文章编号: 1004-0609(2011)12-3202-09

SiCl₄氢化转化为 SiHCl₃ 过程的热力学

侯彦青¹,谢 刚^{1,2},陶东平¹,俞小花¹,李荣兴¹,宋东明^{1,3}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 云南冶金集团总公司 技术中心, 昆明 650031;

3. 昆明冶研新材料股份有限公司,昆明 650031)

摘 要:应用有关热力学数据研究了与多晶硅主要生产工艺即西门子法相关的"Si-Cl-H"三元系的复杂化学反应,研究 SiCl₄氢化转化为 SiHCl₃过程中可能发生的 15 个反应,给出 15 个反应的ΔG^Φ_m—T 图;并确定 5 个独立的反应,给出这 5 个独立反应的K^Φ_p—T 图;高温时主反应(1)的K^Φ_p增长较慢,而反应(2)和(5)的K^Φ_p快速增大,1 373 K时,主反应(1)的K^Φ_p较小,为0.157 1。进一步研究温度、压强和进料配比n_{H₂}/n_{SiCl₄}对 SiCl₄氢化率的影响,并绘制出 SiCl₄氢化率随这些因素的变化曲线。结果表明:当压强和进料配比一定时,SiCl₄的氢化率随温度的升高先增加后降低;增大压强或增加进料配比n_{H₂}/n_{SiCl₄}都会提高 SiCl₄的氢化率;SiCl₄氢化转化为 SiHCl₃过程的最佳操作条件为温度为1000 ℃,压强为0.3 MPa,进料配比n_{H₂}/n_{SiCl₄}为4,在此条件下,SiCl₄的氢化率为25.78%。**关键词:**SiCl₄;SiHCl₃;热力学;转化

中图分类号: O642.4; O613.72 文献标志码: A

Thermodynamics of transformation process from SiCl₄ to SiHCl₃

HOU Yan-qing¹, XIE Gang^{1, 2}, TAO Dong-ping¹, YU Xiao-hua¹, LI Rong-xing¹, SONG Dong-ming^{1, 3}

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

2. Technology Center, Yunnan Metallurgy Group Co., Kunming 650031, China;

3. Kunming Yeyan New-Material Co., Ltd., Kunming 650031, China)

Abstract: Based on the thermodynamic data for the related pure substances, fifteen possible chemical reactions in the SiCl₄ hydrogenation system of Siemens process that is one of the main process for the polysilicon production were studied. The ΔG_m^{Θ} curves of the fifteen chemical reactions in the system versus temperature were fitted by the assistant of computer. The values of ΔG_m^{Θ} for most reactions are greater than zero at the range of 973K to 1 773 K. That is to say that the value of equilibrium constant is small. Therefore, the small degree of the reactions was carried on. Five independent reactions in the process were decided and the relation between K_p^{Θ} and temperature was fitted by the assistance of computer based on the thermodynamic data for the related pure substances. The value of K_p^{Θ} for main reaction (1) increases a little at high temperature, but the value of K_p^{Θ} for side-reactions (2) and (5) increase quickly. Besides, the value of K_p^{Θ} for main reaction (1) is low at low temperature, for example only 0.157 1 at 1 373 K. Therefore, the transformation ratio of SiCl₄ to SiHCl₃ being low is a objective fact which can not be changed. Furthermore, the influencing factors, such as the temperature, pressure and feeding mole ratio, on the transformation ratio from SiCl₄ to SiHCl₃ decreases with increasing the temperature, pressure and feeding mole ratio, negretively. The transformation ratio of SiCl₄ to SiHCl₃ decreases with increasing the temperature, pressure and feeding mole ratio, negretively.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574045)

收稿日期: 2010-10-26; 修订日期: 2011-07-25

通信作者:谢 刚,教授;电话: 13987135411; 传真: 0871-5181011; E-mail: gangxie@sina.com

and the pressure have a positive effect on the transformation ratio. Furthermore, the excess of H₂ is necessary in SiCl₄ hydrogenation system of the modified Siemens process. From the thermodynamic above, The results show that the optimum operation parameters are at 1 050 °C, 0.3 MPa and feeding mole ratio $n_{\rm H_2}/n_{\rm SiCl_4}$ of 4. Under this condition, the transformation ratio from SiCl₄ to SiHCl₃ is 25.78%.

