



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0919505-0 A2



(22) Data do Depósito: 28/09/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 19/11/2019

(54) **Título:** PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE GRAU SOLAR A PARTIR DE DIÓXIDO DE SILÍCIO

(51) **Int. Cl.:** C01B 33/025; C01B 31/36; C01B 31/02.

(30) **Prioridade Unionista:** 03/11/2008 US 61/110,827; 30/09/2008 DE 10 2008 042 502.8.

(71) **Depositante(es):** EVONIK DEGUSSA GMBH.

(72) **Inventor(es):** HARTWIG RAULEDER; MUSTAFA SIRAY; PETER NAGLER; BODO FRINGS; INGRID LUNT-RIEG; ALFONS KARL; CHRISTIAN PANZ; THOMAS GROTH; GUIDO STOCHNIOL; MATTHIAS ROCHNIA; OLIVER WOLF; RUDOLF SCHMITZ; BERND NOWITZKI; DIETMAR WEWERS; EKKEHARD MÜH; JÜRGEN ERWIN LANG.

(86) **Pedido PCT:** PCT EP2009062487 de 28/09/2009

(87) **Publicação PCT:** WO 2010/037694 de 08/04/2010

(85) **Data da Fase Nacional:** 30/03/2011

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO PURO, FORMULAÇÃO, REATOR E/OU ELETRODOS, DISPOSITIVO E USO DE ÓXIDO DE SILÍCIO NA PRODUÇÃO DE SILÍCIO A presente invenção refere-se a um método completo para produção de silício puro que é adequado para uso como silício de grau solar, compreendendo a redução de um óxido de silício, purificado por precipitação acídica a partir de uma solução aquosa de um óxido de silício dissolvido em uma fase aquosa, usando uma ou mais fontes de carbono puro, o óxido de silício purificado sendo obtido, em particular, pela precipitação de um óxido de silício dissolvido em uma fase aquosa em um acidificante. A invenção também refere-se a uma formulação contendo um ativador e a um dispositivo para produção de silício, um reator e eletrodos.

Fig. 1a

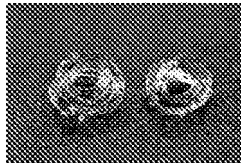


Foto: duas partículas met. secas, formato de anel

Fig. 1b

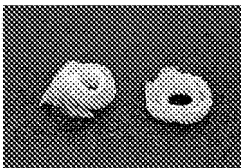


Foto: duas partículas secas, formato de anel

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para " **MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO PURO, FORMULAÇÃO, REATOR E/OU ELETRODOS, DISPOSITIVO E USO DE ÓXIDO DE SILÍCIO NA PRODUÇÃO DE SILÍCIO** ".

5 A presente invenção refere-se a um método completo para a produção de silício puro, que é adequado como silício de grau solar, compreendendo a redução de um óxido de silício, purificado por precipitação ácida da solução aquosa de um óxido de silício dissolvido em fase aquosa, com uma ou mais fontes de carbono puro, em particular o óxido de silício  
10 purificado é obtido por precipitação de um óxido de silício dissolvido em fase aquosa em um agente de acidificação. A invenção refere-se ainda a uma formulação contendo um ativador, e um dispositivo para a produção de silício, um reator e eletrodos.

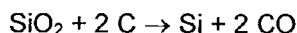
A proporção de células fotovoltaicas na geração de eletricidade  
15 global tem aumentado firmemente por alguns anos. Para aumento adicional da participação no mercado, é essencial que os custos de produção de células fotovoltaicas sejam reduzidos e sua eficiência seja aumentada.

Os custos para silício de alta pureza (silício de grau solar) são um fator de custo importante na produção de células fotovoltaicas. Em uma  
20 escala industrial, isso é normalmente produzido pelo processo de Siemens, que foi desenvolvido há mais de 50 anos. Neste processo, o silício é primeiro reagido com cloreto de hidrogênio gasoso a 300 a 350°C em um reator de leito fluidizado para triclorossilanos (silicoclorofórmio). Após etapas de destilação dispendiosas, em uma reversão da reação acima, os  
25 triclorossilanos são decompostos termicamente novamente em 1000 a 1200°C na presença de hidrogênio em hastes aquecidas de silício de pureza muito alta. O silício elementar cresce nas hastes e o cloreto de hidrogênio liberado é reciclado. Tetracloreto de silício é produzido como um subproduto; este é convertido em triclorossilanos e reciclado ao processo ou é queimado  
30 em uma chama de oxigênio a ácido silícico pirogênico.

Uma alternativa sem cloro para o processo acima é a decomposição de monossilanos, que também podem ser obtidos dos

elementos e se decompõem novamente após uma etapa de purificação em superfícies aquecidas ou ao serem passados por reatores de leito fluidizado. Exemplos deste são dados em WO 2005/118474 A1.

5 Outro método conhecido para a produção de silício é a redução do dióxido de silício na presença de carbono conforme a seguinte equação de reação (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, pages 721-748, 5th edition, 1993 VCH Weinheim).



10 Para esta reação ocorrer, temperaturas muito altas, preferencialmente acima 1700°C, são necessárias, que podem ser alcançadas, por exemplo, em fornos de arco. Apesar das altas temperaturas, esta reação inicia-se muito lentamente, e então também prossegue em uma taxa baixa. Devido aos tempos de reação longos associados, este método é tanto energia-intensiva como custo-intensivo.

15 Se o silício é para ser usado em aplicações solares, o silício produzido particularmente deve cumprir altas exigências de pureza. Mesmo contaminação dos compostos iniciais em mg/kg (faixa de ppm), ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) faixa de ppb à ppt é incômoda neste campo de aplicação.

20 Devido às suas propriedades eletrônicas, os elementos dos grupos III e V do sistema periódico são especialmente perturbadores, de forma que para estes elementos, os valores limite de contaminação no silício são particularmente baixos. Para fósforo e arsênio pentavalentes, por exemplo, a dopagem resultante do silício produzido como semicondutor tipo n é problemática. O boro trivalente também leva à dopagem indesejável do silício produzido, de forma que um semicondutor de tipo p seja obtido. Por 25 exemplo, há um silício de grau solar ( $\text{Si}_{\text{sg}}$ ) com uma pureza de 99,999% ("cinco noves") ou 99,9999% ("seis noves"). Silício adequado para a produção de semicondutores (silício de grau eletrônico,  $\text{Si}_{\text{eg}}$ ) requer pureza ainda mais alta. Por estas razões, mesmo silício metalúrgico da reação de 30 óxido de silício com carbono deve satisfazer altas exigências de pureza, a fim de minimizar etapas de purificação dispendiosas subsequentes devido a compostos halogenados embarcados, tais como tricloreto de boro, nos

halossilanos para a produção de silício ( $Si_{sg}$  ou  $Si_{eg}$ ). Contaminação com compostos contendo boro causa particulares dificuldades, porque boro tem um coeficiente de distribuição de 0,8 em silício fundido e em fase sólida e por isso dificilmente pode ser separado por mais tempo do silício pela fusão de zona (DE 2546957 A1).

Em geral, métodos para a produção de silício a partir de óxido de silício são conhecidos da técnica prévia. Dessa forma, DE 29 45141 C2 descreve a redução de vidros porosos de  $SiO_2$  em um arco. As partículas de carbono necessárias para a redução podem ser introduzidas no vidro poroso. O silício obtido pelo método revelado é adequado em um conteúdo de boro de menos de 1 ppm para a produção de componentes semicondutores. DE 33 10828 A1 adota a abordagem da decomposição de silanos halogenados em alumínio sólido. Isto certamente assegura um baixo conteúdo de boro, mas o conteúdo de alumínio do silício obtido é mais alto e o consumo de energia do processo é apreciável devido à necessidade de reciclagem eletrolítica do cloreto de alumínio que se forma.

DE 30 13 319 revela um método para produção de silício de uma pureza especificada, iniciando do dióxido de silício e um agente de redução contendo carbono, tal como negro de fumo, determinando os conteúdos de fósforo e boro máximos. O agente de redução contendo carbono foi usado na forma de péletes com um aglutinante de alta pureza, tal como amido.

WO 2007/106860 A1 descreve um método para a produção de silício, no qual silicato de sódio em fase aquosa é deixado sobre de trocadores iônicos para separação de boro, para obter silicato de sódio purificado sem boro em fase aquosa. A seguir, o dióxido de silício é precipitado da fase aquosa purificada. Este método tem a desvantagem que principalmente somente impurezas de boro e fósforo são eliminadas do silicato de sódio. Para obter o silício de grau solar de pureza suficiente, é em particular também necessário remover impurezas metálicas. Para isto, WO 2007/106860A1 propõe o uso de colunas de troca iônica adicionais no processo. Isto conduz, entretanto, a um processo muito dispendioso com o baixo rendimento espaço-tempo.

A fim de produzir o silício de uma classe adequada para produção de célula solar, geralmente é necessário usar o dióxido de silício com uma pureza de pelo menos 99,99% em peso. A concentração de impurezas, tais como boro e fósforo, não deve exceder 1 ppm.

- 5 Reconhecidamente é possível usar recursos naturais, tais como quartzo de alta qualidade, como material inicial de dióxido de silício de alta pureza, mas devido à sua limitação natural estão somente disponíveis em quantidades limitadas para produção em massa industrial. Além disso, com base em aspectos econômicos, sua aquisição é demasiado dispendiosa. O que os
- 10 métodos descritos acima têm em comum é que são muito dispendiosos e/ou energia-intensiva, de forma que haja uma alta exigência de métodos menos dispendiosos, mais eficientes para produção de silício de grau solar.

Por isso, há uma exigência para a produção de dióxido de silício de alta pureza a partir de silicatos prontamente disponíveis, econômicos.

- 15 Métodos são conhecidos no qual um fundente é adicionado a um material contendo silício, tal como areia de sílica ou feldspato, e a mistura é fundida. Um vidro de silicato similar à fibra é puxado do fundido e é lixiviado com um ácido, com formação de dióxido de silício poroso pulverulento ( $\text{SiO}_2$ ) (DE 31 23 009). Para a produção de dióxido de silício de alta pureza por lixiviação, a
- 20 massa de vidro é restrita àquela que pode ser lixiviada facilmente, e óxido de alumínio e os sais de metais alcalinoterrosos também devem ser adicionados como ingredientes de vidro ao dióxido de silício. Uma desvantagem séria é a necessidade da remoção subsequente dos metais com a exceção do dióxido de silício.

- 25 Um método também é conhecido no qual uma sílica-gel é obtida pela reação de um silicato alcalino (que é geralmente conhecido como vidro solúvel ou silicato solúvel) com um ácido (conferir, por exemplo, J.G. Vail, "Soluble Silicates" (ACS Monograph Series), Reinhold, New York, 1952, Vol. 2, p. 549). Esta sílica-gel conduz como regra a um  $\text{SiO}_2$  com uma pureza de
- 30 aproximadamente 99,5% em peso, em qualquer caso, o conteúdo de impurezas, tais como boro, fósforo, ferro e/ou alumínio é demasiado alto para que este dióxido de silício seja usado para a produção de silício de grau

solar. Como as soluções de silicato estão disponíveis em quantidades muito grandes como uma matéria-prima muito econômica, no passado não houve falta de tentativas de produzir  $\text{SiO}_2$  de alta pureza a partir de soluções de silicato. Dessa forma, US 4.973.462 descreve processos nos quais o vidro solúvel altamente viscoso foi convertido a baixo valor de pH da solução de reação com um agente de acidificação a  $\text{SiO}_2$ . Este  $\text{SiO}_2$  então foi filtrado, lavado com água, ressuspenso em uma mistura de ácido, água e um agente quelante, filtrado e lavado várias vezes. Um método similar foi descrito em JP02-311310, mas neste caso um agente quelante já foi adicionado na reação de precipitação. Estes dois métodos têm a desvantagem que incluem um procedimento de processamento muito complicado. Além disso, foi encontrado que o precipitado obtido é às vezes difícil de filtrar. Finalmente, há custos adicionais para o agente quelante e sua separação do dióxido de silício.

O objetivo da invenção foi fornecer um método completo para a produção de silício de grau solar, que é econômico em uma escala industrial, com um número reduzido de estágios de processo, e pode ser realizado vantajosamente usando silicatos ou dióxidos de silício não pré-purificados ordinários, preferencialmente como materiais iniciais e produção de óxido de silício purificado. Outro objetivo foi desenvolver um reator e eletrodos, que por um lado permitem processamento econômico, e por outro lado suprimem a contaminação difusão-dependente com boro a partir de componentes vegetais em altas temperaturas.

Um objetivo adicional dentro do contexto do método completo foi fornecer um novo método para a produção de dióxido de silício de alta pureza que tem pelo menos algumas desvantagens dos métodos da técnica prévia acima mencionados somente na forma reduzida, se em todo.

Objetivos adicionais que não são mencionados especificamente ficarão claros a partir do contexto geral da descrição nos exemplos e nas reivindicações a seguir. Estes objetivos são alcançados pelo método descrito na descrição, os exemplos e as reivindicações, as etapas de método descritas neste e os produtos e intermediários descritos neste.

Foi encontrado, surpreendentemente, que um método econômico de produção de silício puro, que é adequado como silício de grau solar ou é adequado para a produção de silício de grau solar, pode ser fornecido pela redução de um dióxido de silício purificado com uma ou mais fontes de carbono puro, o dióxido de silício purificado sendo obtido por precipitação em um agente de acidificação, em particular por reação de pelo menos uma solução aquosa de um óxido de silício dissolvido em fase aquosa com pelo menos um agente de acidificação em condições acídicas.

De acordo com a invenção, a precipitação realiza-se em um agente de acidificação ao qual o óxido de silício, dissolvido em fase aquosa, é adicionado, e forma a suspensão de precipitação resultante. A suspensão de precipitação é mantida acídica durante a adição e/ou precipitação do óxido de silício.

O objetivo é alcançado pelo método completo descrito em detalhes na descrição, os exemplos, as figuras e as reivindicações que seguem para a produção de silício puro e pelos componentes de método descritos neste.

A invenção, por isso, refere-se a um método para a produção de silício puro, mais particularmente do silício de grau solar ou de um silício adequado para a produção de silício de grau solar, compreendendo a redução do dióxido de silício, purificado por precipitação da solução aquosa, com uma ou mais fontes de carbono puro, em que a precipitação se realiza de uma solução aquosa de um dióxido de silício dissolvido em uma fase aquosa em um agente de acidificação, especialmente na faixa de pH acídica, e a suspensão de precipitação resultante é mantida permanentemente em um pH acídico.

Foi encontrado que os dióxidos de silício, mais particularmente o dióxido de silício purificado por precipitação acídica, podem ser usados não somente como uma matéria-prima da reação com a fonte de carbono para fornecer silício, mas que também podem ser usados na produção da fonte de carbono ou de aceleradores de reação ou de materiais de reator.

Além disso, foi encontrado que carboidratos são particularmente

adequados como o segundo material inicial preferencial, por exemplo, fonte de carbono, no contexto da presente invenção. Estes carboidratos podem servir como a fonte de carbono ou como uma das fontes de carbono em etapas componentes diferentes do método, mas também podem ser usados para produção de ativadores ou materiais de reator. Carboidratos têm a particular vantagem que estão disponíveis globalmente, têm valores muito baixos quanto a impurezas de boro e fósforo, e, sendo uma matéria-prima renovável, constituem uma fonte de carbono ecologicamente viável.

A presente invenção, por isso, também, refere-se a um método de acordo com a reivindicação 1, na qual o carbono de fonte de carbono é obtido pela pirólise de carboidratos em uma etapa componente do método, usando  $\text{SiO}_2$ , especialmente um dióxido de silício purificado por precipitação acídica, como um agente antiespumante na pirólise.

A presente invenção refere-se ainda a um método de acordo com a reivindicação 1, na qual o carboneto de silício de alta pureza é preparado de dióxido de silício e carboidratos em uma etapa componente do método, e este carboneto de silício é preferencialmente usado para um ou mais dos seguintes fins:

- a) para revestimento de componentes de reator
- b) para produção de eletrodos para o processo de alto-forno
- c) como uma fonte de carbono para a reação com o dióxido de silício purificado por precipitação acídica
- d) como um acelerador de reação para a reação de outra fonte de carbono com o dióxido de silício purificado por precipitação acídica.

Finalmente, a presente invenção refere-se a um reator especialmente preferencial para desempenho do processo de acordo com a invenção.

Em uma variante de método muito específica da presente invenção, somente dióxido de silício purificado por meios aquosos e açúcar é usado no método completo.

O método de acordo com a invenção é descrito em detalhes abaixo:

**Definições**

**Precipitação ou processos de precipitação** significa, no tocante à presente invenção, a reação de pelo menos uma solução aquosa de um óxido de silício dissolvido em fase aquosa com pelo menos um agente de acidificação nas condições definidas mais precisamente no resto da descrição, mesmo que a reação leve à formação, a partir das partículas primárias, de agregados e aglomerados - no tocante à definição usual de ácidos silícicos precipitados - ou de uma rede tridimensional - no tocante à definição usual de géis de sílica. Em outras palavras, partículas de SiO<sub>2</sub> de alta pureza de acordo com a invenção podem assumir uma estrutura similar a gel ou uma estrutura de um ácido silícico precipitado ou mesmo alguma outra estrutura.

**"Dióxido de silício purificado por precipitação de solução aquosa"** significa um dióxido de silício que é obtido por um método no qual o regime de reação na reação de um agente de acidificação e de um silicato e etapas de lavagem subsequente com agentes de acidificação e/ou soluções aquosas de agentes de acidificação e/ou água, preferencialmente água desmineralizada, alcançam um conteúdo total de alumínio, boro, cálcio, ferro, níquel, fósforo, titânio e zinco no dióxido de silício abaixo de 10 ppm em peso, e o total de impurezas de alumínio, boro, cálcio, ferro, níquel, fósforo, titânio e zinco no dióxido de silício abaixo do total das impurezas presentes nos edutos e na água. Em outras palavras, a precipitação é conduzida de tal modo que as impurezas supracitadas nos edutos e nos meios de lavagem permaneçam na medida do possível em fase aquosa e não sejam transferidas para o dióxido de silício. Em uma modalidade específica da presente invenção, "dióxido de silício purificado por precipitação da solução aquosa" significa que o agente de acidificação técnico comercialmente disponível é reagido com solução de silicato técnica comercialmente disponível, e a reação e as etapas de lavagem são conduzidas tais que, apesar dos edutos não pré-purificados, um dióxido de silício de alta pureza seja obtido.

**"Silício puro ou de alta pureza"** significa silício com um perfil

de impurezas como dado abaixo:

- 5 a. Alumínio menor ou igual a 5 ppm ou entre 5 ppm e 0,0001 ppt, em particular entre 3 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,8 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,6 ppm e 0,0001 ppt, ainda melhor entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, muito especialmente, de preferência entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt e até mais preferencialmente 1 ppb a 0,0001 ppt,
- 10 b. Boro abaixo de 10 ppm a 0,0001 ppt, em particular na faixa de 5 ppm a 0,0001 ppt, preferencialmente na faixa de 3 ppm a 0,0001 ppt ou especialmente preferencialmente na faixa de 10 ppb a 0,0001 ppt, até mais preferencialmente na faixa de 1 ppb a 0,0001 ppt
- 15 c. Cálcio menor ou igual a 2 ppm, preferencialmente entre 2 ppm e 0,0001 ppt, em particular entre 0,3 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 1 ppb e 0,0001 ppt,
- 20 d. Ferro menor ou igual a 20 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,0001 ppt, em particular entre 0,6 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,05 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, e muito especialmente, de preferência entre 1 ppb a 0,0001 ppt;
- 25 e. Níquel menor ou igual a 10 ppm, preferencialmente entre 5 ppm e 0,0001 ppt, em particular entre 0,5 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, e muito especialmente, de preferência entre 1 ppb e 0,0001 ppt
- 30 f. Fósforo menos de 10 ppm a 0,0001 ppt, preferencialmente entre 5 ppm e 0,0001 ppt, em particular menos de 3 ppm a 0,0001 ppt, preferencialmente entre 10 ppb e 0,0001 ppt e muito especialmente, de preferência entre 1 ppb e 0,0001 ppt
- g. Titânio menor ou igual a 2 ppm, preferencialmente menor ou igual a 1 ppm a 0,0001 ppt, em particular entre 0,6 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, e muito especialmente, de preferência entre 1 ppb e 0,0001 ppt

h. Zinco menor ou igual a 3 ppm, preferencialmente menor ou igual a 1 ppm a 0,0001 ppt, em particular entre 0,3 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt e muito especialmente, de preferência entre entre 1 ppb e 5 0,0001 ppt,  
e uma pureza na região do limite de detecção pode ser apontada para cada elemento, e a contaminação total com os elementos acima mencionados deve ser menos de 100 ppm em peso, preferencialmente menos de 10 ppm em peso, especialmente preferencialmente menos de 5 ppm em peso total 10 no silício como produto do método direto a partir da fusão.

Especialmente preferencialmente, o silício puro obtido é adequado como silício de grau solar.

**Um óxido de silício purificado, puro ou de alta pureza, em particular dióxido de silício**, é caracterizado naquele seu conteúdo de:

- 15 a. Alumínio é preferencialmente menor ou igual a 5 ppm ou entre 5 ppm e 0,0001 ppt, em particular entre 3 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,8 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,6 ppm e 0,0001 ppt, ainda melhor entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, muito especialmente, de preferência entre entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt e até mais 20 preferencialmente 1 ppb a 0,0001 ppt,
- b. Boro está abaixo de 10 ppm a 0,0001 ppt, em particular na faixa de 5 ppm a 0,0001 ppt, preferencialmente na faixa de 3 ppm a 0,0001 ppt ou especialmente preferencialmente na faixa de 10 ppb a 0,0001 ppt, até mais preferencialmente na faixa de 1 ppb a 0,0001 ppt
- 25 c. Cálcio é menor ou igual a 2 ppm, preferencialmente entre 2 ppm e 0,0001 ppt, em particular entre 0,3 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 1 ppb e 0,0001 ppt,
- d. Ferro é menor ou igual a 20 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 30 0,0001 ppt, em particular entre 0,6 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,05 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, e muito especialmente, de preferência entre 1 ppb a

0,0001 ppt;

e. Níquel é menor ou igual a 10 ppm, preferencialmente entre 5 ppm e 0,0001 ppt, em particular entre 0,5 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, e muito especialmente, de preferência entre entre 1 ppb e 0,0001 ppt

f. Fósforo é menos de 10 ppm a 0,0001 ppt, preferencialmente entre 5 ppm e 0,0001 ppt, em particular menos de 3 ppm a 0,0001 ppt, preferencialmente entre 10 ppb e 0,0001 ppt e muito especialmente, de preferência entre entre 1 ppb e 0,0001 ppt

g. Titânio é menor ou igual a 2 ppm, preferencialmente menor ou igual a 1 ppm a 0,0001 ppt, em particular entre 0,6 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt, e muito especialmente, de preferência entre entre 1 ppb e 0,0001 ppt

h. Zinco é menor ou igual a 3 ppm, preferencialmente menor ou igual a 1 ppm a 0,0001 ppt, em particular entre 0,3 ppm e 0,0001 ppt, preferencialmente entre 0,1 ppm e 0,0001 ppt, especialmente preferencialmente entre 0,01 ppm e 0,0001 ppt e muito especialmente, de preferência entre entre 1 ppb e 0,0001 ppt,

e que o total das impurezas acima mencionadas mais sódio e potássio é menor que 10, preferencialmente menos de 5 ppm, especialmente preferencialmente menos de 4 ppm, muito especialmente preferencialmente menos de 3 ppm, especialmente preferencialmente 0,5 a 3 ppm e muito especialmente, de preferência de 1 ppm a 3 ppm. E uma pureza na região do limite de detecção pode ser apontada para cada elemento.

**Carboneto de silício puro ou de alta pureza** significa um carboneto de silício que pode ter, com exceção de carboneto de silício, opcionalmente também carbono e óxido de silício, tal como  $\text{Si}_y\text{O}_z$  com  $y = 1,0$  a 20 e  $z = 0,1$  a 2,0, em particular como matriz C e/ou matriz  $\text{SiO}_2$  ou matriz  $\text{Si}_y\text{O}_z$  com  $y = 1,0$  a 20 e  $z = 0,1$  a 2,0, e opcionalmente pequenas quantidades de silício. Carboneto de silício de alta pureza preferencialmente

significa um carboneto de silício correspondente com uma camada de passivação compreendendo dióxido de silício. Carboneto de silício de alta pureza também pode significar uma composição de alta pureza que contém ou consiste de carboneto de silício, carbono, óxido de silício e opcionalmente

5 pequenas quantidades de silício, e o carboneto de silício de alta pureza ou a composição de alta pureza têm em particular um perfil de impureza para boro e fósforo abaixo de 100 ppm de boro, em particular entre 10 ppm e 0,001 ppt, e para o fósforo, abaixo de 200 ppm, em particular entre 20 ppm e 0,001 ppt de fósforo, em particular tem um perfil de impureza total para boro,

10 fósforo, arsênico, alumínio, ferro, sódio, potássio, níquel, cromo abaixo de 100 ppm em peso, preferencialmente abaixo de 10 ppm em peso, especialmente preferencialmente abaixo de 5 ppm em peso em relação à composição completa de alta pureza ou o carboneto de silício de alta pureza.

15 O perfil de impureza do carboneto de silício puro, preferencialmente de alta pureza com boro, fósforo, arsênico, alumínio, ferro, sódio, potássio, níquel, cromo é, para cada elemento, preferencialmente abaixo de 5 ppm a 0,01 ppt (em peso), e para o carboneto de silício de alta pureza em particular abaixo de 2,5 ppm a 0,1 ppt. Especialmente

20 preferencialmente, o carboneto de silício obtido pelo método de acordo com a invenção opcionalmente com carbono e/ou matrizes  $Si_yO_z$  tem o seguinte conteúdo de:

Boro abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de

25 abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

Fósforo abaixo de 200 ppm, preferencialmente entre 20 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

Sódio abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e

30 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 1 ppm a 0,001 ppt e/ou

Alumínio abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e

0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 1 ppm a 0,001 ppt e/ou

5 Ferro abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

Cromo abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

10 Níquel abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

Potássio abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

15 Enxofre abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 2 ppm a 0,001 ppt e/ou

20 Bário abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 3 ppm a 0,001 ppt e/ou

Zinco abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

25 Zircônio abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

Titânio abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e/ou

30 Cálcio abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente de 5 ppm a 0,001 ppt ou de abaixo de 0,5 ppm a 0,001 ppt e

em particular magnésio abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente entre 11 ppm e 0,001 ppt e/ou cobre abaixo de 100 ppm, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente entre 2 ppm e 0,001 ppt, e/ou  
5 cobalto abaixo de 100 ppm, em particular entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente entre 2 ppm e 0,001 ppt, e/ou vanádio abaixo de 100 ppm, em particular entre 10 ppm e 0,001 ppt, preferencialmente entre 2 ppm e 0,001 ppt, e/ou manganês abaixo de 100 ppm, em particular entre 10 ppm e 0,001 ppt, preferencialmente entre 2 ppm  
10 e 0,001 ppt, e/ou chumbo abaixo de 100 ppm, em particular entre 20 ppm e 0,001 ppt, preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt, especialmente preferencialmente entre 5 ppm e 0,001 ppt.

Um especialmente preferencial carboneto de silício puro a de alta pureza ou uma composição de alta pureza contém ou consiste de  
15 carboneto de silício, carbono, óxido de silício e opcionalmente pequenas quantidades de silício, e o carboneto de silício de alta pureza ou a composição de alta pureza em particular têm um perfil de impureza de boro, fósforo, arsênico, alumínio, ferro, sódio, potássio, níquel, cromo, enxofre, bário, zircônio, zinco, titânio, cálcio, magnésio, cobre, cromo, cobalto, zinco,  
20 vanádio, manganês e/ou chumbo abaixo de 100 ppm do carboneto de silício puro, preferencialmente de abaixo de 20 ppm a 0,001 ppt para carboneto de silício de alta pureza, especialmente preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt em relação à composição completa de alta pureza ou o carboneto de silício de alta pureza.

25 De acordo com a invenção, a **fonte de carbono puro**, opcionalmente contendo pelo menos um carboidrato, ou mistura de fontes de carbono tem o seguinte perfil de impureza: boro menos de 2 [ $\mu\text{g/g}$ ], fósforo menos de 0,5 [ $\mu\text{g/g}$ ] e alumínio menos de 2 [ $\mu\text{g/g}$ ], preferencialmente menor ou igual a 1 [ $\mu\text{g/g}$ ], em particular ferro menos de 60 [ $\mu\text{g/g}$ ],  
30 preferencialmente o conteúdo de ferro é menos de 10 [ $\mu\text{g/g}$ ], especialmente preferencialmente menos de 5 [ $\mu\text{g/g}$ ]. Em conjunto, de acordo com a invenção é desejável usar uma fonte de carbono puro no qual o conteúdo de

impurezas, tal como boro, fósforo, alumínio e/ou arsênico, está abaixo do limite respectivo tecnicamente possível de detecção. Preferencialmente, a fonte pura ou outra de carbono que opcionalmente compreende pelo menos um carboidrato, ou mistura de fontes de carbono, tem o seguinte perfil de

5 impureza para boro, fósforo e alumínio e opcionalmente para ferro, sódio, potássio, níquel e/ou cromo. Contaminação com boro (B) está em particular entre 5 e 0,000001 µg/g, preferencialmente de 3 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente 2 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 2 a 0,00001 µg/g. Contaminação com fósforo (P) está

10 em particular entre 5 e 0,000001 µg/g, preferencialmente de 3 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 1 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 0,5 a 0,00001 µg/g. Contaminação com ferro (Fe) está entre 100 e 0,000001 µg/g, em particular entre 55 e 0,00001 µg/g, preferencialmente de 2 a 0,00001 µg/g, especialmente

15 preferencialmente abaixo de 1 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 0,5 a 0,00001 µg/g. Contaminação com sódio (Na) está em particular entre 20 e 0,000001 µg/g, preferencialmente de 15 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 12 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 10 a 0,00001 µg/g. Contaminação com potássio

20 (K) está em particular entre 30 e 0,000001 µg/g, preferencialmente de 25 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 20 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 16 a 0,00001 µg/g. Contaminação com alumínio (Al) está em particular entre 4 e 0,000001 µg/g, preferencialmente de 3 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente

25 abaixo de 2 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 1,5 a 0,00001 µg/g. Contaminação com níquel (Ni) está em particular entre 4 e 0,000001 µg/g, preferencialmente de 3 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 2 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 1,5 a 0,00001 µg/g. Contaminação com cromo (Cr) está em

30 particular entre 4 e 0,000001 µg/g, preferencialmente de 3 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 2 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 1 a 0,00001 µg/g. Contaminação mínima com os

respectivos elementos, especialmente preferencialmente abaixo de 10 ppb ou abaixo de 1 ppb, é preferencial.

**Descrição geral do método completo**

O método completo compreende a redução de um dióxido de silício purificado por precipitação ácida com uma fonte de carbono para produção de silício de grau solar. Fontes de carbono adequadas e condições do método são conhecidas pelo versado na técnica, por exemplo, da técnica prévia supracitada, especialmente US 2007/0217988 ou US 4.247.528. O conteúdo destas especificações publicadas é por meio deste incorporado explicitamente na matéria objeto do presente pedido de patente.

De acordo com a invenção, no método global de acordo com a invenção para produção de silício puro, o óxido de silício purificado por precipitação é formulado e reagido em conjunto com pelo menos uma fonte de carbono puro.

Por exemplo, óxido de silício úmido ou ainda úmido pode ser formulado, extrudado, peletizado, granulado ou briquetado em conjunto com um carboidrato puro. Esta formulação pode ser seca e pode sofrer uma etapa de redução para a produção de silício puro ou pode sofrer primeiro uma etapa de processo fora de linha, pirólise e/ou calcinação para a produção de carbono puro e/ou carboneto de silício.

