

1、**区域熔炼**提纯法其原理是利用杂质元素在主体金属固态和熔融态中溶解度的差别，使杂质析出或改变杂质元素的分布，从而达到使主金属纯度得到提高的目的。

2、**真空蒸馏**是在真空条件下，利用主金属和杂质从同一温度下蒸气压和蒸发速度的不同，控制适当的温度，使某种物质选择性地挥发和选择性地冷凝来使金属纯化的方法。

蒸馏的主要过程是蒸发和冷凝，在一定温度下，物质都有一定的饱和蒸气压，当气压中物质分压低于它在该温度下的饱和蒸气压的蒸气压时，该物质便不断蒸发。蒸发的条件是不断供给被蒸发物质热量，并排出产生的气体；冷凝是蒸发的逆过程，气态物质的饱和蒸气压随温度下降而降低，当气态组分的分压大于它在冷凝温度下的饱和蒸气压时，这种物质便冷凝成液相(或固相)，为使冷凝过程进行到底，必须及时排出冷凝放出的热量。

3、**固相电解法**，将待提纯原料置于超高真空或惰性气氛下，用大电流通过棒状金属试样，加热金属到炽热状态，保持温度为 $(0.6\sim 0.9)T_m$ (T_m 为金属熔点)，金属晶格内的杂质元素离子在电场作用下发生顺序迁移，如氧、氢、氮等非金属杂质则富集在阳极，金属杂质则向阴极移动，阴极端部至金属料长 $1/3$ 部位的金属得到提纯。该法主要应用于用化学精炼法难以提纯的活泼金属，如Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、U、Mo等金属。

4、**定向结晶**的实质是把一狭长的金属锭全部熔化，然后按一定速度从一端向另一端缓慢冷却而凝固。金属中分配系数 $k < 1$ 的杂质富集到锭尾， $k > 1$ 的杂质富集到锭首。定向结晶熔炼系在真空或者氢气氛中进行。

区熔与定向结晶的不同之处是，在结晶开始前，不将整个金属锭熔化，而只是用加热环熔化锭的一部分。

5、**电解精炼法**提纯制备高纯金属的原理是利用杂质金属的分解电压与在阴极上的析出电位之间的差异而达到提纯的目的。电解时，电极电位比提纯金属正的杂质在阳极脱落，成为阳极泥；而电极电位比提纯金属负的杂质，如其在电解液中的浓度足够低，则将残留在电解液中而不会在阴极析出。

该法按电解质种类基本可以分为**水溶液电解法**、**熔盐电解法**和**有机溶剂电解法**三种。

6、**离子交换法**是离子交换剂功能基中的阳离子或阴离子与溶液中的同性离子进行可逆交换的过程。离子交换法在湿法冶金中常用于从水溶液提取有价金属或作为溶液净化的一种手段。



离子交换法是利用离子交换树脂的功能基团与溶液中杂质离子的交换、解析能力的差异，达到分离去除杂质的目的。

7、**溶剂萃取**是利用水溶液中某些金属在有机溶剂和水溶液中分配比例的不同，

当有机相和水相充分接触时，水相中某些金属会选择性地转移到有机相，金属的这种转移过程被称为萃取。在湿化学提纯中，常用于水溶液提取有价金属或作为溶液净化的一种手段。萃取工艺流程一般由萃取、洗涤和反萃取三个基本步骤构成。

8、高纯金属材料分析方法

高纯金属材料纯度的主要分析方法是化学法。主要有电感耦合高频等离子体发射光谱法(ICP-MS)、辉光放电质谱法(GD-MS)、负离子热表面电离质谱法(NTIMS)、中子活化分析法(NAA)、原子吸收光谱法(AAS)(包括火焰法(FLAAS)和石墨炉法(GFAAS)、原子发射光谱法(AES)、X射线光谱技术(XRF)等方法。

