

# 四氯化硅的应用现状研究

吴明明<sup>1</sup>, 谈 瑛<sup>2</sup>, 侯清麟<sup>2</sup>, 王吉清<sup>1</sup>

(1. 湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用省重点实验室, 湖南 株洲 412007;  
2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 综述了四氯化硅的主要处理方法和应用研究进展。详细介绍了四氯化硅在制备二氧化硅、多晶硅、三氯硅烷及其他硅烷产品方面的应用及其制备原理, 并对各制备工艺技术进行了分析。

**关键词:** 四氯化硅; 二氧化硅; 氢化; 等离子体法; 多晶硅

**中图分类号:** TQ127.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2010)06-0018-05

## Application Research of Silicon Tetrachloride

Wu Mingming<sup>1</sup>, Tan Ying<sup>2</sup>, Hou Qinglin<sup>2</sup>, Wang Jiqing<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Green Packing and Biological Nanotechnology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Reviews the disposing methods and applications of silicon tetrachloride, introduces its applications in the preparation of silica, polycrystalline silicon, silicon trichloride and other silicanes products, and analyzes principles of the preparation process technologies.

**Keywords:** silicon tetrachloride; silica; hydrogenation; plasma; polysilicon

## 0 引言

全球不可再生能源的过度开采和不合理利用, 造成了石油、天然气、煤等自然资源的枯竭。为了实现能源和环境的可持续发展, 世界各国均将太阳能光伏发电作为发展新能源的研发重点。高纯多晶硅可用于生产太阳能光伏电池板, 是太阳能产业发展所需的重要工业原料, 因而成为太阳能研发的投资热点, 并刺激了多晶硅的市场需求, 导致了多晶硅市场出现供不应求的局面<sup>[1]</sup>, 这使得我国近几年的多晶硅总产业呈现几何级数发展的态势。

目前, 多晶硅的主要生产工艺有: 改良西门子法、硅烷法和流化床法, 其中, 改良西门子法工艺生产的

多晶硅产量约占其总产量的80%<sup>[2]</sup>。采用改良西门子法工艺生产多晶硅的过程中, 会产生大量的四氯化硅SiCl<sub>4</sub>副产物。以目前国内的生产技术水平计算, 在还原炉内每生产1 t多晶硅将会产生10~15 t的SiCl<sub>4</sub>副产物<sup>[3]</sup>。SiCl<sub>4</sub>是一种极其活泼的化合物, 在潮湿的空气中易水解生成氯化氢, 从而形成雾状气体, 如果SiCl<sub>4</sub>不能被很好地利用, 不仅会造成资源的浪费, 而且会对环境造成严重污染<sup>[4-5]</sup>。妥善处理SiCl<sub>4</sub>, 尤其是实现SiCl<sub>4</sub>无害化应用产业化, 对我国多晶硅和太阳能产业的发展具有极其重要的意义, 因此, 本文拟详细探讨SiCl<sub>4</sub>的应用与研究现状, 以期找出SiCl<sub>4</sub>应用和研究方面存在的不足, 并探讨其进一步发展的方向。

收稿日期: 2010-09-13

基金项目: 湖南省科技计划重点资助项目(2009GK2012)

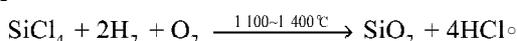
通信作者: 王吉清(1962-), 男, 湖南省株洲人, 湖南工业大学研究员, 博士, 主要从事无机非金属材料和环境工程技术方面的研究, E-mail: wjqwh2006@yahoo.com.cn

## 1 生产二氧化硅

二氧化硅  $\text{SiO}_2$  是一种白色、无毒、无定型微细粉末, 具有多孔性、高分散性、质轻、化学稳定性良好、耐高温、不燃烧和电绝缘性好等优异性能, 是一种较好的多功能添加剂<sup>[6]</sup>。利用  $\text{SiCl}_4$  制备  $\text{SiO}_2$  的方法有气相法和沉淀法 2 种。

### 1.1 气相法制备 $\text{SiO}_2$

气相法生产  $\text{SiO}_2$  的工艺流程是: 将汽化后的  $\text{SiCl}_4$  置于 1 100~1 400 °C 的高温氢氧焰中水解, 制得粒径为 7~40 nm 的气相  $\text{SiO}_2$  原生粒子, 然后将反应后的混合物骤冷, 经过聚集、脱酸等后处理工艺即可得到粉末状  $\text{SiO}_2$  产品<sup>[7]</sup>。其反应方程式为:



通过上述方法生产的气相  $\text{SiO}_2$  纯度较高, 粒径为纳米级, 且呈球形, 具有优异的补强、增稠、触变性能和粒子的纳米效应, 因而被广泛应用于高性能硅橡胶、强力胶黏合剂、高级油漆涂料、光学特性材料和化妆品等生产领域。但气相法生产  $\text{SiO}_2$  的生产过程中, 因需要高温、高压条件而对设备的要求较严格, 且生产过程中需要消耗大量的电能, 因而此技术被少数国家的几个大公司垄断。该技术的应用没能被普及, 从而导致此法消耗的  $\text{SiCl}_4$  量不够大, 因此, 采用气相法制备  $\text{SiO}_2$  也只是  $\text{SiCl}_4$  应用中的一个辅助方法, 不能够彻底解决  $\text{SiCl}_4$  的消耗问题。

### 1.2 沉淀法制备 $\text{SiO}_2$

沉淀法是制备  $\text{SiO}_2$  的传统方法, 其工艺流程是: 通过滴加  $\text{SiCl}_4$  到碱性溶液中, 并控制溶液的 pH 值, 使  $\text{SiCl}_4$  在碱性溶液中水解, 得到原硅酸沉淀, 再用去离子水或有机溶剂洗涤硅酸沉淀物, 然后选择合适的干燥方式对滤饼进行干燥, 从而得到  $\text{SiO}_2$  粉末。 $\text{SiCl}_4$  和碱的反应可用下式表示:



沉淀法制备  $\text{SiO}_2$  的操作简单, 反应条件温和, 是比较常见的  $\text{SiO}_2$  制备方法, 如果制备条件控制得好, 并采取了有效的干燥方式, 可以制备出平均粒径分布窄, 分散性能良好的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子。以  $\text{SiCl}_4$  为原料, 采用沉淀法制备的  $\text{SiO}_2$  的粒径通常在 3~100 nm 范围内, 如 Heley J. R. 等人<sup>[8]</sup>通过不同方式将  $\text{SiCl}_4$  滴加到氨水溶液中, 生成原硅酸沉淀, 再通过溶剂交换将原硅酸中的水置换出来, 得到的沉淀采用以  $\text{CO}_2$  为溶剂的超临界干燥方式进行干燥, 最后得到的  $\text{SiO}_2$  粉末粒子的平均粒径为 3~10 nm。张香兰等人<sup>[9]</sup>通过改变反应物浓度和碱性溶液的种类, 制备出了平均粒径在 10~50 nm 的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子。

尽管沉淀法有诸多优点, 但在制备过程中, 粒子

的成核和生长过程受较多因素的影响, 如反应物浓度、反应温度、加入速度和 pH 值等, 因此需要严格控制其工艺参数, 否则得到的粒子的粒径分布范围会很宽。

## 2 生产硅烷类产品

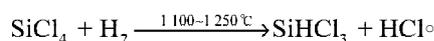
以  $\text{SiCl}_4$  为原料生产硅烷类产品的应用中, 主要是利用  $\text{SiCl}_4$  生产三氯硅烷  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiHCl}_3$  是一种重要的高附加值化工原料, 主要用作半导体工业中制备多晶硅的原料<sup>[10]</sup>。

### 2.1 生产 $\text{SiHCl}_3$

利用  $\text{SiCl}_4$  生产  $\text{SiHCl}_3$  的生产过程中, 不仅消耗了  $\text{SiCl}_4$ , 而且生产出制备多晶硅的原料  $\text{SiHCl}_3$ , 因此成为各多晶硅生产企业十分关注的问题。 $\text{SiHCl}_3$  的生产工艺主要有  $\text{SiCl}_4$  加氢还原法和硅氢氯法, 其中  $\text{SiCl}_4$  加氢还原法制备  $\text{SiHCl}_3$  的收率比较高。 $\text{SiCl}_4$  加氢还原法生产  $\text{SiHCl}_3$  的技术可分为高温氢化技术、低温氢化技术和等离子体氢化技术。