Key words: SiCl₄; SiHCl₃; thermodynamics; transformation

随着传统能源的枯竭以及石油价格的不断升高, 太阳能受到全世界越来越广泛的关注。目前多晶硅是 光伏转化器最好的材料之一^[1],其生产方法主要如下: 西门子法^[2-3]、冶金法^[4-8]、硅烷法^[9]、锌还原法^[10-11]、 高纯二氧化硅的碳热还原法^[12]等,其中西门子法是目 前国际主流厂商生产多晶硅的主要工艺^[13-14]。然而西 门子法在制备多晶硅的生产过程中,生产1t多晶硅将 产生14tSiCl4^[11],因此需对尾气分离并氢化制备三氯 氢硅,从而使得整个生产流程实现完全闭路循环,节 约资源,并在一定程度上降低了生产成本。基于该原 则,西门子法经过三代的发展,已经实现了完全的闭 路生产,称为改良的西门子法。由于国外对改良西门 子法中SiCl4氢化技术封锁,国内基本上仍无法掌握该 技术。因此,本文作者对西门子法过程中SiCl4氢化系 统进行热力学分析,对实际生产起到指导性作用。

大量文献报道了 Si-H-Cl 三元系方面的研究,在 西门子法制备多晶硅方面也有很多出色的研究,但主 要都是涉及 SiHCl₃ 氢还原制备多晶硅方面的研究,如 SIRTL 等^[15]研究了反应达到平衡时的主要气相物质与 硅的平衡,并给出硅产率与温度的关系图以及 SiHCl₃ 物质的量的分数对硅沉积速率的影响; DIANA 等^[16] 研究了晶体硅、液态硅、H₂、SiCl₄、SiHCl₃、HCl、 SiH₂Cl₂、Si₂Cl₆、SiH₃C1、SiH₄、Cl₂与一些高温物种 和自由基 SiCl₂、SiCl、SiCl₃、SiH、H、Cl、气态硅 组成的体系达到平衡时,其成分和 Si 在不同 H₂/SiHCl₃ 时的还原产率等; 苗军舰等^[17–18]也对该过程进行了详 细研究。

关于西门子法 SiCl₄ 氢化系统的工艺论证及实验 研究已有许多报道^[19-23],但一直以来未见西门子法反 应体系中 SiCl₄氢化制备 SiHCl₃的热力学研究报道, 并且 SiCl₄是西门子法制备多晶硅过程的主要副产物, 产量很大,需对其氢化转化为 SiHCl₃,从而可得到循 环利用。因此,有必要揭示 SiCl₄氢化制备 SiHCl₃的 反应规律,以便提高该过程的一次转化率,更好地控 制反应过程。基于此,本文作者对 SiCl₄氢化制备 SiHCl₃的热力学行为进了详细探讨。

1 Si-H-Cl 体系热力学

SiCl₄氢化制备 SiHCl₃(TCS)过程中,体系可能会 发生如下反应^[15, 24-26]:

SiCl ₄ (g)+H ₂ (g)=SiHCl ₃ (g)+HCl(g) (主反应)	(1)
$SiCl_4(g)+H_2(g)=SiCl_2(g)+2HCl(g)$	(2)
$2SiHCl_3(g) = SiCl_4(g) + SiH_2Cl_2(g)$	(3)
$SiH_2Cl_2(g)+H_2(g)=SiH_3Cl(g)+HCl(g)$	(4)
$SiHCl_3(g) = SiCl_2(g) + HCl(g)$	(5)
$SiCl_4(g)+2H_2(g)$ =Si(s)+4HCl(g)	(6)
$4SiHCl_3(g) = Si(s) + 3SiCl_4(g) + 2H_2(g)$	(7)
$2SiCl_2(g) = Si(s) + SiCl_4(g)$	(8)
$SiHCl_3(g)+2H_2(g)=SiH_3Cl(g)+2HCl(g)$	(9)
$SiCl_2(g)+H_2(g)=Si(s)+2HCl(g)$	(10)
$2SiHCl_3(g) = Si(s) + 2HCl(g) + SiCl_4(g)$	(11)
$SiH_2Cl_2(g) = Si(s) + 2HCl(g)$	(12)
$SiHCl_3(g)+H_2(g)=SiH_2Cl_2(g)+HCl(g)$	(13)
$SiHCl_3(g)+H_2(g)=Si(s)+3HCl(g)$	(14)
$SiH_3Cl(g) = HCl(g) + Si(s) + H_2(g)$	(15)

对以上 15 个反应进行热力学计算,可以得到平衡时的组分含量,从而对 SiCl₄氢化的操作条件有指导性的作用。根据热力学及实际化学分析,该体系中存在H₂(g)、SiCl₄(g)、HCl(g)、SiHCl₃(g)、SiCl₂(g)、Si(s)、SiH₂Cl₂(g)、SiH₃Cl(g)、SiH₄(g)、SiCl(g)等十几种物种,其中前 8 种是主要物种,其余物种的含量很少,可以忽略不计^[15]。这是因为 SiH₄ 在 800 ℃以上很容易分解,而活性中间体如 SiCl 等,很容易与其他气相物质反应。所以他们的含量很少,一般低于 10⁻⁷ 数量级,因此,相对于前 8 中主要物种(一般大于 10⁻³ 数量级)可忽略不计。根据这些物质的热力学数据(见表 1),即可绘出上述 15 个反应的 $\Delta G_m^{\Theta} 与 T$ 的关系曲线,如图 1 所示。

