

# 多晶硅副产物四氯化硅制备沉淀白炭黑

吴明明<sup>1</sup>, 谈 瑛<sup>2</sup>, 侯清麟<sup>1,2</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:** 以多晶硅副产物四氯化硅和水玻璃为硅源, 聚乙二醇和无水乙醇为添加剂, 制备了沉淀白炭黑。研究了反应温度、体系 pH 值、水玻璃浓度、聚乙二醇和无水乙醇的加入量对白炭黑粒径大小的影响。在最佳工艺条件下, 可制得一次粒子平均粒径为 284 nm 的白炭黑粉末。采用扫描电镜、透射电镜、傅立叶红外光谱仪、X 射线衍射仪和激光纳米粒度仪对所制得沉淀白炭黑的结构等进行了表征。

**关键词:** 四氯化硅; 粒径; 白炭黑; 表征

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)02-0018-04

## Precipitated Silica Prepared by Polysilicon By-Product Silicon Tetrachloride

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

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

**Abstract:** Precipitated silica was prepared with silicon tetrachloride and water glass as silica precursor, polyethylene glycol(PEG) and absolute alcohol as additives. The effects of final solution pH, reaction temperature, water glass concentration and the addition of polyethylene glycol and anhydrous ethanol on particle size of silica were investigated. At the optimal technological conditions, amorphous silica particles were prepared with average diameters of 284nm. The structure of the powders were characterized by scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), X-ray diffraction(XRD) and laser nano-particle size analyzer.

**Keywords:** silicon tetrachloride; particle size; silica; characterization

## 0 引言

四氯化硅  $\text{SiCl}_4$  是西门子法生产多晶硅时最大的副产物, 未经处理的  $\text{SiCl}_4$  是一种具有强腐蚀性的有毒有害液体, 对环境危害较大。随着我国多晶硅年产量的逐年增加, 多晶硅副产物  $\text{SiCl}_4$  导致的安全性和环保问题日益突出, 如何处理  $\text{SiCl}_4$  已关系到多晶硅产业能否健康发展<sup>[1]</sup>。

目前,  $\text{SiCl}_4$  在工业方面的用途不多, 可综合为 4 个方面<sup>[2]</sup>: 一是氢化还原为三氯氢硅, 二是合成气相二氧化硅  $\text{SiO}_2$  (俗称白炭黑), 三是合成硅酸乙酯, 四是提纯为光纤级  $\text{SiCl}_4$ 。但这些应用对  $\text{SiCl}_4$  的消耗量小、能耗大、生产成本低, 且有些关键技术被少数发达国家所控制。故本文拟探讨以  $\text{SiCl}_4$  为原料, 采用简单的化学沉淀法制备沉淀白炭黑, 为综合利用、处理  $\text{SiCl}_4$ , 解决其环境污染问题寻找新的途径。

收稿日期: 2011-01-02

基金项目: 湖南省科技计划基金资助重点项目(2009GK2012), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目(CX1017)

作者简介: 吴明明(1985-), 男, 山东潍坊人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米功能材料,

E-mail: sdwfwmm@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

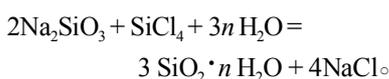
多晶硅副产物  $\text{SiCl}_4$  (工业级, 中盐湖南株洲化工集团有限公司), 工业水玻璃 (中盐湖南株洲化工集团有限公司), 聚乙二醇-600 (分析纯, 天津市大茂化学试剂厂), 去离子水 (自制), 无水乙醇 (分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

集热式恒温加热磁力搅拌器 (郑州长城科工贸有限公司), PHS-25C 数显酸度计 (上海宇隆仪器有限公司), 台式干燥箱 (重庆恒达仪器厂)。

### 1.2 制备原理与方法

目前, 国内外各研究机构都在研究制备  $\text{SiO}_2$  的方法, 常见的方法有气相法、溶胶-凝胶法、沉淀法、反相胶束法等, 考虑各方法的优缺点, 本实验采用沉淀法制取白炭黑, 并在试验过程中确定具体的实验参数。

制备白炭黑的化学反应原理方程式如下:



制备过程中, 先将  $\text{SiCl}_4$  经过水浴加热蒸馏, 提纯备用。将用去离子水配置好的  $10^\circ\text{Be}$  工业水玻璃置于水浴环境下不断搅拌, 搅拌 10 min 后依次缓慢滴加聚乙二醇-600 和无水乙醇, 滴加完后继续搅拌 10 min。最后, 缓慢滴加已提纯的  $\text{SiCl}_4$  溶液至反应液达一定 pH 值后停止。继续反应 1 h, 用无水乙醇洗涤 3 次, 将得到的产物置于  $105^\circ\text{C}$  左右的恒温干燥箱干燥 6 h 后即得到白炭黑样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对白炭黑样品的影响

在不同温度条件下, 往 100 mL  $10^\circ\text{Be}$  水玻璃中加入无水乙醇 13 mL, 聚乙二醇-600 1.0 mL, 然后缓慢滴加  $\text{SiCl}_4$  进行实验, 所得测试结果见图 1。