Carboneto de silício, em particular carboneto de silício de alta pureza opcionalmente compreendendo ou contendo uma matriz de carbono (matriz C) ou uma matriz de óxido de silício e/ou opcionalmente infiltrada com silício pode ser usado no método de acordo com a invenção como ativador e/ou como fonte de carbono puro.

De acordo com uma modalidade, a etapa de redução para a produção de silício puro consiste em reação do óxido de silício purificado, em particular do dióxido de silício, com um carboneto de silício puro ou de alta pureza, como definido anteriormente ou a seguir.

Em modalidades específicas, um carboneto de silício e/ou silício, onde o carboneto de silício pode compreender uma matriz C e/ou uma matriz de óxido de silício e pode ser infiltrado com silício, são adicionados à

formulação, e a formulação alternativamente

- a) compreende o óxido de silício purificado e pelo menos uma fonte de carbono puro e opcionalmente carboneto de silício e opcionalmente silício e/ou
- 5 b) compreende o óxido de silício purificado e opcionalmente carboneto de silício e opcionalmente silício e/ou
- c) compreende pelo menos uma fonte de carbono puro e opcionalmente carboneto de silício e opcionalmente silício,
- 10 onde a respectiva formulação pode conter opcionalmente aglutinantes e onde a fonte de carbono puro também pode compreender um carbono ativado.

Óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício purificado, tal como ácido silícico, carbono puro, em particular carbono ativado e/ou carboneto de silício pode ser adicionado ao processo a) como

15 pó, grânulos e/ou como grumos e/ou b) contido em uma formulação, por exemplo, em um vidro poroso, em particular vidro de quartzo, em um extrudado e/ou molde, tais como pélete ou briquete, opcionalmente em conjunto com outros aditivos, em particular como aglutinante e/ou como segunda e adicional fonte de carbono. Carbono ativado significa uma fonte

20 de carbono com frações de grafite ou um grafite. A fração de grafite na fonte de carbono está preferencialmente entre 30 e 99% em peso em relação à fonte de carbono, preferencialmente a fração de grafite é 40 a 99% em peso, especialmente preferencialmente 50 a 99% em peso.

Métodos adequados para formação da formulação, em particular

25 briquetagem, tal como extrusão, compressão, formação de comprimidos, peletização, granulação e outros métodos bem conhecidos são bem conhecidos por um versado na técnica.

Outros aditivos podem ser óxido de silício ou uma segunda fonte de carbono, em particular cascas de arroz purificadas, por exemplo, após

30 lavagem e/ou cozimento com HCl, ou misturas de outras fontes de carbono puro, tais como açúcar, grafite, fibras de carbono, e/ou como aglutinante e como segunda e adicionais fontes de carbono e/ou silício pode ser resinas

naturais ou sintéticas, tais como resina fenólica, silanos funcionais ou siloxanos, alquilceluloses técnicas, tais como metilcelulose, polietilenoglicóis, poliácridatos e polimetacrilatos ou misturas de pelo menos dois dos compostos acima mencionados. Como silanos ou siloxanos funcionais, pode-se mencionar, por exemplo, - mas não exclusivamente -:

5 tetralcoxissilanos, trialcoxissilanos, alquilsilicatos, alquilalcoxissilanos, metacriloxialquilalcoxissilanos, glicidiloxialquilalcoxissilanos, polieteralquilalcoxissilanos e hidrolisados ou condensados ou cocondensados correspondentes de pelo menos dois dos compostos acima

10 mencionados, onde "alcóxi" significa em particular metóxi, etóxi, propóxi ou butóxi e "alquila" ou "Alquila" representa um grupo alquila mono ou divalente com 1 a 18 átomos de carbono, tais como metila, etila, n-propila, butila, isobutila, pentila, hexila, heptila, n-/i-octila etc.; o seguinte pode ser listado como exemplos: tetraetoxissilano, silanol, etilsilicato, trimetoxissilano,

15 metiltrimetoxissilano, dimetildietoxissilano, trimetilpropoxissilano, etiltrimetoxissilano, metiletildietoxissilano, n-propiltriethoxissilano, n-/i-octiltrimetoxissilano, propilsilanol, octilsilanóis e oligômeros correspondentes ou condensados, oligômeros 1-metacriloximetiltrimetoxissilano, 2-

20 metacriloxietiltrimetoxissilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, 3-metacriloxi-isobutiltrimetoxissilano, 3-metacriloxipropilmetildialcoxissilano, 3-metacriloxipropilsilanol e correspondentes ou condensados, oligômeros 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano, 3-glicidiloxipropilsilanol e correspondentes ou condensados ou hidrolisados, cocondensados ou também cocondensados em bloco ou cocondensados baseados em pelo menos dois da série n-

25 propiltriethoxissilano, n-/i-octiltriethoxissilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano e 3-polieterpropiltriethoxissilano.

Os ditos aditivos podem realizar simultaneamente a função de um fornecedor de Si ou C e aquela de um auxílio de processamento, em particular nos processos de formação que são bem conhecidos por um

30 versado na técnica, e/ou a função de um aglutinante, em particular de um aglutinante que é substancialmente resistente ao calor na faixa de TA a

300°C. Preferencialmente, para a produção de grânulos, os pós são pulverizados com o aglutinante em solução aquosa ou alcoólica e em seguida sofrem um processo de formação, no qual a secagem pode realizar-se simultaneamente, ou alternativamente a secagem também pode realizar-se após formação. De forma que os gases do processo que se formaram durante a redução ao silício puro possam escoar bem através da formulação, preferencialmente comprimidos, péletes ou briquetes altamente porosos são formados das formulações.

O tamanho dos briquetes está preferencialmente na faixa de 1 a 10 cm<sup>3</sup>, especialmente para um forno de 500 kW. O tamanho é diretamente dependente de como o processo é conduzido. As formas podem ser adaptadas dependendo do processo e aspectos técnicos, por exemplo, para parecer-se com cascalho ou sarrafo, um briquete de forma de sarrafo que é preferencial para alimentação através de um tubo. Um cascalho pode ser vantajoso em alimentação direta.

Aglutinantes preferenciais produzem substancialmente formulações dimensionalmente estáveis na faixa de temperatura de 150 a 300°C, e especialmente aglutinantes preferenciais produzem formulações dimensionalmente estáveis na faixa de temperatura entre 200 e 300°C. Em certos casos também pode ser preferencial produzir formulações que possam fornecer substancialmente formulações dimensionalmente estáveis na faixa de temperatura acima 300°C e até 800°C ou maiores, especialmente preferencialmente até 1400°C. Estas formulações podem ser preferencialmente usadas para redução ao silício puro. Os aglutinantes de alta temperatura são baseados substancialmente no substrato reticulado de Si-O predominante, substrato geralmente significando todos os componentes ou grupos funcionais da formulação que pode condensar-se com grupos silanol.

Uma formulação preferencial compreende carboneto de silício e/ou carbono ativado, por exemplo, grafite, ou misturas destes e outra fonte de carbono puro, por exemplo, negro térmico, e os aglutinantes resistentes ao calor especificados, em particular aglutinantes de alta temperatura.

Em geral, todos os reagentes sólidos, tais como dióxido de silício, a fonte de carbono puro e opcionalmente carboneto de silício devem ser usados no processo ou devem estar presentes na composição em uma forma que oferece a área superficial possível máxima para a reação. De acordo com a invenção, uma formulação na forma de um briquete é adicionada.

Uma ou mais fontes de carbono puro, opcionalmente em uma mistura, um composto orgânico de origem natural, um carboidrato, grafite (carbono ativado), coque, carvão, negro de fumo, negro térmico, carboidrato pirolisado, em particular, açúcar pirolisado, são usadas como fonte de carbono puro no método de acordo com a invenção. As fontes de carbono, especialmente na forma de péletes, por exemplo, podem ser purificadas pelo tratamento com solução de ácido clorídrico quente. Adicionalmente, um ativador pode ser adicionado ao método de acordo com a invenção. O ativador pode ter o objetivo de um iniciador de reação, um acelerador de reação bem como o objetivo da fonte de carbono. Um ativador é carboneto de silício puro, carboneto de silício infiltrado com silício, e um carboneto de silício puro com uma matriz C e/ou matriz de óxido de silício, por exemplo, um carboneto de silício contendo fibras de carbono.

Alternativamente a fonte de carbono puro consiste do ativador, isto é, no método de acordo com a invenção o ativador é usado como a única fonte de carbono. Devido a esta medida, a composição da carga pode ser mais densa, porque um mol equivalente do gás monóxido de carbono nesta etapa, redução ao silício, é economizado. Por isso, o ativador pode ser usado no método em quantidades catalíticas até quantidades equimolares em relação ao óxido de silício.

De acordo com outras alternativas, o ativador pode ser usado na proporção de peso de 1000:1 a 1:1000 para a fonte de carbono puro, a fonte de carbono puro sendo calculada sem SiC, por exemplo, grafite, negro de fumo, carboidrato, carvão, coque. Preferencialmente, a fonte de carbono é usada na proporção de peso de 1:100 a 100:1, especialmente preferencialmente 1:100 a 1:9.

Redução do óxido de silício purificado com uma ou mais fontes de carbono puro e/ou o ativador pode realizar-se em um forno industrial, tal como um forno de arco, em um reator térmico, em um forno de indução, forno rotatório e/ou em um forno de micro-ondas, por exemplo, com leito  
5 fluidizado e/ou tubo rotatório.

Em geral, a reação pode ser realizada em fornos industriais ordinários para produção de silício, por exemplo, fornos de fusão para produção de silício, tais como silício metalúrgico, ou outros fornos de fusão adequados, por exemplo, fornos de indução. O projeto destes fornos de  
10 fusão, especialmente preferencialmente fornos elétricos, que usam um arco elétrico como fonte de energia, é bem conhecido por um versado na técnica. Em caso de fornos de corrente contínua, têm um eletrodo de fusão e um eletrodo de fundo ou como forno de corrente alternada normalmente três eletrodos de fusão. O comprimento de arco é controlado por um controlador  
15 de eletrodo. Os fornos de arco são baseados por regra em um espaço de reação feito do material refratário, no fundo do qual o silício líquido pode ser aproveitado ou descarregado. As matérias-primas são carregadas no topo, onde os eletrodos de grafite para geração do arco também são arrançados. Estes fornos são geralmente operados em temperaturas na região de  
20 1800°C. Também é conhecido por um versado na técnica que a própria estrutura de forno não deve contribuir para contaminação do silício produzido.

De acordo com a invenção, redução do óxido de silício purificado realiza-se com uma ou mais fontes de carbono puro em um espaço de  
25 reação revestido com refratários de alta pureza e opcionalmente usando eletrodos que consistem em material de alta pureza, como explicado abaixo. Eletrodos ordinários são feitos de grafite de alta pureza e são consumidos durante o processo de redução, de forma que por regra possam ser reposicionados continuamente.

30 O silício fundido ou derretido de acordo com a invenção obtido pela redução é obtido como silício puro fundido, em particular é adequado como silício de grau solar ou é adequado para a produção de silício de grau

solar, e opcionalmente é purificado ainda pela fusão de zona ou pela solidificação direcional, como é bem conhecido por um versado na técnica.

Alternativamente ou adicionalmente, o silício pode ser solidificado, triturado e os fragmentos triturados podem ser ainda  
5 classificados com base em diferenças no comportamento magnético. Em particular, a fração enriquecida em impurezas em consequência de fusão de zona ou solidificação direcional então pode ser usada para a produção de organossilanos. O método de classificação magnética é conhecido como tal por um versado na técnica. Para a classificação magnética de silício a partir  
10 da reação de óxido de silício purificado e uma ou mais fontes de carbono puro, os conteúdos da revelação completa de WO 03/018207 são feitos um objeto do presente pedido de patente, com a modificação que o silício alimentado para separação magnética origina-se da reação de óxido de silício purificado e pelo menos uma fonte de carbono puro. Uma separação  
15 magnética correspondente do silício puro produzido de acordo com a invenção ou um silício ainda purificado pela fusão de zona do silício puro é um objeto da invenção.

As respectivas etapas de processo parciais que se realizam opcionalmente, preferencialmente em combinação, para o método completo  
20 da produção de silício puro, cada um das quais, sinergisticamente, faz uma contribuição decisiva para a eficácia econômica do método completo, são explicadas em mais detalhes abaixo.

#### **Descrição da produção do óxido de silício purificado por precipitação**

De acordo com um aspecto principal do método para a produção  
25 de silício puro de acordo com a invenção, um dióxido de silício purificado de pelo menos uma solução de silicato é usado no método para a produção de silício puro, em particular de silício de grau solar.

Os inventores encontraram, surpreendentemente, que é possível, pela gestão de processo especial na precipitação e lavagem, para  
30 produzir o dióxido de silício purificado, em particular dióxido de silício de alta pureza que pode ser usado para a produção de silício de grau solar, simplesmente, sem um grande número de etapas de purificação adicionais a

montante ou a jusante e sem despesa particular no equipamento.

De acordo com a invenção, a precipitação de um óxido de silício dissolvido em fase aquosa, em particular óxido de silício completamente dissolvido, é realizada com um agente de acidificação. Após reação do óxido  
5 de silício dissolvido em fase aquosa com o agente de acidificação, preferencialmente pela adição do óxido de silício dissolvido em fase aquosa ao agente de acidificação, uma suspensão de precipitação é obtida.

Uma característica importante do método é o controle do valor de pH do dióxido de silício e dos meios de reação contendo o dióxido de silício durante as várias etapas do processo para a produção do dióxido de silício.  
10

De acordo com a invenção, a carga inicial e a suspensão de precipitação, na qual o óxido de silício dissolvido em fase aquosa, em particular o vidro solúvel, é adicionado, preferencialmente gota a gota,  
15 sempre devem mostrar uma reação ácida. Ácido significa um valor de pH abaixo 6,5, em particular abaixo de 5,0, preferencialmente abaixo de 3,5, especialmente preferencialmente abaixo de 2,5, e de acordo com a invenção abaixo de 2,0 a abaixo de 0,5. Pode ser desejável verificar o valor de pH para assegurar que o valor de pH não flutue demais, a fim de obter  
20 suspensões de precipitação reprodutíveis. Se um valor de pH constante ou substancialmente constante for desejado, portanto o valor de pH somente deve mostrar uma faixa da variação de mais/menos 1,0, em particular de mais/menos 0,5, preferencialmente de mais/menos 0,2.

Em uma modalidade especialmente preferencial da presente  
25 invenção, o valor de pH da suspensão de precipitação sempre é mantido menos de 2, preferencialmente menos de 1, especialmente preferencialmente menos de 0,5. Além disso, é preferencial se o ácido estiver presente sempre em um excesso definido para a solução de silicato alcalino, para assegurar um valor de pH da suspensão de precipitação de  
30 menos de 2 em qualquer momento.

Sem estar ligados a uma teoria particular, os inventores são da visão que um valor de pH muito baixo assegura que grupos SiO carregados

negativamente não livres estão presentes na superfície de dióxido de silício, à qual os íons metálicos de interferência podem ser ligados.

Em valor de pH muito baixo, a superfície é até positivamente carregada, de forma que os cátions metálicos sejam repelidos pela superfície de ácido silícico. Se estes íons metálicos forem eliminados agora, contanto que o valor de pH seja muito baixo, podem ser impedidos de serem depositados na superfície do dióxido de silício de acordo com a invenção. Se a superfície de ácido silícico assumir uma carga positiva, as partículas de ácido silícico são adicionalmente impedidas de agregação com a formação consequente de cavidades nas quais a impurezas podem acumular-se.

Especialmente preferencialmente, e por isso como o aspecto principal, a presente invenção refere-se a um processo de precipitação para a produção de óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício de alta pureza, compreendendo as seguintes etapas

a. Preparação de uma alimentação de um agente de acidificação com um valor de pH de menos de 2, preferencialmente menos de 1,5, especialmente preferencialmente menos de 1, muito especialmente, de preferência entre menos de 0,5

b. Preparação de uma solução de silicato, onde em particular a viscosidade, para a produção do óxido de silício purificado por precipitação, pode ser vantajosamente ajustada em faixas de viscosidade definidas, em particular uma viscosidade de 0,1 a 10000 poises sendo preferencial, e dependendo dos parâmetros de processo esta faixa de viscosidade - como explicado abaixo - pode ser ainda estendida, dependendo de outros parâmetros de processo,

c. Adição da solução de silicato da etapa b. à alimentação da etapa a., de tal modo que o valor de pH da suspensão de precipitação obtida sempre permanece em um valor de menos de 2, preferencialmente menos de 1,5, especialmente preferencialmente menos de 1 e muito especialmente, de preferência entre menos de 0,5

d. Separação e lavagem do dióxido de silício obtido, o meio lavável tendo um valor de pH de menos de 2, preferencialmente menos de

1,5, especialmente preferencialmente menos de 1 e muito especialmente preferencialmente menos de 0,5

e. Secagem do dióxido de silício obtido

De acordo com uma primeira variante especialmente preferencial deste método do aspecto principal da presente invenção, a  
5 invenção refere-se a um processo de precipitação para a produção de óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício de alta pureza, que é realizado com soluções de silicato de baixa à média viscosidade, isto é, a etapa b é modificada como se segue:

10 b. Preparação de uma solução de silicato com uma viscosidade de 0,1 a 2 poises

De acordo com uma segunda variante especialmente preferencial deste método do aspecto principal da presente invenção, a  
invenção refere-se a um processo de precipitação para a produção de óxido  
15 de silício purificado, em particular dióxido de silício de alta pureza, que é realizado com soluções de silicato de viscosidade alta ou muito alta, isto é, a etapa b é modificada como se segue:

b. Preparação de uma solução de silicato com uma viscosidade de 2 a 100000 poises

20 Nas variantes diferentes do método contido como o aspecto principal na presente invenção, na etapa a) a alimentação é preparada de um agente de acidificação ou um agente de acidificação e água no vaso de precipitação. A água é preferencialmente água destilada ou água deionizada.

25 Em todas as variantes do método de acordo com a invenção, não somente as modalidades especialmente preferenciais descritas em detalhes acima, os agentes de acidificação usados podem ser ácidos orgânicos ou inorgânicos, preferencialmente ácidos minerais, especialmente preferencialmente ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido  
30 sulfúrico, ácido clorossulfônico, cloreto de sulfurila, ácido perclórico, ácido fórmico e/ou ácido acético em forma concentrada ou diluída, ou misturas dos ácidos acima mencionados. Os ácidos inorgânicos acima mencionados são

especialmente preferenciais. Muito especialmente preferenciais são ácido clorídrico, preferencialmente 2 a 14 N, especialmente preferencialmente 2 a 12 N, muito especialmente, de preferência 2 a 10 N, especialmente preferencialmente 2 a 7 N e muito especialmente, de preferência 3 a 6 N, 5 ácido fosfórico, preferencialmente 2 a 59 N, especialmente preferencialmente 2 a 50 N, muito especialmente, de preferência 3 a 40 N, especialmente preferencialmente 3 a 30 N e muito especialmente, de preferência 4 a 20 N, ácido nítrico, preferencialmente 1 a 24 N, especialmente preferencialmente 1 a 20 N, muito especialmente, de 10 preferência 1 a 15 N, especialmente preferencialmente 2 a 10 N, ácido sulfúrico, preferencialmente 1 a 37 N, especialmente preferencialmente 1 a 30 N, muito especialmente, de preferência 2 a 20 N, especialmente preferencialmente 2 a 10 N. Muito especialmente, de preferência, o ácido sulfúrico concentrado é usado.

15 Os agentes de acidificação podem ser usados em uma pureza que é tipicamente referida como "classe técnica". É claro para o versado na técnica que os agentes de acidificação diluídos ou não diluídos ou misturas de agentes de acidificação usados devem embarcar um nível mínimo de impurezas que não permanecem dissolvidas em fase aquosa da suspensão 20 de precipitação no método. Em cada caso, os agentes de acidificação não devem ter impurezas que precipitariam com o óxido de silício na precipitação acídica, a menos que eles possam ser mantidos em suspensão de precipitação por meio de agentes complexantes adicionados ou pelo controle de pH, ou eliminados com os meios de lavagem posteriores.

25 O agente de acidificação que é usado para a precipitação pode estar o mesmo como também usado, por exemplo, na etapa d, para lavar a torta do filtro.

30 Em uma variante preferencial deste método, na etapa a) um peróxido que produz uma coloração amarela/laranja com íons titânio (IV) em condições acídicas é adicionado à alimentação junto com o agente de acidificação. Especialmente preferencialmente é peróxido de hidrogênio ou peroxodissulfato de potássio. A coloração amarela/laranja da solução de

reação pode fornecer uma indicação muito boa do grau de purificação durante a etapa de lavagem d.

5 Foi encontrado de fato que titânio é um contaminante muito persistente, já que se liga prontamente ao dióxido de silício em valores de pH acima de 2. Os inventores encontraram que quando a coloração amarela no estágio d) desaparece, por regra a pureza desejada do óxido de silício purificado, em particular do dióxido de silício, foi alcançada e a partir deste ponto de tempo o dióxido de silício pode ser lavado com água destilada ou deionizada até que o pH neutro do dióxido de silício seja alcançado. Para 10 alcançar esta função indicadora do peróxido, é também possível adicionar o peróxido não na etapa a., mas na etapa b. ao silicato de sódio ou na etapa c. como uma terceira corrente material. Basicamente é também possível adicionar o peróxido também somente após a etapa c e antes da etapa d. ou durante a etapa d.

15 Todas as variantes acima mencionadas e formas misturadas das mesmas são cobertas pelas presentes invenções. Entretanto, as variantes nas quais o peróxido é adicionado na etapa a. ou b. são preferenciais, como neste caso pode realizar outra função além da função indicadora. Sem estar ligados a uma teoria particular, os inventores são da visão que algumas 20 impurezas - em particular contendo carbono - podem ser oxidadas pela reação com o peróxido e removidos da solução de reação. Outras impurezas são convertidas pela oxidação em uma forma mais solúvel e por isso pode ser eliminada. O processo de precipitação de acordo com a invenção, por isso, tem a vantagem de não ser necessário realizar uma etapa de 25 calcinação, embora isto seja naturalmente opcionalmente possível.

Em todas as variantes do processo de acordo com a invenção, o dióxido de silício dissolvido em fase aquosa usada é preferencialmente uma solução de silicato aquosa, especialmente preferencialmente uma solução de silicato alcalina e/ou alcalinaterrosa, muito especialmente 30 preferencialmente um vidro solúvel. Tais soluções podem ser obtidas comercialmente, podem ser produzidas pela liquefação do silicato sólido, podem ser produzidas de dióxido de silício e carbonato de sódio ou, por

exemplo, podem ser produzidas pelo processo hidrotérmico diretamente de dióxido de silício e hidróxido de sódio e água à temperatura elevada. O processo hidrotérmico pode ser preferencial sobre o processo de soda, porque pode resultar em dióxidos de silício precipitados de limpador. Uma  
5 desvantagem do processo hidrotérmico é a faixa limitada de proporções obteníveis, por exemplo, a proporção de  $\text{SiO}_2$  para  $\text{Na}_2\text{O}$  é até 2, as proporções preferenciais sendo 3 a 4, além disso os vidros de água devem ser por regra concentrados de acordo com o processo hidrotérmico antes da precipitação. Geralmente a produção do vidro solúvel como tal é conhecida  
10 por um versado na técnica.

De acordo com uma alternativa, um vidro solúvel alcalino, em particular vidro solúvel de sódio ou vidro solúvel de potássio, é opcionalmente filtrado e em seguida concentrado se necessário. A filtração do vidro solúvel ou da solução aquosa do silicato dissolvido, a fim de  
15 remover constituintes sólidos, não dissolvidos, pode ser realizado por processos que são conhecidos por um versado na técnica e com dispositivos que são conhecidos por um versado na técnica.

A solução de silicato usada preferencialmente tem uma proporção, isto é, proporção em peso de óxido metálico para dióxido de silício, de 1,5 a 4,5, preferencialmente de 1,7 a 4,2, especialmente  
20 preferencialmente de 2 a 4,0.

O processo de precipitação de acordo com a invenção não usa agentes quelantes ou colunas de troca iônica. Etapas de calcinação do óxido de silício purificado também podem ser omitidas. Por isso, o processo de  
25 precipitação presente de acordo com a invenção é muito mais simples e mais rentável do que métodos da técnica prévia. Outra vantagem do processo de precipitação de acordo com a invenção consiste em que pode ser realizado no equipamento convencional.

O uso de trocadores iônicos para purificação das soluções de silicato e/ou agentes de acidificação antes da precipitação não é necessário,  
30 mas pode resultar desejável dependendo da qualidade das soluções aquosas de silicato. Por isso, uma solução de silicato alcalina também pode

ser pré-tratada conforme WO 2007/106860, a fim de minimizar o conteúdo de fósforo e/ou boro anteriormente. Para isto, a solução de silicato alcalino (fase aquosa na qual o óxido de silício é dissolvido) pode ser tratada com um metal de transição, cálcio ou magnésio, um sal de molibdênio ou com um trocador iônico modificado com sais molibdato para minimizar o conteúdo de fósforo. Antes da precipitação de acordo com o método de WO 2007/106860, a solução de silicato alcalino pode sofrer a precipitação de acordo com a invenção em condições ácidas, em particular em um valor de pH de menos de 2. No método de acordo com a invenção, entretanto, preferênciamos é dada à utilização de agentes de acidificação e soluções de silicato que não foram tratadas por meio de trocadores iônicos antes da precipitação.

Em uma modalidade específica, uma solução de silicato pode ser pré-tratada como sol de sílica de acordo com os métodos de EP 0 504467 B1 antes da precipitação ácida real de acordo com a invenção. Para isto, a revelação inteira de EP 0 504 467 B1 é expressamente incorporada no documento presente. O sol de sílica obtenível pelos métodos revelados em EP 0 504 467 B1 é dissolvido novamente completamente, preferencialmente após um tratamento de acordo com os métodos de EP 0 504 467 B1, e em seguida submetido à precipitação ácida de acordo com a invenção, para obter o óxido de silício purificado conforme a invenção.

A solução de silicato preferencialmente tem, antes da precipitação acídica, um conteúdo de dióxido de silício de, por exemplo, aproximadamente 10% em peso ou maior.

No aspecto principal da presente invenção, uma solução de silicato, especialmente um vidro solúvel de sódio, usado para a precipitação acídica tem uma viscosidade de 0,1 a 10000 poises, preferencialmente 0,2 a 5000 poises, mais preferencialmente 0,3 a 3000 poises, especialmente preferencialmente 0,4 a 1000 poises (à temperatura ambiente, 20°C).

Nas etapas b e c da primeira variante preferencial do método do aspecto principal, uma solução de silicato é preparada com uma viscosidade de 0,1 a 2 poises, preferencialmente 0,2 a 1,9 poises, especialmente 0,3 a

1,8 poises e especialmente preferencialmente 0,4 a 1,6 poises e muito especialmente, de preferência 0,5 a 1,5 poises. Misturas de várias soluções de silicato também podem ser usadas.

5 Nas etapas b e c da segunda variante preferencial do método do aspecto principal, uma solução de silicato é preparada com uma viscosidade de 2 a 10000 poises, preferencialmente 3 a 70000 poises, especialmente 4 a 6000 poises, especialmente preferencialmente 4 a 1000 poises, muito especialmente, de preferência 4 a 100 poises e especialmente preferencialmente 5 a 50 poises.

10 Na etapa c do aspecto principal e de duas variantes preferenciais do processo de precipitação de acordo com a invenção, a solução de silicato da etapa b é adicionada à alimentação e o dióxido de silício, por isso, é precipitado. É necessário assegurar que o agente de acidificação esteja presente sempre em excesso. Adição da solução de silicato, por isso, realiza-se de tal modo que o valor de pH da solução de  
15 reação é sempre menos de 2, preferencialmente menos de 1,5, especialmente preferencialmente menos de 1, muito especialmente preferencialmente menos de 0,5 e especialmente preferencialmente é 0,01 a 0,5. Agente de acidificação adicional pode ser adicionado se necessário. A  
20 temperatura da solução de reação é mantida, durante a adição da solução de silicato, de 20 a 95°C, preferencialmente 30 a 90°C, especialmente preferencialmente de 40 a 80°C, por aquecimento ou resfriamento do vaso de precipitação.

Os inventores encontraram que precipitados que podem ser  
25 filtrados particularmente facilmente são obtidos se a solução de silicato introduzir a alimentação e/ou suspensão de precipitação na forma de gotículas. Por isso, em uma modalidade preferencial da presente invenção, cuidado é tomado para assegurar que a solução de silicato introduza a alimentação e/ou suspensão de precipitação na forma de gotículas. Isto por  
30 exemplo, pode ser alcançado pela adição da solução de silicato gota a gota para a alimentação. Isto pode envolver um dispositivo de medição disposto fora da suspensão de alimentação/precipitação e/ou mergulhado na

suspensão de alimentação/precipitação.

Na primeira variante especialmente preferencial do método do aspecto principal, isto é, o método com vidro solúvel de baixa viscosidade, resultou particularmente vantajoso se a alimentação/suspensão de precipitação é posta em movimento, por exemplo, por agitação ou bombeamento, de tal modo que a velocidade de fluxo medida em uma região que é delimitada pela metade do raio do vaso de precipitação  $\pm 5$  cm e a superfície da solução de reação por 10 cm abaixo da superfície de reação, é de 0,001 a 10 m/s, preferencialmente 0,005 a 8 m/s, especialmente preferencialmente 0,01 a 5 m/s, bastante especialmente 0,01 a 4 m/s, especialmente preferencialmente 0,01 a 2 m/s e muito especialmente, de preferência entre 0,01 a 1 m/s.

Sem estarem ligados a uma teoria particular, os inventores são da visão que em razão da baixa velocidade de fluxo, há muito pouca distribuição da solução de silicato de entrada imediatamente após introduzir a suspensão de alimentação/precipitação. Como resultado, gelificação ocorre rapidamente no envoltório externo das gotículas de solução de silicato de entrada ou correntes de solução de silicato, antes que impurezas possam ser confinadas dentro das partículas. Através da seleção ótima da velocidade de fluxo da suspensão de alimentação/precipitação é, por isso, possível melhorar a pureza do produto obtido.

Pela combinação de uma velocidade de fluxo otimizada com introdução da solução de silicato na medida do possível na forma de gotículas, este efeito possa ser ainda aumentado, para que uma modalidade do método de acordo com a invenção, na qual a solução de silicato é introduzida na forma de gotícula em uma suspensão de alimentação/precipitação em uma velocidade de fluxo, medida em uma região  $d$  que é delimitada pela metade do raio do vaso de precipitação  $\pm 5$  cm e a superfície da solução de reação por 10 cm abaixo da superfície de reação, de 0,001 a 10 m/s, preferencialmente 0,005 a 8 m/s, especialmente preferencialmente 0,01 a 5 m/s, bastante especialmente 0,01 a 4 m/s, especialmente preferencialmente 0,01 a 2 m/s e muito especialmente, de

preferência entre 0,01 a 1 m/s. Deste modo é ainda possível produzir partículas de dióxido de silício que podem ser filtradas muito facilmente (ver as figuras 1 e 2). Ao contrário em métodos nos quais há uma alta velocidade de fluxo na suspensão de alimentação/precipitação, partículas muito finas são formadas, as ditas partículas são muito difíceis de filtrar.