#### 2.1.1 高温氢化技术

高温氢化技术是将  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  在 1 100~1 250 °C 的条件下反应生成  $\text{SiHCl}_3$ , 其反应方程式如下:



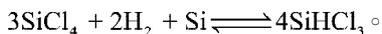
在该生产工艺中, 反应器内主要采用石墨棒作为加热材料, 并采用电加热方式, 使氢化炉内的温度维持在条件温度内,  $\text{SiCl}_4$  与  $\text{H}_2$  按(2~4):1 的体积流量比混合进入反应器, 反应器内的压力维持在 0.2~0.6 MPa 范围内, 该工艺所得  $\text{SiHCl}_3$  的收率约为 20%。由于该生产工艺中采用石墨棒作为加热材料, 这难免使得产品受杂质炭的影响, 再加上高温下石墨可能与  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  发生反应, 产生氯代硅烷, 因此反应器中的温度不能太高, 这一条件因素成为该工艺单程转化率不高的主要原因。W. Weigert 等人<sup>[11]</sup>以陶瓷作为加热材料, 采用电加热方式使氢化炉内的温度维持在 1 100 °C,  $\text{H}_2$  与  $\text{SiCl}_4$  的物质的量之比为 5:1, 在  $\text{SiCl}_4$  蒸发器中充分混合后, 通入反应器中。反应结束后的混合气体在 0.05 s 的时间内由 1 100 °C 骤冷到 300 °C 以下, 此时混合气体中  $\text{SiHCl}_3$  的体积分数高达 32%。

采用高温氢化技术生产  $\text{SiHCl}_3$  工艺存在如下缺点: 1) 反应温度高、工艺流程复杂、装置操作难度较大; 2) 加热器采用碳-碳复合材料, 只能从国外进口, 生产成本较高; 3) 对原料纯度要求高, 转化率低, 能耗高, 每生产 1 t  $\text{SiHCl}_3$  需耗电 3 200~3 500 kW·h。因此, 发达国家目前已经淘汰此技术。

#### 2.1.2 低温氢化技术

低温氢化技术是目前处理  $\text{SiCl}_4$  比较有效的方法,

它以  $\text{SiCl}_4$ 、硅粉和  $\text{H}_2$  为原料, 以铜基或是铁基作为催化剂, 在流化床反应器中进行反应, 且温度控制在  $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  范围内, 反应器内的压力控制在  $2\sim 4\text{ MPa}$  范围内。反应方程式如下:

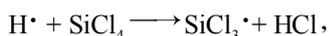


该反应为可逆反应, 在体系中可加入  $\text{HCl}$  气体以提高  $\text{SiHCl}_3$  的收率,  $n(\text{HCl}):n(\text{SiCl}_4)=(0.5\sim 1.0):1$ 。原料  $\text{Si}$  采用冶金级产品, 通过预活化除去表面的氧化物, 可进一步提高  $\text{SiHCl}_3$  的收率。M. Leslaw 等人<sup>[12]</sup>经研究发现, 控制  $\text{HCl}$  气体的停留时间为  $\text{SiCl}_4$  停留时间的  $0.1\%\sim 50\%$ , 可在不加催化剂的条件下提高  $\text{SiHCl}_3$  的收率, 同时减少  $\text{SiCl}_4$  的循环量。控制  $\text{HCl}$  气体停留时间的方法有 2 种: 1) 使  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  的混合气体从反应室下方的分布器加入,  $\text{SiCl}_4$  气体从反应室上方的供气装置引入, 并调节气体的流量; 2) 将  $\text{HCl}$  气体从反应器上方的固体旋风分离器高速引入, 速度为保持粒子不产生流态化时的最大流速的  $1.5\sim 5.0$  倍。

低温氢化技术生产  $\text{SiHCl}_3$  的工艺操作简单、反应温度低、对原料纯度要求低、转化率高、能耗低, 每生产  $1\text{ t SiHCl}_3$  仅耗电  $850\sim 1\ 000\text{ kW}\cdot\text{h}$ , 是一种理想的  $\text{SiCl}_4$  处理技术, 但此技术被个别发达国家所垄断。

