

分类号：  
学 号：20212007118

密 级：公 开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕 士 学 位 论 文



### 氧化铝材料的制备/改性及脱除 痕量 $\text{PCl}_3$ 的研究

学 位 申 请 人	黄鹏兵
指 导 教 师	张金利 教授 邓人攀 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学 科 、 专 业 名 称	化学工程与技术
研 究 方 向	分离技术
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子  
2024年6月

分类号：  
学 号：20212007118

密 级：公 开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕 士 学 位 论 文



### 氧化铝材料的制备/改性及脱除 痕量 $\text{PCl}_3$ 的研究

学 位 申 请 人	黄鹏兵
指 导 教 师	张金利 教授 邓人攀 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学 科、专 业 名 称	化学工程与技术
研 究 方 向	分离技术
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子  
2024 年 6 月

**Study on preparation/modification of alumina materials and  
removal of trace  $\text{PCl}_3$**

A Dissertation Submitted to  
**Shihezi University**  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
**Master of Engineering**

By

**Pengbing Huang**  
**(Chemical Engineering and Technology)**

Dissertation Supervisor: Prof. Jinli Zhang

Assoc. Prof. Renpan Deng

June, 2024

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：黄鹏兵

时间：2024年5月15日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：黄鹏兵

时间：2024年5月15日

导师签名：邓树香

时间：2024年5月16日

## 摘要

在多晶硅生产过程中，为确保产品性能，必须将三氯氢硅中的  $\text{PCl}_3$  杂质含量降至 ppb 级。吸附法因其操作简便、能耗低和成本效益高等优势而被认为是一种有潜力的分离技术。目前，已证实  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能有效去除 ppm 级别的  $\text{PCl}_3$ ，但当  $\text{PCl}_3$  浓度降至 ppb 级时，其存在吸附能力弱、吸附速率慢、吸附容量低等问题。针对  $\text{PCl}_3$  具有富电子和强极性特点，本研究通过表面修饰和引入亲电元素的方法对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行改性，显著提升了其对 ppb 级别  $\text{PCl}_3$  的吸附性能。主要研究内容和结论如下：

(1) 利用水热共沉淀和高温煅烧制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，通过乙酸表面修饰成功制备了乙酸改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附剂。实验结果表明，该吸附剂对  $\text{PCl}_3$  的去除率高达 84.2%，较未改性前提高了约 24.9%；通过对不同操作条件的考察发现，低温有利于吸附，吸附容量与  $\text{PCl}_3$  初始浓度基本呈正比，去除率随着吸附剂用量的增加而升高；循环吸附-脱附实验结果表明该吸附剂的再生性能良好；表征分析和 DFT 模拟计算表明乙酸可与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成氢键， $\text{PCl}_3$  主要通过电荷转移与吸附剂相互作用。

(2) 通过水热共沉淀和高温煅烧方法制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆  $\text{TiO}_2$  花球状吸附剂 ( $[\text{Al}_2\text{O}_3]_3[\text{TiO}_2]_1$ )。实验结果表明， $[\text{Al}_2\text{O}_3]_3[\text{TiO}_2]_1$  对  $\text{PCl}_3$  的去除率可达 90.4%，较未包覆前提高了约 34.1%；吸附容量与  $\text{PCl}_3$  初始浓度基本呈正比，且去除率随着吸附剂用量的增加而升高；动力学数据拟合表明该吸附以化学吸附为主，且快速吸附主要发生在前 30 min 内；循环吸附-脱附实验结果表明该吸附剂的再生性能优异；表征分析及 DFT 模拟计算表明， $\text{PCl}_3$  主要通过电荷转移与吸附剂相互作用； $[\text{Al}_2\text{O}_3]_3[\text{TiO}_2]_1$  吸附性能显著增强的原因可归结于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2$  之间的协同作用，即包覆使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  暴露在外面的活性位点增加，且钛元素的引入使吸附剂的亲电性能增强。

