有助于硅氧化物和碳源的加热。

[0403] 制备硅的优选完整方法

[0404] 根据本发明的常规实施方式,还原纯化的二氧化硅的本方法可以如下在常规生产线中进行。

[0405] 从例如购买的硅酸盐溶液水玻璃开始,如果硅酸盐溶液不是已经足够纯,可以进行硅酸盐溶液的纯化。这例如可以在第一步进行,通过用去离子水或蒸馏水稀释硅酸盐溶液,通过常规过滤技术分离固态组分,这对本领域技术人员为公知。

[0406] 经过稀释和过滤的硅酸盐溶液可以,在分离磷的本方法的具体变化中,导入具有钼盐的离子交换柱。或者适当稀释的硅酸盐溶液也可以经 EP 0 5004 467 B1 的方法纯化至稳定的水性硅溶胶。由此获得的硅溶胶在进一步酸沉淀之前必需再次完全溶解,然后在酸化剂中根据本发明经过沉淀。

[0407] 由于每个附加加工步骤意味着附加损耗,本发明的方法优选从通常购买的硅酸盐溶液开始并前面所述的附加步骤可以优选在不能获得足够清洁的硅酸盐溶液时进行或者它是通过溶解污染的二氧化硅制备的时进行。

[0408] 存在的任意固态组分可以从硅酸盐溶液中经过滤除去。

[0409] 纯化的硅氧化物是由硅酸盐溶液经上面所述的沉淀制得的。

[0410] 然而,优选,将结晶糖(纯碳源)加入到该硅氧化物的至少部分中,至少部分以潮湿状态,并且任选加入热炭黑和硅氧烷作为粘合剂。所得糊状混合物在例如挤出机中形成并经过至少部分干燥。

[0411] 所得压块然后可以被热解,获得具有活性炭的纯碳源。将热解碳(活性炭)加入到接下来制备硅的过程中改善热导率和/或电导率。

[0412] 另一部分压块可以被热解和煅烧,制得含碳化硅的压块。将这些含碳化硅的压块加入到本发明后面的过程中以降低实际还原成纯硅的步骤中一氧化碳的比例。碳化硅的其它作用是作活化剂、反应促进剂并用于改善电导率。

[0413] 为了还原纯化二氧化硅,优选含纯化二氧化硅、热炭黑和/或糖的压块和得自前述热解的压块和/或经过热解和煅烧的压块在电弧炉中于约 1800°C 下还原成纯硅。通过加入碳化硅的含量可以直接控制该过程中一氧化碳的气体载荷。根据本发明,反应优选在具有所述夹层结构的反应器的电弧炉中进行,其内衬里为高纯度碳化硅。所用电极优选是含碳纤维的分段渗入硅的碳化硅电极。可以将熔融硅在金属放出口排出,并且可以根据需要进行定向凝固。所得硅具有太阳能级硅所需的纯度。

[0414] 下面解释本发明的设备和本发明的反应器,但是本发明并不限于这些实施方式。

[0415] 因此,图 7 显示了本发明反应器的优选实施方式。

[0416] 附图标记列表：

[0417] 0 反应器

[0418] 1 反应空间

[0419] 2 出渣口

[0420] 3 金属放出口

[0421] 4 废气 / 气体出口

[0422] 5 电极套管

[0423] 6 扩散屏障,特别是具有超绝缘(最外层)

[0424] 7 反应器空间衬里(第一层)

[0425] 8 反应器体支架(机械稳定的最外层)

[0426] 9 反应器盖

[0427] 10 电极

[0428] 11 倾斜液压装置

[0429] 本发明的反应器 0,特别是作为电弧炉,具有反应空间 1,其中电极 10 伸出通过反应器盖 9 中的电极套管 5。优选反应器具有几个电极,特别是三个电极 10。这些电极 10 可以是分段,以能够从反应器 0 的外部连续加料,为了能够使形成的加工气,例如一氧化碳,排出,反应器具有气体出口 4。优选在反应器下面,提供单独的液压倾斜系统 11,它能够使反应器 0 倾斜以便形成的熔渣经出渣口 2 排出。制得的融化硅从反应空间 1 经金属放出口 3 连续或间断排出。绝缘和 / 或扩散屏障 (6) 优选包括玻璃体,它朝向反应空间侧镀银。玻璃体 (6) 特别优选由高纯度石英玻璃制成和 / 或在朝向反应器内部侧提供有红外反射层。优选玻璃体具有真空内面,特别是超绝缘,其例如经化学制成。朝向反应器内部,扩散屏障 (6,最外层) 提供有高纯度碳化硅或高纯度石墨,或者也提供有适当的纯碳化硅和 / 或纯石墨,作为反应器空间衬里 (7)。反应器空间衬里形成第一层 (7)。为了改善反应器操作的经济性并因此提高反应器空间衬里的寿命,将后者分段。第一层 (7) 各个段可以可拆卸地通过槽 / 弹簧原理连在一起。反应器 0 可以连续或间断加料。就间断加料而言,反应器盖 9 可以开放。就连续操作而言,反应器可以提供有附加的加料线路。

[0430] 下面实施例更详细地解释了本发明的方法,但是本发明并不限于这些实施例。

[0431] 测定方法：

[0432] 沉淀悬液的 pH 值的确定

[0433] 基于 DIN EN ISO 787-9 的方法用于测定二氧化硅水悬液的 pH 值或基本上没有 SiO_2 的洗液的 pH 值。

[0434] 在进行 pH 测定之前,将 pH 仪(得自 Knick,型号:766pH-Meter Calimatic,具有温度传感器)和 pH 电极(单杆测定级联,得自 Schott,型号 N7680)用缓冲液于 20℃ 下校正。校正功能经过选择使得所用两种缓冲液包括样品预期的 pH 值(pH 4.00 和 7.00 的缓冲液、pH 7.00 和 pH 9.00 的缓冲液和如果需要的话 pH 7.00 和 12.00 的缓冲液)。