Na segunda modalidade preferencial do aspecto principal da presente invenção, isto é, em caso de uso de vidro solúvel de alta viscosidade, particularmente puro e facilmente filtrável precipita do mesmo modo a forma em consequência de gota a gota a adição da solução de silicato. Sem estarem ligados a uma teoria particular, os inventores são da visão que a alta viscosidade da solução de silicato, em conjunto com o valor de pH, significa que após a etapa c) precipitado facilmente filtrado é formado e que há pouco se algum acúmulo de impurezas nas cavidades internas das partículas de dióxido de silício, porque devido à alta viscosidade a forma de gotícula da solução de silicato adicionada gota a gota é basicamente conservada e a gotícula não for finamente distribuída antes que gelificação/cristalização comece na superfície da gotícula. Uma solução de silicato alcalino e/ou alcalinoterroso pode ser usada como solução de silicato, preferencialmente uma solução de silicato alcalino, especialmente preferencialmente solução de silicato de sódio (vidro solúvel) e/ou silicato de potássio é usada. Misturas de várias soluções de silicato também podem ser usadas. Soluções de silicato alcalino têm a vantagem que os íons alcalinos podem ser facilmente separados por lavagem. A viscosidade pode ser ajustada, por exemplo, pela concentração de soluções de silicato comercialmente disponíveis por evaporação, ou dissolução do silicato em água.

Como afirmado acima, pela escolha adequada da viscosidade da solução de silicato e/ou da velocidade de agitação, a filtrabilidade das partículas pode ser melhorada, porque partículas com uma forma especial são obtidas. A presente invenção, por isso, relaciona-se a partículas de óxido de silício purificadas, em particular partículas de dióxido de silício preferencialmente com um diâmetro externo de 0,1 a 10  $\mu$ m, especialmente

preferencialmente 0,3 a 9 mm e muito especialmente, de preferência entre 2 a 8 mm. Em uma primeira modalidade especial da presente da invenção, as ditas partículas de dióxido de silício têm uma forma anelar, isto é, têm um "buraco" no meio (ver figura 1a) e sua forma, por isso, pode ser comparada a uma "rosca" em miniatura. As partículas anelares podem ser substancialmente de uma forma redonda, mas também uma forma mais oval.

Em uma segunda modalidade especial do presente processo de precipitação de acordo com a invenção, as partículas de dióxido de silício têm uma forma que é comparável a um "chapéu de cogumelo" ou "medusa", isto é, em vez do buraco da partícula forma de "rosca" descrita acima, no meio da estrutura principal anelar há preferencialmente uma camada do dióxido de silício fina, isto é, mais fina do que a parte anelar, que é coberta em um lado (ver figura 2a), estirada sobre a abertura interna do "anel". Se forem postas estas partículas na base com o lado coberto para baixo e os examinarmos verticalmente de cima, as partículas correspondem a um prato com um fundo coberto, uma borda superior bastante maciça, isto é, espessa e um fundo um pouco mais fino na região da cúpula.

Sem estarem ligados a uma teoria particular, os inventores são da visão que as condições ácidas na solução de alimentação/reacção em conjunto com adição gota a gota da solução de silicato, mais a viscosidade e a velocidade de fluxo da suspensão de alimentação/precipitação, tem o efeito que as gotículas da solução de silicato começam a gelificar/precipitar em sua superfície imediatamente no contato com o ácido, e ao mesmo tempo a gotícula é deformada pelo movimento da gotícula na solução/alimentação de reacção. Dependendo das condições de reacção, aparentemente as partículas em forma de "chapéu de cogumelo" com movimento mais lento das gotículas, ao passo que as partículas em forma de "rosca" são formadas com movimento mais rápido das gotículas.

A presente invenção também refere-se a um processo de precipitação no qual, após a etapa c, as partículas de dióxido de silício anteriormente descritas das modalidades "roscas" e "chapéus de cogumelo"

são produzidas ou processadas ainda em pelo menos uma etapa.

O dióxido de silício obtido após precipitação, isto é, no aspecto principal e as variantes preferenciais do aspecto principal como a etapa c., é separado em outros constituintes da suspensão de precipitação (no aspecto principal e as variantes preferenciais da etapa d do aspecto principal).  
5 Dependendo da filtrabilidade do precipitado, isto pode ser realizado por técnicas de filtração convencionais conhecidas por um versado na técnica, por exemplo, com filtros prensa ou filtros rotativos. Em caso de precipitados com filtrabilidade ruim, separação também pode ser realizada por  
10 centrifugação e/ou decantação dos constituintes líquidos da suspensão de precipitação.

Após separação do sobrenadante, o precipitado é lavado, assegurando, com um meio de lavagem adequado, que o pH do meio lavável durante a lavagem, e dessa forma também do óxido de silício  
15 purificado, em particular dióxido de silício, é menor que 2, preferencialmente menor que 1,5, especialmente preferencialmente menor que 1, muito especialmente, de preferência 0,5 e especialmente preferencialmente 0,01 a 0,5.

Os meios de lavagem podem ser preferencialmente soluções  
20 aquosas de ácidos orgânicos e/ou inorgânicos solúveis em água, por exemplo, os ácidos acima mencionados ou ácido fumárico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético ou outros ácidos orgânicos conhecidos por um versado na técnica, que eles mesmos não contribuem para a contaminação do óxido de silício purificado, se não puderem ser removidos completamente  
25 com água de alta pureza. Geralmente, por isso, todos os ácidos orgânicos, solúveis em água, em particular compostos dos elementos C, H e O, são preferenciais tanto como agente de acidificação como no meio de lavagem, porque eles mesmos não contribuem para a contaminação da etapa de redução subsequente. O agente de acidificação usado na etapa a. e c. ou  
30 misturas do mesmo na forma diluída ou não diluída são preferencialmente usados.

O meio de lavagem pode se necessário também compreender

uma mistura de água e solventes orgânicos. Solventes adequados são alcoóis de alta pureza, tais como metanol e etanol, esterificação possível não interfere na redução subsequente ao silício.

5 A fase aquosa preferencialmente não contém nenhum solvente orgânico, tal como alcoóis, e/ou nenhuma substância orgânica, polimérica.

No método de acordo com a invenção, não é normalmente necessário adicionar agentes quelantes à suspensão de precipitação ou durante a purificação. No entanto, a presente invenção também inclui métodos nos quais, para a estabilização de complexos metálicos solúveis  
10 em ácidos, um agente metálico complexante, tal como EDTA, é adicionado à suspensão de precipitação ou a um meio de lavagem. Opcionalmente é, por isso, possível adicionar um agente quelante ao meio de lavagem ou agitar o dióxido de silício precipitado em um meio de lavagem com valor de pH correspondente de menos de 2, preferencialmente menos de 1,5,  
15 especialmente preferencialmente menos de 1, muito especialmente, de preferência 0,5 e especialmente preferencialmente 0,01 a 0,5, contendo um agente quelante. Preferencialmente, entretanto, lavagem com o meio de lavagem ácido realiza-se imediatamente após separação do dióxido de silício precipitado, sem etapas adicionais que são realizadas.

20 É também possível adicionar um peróxido para marcação em cor, como um " indicador " de impurezas metálicas indesejáveis. Por exemplo, hidroperóxido pode ser adicionado à suspensão de precipitação ou o meio de lavagem, a fim de indicar, por cor, a presença de impurezas de titânio. A marcação é em geral também possível com outros agentes complexantes  
25 orgânicos, que por sua parte não causam interferência no processo de redução subsequente. Geralmente isto inclui todos os agentes complexantes baseados nos elementos C, H e O, e o elemento N também pode ser adicionado vantajosamente no agente complexante. Por exemplo, para a formação de nitreto de silício, que vantajosamente se decompõe novamente  
30 no processo subsequente.

Lavagem é continuada até que o dióxido de silício tenha a pureza desejada. Isto pode ser reconhecido, por exemplo, quando a

suspensão de lavagem contém um peróxido e já não tem uma coloração amarela visível. Se o processo de precipitação de acordo com a invenção for realizado sem adição de um peróxido que forma um composto colorido amarelo/laranja com íons Ti(IV), então em cada etapa de lavagem uma  
5 pequena amostra da suspensão de lavagem pode ser tomada e um peróxido correspondente deve ser adicionado a ela. Este processo é continuado até que a amostra tomada já não forneça uma coloração amarela/laranja visível após adição do peróxido. É necessário assegurar que o valor de pH do meio de lavagem e dessa forma também aquele do óxido de silício purificado, em  
10 particular dióxido de silício, até este ponto do tempo é menos de 2, preferencialmente menos de 1,5, especialmente preferencialmente menos de 1, muito especialmente, de preferência 0,5 e especialmente preferencialmente é 0,01 a 0,5.

O dióxido de silício dessa forma lavado e purificado, é lavado  
15 ainda preferencialmente com água destilada ou água deionizada, até que o valor de pH do dióxido de silício obtido esteja na faixa 4 a 7,5 e/ou a condutividade da suspensão de lavagem seja menor ou igual a 9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , preferencialmente menor ou igual a 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Isto assegura que qualquer resíduo ácido que adere ao dióxido de silício foi adequadamente removido.

20 Separação pode ser realizada com medidas usuais que são bem conhecidas por um versado na técnica, tais como filtração, decantação, centrifugação e sedimentação, contanto que o nível de impureza dos precipitados por ácido, óxido de silício purificado não seja agravada novamente por estas medidas.

25 Para precipitados com filtrabilidade ruim, pode ser vantajoso realizar lavagem tendo o meio de lavagem escoando abaixo no precipitado em um cesto de filtro de malha fina.

O dióxido de silício purificado, em particular dióxido de silício de alta pureza dessa forma obtido pode ser ainda seco e processado. Secagem  
30 pode ser realizada por todos os métodos conhecidos por um versado na técnica, por exemplo, com secadores de banda, secadores prateleira, secadores de tambor etc.

É recomendado triturar o dióxido de silício seco, obter uma faixa ótima de tamanho de partícula para processamento adicional ao silício de grau solar. As técnicas para trituração opcional do dióxido de silício de acordo com a invenção são conhecidas por um versado na técnica e podem ser encontradas, por exemplo, em *Ullmann, 5th edition, B2, 5-20*. Preferencialmente, a trituração é realizada em moinhos em contracorrente de leito fluidizado a fim de minimizar ou evitar a contaminação do dióxido de silício de alta pureza com metal desgastado das paredes do moinho. Os parâmetros de trituração são selecionados tais que as partículas obtidas tenham um tamanho de partícula médio  $d_{50}$  de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferencialmente 3 a 30  $\mu\text{m}$ , especialmente preferencialmente 5 a 15  $\mu\text{m}$ .

Os óxidos de silício preparados e purificados conforme a invenção preferencialmente têm o perfil de impurezas definido acima para dióxido de silício purificado, puro ou de alta pureza, mas também podem ter as seguintes quantidades de impurezas:

- a. Alumínio entre 0,001 ppm e 5 ppm, preferencialmente 0,01 ppm a 0,2 ppm, especialmente preferencialmente 0,02 a 0,1, muito especialmente, de preferência entre 0,05 a 0,8 e especialmente preferencialmente 0,1 a 0,5 ppm,
- 20 b. Boro menos de 1 ppm, preferencialmente 0,001 ppm a 0,099 ppm, especialmente preferencialmente 0,001 ppm a 0,09 ppm e muito especialmente, de preferência entre 0,01 ppm a 0,08 ppm
- c. Cálcio menor ou igual a 1 ppm, 0,001 ppm a 0,3 ppm, especialmente preferencialmente 0,01 ppm a 0,3 ppm e muito  
25 especialmente, de preferência entre 0,05 a 0,2 ppm
- d. Ferro menor ou igual a 5 ppm, preferencialmente 0,001 ppm a 3 ppm, especialmente preferencialmente 0,05 ppm a 3 ppm e muito especialmente, de preferência 0,01 a 1 ppm, especialmente preferencialmente 0,01 ppm a 0,8 ppm e muito especialmente, de  
30 preferência 0,05 a 0,5 ppm
- e. Níquel menor ou igual a 1 ppm, preferencialmente 0,001 ppm a 0,8 ppm, especialmente preferencialmente 0,01 ppm a 0,5 ppm e muito

especialmente, de preferência 0,05 ppm a 0,4 ppm

5 f. Fósforo menos de 10 ppm, preferencialmente menos de 5, especialmente preferencialmente menos de 1, muito especialmente, de preferência 0,001 ppm a 0,099 ppm, especialmente preferencialmente 0,001 ppm a 0,09 ppm e muito especialmente, de preferência entre 0,01 ppm a 0,08 ppm

g. Titânio menor ou igual a 1 ppm, 0,001 ppm a 0,8 ppm, especialmente preferencialmente 0,01 ppm a 0,6 ppm e muito especialmente, de preferência 0,1 a 0,5 ppm

10 h. Zinco menor ou igual a 1 ppm, preferencialmente 0,001 ppm a 0,8 ppm, especialmente preferencialmente 0,01 ppm a 0,5 ppm e muito especialmente, de preferência 0,05 ppm a 0,3 ppm

a soma das impurezas acima mencionadas mais sódio e potássio sendo menos de 10 ppm, preferencialmente menos de 4 ppm, especialmente  
15 preferencialmente menos de 3 ppm, muito especialmente, de preferência 0,5 a 3 ppm e especialmente preferencialmente 1 ppm a 3 ppm.

Os dióxidos de silício de alta pureza de acordo com a invenção podem estar nas formas de apresentação anteriormente descritas, isto é, como partículas em forma de "rosca" ou como partículas em forma de  
20 "chapéu de cogumelo" ou em formas de partícula convencionais. Entretanto, também podem ser trituradas, comprimidas a grânulos ou briquetes por métodos conhecidos por um versado na técnica. Se as partículas tiverem sido trituradas, isto é, estão na forma de partícula convencional, podem ter preferencialmente um tamanho de partícula médio  $d_{50}$  de 1 a 100  $\mu\text{m}$ ,  
25 especialmente preferencialmente 3 a 30  $\mu\text{m}$  e muito especialmente, de preferência 5 a 15  $\mu\text{m}$ . Partículas em forma de "rosca" ou em forma de "chapéu de cogumelo" preferencialmente tem um tamanho de partícula médio  $d_{50}$  de 0,1 a 10 mm, especialmente preferencialmente 0,3 a 9 mm e muito especialmente, de preferência 2 a 8 mm.

30 Os óxidos de silício purificados, em particular dióxidos de silício de alta pureza, são ainda processados de acordo com a invenção a silício puro para o de alta pureza para a indústria de energia solar, ou uma porção

do mesmo é alternativamente usada como descrito abaixo. De acordo com a invenção, os óxidos de silício purificados, em particular dióxidos de silício de alta pureza, são reagidos com uma fonte de carbono puro, tal como um carbono de alta pureza, carboneto de silício e/ou açúcares puros.

5 O método de acordo com a invenção não compreende normalmente uma etapa de calcinação para o dióxido de silício. Entretanto, isto não exclui a possibilidade que o óxido de silício obtido possa ser submetido a um pós-tratamento térmico, em particular tratamento de calcinação, preferencialmente em temperaturas entre 900 e 2000°C,  
10 especialmente preferencialmente em torno de 1400°C, a fim de remover as impurezas contendo nitrogênio e contendo enxofre.

O óxido de silício purificado obtenível por precipitação de acordo com a invenção, em particular o dióxido de silício purificado tem um conteúdo dos elementos alumínio, boro, cálcio, ferro, níquel, fósforo, titânio  
15 e/ou zinco cada um separadamente ou em combinação, como foi definido acima e preferencialmente tem melhor filtrabilidade.

Em uma modalidade alternativa do método descrito acima para a produção de óxido de silício de alta pureza é também possível converter o óxido de silício contaminado em uma forma dissolvida e, por exemplo,  
20 produzir um dióxido de silício de alta pureza a partir desta solução pelo método acima mencionado.

Por isso, a invenção também refere-se ao uso de pelo menos um óxido de silício contendo impurezas para a produção de silício, em particular adequado como silício de grau solar ou adequado para a produção  
25 de silício de grau solar, preferencialmente do silício puro de acordo com a definição acima mencionada, compreendendo as seguintes etapas,

I) a conversão do óxido de silício contendo impurezas para um silicato dissolvido em fase aquosa, em particular para uma solução de silicato aquosa,  
30

II) adição do silicato dissolvido em fase aquosa, em particular a solução de silicato aquosa, a uma solução aquosa, ácida, com as impurezas permanecendo em solução, em particular o valor de pH e/ou a

adição é selecionado de forma que na medida do possível todas as impurezas permaneçam em solução a partir do início da adição até o final da adição, e um precipitado do dióxido de silício purificado seja obtido.

5 Outro objeto é um método pelo qual o óxido de silício dessa forma obtido - como descrito em detalhes abaixo - na etapa

III) é convertido em silício na presença de pelo menos uma ou mais fontes de carbono e opcionalmente pela adição de um ativador.

10 Em particular, a etapa II) realiza-se conforme a conta acima mencionada para a produção de uma suspensão de precipitação, preferencialmente precipitação ácida realiza-se em solução aquosa opcionalmente na presença de solventes puros, com impurezas não desejadas permanecendo dissolvidas na solução acídica aquosa. O valor de pH está preferencialmente abaixo de pH = 2, como afirmado acima.

15 Um óxido de silício contendo impureza é considerado ser um óxido de silício com um conteúdo de boro, fósforo, alumínio, ferro, titânio, sódio e/ou potássio maior que 1000 ppm em peso, em particular maior que 100 ppm em peso, preferencialmente um óxido de silício ainda é considerado como óxido de silício contaminado se o conteúdo total das impurezas acima mencionada estiver acima de 10 ppm em peso.

20 Um "óxido de silício contendo impurezas" também significa um dióxido de silício com um conteúdo dos seguintes elementos cada um individualmente ou em qualquer combinação parcial ou também todos em conjunto de:

25 a. Alumínio acima de 6 ppm, em particular acima de 5,5 ppm, também preferencialmente ainda acima de 5 ppm, também especialmente preferencialmente ainda acima de 0,85 ppm e/ou

b. Boro acima de 10 ppm, também preferencialmente ainda acima de 5,5 ppm, especialmente preferencialmente acima 3,5, muito especialmente, de preferência entre ainda acima de 15 ppb e/ou

30 c. Cálcio acima de 2 ppm, em particular também ainda acima de 0,35 ppm, especialmente preferencialmente ainda acima de 0,025 ppm e/ou

d. Ferro acima de 23 ppm, em particular acima de 15 ppm,

preferencialmente ainda acima de 0,65 ppm e/ou

e. Níquel acima de 15 ppm, em particular acima de 5,5 ppm, especialmente preferencialmente ainda acima de 0,055 ppm e/ou

5 f. Fósforo acima de 15 ppm, em particular acima de 5,5 ppm, especialmente preferencialmente ainda acima de 0,1 ppm, ou também ainda acima de 15 ppb e/ou

g. Titânio acima de 2,5 ppm, em particular acima de 1,5 ppm e/ou

10 h. Zinco acima de 3,5 ppm, em particular acima de 1,5 ppm, especialmente preferencialmente ainda acima de 0,35 ppm,

e em particular a soma das impurezas acima mencionadas mais sódio e potássio é maior do que 10 ppm, também em particular ainda acima de 5 ppm, preferencialmente acima de 4 ppm, especialmente preferencialmente acima de 3 ppm, muito especialmente, de preferência  
15 entre acima de 1 ppm ou também ainda acima de 0,5 ppm.

Também em um conteúdo de boro de menos de 0,5 ppm, também em particular ainda abaixo de 0,1 ppm e/ou um conteúdo de fósforo acima de 1 ppm ou também ainda acima de 0,5 ppm, um óxido de silício é considerado como óxido de silício contendo impurezas se somente o  
20 conteúdo de pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo de alumínio, cálcio, ferro, níquel, titânio, zinco exceder o limite afirmado acima.

O óxido de silício purificado por todos os métodos descritos em detalhes acima, especialmente o dióxido de silício de alta pureza, pode ser usado como um material inicial no método adicional de acordo com a  
25 invenção. Pode ser usado para conversão adicional ao silício de alta pureza, isto é, etapa de redução, mas também pode ser usado em uma variante de processo como um agente antiespumante de alta pureza na produção de carbono de alta pureza. Esta variante de processo é descrita abaixo. O óxido de silício purificado por todos os processos descritos em detalhes acima  
30 também pode ser usado para produzir o carboneto de silício, que é descrito abaixo.

**Produção da fonte de carbono por pirólise de açúcar usando óxido de silício como um agente antiespumante**

Além de outras fontes de carbono mencionadas nesta descrição, preferencialmente as fontes de carbono naturais listadas neste, é também possível obter carbono de carboidratos. Para produzir o carbono de alta pureza, nesta variante preferencial (componente do método) do método completo de acordo com a invenção para preparar silício puro, é preferencial usar uma fonte de carbono, especialmente uma fonte de carbono puro, na qual o carbono é obtido pela pirólise industrial de pelo menos um carboidrato ou de uma mistura de carboidrato, especialmente de um açúcar cristalino, em temperatura elevada com adição de óxido de silício.

Foi encontrado, surpreendentemente, que adicionando óxido de silício, preferencialmente  $\text{SiO}_2$ , em particular ácido silícico precipitado e/ou ácido silícico produzido pirogenicamente, o efeito de formação de espuma pode ser suprimido.

Uma vez que esta etapa envolve essencialmente a produção de carbono puro e somente uma quantidade muito pequena de óxido de silício precisa ser adicionada, não é absolutamente necessário usar um óxido de silício obtido pelo componente do método descrito em detalhes acima, embora isto seja preferencial para a simplificação do processo. Em uma variante, por exemplo, o óxido de silício de alta pureza obtido pelo componente do método acima descrito pode ser usado em conjunto com uma fonte de carbono, especialmente uma fonte de carbono puro, e cloro para a reação conhecida fornecer silanos halogenados. Estes silanos podem ser usados para produzir ácidos silícicos pirogênicos de ultra-alta pureza.

Este processo industrial para pirólise de carboidratos pode ser operado simplesmente e economicamente e sem formação de espuma não desejada. Além disso, realizando o método somente uma fase de caramelo curta foi observada. Além disso, em uma modalidade preferencial foi vantajoso, como é especialmente para economia de energia (modo de baixa temperatura), reduzir a temperatura de pirólise de, por exemplo,  $1600^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ . O método é realizado vantajosamente acima de

temperaturas de pirólise de 1300 a 1500°C são desejáveis. Pirólise é realizada vantajosamente sob gás protetor e/ou pressão reduzida (vácuo). Por exemplo, em uma pressão de 0,1 kPa a 100 kPa (pressão ambiente), em particular de 100 a 1000 kPa. As substâncias usadas em particular não  
5 precisam de secagem em pirólise com um forno de micro-ondas. Os edutos podem ter uma umidade residual. Vantajosamente, o equipamento de pirólise usado é seco antes do início da pirólise e purgado quase completamente de oxigênio por lavagem com um gás inerte, tal como nitrogênio ou Ar ou He. Preferencialmente, argônio ou hélio são usados. O  
10 tempo de pirólise está por regra entre 1 minuto e 48 horas, preferencialmente entre 1/4 de hora e 18 horas, em particular entre 1/4 de hora e 12 horas na temperatura da dita pirólise, e o tempo de aquecimento para alcançar a temperatura de pirólise desejada podem ser adicionalmente da mesma ordem, em particular entre 1/4 de hora e 8 horas.

15 O método é por regra realizado como um processo de batelada; também pode, entretanto, ser realizado continuamente.

Um produto de pirólise com base em C obtido contendo carvão, em particular com frações de grafite e ácido silícico e opcionalmente frações de outras formas de carbono, tais como coque, e é especialmente baixo em  
20 impurezas, por exemplo, compostos de B, P, As e Al. Dessa forma, o produto de pirólise pode ser usado vantajosamente como agente de redução no método completo de acordo com a invenção. Especialmente, com base em suas propriedades de condutividade, o produto de pirólise contendo grafite pode ser usado em um reator de arco.

25 A presente invenção, por isso, relaciona-se a um método para pirólise técnica, isto é, industrial de um carboidrato ou mistura de carboidratos à temperatura elevada com adição de óxido de silício, em particular óxido de silício purificado.

30 Preferencialmente os monossacarídeos são usados como componente carboidrato na pirólise, isto é, aldoses ou cetoses, tais como trioses, tetroses, pentoses, hexoses, heptoses, especialmente glicose e frutose, mas também oligo- e polissacarídeos correspondentes baseados

Preferencialmente os monossacarídeos são usados como componente carboidrato na pirólise, isto é, aldoses ou cetoses, tais como trioses, tetroses, pentoses, hexoses, heptoses, especialmente glicose e frutose, mas também oligo- e polissacarídeos correspondentes baseados

5

nos ditos monômeros, tais como lactose, maltose, sacarose, raffinose, - para mencionar somente alguns ou seus derivados - bem como amido, incluindo amilose e amilopectina, os glicogênios, as glicosanas e fructosanas, - para mencionar somente alguns polissacarídeos. Entretanto, todos os carboidratos/açúcares descritos em detalhes abaixo para a produção de SiC podem ser usados nas purezas mencionadas lá.

10

Opcionalmente os carboidratos acima mencionados podem ser adicionalmente purificados por um tratamento usando um trocador iônico, dissolvendo o carboidrato em um solvente adequado, vantajosamente água, passando-o através de uma coluna empacotada com uma resina de troca iônica, preferencialmente uma resina iônica ou catiônica, a solução resultante é concentrada, por exemplo, pela remoção das frações de solventes por aquecimento - em particular sob pressão reduzida - e o carboidrato dessa forma purificado é vantajosamente obtido em forma cristalina, por exemplo, pelo resfriamento da solução e subsequente separação das frações cristalinas, por exemplo, por filtração ou centrifugação. Entretanto, uma mistura de pelo menos dois dos carboidratos acima mencionados também pode ser usada como carboidrato ou componente carboidrato na pirólise.

15

20

Especialmente preferencialmente, um açúcar cristalino que está disponível em quantidades econômicas é usado, um açúcar tal que pode ser obtido, por exemplo, pela cristalização de uma solução ou um caldo da cana de açúcar ou beterraba em uma maneira bem conhecida, isto é, açúcar cristalino comercialmente disponível, por exemplo, açúcar refinado, preferencialmente um açúcar cristalino com faixa de ponto de fusão/amolecimento substância-específica e um tamanho de partícula médio de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , especialmente preferencialmente de 10  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ , em particular de 100  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ . O tamanho de partícula pode ser

30

determinado, por exemplo, - mas não exclusivamente - por análise de peneira, TEM, SEM ou microscopia ótica. É também possível usar um carboidrato em forma dissolvida, por exemplo, - mas não exclusivamente - em solução aquosa, com o solvente sendo evaporado prontamente e mais ou menos rapidamente antes que a temperatura de pirólise real seja alcançada.

O componente de óxido de silício usado em pirólise é preferencialmente  $\text{SiO}_x$  com  $x = 0,5$  a  $1,5$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , óxido de silício (hidrato),  $\text{SiO}_2$  aquoso ou contendo água, por exemplo, em forma de ácido silícico pirogênico ou precipitado, úmido, seco ou calcinado, por exemplo, Aerosil® ou Sipernat®, ou um ácido silícico sol ou gel, sílica vítrea porosa ou densa, areia de quartzo, fibras de vidro de quartzo, fibras, por exemplo, óticas, contas de vidro de quartzo, ou misturas de pelo menos dois dos componentes acima mencionados. O ácido silícico com uma superfície interna de  $0,1$  a  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente preferencialmente de  $10$  a  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , em particular de  $100$  a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , é preferencialmente usado para pirólise. A superfície interna ou específica pode ser determinada, por exemplo, pelo método de BET (DIN ISO 9277). Preferencialmente, ácido silícico é usado com um tamanho de partícula médio de  $10 \text{ nm}$  a  $51 \text{ nm}$ , em particular de  $1$  a  $500 \text{ }\mu\text{m}$ . O tamanho de partícula também pode ser determinado aqui *inter alia* por TEM (microscopia eletrônica de transmissão), SEM (microscopia eletrônica de varredura) ou microscopia ótica. Muito especialmente preferencialmente, um óxido de silício obtido pelos componentes de método descritos acima é usado.

O ácido silícico usado na pirólise é, vantajosamente, de pureza alta (99%) à ultra-alta (de 99,9999%), e o conteúdo total de impurezas, tais como compostos de B, P, As e Al, deve ser vantajosamente  $\leq 10 \text{ ppm}$  em peso, preferencialmente  $\leq 5 \text{ ppm}$  em peso, especialmente preferencialmente  $\leq 2 \text{ ppm}$  em peso e muito especialmente, de preferência  $1$  a  $0,001 \text{ ppm}$  em peso. Em uma modalidade especial, o conteúdo de impurezas dos elementos acima mencionados é  $\leq 0,5 \text{ ppm}$  em peso a  $0,0001 \text{ ppb}$  em peso. De acordo com a invenção, o óxido de silício purificado é usado, isto é, ácido

silícico que foi precipitado em um valor de pH abaixo de 2. Especialmente preferencialmente, na pirólise, um óxido de silício purificado, especialmente o óxido de silício de alta pureza, de acordo com a definição dada no início desta descrição é usado, e muito especialmente preferencialmente dióxido de silício preparado pelo método de purificação de acordo com a invenção. 5 As impurezas podem ser determinadas, por exemplo, - mas não exclusivamente - por ICPMS/OS (espectrometria acoplada de indução - espectrometria de massa/espectrometria eletrônica ótica) e AAS (espectroscopia de absorção atômica) ou GDMS (espectrometria de massa de descarga luminescente). 10

Dessa forma, durante a pirólise é possível usar o carboidrato para o agente antiespumante, isto é, componente óxido de silício, calculado como  $\text{SiO}_2$ , em uma proporção de peso de 1000:0,1 a 0,1:1000. Preferencialmente, a proporção de peso do componente carboidrato para 15 componente óxido de silício pode ser estabelecida em 100:1 a 1:100, especialmente preferencialmente em 50:1 a 1:50, muito especialmente, de preferência em 20:1 a 1:20, em particular em 2:1 a 1:1.

O equipamento usado para realizar a pirólise pode ser, por exemplo, um reator de vácuo aquecido por indução, o reator possivelmente 20 sendo feito de aço especial e, em vista da reação, coberto ou revestido com uma substância inerte adequada, por exemplo, com SiC de alta pureza,  $\text{Si}_3\text{N}_3$ , vidro de quartzo de alta pureza ou sílica vítrea, carbono de alta pureza ou grafite.

Entretanto, outros vasos de reação adequados também podem 25 ser usados, por exemplo, um forno de indução com câmara a vácuo para receber um cadinho de reação correspondente.

Pirólise é geralmente realizada como se segue:

O interior do reator e o vaso de reação é seco de uma maneira adequada e lavado com água com um gás inerte, que por exemplo, pode ser 30 aquecido a uma temperatura entre a temperatura ambiente e  $300^\circ\text{C}$ . Então o carboidrato ou mistura de carboidrato a ser pirolisada é alimentada, junto com o óxido de silício como componente antiespumante, no espaço de

reação ou vaso de reação do equipamento de pirólise. As substâncias usadas podem ser misturadas intimamente anteriormente, desgaseificada sob pressão reduzida e transferidas sob gás protetor no reator preparado. O reator já pode ter sido ligeiramente preaquecido. Então a temperatura pode ser aumentada continuamente ou por etapas à temperatura de pirólise desejada, reduzindo a pressão para que os produtos de decomposição gasosa liberados da mistura de reação possam ser levados o mais rápido possível. É vantajoso evitar espumação da mistura de reação na medida do possível, em particular pela adição de óxido de silício.

Na realização da reação de pirólise, o produto de pirólise pode sofrer um pós-tratamento térmico por algum tempo, vantajosamente em uma temperatura na faixa de 1000 a 1500°C. Por regra isto fornece um produto de pirólise ou uma composição contendo carbono puro ao de alta pureza. De acordo com a invenção, o produto de pirólise é preferencialmente usado como agente de redução para a produção de silício de grau solar no método completo.