9、高纯铝的制备

高纯铝的制备方法有：三层电解法、偏析法、联合法、区域熔炼法与有机物溶液电解法或离子液体电解法等。

表 5-4 各工艺制备高纯铝的最大纯度

高纯铝的制备工艺	对应高纯铝的最大纯度	高纯铝的制备工艺	对应高纯铝的最大纯度
三层电解法	4N	联合法	6N
4N 偏析法	4N	有机溶液电解法	>6N

偏析法又称凝固提纯法，是利用熔融铝凝固(结晶)时产生偏析现象而提取高纯铝的方法。通过多次或甚至八次、十次偏析反复提纯就可以获得 5N 级的高纯铝。按照铝的纯度不同，可以分为以下三种：

(1) 原铝，即工业纯铝。通常只指用冰晶石—氧化铝熔盐电解法在工业电解槽内制取的铝，其纯度一般为 99.00~99.85%，这是大宗的工业产品。现在我国的电解铝厂生产的就是这种原铝。

(2) 精铝。一般来自三层液精炼电解槽和偏析法，其纯度通常在 99.95%~99.999%(3N~5N)。

(3) 高纯铝。铝的纯度一般为 99.999%~99.9999%(5N~6N)，是由工业原铝经过电解精炼和偏析法联合工艺所制得。

(4) 超纯铝。铝的纯度一般在 99.9999%以上。可以由精铝或高纯铝经过多次区域熔炼制取；还可用有机化合物电解与区域熔炼相结合的方法制取。

制备工艺：三层液电解法(2N~3N)→偏析法(4N~5N)→联合法(5N~6N)→有机溶液电解法(>6N)

铝的电解精炼原理：

在阳极合金的各种金属元素当中，只有铝在阳极上溶解出来。阳极合金中，如铜、铁、硅之类不活泼的金属元素，并不溶解，仍然残留在合金内。阳极上的电化溶解反应是： $Al-3e=Al^{3+}$ ，迁往阴极的各种阳离子中，铝的电极电位比较正，故 Al^{3+} 优先在阴极上获得电子，析出金属铝： $Al^{3+}+3e=Al$

偏析法又称凝固提纯法，是利用熔融铝凝固(结晶)时产生偏析现象而提取高纯铝的方法。凡是 K_0 小于 1 的杂质如 Si、Fe、Cu、Zn、U、Th 等都可以通过偏析法除去到某种程度；而 K_0 大于 1 的如 Ti ($K_0=8.0$)、Cr ($K_0=2$) 等则不能采用偏析法除去。

有机溶液电解提纯原理：因为铝比氢活泼，故不能从水溶液中电解出铝，但是可以使用铝的有机化合物或配合物(离子液体)作为电解溶液，铝从阳极溶解后，电解液中铝在阴极析出。目前主要选用烷基铝(如三乙基铝)与氟化钠的配合物作为电解溶液。

10、高纯钛制备技术

高纯钛的生产方法主要有克劳尔法、碘化钛热分解法、熔盐电解法，以及新开发的固相电解工艺和激光精炼工艺。克劳尔法的纯度可达 4N~5N，碘化钛热分解法和熔盐电解法的纯度可达 5N~6N(气体元素除外)。

克劳尔法是国内外批量生产海绵钛的主要方法，其还原反应： $TiCl_4+2Mg(l)=Ti(s)+2MgCl_2(l)$ 。还原蒸馏容器是造成海绵钛污染的主要根源，尤其是金属元素 Fe、Cr、Ni 的污染。

碘化钛热分解法这是一种利用卤族元素在金属中几乎没有溶解度，而钛又易生成卤化物为基础的提纯方法。 $Ti(粗)+2I_2 \rightarrow TiI_4(200^\circ C \sim 400^\circ C)$ ， $TiI_4 \rightarrow Ti(高纯度)+2I_2(1300^\circ C \sim 1500^\circ C)$ 改进后的整个过程中发生了如下反应： $Ti(粗)+TiI_4 \rightarrow 2TiI_2(700^\circ C \sim 900^\circ C)$ ， $2TiI_2 \rightarrow Ti(高纯度)+TiI_4(1100^\circ C \sim 1300^\circ C)$