[0435] 在制备纯化的二氧化硅的沉淀过程的步骤 a) 和 d) 中, pH 值的确定在 20℃ 下进行。在本方法的步骤 c) 中,测定在各个反应溶液的温度下进行。为了测定 pH 值,电极首先用去离子水冲洗,然后用一些悬液冲洗,接着浸入悬液中。当 pH- 仪指示恒定值时,从显示器上读出 pH 值。

[0436] 用激光衍射仪 Coulter LS 230 测定粒径小于 70 μm 的高纯度二氧化硅的平均粒径 d_{50}

[0437] 说明：

[0438] 按照夫琅和费 (Fraunhofer) 模式应用激光衍射测定粒径是基于颗粒在所有方向散射具有不同强度图谱的单色光的现象。该散射取决于粒径。颗粒越小, 散射角度越大。

[0439] 步骤：

[0440] 在打开开关之后, 激光衍射仪 Coulter LS 230 需要 1.5-2.0 小时的暖机时间, 以便获得恒定的测定值。样品在测定之前必需充分振荡。首先程序“Coulter LS 230”用双击开始。检查“Use Optical Bench”被激活并且 Coulter 仪上的显示器显示“Speed off”。按下按钮“Drain”并保持其压下直到测定室中的水排掉, 然后按下流体转移泵上的按钮“On”并再次保持其压下, 直到水进入仪器的溢流。进行该操作两次。然后按下“Fill”。程序自动开始并从系统除去任意气泡。速度自动上升并再次降低。设定测定所选的泵功率。

[0441] 测定之前, 需要确定测定是否用 PIDS。为了开始测定, 选择“Measurement”“Measuring cycle”。

[0442] a) 不用 PIDS 的测定

[0443] 测定时间是 60 秒钟, 等待时间 0 秒钟。然后选择形成激光衍射基础的计算模式。基本上, 在每次测定之前自动进行背景测定。在背景测定之后, 将样品放入测定室, 直到浓度达到 8-12%。这是由程序报道的, 其中“OK”显示到顶端。最后, 点击“Ready”。程序现在在进行所有必需的步骤本身, 接着测定循环, 产生测定样品的粒径分布。

[0444] b) 用 PIDS 的测定

[0445] 用 PIDS 的测定是在预期粒径分布处于亚微米范围时进行的。

[0446] 测定时间是 90 秒钟, 等待时间 0。然后选择形成激光衍射基础的计算模式。基本上, 在每次测定之前自动进行背景测定。在背景测定之后, 将样品放入测定室, 直到浓度达到至少 45%。这是由程序报道的, 其中“OK”显示到顶端。最后, 点击“Ready”。程序现在在进行所有必需的步骤本身, 接着测定循环, 产生测定样品的粒径分布。

[0447] “炸面包圈”- 状或“伞菌盖”- 状产物的平均粒径 d_{50} 的测定

[0448] 选择 100 粒代表性颗粒并在光学显微镜下测定每粒的直径。由于颗粒可以为不规则形状, 因此直径是在具有最大直径的点测定的。将测定的所有颗粒直径的平均值作为 d_{50} 值。

[0449] 用落球粘度仪测定硅酸盐溶液的动态粘度

[0450] 用落球粘度仪 (Höppler 粘度仪, 得自 Thermo Haake) 测定水玻璃的动态粘度。

[0451] 步骤

[0452] 将水玻璃 (约 45cm³) 无气泡地倒入落球粘度仪 (Thermo Haake, 落球粘度仪 C) 的落下管至低于管端然后插入球 (Thermo Haake, 一组球类型 800-0182, Sphere 3、密度 $\delta_K = 8.116\text{g/cm}^3$ 、直径 $d_K = 15.599\text{mm}$ 、特定球常数 (sphere-specific constant) $K = 0.09010\text{mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$)。通过循环恒温器 (Jalubo 4) 精确调整粘度仪温度至 $20 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 。测定之前, 球通过管一次以充分混合水玻璃。15 分钟停顿之后, 开始第一次测定。

[0453] 测定元件锁定在仪器基础定义的 10° 位置。通过旋转测定元件 180° , 球回到测定的开始位置。用秒表测定穿过测定段 A-B 的落下时间 t 。当球底缘接触上面环状指示标

A 时开始测定时间,指示标 A 对观察者而言必需显示为一条线。当球底缘到达下面环状标 B 时测定时间结束,环状标 B 也必需显示为一条线。通过再次将测定元件旋转 180°,球落回到开始位置。在 15 分钟停顿之后,如上所述进行第二次测定。如果测定值彼此不同不超过 0.5% 时证实重复性。

[0454] 由数值式计算水玻璃的动态粘度 (η_{WGL}) (以 mPa*s 计)

[0455] $\eta_{\text{WGL}} = K * (\delta_K - \delta_{\text{WGL}}) * t$

[0456] 球常数: $K = 0.09010 \text{ mPa*s*cm}^3/\text{g}$

[0457] 球密度: $\delta_K = 8.116 \text{ g/cm}^3$

[0458] 水玻璃的密度: δ_{WGL} 以 g/cm^3 计

[0459] t = 球的运行时间, s

[0460] 精确到 1 位小数位。

[0461] 100mPa*s 等于 1 泊。

[0462] 洗涤介质的电导率的测定

[0463] 为了测定二氧化硅含水悬液的电导率 - 或者基本上无 SiO_2 洗液的电导率 - 基于 DI N EN ISO 787-14 于室温下进行水悬液 / 洗液的测定。

[0464] 流速的测定

[0465] 使用得自 PCE-Group 公司的体积流量计 P-670-M 用水流探针测定流速。该探针位于宽度定义为反应器半径一半 $\pm 5\text{cm}$ 和高度定义为比原料 / 沉淀悬液表面低 10cm 的反应器区域。阅读仪器说明。