### 2.1.3 等离子体氢化技术

等离子体氢化技术是将  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{H}_2$  以及  $\text{N}_2$  一起送入等离子体发生器中, 形成温度为  $3\ 000\sim 5\ 000\text{ K}$  的等离子体流, 再将高温等离子体流喷射入反应器, 生成  $\text{SiHCl}_3$ 。在等离子体流中,  $\text{H}_2$  被解离后生成的氢原子活性极高, 会发生以下反应:



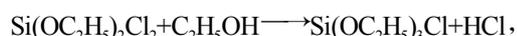
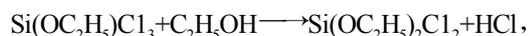
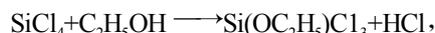
总反应方程式为:  $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4 \longrightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$ 。

等离子体氢化工艺中,  $\text{SiCl}_4$  的转化率可达  $50\%$  以上。如 Gusev A. V. 等人<sup>[13]</sup>采用射频等离子体氢化技术还原  $\text{SiCl}_4$  生产  $\text{SiHCl}_3$ , 其中, 射频电源的功率为  $340\text{ W}$ , 射频频率为  $40.68\text{ MHz}$ , 放电区域有效功率为  $110\sim 120\text{ W}$ 。并且就原料气体中所含的杂质对于反应造成的影响进行了分析, 他们采用该法得到的  $\text{SiHCl}_3$  的最大收率达  $60\%$ 。但是该工艺所制得  $\text{SiHCl}_3$  的产量太小, 仅适宜实验室条件下进行的处理实验, 很难进行工业化生产, 如能实现工业化生产, 将是一项比较有前途的  $\text{SiCl}_4$  生产技术。

### 2.2 其他硅烷类产品

以  $\text{SiCl}_4$  为原料, 可以合成多种硅烷类产品, 如正硅酸四乙酯  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、四烯丙基硅烷  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Si}$ 、四丁酮肟基硅烷  $\text{Si}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]_4$  和三异丙基氯硅烷  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{SiCl}$  等。其中,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  是一种重要的有机硅化合物, 被广泛用于生产防锈富锌涂料、耐火材料、强

化石料等, 制备硅酸盐陶瓷, 精密铸造等多种领域。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  是通过  $\text{SiCl}_4$  与乙醇在一定条件下反应而制得的, 反应是分步进行的, 反应方程式如下:



2009 年, 中国药科大学的黎文海等人<sup>[14]</sup>报道了一种新的  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{SiCl}$  合成方法。他们以  $\text{SiCl}_4$  为原料, 以四氢呋喃为溶剂, 与异丙烷溴化镁反应, 一步反应即得到  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{SiCl}$ , 且其收率达  $74\%$ , 合成路线见图 1。

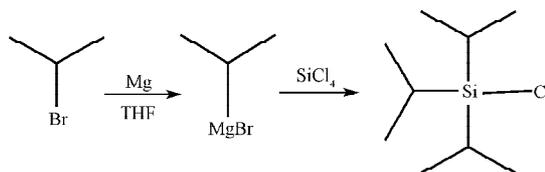


图 1 三异丙基氯硅烷合成路线

Fig. 1 Synthetic route of triisopropylchlorosilane

据国外有关文献<sup>[15]</sup>报道,  $\text{SiCl}_4$  还可以合成多种用于医药、合成材料助剂等的产品, 但是市场需求量都比较小。因此, 以  $\text{SiCl}_4$  为原料制备的硅烷类产品的应用有待于进一步开发。

## 3 生产多晶硅

将  $\text{SiCl}_4$  和还原剂一起加入反应器中, 一定温度下  $\text{SiCl}_4$  被还原并析出硅, 常用的还原剂是  $\text{H}_2$  和锌等, 近年来有许多科研小组正研究以  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  为气源, 用等离子体化学气相沉积技术制备多晶硅, 如日本的 Shirai 研究小组<sup>[16]</sup>、四川大学印永祥领导的科研小组<sup>[3,17]</sup>等均致力于这方面的研究。