(3) 通过乙酸修饰和引入亲电元素的方法制备了乙酸改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆  $\text{TiO}_2$  吸附剂。实验结果表明，改性后的吸附剂对  $\text{PCl}_3$  的去除率可高达 95.1%，较未改性前提高了约 41.1%；在不同操作条件下的实验结果表明，低温有利于吸附，吸附容量与  $\text{PCl}_3$  的初始浓度呈正比，且去除率随着吸附剂用量的增加而提高；循环吸附-脱附实验结果显示该吸附剂具有更为优异的再生性能；动力学数据拟合表明，该吸附以化学吸附为主，且主要分为颗粒外扩散、内扩散和吸附动态平衡三个阶段；表征分析及 DFT 模拟计算结果显示， $\text{PCl}_3$  主要通过电荷转移与吸附剂相互作用；改性后吸附剂的比表面积增大，吸附位点增多，亲电性能增强，显著促进了其对  $\text{PCl}_3$  的吸附性能。

本研究基于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所制备的系列吸附材料，具有吸附能力强、吸附效率高、可再生等优点，对于工业多晶硅生产过程中痕量  $\text{PCl}_3$  的脱除具有潜在的应用价值。

**关键词：**氧化铝；乙酸；二氧化钛； $\text{PCl}_3$ ；多晶硅

## Abstract

In the process of producing polycrystalline silicon, it is necessary to reduce the impurity content of  $\text{PCl}_3$  to ppb level to ensure product performance. Adsorption is considered a promising separation technique due to its simplicity, low energy consumption, and cost-effectiveness. While it has been demonstrated that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  can efficiently remove  $\text{PCl}_3$  at ppm levels, challenges arise when the  $\text{PCl}_3$  concentration is reduced to ppb levels, such as weak adsorption capacity, slow adsorption rate, and low adsorption capacity. In this study,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was modified by surface modification and introduction of electronegative elements to significantly enhance its adsorption performance towards ppb-level  $\text{PCl}_3$ . The main research content and conclusions are as follows:

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was prepared using a hydrothermal co-precipitation and high-temperature calcination, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified with acetic acid was successfully prepared. Experimental results showed that this adsorbent achieved a removal rate of 84.2% for  $\text{PCl}_3$ , an increase of approximately 24.9% compared to the unmodified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Investigations under different operating conditions revealed that the adsorption is favored at lower temperatures, that the adsorption capacity is proportional to the initial concentration of  $\text{PCl}_3$ , and that the removal rate increases with the amount of adsorbent used. Cycling adsorption-desorption experiments demonstrated the good regeneration performance of the adsorbent. Characterization analysis and DFT simulation calculations indicated that acetic acid could form hydrogen bonds with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{PCl}_3$  primarily interacted with the adsorbent through charge transfer.

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated with  $\text{TiO}_2$  spherical adsorbent ( $[\text{Al}_2\text{O}_3]_3[\text{TiO}_2]_1$ ) was prepared using a hydrothermal co-precipitation and high-temperature calcination method. Experimental results showed that  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_3[\text{TiO}_2]_1$  achieved a removal rate of 90.4% for  $\text{PCl}_3$ , an increase of approximately 34.1% compared to uncoated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The adsorption capacity was proportional to the initial concentration of  $\text{PCl}_3$ , and the removal rate increased with the amount of adsorbent used. Kinetic data fitting indicated that chemical adsorption was the dominant mechanism, with rapid adsorption occurring within the first 30 minutes. Cycling adsorption-desorption experiments demonstrated the excellent regeneration performance of the adsorbent. Characterization analysis and DFT simulation calculations showed that  $\text{PCl}_3$  primarily interacted with the adsorbent through charge transfer, and the enhanced adsorption performance of  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_3[\text{TiO}_2]_1$  was attributed to the synergistic effect between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ .

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated with  $\text{TiO}_2$  and modified with acetic acid was prepared by surface modification and introduction of electronegative elements. Experimental results showed that the modified adsorbent achieved a removal rate of 95.1% for  $\text{PCl}_3$ , an increase of approximately 41.1% compared to unmodified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Experiments under different operating conditions revealed that lower temperatures favored adsorption, the adsorption capacity was proportional to the initial concentration of  $\text{PCl}_3$ , and the removal rate increased with the amount of adsorbent used. Cycling adsorption-desorption experiments showed even better regeneration performance of the adsorbent. Kinetic data fitting indicated that chemical adsorption was the main mechanism, with adsorption involving particle external diffusion, internal diffusion, and adsorption dynamic equilibrium stages. Characterization analysis and DFT simulation calculations showed that  $\text{PCl}_3$  primarily interacted with the adsorbent through charge transfer. The modified adsorbent had a larger surface area, more adsorption sites, and enhanced electronegative properties, significantly improving its adsorption performance towards  $\text{PCl}_3$ .