[0466] 杂质含量的测定:

[0467] 通过高分辨率感应耦合等离子体 - 质谱法 (HR-ICPMS) (与测定报道 A080007580 相似) 测定二氧化硅中痕量元素的方法说明

[0468] 在 PFA 烧杯中称重 1-5g 的样品材料至精确度 $\pm 1\text{mg}$ 。加入 1g 甘露糖醇溶液 (约 1%) 和 25-30g 氢氟酸 (约 50%)。短暂涡流之后,在加热区将 PFA 烧杯加热至 110°C,使得作为六氟硅酸的样品中所含的硅和过量氢氟酸慢慢蒸发。用 0.5ml 硝酸 (约 65%) 和几滴过氧化氢溶液 (约 30%) 溶解残余物约 1 小时并用超纯水补充至 10g。

[0469] 为了测定痕量元素,从分解溶液中取 0.05ml 或 0.1ml,将各自转移到聚丙烯测定管中,加入 0.1ml 铟溶液 ($c = 0.1\text{mg/l}$) 作为内部标准并用稀硝酸 (约 3%) 补充至 10ml。制备这两个不同稀释的样品溶液用于内部质量保证,即证实在测定期间或者在样品制备时是否出错。原则上也可以仅用一个溶液样品工作。

[0470] 由多元素原料溶液 ($c = 10\text{mg/l}$),含有除铟之外的所有待分析的元素,制备 4 个校正溶液 ($c = 0.1; 0.5; 1.0; 5.0 \mu\text{g/l}$),再次加入 0.1ml 铟溶液 ($c = 0.1\text{mg/l}$) 至 10ml 最终容积。此外,用 0.1ml 铟溶液 ($c = 0.1\text{mg/l}$) 至 10ml 最终容积制备空白值溶液。

[0471] 通过高分辨率感应耦合质谱法 (HR-ICPMS) 并通过外部校正定量空白值、校正和样品溶液中元素的含量。用最小 4000 或 10000 的质量分辨率 ($m/\Delta m$) 进行元素钾、砷和硒的测定。

[0472] 下面实施例将更详细地解释本发明,但是无论如何并不限于此。

[0473] 对比实施例 1

[0474] 基于 WO 2007/106860 A1 的实施例 1,将 397.6g 水玻璃 (27.2wt. % SiO_2 和

8.0wt. % Na_2O) 与 2542.4g 去离子水混合。然后将稀释的水玻璃通过内径为 41mm 且长度为 540mm 并填充有 700ml (500g 干重) Amperlite IRA 743 水的柱。13.5min 之后, 在柱出口测定到 10 以上的 pH 值, 这样到该时间点第一水玻璃通过柱。总共 981g 纯化的水玻璃的样品, 在第 50 分钟和 74 分钟之间取出, 用于接下来测定。

[0475] 下表 1 显示了纯化之前和之后水玻璃的分析数据:

[0476] 表 1:

污染物	含量单位	离子交换剂之前的水玻璃	离子交换剂之后的水玻璃
铝	ppm	31	31
硼	ppm	< 1	< 1
钙	ppm	3	3
铁	ppm	8	7
镍	ppm	< 0.3	< 0.3
磷	ppm	< 10	< 10
钛	ppm	8	2
锌	ppm	< 1	< 1
所有测定元素总和	ppm	66	57.5

[0478] 表 1 中数据显示 WO 2007/106860 A1 中所述用可商购获得的水玻璃在 Amperlite IRA 743 上纯化水玻璃的重要步骤未显示任何明显的纯化效果并且仅在钛含量方面带来一点改进。

[0479] 纯化的水玻璃, 如 WO 2007/106860 A1 中实施例 5 中, 经进一步处理为 SiO_2 。为此, 将 700g 的水玻璃用 10% 硫酸于 2000ml 圆底烧瓶中搅拌酸化。初始 pH 值为 11.26。加入 110g 硫酸之后, 在 pH 7.62 达到胶凝点, 并加入 100g 的去离子水恢复悬液搅拌性。加入总共 113g 硫酸之后, pH 值达到 6.9, 并在该 pH 值下将其搅拌 10 分钟。然后用直径为 150mm 的 Büchner 漏斗过滤。所得产物具有非常差的过滤性。每次用 500ml 去离子水, 洗涤 5 次之后, 电导率为 $140 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。所得滤饼在 105°C 下于循环空气干燥箱中干燥 2.5 天, 获得 25.4g 的干燥产物。分析结果示于表 2。

[0480] 实施例 1 (根据本发明)

[0481] 将 1808g 水玻璃 (27.2wt. % SiO_2 和 7.97wt. % Na_2O) 和 20.1g 的 50% 氢氧化钠溶液放入配备有双颈转接头、球形冷凝器、Liebig 冷凝器 (各自由硼硅酸盐玻璃制成) 和 500ml 刻度量筒 (用于收集馏出液) 的 4000-ml 石英-玻璃圆底烧瓶中。加入氢氧化钠溶液得到 Na_2O 含量增加的浓缩水玻璃。溶液用氮气覆盖以防与空气中的二氧化碳反应, 然后使用加热套加热至沸腾。蒸馏掉 256ml 水之后, Liebig 冷凝器用塞子替换并在回流下继续沸腾 100min。然后将该浓缩水玻璃在氮气环境下冷却至室温并静置过夜。获得 1569g 的浓

缩水玻璃,其粘度为 537mPa*s(即 5.37 泊)。

[0482] 在室温下将 2513g 的 16.3%硫酸和 16.1g 的 35%过氧化氢放入配备有精确玻璃搅拌器和滴液漏斗(各自由硼硅酸盐玻璃制成)的 4000-ml 石英-玻璃双颈烧瓶中。在 3min 内,滴加 1000ml 预先制备的浓缩水玻璃(9.8wt. % Na₂O、30.9wt. % SiO₂、密度 1.429g/ml),使得 pH 值保持低于 1。使反应混合物的温度上升至 50℃,其变成深橙色。再将悬液搅拌 20min 然后使所得固体沉淀。