\mathbf{X} I $(1, 1)$ $(1, 1)$ $(1, 1)$ $(1, 1)$ $(1, 1)$ $(1, 1)$ $(1, 2)$ $(1, 1)$ $(1, 2)$ $($	表1	相关物质在标准条件下	(0.1 MPa,	298 K)的热力学数据 ^[2]	7]
--	----	------------	-----------	-------	------------------------	----

 Table 1
 Thermodynamic data for related pure substances at standard condition (0.1 MPa, 298 K)^[27]

Substance	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\Theta} / (\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1})$	$S^{\Theta}/(J \cdot \text{mol}^{-1})$	а	b	С	d	е
H_2	0	130.6	3.298 2.991	8.2×10^{-4} 7.0×10^{-4}	$-8.14 \times 10^{-7} \\ -5.63 \times 10^{-8}$	$-9.47 \times 10^{-11} \\ -9.23 \times 10^{-12}$	$4.13 \times 10^{-13} \\ 1.58 \times 10^{-15}$
Si(s)	0 ^[28]	18.83 ^[28]					
SiCl ₄	-662 970	331.02	5.252 11.709	3.12×10^{-2} 1.97×10^{-3}	-5.25×10^{-5} -1.27×10^{-6}	$4.10 \times 10^{-8} \\ 3.90 \times 10^{-10}$	-1.22×10^{-11} -4.76×10^{-14}
HCl	-92 365	186.82	3.338 2.755	$\begin{array}{c} 1.26 \times 10^{-3} \\ 1.47 \times 10^{-3} \end{array}$	-3.67×10^{-6} -4.97×10^{-7}	$\begin{array}{c} 4.70 \times 10^{-9} \\ 8.11 \times 10^{-11} \end{array}$	$-1.84 \times 10^{-12} \\ -5.07 \times 10^{-15}$
SiHCl ₃	-496 369	313.48	2.883 9.663	3.31×10^{-2} 3.56×10^{-3}	-5.17×10^{-5} -1.21×10^{-6}	3.95×10^{-8} -1.61 $\times 10^{-11}$	-1.17×10^{-11} 5.64×10 ⁻¹⁴
SiCl ₂	-168 652	281.24	3.827 6.491	$\frac{1.31 \times 10^{-2}}{8.24 \times 10^{-4}}$	-2.22×10^{-5} -5.77×10^{-7}	$\frac{1.76 \times 10^{-8}}{1.97 \times 10^{-10}}$	$-5.27 \times 10^{-12} \\ -2.71 \times 10^{-14}$
SiH ₂ Cl ₂	-311 806	286.26	1.100 7.727	3.26×10^{-2} 5.03×10^{-3}	$-4.69 \times 10^{-5} \\ -1.09 \times 10^{-6}$	$3.49 \times 10^{-8} \\ 4.42 \times 10^{-10}$	-1.04×10^{-11} 1.63×10^{-13}
SiH ₃ Cl	-134 779	250.25	0.506 5.964	$2.70 \times 10^{-2} \\ 6.28 \times 10^{-3}$	$-3.30 \times 10^{-5} \\ -8.20 \times 10^{-7}$	$\begin{array}{c} 2.30 \times 10^{-8} \\ -9.28 \times 10^{-10} \end{array}$	$-6.78 \times 10^{-12} \\ 2.80 \times 10^{-13}$
	_						

Si(s): $c_{p,m}=22.80+3.85\times10^{-3}T-3.52\times10^{-5}T^{-2}$, (298–1 685 K)^[28]

The first row values of x (x=a, b, c, d, e) are interpolated between 300 K and 1 000 K, the second row between 1 000 K and 2 000 K.



图 1 反应(1)~(15)的 $\Delta G_{\rm m}^{\Theta}$ —T曲线

Fig.1 Diagrams of $\Delta G_{\rm m}^{\Theta}$ —*T* for reactions (1)–(15)

由图 1 可知,温度在 973~1 773 K 范围内,大多数反应的 ΔG_m^{Θ} 数值都大于 0,说明这些反应的平衡常数很小,很难进行。根据 Brinklev 方法^[29]可知: SiCl₄氢化过程中的 15 个反应中存在的物种数(*M*)为 8,独立组元数(*N*)等于元素数 3,即 Si、H、Cl 这 3 种元素,则独立反应数为: *M*–*N*=8–3=5。所以,SiCl₄氢化过程中 15 个反应中只有 5 个是独立反应,其余反应均为它们的线性组合。由于在 SiCl₄氢化过程是气相反应过程,且在实际生产过程中,没有发现固体硅的生成,

产物主要有 HCl、SiHCl₃及 SiH₂Cl₂,且进料为 SiCl₄ 和 H₂^[9]。因此,为了计算方便,本文作者选择式(1)~(5) 作为 1 组独立反应。通过上述热力学数据,可绘出这 5 个独立反应的 K_p^{Θ} 与 T 的关系曲线,如图 2 所示。