Para isto, o produto de pirólise pode ser trazido a uma forma definida com adição de componentes adicionais, em particular com adição de SiO<sub>2</sub> purificado de acordo com a invenção, ativadores, tal como SiC, aglutinantes, tais como organossilanos, organossiloxanos, carboidratos, sílica-gel, resinas naturais ou sintéticas, e auxiliares de processamento de alta pureza, tais como prensagem, tableting ou auxiliares de extrusão, tais como grafite, trazer a uma forma definida, por exemplo, por granulação, peletização, formação de comprimidos, extrusão - para fornecer somente alguns exemplos.

A presente invenção, por isso, também, refere-se a uma composição ou ao produto de pirólise, como obtido após pirólise. Por isso, a presente invenção também se relaciona a um produto de pirólise com um conteúdo de carbono para óxido de silício (calculado como dióxido de silício) de 400 a 0,1 a 0,4 a 1000, em particular 400:0,4 a 4:10, preferencialmente de 400:2 a 4:1,3, especialmente preferencialmente de 400:4 a 40:7.

Em particular, o produto de pirólise direta é caracterizado por

sua alta pureza e usabilidade para a produção de silício policristalino, em particular do silício de grau solar para instalações fotovoltaicas, mas também para aplicações médicas.

5 A dita composição (também chamada de pirolisado ou produto de pirólise abreviado) pode ser usada de acordo com a invenção como matéria-prima na produção de silício de grau solar por redução de  $\text{SiO}_2$ , em particular por redução do óxido de silício purificado, em alta temperatura, em particular em um forno de arco. De acordo com a invenção, o produto do método direto será usado para reação de óxido de silício purificado com uma  
10 fonte de carbono puro no método de acordo com a invenção. Alternativamente, é também possível usar o produto do método direto simplesmente e economicamente como agente contendo C de redução em um método dos documentos determinados, como pode ser encontrado, por exemplo, em US 4.247.528, US 4.460.556, US 4.294.811 e WO  
15 2007/106860.

A presente invenção também se relaciona ao uso de uma composição (produto de pirólise) como matéria-prima na produção de silício de grau solar por redução de  $\text{SiO}_2$ , em particular por redução do óxido de silício purificado, em alta temperatura, em particular em um forno de arco.

20 **Produção de SiC de alta pureza a partir de  $\text{SiO}_2$  e seu uso no método de acordo com a invenção**

Outro aspecto de acordo com a invenção do método completo para a produção de silício puro engloba o uso do carboneto de silício como ativador e/ou como uma fonte de carbono puro, caso o qual o carboneto de  
25 silício deve ser um carboneto de silício puro. Primeiro a produção de carboneto de silício, em particular para uso no método de acordo com a invenção para a produção de silício puro, é dessa forma explicada abaixo, e em seguida um método no qual o carboneto de silício é usado como ativador, iniciador de reação, acelerador de reação ou também como fonte  
30 de carbono puro na produção de silício.

Geralmente o carboneto de silício pode ser adquirido e/ou pode ser carboneto de silício para reciclagem ou produto de rejeitos, contanto que

satisfaça as exigências de pureza deste método. Dessa forma, o carboneto de silício puro pode ser obtido pela reação de óxido de silício e uma fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato em temperatura elevada e pode ser usado no método de acordo com a invenção, por exemplo, como material para a produção dos eletrodos ou os refratários de alta pureza para revestimento dos reatores, em particular a primeira camada do espaço de reação ou do reator. Este aspecto será explicado em outro lugar abaixo. Açúcar cristalino é preferencialmente usado como uma fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato, em particular uma fonte de carbono puro.

De acordo com este aspecto parcial da invenção, um método é revelado para a produção de carboneto de silício puro até de alta pureza e/ou partículas de carboneto de silício/grafite pela reação de óxido de silício, em particular óxido de silício purificado, e uma fonte de carbono compreendendo um carboidrato, em particular carboidratos, em temperatura elevada, em particular um processo comercial de produção de carboneto de silício ou para a produção de composições contendo carboneto de silício e isolamento dos produtos de reação. Além disso, este aspecto parcial da invenção refere-se a um carboneto de silício puro até de alta pureza, composições contendo o último, uso como catalisador e uso na produção de eletrodos ou como material de eletrodos e outros artigos.

Conforme o aspecto parcial da invenção, um dos seus objetivos é produzir carboneto de silício puro até de alta pureza de matérias-primas claramente mais favoráveis, e superar as desvantagens existentes relacionadas ao processo dos métodos conhecidos, que separam gases sensíveis à hidrólise e de autoignição do carboneto de silício.

Foi encontrado, surpreendentemente, que por reação, misturas de dióxido de silício, em particular do óxido de silício purificado conforme a invenção, e açúcar com pirólise subsequente e/ou calcinação de alta temperatura, dependendo da proporção da mistura, um carboneto de silício de alta pureza em uma matriz de carbono e/ou carboneto de silício em uma matriz de dióxido de silício e/ou um carboneto de silício, compreendendo

carbono e/ou dióxido de silício em uma composição, podem ser produzidos com um bom custo-benefício. Preferencialmente o carboneto de silício é produzido em uma matriz de carbono. Em particular, uma partícula de carboneto de silício com uma matriz de carbono externa, preferencialmente com uma matriz de grafite na superfície interna e/ou externa da partícula, pode ser obtida.

O carboneto de silício pode ser obtido simplesmente, em forma pura, por oxidação passiva com o ar, em particular pela remoção do carbono oxidativamente. Alternativamente, o carboneto de silício pode ser ainda purificado e/ou separado pela purificação em altas temperaturas e opcionalmente sob alto vácuo. O carboneto de silício sublima em temperaturas em torno de 2800°C.

Carboneto de silício pode ser obtido em forma pura pelo pós-tratamento do carboneto de silício em uma matriz de carbono por oxidação passiva com oxigênio, ar e/ou  $\text{NO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ , por exemplo, em temperaturas em torno de 800°C. Neste processo de oxidação, carbono ou matriz contendo carbono podem ser oxidados e podem ser removidos como gás de processo do sistema, por exemplo, como monóxido de carbono. O carboneto de silício purificado então possivelmente ainda compreende uma ou mais matrizes de óxido de silício ou possivelmente pequenas quantidades de silício.

O próprio carboneto de silício é relativamente resistente à oxidação por oxigênio em temperaturas acima de 800°C. Em contato direto com oxigênio, forma uma camada de passivação de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ , "oxidação passiva"). Em temperaturas acima de aproximadamente 1600°C e com deficiência de oxigênio simultânea (pressão parcial abaixo de aproximadamente 5 kPa (50mbar)) há formação de SiO gasoso, não  $\text{SiO}_2$  similar a vidro; não há mais um efeito protetor, e SiC é rapidamente queimado ("oxidação ativa"). Esta oxidação ativa ocorre quando o oxigênio livre no sistema é exaurido.

Um produto de reação baseada em C ou um produto de reação com a matriz de carbono, em particular um produto de pirólise, obtido de acordo com a invenção contém carbono, em particular na forma de coque

e/ou negro de fumo e ácido silícico e possivelmente frações de outras formas de carbono, tais como grafite, e é especialmente baixo em impurezas, por exemplo, os elementos boro, fósforo, arsênico, ferro e alumínio e seus compostos.

5           A pirólise e/ou produto de calcinação podem ser preferencialmente usados como agente de redução na produção de carboneto de silício a partir de açúcar, coque e ácido silícico em alta temperatura. Em particular, o produto de calcinação e/ou pirólise contendo carbono ou contendo grafite de acordo com a invenção é usado, por causa  
10 de suas propriedades de condutividade, para a produção dos eletrodos de acordo com a invenção e para a produção dos eletrodos do reator de acordo com a invenção, em particular como material de eletrodo. Por exemplo, em um reator de arco, ou como catalisador e de acordo com a invenção como matéria-prima para a produção de silício puro, em particular para a produção  
15 de silício de grau solar. O carboneto de silício obtenível também pode ser usado para a produção dos refratários de alta pureza para revestimento dos reatores, um espaço de reação ou para revestimento de outras conexões, linhas de alimentação ou linhas de descarga.

          O carboneto de silício de alta pureza também pode ser usado  
20 como uma fonte de energia e/ou como aditivo para a produção de aço de alta pureza.

          A presente invenção, por isso, relaciona-se a um método para a produção de carboneto de silício puro até de alta pureza pela reação de óxido de silício, em particular óxido de silício purificado de acordo com a  
25 definição acima, em particular dióxido de silício purificado, e uma fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato, em particular uma fonte de carbono puro, em temperatura elevada, e em particular isolamento do carboneto de silício. A invenção também se relaciona a um carboneto de silício ou uma composição contendo carboneto de silício obtenível por este  
30 método e o produto de pirólise e/ou calcinação obtenível pelo método de acordo com a invenção, e em particular isolamento dos mesmos.

          A invenção refere-se a um processo comercial,

preferencialmente um comercial de larga escala para reação industrial ou pirólise e/ou calcinação industrial de um carboidrato puro ou mistura de carboidratos em temperatura elevada com adição de óxido de silício, em particular dióxido de silício purificado, e sua conversão. De acordo com uma  
5 variante especialmente preferencial do método, o processo comercial para a produção do carboneto de silício de alta pureza consiste da reação de carboidratos puros, opcionalmente de misturas de carboidratos, com óxido de silício, em particular dióxido de silício purificado, e óxido de silício formado in situ, em temperatura elevada, em particular entre 400 e 3000°C,  
10 preferencialmente em 1400 a 1800°C, especialmente preferencialmente entre aproximadamente 1450 e abaixo de aproximadamente 1600°C.

De acordo com a invenção, um carboneto de silício puro até de alta pureza é isolado opcionalmente com uma matriz de carbono e/ou matriz de óxido de silício ou uma matriz compreendendo carbono e/ou óxido de  
15 silício, em particular é isolado como produto, opcionalmente contendo silício. O carboneto de silício isolado pode ter qualquer fase cristalina, por exemplo, uma fase  $\alpha$  ou  $\beta$  de carboneto de silício ou misturas destas ou outras fases de carboneto de silício. Todas em conjunto, mais de 150 fases polimórficas do carboneto de silício são geralmente conhecidas. Preferencialmente, o  
20 carboneto de silício puro até de alta pureza obtido pelo método contém pouco se algum silício ou é somente infiltrado com silício até uma extensão pequena, em particular na faixa de 0,001 e 60% em peso, preferencialmente entre 0,01 e 50% em peso, especialmente preferencialmente entre 0,1 e 20% em peso em relação ao carboneto de silício contendo as ditas matrizes  
25 e opcionalmente silício. De acordo com a invenção, por regra nenhum silício se forma durante a calcinação ou reação em alta temperatura, porque não há nenhuma aglomeração das partículas e por regra fusão não é formada. Silício não se formaria a menos que um fundido se formasse. O conteúdo adicional de silício pode ser controlado pela infiltração com silício.

30 Carboneto de silício puro ou de alta pureza significa que um carboneto de silício como foi definido na partida da descrição sob "Definições".

Carbonetos de silício puros até de alta pureza ou composições de alta pureza podem ser obtidos usando os reagentes, a fonte contendo carboidrato de carbono e o óxido de silício usado, bem como os reatores, componentes de reator, tubos, tanques de armazenamento dos reagentes, o revestimento de reator, encamisamento e opcionalmente gases de reação ou gases inertes adicionados com a pureza necessária no método de acordo com a invenção.

O carboneto de silício puro até de alta pureza ou a composição de alta pureza de acordo com a definição acima, em particular incluindo um conteúdo de carbono; por exemplo, na forma de coque, negro de fumo, grafite; e/ou óxido de silício, em particular na forma de  $\text{SiO}_2$ , ou preferencialmente na forma de produtos da reação do óxido de silício purificado, tem um perfil de contaminação com boro e/ou fósforo ou com compostos contendo boro e/ou contendo fósforo, que para o elemento boro é preferencialmente abaixo de 100 ppm, em particular entre 10 ppm e 0,001 ppt, e para o fósforo abaixo de 200 ppm, em particular entre 20 ppm e 0,001 ppt. Preferencialmente o conteúdo de boro em um carboneto de silício está entre 7 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 6 ppm e 1 ppt, especialmente preferencialmente entre 5 ppm e 1 ppt ou menor, ou por exemplo, entre 0,001 ppm e 0,001 ppt, preferencialmente na região do limite de detecção analítica. O conteúdo de fósforo em um carboneto de silício deve estar preferencialmente entre 18 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 15 ppm e 1ppt, especialmente preferencialmente entre 10 ppm e 1 ppt ou menor. O conteúdo de fósforo está preferencialmente na região do limite de detecção analítica. As figuras em ppm, ppb e/ou ppt devem ser entendidas em todas as partes como proporções em peso, em particular em mg/kg,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ng/kg ou em mg/g,  $\mu\text{g}/\text{g}$  ou ng/g etc.

De acordo com a invenção, carboidratos ou sacarídeos; ou misturas de carboidratos ou derivados adequados de carboidratos, são usados no método de acordo com a invenção como a fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato, em particular uma fonte de carbono puro. Os carboidratos de ocorrência natural, anômeros destes,

açúcar invertido e carboidratos sintéticos podem ser usados. É também possível usar carboidratos que foram obtidos biotecnologicamente, por exemplo, por fermentação. Preferencialmente, o carboidrato ou derivado é selecionado a partir de um monossacarídeo, dissacarídeo, oligossacarídeo ou polissacarídeo ou uma mistura de pelo menos dois dos sacarídeos determinados. Especialmente preferencialmente, os seguintes carboidratos são usados no método: monossacarídeos, isto é, aldoses ou cetoses, tais como trioses, tetroses, pentoses, hexoses, heptoses, especialmente glicose e frutose, bem como oligo- e polissacarídeos baseados nos ditos monômeros, tais como lactose, maltose, sacarose, rafinose, para denominar somente alguns, e é também possível usar derivados dos carboidratos determinados, contanto que satisfaçam às exigências de pureza determinadas - mesmo incluindo celulose, derivados de celulose, amido, incluindo amilose e amilopectina, glicogênio, glicosanas e frutosanas, para mencionar somente alguns polissacarídeos. Entretanto, uma mistura de pelo menos dois dos carboidratos acima mencionados também pode ser usada como carboidrato ou componente carboidrato no método de acordo com a invenção.

Geralmente é possível usar todos os carboidratos, derivados dos carboidratos e misturas de carboidrato no método de acordo com a invenção, que são preferencialmente de pureza suficiente, em particular com respeito aos elementos boro, fósforo e/ou alumínio. O total de soma dos elementos determinados como impurezas no carboidrato ou na mistura deve ser abaixo de 100 µg/g, em particular abaixo de 100 µg/g a 0,001 µg/g, preferencialmente abaixo de 10 µg/g a 0,001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 5 µg/g a 0,01 µg/g. Os carboidratos a serem usados de acordo com a invenção consistem dos elementos carbono, hidrogênio e oxigênio e opcionalmente têm o perfil de impureza determinado.

Carboidratos consistindo nos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio opcionalmente com o perfil de impureza acima mencionado podem ser usados vantajosamente no método, se um carboneto de silício dopado ou um carboneto de silício contendo nitreto de

silício deve ser produzido. Para a produção do carboneto de silício contendo nitreto de silício, onde neste caso o nitreto de silício não é considerado como uma impureza, quitina também pode ser usada vantajosamente no método.

5 Outros carboidratos disponíveis em uma escala industrial são lactose, hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e outros excipientes de formação de comprimidos usuais, que podem ser opcionalmente usados para a formulação do óxido de silício com os açúcares cristalinos usuais.

10 Um açúcar cristalino que está disponível em quantidades econômicas, um açúcar tal que pode ser obtido, por exemplo, pela cristalização de uma solução ou de um caldo de cana-de-açúcar ou beterraba por métodos bem conhecidos, isto é, açúcar cristalino comercialmente disponível, em particular açúcar cristalino de grau alimentício, é especialmente preferencial no método de acordo com a invenção. O açúcar ou o carboidrato podem fornecer o perfil de impureza  
15 que seja adequado para o método, geralmente também ser usado naturalmente no método em forma líquida, como xarope, em fase sólida, isto é, também amorfo. Opcionalmente uma formulação e/ou etapa de secagem então é realizada anteriormente.

20 O açúcar também pode ter sido purificado anteriormente com trocadores iônicos em fase líquida, opcionalmente na água desmineralizada ou outro solvente ou mistura de solvente adequados, opcionalmente para remover impurezas particulares, que são menos facilmente separadas por cristalização. Os trocadores iônicos podem ser trocadores iônicos fortemente ácidos, fracamente ácidos, anfotéricos, neutros ou básicos. A seleção do  
25 trocador iônico apropriado, de acordo com as impurezas a serem removidas, será familiar como tal para um versado na técnica. A seguir, o açúcar pode ser cristalizado, centrifugado e/ou seco ou misturado com óxido de silício e seco. Cristalização pode realizar-se por resfriamento ou adição de um antissolvente ou por outras técnicas que são familiares para um versado na  
30 técnica. Os componentes cristalinos podem ser separados por filtração e/ou centrifugação.

De acordo com a invenção, a fonte de carbono contendo pelo

- menos um carboidrato, ou mistura de carboidratos, em particular uma fonte de carbono puro, tem o seguinte perfil de impureza: boro menos de 2 [ $\mu\text{g/g}$ ], fósforo menos de 0,5 [ $\mu\text{g/g}$ ] e alumínio menos de 2 [ $\mu\text{g/g}$ ], preferencialmente menor ou igual a 1 [ $\mu\text{g/g}$ ], em particular ferro menos de 60 [ $\mu\text{g/g}$ ],
- 5 preferencialmente o conteúdo de ferro está abaixo 10 [ $\mu\text{g/g}$ ], especialmente preferencialmente abaixo 5 [ $\mu\text{g/g}$ ]. Em conjunto, de acordo com a invenção é desejável usar carboidratos nos quais o conteúdo de impurezas, tais como boro, o fósforo, alumínio e/ou arsênico etc., esteja abaixo do limite respectivo tecnicamente possível de detecção.
- 10 Preferencialmente, a fonte de carboidrato compreendendo pelo menos um carboidrato, de acordo com a invenção o carboidrato ou a mistura de carboidratos, tem o seguinte perfil de contaminação com boro, fósforo e alumínio e opcionalmente com ferro, sódio, potássio, níquel e/ou cromo. Contaminação com boro (B) está em particular entre 5 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ ,
- 15 preferencialmente 3 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ . Contaminação com fósforo (P) está em particular entre 5 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 3 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente
- 20 abaixo de 1 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 0,5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ . Contaminação com ferro (Fe) está entre 100 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , em particular entre 55 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 1 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 0,5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ . Contaminação com sódio (Na) está em particular entre 20 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 15 a
- 25 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 12 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 10 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ . Contaminação com potássio (K) está em particular entre 30 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 25 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente
- 30 abaixo de 20 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 16 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ . Contaminação com alumínio (Al) está em particular entre 4 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 3 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção

abaixo de 1,5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ . Contaminação com níquel (Ni) está em particular entre 4 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 3 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 1,5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ . Contaminação com cromo (Cr) está em particular entre 4 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 3 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 1 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ .

De acordo com a invenção, um açúcar cristalino, por exemplo, açúcar refinado, é usado ou um açúcar cristalino é misturado com um dióxido de silício contendo água ou um sol de ácido silícico, seco e usado em forma particulada no método. Alternativamente qualquer carboidrato, em particular açúcar, açúcar invertido ou xarope é misturado com um óxido de silício seco, contendo água ou aquoso, dióxido de silício, um ácido silícico contendo água ou um sol de ácido silícico ou os componentes de óxido de silício determinados abaixo, opcionalmente secos e usados no método como partículas, preferencialmente com um tamanho de partícula de 1 nm a 10 mm.

Normalmente açúcar com um tamanho de partícula médio de 1 nm a 10  $\mu\text{m}$ , em particular 10  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ , preferencialmente 100  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$  é usado. Alternativamente, açúcar com um tamanho de partícula médio na faixa de micrômetro a milímetro pode ser usado, a faixa de 1 micrômetro a 1 mm, especialmente preferencialmente 10 micrômetros a 100 micrômetros que são preferenciais. O tamanho de partícula pode ser determinado, por exemplo, pela análise de peneira, TEM (microscopia eletrônica de transmissão), SEM (microscopia eletrônica de varredura) ou microscopia ótica. Um carboidrato dissolvido também pode ser usado como líquido, xarope, ou pasta, evaporando o solvente de alta pureza antes da pirólise. Alternativamente uma etapa de secagem pode estar incluída para recuperação solvente.

Matérias-primas preferenciais como uma fonte de carbono, em particular como uma fonte de carbono puro, são, além disso, todos os compostos orgânicos conhecidos por um versado na técnica que

compreendem pelo menos um carboidrato e satisfazem as exigências de pureza, por exemplo, soluções de carboidratos. A solução de carboidrato usada também pode ser uma solução aquosa-alcoólica ou uma solução contendo tetraetoxissilano (Dynasylan® TEOS) ou um tetraalcoxissilano, a  
5 solução sendo evaporada e/ou pirolisada antes de pirólise apropriada.

O óxido de silício ou componente óxido de silício usado é preferencialmente um SiO, especialmente preferencialmente um SiO<sub>x</sub> com x = 0,5 a 1,5, SiO, SiO<sub>2</sub>, óxido de silício (hidrato), SiO<sub>2</sub> aquoso ou contendo água, um óxido de silício em forma de ácido silícico pirogênico ou  
10 precipitado, úmido, seco ou calcinado, por exemplo, Aerosil® ou Sipernat®, ou um sol ou gel de ácido silícico, sílica vítrea porosa ou densa, areia de quartzo, fibras de vidro de quartzo, por exemplo, fibras óticas, contas de vidro de quartzo, ou misturas de pelo menos duas das formas acima mencionadas de óxido de silício. Os tamanhos de partícula dos  
15 componentes individuais são ajustados entre si de uma maneira conhecida por um versado na técnica.

Dentro do escopo da presente invenção, "sol" significa uma solução coloidal, na qual a substância sólida ou líquida é dispersada em distribuição extremamente fina em um meio sólido, líquido ou gasoso (ver  
20 também Römpp Chemie Lexikon [Römpp's Dictionary of Chemistry]).

O tamanho de partícula da fonte de carbono compreendendo um carboidrato e o tamanho de partícula do óxido de silício são em particular ajustados entre si, a fim de fornecer boa homogeneização dos componentes e previne desmistura antes ou durante o processo.

25 Preferencialmente, um ácido silícico poroso é usado, em particular com uma superfície interna de 0,1 a 800 m<sup>2</sup>/g, preferencialmente de 10 a 500 m<sup>2</sup>/g ou de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g, e em particular com um tamanho de partícula médio de 1 nm ou maior ou também de 10 nm a 10 μm, em particular ácido silícico de alta (99,9%) à ultra-alta (de 99,9999%) pureza,  
30 conteúdo total de impurezas, tais como compostos de B, P, As e Al, vantajosamente sendo menos de 10 ppm em peso em relação à composição total. A pureza é determinada pela análise de amostras conhecida por um

versado na técnica, por exemplo, pela detecção em ICP-MS (análise para a determinação de impurezas-traço). Espectrometria de spin eletrônico pode fornecer detecção particularmente sensível. A superfície interna, por exemplo, pode ser determinada usando o método de BET (DIN ISO 9277, 5 1995).

Um tamanho de partícula médio preferencial do óxido de silício está na faixa 10 nm a 1 µm, em particular de 1 a 500 µm. O tamanho de partícula pode ser determinado, por exemplo, por TEM (microscopia eletrônica de transmissão), SEM (microscopia eletrônica de varredura) ou 10 microscopia ótica.

Como óxidos de silício adequados, geralmente consideração pode ser dada a todos os compostos e/ou minerais contendo um óxido de silício, desde que sejam de uma pureza adequada para o método e portanto para o produto do método e não introduzam elementos não desejados e/ou 15 compostos no processo ou não queimem sem resíduos. Como afirmado acima, compostos ou materiais contendo óxido de silício puro ou de alta pureza são usados no método.

De acordo com a invenção, um óxido de silício purificado, correspondente à definição acima mencionada e/ou produzida conforme o 20 método parcial descrito acima, é especialmente preferencialmente usado no método para a produção do carboneto de silício.

Usando os vários óxidos de silício, em particular as várias sílicas, ácidos silícicos etc., aglomeração durante a pirólise pode variar dependendo do valor de pH da superfície de partícula. Geralmente, com 25 óxido de silício que é um pouco ácido, observamos aglomeração intensificada da partícula em consequência da pirólise. Por isso, para a produção de pirolisados e/ou produtos de calcinação com pouca aglomeração pode ser preferencial usar óxidos de silício com superfícies neutras a básicas no método, por exemplo, com valores de pH entre 7 e 14.

30 De acordo com a invenção, óxido de silício compreende um dióxido de silício, em particular um ácido silícico pirogênico ou precipitado, preferencialmente um ácido silícico pirogênico ou precipitado de pureza alta

ou mais alta, de acordo com a invenção um óxido de silício purificado. "Pureza mais alta" significa um óxido de silício, em particular um dióxido de silício no qual a contaminação do óxido de silício com boro e/ou fósforo ou para compostos contendo boro e/ou contendo fósforo para boro deve ser

5 menos de 10 ppm, em particular entre 10 ppm e 0,0001 ppt, e para fósforo deve ser menos de 20 ppm, em particular entre 10 ppm e 0,0001 ppt. O conteúdo de boro está preferencialmente entre 7 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 6 ppm e 1ppt, especialmente preferencialmente entre 5 ppm e 1 ppt ou menor, ou por exemplo, entre 0,001 ppm e 0,001 ppt,

10 preferencialmente na região do limite de detecção analítica. O conteúdo de fósforo do óxido de silício deve estar preferencialmente entre 18 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 15 ppm e 1 ppt, especialmente preferencialmente entre 10 ppm e 1 ppt ou menor. O conteúdo de fósforo está preferencialmente na região do limite de detecção analítica.

15 Óxidos de silício, tais como quartzo, quartzito e/ou dióxidos de silício produzidos de modo usual é também vantajoso. Estes podem ser os dióxidos de silício que ocorrem em modificações cristalinas, tais como morganita (calcedônia),  $\alpha$ -quartzo (quartzo de baixa temperatura),  $\beta$ -quartzo (quartzo de alta temperatura), tridimita, cristobalita, coesita, stishovita ou

20 também  $\text{SiO}_2$  amorfo, especialmente, se satisfizerem as exigências de pureza determinada. Além disso, ácidos silícicos, em particular ácidos silícicos precipitados ou géis de sílica,  $\text{SiO}_2$  pirogênico, ácido silícico pirogênico ou sílica podem ser preferencialmente usados no método e/ou

25 composição. Ácidos silícicos pirogênicos usuais são pós  $\text{SiO}_2$  amorfos em média de 5 a 50 nm de diâmetro e com uma superfície específica de 50 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . A lista acima não deve ser entendida como final, é óbvio para um versado na técnica que outras fontes de óxido de silício que sejam adequadas para o método também podem ser usadas no método, se a fonte de óxido de silício for de pureza apropriada ou for após ter sido purificada.

30 O óxido de silício, em particular  $\text{SiO}_2$  fornecido e/ou usado pode ser pulverulento, granular, poroso, espumado, como extrudado, como molde e/ou como vidros porosos opcionalmente em conjunto com outros aditivos,

em particular em conjunto com a fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato e opcionalmente um aglutinante e/ou auxiliar de molde.

Um dióxido de silício pulverulento, poroso é preferencialmente usado como material formado, em particular como extrudado ou molde, especialmente preferencialmente em conjunto com a fonte de carbono compreendendo um carboidrato em um extrudado ou molde, por exemplo, em um pélete ou briquete. Em geral, todos os reagentes sólidos, tais como dióxido de silício, e opcionalmente a fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato deve ser usada no método ou deve estar em uma composição, em uma forma que oferece a maior superfície possível para ocorrência da reação. Além disso, a porosidade aumentada é desejável para a remoção rápida dos gases do processo. Por isso, uma mistura particulada de partículas de dióxido de silício recobertas com carboidrato pode ser usada de acordo com a invenção. Esta mistura particulada é em particular empacotada, em uma modalidade especialmente preferencial, como uma composição ou kit.

As quantidades de materiais usados bem como as respectivas proporções de óxido de silício, em particular dióxido de silício e a fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato são baseadas em circunstâncias ou exigências conhecidas por um versado na técnica, por exemplo, em um processo subsequente para produção de silício, processo de sinterização, processo para produção de material de eletrodo ou eletrodos.

No método de acordo com a invenção, o carboidrato pode ser usado em uma proporção de peso de carboidrato para óxido de silício, em particular do dióxido de silício, em uma proporção de peso de 1000:0,1 a 1:1000 em relação ao peso total. Preferencialmente o carboidrato ou mistura de carboidratos são usados em uma proporção de peso para óxido de silício, em particular o dióxido de silício, de 100:1 a 1:100, especialmente preferencialmente de 50:1 a 1:5, muito especialmente, de preferência de 20:1 a 1:2, com a faixa preferencial de 2:1 a 1:1. De acordo com uma

modalidade preferencial, o carbono é usado no método, através do carboidrato, em excesso em relação ao silício a ser reagido no óxido de silício. Se o óxido de silício for usado em excesso em uma modalidade vantajosa, ao selecionar a proporção é necessário assegurar que a  
5 formação do carboneto de silício não é suprimida.

Também de acordo com a invenção, o conteúdo de carbono da fonte de carbono compreendendo um carboidrato para conteúdo de silício do óxido de silício, em particular do dióxido de silício, está em uma proporção molar de 1000:0,1 a 0,1:1000 em relação à composição total. Usando  
10 açúcares cristalinos usuais, a faixa preferencial de mols de carbono, introduzido através da fonte de carbono compreendendo um carboidrato, para mols de silício, introduzido através do composto de óxido de silício, está na faixa de 100 mol : 1 mol a 1 mol : 100 mol (C para Si nos edutos), especialmente preferencialmente C para Si está em uma proporção de 50:1  
15 a 1:50, muito especialmente, de preferência de 20:1 a 1:20, de acordo com a invenção na faixa de 3:1 a 2:1 ou até 1:1. Proporções molares são preferenciais no qual o carbono é adicionado através da fonte de carbono em proporções aproximadamente equimolares ou em excesso ao silício no óxido de silício.

20 O componente do método é normalmente projetado como um processo multiestágio. Uma primeira etapa compreende pirólise da fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato na presença de óxido de silício com grafitização, em particular há formação sobre e/ou dentro do componente óxido de silício, tal como  $\text{SiO}_x$  com  $x = 0,5$  a  $1,5$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  
25 óxido de silício (hidrato), produtos de pirólise contendo carbono, por exemplo, revestimentos contendo frações de grafite e/ou negro de fumo. A pirólise é seguida por calcinação. A pirólise e/ou a calcinação podem realizar-se sucessivamente em um reator ou separadamente entre si em reatores diferentes. Por exemplo, pirólise realiza-se em um primeiro reator, e  
30 a calcinação subsequente, por exemplo, em um forno de micro-ondas de leito fluidizado. Um versado na técnica está ciente que os ajustes do reator, vasos, alimentação e/ou linhas de descarga, e os próprios ajustes de forno

não devem contribuir para contaminação dos produtos de método.

O componente do método é em geral projetado para que o óxido de silício e a fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato, intimamente misturados, dispersados, homogeneizados ou em uma  
5 formulação, sejam alimentados em um primeiro reator de pirólise. Isto pode realizar-se continuamente ou descontinuamente. Opcionalmente, as substâncias usadas são secas antes que sejam alimentadas no reator adequado, preferencialmente água aderente ou umidade residual pode permanecer no sistema. O componente do método técnico e industrial  
10 completo é dividido em uma primeira fase, na qual pirólise se realiza, e outra fase, na qual a calcinação se realiza. A reação pode realizar-se em temperaturas que começam de 150°C, preferencialmente começando de 400 até 3000°C, com, em uma primeira etapa de pirólise (modo de baixa temperatura), uma reação que se realiza em temperaturas mais baixas, em  
15 particular em 400 a 1400°C e uma calcinação subsequente em temperaturas mais altas (modo alto e de temperatura), em particular de 1400 a 3000°C, preferencialmente de 1400 a 1800°C. A pirólise e calcinação podem realizar-se imediatamente uma após a outra em um processo, ou em duas etapas separadas. Por exemplo, o produto de método da pirólise pode ser  
20 empacotado como uma composição e usado depois por um processador adicional para a produção de carboneto de silício ou silício.