[0483] 通过倾析掉上清液并加入 500ml 去离子水和 50ml 96%硫酸的混合物到残余物中的处理。搅拌下,将悬液加热至沸腾,使固体沉降并将上清液再次倾析掉。重复该洗涤过程直到上清液仅有极其轻微黄色。然后每次用 500ml 去离子水重复洗涤,直到洗涤悬液 pH 值达到 5.5。洗涤悬液的电导率现在是 3 μS/cm。倾析掉上清液并将所得产物在 105℃于循环空气干燥室中干燥过夜。所得产物的分析数据示于下表 2:

[0484] 表 2

[0485]

污染物	含量单位	对比实施例 1 之后的 SiO ₂	实施例 1 之后的本发明的 SiO ₂
铝	Ppm	720	0.5
硼	Ppm	1	< 0.1
钙	Ppm	42	0.1
铁	Ppm	170	0.2
镍	Ppm	< 0.3	0.3
磷	Ppm	< 10	< 0.1
钛	Ppm	57	0.4
锌	Ppm	< 3	0.1
钠	Ppm	6800	0.5
钾	Ppm	34	0.3
所有测定元素的总和	Ppm	< 7837.3	< 2.6

[0486] 表 2 中的结果显示对比实施例中所得的二氧化硅的确(如 WO 2007/106860 A1 中公开的)具有低硼和磷含量,但是其它杂质高使得二氧化硅不适合作为制备太阳能级硅的原料。

[0487] 通过本发明方法制得的二氧化硅的总杂质含量(对所有测定元素而言)仅为 2.6ppm。制备太阳能级硅的关键元素的污染水平(如表 2 所示)在可接受范围内。因此可以看到用本发明方法(与现有技术的教导相反)可以在没有螯合剂或使用离子交换柱的情况下,由可商购获得的、浓缩水玻璃和可商购获得的硫酸制备二氧化硅,所得二氧化硅,基

于杂质含量,特别适合作为太阳能级硅的原料。

[0488] 实施例 - 热解

[0489] 对比实施例 2

[0490] 将可商购获得的精制糖在石英玻璃中于保护气体下熔融,然后加热至约 1600℃。反应混合物有大量气泡,部分溢出 - 还观察到形成焦糖,并且热解产物粘附到反应容器壁上(参见图 3a)。

[0491] 实施例 2

[0492] 将可商购获得的精制糖与 SiO₂(Sipernat ® 100) 以重量比 20 : 1 混合,熔融并加热至约 800℃。没有观察到形成焦糖,并且没有产生泡沫。获得含石墨的微粒热解产物,有利地基本上没有粘附到反应容器壁上。

[0493] 实施例 :热解和煅烧

[0494] 对比实施例 3 :

[0495] 将可商购获得的精制糖在石英玻璃中熔融,然后加热至约 1600℃。反应混合物在加热期间有大量气泡,其中一些从石英玻璃溢出。同时,观察到形成焦糖。形成的热解产物粘附到反应容器壁上(图 3a)。

[0496] 实施例 3a :

[0497] 将可商购获得的精制糖与 SiO₂(Sipernat ® 100) 以重量比 1.25 : 1 混合,熔融并加热至约 800℃。观察到形成焦糖,但是没有起泡。获得含石墨的微粒热解产物,尤其是没有粘附到反应容器壁上(图 3b)。图 4 是得自实施例 3a 的热解产物的显微照片。

[0498] 热解产物分布在 SiO₂ 颗粒上并且推测也分布在 SiO₂ 颗粒孔中。保持微粒结构。

[0499] 实施例 3b :

[0500] 将可商购获得的精制糖与 SiO₂(Sipernat ® 100) 以重量比 5 : 1 混合,熔融然后首先加热至约 800℃再加热至约 1800℃。观察到形成焦糖,但是没有起泡。获得具有石墨组分的碳化硅。图 5 和 6 是煅烧产物的两个样品的显微照片。由 XPS 光谱检测碳化硅的形成并测定结合能。而且,还测定 Si-O 结构。由光学显微镜下的金属光泽得出结论形成石墨。

[0501] 实施例 4 :

[0502] 将涂布到 SiO₂ 颗粒上的糖的细粒配制物在升高温度下于回转炉中与用于热分布的 SiO₂ 球反应。例如通过将糖溶解在硅酸水溶液中接着干燥并根据需要均质制备。在系统中仍然残留水分。使用约 1kg 的该配制物。

[0503] 在回转炉中的停留时间取决于细粒配制物的水份含量。回转炉配备有干燥配制物的预热区,然后使配制物通过温度为 400℃ -1800℃的热解和煅烧区。包括干燥步骤、热解和煅烧步骤的停留时间是约 17 小时。整个过程中,形成的加工气,例如蒸汽和 CO,能够通过简单装置从回转炉除去。

[0504] 所用 SiO₂ 的硼含量小于 0.1ppm、磷小于 0.1ppm 和铁含量小于约 0.2ppm。配制之前测定糖的铁含量小于 0.5ppm。

[0505] 热解和煅烧之后,再测定含量,测定硼和磷的含量低于 0.1ppm,并且铁含量上升至 1ppm。增加的铁含量仅可以解释为产物与污染有铁的炉部件接触。

[0506] 实施例 5 :

[0507] 重复实施例 4,其中试验室旋转管炉预先用高纯度碳化硅涂布。将其在升高温度下

与用于热分布的 SiO_2 球和含有涂布在 SiO_2 颗粒上的糖的细粒配制物反应。例如将糖溶解在硅酸水溶液中接着干燥并且如果需要的话均质制得。系统中仍然留有水分。使用约 10g 的该配制物。