### 3.1 氢还原法生产多晶硅

氢还原法生产多晶硅是  $\text{SiCl}_4$  在高温下与  $\text{H}_2$  作用被还原, 并析出硅, 此工艺的主要流程为:  $\text{SiCl}_4$  经过精馏提纯后, 与经过冷冻、除氧、干燥的  $\text{H}_2$  通过鼓泡器鼓泡成为混合物 (称为还原料), 还原料通过进气管被送进高温还原炉, 与载体接触且被加热, 并在载体的表面上发生氢还原反应, 生成多晶硅。并且生成的多晶硅就沉积在载体的表面, 随着时间的推移, 载体的表面上沉积的多晶硅越来越多, 载体的直径也越来越大, 当载体的直径达到一定程度后, 就可以停电降温, 然后出炉<sup>[18]</sup>。

该工艺直接采用  $\text{SiCl}_4$  氢还原生产多晶硅, 可减少设备的投入, 同时减少人工成本, 工艺简单且较成熟、安全性高, 但生产过程中多晶硅沉积的速度比较慢, 单独能耗比  $\text{SiHCl}_3$  氢还原生产多晶硅要高, 但该工艺

是在直接生产多晶硅的同时处理掉副产物  $\text{SiCl}_4$ , 且其综合能耗跟  $\text{SiHCl}_3$  氢还原生产多晶硅比较接近, 因此, 是一种较好地解决  $\text{SiCl}_4$  问题的方式。

### 3.2 锌还原生产多晶硅

锌还原  $\text{SiCl}_4$  时可以利用熔融的锌或锌蒸气做还原剂。在  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  左右温度下, 用纯度为  $4\ \text{N}$  以上的锌还原  $\text{SiCl}_4$  (纯度为  $7\sim 8\ \text{N}$ ), 可得到针状或块状硅。该生产过程中会产生副产物  $\text{ZnCl}_2$ , 而  $\text{ZnCl}_2$  通过电解可生成单质锌, 可被重新用来还原  $\text{SiCl}_4$ , 因此可以实现金属锌的重复利用<sup>[19]</sup>。由于此工艺生产多晶硅的产量大, 实收率高, 反应时间短, 原料易制得, 因此, 该工艺可以实现工业化生产。但是该工艺所制得的产品纯度没有  $\text{SiHCl}_3$  氢还原法所得产品的纯度高; 同时, 产品需经过酸处理过程, 而该过程易引进玷污; 并且, 该工艺操作较麻烦, 辅助材料(如石英、锌、酸等)的消耗量较大。因此, 这一方法已逐渐被世界各国淘汰。

### 3.3 等离子体化学气相沉积技术制备多晶硅

等离子体化学气相沉积技术是以  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  为气源, 利用等离子体的活化性来促进  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  的反应, 从而加快硅的沉积。反应方程式为:



在衬底温度小于  $300\ ^\circ\text{C}$  的条件下, 用等离子体化学沉积技术可快速生长多晶硅薄膜, 并可获得晶化度超过  $90\%$  的多晶硅薄膜。如黄创君等人<sup>[20]</sup>利用该生产工艺制备多晶硅, 获得了净化度接近  $100\%$  的多晶硅薄膜。利用等离子体化学气相沉积技术生产多晶硅薄膜时, 薄膜的生长速率强烈依赖于放电功率、 $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  流量比和衬底温度, 随着沉积功率的增大 ( $60\sim 140\ \text{W}$ ), 沉积速率首先基本上呈线性增大, 但达到一定程度后, 若进一步增大沉积功率, 则沉积速率反而有减小的趋势; 薄膜晶化度只依赖于放电功率和  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  流量比, 与衬底温度的关系不大。如汕头大学的黄锐等人<sup>[21]</sup>, 通过控制和选择等离子体化学气相沉积技术的工艺条件, 得到了生长速率高达  $0.35\ \text{nm/s}$ , 晶化度高于  $75\%$  的多晶硅薄膜, 薄膜的暗电导率和管电导率分别达到  $10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  和  $10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。四川大学的冉祎等人<sup>[20]</sup>报道了一种利用等离子体技术直接还原  $\text{SiCl}_4$  生产多晶硅的方法, 在该方法中,  $\text{SiCl}_4$  的单程转化率超过  $70\%$ , 其中多晶硅的选择性达  $60\%$ , 其余为  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  等副产品。研究者们通过利用 XRD, SEM, AS 等分析手段与纯度为  $7$  个  $9$  的多晶硅标样对比, 认为所得产物达到了太阳能级。