Alternativamente, a reação de óxido de silício, em particular óxido de silício purificado e a fonte de carbono compreendendo um carboidrato, em particular a fonte de carbono puro, pode começar com uma  
25 faixa de baixa temperatura, que, por exemplo, começa de 150°C, preferencialmente em 400°C e ser aumentada continuamente ou gradualmente, por exemplo, até 1800°C ou mais alta, em particular em torno de 1900°C. Este procedimento pode ser favorável para retirar os gases do processo que se formam.

30 De acordo com outro modo de processo alternativo, a reação pode realizar-se diretamente em altas temperaturas, em particular em temperaturas acima 1400°C a 3000°C, preferencialmente entre 1400°C e

1800°C, especialmente preferencialmente entre 1450 e abaixo de aproximadamente 1600°C. A fim de parar a decomposição do carboneto de silício que se formou, em caso de atmosfera de baixo oxigênio, a reação é preferencialmente realizada em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição, em particular abaixo de 1800°C, preferencialmente abaixo de 1600°C. O produto de método isolado de acordo com a invenção é o carboneto de silício de alta pureza como definido abaixo.

Pirólise apropriada (etapa de baixa temperatura) realiza-se por regra em temperaturas abaixo de aproximadamente 800°C. Dependendo do produto desejado, a pirólise pode ser realizada em pressão normal, a vácuo ou também em pressão aumentada. Se trabalhando a vácuo ou em pressão baixa, os gases do processo podem ser retirados facilmente e estruturas altamente porosas, particuladas são obtidas após pirólise. Sob condições na região da pressão normal há aglomeração normalmente aumentada das estruturas porosas, particuladas. Se a pirólise for realizada em pressões aumentadas, os produtos de reação voláteis podem condensar-se nas partículas de óxido de silício e possivelmente reagir entre si ou com grupos reativos do dióxido de silício. Por exemplo, produtos de decomposição dos carboidratos que se formam, tais como cetonas, aldeídos ou alcoóis, podem reagir com grupos hidroxilas livres das partículas de dióxido de silício. Isto reduz consideravelmente a poluição do meio-ambiente com os gases do processo. Os produtos de pirólise porosos obtidos são neste caso um pouco mais aglomerados.

Bem como pressão e temperatura, que pode ser selecionada livremente ao longo de uma larga faixa dependendo do produto de pirólise desejado, e pelo qual o ajuste exato entre si é bem conhecido por um versado na técnica, a pirólise da fonte de carbono contendo pelo menos um carboidrato podem ser ainda realizada na presença de umidade, em particular de umidade residual dos edutos, ou pela adição de umidade, na forma de água condensada, vapor ou componentes contendo hidrato, tais como  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ou outros hidratos familiares para um versado na técnica. A presença da umidade em particular tem o efeito que o carboidrato sofre a

pirólise mais prontamente, e que a pré-secagem dispendiosa dos edutos pode ser omitida. Especialmente preferencialmente, o método para a produção do carboneto de silício é realizado pela reação de óxido de silício, em particular óxido de silício purificado, e uma fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato, em particular uma fonte de carbono puro, em temperatura elevada especialmente no início da pirólise na presença da umidade, opcionalmente a umidade também é adicionada ou alimentada durante a pirólise.

Como regra, pirólise realiza-se, em particular em pelo menos um primeiro reator, no modo de baixa temperatura em torno de 700°C, normalmente entre 200°C e 1600°C, especialmente preferencialmente entre 300°C e 1500°C, em particular de 400 a 1400°C, preferencialmente um produto de pirólise contendo grafite sendo obtido. Preferencialmente a temperatura interna dos reagentes é considerada como a temperatura de pirólise. O produto de pirólise é preferencialmente obtido em temperaturas de 1300 a 1500°C.

O método é por regra realizado na faixa de baixa pressão e/ou sob atmosfera de gás inerte. Argônio ou hélio são preferenciais como gás inerte. Nitrogênio também pode ser vantajoso, ou se opcionalmente nitreto de silício fosse formar-se além de carboneto de silício ou carboneto de silício n-dopado na etapa de calcinação, que pode ser desejável dependendo de como o processo é conduzido. A fim de produzir o carboneto de silício n-dopado na etapa de calcinação, o nitrogênio pode ser adicionado ao processo na etapa de pirólise e/ou calcinação, opcionalmente também através dos carboidratos, tais como quitina. A produção de carboneto de silício especialmente p-dopado também pode ser vantajosa, e nesta exceção especial o conteúdo de alumínio, por exemplo, pode ser mais alto. Dopagem pode ser efetuada usando substâncias contendo alumínio, por exemplo, usando gás trimetilalumínio.

Dependendo da pressão no reator, os produtos de pirólise ou composições com grau variado de aglomeração e porosidade variada podem ser produzidos nesta etapa. Como regra, os produtos de pirólise obtidos sob

vácuo são menos aglomerados e têm a porosidade mais alta do que sob pressão normal ou pressão aumentada.

O tempo de pirólise pode estar entre 1 minuto e normalmente 48 horas, em particular entre 15 minutos e 18 horas, preferencialmente entre 30 minutos e aproximadamente 12 horas nas temperaturas de pirólise determinadas. A fase de aquecimento à temperatura de pirólise está por regra incluída aqui.

A faixa de pressão é normalmente 0,1 kPa a 5000 kPa (1 mbar a 50 bar), em particular 0,1 kPa a 1000 kPa (1mbar a 10 bar), preferencialmente 0,1 kPa a 500 kPa(1 mbar a 5 bar). Dependendo do produto de pirólise desejado, e a fim de minimizar a formação de gases do processo contendo carbono, no método a etapa de pirólise também pode realizar-se em uma faixa de pressão de 100 a 5000 kPa(1 a 50 bar), preferencialmente 200 a 5000 kPa(2 a 50 bar), especialmente preferencialmente 500 a 5000 kPa( 5 a 50 bar). Um versado na técnica sabe que a pressão a ser selecionada é um compromisso entre remoção de gás, aglomeração e redução dos gases do processo contendo carbono.

Pirólise dos reagentes, tais como óxido de silício e o carboidrato, é seguida pela etapa de calcinação. Calcinação (região de alta temperatura) significa uma seção do processo na qual os reagentes são substancialmente convertidos em carboneto de silício de alta pureza, opcionalmente contendo uma matriz de carbono e/ou uma matriz de óxido de silício e/ou misturas dos mesmos. Nesta etapa, há opcionalmente evaporação de água de cristalização e sinterização dos produtos do método. Por regra, a etapa de calcinação (etapa de alta temperatura) segue a pirólise diretamente, embora também possa ser realizada em um momento posterior, por exemplo, quando o produto de pirólise é vendido. As faixas de temperatura das etapas de pirólise e calcinação podem opcionalmente sobrepor-se um pouco. Calcinação é normalmente realizada em 1400 a 2000°C, preferencialmente entre 1400 a 1800°C. Se a pirólise se realizar em temperaturas abaixo de 800°C, a etapa de calcinação também pode estender-se a uma faixa de temperatura de 800°C a aproximadamente 1800°C. Esferas de óxido de

silício de alta pureza, em particular esferas de vidro de quartzo e/ou esferas de carboneto de silício ou geralmente partículas de vidro de quartzo e/ou carboneto de silício podem ser usadas no método, para transferência de calor melhorada. Preferencialmente, estes trocadores de calor são usados com fornos rotativos ou também em fornos de micro-ondas. Em fornos de micro-ondas, as micro-ondas causam a excitação nas partículas de vidro de quartzo e/ou partículas de carboneto de silício, de forma que as partículas sejam aquecidas. Preferencialmente as esferas e/ou as partículas são bem distribuídas no sistema de reação, para permitir transferência de calor uniforme.

A calcinação ou a região de alta temperatura do processo normalmente realiza-se na faixa de pressão de 0,1 kPa a 5000 kPa( 1 mbar a 50 bar), em particular entre 0,1 kPa e 100 kPa( 1 mbar e 1 bar) (pressão ambiente), em particular em 0,1 a 25 kPa(1 a 250 mbar), preferencialmente em 0,1 a 1 kPa(1 a 10 mbar). As atmosferas de gás inertes possíveis são aquelas já mencionadas. O tempo de calcinação depende da temperatura e dos reagentes usados. Por regra está entre 1 minuto e pode ser normalmente 48 horas, em particular entre 15 minutos e 18 horas, preferencialmente entre 30 minutos e aproximadamente 12 horas nas temperaturas de calcinação determinadas. A fase de aquecimento à temperatura de calcinação deve estar por regra incluída aqui.

A reação de óxido de silício e a fonte de carbono contendo um carboidrato também podem realizar-se diretamente na região de alta temperatura, e deve ser possível para os reagentes gasosos resultantes ou gases do processo serem removidos apropriadamente da zona de reação. Isto pode ser assegurado por uma carga solta ou uma carga compreendendo partes formadas do óxido de silício e/ou a fonte de carbono ou preferencialmente com partes formadas compreendendo dióxido de silício e a fonte de carbono (carboidrato). Os produtos gasosos de reação ou gases do processo que se formam podem ser, em particular, vapor, monóxido de carbono e produtos subsequentes. Em altas temperaturas, em particular na região de alta temperatura, há principalmente formação do monóxido de

carbono.

A reação para carboneto de silício em temperatura elevada, em particular na etapa de calcinação, preferencialmente realiza-se em uma temperatura de 400 a 3000°C, preferencialmente a calcinação realiza-se na  
5 faixa de alta temperatura entre 1400 e 3000°C, preferencialmente de 1400°C a 1800°C, especialmente preferencialmente entre 1450 e 1500 e 1700°C. As faixas de temperatura não devem ser limitadas àquelas reveladas, como as temperaturas alcançadas são também diretamente dependentes dos reatores usados. As temperaturas determinadas são baseadas em medidas  
10 com sensores de alta temperatura e de temperatura padrão, por exemplo, encapsulados (elemento PtRhPt) ou alternativamente a partir da temperatura de cor por comparação visual com um filamento em espiral.

Todos os reatores conhecidos por um versado na técnica de pirólise e/ou calcinação podem ser considerados como reatores para uso no  
15 método de acordo com a invenção. Por isso, todos os reatores conhecidos por um versado na técnica: os reatores de laboratório, reatores de plantas-piloto ou preferencialmente reatores industriais de larga escala, por exemplo, reator de tubo rotativo ou também reator de micro-ondas, como usado para a sinterização de cerâmica, podem ser usados para a pirólise e calcinação  
20 subsequente para formação de Sic e opcionalmente grafitização.

Os reatores de micro-ondas podem ser operados na faixa de alta frequência (faixa de HF), faixa de alta frequência sendo entendida dentro do escopo da presente invenção como 100 MHz a 100 GHz, em particular entre 100 MHz e 50 GHz ou também 100 MHz a 40 GHz. As faixas de frequência  
25 preferenciais estão aproximadamente entre 1 MHz e 100 GHz, com 10 MHz a 50 GHz sendo especialmente preferencial. Os reatores podem ser operados em paralelo. Especialmente preferencialmente, magnetrons de 2,4 MHz são usados para o método.

A reação em alta temperatura também pode realizar-se em  
30 fornos de fusão usuais para a produção de aço ou silício, tal como silício metalúrgico, ou outros fornos de fusão adequados, por exemplo, fornos de indução. O projeto dos ditos fornos de fusão, especialmente

preferencialmente fornos elétricos, que usam um arco elétrico como a fonte de energia, é suficientemente familiar para um versado na técnica e não é parte deste pedido de patente. Em caso de fornos de corrente contínua, eles têm um eletrodo de fusão e um eletrodo de fundo ou como um forno de corrente alternada normalmente tem três eletrodos de fusão. Comprimento de arco é controlado por um controlador de eletrodo. Fornos de arco são por regra baseados em um espaço de reação feito de material refratário. As matérias-primas, em particular o carboidrato pirolisado em ácido silícico/SiO<sub>2</sub>, são alimentadas no topo, onde os eletrodos de grafite para geração do arco também estão arrançados. Estes fornos são geralmente operados em temperaturas na região de 1800°C. Um versado na técnica também está ciente que os próprios ajustes de forno não devem contribuir para a contaminação do carboneto de silício produzido. Preferencialmente, a reação em alta temperatura para carboneto de silício realiza-se em um reator de acordo com a invenção e/ou com eletrodos de acordo com a invenção e/ou em um dispositivo de acordo com a invenção.

A invenção também refere-se a uma composição compreendendo carboneto de silício opcionalmente com uma matriz de carbono e/ou matriz de óxido de silício ou uma matriz compreendendo carboneto de silício, carbono e/ou óxido de silício e opcionalmente silício, que é obtível pelo componente do método de acordo com a invenção, em particular pela etapa de calcinação, e em particular é isolado. Isolamento significa que após realizar o método, a composição e/ou o carboneto de silício de alta pureza é obtido e isolado, em particular como produto. O carboneto de silício pode ser ainda fornecido com uma camada de passivação, por exemplo, contendo SiO<sub>2</sub>.

Este produto então pode servir como reagente, catalisador, material para a produção de artigos, por exemplo, filtros, artigos formados ou artigos verdes e pode ser usado em outras aplicações familiares para um versado na técnica. Outra aplicação importante é o uso da composição compreendendo carboneto de silício como iniciador de reação e/ou reagente e/ou na produção do material de eletrodo ou na produção do carboneto de

silício com coque de açúcar e ácido silícico.

A invenção também se relaciona ao produto de pirólise e opcionalmente calcinação de produto, em particular uma composição obtível pelo componente do método de acordo com a invenção e em particular a pirólise e/ou produto de calcinação isolado do método, com um conteúdo de carbono para óxido de silício, em particular do dióxido de silício, de 400:0,1 a 0,4:1000.

Preferencialmente, a condutividade dos produtos do componente do método, em particular os produtos de componente do método pulverulentos comprimidos de alta densidade, medidos entre dois eletrodos apontados, está na faixa  $\kappa$  [ $\text{m}/\Omega \cdot \text{m}^2$ ] =  $1 \cdot 10^{-1}$  a  $1 \cdot 10^{-6}$ . Uma condutividade baixa, que é diretamente correlacionada com a pureza do produto de método, é desejável para o respectivo produto de componente do método de carboneto de silício.

Preferencialmente a composição ou o produto da pirólise e/ou da calcinação têm um conteúdo de grafite de 0 a 50% em peso, preferencialmente 25 a 50% em peso em relação à composição total. De acordo com a invenção, a composição ou o produto da pirólise e/ou de calcinação têm uma proporção de carboneto de silício de 25 a 100% em peso, em particular de 30 a 50% em peso, em relação à composição total.

A invenção também refere-se a um carboneto de silício com uma matriz de carbono compreendendo coque e/ou negro de fumo e/ou grafite ou misturas dos mesmos e/ou com uma matriz de óxido de silício compreendendo dióxido de silício, ácido silícico e/ou misturas dos mesmos ou com uma mistura dos componentes acima mencionados, obtíveis pelo método de acordo com a invenção, em particular de acordo com uma das Reivindicações 1 a 10. Em particular SiC é isolado e usado ainda, como descrito abaixo. O conteúdo total dos elementos boro, fósforo, arsênico e/ou alumínio é preferencialmente abaixo de 10 ppm em peso no carboneto de silício conforme a definição da invenção.

A invenção também refere-se a um carboneto de silício opcionalmente com frações de carbono e/ou frações de óxido de silício ou

misturas, compreendendo carboneto de silício, carbono e/ou óxido de silício, em particular dióxido de silício, com um conteúdo de impurezas como definido acima.

De acordo com uma modalidade, a invenção relaciona-se ao uso  
5 de carboneto de silício ou uma composição ou um produto de pirólise e/ou de calcinação do método na produção de silício puro, em particular na produção de silício de grau solar. A invenção relaciona-se em particular ao uso na produção de silício de grau solar pela redução do dióxido de silício, em particular do óxido de silício purificado, em altas temperaturas ou na  
10 produção do carboneto de silício pelo coque de reação, em particular de coque de açúcar, e dióxido de silício, em particular um ácido silícico, preferencialmente um ácido silícico ou  $\text{SiO}_2$  - pirogênico, precipitado ou purificado por troca iônica - em altas temperaturas, como trituração de material, isolante, como refratário, tal como telha resistente ao calor, ou na  
15 produção de artigos ou na produção de eletrodos.

A invenção também refere-se ao uso de carboneto de silício ou uma composição ou um produto de pirólise e/ou de calcinação obtível pelo método de acordo com a invenção como catalisador, em particular na produção de silício, preferencialmente na produção de silício purificado, em  
20 particular na produção de silício de grau solar, em particular na produção de silício de grau solar por redução do dióxido de silício em altas temperaturas. E opcionalmente na produção de carboneto de silício para usos de semicondutor ou para uso como catalisador na produção de carboneto de silício ultrapuro, por exemplo, por purificação, ou como reagente na  
25 produção de silício ou na produção de carboneto de silício, em particular de coque, preferencialmente de coque de açúcar, e dióxido de silício, preferencialmente com ácido silícico, em altas temperaturas, ou para uso como material de artigos ou como material de eletrodo, em particular para eletrodos de forno de arco. O uso como o material de artigos, em particular  
30 eletrodos, compreende o uso do material como material para os artigos ou também o uso do material ainda processado para a produção dos artigos, por exemplo, do material sinterizado ou de materiais de trituração.

Outro objeto da invenção é o uso de pelo menos um carboidrato, em particular um carboidrato puro, na produção de carboneto de silício puro até ultrapuro, em particular carboneto de silício que pode ser isolado como produto, ou composição contendo carboneto de silício ou um produto de pirólise e/ou de calcinação contendo carboneto de silício, em particular na presença de óxido de silício, preferencialmente na presença do óxido de silício e/ou dióxido de silício.

Preferencialmente uma seleção de pelo menos um carboidrato e um óxido de silício, em particular um dióxido de silício purificado, em particular sem componentes adicionais, é usado para a produção do carboneto de silício, e o carboneto de silício, uma composição contendo carboneto de silício ou um produto de pirólise e/ou de calcinação é isolado como produto de reação.

A invenção também se relaciona ao uso de uma composição, em particular formulação, ou um kit compreendendo pelo menos um carboidrato e óxido de silício, em particular do óxido de silício purificado, no método de acordo com a invenção. Por isso, a invenção também se relaciona a um kit, contendo formulações separadas, em particular em recipientes separados, tais como vasos, bolsas e/ou latas, em particular na forma de um extrudado e/ou pó de óxido de silício, em particular de óxido de silício purificado, preferencialmente de dióxido de silício purificado, opcionalmente em conjunto com produtos de pirólise de carboidratos em  $\text{SiO}_2$  e/ou a fonte de carbono compreendendo pelo menos um carboidrato, em particular para o uso conforme o precedente. Pode ser preferencial se o óxido de silício diretamente com a fonte de carbono compreendendo um carboidrato, em particular uma fonte de carbono puro, por exemplo, impregnado com isto ou carboidrato suportado em  $\text{SiO}_2$  etc. na forma de comprimidos, como grânulos, extrudado, briquete, em particular como pélete ou briquete, está em um recipiente no kit e opcionalmente um carboidrato adicional e/ou óxido de silício como pó em um segundo recipiente.

A invenção refere-se ainda ao uso de um artigo, em particular de um produto verde, material formado, parte sinterizada, de um eletrodo, de

um componente resistente ao calor, compreendendo um carboneto de silício de acordo com a invenção ou uma composição de acordo com a invenção contendo carboneto de silício, e opcionalmente aditivos usuais adicionais, auxiliares de processamento, pigmentos ou aglutinantes no método

5 completo de acordo com a invenção. A invenção, por isso, relaciona-se a um artigo contendo um carboneto de silício de acordo com a invenção, ou que é produzido usando o carboneto de silício de acordo com a invenção e seu uso no método completo de acordo com a invenção.

10 **Uso de SiC como ativador na redução do dióxido de silício com a fonte de carbono**

Como explicado no início, carboneto de silício também pode ser adicionado no método completo de acordo com a invenção para a produção de silício puro.

De acordo com a invenção, a eficácia econômica do método

15 para a produção de silício puro é aumentada consideravelmente pela adição de um ativador, que realiza a função de um iniciador de reação, acelerador de reação e/ou como uma fonte de carbono.

Ao mesmo tempo o ativador, isto é, iniciador de reação e/ou acelerador de reação, deve ser tão puro e econômico quanto possível.

20 Iniciadores de reação e/ou aceleradores de reação especialmente preferenciais não devem por si mesmos introduzir impurezas não desejadas ou preferencialmente somente impurezas nas quantidades mínimas no fundido de silício, pelas razões declaradas no início.

O método de acordo com a invenção pode ser realizado de

25 vários modos, e de acordo com uma modalidade especialmente preferencial um óxido de silício, em particular dióxido de silício, preferencialmente um dióxido de silício purificado por precipitação ácida, é reagido em temperatura elevada, pela adição de carboneto de silício ao processo como uma fonte de carbono puro ou como ativador para o óxido de silício, de acordo com a

30 invenção para o óxido de silício purificado por precipitação, ou carboneto de silício (SiC) em uma composição contendo óxido de silício, sendo especialmente preferencial se o óxido de silício, em particular o dióxido de

silício, e o carboneto de silício forem adicionados em proporções aproximadamente estequiométricas, isto é, aproximadamente 1 mol de  $\text{SiO}_2$  para 2 mols de SiC para a produção de silício, em particular a mistura de reação para a produção de silício consiste do óxido de silício e carboneto de silício.

5 Outra vantagem deste modo de realizar o método consiste em que por adição de SiC correspondentemente menos CO é liberado por Si formado. Poluição gasosa, que limita o processo decisivamente, é dessa forma vantajosamente reduzida. Dessa forma, intensificação de processo é  
10 vantajosamente possível adicionando SiC.

De acordo com outra modalidade especialmente preferencial, o óxido de silício purificado por precipitação, em particular dióxido de silício, é reagido em temperatura elevada, onde o carboneto de silício e outra fonte de carbono puro são adicionados ao óxido de silício ou carboneto de silício e  
15 uma fonte de carbono puro, em particular uma segunda fonte de carbono puro, em uma composição contendo óxido de silício, ou são reagidos. Nesta variante a concentração do carboneto de silício pode ser reduzida a tal ponto que funciona mais como iniciador de reação e/ou acelerador de reação e menos como um reagente. Preferencialmente, aproximadamente 1 mol de  
20 dióxido de silício também pode ser reagido com aproximadamente 1 mol de carboneto de silício e aproximadamente 1 mol de uma segunda fonte de carbono no método.

De acordo com a invenção, no método para a produção de silício pela reação de óxido de silício purificado em temperatura elevada, o  
25 carboneto de silício é adicionado ao óxido de silício ou opcionalmente é adicionado em uma composição contendo óxido de silício purificado, em particular um arco elétrico é usado como fonte de energia. O alvo é para que um carboneto de silício seja adicionado como ativador, isto é, como iniciador de reação e/ou acelerador de reação e/ou como fonte de carbono, isto é,  
30 como reagente, no método e/ou seja adicionado em uma composição no método.

O carboneto de silício é dessa forma alimentado no método

separadamente. Preferencialmente, carboneto de silício é adicionado como iniciador de reação e/ou acelerador de reação no método ou na composição. Como o próprio carboneto de silício não se decompõe até que temperaturas de aproximadamente 2700 a 3070°C sejam alcançadas, foi surpreendente

5 que possa ser adicionado ao método para a produção de silício como iniciador de reação e/ou acelerador de reação ou como reagente ou também como meio de troca térmica. Inteiramente surpreendentemente, observou-se em um experimento que após disparar um arco elétrico, a reação entre dióxido de silício e carbono, em particular grafite, que inicia e prossegue

10 muito lentamente, em pequenas quantidades adicionadas do carboneto de silício pulverulento conduzido dentro de um curto momento para um aumento muito acentuado na reação. Efeitos luminosos foram observados, e surpreendentemente a reação subsequente inteira realizou-se com uma incandescência intensiva, brilhante, em particular até o final da reação.

15 Uma "adicional ou segunda fonte de carbono puro", em particular adicional ao carboneto de silício, foi definida, no contexto do método para a produção de silício, como compostos ou materiais que não consistem de carboneto de silício, não têm carboneto de silício ou não contêm carboneto de silício. Por isso, a segunda fonte de carbono não

20 consiste de carboneto de silício, não tem carboneto de silício ou não contém carboneto de silício. A função da segunda fonte de carbono é um pouco daquela de um reagente puro, ao passo que o carboneto de silício é também um iniciador de reação e/ou acelerador de reação. Como a segunda fonte de carbono, consideração pode ser dada em particular a açúcares, grafite,

25 carvão, carvão vegetal, negro de fumo, coque, antracito, lignito, carbono ativado, coque de petróleo, madeira como lasca ou péletes de madeira, cascas ou talos de arroz, fibra de carbono, fulerenos e/ou hidrocarbonetos, em particular gasosos ou líquidos, e misturas de pelo menos dois dos compostos declarados, contanto que sejam de pureza adequada e não

30 contaminem o método de compostos ou elementos indesejáveis. A segunda fonte de carbono é preferencialmente selecionada a partir dos compostos determinados. A contaminação da adicional ou segunda fonte de carbono

puro com boro e/ou fósforo ou compostos contendo boro e/ou contendo fósforo deve ser para boro abaixo de 10 ppm, em particular entre 10 ppm e 0,001 ppt, e para o fósforo abaixo de 20 ppm, em particular entre 20 ppm e 0,001 ppt, em proporções em peso. As quantidades dadas em ppm, ppb  
5 e/ou ppt devem ser entendidas em todas as partes como proporções em peso em mg/kg, µg/kg etc.

O conteúdo de boro está preferencialmente entre 7 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 6 ppm e 1 ppt, especialmente preferencialmente entre 5 ppm e 1 ppt ou menor, por exemplo, entre 0,001 ppm e 0,001 ppt,  
10 preferencialmente na região do limite de detecção analítica. O conteúdo de fósforo deve estar preferencialmente entre 18 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 15 ppm e 1ppt, especialmente preferencialmente entre 10 ppm e 1 ppt ou menor. O conteúdo de fósforo está preferencialmente na região do limite de detecção analítica. Geralmente  
15 estes valores limite são desejáveis para todos reagentes ou aditivos do método, para serem adequados para a produção do silício de grau semicondutor e/ou grau solar.

O óxido de silício purificado ou de alta pureza definido acima, em particular um dióxido de silício purificado ou de alta pureza, é  
20 preferencialmente usado como óxido de silício.

Além do óxido de silício purificado por precipitação, outros óxidos de silício puro analogamente podem ser usados no método para a produção de silício puro.

A adição de outro óxido de silício adequado adicionalmente ao  
25 óxido de silício purificado também pode ser vantajosa, ou seja, quartzo, quartzito e/ou dióxidos de silício produzidos do modo usual. Estes podem ser os dióxidos de silício que ocorrem em modificações cristalinas, tais como morganita (calcedônia), α-quartzo (quartzo de baixa temperatura), β-quartzo (quartzo de alta temperatura), tridimita, cristobalita, coesita, stishovita ou  
30 também SiO<sub>2</sub> amorfo. Além disso, ácidos silícicos, SiO<sub>2</sub> pirogênico, ácido silícico pirogênico ou sílica podem ser preferencialmente usados no método e/ou na composição. Ácidos silícicos pirogênicos usuais são pós de SiO<sub>2</sub>

amorfo tendo média de 5 a 50 nm de diâmetro e com uma superfície específica de 50 a 600 m<sup>2</sup>/g. A lista acima não deve ser entendida como final, é óbvio para um versado na técnica que outras fontes de óxido de silício adequadas para o método podem ser usadas no método e/ou na

5 composição.

Óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício purificado, e carboneto de silício e opcionalmente uma segunda fonte de carbono, em particular, uma segunda fonte de carbono puro, é preferencialmente usada no método nas seguintes proporções molares

10 determinadas e/ou% em peso, onde as figuras podem relacionar-se aos edutos e em particular à mistura de reação no método:

Para 1 mol de um óxido de silício, por exemplo, monóxido de silício, tal como Patinal®, aproximadamente 1 mol de uma segunda fonte de carbono puro e carboneto de silício em pequenas quantidades pode ser adicionado como

15 iniciadores de reação ou aceleradores de reação. Quantidades usuais de carboneto de silício como iniciador de reação e/ou acelerador de reação são aproximadamente 0,0001% em peso a 25% em peso, preferencialmente 0,0001 a 20% em peso, especialmente preferencialmente 0,0001 a 15% em peso, em particular 1 a 10 % em peso em relação ao peso total da mistura

20 de reação, em particular compreendendo óxido de silício, carboneto de silício e uma segunda fonte de carbono e opcionalmente aditivos adicionais.

Também pode ser especialmente preferencial adicionar ao método, por 1 mol de um óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício, aproximadamente 1 mol do carboneto de silício puro e

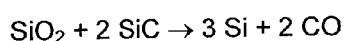
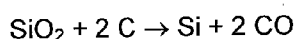
25 aproximadamente 1 mol de uma segunda fonte de carbono, em particular de carbono puro. Se um carboneto de silício contendo fibras de carbono ou compostos similares contendo carbono adicional for usado, a quantidade de uma segunda fonte de carbono em mol pode ser reduzida analogamente. Por 1 mol de dióxido de silício, aproximadamente 2 mols de uma segunda

30 fonte de carbono e carboneto de silício em pequenas quantidades podem ser adicionados como iniciador de reação ou acelerador de reação. Quantidades usuais de carboneto de silício como iniciador de reação e/ou

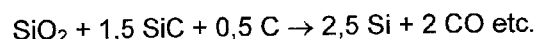
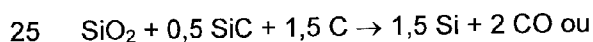
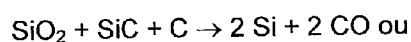
acelerador de reação são aproximadamente 0,0001% em peso a 25% em peso, preferencialmente 0,0001 a 20% em peso, especialmente preferencialmente 0,0001 a 15% em peso, em particular 1 a 10% em peso em relação ao peso total da mistura de reação, em particular  
 5 compreendendo óxido de silício, carboneto de silício e uma segunda fonte de carbono e opcionalmente aditivos adicionais.

De acordo com uma alternativa preferencial, por 1 mol do dióxido de silício, aproximadamente 2 mols de carboneto de silício podem ser usados como reagente no método e opcionalmente uma segunda fonte  
 10 de carbono pode estar presente em pequenas quantidades. Quantidades usuais da segunda fonte de carbono são aproximadamente 0,0001% em peso a 29% em peso, preferencialmente 0,001 a 25% em peso, especialmente preferencialmente 0,01 a 20% em peso, muito especialmente, de preferência entre 0,1 a 15% em peso, em particular 1 a 10% em peso em  
 15 relação ao peso total da mistura de reação, em particular compreendendo dióxido de silício, carboneto de silício e uma segunda fonte de carbono e opcionalmente aditivos adicionais.