[0508] 在回转炉中的停留时间取决于细粒配制物的水份含量。回转炉配备有干燥配制物的预热区,然后使配制物通过温度为 400°C - 1800°C 的热解和煅烧区。包括干燥步骤、热解和煅烧步骤的停留时间是约 17 小时。整个过程中,形成的加工气,例如蒸汽和 CO ,能够通过简单装置从回转炉除去。

[0509] 所用 SiO_2 的硼含量小于 0.1ppm、磷小于 0.1ppm 和铁含量小于约 0.2ppm。配制之前测定糖的铁含量小于 0.5ppm。

[0510] 热解和煅烧之后,再测定含量,测定硼和磷的含量低于 0.1ppm,并且铁含量小于 0.5ppm。

[0511] 实施例 6 :

[0512] 将在 SiO_2 - 颗粒上的热解糖的细粒配制物在升高温度下于电弧炉中反应。预先通过热解在回转炉中于约 800°C 下制备热解糖配制物。使用约 1kg 的该细粒热解配制物。

[0513] 在电弧炉中反应期间,形成的加工气 CO 可以容易地通过 SiO_2 颗粒的微粒结构形成的间隙溢出,并从反应空间排出。所用电极是高纯度石墨电极,并且也将高纯度石墨用于反应器底部的衬里。电弧炉在 1-12kW 操作。

[0514] 反应之后,获得具有石墨组分的高纯度碳化硅,即在碳基质中。

[0515] 所用 SiO_2 的硼含量小于 0.17ppm、磷小于 0.15ppm 和铁含量小于约 0.2ppm。配制之前测定糖中铁含量小于 0.7ppm。

[0516] 热解和煅烧之后,再次测定碳化硅中的含量,并且硼和磷的含量分别小于 0.17ppm 或小于 0.15ppm,而且测定铁含量小于 0.7ppm。

[0517] 实施例 7 :

[0518] 在微波反应器中进行实施例 3 的热解配制物的相应反应。为此,将约 0.1kg 的热解糖在 SiO_2 - 颗粒上的干燥细粒配制物在频率大于 1 千兆瓦下与碳基质中的碳化硅反应。反应时间直接取决于输入功率和反应物。

[0519] 如果反应由碳水化合物和 SiO_2 颗粒开始进行,反应时间相应更长。

[0520] 实施例 8

[0521] 将 SiO_2 (Aerosil® OX 50) 和 C (石墨) 以重量比约 75 : 25 在有 SiC 的情况下反应。

[0522] 步骤 : 电弧,用作能源,以已知方式打击。 SiO_2 和 C 之间的反应不知不觉地进行,伴随着气态化合物的放出。然后加入 1wt. % 的粉状 SiC。非常短的时间之后,由产生发光现象可以观察到反应非常显著地提高。之后,加入 SiC 之后继续反应,同时伴有浓且亮橙色的光 (约 1000°C)。反应结束之后获得的固体以其常规黑褐色为基础 (M. J. Mulligan 等 Trans. Soc. Can. [3]21 III[1927]263/4 ; Gmelin 15, Part B p.1[1959]) 并通过扫描电子显微术 (SEM) 鉴定为硅。

[0523] 实施例 9

[0524] 将 SiO_2 (Aerosil® OX 50) 和 C 以重量比约 65 : 35 在有 SiC 的情况下反应。

[0525] 步骤 : 电弧,用作能源,以已知方式打击。 SiO_2 和 C 之间的反应不知不觉地开始。

经排放气体确认反应。加入 1wt. % 的粉状 SiC。短时间之后使得反应显著提高,可看到产生发光效果。加入 SiC 之后,反应持续一段时间,伴有浓且闪烁的光泽。反应结束时所得固体通过 SEM 和 EDX 分析(能量-分散性 X-射线光谱术)鉴定为硅。

[0526] 对比实施例 4

[0527] 将 SiO₂ (Aerosil® OX 50) 和 C 在管中以 65 : 35 混合物于高温 (> 1700°C) 下反应。反应几乎不能开始,并且没有明显进展。观察不到明亮的光。