由图 2 可知: 在 973~1 350 K 范围内, 这 5 个独 立反应的 K_p^{Θ} 都很小, 当温度大于 1 350 K 时, 主反应 (1)略有增加, 副反应(2)和(5)的 K_p^{Θ} 增长的非常快, 反 应(3)和(4)基本不变。由于反应(5)消耗 SiHCl₃, 因此 温度升高, SiCl₄ 的氢化效果不好。但是当温度低时,





Fig.2 Diagrams of K_p^{Θ} for reactions (1)–(5) versus temperature

反应(1)的平衡常数又很低,在1373K时,仅为0.1571,因此SiCl₄的氢化率低是无法改变的客观事实。

2 计算结果与讨论

SiCl₄的氢化率可以由下式求出:

$$\eta = \frac{x_{\text{SiHCl}_3, \text{eq}}}{x_{\text{SiCl}_4, \text{in}}} \times 100\%$$
(16)

其中: η 为 SiCl₄ 的氢化率; $x_{SiHCl_3,eq}$ 为平衡时 SiHCl₃ 的物质的量,mol; $x_{SiCl_4,in}$ 为 SiCl₄ 的进料量,mol。

2.1 温度对 SiCl₄氢化率的影响

在压强和进料配比不变的条件下,分析温度对 SiCl₄氢化率的影响。计算了压强(0.1、0.3 和 0.5 MPa) 和进料配比(*n*_{SiCl₄}:*n*_{H₂}为 1:2、1:3 和 1:4)条件下,温 度在 700~1 500 ℃范围内的 SiCl₄氢化率的变化情况, 分别见图 3 和 4。

由图 3 和 4 可知,在压强和进料配比一定的条件 下,SiCl₄氢化率明显有个峰值,即随着温度的升高, SiCl₄氢化率先增加后逐渐降低。当 *p*=0.1 MPa, *n*_{H2}/*n*_{SiCl4} =2,温度由 700 ℃到 1 500 ℃时,SiCl4的 氢化率由 9.6%升高到 16.5%,再降低到 3.0%;在温度 为 972 ℃时,SiCl4的氢化率达到最高值,为 16.5%。 由此可知,在实际生产中,温度控制在最优的温度范 围内,对 SiCl4的氢化过程非常重要。在 0.1 MPa下, 最佳温度为 980 ℃左右;0.3 MPa时,最佳温度为 1 000 ℃;0.5 MPa时,最佳温度则为 1 050 ℃。由此可见, SiCl4氢化的最佳温度随着压强的增大而增大。

由图 3 可知,在同一压力条件下,温度较高时, SiCl₄ 的氢化率很低,且进料配比(*n*_{H2}/*n*_{SiCl4})对 SiCl₄ 氢化率几乎没有影响,表明反应温度高于一定数值时, 增大*n*_{H2}/*n*_{SiCl4},对 SiCl₄的氢化率没有明显的提高, 即增大*n*_{H2}/*n*_{SiCl4}没有意义。但是当温度控制在最佳温 度附近时,进料配比(*n*_{H2}/*n*_{SiCl4})对 SiCl4氢化率的影响 就变得更为显著。通过计算发现,产生这种现象的原 因主要是由于:温度对副反应(2)和(5)的反应进度影响 很大,而对主反应(1)的反应进度影响很小,如图 2 所 示。

由图 4 可知,在同一进料配比条件下,温度较低时,SiCl4 的氢化率也很低,且压强对 SiCl4氢化率也几乎没有影响。这表明反应温度低于一定数值时,增大压强对 SiCl4氢化率没有意义。但是当温度控制在最

佳温度附近时,压强对 SiCl4氢化率的影响就变得较为 显著。产生这种现象的原因如下:在温度较低时主反 应以及副反应的平衡常数都很小,如图 2 所示。

因此,温度对 SiCl4氢化转化为 SiHCl3 过程非常 重要,只有把温度控制在适当的范围,才能通过改变 压强或进料配比来提高 SiCl4 的氢化率。通过以上分析



Fig.3 Variation of transformation ratio of SiCl₄ to SiHCl₃ with temperature at different feeding mole ratios: (a) 0.1 MPa; (b) 0.2 MPa; (c) 0.3 MPa





Fig.4 Variation of transformation ratio of SiCl₄ to SiHCl₃ with temperature at different presses: (a) $n_{\rm H_2}/n_{\rm SiCl_4}$ =2; (b) $n_{\rm H_2}/n_{\rm SiCl_4}$ =3; (c) $n_{\rm H_2}/n_{\rm SiCl_4}$ =4

可以得到:温度控制在 980~1 050 ℃范围内最为合适, 当压强为 0.1 MPa 时,最佳温度为 980 ℃;当压强为 0.3 MPa 时,最佳温度为 1 000 ℃;当压强为 0.5 MPa 时,最佳温度为 1 050 ℃。

2.2 压强对氢化率的影响

在温度和进料配比不变的条件下,分析压强对 SiCl₄氢化率的影响。在温度分别为800、1050和1250 ℃和进料配比(*n*_{SiCl₄}/*n*_{H₂}为1:2、1:3和1:4)条件下,压 强在0.1~0.5 MPa范围内SiCl₄氢化率的变化情况,分 别如图5和6所示。