## 4 结语

$\text{SiCl}_4$  是西门子法生产多晶硅的最大副产物, 随着全球太阳能产业的发展, 极大地带动了多晶硅产业的

发展, 从而产生大量的  $\text{SiCl}_4$  副产物, 因此, 寻求安全环保的处理  $\text{SiCl}_4$  的方式, 成为全球多晶硅企业所面临的首要问题。 $\text{SiCl}_4$  氢化还原生产  $\text{SiHCl}_3$  是目前所有处理  $\text{SiCl}_4$  方法中最有效的, 但该先进的氢化技术被少数国家所掌握并垄断。而以  $\text{SiCl}_4$  为原料生产沉淀  $\text{SiO}_2$  的方法, 与其他消耗  $\text{SiCl}_4$  的技术相比较, 工艺流程较简单, 容易操作, 对设备要求低, 综合利用的经济效益比较高, 通过节省原料的使用量, 可以大大降低  $\text{SiO}_2$  的生产成本, 使企业生产的  $\text{SiO}_2$  在市场上具有较强的竞争力。因此, 大力发展以  $\text{SiCl}_4$  为原料制备沉淀  $\text{SiO}_2$  的技术并实现工业化生产, 是解决国内多晶硅产业发展瓶颈的重要途径。

### 参考文献:

- [1] 沈发治. 一、二、三代三氯硅烷法多晶硅生产技术与比较[J]. 扬州工业职业技术学院学报, 2009, 6(1): 31-35. Shen Fazhi. The Production Technologies of the First Three Generations of Polysilicon[J]. Journal of Yangzhou Polytechnic Institute, 2009, 6(1): 31-35.
- [2] 侯彦青, 谢 刚, 陈东平, 等. 太阳能级多晶硅生产工艺[J]. 材料导报, 2010, 24(7): 31-34. Hou Yanqing, Xie Gang, Chen Dongping, et al. Production Technology of Solar-Grade Polycrystalline Silicon[J]. Materials Review, 2010, 24(7): 31-34.
- [3] 陈涵斌, 李育亮, 印永祥. 四氯化硅转化技术的现状与发展趋势[J]. 氯碱工业, 2009, 45(4): 27-31. Chen Hanbin, Li Yuliang, Yin Yongxiang. The Present Situation and Development Trend of Conversion Technology of Silicon Tetrachloride[J]. Chlor-Alkali Industry, 2009, 45(4): 27-31.
- [4] Kapias T, Griffiths R F, Stefanidis C. Spill Behaviour Using Reactpool: Part II: Results for Accidental Releases of Silicaon Tetrachloride[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 81(3): 209-222.
- [5] 吕咏梅, 罗鹏举, 姚德祎. 四氯化硅工业应用研究进展[J]. 氯碱工业, 2008, 44(5): 25-31. Lv Yongmei, Luo Pengju, Yao Deyi. Advance on Industrial Application Research of Silicon Tetrachloride[J]. Chlor-Alkali Industry, 2008, 44(5): 25-31.
- [6] 王宝君, 张培萍, 李书法, 等. 白炭黑的应用与制备方法[J]. 世界地质, 2006, 25(1): 100-104. Wang Baojun, Zhang Peiping, Li Shufa, et al. Application and Preparation of Amorphous Silica[J]. Global Geology, 2006, 25(1): 100-104.
- [7] Gun'ko V M, Turov W, Bogatyrev V M, et al. Unusual Properties of Water at Hydrophilic/Hydrophobic Interfaces [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 118(1/2/3): 125-172.
- [8] Heley J R, Jackson D, James P F. The Production of