This study, based on a series of adsorbents prepared from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , demonstrates strong adsorption capacity, high adsorption efficiency, and regenerative properties, making them potentially valuable for the removal of trace  $\text{PCl}_3$  in industrial polycrystalline silicon production processes.

**Key words:** Alumina; Acetic acid; Titanium dioxide;  $\text{PCl}_3$ ; Polycrystalline silicon

# 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
目录.....	IV
<b>第 1 章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 引言.....	1
1.2 多晶硅生产技术.....	1
1.3 多晶硅生产过程中杂质的去除.....	3
1.3.1 杂质的分类及危害.....	3
1.3.2 多晶硅生成过程中三氯化磷的去除要求.....	3
1.3.3 多晶硅生产过程中三氯化磷的去除技术.....	4
1.4 本文研究内容及目的.....	10
<b>第 2 章 实验部分</b> .....	<b>11</b>
2.1 实验药品、试剂及仪器设备.....	11
2.1.1 实验试剂.....	11
2.1.2 实验仪器.....	12
2.2 实验步骤.....	13
2.2.1 吸附实验.....	13
2.2.2 脱附及再生实验.....	14
2.3 实验数据处理.....	16
2.3.1 吸附容量和去除率的计算.....	16
2.3.2 动力学拟合.....	16
2.4 表征方法.....	17
2.4.1 X-射线衍射 (XRD).....	17
2.4.2 傅里叶转换红外光谱 (FT-IR).....	17
2.4.3 扫描电镜 (SEM).....	17
2.4.4 透射电子显微镜 (TEM).....	17
2.4.5 比表面积和孔径分析 (BET).....	18
2.4.6 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS).....	18
2.4.7 Boehm 滴定实验测定吸附剂中羧基官能团的含量.....	18

2.5 理论计算 .....	18
<b>第 3 章 乙酸改性氧化铝脱除痕量 <math>\text{PCl}_3</math> 的研究 .....</b>	<b>20</b>
3.1 引言 .....	20
3.2 吸附剂制备 .....	20
3.3 吸附实验 .....	20
3.3.1 吸附时间对脱除 $\text{PCl}_3$ 性能的影响及吸附动力学研究 .....	20
3.3.2 吸附温度对脱除 $\text{PCl}_3$ 性能的影响 .....	21
3.3.3 吸附浓度对脱除 $\text{PCl}_3$ 性能的影响 .....	21
3.3.4 吸附剂用量对脱除 $\text{PCl}_3$ 性能的影响 .....	21
3.3.5 吸附剂再生实验 .....	21
3.4 材料表征及吸附机理研究 .....	22
3.5 结果与讨论 .....	22
3.5.1 常见吸附剂对 $\text{PCl}_3$ 的吸附性能 .....	22
3.5.2 不同试剂改性氧化铝对 $\text{PCl}_3$ 脱除效率的影响 .....	23
3.5.3 吸附性能研究 .....	24
3.5.4 乙酸对氧化铝的改性机制 .....	28
3.5.5 乙酸改性氧化铝对 $\text{PCl}_3$ 的吸附机理 .....	33
3.6 本章小结 .....	34
<b>第 4 章 <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 包覆 <math>\text{TiO}_2</math> 花球状吸附剂的制备及脱除痕量 <math>\text{PCl}_3</math> 的研究 .....</b>	<b>35</b>
4.1 引言 .....	35
4.2 材料制备 .....	35
4.2.1 不同比例 $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{TiO}_2]$ 的制备 .....	35
4.2.2 不同水热时间 $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{TiO}_2]$ 的制备 .....	35
4.2.3 不同水热温度 $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{TiO}_2]$ 的制备 .....	36
4.2.4 不同煅烧温度 $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{TiO}_2]$ 的制备 .....	36
4.3 吸附性能研究实验 .....	36
4.4 材料表征及吸附机理研究 .....	36
4.5 结果与讨论 .....	37
4.5.1 $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{TiO}_2]$ 吸附剂制备条件的优化及材料表征 .....	37
4.5.2 吸附性能研究 .....	42
4.5.3 吸附剂再生性能研究 .....	46
4.5.4 吸附机理研究 .....	47
4.6 本章小结 .....	49
<b>第 5 章 乙酸改性氧化铝包覆二氧化钛吸附剂脱除痕量 <math>\text{PCl}_3</math> 的研究 .....</b>	<b>50</b>