图 6 不同温度时 SiCl₄氢化率随压强的变化

Fig.6 Variation of transformation of SiCl₄ to SiHCl₃ with pressure at different temperatures (1–700 °C; 2–800 °C; 3–900 °C; 4–1 000 °C; 5–1 050 °C; 6–1 100 °C; 7–1 150 °C; 8–1 200 °C; 9–1 250 °C; 10–1 300 °C; 11–1 350 °C; 12–1 400 °C; 13–1 450 °C; 14–1 500 °C): (a) $n_{\rm H_2} / n_{\rm SiCl_4} = 2$; (b) $n_{\rm H_2} / n_{\rm SiCl_4} = 3$; (c) $n_{\rm H_2} / n_{\rm SiCl_4} = 4$

由图 5(a)可知,温度为 800 ℃时,在当进料配比 一定的条件下,SiCl₄ 的氢化率为一条水平的直线,即 随着压强的变化,SiCl₄的氢化率保持为一个定值。也 就是说温度较低时,压强对 SiCl₄ 的氢化率没有任何的 影响,与 2.1 节讨论的结果一致。且由图 6 可看出, 增大压强对 SiCl₄ 氢化率没有意义的温度范围为 700~900 ℃,因此,在实际生产中,操作温度一定要 保证高于 900 ℃。

当温度达到一定数值时,随着压强的增大,SiCl4 的氢化率逐渐增大,结果如图 5(b)和(c)所示。在 0.1~0.3 MPa 之间,SiCl4的氢化率增加较快,当压强 大于 0.3 MPa 时,SiCl4的氢化率增加较慢。通过分析 可得到:实际生产中,当压强达到一定数值时,增大 压强对 SiCl4氢化率的影响不大。且操作压强越大,对 设备的要求越高,设备的损坏率也越高,从而导致生 产成本升高。因此,在实际生产过程中,压强应该选 择在 0.3 MPa 左右。

2.3 进料配比对氢化率的影响

当温度和压强保持不变时,SiCl₄氢化率随进料配比的变化情况分别如图7和8所示。

当温度和压强一定的条件下,随着进料配比 n_{H₂}/n_{SiCL}的增大,SiCl₄的氢化率增大。因此,在SiCl₄ 氢化系统中,过量 H₂对 SiCl₄ 的氢化反应非常重要。 由图 7 可知: 当 n_{H2}/n_{SiCl4} 在 2:1~4:1 范围内, SiCl4氢 化率增大的比较快;当 $n_{\rm H_2}/n_{\rm SiCl_4}$ 大于 4:1 时,SiCl₄的 氢化率增加的比较缓慢。在压强为 0.3 MPa、温度为 1000 ℃, 进料配比 n_{H2}/n_{SiCl4} 由 2:1 增加到到 4:1 时, SiCl₄的氢化率增加到 32.02%; 而当进料配比 n_{H2}/n_{SiCl4} 由 4:1 增加到 6:1 时, SiCl4 的氢化率增加 14.40%。由此可以得到:当进料配比 n_H,/n_{SiCl},增大到 一定程度时,再增大 $n_{\rm H_2}/n_{\rm SiCl_4}$ 的配比对 SiCl₄的氢化 率影响很小,并且按照现有的技术,H2和 HCl 分离比 较困难,H2过量势必会增大H2和HCl的分离难度,从 而造成成本的增大。因此可以得到: 虽然过量 H₂ 对 SiCl₄氢化转化为 SiHCl₃非常重要,但是 n_{H₂}/n_{SiCl₄}也 不能太高,否则会产生以下3个方面的问题:1) 增加 H₂进料量对 SiCl₄氢化率的影响不大;2) 增加 H₂的进 料量,产物中HCl的含量也随之增加,如在0.1 MPa、 1 150 ℃条件下,当*n*_H,/*n*_{SiCl}=1.5 时,HCl的产量为 0.399 7, 当 n_{H₂}/n_{SiCl₄} =5 时, HCl 的产量为 0.736 2; 3) 在现有的技术条件下, H₂和 HCl 分离比较困难, 且成本较高。增大 H2 的进料量势必会增大 H2 和 HCl 的分离难度,从而增大成本。通过以上分析可以得到: 在实际生产中,进料配比 $n_{\rm H_2}/n_{\rm SiCl_4}$ 应控制在4:1。

然而在高温时,随着进料配比 n_{H2}/n_{SiCl4}的增加, SiCl4 的氢化率基本保持不变,甚至会略降低,结果如 图 8 所示。产生这种现象的原因如下:在低压、高温 条件下,更容易发生副反应(2)和(5),而主反应的反应 进度增大较少,从而导致产物中主要产物由 SiHCl₃转 化为 SiCl₂。且由图 8 可以看出:压强越低,产生这种 现象的温度范围越广。这是因为在高温时,随着温度