熔盐电解法是将 NaCl-KCl-LiCl 等熔盐加热到 500~1000°C 溶解 $TiCl_4$ ，用电解法电积钛，钛呈树枝状析出。原料 $TiCl_4$ 可由精馏得到 5N 的高纯产品，然而来自熔盐的 Na、K、Cl 等污染却无法避免。

电子束熔炼法是通过电子束加热，使杂质元素蒸发，或是通过熔融金属发生反应来达到提纯的目的。在熔炼过程中，比钛蒸气压高的 Na、K、Ca、Mg 等大都能够去除。

电子束区域熔炼法其原理是基于大多数杂质在结晶时，其在液相和固相中的分配系数不同，使得杂质此处或改变其分布而得到较纯的金属。比钛蒸气压高的 Na、K、Ca、Mg 等大都能够去除。

复合工艺应用较多的是熔盐电解—电子束熔炼法、电子束熔炼—区域熔炼法、区域熔炼—高真空退火法等。

新提纯工艺

固相电解法又称电传输法或离子迁移法。该方法是在超高真空或惰性气氛下，将大的直流电流通过棒状金属试样，在电场的作用下引起金属晶格内杂质元素离子发生迁移，且晶体内非金属原子电迁移效果显著，电解结果使杂质离子产生顺序迁移，从而实现提纯目的。固相电解是去除间隙杂质，如 C、N、H、O 的最有效方法。

光激励精炼的原理是先利用电子束使真空室内的金属挥发，尔后利用激光照射金属蒸气，对金属进行选择性的激励并使其离子化。再将它捕集分离在电极上，从而达到提纯分离的目的。

11、高纯金的制备

熔融氯化精炼是往金熔体中通氯气，使重金属杂质及银生成氯化物浮在金熔体的表面而被除去。熔融氯化精炼是基于各种金属与氯作用的化学亲和力不同，而选择性地使杂质金属从金熔体氯化除去。金熔体中各种金属氯化由易到难的顺序为： $Fe>Zn>Pb>Cu>Ag>Au$ 。熔融氯化适合处理含大量杂质的粗金。

11、高纯铁的制备

制备过程分为铁盐溶液净化和铁金属精炼

第一阶段主要采用湿法冶金，如溶剂萃取法、离子交换法、色层法、膜分离法等，用以除去铁溶液中的大多数金属杂质，如锰、钴、铜、镍、锌和铅等，得到纯度为 4N~6N 的高纯铁溶液；结合电解精炼法，进一步去除杂质元素，并获得纯度为 6N 的金属铁块材；

第二阶段主要采用火法冶金，如区域熔炼、冷坩埚熔炼、真空脱气等，脱除金属铁中的碱金属、碱土金属、非金属和气体杂质，最终得到高纯金属铁块材。

冷坩埚熔炼就是在水冷铜坩埚与金属熔体之间存在一层由金属熔体因坩埚冷却而形成的固体壳层,金属就在这壳层内熔炼,此时坩埚内衬相当于用所熔金属制成,坩埚内表面与金属熔体不直接接触,避免了坩埚对熔体的污染。在高空真空下冷坩埚感应熔炼,能有效去除 B、C、H、N、O、P 和 S 等非金属杂质,并使 Pb 和 Zn 等易挥发金属杂质浓度也大幅度降低。

单一的提纯方法难以满足制备 6N 以上高纯铁的要求,因此需要多种提纯方法结合。

比较常见的工艺流程为:离子交换法+ 溶剂萃取法→电解精炼→冷坩埚熔炼→区域熔炼。

离子交换法结合溶剂萃取法可除去大部分金属杂质,得到纯度为 4N 的高纯铁溶液;电解精炼可降低电势比铁低的金属杂质及非金属杂质,得到纯度为 6N 的高纯铁块材;在熔炼阶段采用高真空技术可起到真空除杂作用,并消除环境气氛对金属的不良影响;冷坩埚熔炼技术则可实现无坩埚熔炼,消除了金属在熔炼和提纯过程中坩埚的二次污染;区域提纯和电迁移技术的应用则使金属中的杂质元素含量进一步显著降低。这几方面的配合使用可使金属得以大幅度纯化。