5.1 引言 .....	50
5.2 吸附剂制备 .....	50
5.3 吸附性能研究 .....	50
5.4 材料表征及吸附机理研究 .....	50
5.5 结果与讨论 .....	51
5.5.1 吸附性能研究 .....	51
5.5.2 吸附剂再生性能研究 .....	55
5.5.3 吸附剂表征及修饰机理研究 .....	56
5.5.4 HAc-[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [TiO <sub>2</sub> ] <sub>1</sub> 吸附 PCl <sub>3</sub> 的吸附机理 .....	59
5.6 本章小结 .....	61
<b>第 6 章 总结与展望 .....</b>	<b>62</b>
6.1 结论 .....	62
6.2 主要创新点 .....	62
6.3 未来展望 .....	63
<b>参考文献 .....</b>	<b>64</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>71</b>
<b>作者简介 .....</b>	<b>72</b>

## 第1章 绪论

### 1.1 引言

随着全球工业化的迅速发展，人类对能源的需求日益增长，煤、石油、天然气等不可再生能源的过度使用导致能源供应短缺，已成为全球当前面临的重大挑战<sup>[1,2]</sup>。此外，煤炭和石油等不可再生能源的燃烧会释放大量的温室气体以及有害气体，对环境和人类健康造成严重危害<sup>[3]</sup>。面对日益严峻的气候变暖挑战，中国政府提出了“碳达峰、碳中和”的战略<sup>[4,5]</sup>。为了实现这一目标，可采取的主要措施是开发清洁、安全、高效、可持续的新能源技术以逐步取代现行能源结构<sup>[6]</sup>。

目前，风能、潮汐能、地热能、太阳能等清洁能源技术已被成功开发和使用，并且有望在未来发挥出巨大的潜力<sup>[7,8]</sup>。在这些可持续新型能源中，太阳能技术相对成熟<sup>[9]</sup>，目前已在照明<sup>[10]</sup>、发电<sup>[11]</sup>、供热与制冷<sup>[12]</sup>、光伏电池<sup>[13]</sup>以及建筑集成<sup>[14]</sup>等领域得到了广泛应用。据统计，95%以上太阳能使用的相关技术需要依赖于多晶硅产品<sup>[15]</sup>。多晶硅是一种由多个晶体颗粒组成的硅材料，其不仅可以用于生产高纯度的硅制品，还可用于半导体、电子信息和太阳能光伏电池等相关产业<sup>[16,17]</sup>。下面就多晶硅生产技术及现状作一简要介绍。

### 1.2 多晶硅生产技术

目前，生产多晶硅的方法主要包括冶金法<sup>[18,19]</sup>、硅烷法<sup>[20-22]</sup>、流化床法<sup>[23,24]</sup>、锌还原法<sup>[25,26]</sup>以及改良西门子法<sup>[27]</sup>等。然而，前几种方法由于能源消耗较大、生产成本较高、操作条件苛刻、控制复杂等问题，导致其市场竞争力不足<sup>[28]</sup>。改良西门子法，又称为三氯氢硅氢还原法，是目前最常用的多晶硅制备技术，其具有操作安全性好、转化率高、工艺成熟、投资风险小等诸多优势，因而已经成为大多数多晶硅企业的首选技术。报道称，改良西门子法生产的多晶硅产品已在全球光伏市场占据了超过97%的份额<sup>[27-29]</sup>。