图 7 不同温度和压强时 SiCl₄氢化率随进料配比的变化 Fig.7 Variation of transformation ratio of SiCl₄ to SiHCl₃ with feeding mole ratio of H₂ and SiCl₄ (n_{H_2}/n_{SiCl_4}) at 1 050 °C(a), 1 250 °C(b) and 1 450 °C(c)



图 8 不同压力和温度时 SiCl₄氢化率随进料配比的变化 **Fig.8** Variation of transformation ratio of SiCl₄ to SiHCl₃ with feeding mole ratio of H₂ to SiCl₄ (n_{H_2}/n_{SiCl_4}) at 0.1(a), 0.3(b) and 0.5 MPa (c): 1—700 °C; 2—800 °C; 3—900 °C; 4—1 000 °C; 5—1 050 °C; 6—1 100 °C; 7—1 150 °C; 8—1 200 °C; 9—1 250 °C; 10—1 300 °C; 11—1 350 °C; 12—1 400 °C; 13—1 450 °C; 14—1 500 °C

的升高,副反应反应(2)和(5)的平衡常数增大,然而增 大压强使得这两个反应的平衡向逆向移动,从而在一 定程度上抑制了这两个副反应的进行。因此,当压强 较大时,产生该现象的温度范围明显缩小。 通过以上分析,首先确定在不同压强条件下的最 佳操作温度:当压强为 0.1 MPa 时,最佳温度为 980 ℃;当压强为 0.3 MPa,最佳温度为 1 000 ℃;当压 强为 0.5 MPa 时,最佳温度为 1 050 ℃;然后通过分 析确定了最佳操作压强为 0.3 MPa;最后确定最佳进 料配比 *n*_{H2}/*n*_{SiCl4} 为 4。从而可以确定 SiCl4氢化转化为 SiHCl3过程的最佳操作条件如下:温度为 1 000 ℃, 压强为 0.3 MPa,进料配比 *n*_{H2}/*n*_{SiCl4} 为 4。在此条件 下,SiCl4 的氢化率为 25.78%。与实际生产过程中所 选用的操作条件^[30](温度为 1 000~1 250 ℃;压强为 0.2~0.4 MPa;进料配比 *n*_{H2}/*n*_{SiCl4} 为 2~4)一致。而在实 际生产中,SiCl4 的氢化率不到 20%,因此,通过改善 操作条件、操作制度以及控制设备等可以进一步提高 SiCl4 的氢化率,这需要进行进一步的探讨和研究,同 时也是一个机遇和挑战。

3 结论

1) 应用有关热力学数据研究与生产多晶硅的主要工艺即西门子法相关的"Si-Cl-H"三元系的复杂化学反应,研究 SiCl₄氢化转化为 SiHCl₃过程中可能发生的 15 个反应,给出 15 个反应的 ΔG^{Θ}_{m} 一T曲线。由于温度在 973~1 773 K 范围内,大多数反应的 ΔG^{Θ}_{m} 数值都大于 0,说明这些反应的平衡常数很小,很难进行。

2) 确定在 SiCl₄氢化转化为 SiHCl₃过程中 5 个独 立反应,并绘出这 5 个独立反应的 K_p^{Θ} — T 曲线。高 温时,由于副反应的 K_p^{Θ} 增长很快,SiCl₄ 的氢化率很 低;而低温时,主反应的平衡常数又很低,在1373 K 时仅为 0.157 1,因此,SiCl₄ 的氢化率低是无法改变的 客观事实。

3)随着温度的升高,SiCl₄氢化率先增加后又逐 渐减少。温度较高时,SiCl₄的氢化率很低,且进料配 比(*n*_{H₂}/*n*_{SiCl₄})对SiCl₄氢化率几乎没有影响;温度较低 时,SiCl₄的氢化率也很低,且压强对SiCl₄氢化率也 几乎没有影响。因此,温度对SiCl₄氢化转化为SiHCl₃ 过程非常重要,通过分析确定在0.3 MPa 时,最佳操 作温度应该控制在1000 ℃左右。

4) SiCl₄ 的氢化率随着压强的增大而增大,在 0.1~0.3 MPa之间,氢化率增加较快,当压强大于 0.3 MPa时,氢化率增加较慢。在实际生产过程中,最佳 压强应该控制在 0.3 MPa 左右。

5) 在 SiCl₄氢化系统中, 过量 H₂对 SiCl₄ 的氢化

反应非常重要,随着进料配比 n_{H_2}/n_{SiCl_4} 的增大,SiCl₄的氢化率增大。当 n_{H_2}/n_{SiCl_4} 在2:1~4:1范围内时,SiCl₄的氢化率增大较快;当 n_{H_2}/n_{SiCl_4} 大于4:1时,增加较慢。且过分增大进料 n_{H_2}/n_{SiCl_4} 的配比,会造成尾气分离困难、生产成本升高等问题,因此,在实际生产中,进料配比 n_{H_2}/n_{SiCl_4} 应该控制在4:1。