Estequiometricamente, em particular dióxido de silício pode ser reagido com carboneto de silício e/ou uma segunda fonte de carbono de  
 20 acordo com as seguintes equações de reação:



ou



Como o dióxido de silício purificado pode reagir na proporção molar de 1 mol com 2 mols de carboneto de silício e/ou da segunda fonte de carbono, há possibilidade de controlar o método por meio da proporção  
 30 molar de carboneto de silício e a adicional ou segunda fonte de carbono puro. Preferencialmente, carboneto de silício e a segunda fonte de carbono em conjunto devem ser usados no método ou estar presentes no método

aproximadamente na proporção de 2 mols para 1 mol de dióxido de silício. Dessa forma, os 2 mols de carboneto de silício e opcionalmente a segunda fonte de carbono podem ser compostos de 2 mol de SiC a 0 mol da segunda fonte de carbono até 0,00001 mol de SiC a 1,99999 da segunda fonte de carbono (C). A proporção de carboneto de silício para a segunda fonte de carbono preferencialmente varia dentro da estequiometria de aproximadamente 2 mols para reação com aproximadamente 1 mol de dióxido de silício conforme a Tabela 1:

Tabela 1

Reação:	Dióxido de silício em mol	Carboneto de silício (SiC) em mol	Segunda fonte de carbono (C) em mol
No. 1	1	2	0
No. 2	1	1,99999	0,00001
No. ∞	1	a	a
		0,00001	1,9999
		onde SiC + C sempre juntos chegam a aproximadamente 2 mols.	

10 Por exemplo, os 2 mols de SiC e opcionalmente C em conjunto são compostos de 2 a 0,00001 mols de SiC e 0 a 1,99999 mol de C, em particular de 0,0001 a 0,5 mols de SiC e 1,9999 a 1,5 a 2 mols de C, preferencialmente 0,001 a 1 mol de SiC e 1,999 a 1 a 2 mols de C, especialmente preferencialmente 0,01 a 1,5 mols de SiC e 1,99 a 0,5 a 2

15 mols de C, em particular é preferencial no método de acordo com a invenção usar 0,1 a 1,9 mols de SiC e 1,9 a 0,1 a 2 mols de C por aproximadamente 1 mol de dióxido de silício.

Como carbonetos de silício para uso no método de acordo com a invenção ou a composição de acordo com a invenção, consideração pode ser dada preferencialmente a carbonetos de silício puros a ultrapuros

20 conforme a definição acima, e geralmente todas as fases politípicas, e opcionalmente o carboneto de silício pode ser recoberto com uma camada de passivação de SiO<sub>2</sub>. Fases politípicas individuais com estabilidade variada podem ser preferencialmente usadas no método, porque, por

25 exemplo, o curso da reação ou o início da reação no método podem ser

controlados com elas. Carboneto de silício de alta pureza é incolor e é preferencialmente usado no método. Além disso, como carboneto de silício no método ou na composição, é possível usar SiC comercial (carborundum), SiC metalúrgico, matrizes de ligação SiC, cerâmica de carboneto de silício de poro aberto ou densa, tais como carboneto de silício ligado a silicato, SiC 5 recristalizado (RSiC), carboneto de silício ligado por reação, infiltrado de silício (SiSiC), carboneto de silício sinterizado, carboneto de silício comprimido a quente (isostaticamente) (HpSiC, HiPSiC) e/ou carboneto de silício sinterizado em fase líquida (LPSSiC), compostos de carboneto de silício reforçados por fibra de carbono (CMC, compostos de matriz cerâmica) 10 e/ou misturas destes compostos, com a ressalva que a contaminação seja tão pequena que o silício produzido seja adequado para a produção de silício de grau solar e/ou silício de grau semiconductor. Os carbonetos de silício acima mencionados também podem ser adicionados ao método em 15 pequenas quantidades contanto que a contaminação total do silício puro corresponda àquela de acordo com a invenção. Por isso, carbonetos de silício também podem ser reciclados em certas quantidades no método de acordo com a invenção contanto que a contaminação total do silício puro produzido seja alcançada. Um versado na técnica está ciente que a 20 contaminação total do silício puro obtido pode ser controlada pela adição de cargas diferentes e com perfis de impureza variados.

A contaminação do carboneto de silício adequado para o método com boro e/ou fósforo ou com compostos contendo boro e/ou contendo fósforo é preferencialmente para o boro abaixo de 10 ppm, em particular 25 entre 10 ppm e 0,001 ppt, e para o fósforo abaixo de 20 ppm, em particular entre 20 ppm e 0,001 ppt. Preferencialmente o conteúdo de boro em um carboneto de silício está entre 7 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 6 ppm e 1 ppt, especialmente preferencialmente entre 5 ppm e 1 ppt ou menor, ou por exemplo, entre 0,001 ppm e 0,001 ppt, preferencialmente na região do 30 limite de detecção analítica. O conteúdo de fósforo de um carboneto de silício deve estar preferencialmente entre 18 ppm e 1 ppt, preferencialmente entre 15 ppm e 1 ppt, especialmente preferencialmente entre 10 ppm e 1 ppt

ou menor. O conteúdo de fósforo está preferencialmente na região do limite de detecção analítica.

Como carbonetos de silício estão sendo usados cada vez mais como compósitos, por exemplo, para a produção de semicondutores, material de disco de freio ou escudos de calor e outros produtos, o método  
5 de acordo com a invenção e a composição ou a formulação oferecem uma possibilidade de reciclagem elegante destes produtos após uso ou dos resíduos ou sucata que surgem em sua produção. A única exigência a ser satisfeita pelos carbonetos de silício que devem ser reciclados é a pureza  
10 suficiente para o método, e preferencialmente carbonetos de silício que satisfazem a especificação acima com respeito a boro e/ou fósforo são reciclados. O carboneto de silício pode ser adicionado ao método a) como material pulverulento ou granular e/ou como grumos e/ou b) contido em um vidro poroso, em particular vidro de quartzo, em um extrudado e/ou molde,  
15 tais como pélete ou briquete, em particular em uma formulação descrita acima, opcionalmente em conjunto com outros aditivos.

Todos os reagentes, isto é, o óxido de silício purificado, carboneto de silício e opcionalmente fontes adicionais de carbono puro, cada um separadamente ou em composições ou formulações, podem ser  
20 adicionados ao método continuamente ou descontinuamente. Preferencialmente, o carboneto de silício é adicionado nas quantidades e no curso do método até uma extensão tal que uma execução especialmente econômica do método seja alcançada. Por isso, pode ser vantajoso se o carboneto de silício for adicionado gradualmente continuamente, a fim de  
25 manter uma aceleração de reação contínua da reação. A reação pode ser realizada em fornos de fusão usuais para a produção de silício, realizado como descrito no começo. Preferencialmente o método é realizado em um dispositivo de acordo com a invenção, reator e com eletrodos de acordo com a invenção.

30 Como mencionado acima, dependendo do perfil de impureza de outros reagentes, o carboneto de silício pode ser usado como carboneto de silício, como carboneto de silício puro ou como carboneto de silício ultrapuro

ou também como uma mistura destes. Em misturas, os carbonetos de silício são preferencialmente formulados anteriormente, em particular briquetado. A regra geral é: mais contaminado o carboneto de silício, menor sua quantidade no método.

- 5 O método pode ser realizado de forma que
- a) o carboneto de silício e óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício, e opcionalmente outra fonte de carbono puro é cada um alimentado separadamente no método, em particular o espaço de reação, e opcionalmente então é misturada em conjunto e/ou
  - 10 b) o carboneto de silício em conjunto com óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício, e opcionalmente outra fonte de carbono puro em uma formulação e/ou
  - c) o óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício, em conjunto com uma fonte de carbono puro em uma formulação, em particular na forma um extrudado ou molde, preferencialmente como pélete
  - 15 ou briquete, e/ou
  - d) o carboneto de silício em uma composição com a fonte adicional de carbono puro é adicionado ou alimentado no método. Esta formulação pode compreender uma mistura física, um extrudado ou molde
  - 20 ou também um carboneto de silício reforçado por fibra de carbono.

Como já mencionado para o carboneto de silício, o carboneto de silício e/ou óxido de silício e opcionalmente pelo menos uma fonte adicional de carbono puro pode ser alimentada no método como material a ser reciclado. A única exigência imposta a todos os compostos a serem

25 reciclados consiste em que sejam de pureza suficiente para formação de um silício no método, do qual o silício de grau solar e/ou o silício de grau semicondutor podem ser produzidos.

Similarmente, no método de acordo com a invenção, além do óxido de silício purificado é também possível usar óxidos de silício de pureza

30 suficiente que devem ser reciclados. Vidros de quartzo são adequados, por exemplo, caco de vidro. Para tomar somente alguns, estes podem ser Suprasil, SQ 1, Herasil, Spektrosil A. A pureza destes vidros de quartzo pode

ser determinada por exemplo, das taxas de absorção em comprimentos de onda especificados, tais como 157 nm ou 193 nm. Por exemplo, eletrodos quase consumidos, que foram reduzidos a uma forma desejada, por exemplo, como pó, podem ser usados como a segunda fonte de carbono.

5 O silício puro produzido ou obtido com o método de acordo com a invenção é, de acordo com a invenção, opcionalmente após fusão de zona/solidificação direcional, adequada como silício de grau solar. Preferencialmente é adequado a) para processamento adicional em processos para a produção de silício de grau solar ou silício de grau  
10 semiconductor.

A contaminação do silício produzido com compostos contendo boro e/ou contendo fósforo deve corresponder ao espectro definido no início desta descrição, mas também pode ser, para boro na faixa abaixo de 10 ppm a 0,0001 ppt, em particular na faixa de 5 ppm a 0,0001 ppt,  
15 preferencialmente na faixa de 3 ppm a 0,0001 ppt ou especialmente preferencialmente na faixa de 10 ppb a 0,0001 ppt, até mais preferencialmente na faixa de 1 ppb a 0,0001 ppt e para fósforo na faixa abaixo de 10 ppm a 0,0001 ppt, em particular na faixa de 5 ppm a 0,0001 ppt, preferencialmente na faixa de 3 ppm a 0,0001 ppt ou especialmente  
20 preferencialmente na faixa de 10 ppb a 0,0001 ppt, até mais preferencialmente na faixa de 1 ppb a 0,0001ppt, determinado em proporções em peso. A faixa de impurezas geralmente não tem limite inferior, mas é determinada somente pelos limites atuais de detecção das técnicas analíticas. De acordo com a invenção, o silício puro tem o perfil da  
25 contaminação com boro, o alumínio, o cálcio, o ferro, o níquel, o fósforo, o titânio e/ou o zinco afirmaram no começo.

Vantajosamente, o silício fundido pode sofrer tratamento com metais de terras raras, a fim de remover carbono, oxigênio, nitrogênio, boro ou qualquer outra impureza que esteja presente, do silício fundido.

30 A invenção também se relaciona a uma composição que é especialmente adequada para uso no método acima mencionado para a produção de silício e cuja qualidade é preferencialmente adequada como

silício de grau solar ou para a produção de silício de grau solar e/ou silício de grau semicondutor, com a composição contendo óxido de silício e carboneto de silício e opcionalmente uma segunda fonte de carbono, em particular uma fonte de carbono puro. Aqueles determinados acima podem ser

5 considerados como óxido de silício purificado, em particular dióxido de silício, carboneto de silício e opcionalmente a segunda fonte de carbono, e preferencialmente também se satisfizerem às exigências de pureza determinadas.

O carboneto de silício também pode estar presente,

10 opcionalmente em conjunto com outros aditivos, na formulação, como descrita acima a) como pó, como grânulos e/ou como grumos e/ou b) contido em um vidro poroso, em particular vidro de quartzo, em um extrudado e/ou pélete. Em modalidades adicionais, a formulação pode conter carboneto de silício infiltrado com silício e/ou carboneto de silício

15 contendo fibras de carbono. Estas formulações devem ser preferenciais se os carbonetos de silício correspondentes forem reciclados, porque não podem ser mais usados de qualquer outro modo, por exemplo, sucata de produção ou produtos usados. Contudo que a pureza seja suficiente para o método de acordo com a invenção, deste modo é possível para carbonetos

20 de silício, cerâmica de carboneto de silício, tais como placas quentes, material de disco de freio, serem reciclados novamente. Como regra, por causa do processo de produção, estes produtos já têm pureza suficiente. A invenção, por isso, também pode relacionar-se à reciclagem de carbonetos de silício em um método para a produção de silício. Os aglutinantes

25 definidos acima, em particular os aglutinantes resistentes ao calor ou refratários, podem ser usados como aglutinantes para produção da formulação.

A invenção também refere-se ao uso do silício produzido pelo método de acordo com a invenção como material baseado de células

30 solares e/ou semicondutores ou em particular como material inicial para a produção de silício de grau solar.

**Reatores adequados para uso no método completo de acordo com a invenção**

5 A invenção também refere-se a um reator, um dispositivo e eletrodos, adequados em particular para a produção de silício de grau solar ou silício de grau semicondutor.

10 A fim de ser capaz de produzir silício de alta pureza, é necessário desenvolver fornos de redução, com os quais a contaminação com impurezas pode ser evitada até a maior extensão possível. Por regra, os reatores são no momento revestidos com refratários, tais como grafite e/ou carboneto de silício. Os eletrodos dos fornos de redução são também feitos de grafite. Grafite tem a condutividade necessária e resistência a calor. Uma desvantagem importante dos materiais está na pureza insuficiente presente. Refratários são normalmente contaminados com boro, fósforo, alumínio e ferro.

15 De acordo com uma modalidade, a invenção, por isso, refere-se a um reator que é adequado em particular para o uso com fornos de indução, corrente contínua e/ou corrente alternada, preferencialmente é adequada para a produção de silício, de acordo com a invenção da produção de silício puro, onde o reator pode corresponder ao reator 1 e/ou 2  
20 descrito abaixo. O reator de acordo com a invenção é caracterizado em que tem eletrodos de carboneto de silício ou eletrodos de carboneto de silício infiltrados com silício. O carboneto de silício infiltrado com silício dos eletrodos tem a vantagem que... em particular pela reação de  $\text{SiO}_2$ , preferencialmente de dióxido de silício purificado, e a pirólise e/ou calcinação  
25 de pelo menos uma fonte de carbono contendo carboidrato, preferencialmente uma fonte de carbono puro, em particular da seguinte pureza:

30 O conteúdo de boro, fósforo, arsênico, alumínio, ferro, sódio, potássio, níquel, e cromo é, para o carboneto de silício puro, para cada elemento preferencialmente abaixo de 5 ppm a 0,01 ppt (em peso), e para o carboneto de silício de alta pureza em particular abaixo de 2,5 ppm a 0,1 ppt. Especialmente preferencialmente, o carboneto de silício obtido após reação

de um óxido de silício e uma fonte de carboidrato puro, em particular açúcar purificado, opcionalmente com carbono e/ou matrizes  $Si_yO_z$ , tem um perfil de purificação para SiC como definido no início da descrição.

5 Especialmente preferencial carboneto de silício puro até de alta pureza ou uma composição de alta pureza contém ou consiste de carboneto de silício, carbono, óxido de silício e opcionalmente pequenas quantidades de silício, e o carboneto de silício de alta pureza ou a composição de alta pureza em particular têm um perfil da contaminação com boro, fósforo, 10 arsênico, alumínio, ferro, sódio, potássio, níquel, cromo, enxofre, bário, zircônio, zinco, titânio, cálcio, magnésio, cobre, cromo, cobalto, zinco, vanádio, manganês e/ou chumbo abaixo de 100 ppm para carboneto de silício puro, preferencialmente abaixo de 20 ppm a 0,001 ppt para carboneto de silício de alta pureza, especialmente preferencialmente entre 10 ppm e 0,001 ppt em relação à composição completa de alta pureza ou o carboneto 15 de silício de alta pureza.

Especialmente preferencialmente o carboneto de silício é obtido da reação de um óxido de silício purificado e uma fonte de carboidrato pura, em particular açúcar purificado como descrito acima. Durante a reação, o conteúdo de silício pode ser controlado pelas condições de reação ou 20 também por adição do silício separado. Preferencialmente, o carboneto de silício é produzido pelo método apresentado acima para a produção do carboneto de silício.

A pureza atingível do carboneto de silício ou do carboneto de silício infiltrado com silício como material de eletrodo corresponde à pureza 25 apresentada acima. Preferencialmente o carboneto de silício é puro a ultrapuro. Para melhora da estabilidade mecânica, os eletrodos de carboneto de silício infiltrados com silício ou os eletrodos de carboneto de silício podem ser reforçados com fibras de carbono. De acordo com a invenção, o reator para realização do método de acordo com a invenção é usado para a 30 produção de silício puro.

Um carboneto de silício puro até de alta pureza ou carboneto de silício infiltrado com silício, opcionalmente contendo carbono, em particular

como material de eletrodo ou para revestimento de um reator ou um dispositivo, é caracterizado em que o conteúdo de impurezas corresponde às faixas para SiC definido no início desta descrição, em particular o total das impurezas acima mencionadas é menor que 5 ppm, preferencialmente menor que 4 ppm, especialmente preferencialmente menor que 3 ppm, muito especialmente, de preferência entre 0,5 e 3 ppm e especialmente preferencialmente entre 1 ppm e 0,001 ppt. Um carboneto de silício com faixas preferenciais nos valores limite é considerado como de alta pureza.

Os valores limite correspondentes de alumínio, boro, cálcio, ferro, níquel, fósforo, titânio e zinco aplicam-se a um grafite de alta pureza. Estes são em particular:

- Boro abaixo de 5,5 [ $\mu\text{g/g}$ ], em particular entre 5 e 0,000001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 3 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente 2 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ ,

- Fósforo abaixo de 5,5 [ $\mu\text{g/g}$ ], 5 a 0,000001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 3 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 1 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 0,5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ .

- Alumínio entre 4 e 0,000001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 3 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 2,5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ .

- Ferro entre 100 e 0,000001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente entre 60 e 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , em particular entre 10 e 0,000001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente 2 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , muito especialmente, de preferência abaixo de 1 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo 0,5 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ .

- Sódio (Na) entre 20 e 0,000001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 15 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 12 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 10 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ ,

- Potássio (K) entre 30 e 0,000001  $\mu\text{g/g}$ , preferencialmente 25 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , especialmente preferencialmente abaixo de 20 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ , de acordo com a invenção abaixo de 16 a 0,00001  $\mu\text{g/g}$ ,

- Níquel (Ni) entre 4 e 0,000001 µg/g, preferencialmente 3 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 2 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 1,5 a 0,00001 µg/g,

- Cromo (Cr) entre 4 e 0,000001 µg/g, preferencialmente 3 a 0,00001 µg/g, especialmente preferencialmente abaixo de 2 a 0,00001 µg/g, de acordo com a invenção abaixo de 1 a 0,00001 µg/g.

Contaminação mínima com os respectivos elementos é preferencial, especialmente preferencialmente abaixo de 100 ppm, muito especialmente, de preferência abaixo de 10 ppb ou abaixo de 1 ppb.

10 Outra desvantagem dos reatores atualmente em uso é múltiplo revestimento com tijolos refratários ordinários, dos quais impurezas podem ser introduzidas no fundido de silício quente. Mesmo se os tijolos refratários não estiverem em contato direto com o fundido.

A invenção também refere-se a um reator 0, em particular para o uso com fornos industriais, por exemplo, fornos de micro-ondas, indução, corrente contínua e/ou corrente alternada, preferencialmente para a produção de silício ou metais puros e/ou ligas, em particular silício puro, onde o dito reator 0 também pode corresponder a um reator 1 e/ou 2 definido abaixo, com pelo menos o espaço de reação 1 do reator 0 ou dos reatores 0 para fusão e opcionalmente para redução, em particular do óxido de silício com pelo menos uma ou mais fontes de carbono, tendo um orifício para metal e opcionalmente um orifício para escória

- tem uma construção sanduíche com pelo menos duas camadas, em particular, a construção sanduíche é composta de uma primeira camada interna 7, outra camada externa 6 e opcionalmente camada mais externa 8,

- o espaço de reação 1 ou o reator 0 revestido internamente com uma primeira camada 6 de material refratário de alta pureza, em particular com carboneto de silício puro até de alta pureza ou grafite de alta pureza,

30 - tem uma camada mais externa 7, que funciona como um isolamento e/ou barreira de difusão contra impurezas, em particular em altas temperaturas, e

metais puros até de alta pureza, metalóides ou ligas ou misturas dos mesmos.

Uma primeira camada (7) do material refratário de alta pureza deve ser entendida como qualquer material que é adequado para o uso em  
5 altas temperaturas e tem o perfil de impureza definido. Esta primeira camada entra em contato direto com fundido de silício ou reagentes quentes. Um grafite de alta pureza ou carboneto de silício de alta pureza preferencialmente têm um perfil de impureza como definido acima. Todos os componentes ancilares e pontos de conexão ou partes de conexão do reator  
10 para a instalação completa (dispositivo) podem ter esta primeira camada (7) do material refratário de alta pureza. A primeira camada é preferencialmente segmentada, para permitir substituíbilidade parcial de segmentos queimados ou gastos, por exemplo, da cobertura de grafite de alta pureza. Sem segmentação, a primeira camada inteira teria que ser substituída se uma  
15 área local fosse danificada ou consumida pelo processo. A segmentação pode ser conectável pelo princípio sulco/mola.

A construção sanduíche tem a vantagem de acordo com a invenção que em altas temperaturas, contaminantes móveis, por exemplo, boro, de partes mais remotas da instalação podem não difundir mais até a  
20 extensão como no momento através do grafite quente ou revestimento interno de carboneto de silício em altas temperaturas no espaço de reação e dessa forma introduzir o fundido.

Na construção sanduíche, a camada externa (6) atua como um isolamento e/ou barreira de difusão contra impurezas, em particular previne  
25 difusão de boro nas altas temperaturas do reator a partir do exterior no refratário de alta pureza que a primeira camada, por exemplo, de grafite, e dessa forma no fundido de silício. A camada externa mecânica estável opcional (8) pode ser feita de materiais usuais resistentes ao calor, que devido à barreira de difusão de acordo com a invenção não estão sujeitos a  
30 exigências aumentadas com respeito à pureza.

difusão de boro nas altas temperaturas do reator a partir do exterior no refratário de alta pureza que a primeira camada, por exemplo, de grafite, e dessa forma no fundido de silício. A camada externa mecânica estável  
5 à barreira de difusão de acordo com a invenção não estão sujeitos a exigências aumentadas com respeito à pureza.

A camada mais externa 6 com a função de um isolamento e/ou barreira de difusão pode ser um vácuo ou uma parte oca com vácuo, por exemplo, uma parte oca feita de vidro de alta pureza, em particular vidro de  
10 quartzo, que é preferencialmente prateado e tem um vácuo no interior. De acordo com a invenção, a parte oca tem um vácuo e é fornecida com um espelho infravermelho no lado em direção ao espaço do reator, preferencialmente recoberto com isso. O vácuo também pode ser produzido  
15 quimicamente, em particular assim chamado de superisolamento, ao passo que a parte oca, que corresponde à camada externa 6, é prateada no lado em direção ao espaço de reação, preferencialmente com um material de reflexão de infravermelho.

Alternativamente, a primeira camada e a camada externa também podem ser unidas firmemente, para parar entrada ou escapamento  
20 de gás, em particular para ser capazes de produzir um vácuo em uma cavidade formada entre elas. Como uma alternativa para um vácuo, é também possível usar um poroso resistente ao calor, opcionalmente material similar à espuma como a camada externa do isolamento. Preferencialmente, por isso, por exemplo, a primeira camada é fornecida, em particular  
25 recoberta, com vidro de alta pureza ou cerâmica de alta pureza, possivelmente seguido por, como camada externa, uma espuma porosa de vidro, esferas de vidro ou simplesmente espaçadores de alta pureza finos, preferencialmente esferas expandidas. Em uma modalidade especialmente preferencial, esta camada é seguida por uma camada externa, que é unida à  
30 primeira camada de tal modo que a camada média (camada mais externa, por exemplo, com vidro expandido) pode adicionalmente ter um vácuo aplicado. A construção sanduíche de acordo com a invenção pode minimizar

a difusão termicamente induzida de impurezas das partes externas da instalação no espaço de reação.

Devido ao consumo do revestimento interno refratário do reator ou espaço de reação, é preferencial adaptar o tamanho do reator de forma que possa ser operado em potência entre 600 kW e abaixo de 1 MW. De acordo com a invenção, reatores industriais, em particular em uma linha de produção de um dispositivo de acordo com a invenção, reatores preferencialmente industriais de fornos de arco, em cada caso têm 100 kW a 1 MW, preferencialmente entre 600 kW e abaixo de 1 MW, especialmente preferencialmente entre 700 kW e 950 kW, especialmente preferencialmente entre 800 e 900 kW, em particular estes fornos são fechados. Para assegurar altos rendimentos conforme desejados de silício, em particular silício de grau solar, vários reatores podem ser operados em paralelo.

Geralmente os reatores também podem ser operados em paralelo se, por exemplo, forem arranjados em uma linha de processo e forem fornecidos com reagentes continuamente ou descontinuamente através de um reator precedente para a produção do carboneto de silício ou para a pirólise de carboidratos. Analogamente, alimentação com óxido de silício purificado pode realizar-se na linha de processo diretamente ou indiretamente através do carboneto de silício ou produtos de pirólise.

A invenção também refere-se a eletrodos, por exemplo, 10, em particular para uso com indução, os fornos de corrente contínua e/ou corrente alternada, em particular para a produção de silício, preferencialmente de silício puro, os ditos eletrodos contendo carboneto de silício infiltrado com silício ou carboneto de silício. A fim de melhorar as propriedades mecânicas, o carboneto de silício é preferencialmente reforçado com fibras de carbono. Além disso, o carboneto de silício pode ter componentes de grafite. O ajuste exato da composição do carboneto de silício para silício e/ou grafite e/ou fibras de carbono depende no caso individual das respectivas condições de processo desejadas, a condutividade desejada e a resistência ao calor. Eletrodos do carboneto de silício infiltrado com silício opcionalmente reforçado com fibras de grafite ou

fibras de carbono são usados de acordo com a invenção.

Em seu projeto, os eletrodos podem corresponder aos projetos usuais, para permitir impulso contínuo dos eletrodos, que são consumidos durante a redução. Por isso, por regra, os eletrodos são compostos de segmentos individuais, em particular discos, normalmente construídos como discos redondos, que se unem mas podem ser separados. Geralmente os segmentos podem ser de qualquer formato razoável e preferencialmente podem ser unidos. Normalmente, os eletrodos, por exemplo, em formato de disco têm, em um lado chato, uma ou mais projeções, que podem projetar em intervalos "negativos" correspondentes no lado chato oposto dos discos. Preferencialmente as projeções e os intervalos podem unir-se positivamente.

Os discos ou outros formatos podem ser produzidos pela produção de compactos verdes usuais e sinterização dos mesmos. A produção dos compactos verdes e aditivos de sinterização é bem conhecida por um versado na técnica. É decisivo que neste caso, a pureza dos eletrodos não é reduzida por sinterização de aditivos. É, por isso, necessário assegurar que os aditivos de sinterização somente contêm elementos não desejados dentro dos limites determinados ou permitem aos valores limite serem observados nos eletrodos produzidos.

Para uso, os eletrodos segmentados, em particular eletrodos em formato de disco, podem ser inseridos em uma parte oca, com a qual são unidos de tal modo que os eletrodos compreendendo os discos superpostos têm a condutividade e estabilidade permanentes. Por exemplo, um grande número de discos na parte oca podem estar em contato direto entre si e unidos firmemente à parte oca por têmpera, para formar um eletrodo. Como uma alternativa para intervalos, os segmentos de eletrodo podem ser aparafusados em conjunto ou podem ser unidos com conexões plugue-e-tomada ou soldando. A conectabilidade dos ditos eletrodos segmentados é familiar como tal para um versado na técnica, e deve ser dada atenção à pureza das conexões usadas.

De acordo com uma modalidade alternativa, os eletrodos segmentados são empurrados nas partes ocas feitas de silício, por exemplo,

tubos de silício puros, e em particular unidos positivamente, por exemplo, por meio de um conector plugue-e-tomada ou por soldagem pontual. Esta construção permite fácil impulso ou reposicionamento de eletrodos gastos no forno de arco, em que os segmentos do eletrodo feitos de carboneto de silício ou carboneto de silício infiltrado com silício, em particular com grafite e/ou fibras de carbono ou com matrizes C, podem ser impulsionados continuamente de cima ou de fora do forno na parte oca feita de silício. A parte oca pode ser geralmente de qualquer material adequado, com o uso de silício sendo preferencial para a produção de silício, em particular de silício puro ou de alta pureza. Em processos para a produção de aço, a parte oca também pode ser feita de outros metais adequados ou ligas dos ditos metais, por exemplo, um tubo de ferro pode receber os eletrodos de grafite de alta pureza ou eletrodos de carboneto de silício.

As exigências de pureza correspondem essencialmente às aquelas mencionadas anteriormente. Em particular, um eletrodo compreendendo carboneto de silício deve compreender carboneto de silício de alta pureza e/ou grafite de alta pureza e/ou misturas dos mesmos, em particular é também possível usar carboneto de silício infiltrado com silício de alta pureza, preferencialmente os eletrodos consistem de um ou mais dos materiais de alta pureza ou uma mistura correspondente, e os conectores podem ser feitos de outros materiais.

A invenção também refere-se a um dispositivo, em particular uma instalação, preferencialmente para a produção de silício, especialmente preferencialmente para a produção de silício puro, em particular pelo método de acordo com a invenção, o dito dispositivo tendo pelo menos um reator 1 para fusão e opcionalmente para redução, em particular de óxido de silício com pelo menos uma ou mais fontes de carbono, com um orifício para metal e opcionalmente um orifício para escória, em particular um reator de construção sanduíche de acordo com a Reivindicação 14 e em particular com eletrodos de carboneto de silício ou carboneto de silício infiltrado com silício de acordo com a Reivindicação 15, e opcionalmente tem pelo menos um reator 2 a montante do reator 1, o dito reator 2 servindo para calcinação

e/ou redução, em particular do óxido de silício com pelo menos uma ou mais fontes de carbono. O reator 2 pode ser em particular um reator de micro-ondas opcionalmente com um espaço de reator de tubo rotatório ou um leito fluidizado.

5 O dispositivo é geralmente adequado como um forno industrial, em particular é também adequado para a redução e/ou fusão de compostos metálicos ou misturas dos ditos compostos metálicos, em particular é adequado para a produção de metais puros até de alta pureza, ligas e/ou misturas dos mesmos.

10 De acordo com a invenção, cada reator 1 para a produção de silício tem uma potência de 600 kW a 1 MW, preferencialmente o reator tem uma potência de 670 kW a 990 kW, melhor ainda uma potência de 700 kW a 950 kW, de acordo com a invenção de 700 kW a 950 kW.

O reator 2 pode ser, em contraste, de maior projeto. Um reator  
15 de micro-ondas pode ser preferencialmente usado, como explicado no início, em particular, funciona na faixa de alta frequência entre 100 MHz e 100 GHz. Especialmente preferencialmente, magnetrons de 2,4 MHz são usados para o reator 2.

Foi provado vantajoso projetar os reatores 1 com as menores  
20 estimativas de potência determinadas, a fim de simplificar o acondicionamento regularmente necessário dos reatores ou do revestimento. Normalmente o objetivo é fornecer reatores ainda maiores com rendimento ainda maior. Os inventores encontraram, entretanto, que o projeto dos reatores com uma estimativa de potência como acima  
25 mencionada é mais adequado para a produção de compostos de alta pureza obtidos por fusão, por exemplo, de silício, porque os reatores, e em particular, o revestimento de reator devem ser substituídos regularmente, como é consumido no decorrer da operação contínua. Além disso, os reatores devem ser operados em condições substancialmente sem oxigênio,  
30 para minimizar a queima de grafite dos eletrodos e do revestimento interno, em particular de um revestimento interno segmentado.

De acordo com a invenção, um dispositivo, por isso, é operado

com pelo menos um, em particular, com um grande número de reatores, por exemplo, com 1 a 200, em particular, reatores 1. Um revestimento de reator, por isso, pode ser renovado regularmente, sem ter que desligar o dispositivo inteiro quando alguns reatores são rerrevestidos com material refratário.