改良西门子法制备多晶硅主要包括两个过程：1.将工业硅与氯化氢置于反应器内，经反应后得到三氯氢硅；2.经提纯后得到的三氯氢硅与氢气通过化学气相沉积发生还原反应，将硅沉积到母材表面，从而得到多晶硅产品。该工艺需要在高温、高真空和特定气氛控制条件下进行，以确保多晶硅的纯度和质量。该工艺的流程如图1-1所示，其涉及到的具体过程和相关反应如下：

(1) 二氧化硅还原。原料硅矿石和煤炭发生还原反应生成工业硅，反应式如下：

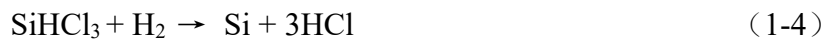
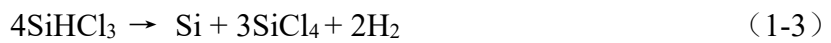


(2) 三氯氢硅的合成。工业硅与氯化氢在流体氯化炉内发生反应合成三氯氢硅 ( $\text{SiHCl}_3$ )，反应式如下：



(3) 三氯氢硅的提纯。由于上步反应所得的三氯氢硅含有许多杂质，因此在送入下步反应前，需通过精馏等方法对三氯氢硅进行提纯。

(4) 三氯氢硅的还原。通过化学气相沉积的方法，将三氯氢硅与氢气发生还原反应，即可得到多晶硅产品。这一过程涉及到的主要化学反应包括：



在以上所述的相关反应中，如果三氯氢硅中的杂质去除不够充分，则其会在生产的多晶硅中逐步累积，导致产品不能达到质量要求<sup>[30]</sup>。因此，在改良西门子法中，需采取必要措施将三氯氢硅中的杂质除去，以保证其纯度满足需求。下面就该工艺过程中涉及到的三氯氢硅除杂作一详细介绍。