6)确定 SiCl₄氢化转化为 SiHCl₃ 过程的最佳操作 条件如下:温度为1000 ℃,压强为0.3 MPa,进料 配比 n_{H₂}/n_{SiCl₄}为4。在此条件下,SiCl₄ 的氢化率为 25.78%,与实际生产过程一致。

REFERENCES

- NARAYANAN S, WOHLGEMUTH J. Cost-benefit analysis of high-efficiency cast polycrystalline silicon solar cell sequences
 [J]. Progress in Photovoltaics, 1994, 2: 121–128.
- [2] 马文会, 戴永年, 杨 斌, 刘大春, 王 华. 太阳能级硅制备 新技术研究进展[J]. 新材料产业, 2006, 10: 12-16.
 MA Wen-hui, DAI Yong-nian, YANG Bin, LIU Da-chun, WANG Hua. Research process on new techniques of solar-grade silicon[J]. New Material Industry, 2006, 10: 12-16.
- [3] BALAJI S, DU J, WHIT C M, ERIK B. Multi-scale modeling and control of fluidized beds for the production of solar grade silicon[J]. Powder Technology, 2010, 199(1): 23–31.
- [4] MUKASHEV B N, ABDULLIN K A, TAMENDAROV M F, TURMAGAMBETOV T S, BEKETOV B A, PAGE M R, KLINE D M. A metallurgical route to produce upgraded silicon and monosilane[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93(10): 1785–1791.
- [5] 马晓东,张 剑,李廷举. 冶金法制备太阳能级多晶硅的研 究进展[J]. 铸造技术, 2008, 29(9): 1288-1291.
 MA Xiao-dong, ZHANG Jian, LI Ting-ju. Research process on metallurgical processing of solar grade multicrystalline silicon[J]. Foundry Tech, 2008, 29(9): 1288-1291.
- [6] 罗大伟,张国梁,张 剑,李 军,李廷举. 冶金法制备太阳 能级 硅 的 原 理 及 研 究 进 展 [J]. 铸 造 技 术, 2008, 29(12): 1721-1726.
 LUO Da-wei, ZHANG Guo-liang, ZHANG Jian, LI Jun, LI ting-ju. Principle and research process on preparation solar grade (SoG) silicon by metallurgical route[J]. Foundry Tech, 2008, 29(12): 1721-1726.
- [7] 吕 东,马文会,伍继君,杨 斌,戴永年.冶金法制备太阳 能级多晶硅新工艺原理及研究进展[J].材料导报,2009,23(3): 30-33.
 LÜ Dong, MA Wen-hui, WU Ji-jun, YANG Bin, DAI Yong-nian. New process principle and research advances of production of solar grade poly silicon by metallurgical method[J]. Materials Review, 2009, 23(3): 30-33.
- [8] 于站良,马文会,戴永年,杨 斌,魏奎先.太阳能级硅制备
 新工艺研究进展[J]. 轻金属,2006,3:43-47.
 YU Zhan-liang, MA Wen-hui, DAI Yong-nian, YANG Bin,

WEI Kui-xian. Research process for novel techniques of solar grade silicon[J]. Light Metals, 2006, 3: 43–47.

- [9] 侯彦青,谢 刚,陶东平,俞小花,田 林,杨 妮. 太阳能 级多晶硅生产工艺[J]. 材料导报, 2010, 24(7): 31-34.
 HOU Yan-qing, XIE Gang, TAO Dong-ping, YU Xiao-hua, TIAN Lin, YANG Ni. Production technology of solar-grade polycrystalline silicon[J]. Materials Review, 2010, 24(7): 31-34.
- [10] 张鸣剑,李润源,代红云.太阳能多晶硅制备新技术研发进展[J]. 新材料产业,2008,6:29-34.
 ZHANG Ming-jian, LI Run-yuan, DAI Hong-yun. Research process on new techniques of solar grade silicon[J]. New Material Industry, 2008, 6: 29-34.
- [11] 汪光裕, 丁国江, 艾 波. 四氯化硅在西门子多晶硅生产流 程内部的循环利用[J]. 东方电气评论, 2008, 22(4): 70-72.
 WANG Guang-yu, DING Guo-jiang, AI Bo. Circular utilization of silicon tetrachloride in production of polycrystalline silicon by siemens process[J]. Dongfang Electric Review, 2008, 22(4): 70-72.
- [12] 龙桂花,吴 彬,韩 松,丘克强.太阳能级多晶硅生产技术 发展现状及展望[J].中国有色金属学报,2008,18(s1): s387-s392.

LONG Gui-hua, WU Bin, HAN Song, QIU Ke-qiang. Development status and prospect of solar grade silicon production technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(s1): s387-s392.

[13] 王季陶, 刘明登. 半导体材料[M]. 北京: 高校出版社, 1990: 112-132.

WANG Ji-tao, LIU Ming-deng. Semiconducting material[M]. Beijing: University Press, 1990: 112–132.