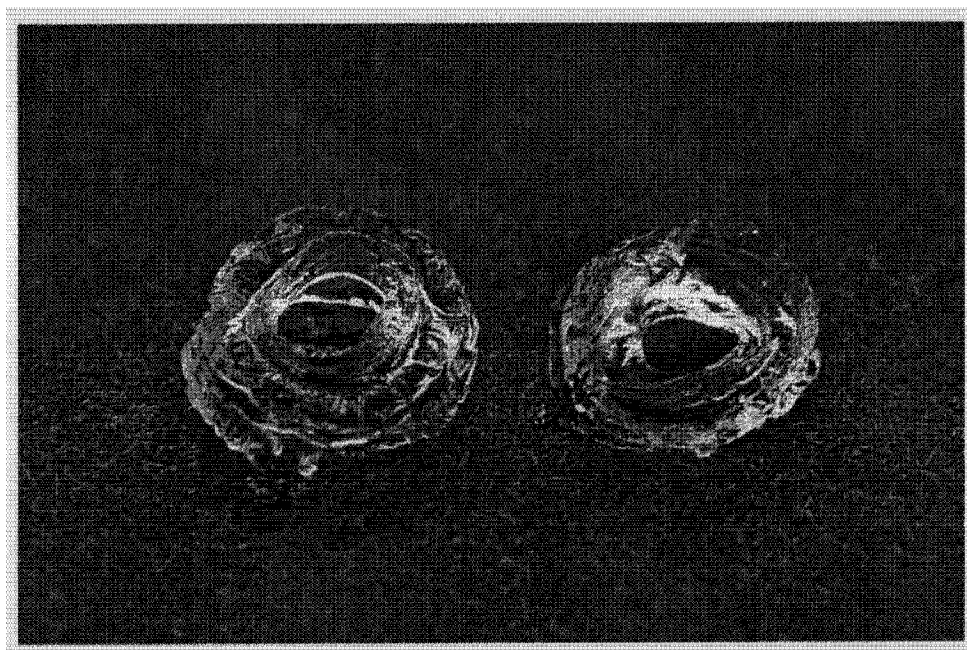


图 1a 未干燥的、环状的颗粒的照片

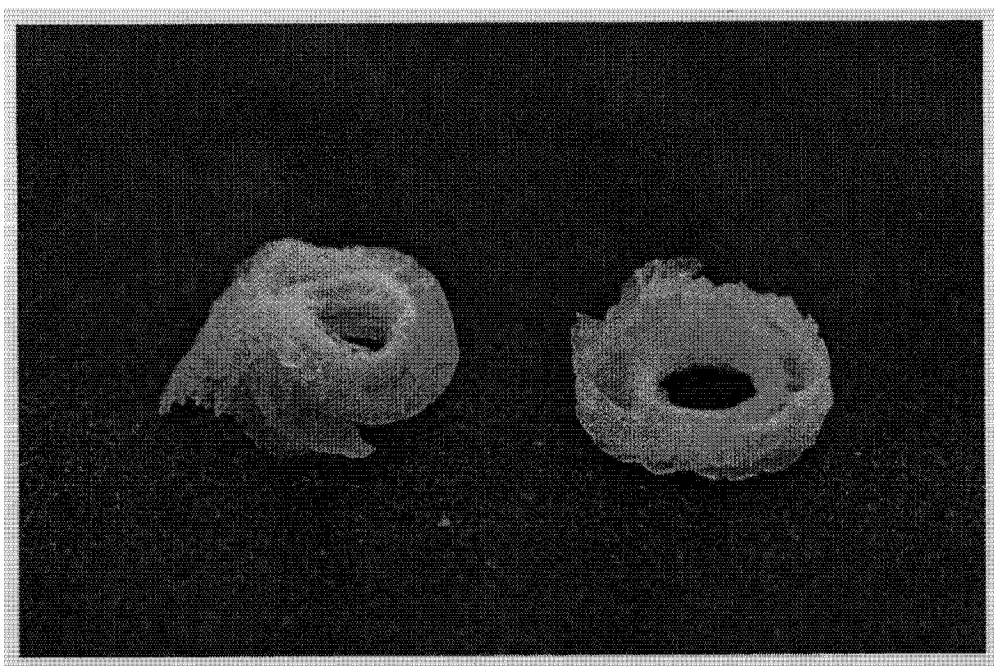


图 1b 干燥的、环状的颗粒的照片

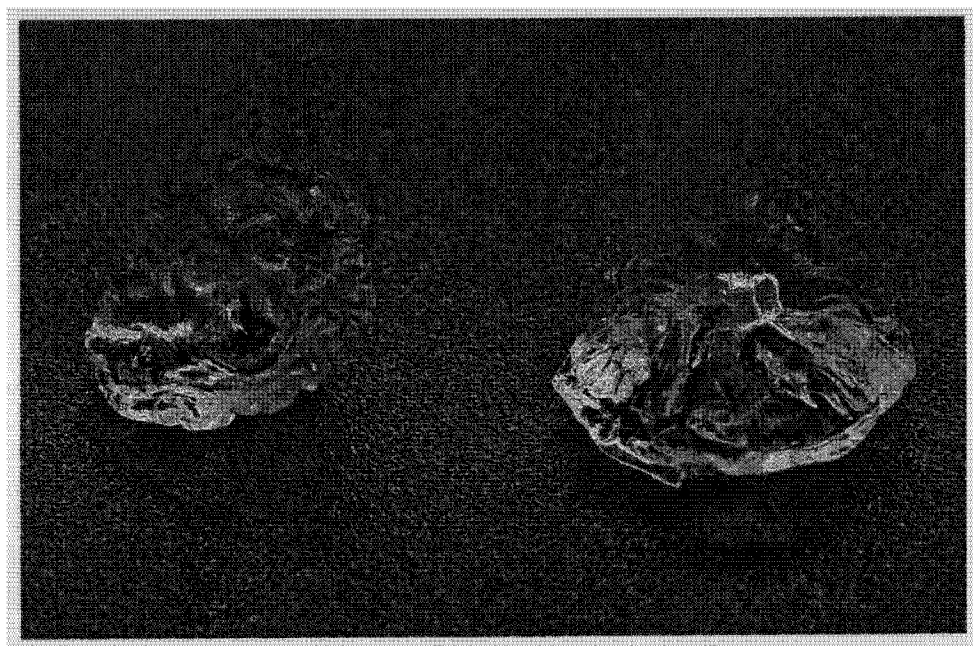