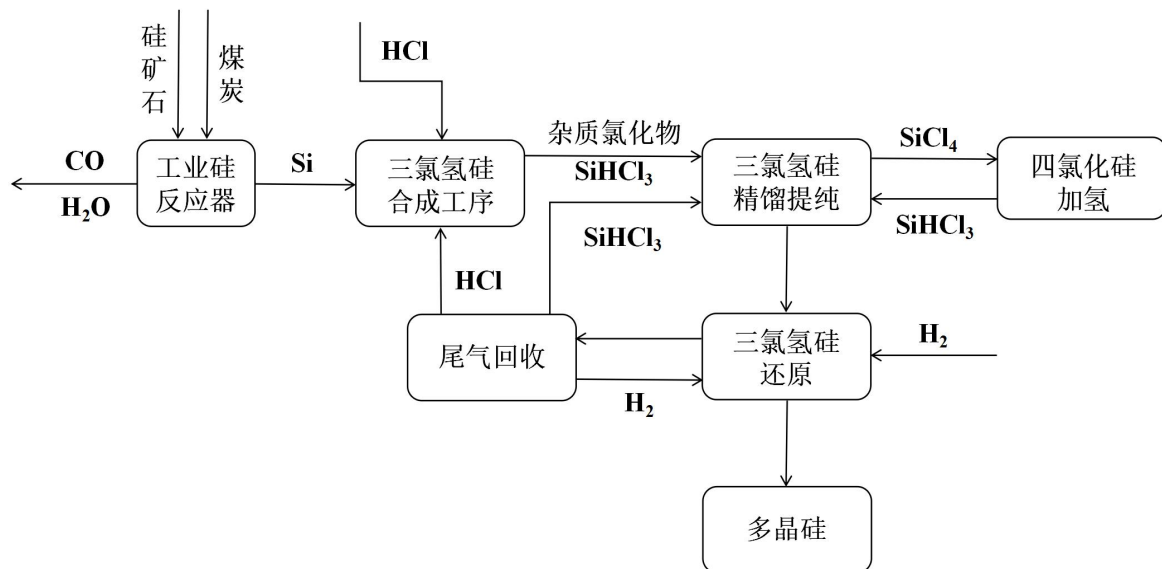


图 1-1 改良西门子法生产多晶硅工艺流程图

Fig. 1-1 Modified Siemens Process Flow Chart for Polysilicon Production

## 1.3 多晶硅生产过程中杂质的去除

### 1.3.1 杂质的分类及危害

在多晶硅产品中，其可能存在的杂质主要为两类。一类是金属元素，如锂、钾、铯、铷、钽、镓等；另一类是非金属元素，例如磷、硼、砷、氮、氯等。这些杂质主要来源于硅矿石原料<sup>[31]</sup>。由于杂质的存在会显著降低多晶硅产品的电子特性及物化性质，因此，在多晶硅生产过程中需严格控制其杂质含量<sup>[32]</sup>。在众多非金属杂质中，磷是最难去除的杂质之一。

多晶硅中的磷杂质主要来源于原料硅矿石和煤炭中的磷化物，其多以三氯化磷（ $\text{PCl}_3$ ）的形式存在。三氯化磷对多晶硅产品具有极大的危害。例如， $\text{PCl}_3$ 可与硅发生氧化反应，生成的四氯化硅（ $\text{SiCl}_4$ ）和氯化氢（ $\text{HCl}$ ）在高温下会迅速蒸发，导致硅产品的腐蚀和损失。这可能会进一步影响多晶硅产品的形状和尺寸，进而影响其电子性能； $\text{PCl}_3$ 在一定条件下还可与多晶硅表面的水分反应，生成亚磷酸（ $\text{H}_3\text{PO}_3$ ）和氯化氢。亚磷酸对多晶硅也具有一定的腐蚀性，可能导致硅表面的损伤和缺陷的形成。此外，根据磷电子排布结构，磷杂质在异质结中对少数载流子具有很强的复合能力，因而会显著缩短少数载流子的使用寿命，极大削弱了多晶硅相关产品的电子传输能力和器件性能<sup>[33, 34]</sup>。

### 1.3.2 多晶硅生成过程中三氯化磷的去除要求

如上文所述，高浓度的三氯化磷杂质会显著降低多晶硅产品的性能，因此，在多晶硅生产过程中必须将其含量控制在一定范围内。三氯化磷是一种无色、透明的液体，可溶于苯、氯仿、乙醚等有机溶剂，其相关物性参数如表 1-1 所示。 $\text{PCl}_3$ 具有非常活泼的化学性质，当环境比较潮湿时，可发生水解生成亚磷酸（ $\text{H}_3\text{PO}_3$ ）与氯化氢（ $\text{HCl}$ ），反应方程式如式 1-6 所示；随后， $\text{HCl}$ 和 $\text{PCl}_3$ 会继续反应生成 $\text{H}_3\text{PCl}_6$ （如反应式 1-7 所示）。此外，三氯化磷还会和氧气直接发生反应生成三氯氧磷（ $\text{POCl}_3$ ），反应方程式如式 1-8 所示。因此，三氯化磷暴露在空气中极易发生变质，必须密封贮存，并远离火源和易燃物。由于三氯化磷具有较大的危险性，因此，在使用和处理 $\text{PCl}_3$ 时，必须严格遵守安全操作规程，以确保人员和环境的安全<sup>[35]</sup>。



一般而言，多晶硅中的三氯化磷含量应控制在 ppb（十亿分之一）的水平<sup>[36, 37]</sup>。具体的含量要求可能会根据不同的应用领域而有所差异。例如，根据《宁夏福泰硅业有限公司企业标准-工业三氯氢硅》（Q/640221-FT-01-2019），用于生产太阳能级多晶硅的三氯氢硅中，三氯化磷的含量要求不得超过 30 ppb<sup>[38]</sup>。为了降低磷杂质的含量，除了选择低磷含量的原料之外，还需采取其他必要技术和措施，以确保尽可能去除三氯化磷杂质<sup>[36]</sup>。下面就目前三氯氢硅除杂的相关技术方法作一详细介绍。

表 1-1 三氯化磷的物性参数表

Table 1-1 Physical property parameter table of PCl<sub>3</sub>

物理量	数值
相对分子质量	137.33 g/mol
密度	1.574 g/cm <sup>3</sup> (21 °C)
熔点	-112 °C
沸点	75.5 °C
蒸气压	13.33 kPa (21 °C)
临界压力	5.67 MPa