- [14] 沈 辉,曾祖勤.太阳能光伏发电技术[M].北京:化学工业 出版社, 2005: 76-112.
 SHEN Hui, ZENG Zu-qin. Photovoltaic technology applied to utilize solar energy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 76-112.
- [15] SIRTL E, HUNT L P, SAWYER D H. High temperature reactions in the silicon-hydrogen-chlorine system[J]. J Electrochem Soc, 1974, 121: 919–924.
- [16] DIANA M, MARINO L D. MASTRANTUONO L. Thermodynamic analysis of the reduction of silicon chlorides with hydrogen in the 300-4 500 K temperature range[J]. Rev Int Hautes Temper Refact, 1981, 18: 203-213.
- [17] 苗军舰,陈少纯,丘克强.西门子法生产多晶硅的热力学[J]. 无机化学学报,2007,23(5):795-801.
 MIAO Jun-jian, CHEN Shao-chun, QIU Ke-qiang. Thermodynamic study on production of the multicrystalline silicon by siemens process[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(5): 795-801.
- [18] 苗军舰, 丘克强, 陈少纯. 西门子体系中 SiHCl₃和 SiCl₄的热 力学行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1937-1944.
 MIAO Jun-jian, QIU Ke-qiang, CHEN Shao-chun. Thermodynamic behavior of SiHCl₃ and SiCl₄ in Siemens system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1937-1944.

- [19] 印永祥, 任永平. 一种转化四氯化硅制取三氯氢硅和多晶硅 的方法: 中国, CN 101254921A[P]. 2008-09-03.
 YIN Yong-xiang, REN Yong-ping. Method for preparation of trichlorosilane and polysilicon from silicon tetrachloride by plasma-induced reduction reaction: China, CN 101254921A[P]. 2008-09-03.
- [20] 沈祖祥, 毋克力, 严大洲, 刘建军, 汤传斌. 四氯化硅氢化生产三氯氢硅的方法: 中国, CN 1436725 A[P]. 2003-08-20.
 SHEN Zu-xiang, WU Ke-li, YAN Da-zhou, LIU Jian-jun, TANG Chuan-bin. Process for preparation of trichlorosilane by hydrogenation of silicon chloride: China, CN 1436725 A[P]. 2003-08-20.
- [21] 陈其国, 陈文龙. 三氯氢硅的制造方法: 中国, CN 101759189 A[P]. 2010-06-30.
 CHEN Qi-guo, CHEN Wen-long. Manufacture of trichlorosilane from silicon tetrachloride, hydrogen and/or hydrogen chloride, and silicon powder: China, CN 101759189 A[P]. 2010-06-30.
- [22] 李祖勇. SiCl₄ 氢化生产 SiHCl₃ 的节能降耗循环工艺及系统: 中国专利, CN 101817528 A[P]. 2010-09-01.
 LI Zu-yong. Energy-saving circulating process and system for production of SiHCl₃ by hydrogenation of SiCl₄: China, CN 101817528 A[P]. 2010-09-01.
- [23] KIMURA E, OGI K, KURASHIGE T. Manufacture of trichlorosilane from silicon tetrachloride using platinum-group metal catalyst: Japan, JP 62256713 A[P]. 1987–11–09.
- [24] BAN V S, GILVERT SL. Chemical process in vapor deposition of silicon I [J]. J Electrochem Soc, 1975, 122: 1382–1389.
- [25] HUNT L P, SIRTL E. Thermodynamic analysis of the silicon-hydrogen-chlorine vapor deposition system[J]. J Electrochem Soc, 1972, 119: 1741–1747.
- [26] CHARIG J M, JOYCE B A. Epitaxial growth of silicon by hydrogen reduction of SiHCl₃ onto silicon substrates[J]. J Electrochem Soc, 1962, 109: 957–962.
- [27] KEE R J, RUPLEY F M, MILLER J A. The thermodynamic data for silanes and chlorosilanes[R]. Sandia National Laboratories Report. Sandia: SAND 87–8215B. 1990.
- [28] 叶大伦,胡建华.使用无机物热力学数据手册[M].二版.北京:冶金工业出版社,2002:187-210.
 YE Da-lun, HU Jian-hua. Practical handbook of thermodynamic data for inorganic compounds[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002:187-210.
- [29] 徐宝琨,赵慕愚.复杂化学平衡计算[M].长春:吉林大学出版社,1990:8-53.
 XU Bao-kun, ZHAO Mu-yu. Computation of the complicated chemical equilibrium[M]. Changchun: Jinlin University Press, 1990: 8-53.
- [30] 汪光裕, 丁国江, 艾 波. 四氯化硅在西门子法多晶硅生产 流程内部的循环利用[J]. 东方电气评论, 2008, 22: 70-72.
 WANG Guang-yu, DING Guo-jiang, AI Bo. Circular utilization of silicon tetrachloride in production of polycrystalline silicon by siemens process[J]. Dongfang Electric Review, 2008, 22: 70-72.
 (编辑 龙怀中)