- Ultrafine Silica Powders from Silicon Tetrachloride: Control of the Primary Particle Size[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, 8: 177-181.
- [9] 张香兰, 寇志胜, 王向龙, 等. 四氯化硅为原料制备二氧化硅粉体的研究[J]. *有机硅材料*, 2009, 23(2): 103-106. Zhang Xianglan, Kou Zhisheng, Wang Xianglong, et al. Study on Silicon Dioxide Powders Prepared by Silicon Tetrachloride[J]. *Silicone Material*, 2009, 23(2): 103-106.
- [10] 于剑昆. 三氯硅烷的制备及精制工艺进展[J]. *无机盐工业*, 2007, 39(1): 14-17. Yu Jiankun. Progress on Preparation and Purification of Trichlorosilane[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2007, 39(1): 14-17.
- [11] Weigert W, Meyer-Simon E, Schwarz R. Process for the Production of Chlorosilanes: USA, 4217334[P]. 1980-08-12.
- [12] Leslaw M, Sigurd B, Torsten S, et al. Method for Producing Trichlorosilane: USA, 0047793A1[P]. 2004-03-11.
- [13] Gusev A V, Komev R A, Sukhanov A Y. Preparation of Trichlorosilane by Plasma Hydrogenation of Silicon Tetrachloride [J]. *Inorganic Materials*, 2006, 42(9): 1023-1026.
- [14] 黎文海, 阚子规, 黄山. 一种三异丙基氯硅烷的合成方法[J]. *广东化工*, 2009, 36(10): 63. Li Wenhai, Kan Zigui, Huang Shan. Preparation of Chlorotriisopropylsilane[J]. *Guandong Chemical Industry*, 2009, 36(10): 63.
- [15] Acocella M R, Rosa M D, Massa A. Silicon Tetrachloride Inorganic Synthesis: New Applications for the Vinylogous Aldol Reaction[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61: 4091-4097.
- [16] Shirai H, Fujimura Y, Jung S. Formation of Nanocrystalline Silicon Dots from Chlorinated Materials by RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 407(1/2): 12-17.
- [17] 冉 祎, 兰天石, 覃 攀, 等. 等离子体还原 $\text{SiCl}_4$ 一步法制备多晶硅实验研究[J]. *人工晶体学报*, 2007, 8(4): 828-831. Ran Yi, Lan Tianshi, Qin Pan, et al. Silicon Tetrachloride Direct Reduction to Polysilicon in the Plasma System[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, 8(4): 828-831.
- [18] 蒋荣华, 冯地直, 饶家荣, 等. 综合利用副产物 $\text{SiCl}_4$ 氢还原生产多晶硅[J]. *新材料产业*, 2008(8): 27-30. Jiang Ronghua, Feng Dizhi, Rao Jiarong, et al. Preparation of Polysilicon Using By-Product Silicon Tetrachloride and Hydrogen as Materials[J]. *Advanced Materials Industry*, 2008(8): 27-30.
- [19] 肖顺珍, 蒋云华. 多晶硅生产中副产物 $\text{SiCl}_4$ 的综合利用[J]. *新材料产业*, 2009(7): 51-56. Xiao Shunzhen, Jiang Yunhua. Comprehensive Application of the Polysilicon By-Product Silicon Tetrachloride[J]. *Advanced Materials Industry*, 2009(7): 51-56.
- [20] 黄创君, 林璇英, 林揆训, 等.  $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ 为气源低温制备多晶硅薄膜[J]. *功能材料*, 2002, 33(6): 650-652. Huang Chuangjun, Lin Xuanying, Lin Kuixun, et al. Preparation of Poly-Silicon Thin Film in Low Temperature Using  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  Gas Source[J]. *Journal of Functional Materials*, 2002, 33(6): 650-652.
- [21] 黄 锐, 林璇英, 余云鹏, 等. 多晶硅薄膜低温生长中晶粒大小的控制[J]. *物理学报*, 2004, 53(11): 3950-3954. Huang Rui, Lin Xuanying, Yu Yunpeng, et al. Control of Grain Size During Low-Temperature Growth of Polycrystalline Silicon Films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(11): 3950-3954.

(责任编辑: 廖友媛)

## 湖南省科技重大专项“特殊环境空气净化关键技术与成套设备产业化开发”项目启动仪式在湖南工业大学举行

由湖南工业大学牵头,长沙人人康空气净化技术有限公司和长沙凯天环保技术有限公司联合协作攻关的湖南省2010年社会发展领域科技重大专项“特殊环境空气净化关键技术与成套设备产业化开发”项目启动仪式于10月19日在湖南工业大学举行。湖南省科技厅副厅长罗亚军、株洲市人民政府副市长张国浩、湖南工业大学党委书记侯清麟、校长王汉青及相关单位负责人出席该项目启动仪式。湖南工业大学校长王汉青教授为该项目首席专家。

(阎晋武, 李 灿, 吴铝铎)