### 1.3.3 多晶硅生产过程中三氯化磷的去除技术

#### 1.3.3.1 精馏法

精馏法是一种用于分离三氯化磷，提纯三氯氢硅的最传统有效的方法，其原理是利用三氯氢硅和三氯化磷的沸点（分别为：31.8 °C和 75.5 °C）差异进行分离。精馏法工艺流程简图如图 1-2 所示<sup>[39]</sup>，在精馏塔内，气液两相通过逆流接触，进行相际传热传质。液相中的易挥发组分 SiHCl<sub>3</sub> 进入气相，气相中的难挥发组分 PCl<sub>3</sub> 转入液相。塔顶气体经冷凝后即可得到较纯的三氯氢硅，而三氯化磷则主要转移至塔釜中<sup>[40, 41]</sup>。为了达到所需的纯度要求，通常需经多次反复的精馏操作。因此，精馏法的工艺流程复杂，能耗极高，操作难度大，且需要大量的蒸发、蒸馏、输送、冷凝等设备，导致成本较高，投资较大。

#### 1.3.3.2 络合法

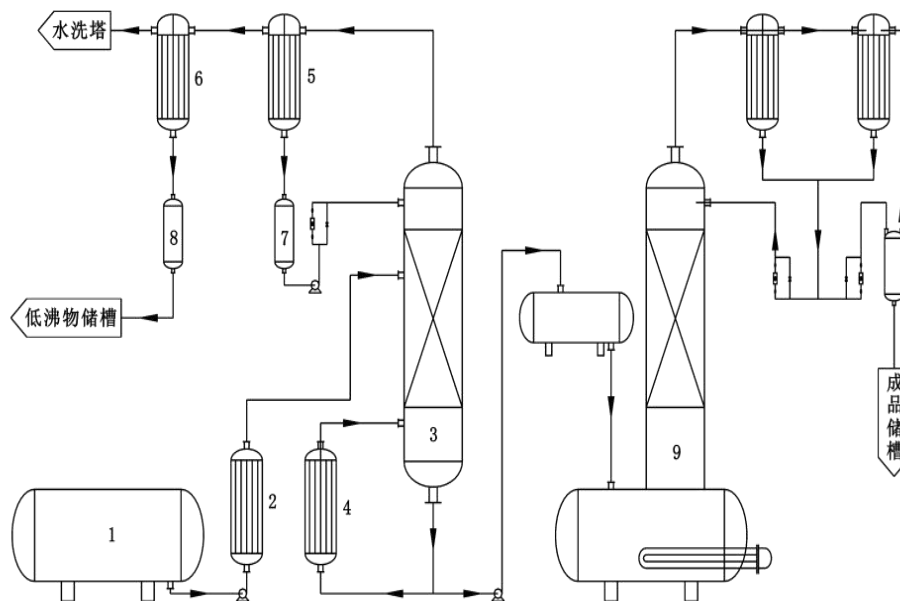
为了提高精馏效率，缩短精馏工艺流程，可在精馏前向三氯氢硅中添加络合剂，使

其与三氯化磷络合形成高沸物后再行分离，这种方法被称为络合法<sup>[42]</sup>。络合法的主要工艺过程如下：

(1) 向三氯氢硅体系中加入络合剂，络合剂的选择需满足只能与三氯化磷反应而不与三氯氢硅反应的条件。这类络合剂包括过渡金属化合物（如  $\text{Cl}_2\text{MoO}_2$  和双环戊二烯镍），有机化合物（如三苯基氯甲烷）和卤素单质（如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ ）等。通常，络合剂与三氯化磷反应后所生成的络合物沸点更高，有利于精馏分离。

(2) 进一步通过精馏、倾析、过滤等方法，使得三氯氢硅与络合物相分离，从而实现三氯化磷杂质的有效去除。

络合法经济、简便，可极大的降低设备费用及精馏能耗。一般通过调整络合剂的种类和用量即可实现对三氯化磷杂质的选择性去除，且同时还能保持三氯氢硅的相对纯度。然而，络合剂的研发和制备，以及在具体的工艺实施过程中，络合条件和分离提纯技术等方面还面临着一些难以解决的问题。例如，络合剂的加入可能会引入新的杂质，这无疑对三氯氢硅的提纯带来了新的问题和挑战。