5 Além disso, é mais fácil retirar os gases do processo nos reatores menores. Para redução rápida, o monóxido de carbono que se forma deve ser removido continuamente e prontamente do espaço de reação. A quantidade de gás do processo pode ser controlada no reator de  
10 redução para a produção de silício por meio da quantidade do carboneto de silício como ativador ou como fonte de carbono. Aumentar a quantidade do carboneto de silício reduz a quantidade do monóxido de carbono na etapa de redução na produção de silício. Além disso, a remoção dos gases do processo pode ser otimizada, que é possível pela adição de briquetes porosos e/ou um projeto menor dos reatores.

15 De acordo com a invenção, os reatores, em particular, reatores 1 e/ou 2, têm a construção sanduíche descrita acima, a fim de parar a difusão termicamente induzida de impurezas, em particular de boro, no espaço de reação. Conseqüentemente, é ainda preferencial que todas as partes do dispositivo ou instalação que são operados em altas temperaturas ou são  
20 aquecidos indiretamente a altas temperaturas tenham esta construção sanduíche. Por exemplo, na produção de silício por redução no forno de arco, temperaturas acima 1800°C são alcançadas.

Preferencialmente todas as partes do dispositivo, em particular todas as partes do dispositivo que entram em contato com os reagentes e/ou  
25 produtos de reação, preferencialmente o reator 1, o reator 2, os eletrodos, componentes ancilares, conectores e/ou tubos do dispositivo, em particular que são operados em altas temperaturas ou são aquecidos indiretamente, também por contato com gases quentes, são revestidos com material refratário de alta pureza, em particular com carboneto de silício de alta  
30 pureza ou grafite de alta pureza.

De acordo com a invenção, todas as partes do dispositivo que entram em contato com os reagentes e/ou produtos de reação, em particular

com o óxido de silício, uma fonte de carbono, gases do processo ou produtos de reação, tais como reator 1 para fusão e opcionalmente para redução de óxido de silício compreendendo um orifício para metal e opcionalmente um orifício para escória, em particular eletrodos, e  
5 opcionalmente pelo menos um reator 2 a montante do reator 1, o dito reator 2 servindo para calcinação e/ou redução de óxido de silício com pelo menos uma ou mais fontes de carbono, são revestidos com material refratário de alta pureza, em particular com carboneto de silício de alta pureza ou grafite de alta pureza. Preferencialmente, revestimento com carboneto de silício  
10 infiltrado com silício e/ou com fibras de carbono contendo grafite e/ou contendo carboneto de silício é também possível. Alternativamente, pode ser preferencial para o carboneto de silício ser de alta pureza e substancialmente livre de carbono que não está ligado no carboneto de silício.

15 Uma construção sanduíche com pelo menos duas camadas é também preferencial para todas as partes do dispositivo que são operadas em altas temperaturas, ou são aquecidas indiretamente, por exemplo, por gases quentes do processo, com a construção sanduíche, por exemplo, de uma linha de alimentação, linha de descarga ou um conector sendo  
20 revestido internamente com uma primeira camada 7 do material refratário de alta pureza, em particular, com carboneto de silício de alta pureza ou grafite de alta pureza, e tendo outra camada externa 6, que atua como isolamento e/ou a barreira de difusão contra impurezas, e opcionalmente fora da camada acima mencionada tem uma camada mecanicamente estável  
25 externa 8.

De acordo com a invenção, o material refratário de alta pureza é carboneto de silício, carboneto de silício infiltrado com silício, grafite, cada um opcionalmente reforçado com fibras de grafite e/ou fibras de carbono. O conteúdo total de impurezas, tais como boro, fósforo, alumínio, ferro é em  
30 particular abaixo de 100 ppm em peso, preferencialmente abaixo de 10 ppm em peso. O material refratário de alta pureza de acordo com a invenção tem o perfil de impureza definido no início ou a pureza definida acima para

carboneto de silício puro até de alta pureza ou grafite de alta pureza. A impureza pode ser determinada por ICP-MS, análise espectral ou medida de resistência.

5 Se o reator 1 for operado sem reator 2, uma saída de gás separada é necessária para remover os gases do processo.

O reator 2 pode ser projetado como um eixo de redução, por exemplo, pode ser eletricamente aquecido, em particular, por eletrodos, que de acordo com a invenção contêm carboneto de silício infiltrado com silício ou carboneto de silício, projetando através das paredes do eixo, de acordo  
10 com uma alternativa, o eixo de redução pode ser aquecido por um forno de micro-ondas, por exemplo, nesta modalidade pode ser projetado como uma espécie de leito fluidizado, e nesta alternativa, os gases do processo deixados no fundo do reator 1 podem ser conduzidos pelo leito fluidizado e dessa forma contribuir para o aquecimento do óxido de silício e das fontes  
15 de carbono.

#### **Método completo preferencial da produção de silício**

De acordo com uma modalidade geral da presente invenção, o método de redução do dióxido de silício purificado pode ser realizado como se segue em uma linha de processo geral.

20 Começando, por exemplo, do vidro solúvel de soluções de silicato adquirido, se as soluções de silicato já não forem de pureza suficiente, a purificação da solução de silicato pode ser realizada. Isto por exemplo, pode realizar-se, em uma primeira etapa, pela diluição da solução de silicato com água deionizada ou água destilada, separando constituintes  
25 sólidos por técnicas de filtração usuais, que são conhecidas por um versado na técnica.

A solução de silicato diluída e filtrada pode, em uma variante especial do presente método da separação de fósforo, ser conduzida sobre uma coluna de troca iônica com sais de molibdênio. Alternativamente, uma  
30 solução de silicato apropriadamente diluída também pode ser purificada por um método de EP 0 5004 467 B1 a um sol de sílica aquoso estável. O sol de sílica dessa forma obtido deve ser completamente dissolvido novamente

antes de precipitação ácida adicional e em seguida sofre a precipitação de acordo com a invenção em um agente de acidificação.

Uma vez que cada etapa de processo adicional significa despesa adicional, o método de acordo com a invenção iniciará preferencialmente de soluções de silicato usuais adquiridas e as etapas adicionais descritas anteriormente podem ser preferencialmente realizadas quando uma solução de silicato suficientemente limpa não está disponível ou é preparado pela dissolução de dióxidos de silício contaminados.

Quaisquer constituintes sólidos presentes podem ser removidos das soluções de silicato por filtração.

Óxido de silício purificado é produzido da solução de silicato por precipitação como descrito acima.

Preferencialmente, entretanto, açúcar cristalino (fonte de carbono puro) é adicionado a pelo menos uma porção deste óxido de silício, pelo menos parcialmente em estado úmido, e opcionalmente um negro térmico e siloxanos são adicionados como aglutinantes. A mistura pastosa obtida é formada, por exemplo, em uma extrusora e sofre pelo menos secagem parcial.

Os briquetes obtidos então podem ser pirolisados, para obter uma fonte de carbono puro com carbono ativo. O carbono pirolisado (carbono ativo) é adicionado ao processo subsequente para a produção de silício para melhorar a condutividade térmica e/ou elétrica.

Outra porção dos briquetes pode ser pirolisada e calcinada, para produzir briquetes contendo carboneto de silício. Estes briquetes contendo carboneto de silício são adicionados aos processos de acordo com a invenção após para reduzir a proporção de monóxido de carbono na etapa de redução atual ao silício puro. Outras funções do carboneto de silício são como um ativador, um acelerador de reação e para melhora de condutividade.

Para redução do dióxido de silício purificado, preferencialmente os briquetes contendo dióxido de silício purificado, negro térmico e/ou açúcar e briquetes a partir da pirólise acima mencionada e/ou briquetes que

sofreram pirólise e calcinação são reduzidos ao silício puro em um forno de arco a aproximadamente 1800°C. O carregamento de gás do processo com monóxido de carbono pode ser controlado diretamente por meio da adição do conteúdo de carboneto de silício. De acordo com a invenção, a reação é preferencialmente realizada em um forno de arco com um reator da construção sanduíche determinada, o revestimento interno do qual é de carboneto de silício de alta pureza. Os eletrodos usados são preferencialmente eletrodos segmentados de carboneto de silício infiltrados com silício contendo fibra de carbono. Silício fundido pode ser descarregado no orifício para metal, e pode se necessário sofrer solidificação direcional.

O silício obtido tinha pureza necessária para silício de grau solar.

O dispositivo de acordo com a invenção e o reator de acordo com a invenção são explicados abaixo, sem limitação da invenção a estas modalidades.

Dessa forma, a figura 7 mostra uma modalidade preferencial do reator de acordo com a invenção.

**Lista de símbolos de referência:**

- 0 reator
  - 1 espaço de reação
  - 2 orifício para escória
  - 3 orifício para metal
  - 4 gás residual/saída de gás
  - 5 bucha de eletrodo
  - 6 barreira de difusão, em particular com superisolamento (camada mais externa)
  - 7 revestimento do espaço de reator (primeira camada)
  - 8 veículo de corpo do reator (camada mecanicamente estável mais externa)
  - 9 cobertura do reator
  - 10 eletrodo
  - 11 inclinação hidráulica
- Um reator de acordo com a invenção 0, em particular como um

forno de arco, tem um espaço de reação 1, em que os eletrodos 10 projetam através da bucha do eletrodo 5 na cobertura de reator 9. Preferencialmente o reator tem vários eletrodos, em particular três eletrodos 10. Estes eletrodos 10 podem ser segmentados, para permitir alimentação contínua do exterior do reator 0. Para permitir os gases do processo que se formam, tais como monóxido de carbono, escapar, o reator tem uma saída de gás 4. Preferencialmente abaixo do reator, um sistema de inclinação hidráulica separado 11 é fornecido, que permite ao reator 0 ser inclinado de forma que a escória que se forma seja descarregada pelo orifício para escória 2. O silício fundido produzido é descarregado continuamente ou descontinuamente do espaço de reação 1 através do orifício para metal 3. A barreira de difusão e/ou isolamento 6 preferencialmente compreende um corpo de vidro, que é prateado em direção ao espaço de reação. O corpo de vidro 6 é especialmente preferencialmente feito do vidro de quartzo de alta pureza e/ou é fornecido com uma camada refletora de infravermelho em direção ao interior do reator. Preferencialmente, o corpo de vidro tem um vácuo no interior, em particular, um superisolamento, que, por exemplo, é produzido quimicamente. Em direção ao interior do reator, a barreira de difusão (6, camada mais externa) é fornecida com carboneto de silício de alta pureza ou grafite de alta pureza, ou também de carboneto de silício apropriadamente puro e/ou grafite puro, como revestimento de espaço de reator 7. O revestimento de espaço de reator forma a primeira camada 7. Para melhorar a economia da operação do reator e por isso aumentar a vida do revestimento espacial de reator, o último é segmentado. Os segmentos individuais da primeira camada 7 podem ser unidos destacavelmente, por um princípio sulco/mola. O reator 0 pode ser enchido continuamente ou descontinuamente. Para enchimento descontínuo, a cobertura do reator 9 pode ser aberta. Para a operação contínua, o reator pode ser fornecido com uma linha de alimentação adicional.

Os seguintes exemplos explicam o método de acordo com a invenção em mais detalhes, sem limitar a invenção a estes exemplos.

**Métodos de medida:****Determinação do valor de pH da suspensão de precipitação**

O método, baseado em DIN EN ISO 787-9, é usado para determinação do valor de pH de uma suspensão aquosa de dióxido de silício ou o valor de pH de um líquido de lavagem substancialmente livre de SiO<sub>2</sub>.

Antes da realização da medida de pH, o pH metro (de Knick, tipo: 766 pH-Meter Calimatic com sensor de temperatura) e o eletrodo de pH (cascata de medida de haste única de Schott, tipo N7680) devem ser calibrados usando soluções tamponadas a 20°C. A função de calibração deve ser selecionada tal que duas soluções tamponadas usadas incluam o valor de pH esperado da amostra (soluções tamponadas com pH 4,00 e 7,00, pH 7,00 e pH 9,00 e se necessário pH 7,00 e 12,00).

Nas etapas a) e d) do processo de precipitação para a produção de dióxido de silício purificado, a determinação do valor de pH é realizada a 20°C. Na etapa c deste método, a medida é realizada na respectiva temperatura da solução de reação. Para medida do valor de pH, o eletrodo é primeiro enxaguado com água deionizada, em seguida com um pouco da suspensão, e então é mergulhado na suspensão. Quando o pH metro indica um valor constante, o valor de pH é lido no monitor.

**20 Determinação de  $d_{50}$  de tamanho de partícula médio do dióxido de silício de alta pureza para tamanhos de partícula menores que 70  $\mu\text{m}$  com o instrumento de difração a laser Coulter LS 230****Descrição:**

A aplicação da difração a laser de acordo com o modelo Fraunhofer para determinação de tamanhos de partícula é baseada no fenômeno que partículas dispersam luz monocromática com padrão de intensidade diferente em todas as direções. Esta dispersão depende do tamanho da partícula. Menores as partículas, maiores os ângulos de dispersão.

**30 Procedimento:**

Após ligar, o instrumento de difração a laser Coulter LS 230 requer um tempo de aquecimento de 1,5 a 2,0 horas, a fim de obter valores

medidos constantes. A amostra deve ser agitada completamente antes da medida. Primeiro o programa "Coulter LS 230" é iniciado com clique duplo. Verificar se "Use Optical Bench" está ativado e se o monitor no instrumento Coulter exibe "Speed off". Apertar o botão "Drain" e mantenha-o abaixado até a água na célula de medida escorra, em seguida pressionar o botão "On" na bomba de transferência de fluido e novamente mantenha-o abaixado, até que a água corra no extravasamento do instrumento. Realizar esta operação duas vezes. Então apertar "Fill". O programa começa por conta própria e remove qualquer bolha de ar do sistema. A velocidade é automaticamente aumentada e reduzida novamente. Estabelecer a potência da bomba selecionada para a medida.

Antes da medida, é necessário estabelecer se a medida será com ou sem PIDS. Para começar a medida, selecione "Measurement" "Measuring cycle".

15 a) Medida sem PIDS

Tempo de medida é 60 segundos, tempo de espera 0 segundos. Então o modelo de cálculo formando a base da difração a laser é selecionado. Basicamente, uma medida de referência é realizada automaticamente antes de cada medida. Após medida de referência, colocar a amostra na célula de medida, até que uma concentração de 8 a 12% ser alcançada. Isto é relatado pelo programa, com "OK" aparecendo acima. Finalmente, clicar em "Ready". O programa agora realiza todas as etapas necessárias por si mesmo e, após ciclo de medida, gera uma distribuição de tamanho de partícula da amostra teste.

25 b) Medida com PIDS

Medidas com PIDS são realizadas quando a distribuição de tamanho de partícula esperada está na faixa de submícron.

Tempo de medida é 90 segundos, tempo de espera 0. Então o modelo de cálculo formando a base da difração a laser é selecionado. Basicamente, uma medida de referência é realizada automaticamente antes de cada medida. Após medida de referência, colocar a amostra na célula de medida, até que uma concentração de pelo menos 45% seja alcançada. Isto

é relatado pelo programa, com "OK" aparecendo acima. Finalmente, clicar em "Ready". O programa agora realiza todas as etapas necessárias por si mesmo e, após ciclo de medida, gera uma distribuição de tamanho de partícula da amostra teste.

5 **Determinação de  $d_{50}$  do tamanho de partícula média dos produtos em formato de "rosca" ou formato "chapéu de cogumelo"**

100 partículas representativas são selecionadas e o diâmetro de cada partícula [é medido] sob um microscópio ótico. Como as partículas podem ter formato irregular, o diâmetro é determinado no ponto com o maior diâmetro. O valor médio de todos os diâmetros de partícula determinados corresponde ao valor de  $d_{50}$ .

**Determinação da viscosidade dinâmica de soluções de silicato com o viscosímetro de queda de esfera**

A viscosidade dinâmica do vidro solúvel é determinada com o viscosímetro de queda de esfera (Viscosímetro Höppler, de Thermo Haake).

**Procedimento**

O vidro solúvel (aproximadamente  $45 \text{ cm}^3$ ) é vertido sem bolhas no tubo do viscosímetro de queda de esfera (Thermo Haake, Viscosímetro de Queda de Esfera C) para abaixo da extremidade do tubo e em seguida a esfera (Thermo Haake, conjunto de esferas tipo 800-0182, Esfera 3, densidade  $\delta_K = 8,116 \text{ g/cm}^3$ , diâmetro  $d_K = 15,599 \text{ mm}$ , constante específica  $K$  para esfera =  $0,09010 \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ ) é inserida. A temperatura do viscosímetro é ajustada acuradamente, por meio de um termostato circulante (Jalubo 4) a  $20 \pm 0,03^\circ\text{C}$ . Antes da medida, a esfera é passada uma vez pelo tubo para misturar completamente o vidro solúvel. Após uma pausa de 15 minutos, a primeira medida começa.

O elemento de medida trava na posição  $10^\circ$  definida na base do instrumento. Pelo giro do elemento de medida por  $180^\circ$ , a esfera é trazida à posição inicial da medida. O tempo  $t$  para queda através da seção de medida A-B é determinado com um cronômetro. O início do tempo de medida começa quando a borda do fundo da esfera toca a marca de avistamento anelar superior A, que deve aparecer como uma linha ao

observador. O tempo de medida termina quando a borda do fundo da esfera alcança a marca anelar inferior B, que também deve aparecer como uma linha. Pelo giro do elemento de medida por 180° novamente, a esfera cai de volta à posição inicial. Após uma pausa de 15 minutos, uma segunda medida  
5 como descrito é realizada. Repetibilidade é verificada se os valores medidos não se diferenciarem entre si em mais de 0,5%.

A viscosidade dinâmica do vidro solúvel ( $\eta_{WGL}$ ) em mPa\*s é calculada a partir da equação de valor numérico

$$\eta_{WGL} = K \cdot (\delta_K - \delta_{WGL}) \cdot t$$

10 Constante de esfera:  $K = 0,09010 \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$

Densidade da esfera:  $\delta_K = 8,116 \text{ g/cm}^3$

Densidade de vidro solúvel:  $\delta_{WGL}$  em  $\text{g/cm}^3$

$t$  = tempo de viagem da esfera, s

com uma exatidão de uma casa decimal.

15 100 mPa\*s correspondem a 1 poise.

#### **Determinação da condutividade do meio de lavagem**

Para determinação da condutividade elétrica de uma suspensão aquosa do dióxido de silício - ou a condutividade elétrica de líquido de lavagem substancialmente livre de  $\text{SiO}_2$  - a suspensão aquoso/líquido de  
20 lavagem é realizado à temperatura ambiente com base em DIN EN ISO 787-14.

#### **Determinação de velocidade de fluxo**

A velocidade de fluxo é determinada usando o fluxômetro de volume P-670-M da companhia PCE-Group com a sonda de fluxo de água. A  
25 sonda é posicionada em uma região do reator que é definida transversalmente pelo semirraio do reator  $\pm 5 \text{ cm}$  e longitudinalmente pela superfície da suspensão de alimentação/precipitação a 10 cm abaixo da superfície da suspensão de alimentação/precipitação. Leia as instruções do instrumento.

#### **Determinação de conteúdo de impurezas:**

A descrição do método para determinação de elementos-traço na sílica por espectrometria de massa-plasma por indução acoplada de alta

resolução (HR-ICPMS) (similar ao relatório de teste A080007580)

Pesar 1 a 5 g do material de amostra com uma exatidão de  $\pm 1$  mg em um béquer PFA. Adicionar 1 g de solução de manitol (aproximadamente 1%) e 25 a 30 g de ácido fluorídrico (aproximadamente 50%). Após girar brevemente, aquecer o béquer PFA em um bloco de aquecimento a 110°C, para que o silício contido na amostra como ácido hexafluorossilícico e o ácido fluorídrico em excesso lentamente se evapore. Dissolver o resíduo com 0,5 ml de ácido nítrico (aproximadamente 65%) e algumas gotas de solução de peróxido de hidrogênio (aproximadamente 30%) por aproximadamente 1 hora e ajustar até 10 g com água ultrapura.

Para determinação de elementos-traço, tomar 0,05 ml ou 0,1 ml das soluções de decomposição, transferir cada uma para um tubo de teste de polipropileno, adicionar 0,1 ml de solução de índio ( $c = 0,1$  mg/l) como padrão interno e ajustar até 10 ml com ácido nítrico diluído (aproximadamente 3%). A preparação destas duas soluções de amostra em várias diluições serve para assegurar a qualidade interna, isto é, verificação de se os erros foram feitos durante a medida ou na preparação de amostra. É em princípio também possível trabalhar com somente uma solução de amostra.

A partir de soluções estoque de multielemento ( $c = 10$  mg/l), contendo todos os elementos a serem analisados exceto índio, quatro soluções de calibração são preparadas ( $c = 0,1; 0,5; 1,0; 5,0$  µg/l), mais uma vez com adição de 0,1 ml de solução de índio ( $c = 0,1$  mg/l) para 10 ml de volume final. Além disso, soluções de valor de branco são preparadas com 0,1 ml de solução de índio ( $c = 0,1$  mg/l) para volume final de 10 ml.

Os conteúdos de elementos nas soluções de valor de branco, de calibração e de amostra são quantificados pela espectrometria de massa por indução acoplada de alta resolução (HR-ICPMS) e por calibração externa. A medida é efetuada com uma resolução de massa ( $m/\Delta m$ ) de min. 4000 ou 10000 para os elementos potássio, arsênico e selênio.

Os seguintes exemplos explicarão a presente invenção em mais detalhes mas não a limitam de nenhum modo.

### Exemplo Comparativo 1

Baseado no exemplo 1 em WO 2007/106860 A1, 397,6 g de vidro solúvel (27,2% em peso de SiO<sub>2</sub> e 8,0% em peso de Na<sub>2</sub>O) foram misturados com 2542,4g de água deionizada. O vidro solúvel diluído então

5 foi passado através de uma coluna com diâmetro interno de 41 mm e comprimento de 540 mm, enchido com 700 ml (500g de peso seco) de Amperlite IRA 743 em água. Após 13,5 min, um valor de pH de mais de 10 foi medido na saída da coluna, de forma que por este ponto do tempo o primeiro vidro solúvel passou através da coluna. A amostra de um total de

10 981 g de vidro solúvel purificado, tomada entre o 50º e 74º minuto, foi usada para os testes subsequentes.

Os dados analíticos para o vidro solúvel antes e após purificação são apresentados na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1:

Contaminante	Conteúdo em	Vidro de água antes de troca iônica	Vidro de água após troca iônica
Alumínio	ppm	31	31
Boro	ppm	< 1	< 1
Cálcio	ppm	3	3
Ferro	ppm	8	7
Níquel	ppm	< 0,3	< 0,3
Fósforo	ppm	< 10	< 10
Titânio	ppm	8	2
Zinco	ppm	< 1	< 1
Total para todos elementos medidos	ppm	66	57,5

15 Os dados na Tabela 1 mostram que a etapa descrita em WO 2007/106860 A1 como importante na purificação do vidro solúvel em Amperlite IRA 743 com o vidro solúvel comercialmente disponível não mostra nenhum efeito de purificação marcado e somente ocasiona uma melhora leve no caso do conteúdo de titânio.

20 O vidro solúvel purificado foi ainda processado, como no Exemplo 5 em WO 2007/106860 A1, a SiO<sub>2</sub>. Para isto, 700g do vidro solúvel

foram acidificados com ácido sulfúrico 10% em um frasco de fundo redondo de 2000 ml, com agitação. O valor de pH inicial foi 11,26. Após adicionar 110g de ácido sulfúrico, o ponto de gel foi alcançado em pH 7,62, e 100g de água deionizada foram adicionados para restaurar a agitabilidade da suspensão. Após adicionar um total de 113g de ácido sulfúrico, um valor de pH de 6,9 foi alcançado, e foi agitado por 10 minutos neste valor de pH. Então foi filtrado com um funil de Buchner com diâmetro de 150 mm. O produto obtido tinha filtrabilidade muito ruim. Após lavagem por cinco vezes, com 500 ml de água deionizada a cada vez, a condutividade foi 140  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . O bolo de filtro obtido foi seco durante 2,5 dias a 105°C em uma estufa de secagem de ar circulante, obtendo 25,4 g do produto seco. Os resultados analíticos são dados na Tabela 2.

#### **Exemplo 1 (de acordo com a invenção)**

1808g de vidro solúvel (27,2% em peso de  $\text{SiO}_2$  e 7,97% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e 20,1 g de solução de hidróxido de sódio de 50% foram colocados em um frasco de fundo redondo de vidro de quartzo de 4000 ml com adaptador de dois pescoços, condensador de bolas, condensador de Liebig (cada um feito de vidro borossilicato) e cilindro graduado de 500 ml para coletar o destilado. A solução de hidróxido de sódio foi adicionada para fornecer um conteúdo de  $\text{Na}_2\text{O}$  aumentado no vidro solúvel concentrado. A solução foi recoberta com nitrogênio para prevenir a reação com dióxido de carbono do ar e então foi aquecida à fervura usando uma manta de aquecimento. Após 256 ml de água terem sido destilados, o condensador Liebig foi substituído por uma rolha e a fervura foi continuada sob refluxo por 100 min adicionais. Então o vidro solúvel concentrado foi resfriado sob uma atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente e deixado repousar durante a noite. 1569 g de vidro solúvel concentrado com uma viscosidade de 537  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  (isto é, 5,37 poises) foram obtidos.

2513 g de ácido sulfúrico 16,3% e 16,1g de peróxido de hidrogênio 35% foram colocados à temperatura ambiente em um frasco de dois pescoços de vidro de quartzo de 4000 ml com agitador de vidro de precisão e funil gotejador (cada um feito de vidro borossilicato). Dentro de 3

min, 1000 ml do vidro solúvel concentrado anteriormente preparado (9,8% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 30,9% em peso de  $\text{SiO}_2$ , densidade 1,429 g/ml) foram adicionados gota a gota, para que o valor de pH permanecesse abaixo de 1. A temperatura da mistura de reação aumentou para 50°C e virou um laranja profundo. A suspensão foi agitada por 20 min adicionais e em seguida deixada que o sólido obtido decantasse.

Foi processado por decantação da solução de sobrenadante e adição de uma mistura de 500 ml de água deionizada e 50 ml de ácido sulfúrico 96% ao resíduo. Ao misturar, a suspensão foi aquecida à fervura, deixada que o sólido decantasse e o sobrenadante foi novamente decantado. Este processo de lavagem foi repetido até que o sobrenadante somente tivesse uma coloração amarela extremamente clara. Então foi lavado repetidamente com 500 ml de água deionizada cada vez, até que um valor de pH da suspensão de lavagem de 5,5 fosse alcançado. A condutividade da suspensão de lavagem foi agora 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . O sobrenadante foi decantado e o produto obtido foi seco durante a noite a 105°C em uma estufa de secagem de ar circulante. Os dados analíticos do produto obtido são mostrados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2

Contaminante	Conteúdo em	$\text{SiO}_2$ após Exemplo Comparativo 1	$\text{SiO}_2$ de acordo com a invenção após Exemplo 1
Alumínio	ppm	720	0,5
Boro	ppm	1	< 0,1
Cálcio	ppm	42	0,1
Ferro	ppm	170	0,2
Níquel	ppm	< 0,3	0,3
Fósforo	ppm	< 10	< 0,1
Titânio	ppm	57	0,4
Zinco	ppm	< 3	0,1
Sódio	ppm	6800	0,5
Potássio	ppm	34	0,3
Total para todos elementos medidos	ppm	< 7837,3	< 2,6

O dióxido de silício produzido pelo método de acordo com a invenção tem um conteúdo de impureza total - para todos os elementos medidos - de somente 2,6 ppm. Os níveis de contaminação com os elementos críticos para a produção de silício de grau solar são, como mostrados na Tabela 2, dentro de uma faixa aceitável. Pode ser visto dessa forma que com o método de acordo com a invenção - contra o ensinamento da técnica prévia - é possível produzir, sem agente quelante ou o uso de colunas de troca iônica, vidro solúvel concentrado comercialmente disponível e o ácido sulfúrico comercialmente disponível, um dióxido de silício que, com base em seu perfil de impureza, é eminentemente adequado como um material inicial para silício de grau solar.

#### **Exemplos - Pirólise**

##### **Exemplo Comparativo 2**

Açúcar refinado comercialmente disponível foi fundido em um vidro de quartzo sob gás protetor e em seguida aquecido a aproximadamente 1600°C. Houve espumação considerável da mistura de reação, parcialmente escapando - formação de caramelo também foi observada, e o produto de pirólise aderido à parede do vaso de reação (conferir Fig. 3a).

##### **Exemplo 2**

Açúcar refinado comercialmente disponível foi misturado com SiO<sub>2</sub> (Sipemat® 100) na proporção de peso 20:1, fundido e aquecido a aproximadamente 800°C. Nenhuma formação de caramelo foi observada, e nenhuma espumação ocorreu. Um produto de pirólise particulado contendo grafite foi obtido, que vantajosamente não aderiu substancialmente à parede do vaso de reação.

#### **Exemplos: Pirólise e Calcinação**

##### **Exemplo Comparativo 3:**

Açúcar refinado comercialmente disponível foi fundido em um vidro de quartzo e em seguida aquecido a aproximadamente 1600°C. Há espumação considerável da mistura de reação durante o aquecimento e um pouco escapa do vidro de quartzo. Ao mesmo tempo, formação de caramelo

é observada. O produto de pirólise formado adere à parede do vaso de reação (Fig. 3a).

**Exemplo 3a:**

Açúcar refinado comercialmente disponível foi misturado com  
5  $\text{SiO}_2$  (Sipernat® 100) em uma proporção de peso de 1,25 para 1, fundido e  
em seguida aquecido a aproximadamente  $800^\circ\text{C}$ . Formação de caramelo é  
observada, mas nenhuma espuma. Um produto de pirólise particulado  
contendo grafite é obtido, que em particular não adere à parede do vaso de  
reação (Fig. 3b). A Fig. 4 é um micrográfico do produto de pirólise do  
10 Exemplo 3a.

O produto de pirólise é distribuído sobre e presumivelmente  
também nos poros da partícula de  $\text{SiO}_2$ . A estrutura particulada é  
conservada.

**Exemplo 3b:**

Açúcar refinado comercialmente disponível foi misturado com  
15  $\text{SiO}_2$  (Sipernat® 100) em uma proporção de peso de 5 para 1, fundido e em  
seguida aquecido primeiro a aproximadamente  $800^\circ\text{C}$  e em seguida a  
aproximadamente  $1800^\circ\text{C}$ . Formação de caramelo é observada, mas não há  
nenhuma espuma. Um carboneto de silício com componentes de grafite é  
20 obtido. As Figs. 5 e 6 são os micrográficos das duas amostras do produto  
calcinado. A formação do carboneto de silício foi detectada de espectros  
XPS e determinação das energias de ligação. Além disso, estruturas de Si-O  
também foram detectadas. Concluiu-se do brilho metálico sob um  
microscópio ótico que houve formação de grafite.

**Exemplo 4:**

Uma formulação fina e particulada de açúcar, recoberto em  
partículas de  $\text{SiO}_2$ , é reagida a temperatura elevada em um forno rotatório  
com esferas de  $\text{SiO}_2$  para distribuição de calor. Por exemplo, produzido por  
dissolução de açúcar em uma solução de ácido silícico aquosa com  
30 secagem subsequente e se necessário homogeneização. Houve ainda  
umidade residual no sistema. Aproximadamente 1 kg de formulação foi  
usado.

partículas de  $\text{SiO}_2$ , é reagida a temperatura elevada em um forno rotatório com esferas de  $\text{SiO}_2$  para distribuição de calor. Por exemplo, produzido por dissolução de açúcar em uma solução de ácido silícico aquosa com secagem subsequente e se necessário homogeneização. Houve ainda  
5 umidade residual no sistema. Aproximadamente 1 kg de formulação foi usado.