图 2a 未干燥的伞菌盖状或水母状颗粒的照片



图 2b 干燥的伞菌盖状或水母状颗粒的照片

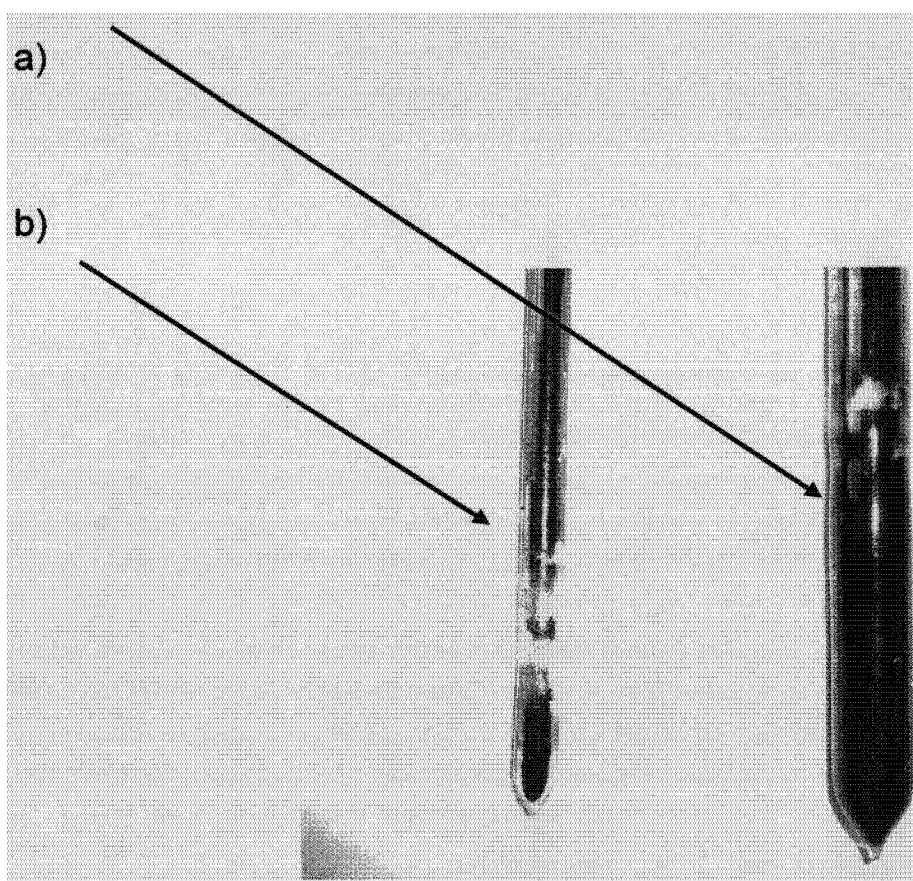


图 3a 和 3b

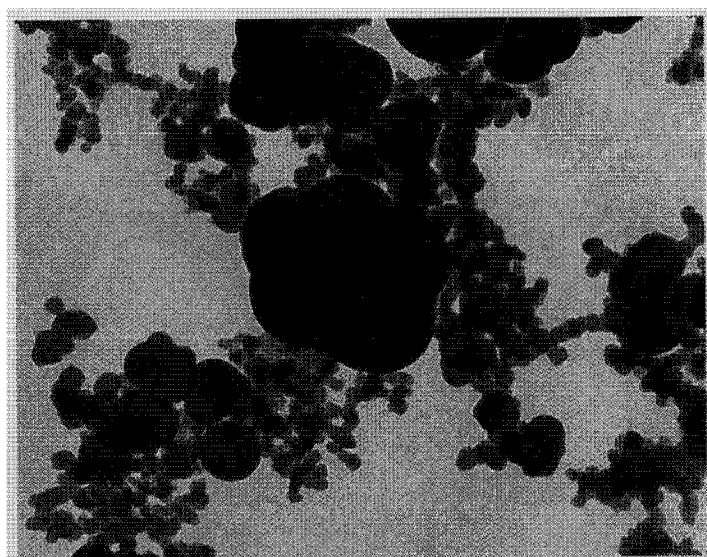