1-粗品储罐；2-预热器；3-1号精馏塔；4-再沸器；5-1号冷凝器；6-2号冷凝器；7-中间罐；

8-低沸物计量罐；9-2号精馏塔

图 1-2 精馏法提纯三氯氢硅工艺流程简图<sup>[39]</sup>

Fig. 1-2 Schematic diagram of the flow of a process purifying treacherously by distillation<sup>[39]</sup>

### 1.3.3.3 部分水解法

通过水与三氯氢硅充分接触发生局部水解反应，水解产物可与三氯化磷络合形成高沸物，后经精馏提纯即可达到去除三氯化磷的目的。这种方法被称为部分水解法，其具

体工艺过程如下<sup>[43]</sup>:

(1) 三氯氢硅与水发生水解反应, 生成的水解产物包括  $\text{HSiCl}_2(\text{OH})$ 、 $\text{HSiCl}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  等, 这些水解物以颗粒状形式分散在液态三氯氢硅中, 可与三氯化磷形成稳定的高沸化合物。

(2) 通过精馏、过滤等方法将三氯化磷络合物分离, 即可得到纯净的三氯氢硅。

部分水解法是一种简单、经济的方法, 不需要复杂的设备, 操作相对容易。然而, 为了完全除去三氯化磷, 必须使用大量的水, 这会导致副产物氯化氢大量产生, 造成严重的设备腐蚀; 络合反应后生成的固体颗粒物容易堵塞设备。此外, 水分的引入也有可能影响产品的产率与纯度。因此, 该方法在实际生产过程中有较大的局限性。

#### 1.3.3.4 真空电子束熔炼

真空电子束熔炼是一种提纯多晶硅的方法, 其原理如图 1-3 所示<sup>[44]</sup>。

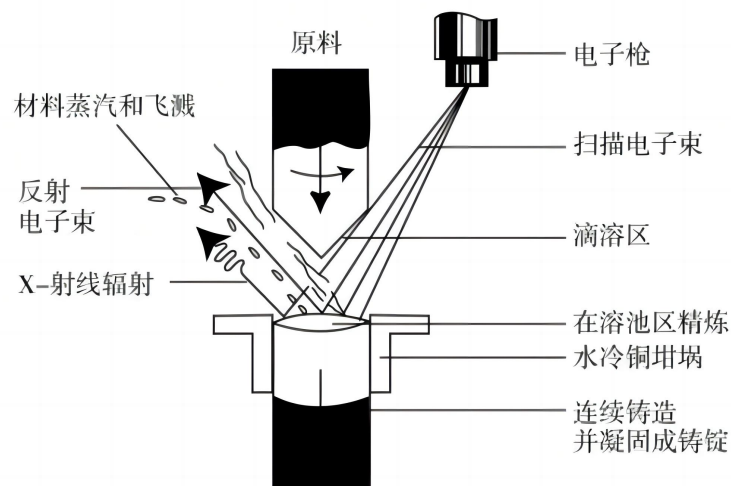


图 1-3 真空电子束熔炼法提纯技术基本原理图<sup>[44]</sup>

Fig. 1-3 Basic schematic of the purification technique by vacuum electron beam melting<sup>[44]</sup>

利用高能量密度的电子束作为加热热源, 在真空环境下对多晶硅进行熔炼, 在高温、高真空度的条件下, 饱和蒸汽压高的化合物(如三氯化磷)更容易挥发, 因此, 多晶硅中的磷杂质很容易以气体形式被除去。真空电子束熔炼法工艺流程如图 1-4 所示, 具体过程如下<sup>[45-47]</sup>:

(1) 将工业硅置于电磁炉内, 定向凝固合成工业硅锭。

(2) 对合成的工业硅锭进行外皮去除和两端切割处理, 然后进行粉碎和清洗, 最后将其装入电子束熔解炉中, 并将炉内抽至高真空状态。

(3) 使用高能电子束对硅锭进行加热, 使磷杂质气化挥发, 从而达到提纯多晶硅的目的。