O tempo de residência no forno rotatório depende do conteúdo de água da formulação fina e particulada. O forno rotatório foi equipado de uma zona de preaquecimento para secagem da formulação, então a  
10 formulação percorreu por uma zona de pirólise e calcinação com temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  a  $1800^\circ\text{C}$ . O tempo de residência incluindo a etapa de secagem, etapa de pirólise e calcinação foi aproximadamente 17 horas. Ao longo do processo, os gases do processo que se formaram, tais como vapor e  $\text{CO}$ , podem ser removidos por meios simples do forno rotatório.

15 O  $\text{SiO}_2$  usado tinha um conteúdo de boro de menos de 0,1 ppm, fósforo de menos de 0,1 ppm e um conteúdo de ferro de menos de aproximadamente 0,2 ppm. O conteúdo de ferro do açúcar foi determinado antes da formulação em menos de 0,5 ppm.

Após pirólise e calcinação, os conteúdos foram determinados  
20 novamente, com o conteúdo de boro e fósforo que é determinado abaixo de 0,1 ppm, e o conteúdo de ferro tinha aumentado para 1 ppm. O conteúdo de ferro aumentado somente pode ser explicado pelo produto entrando em contato com partes do forno que estão contaminadas com ferro.

**Exemplo 5:**

25 O exemplo 4 foi repetido, com um forno de tubo rotatório de laboratório sendo recoberto anteriormente de carboneto de silício de alta pureza. Este foi reagido em temperatura elevada com esferas de  $\text{SiO}_2$  para distribuição de calor e uma formulação fina-particulada contendo açúcar, recoberto em partículas  $\text{SiO}_2$ . Por exemplo, preparado por dissolução em  
30 açúcar em uma solução de ácido silícico aquosa com secagem subsequente e se necessário homogeneização. Houve ainda umidade residual no sistema. Aproximadamente 10 g da formulação foram usados.

O tempo de residência no forno rotatório depende do conteúdo de água da formulação fina e particulada. O forno rotatório foi equipado de uma zona de pré-aquecimento para secagem da formulação, então a formulação percorreu por uma zona de pirólise e calcinação com temperaturas de 400°C a 1800°C. O tempo de residência incluindo a etapa de secagem, etapa de pirólise e calcinação foi aproximadamente 17 horas. Ao longo do processo, os gases do processo que se formaram, tais como vapor e CO, podem ser removidos por meios simples do forno rotatório.

O SiO<sub>2</sub> usado tinha um conteúdo de boro de menos de 0,1 ppm, fósforo de menos de 0,1 ppm e um conteúdo de ferro de menos de aproximadamente 0,2 ppm. O conteúdo de ferro do açúcar foi determinado antes da formulação em menos de 0,5 ppm.

Após pirólise e calcinação, os conteúdos foram determinados novamente, com o conteúdo de boro e fósforo que é determinado abaixo de 0,1 ppm, e o conteúdo de ferro tinha aumentado para 1 ppm. O conteúdo de ferro aumentado somente pode ser explicado pelo produto entrando em contato com partes do forno que estão contaminadas com ferro.

#### **Exemplo 5:**

O exemplo 4 foi repetido, com um forno de tubo rotatório de laboratório sendo recoberto anteriormente de carboneto de silício de alta pureza. Este foi reagido em temperatura elevada com esferas de SiO<sub>2</sub> para distribuição de calor e uma formulação fina-particulada contendo açúcar, recoberto em partículas SiO<sub>2</sub>. Por exemplo, preparado por dissolução em açúcar em uma solução de ácido silícico aquosa com secagem subsequente e se necessário homogeneização. Houve ainda umidade residual no sistema. Aproximadamente 10 g da formulação foram usados.

O tempo de residência no forno rotatório depende do conteúdo de água da formulação fina-particulada. O forno rotatório foi equipado com uma zona de pré-aquecimento para secagem da formulação, então a formulação percorreu através de uma zona de pirólise e calcinação com temperaturas de 400°C a 1800°C. O tempo de residência incluindo a etapa

aproximadamente 0,2 ppm. O conteúdo de ferro do açúcar foi determinado antes da formulação em menos de 0,7 ppm.

Após pirólise e calcinação, os conteúdos no carboneto de silício foram determinados novamente e o conteúdo de boro e o fósforo foi ainda  
5 menos de 0,17 ppm ou menos de 0,15 ppm respectivamente, e além disso, o conteúdo de ferro foi determinado em menos de 0,7 ppm.

#### **Exemplo 7:**

A reação correspondente de uma formulação pirolisada de acordo com o Exemplo 3 foi realizada em um reator de micro-ondas. Para  
10 isto, aproximadamente 0,1 kg de uma formulação seca, fina-particulada de açúcar pirolisado em partículas de SiO<sub>2</sub> foram reagidos em frequências acima de 1 gigawatt para carboneto de silício em uma matriz de carbono. O tempo da reação é diretamente dependente da entrada de potência e dos reagentes.

15 Se a reação se realizar iniciando de carboidratos e partículas de SiO<sub>2</sub>, os tempos da reação são correspondentemente mais longos.

#### **Exemplo 8**

SiO<sub>2</sub> (Aerosil® OX 50) e C (grafite) foram reagidos em uma proporção de peso de aproximadamente 75:25 na presença de SiC.

20 Procedimento: um arco elétrico, que serve como fonte de energia, é disparado de maneira conhecida. A reação começa insidiosamente com a evolução de compostos gasosos entre SiO<sub>2</sub> e C. Então 1% em peso de SiC pulverulento é adicionado. Após um tempo muito curto, um aumento muito acentuado na reação pode ser observado da  
25 ocorrência de fenômenos luminosos. Após isto, a reação continuou após adição de SiC com uma incandescência laranja intensa, brilhante (aproximadamente 1000°C). O sólido obtido na realização da reação foi identificado como silício com base em sua cor tipicamente marrom-escura (M. J. Mulligan et al. Trans. Soc. Can. [3] 21 III [1927] 263/4; Gmelin 15, Part  
30 B p. 1 [1959]) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

#### **Exemplo 9**

SiO<sub>2</sub> (Aerosil® OX 50) e C foram reagidos em uma proporção

de peso de aproximadamente 65:35 na presença de SiC.

Procedimento: um arco elétrico, que serve como fonte de energia, é disparado de uma maneira conhecida. Reação entre SiO<sub>2</sub> e C começa insidiosamente. Gases evoluem para serem reconhecidos. 1% em peso de SiC pulverulento é adicionado, após um tempo curto que leva a um aumento acentuado na reação, discernível da ocorrência de efeitos luminosos. Após adição de SiC, a reação continuou por algum tempo, com uma incandescência intensa, tremulante. O sólido obtido na realização da reação foi identificado como silício por análise por SEM e EDX (espectroscopia de raio x energia-dispersiva).

#### **Exemplo Comparativo 4**

SiO<sub>2</sub> (Aerosil® OX 50) e C foram reagidos em um tubo como uma mistura 65:35 em alta temperatura (> 1700°C). A reação mal começou, e não houve progresso notável. Nenhuma incandescência brilhante foi observada.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de silício puro, caracterizado pelo fato de que compreende a redução de óxido de silício purificado por precipitação de solução aquosa, preferencialmente por precipitação de um  
5 óxido de silício dissolvido em fase aquosa em um agente de acidificação, preferencialmente um dióxido de silício purificado, com uma ou mais fontes de carbono puro.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o valor de pH durante a precipitação na suspensão de  
10 precipitação é menos de 2, preferencialmente menos de 1,5, especialmente preferencialmente menos de 1, muito especialmente preferencialmente menos de 0,5.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a fonte de carbono puro ou uma das fontes  
15 de carbono compreendem um composto orgânico de origem natural, um carboidrato, grafite, coque, carvão, negro de fumo, negro térmico, carboidrato não pirolisado, em particular, açúcar pirolisado, preferencialmente pelo fato de que um carboidrato de alta pureza ou carboidrato pirolisado de alta pureza é usado como a fonte de carbono ou  
20 como uma das fontes de carbono é usado em pelo menos uma etapa do método do método completo.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que carbono é obtido pela pirólise de carboidratos em uma etapa componente do método, usando  $\text{SiO}_2$ ,  
25 especialmente um dióxido de silício purificado por precipitação acídica, como um agente antiespumante na pirólise.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que carboneto de silício de alta pureza é preparado de dióxido de silício e carboidratos em uma etapa componente do  
30 método, e este carboneto de silício é preferencialmente usado com um ou mais dos seguintes objetivos:

a) para revestimento de componentes do reator

b) para produção de eletrodos do processo de alto-forno

c) como uma fonte de carbono para a reação com o dióxido de silício purificado por precipitação acídica

d) como um acelerador de reação para a reação de outra fonte de carbono com o dióxido de silício purificado por precipitação acídica.

5 6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que óxido de silício, preferencialmente dióxido de silício, purificado por precipitação está presente em conjunto com pelo menos uma fonte de carbono puro e opcionalmente um carboneto de silício, 10 preferencialmente carboneto de silício de alta pureza e opcionalmente silício,

a) em uma formulação compreendendo o óxido de silício purificado e pelo menos uma fonte de carbono puro e opcionalmente carboneto de silício e opcionalmente silício e/ou

b) em uma formulação compreendendo o óxido de silício purificado e opcionalmente carboneto de silício e opcionalmente silício e/ou 15

c) em uma formulação compreendendo pelo menos uma fonte de carbono puro e opcionalmente carboneto de silício e opcionalmente silício,

e as respectivas formulações opcionalmente contêm aglutinantes. 20

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a redução do óxido de silício purificado com uma ou mais fontes de carbono puro realiza-se em um forno de arco, em um reator térmico, em um forno de indução, forno rotatório e/ou em um 25 forno de micro-ondas.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a redução do óxido de silício purificado com uma ou mais fontes de carbono puro realiza-se em um espaço de reação revestido com refratários de alta pureza e opcionalmente os 30 eletrodos usados consistem em material de alta pureza.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que silício puro fundido é obtido, que

opcionalmente é ainda purificado pela fusão de zona.

10. Formulação, em particular para o método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que é uma formulação de acordo com as alternativas a), b) e/ou c), e compreende

5 a) um óxido de silício puro em conjunto com pelo menos uma fonte de carbono puro e opcionalmente um carboneto de silício e opcionalmente silício,

b) um óxido de silício puro e opcionalmente carboneto de silício e opcionalmente silício,

10 c) pelo menos uma fonte de carbono puro e opcionalmente carboneto de silício

e opcionalmente silício

e a respectiva formulação opcionalmente contém um aglutinante.

11. Reator e/ou eletrodos, em particular para uso com fornos industriais, tais como fornos de indução, de corrente contínua e/ou de corrente alternada, caracterizado pelo fato de que o reator tem eletrodos de carboneto de silício ou carboneto de silício infiltrados no silício e/ou pelo fato de que os eletrodos contêm carboneto de silício ou carboneto de silício infiltrado em silício, o carboneto de silício ou carboneto de silício infiltrado em silício preferencialmente sendo obtido pelo método como definido na reivindicação 5.

12. Reator (0), preferencialmente de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos o espaço de reação (1) do reator ou dos reatores (0) para fusão e opcionalmente para redução, em particular do óxido de silício com pelo menos uma ou mais fontes de carbono, tem um orifício para metal (3) e opcionalmente um orifício para escória (2)

- tem uma construção sanduíche com pelo menos duas camadas,

30 - e o espaço de reação (1) ou o reator é revestido internamente com uma primeira camada (7) de material refratário de alta pureza, em particular com carboneto de silício de alta pureza ou grafite de alta pureza,

- uma camada mais externa (6), que atua como um isolamento e/ou barreira de difusão contra impurezas, em particular em altas temperaturas, e

5 - opcionalmente tem no exterior uma camada mecanicamente estável mais externa (8).

10 13. Dispositivo, em particular para a produção de silício, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um reator (1) para fusão e opcionalmente para redução, em particular do óxido de silício com pelo menos uma ou mais fontes de carbono, com um orifício para metal e opcionalmente um orifício para escória, em particular como definido na reivindicação 10 ou 11 e em particular com eletrodos como definidos na reivindicação 10, e opcionalmente tem pelo menos um reator (2) a montante do reator (1), o reator (2) serve para calcinação e/ou redução, em particular do óxido de silício com pelo menos uma ou mais fontes de carbono.

15 14. Dispositivo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o reator (1), o reator (2), os eletrodos, componentes ancilares do dispositivo, conectores e/ou tubos que são operados em altas temperaturas ou são aquecidos indiretamente, são revestidos com material refratário de alta pureza, em particular com carboneto de silício de alta pureza ou grafite de alta pureza.

20 15. Uso de pelo menos um óxido de silício contendo impurezas caracterizado pelo fato de que é para a produção de silício, compreendendo as etapas seguintes,

25 I) conversão do óxido de silício contendo impurezas para um silicato dissolvido em fase aquosa,

II) adição do silicato dissolvido em fase aquosa, a uma solução aquosa, ácida, com impurezas que permanecem em solução, e um precipitado de dióxido de silício purificado é obtido,

30 III) o óxido de silício dessa forma obtido é reagido na presença de pelo menos uma ou mais fontes de carbono, e opcionalmente pela adição de um ativador, ao silício.

16. Invenção, caracterizada por quaisquer de suas

concretizações ou categorias de reivindicação englobadas pela matéria inicialmente revelada no pedido de patente ou em seus exemplos aqui apresentados.

Fig. 1a

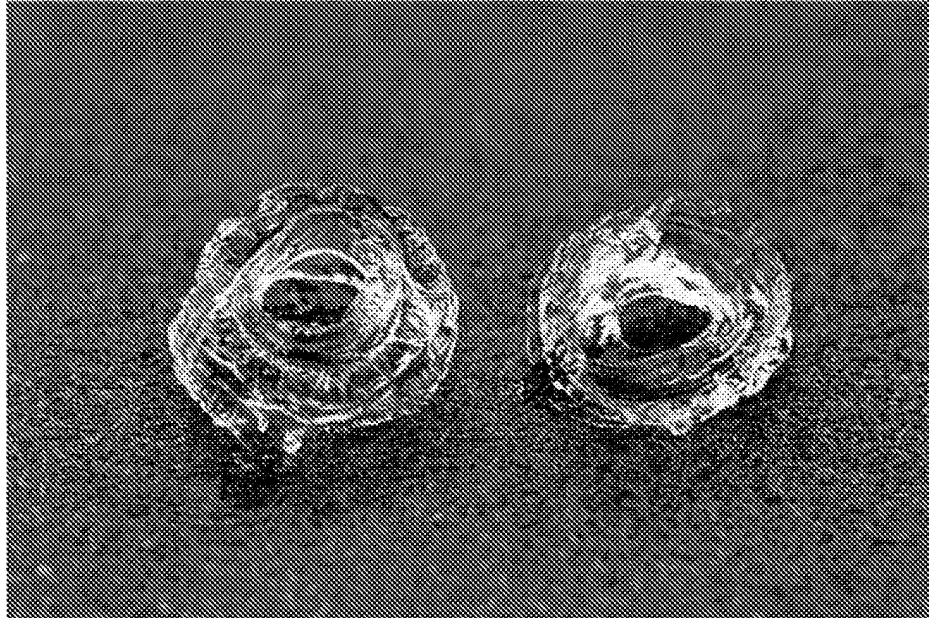


Foto das partículas não secas, formato de anel

Fig. 1b

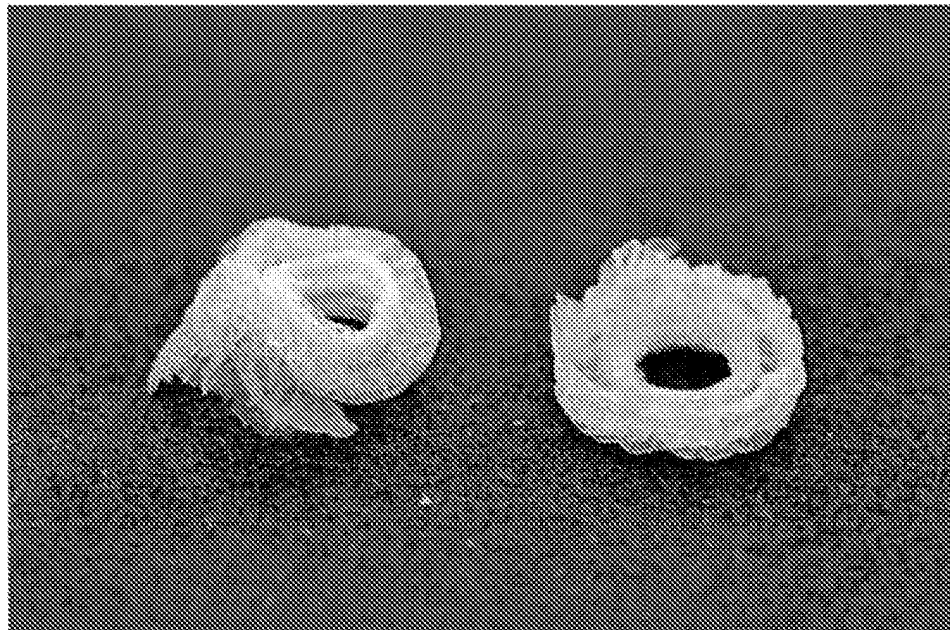


Foto das partículas secas, formato de anel

Fig. 2a

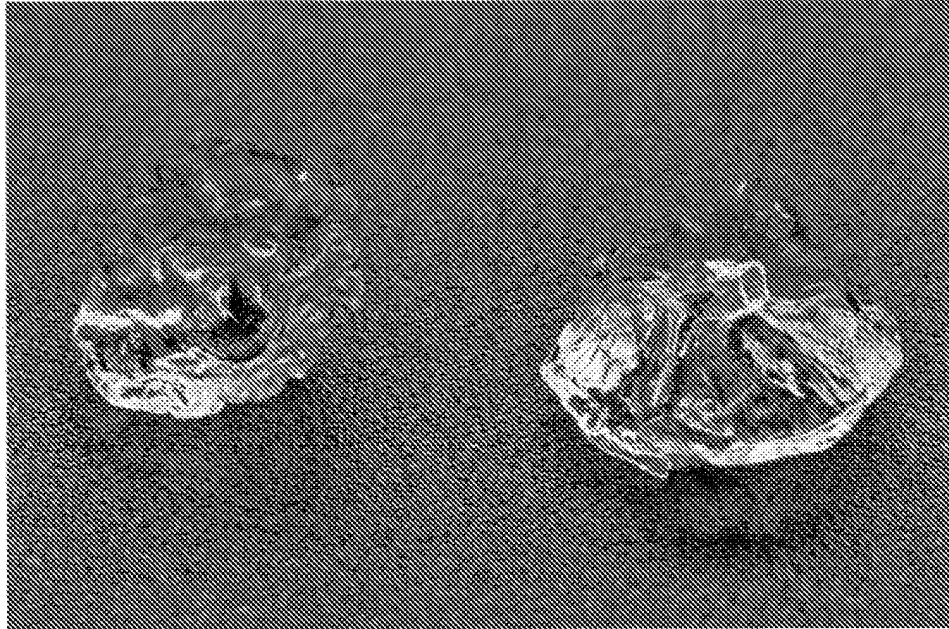


Foto das partículas não secas, formato de chapéu de cogumelo ou formato de medusa

Fig. 2b



Foto das partículas secas, formato de chapéu de cogumelo ou formato de medusa

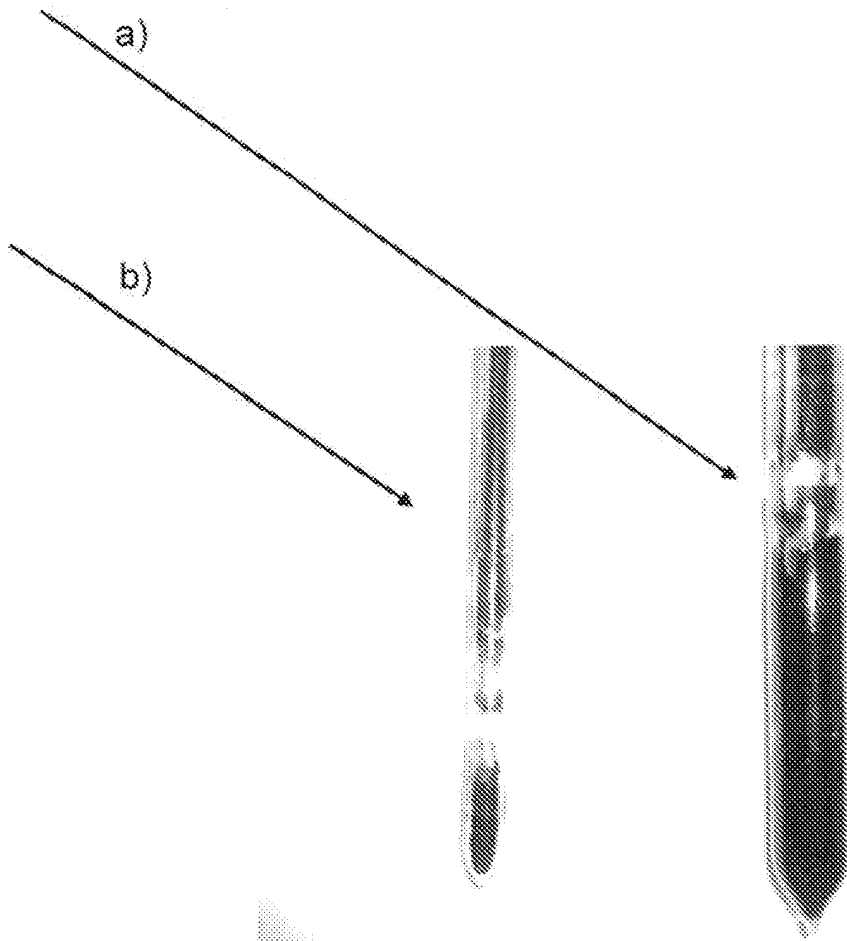
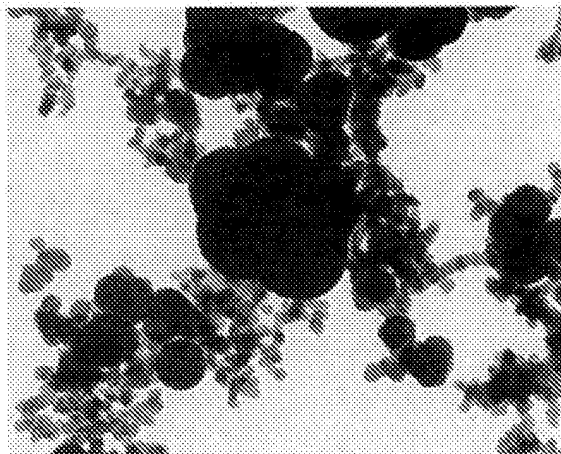


Fig.s 3a e 3b:



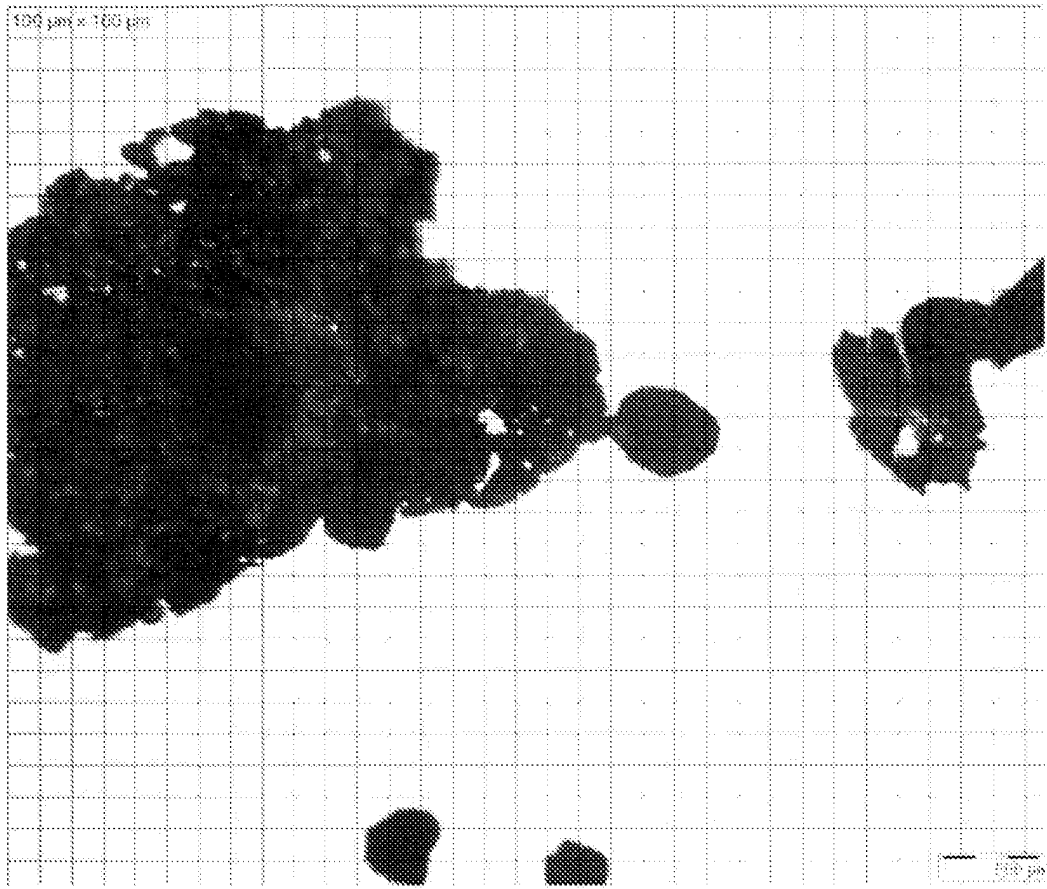


Fig. 5:

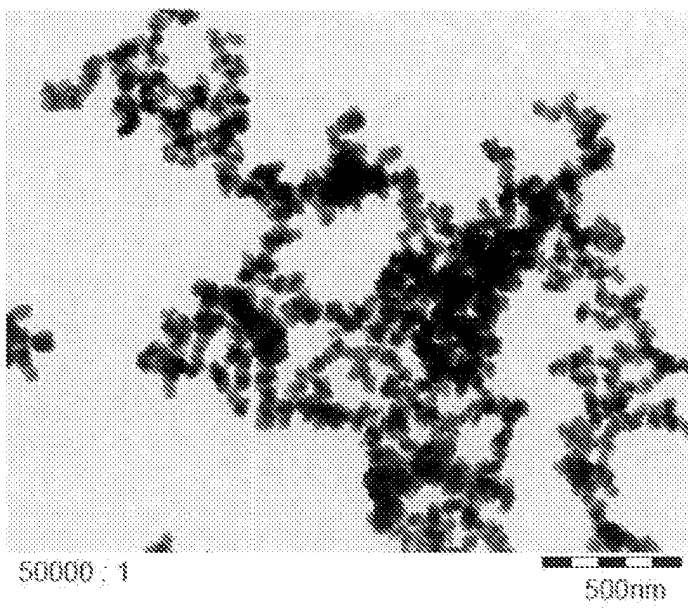


Fig 6:

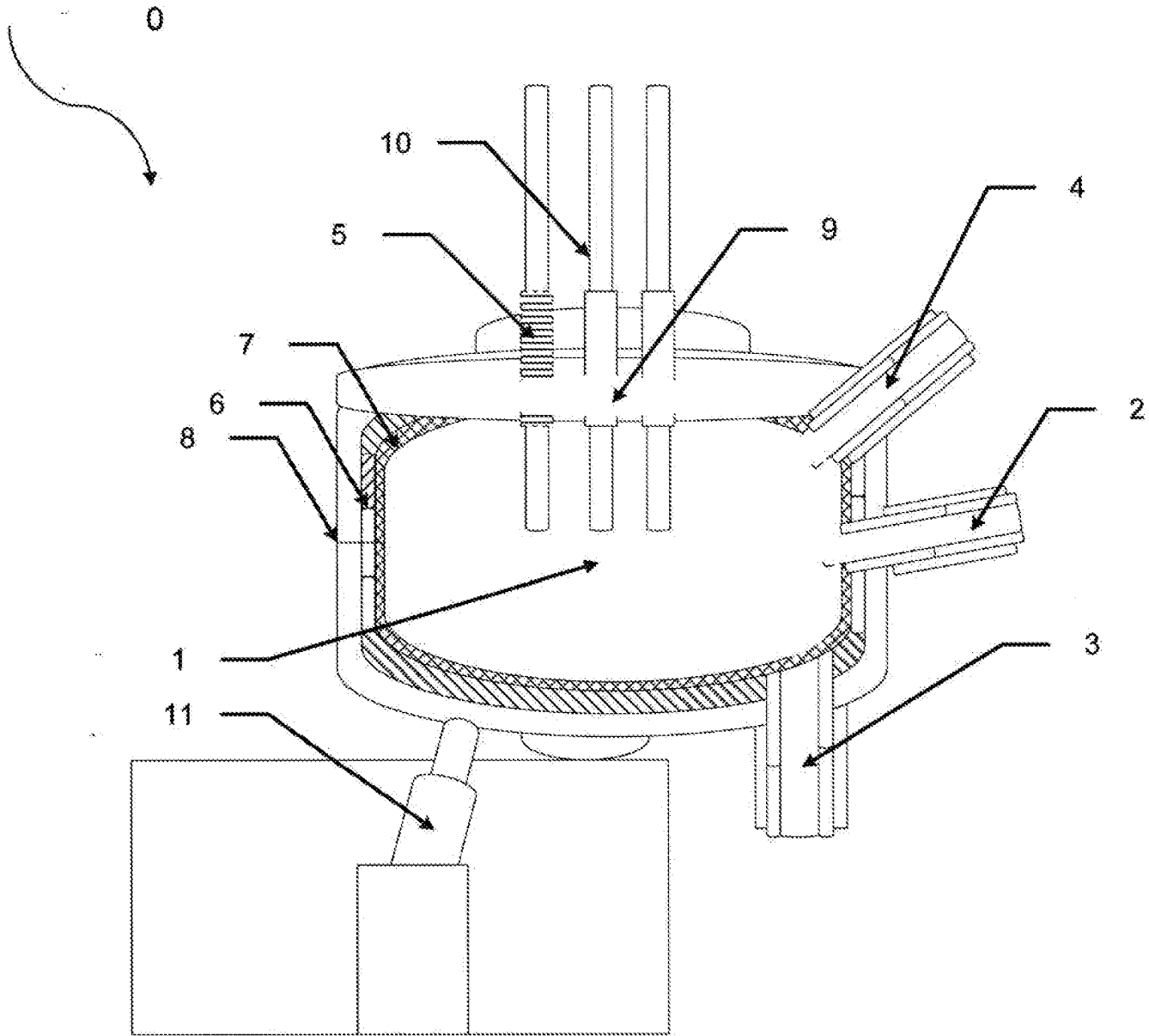


Fig. 7:

**RESUMO**

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO PURO, FORMULAÇÃO, REATOR E/OU ELETRODOS, DISPOSITIVO E USO DE ÓXIDO DE SILÍCIO NA PRODUÇÃO DE SILÍCIO"**.

- 5           A presente invenção refere-se a um método completo para produção de silício puro que é adequado para uso como silício de grau solar, compreendendo a redução de um óxido de silício, purificado por precipitação acídica a partir de uma solução aquosa de um óxido de silício dissolvido em uma fase aquosa, usando uma ou mais fontes de carbono puro, o óxido de
- 10 silício purificado sendo obtido, em particular, pela precipitação de um óxido de silício dissolvido em uma fase aquosa em um acidificante. A invenção também refere-se a uma formulação contendo um ativador e a um dispositivo para produção de silício, um reator e eletrodos.