12、单晶硅的制备

熔融的单质硅在凝固时硅原子以金刚石晶格排列成许多晶核,如果这些晶核长成晶面取向相同的晶粒,则这些晶粒平行结合起来便结晶成单晶硅。

单晶硅的制法通常是先制得多晶硅或无定形硅,然后用直拉法或悬浮区熔法从熔体中生长出棒状单晶硅。

目前生长硅单晶的工艺主要采用直拉法(CZ)、磁场直拉法(MCZ)、区熔法(FZ)以及双坩埚拉晶法

直拉法(CZ)

A、单晶生长方法和条件

(1)生长方法。熔体直拉法生长硅单晶是将经处理的高纯多晶硅料装入单晶炉的石英坩埚内,在合理的热场中,于真空气氛下加热硅使之熔化,用一个经加工处理过的晶种—籽晶使其与熔硅充分熔接,并以一定速度旋转提升。在此晶核诱导下,控制特定的工艺条件和掺杂技术,使具有预期电化学性能的单晶体沿籽晶定向凝固、成核长大,从熔体中被缓慢提拉出来。(2)单晶的生长条件:1)人为引入一个特定的晶核;2)控制合适的温度分布,即过冷度,以保证单晶沿唯一的晶核长大,避免杂散晶核的生长。

B、拉晶工艺过程

拉晶过程包括:引晶(熔接)、缩颈、长肩、转肩与等径、收尾。

(1)**引晶**。当料全部熔化后,调整引晶功率和坩位。使熔硅表面温度稍高于硅熔点,脱掉籽晶帽,调整籽晶转速并降至离液面 3—5mm 处烤晶几分钟,以利于单一晶核沿籽晶长大,避免寄生核源生长。预热后下降籽晶至熔硅表面让它们充分熔接。

(2)**缩颈**。“高温熔接低温快速细长缩颈”技术对生长无位错单晶是一种行之有效的方法。当籽晶和熔硅浸润良好,在界面很快形成结晶胚芽,这时适当降低温度并缓慢提拉籽晶,通过对温度和拉速的配合调节,便能长出规定尺寸的细颈来。

(3)**长肩**。即缩颈到要求长度后将晶体放大到所需直径的操作过程。通常采用大幅度降低拉速和通过观察光圈形状、棱面变化或界面亮度等方法,控制一个均匀平滑的长肩。

(4)**转肩与等径**。放肩到接近所需直径时,适当升温、增加拉速,使晶体圆滑地

转入等径生长阶段。

(5) **收尾**。等径生长后往往拉成一个锥形尾体，以减少尾部位错的产生与攀移。

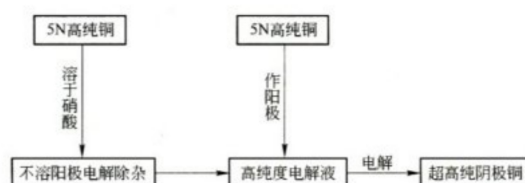
13、CIS 的制备

1) 高纯铜的制备

电解精炼是制取高纯铜最主要的方法，电解精炼制备超高纯铜的关键是对电解液进行高度纯化

根据电解液的种类，可分为三个体系：硫酸铜溶液体系、硝酸铜溶液体系和硫酸铜溶液+硝酸铜溶液体系。

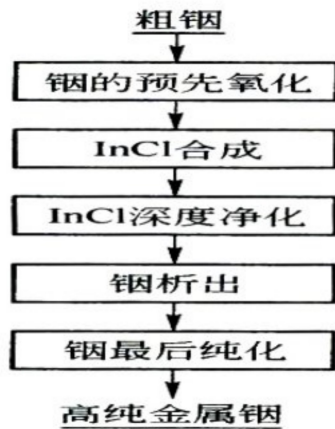
在电解精炼超高纯铜时，可采用隔膜电解方式(包覆阳极法和包覆阴极法)来防止阳极泥和悬浮杂质黏附于阴极表面而造成对阴极的污染，同时也便于电解液的净化