图 4

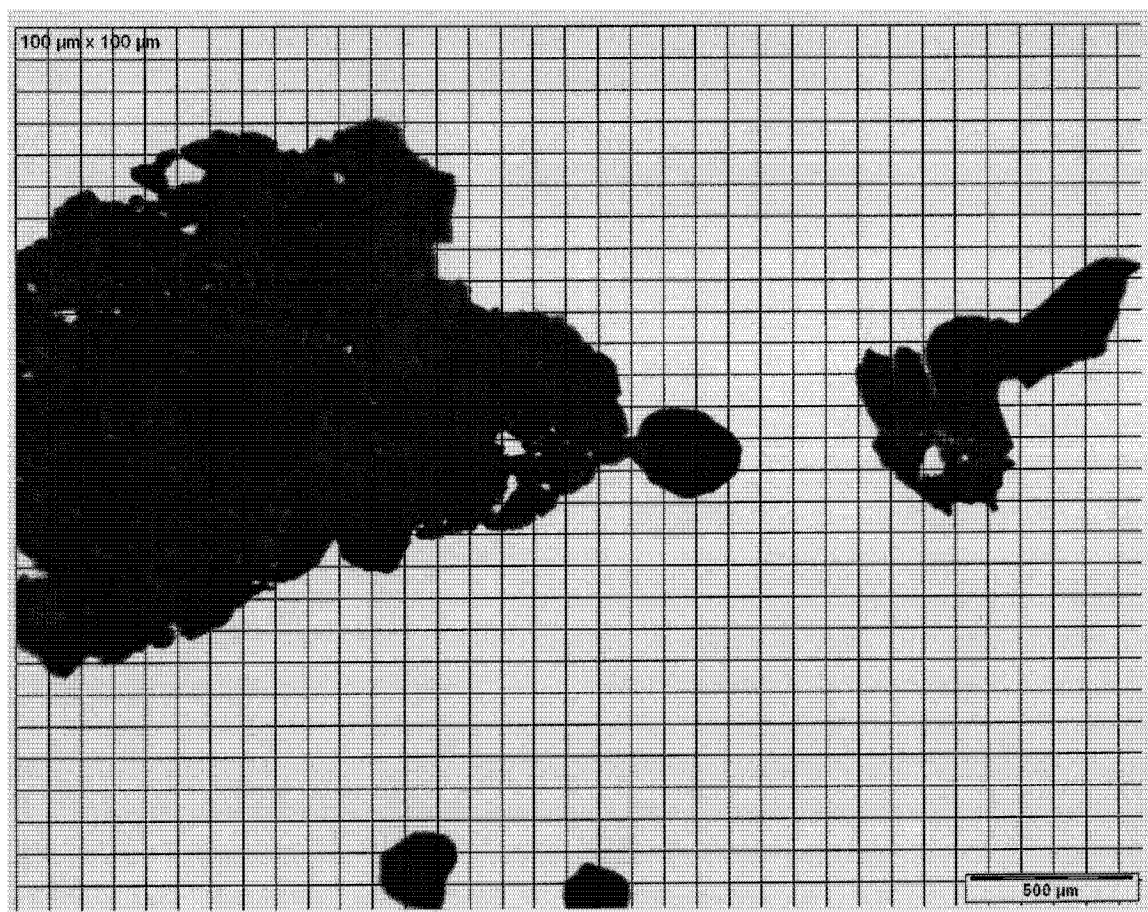


图 5

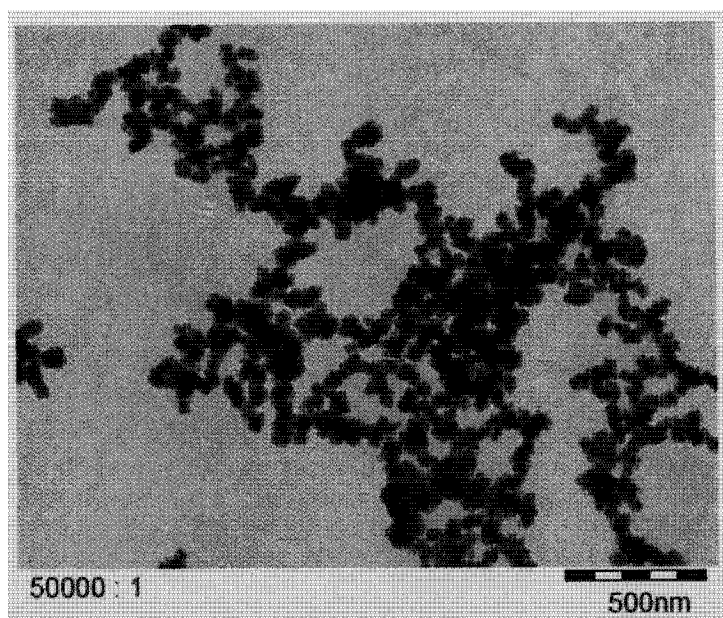


图 6

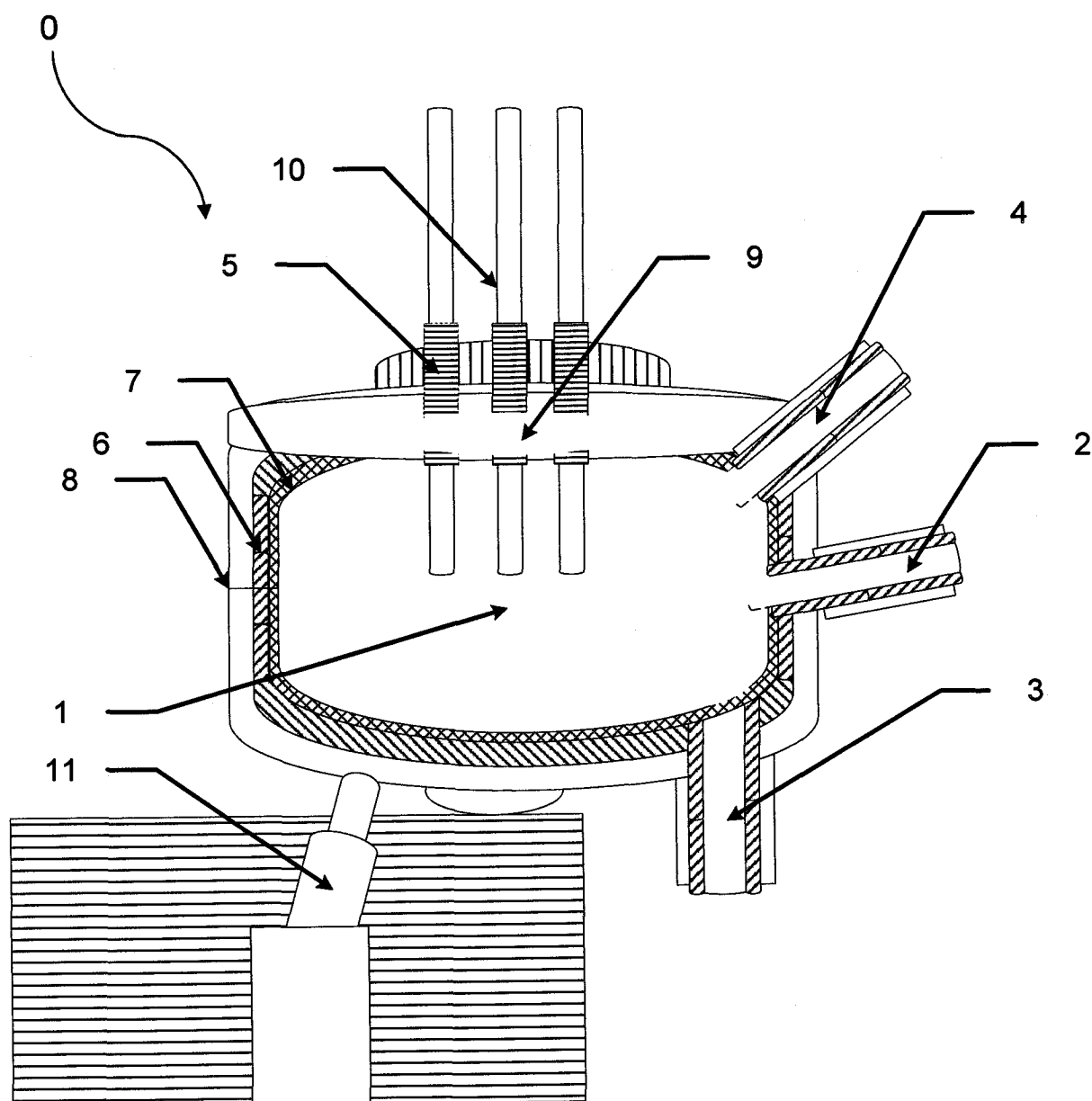


图 7