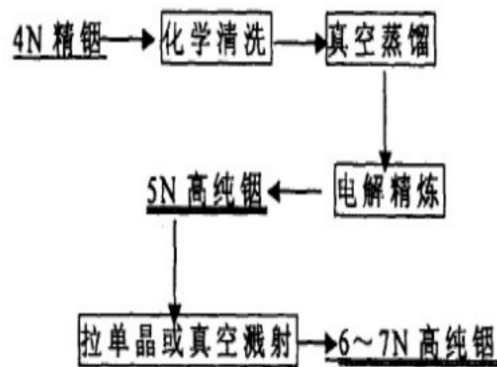
2) 高纯铟的制备方法

常规提纯铟的方法有很多，主要有沉淀法、离子交换法、萃取法、电解法、真空热处理法、蒸馏法、结晶法、金属有机化合物法和低卤化物法等。

低卤化物法：通过铟的卤化物，特别是低卤化物法纯化铟是最方便的，在所有用低卤化物法纯化铟的情况下，都是通过铟的歧化反应由纯化的低卤化物析出铟。



电解-低卤化合物法来纯化铟，采用真空蒸馏-电解精炼-拉单晶工艺可制备 6~7N 的高纯铟。



3) 元素硒的提纯

为制取纯度超过 5N 的高纯硒，可采用真空蒸馏法、离子交换法、硒化物热分解及二氧化硒气相氨还原法等。

亚硫酸钠法

基本原理是利用硒在亚硫酸钠中溶解生成硒亚硫酸钠 (Na_2SeSO_3) 的特性，反应式如下： $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Se} = \text{Na}_2\text{SeSO}_3$

此反应是一个可逆反应，提高温度反应向右进行，提高亚硫酸钠浓度可取得相同的效果。

具体工艺为：将粗硒投入煮沸的亚硫酸钠溶液，沸腾持续 2h，硒全部溶解。热溶液过滤除去固体杂质后，冷却析出硒并与溶液分离，溶液可重复用于硒的溶解。析出的硒则用热水清洗，以除去附着的亚硫酸盐，然后再在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 干燥。溶解析出过程可多次重复，直至纯度达到要求为止。

CIS 薄膜电池的制备方法

主要的制备技术包括：喷涂热解法、真空蒸发法、溅射法、蒸镀法、化学水浴沉积、化学气相沉积、喷射热解、分子束外延技术、磁控溅射法和电沉积方法等。一般采用电沉积法制备 CIS 薄膜，要与蒸发法或溅射法结合起来调整元素配比，才能得到高质量的薄膜。

所谓**三源蒸发**，即利用三种热源使 Cu、In 和 Se 按一定的次序分别蒸发后共同沉积到基片上。采用三源蒸发的关键是要控制三者蒸发和沉积的速率，以获得预期的成分。

磁控溅射一般溅射 Cu、In 沉积 CuIn 合金预制层，然后硒化。Cu、In 和 Se 蒸气可由高能惰性离子轰击电极或阴极表面，使原子运动喷出而形成。溅射的原子在衬底上沉积，形成薄膜。由于溅射原子与撞击离子数量成正比，这一过程可简单而精确地控制薄膜的沉积速率。与蒸发方法相比，溅射方法可以比较可靠地调节各元素的化学配比。

一步电沉积法制备 CIS 薄膜，其原理是通过电沉积的方法一次性将铜、镉、硒组元沉积到阴极衬底上。电沉积法以能满足低成本和大面积均匀的要求而受到重视。