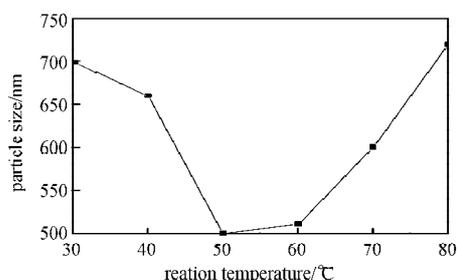


图1 反应温度对粒径大小的影响

Fig.1 The effect of reaction temperature on particle size

从图 1 可看出, 反应初始阶段, 随着反应温度的

升高, 样品的粒径逐渐减小; 随着温度继续上升, 产品的粒径又有上升趋势。这是因为随着温度的升高, 溶液中的无水乙醇挥发加快, 一定程度上减弱了其空间位阻作用。虽然反应温度的升高可加快反应速率, 但同时也加快了  $\text{SiO}_2$  粒子的聚合反应速率, 从而使沉淀向溶胶或凝胶过渡。因此, 本研究中存在最佳实验温度。同时, 尽可能保持较低的反应温度可减少能量消耗, 降低生产成本。故后续研究中选取  $50^\circ\text{C}$  为最佳反应温度。

### 2.2 体系 pH 值对白炭黑的影响

保持体系温度为  $50^\circ\text{C}$ , 往 100 mL  $10^\circ\text{Be}$  水玻璃中加入 13 mL 无水乙醇和 1.0 mL 聚乙二醇-600, 然后缓慢滴加  $\text{SiCl}_4$  至反应液达一定 pH 值后停止, 溶液 pH 值对粒径大小的影响如图 2 所示。

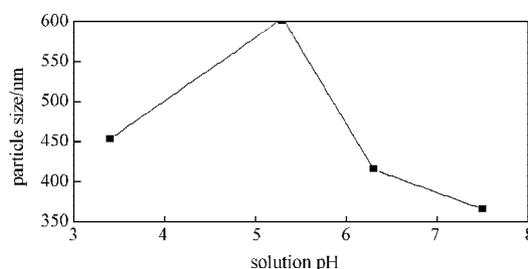


图2 溶液 pH 值对粒径大小的影响

Fig. 2 The effect of solution pH on particle size

从图 2 可看出, 当溶液 pH 值为 7.5 左右时, 白炭黑的粒径最小。在实验过程中发现, 溶液 pH 值过小, 会生成大量白色溶胶, 干燥后得到的白炭黑产品颗粒坚硬, 质量不好。这是因为酸性条件下  $\text{SiO}_2$  不能完全成核, 而是形成低分子聚合物聚硅酸<sup>[3]</sup>。故后续研究中选取 7.5 为最佳溶液 pH 值。

### 2.3 水玻璃的波美度对白炭黑的影响

在 100 mL 不同波美度的水玻璃中加入 13 mL 无水乙醇和 1.0 mL 聚乙二醇-600, 然后缓慢滴加  $\text{SiCl}_4$  进行实验, 所得测试结果如图 3 所示。

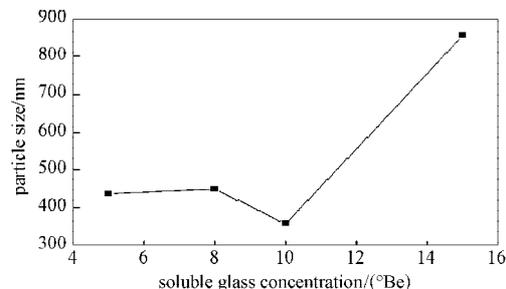


图3 水玻璃浓度对粒径大小的影响

Fig. 3 The effect of soluble glass concentration on particle size

从图 3 可看出, 在水玻璃浓度相对较低的情况下, 虽然测得产品的粒径相对较小, 但溶液在反应过程中会产生大量溶胶; 而当水玻璃的浓度过高时, 容

易形成白色凝胶。在这2种情况下,最后都能制得白炭黑产品,但质量不高。显然水玻璃浓度对产品粒径影响较大,当反应物浓度较高时,沉淀生成速率大于沉淀长大速率,但水玻璃浓度太高,会很快形成大量的溶胶颗粒,这些粒子易聚集在一起形成凝胶;如果水玻璃的浓度过低,沉淀长大速率远大于沉淀生成速率,也得不到沉淀<sup>[4]</sup>。故后续研究中选取 $10^{\circ}\text{Be}$ 为水玻璃的最佳反应浓度。

#### 2.4 非离子表面活性剂对白炭黑的影响

往100 mL  $10^{\circ}\text{Be}$ 的水玻璃中加入无水乙醇13 mL,并加入不同体积的聚乙二醇-600,然后缓慢滴加 $\text{SiCl}_4$ 进行实验,所得测试结果如图4所示。

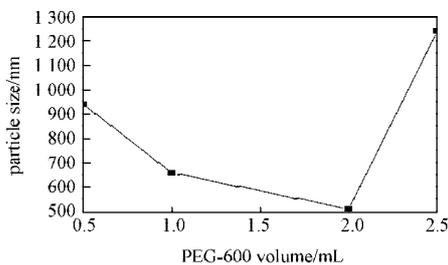


图4 聚乙二醇-600的加入量对粒径大小的影响

Fig. 4 The effect of PEG-600 dosage on particle size

从图4中可看出,加入不同体积的聚乙二醇-600所得到的白炭黑产品,其粒径随着聚乙二醇添加量的增加而逐渐减小,但当聚乙二醇的添加量超过2.0 mL时,粒径又随之变大。这是因为当聚乙二醇在溶液中的浓度较低时,溶液中的聚乙二醇分子太少,不足以阻止新生成的 $\text{SiO}_2$ 颗粒长大;而当溶液中聚乙二醇浓度太高时, $\text{SiO}_2$ 颗粒主要在交缠的聚乙二醇分子链中形成,导致形成团聚的 $\text{SiO}_2$ 粒子簇<sup>[5]</sup>。只有在最适宜的浓度下,聚乙二醇分子才能吸附在刚形成的 $\text{SiO}_2$ 粒子上,并在 $\text{SiO}_2$ 粒子表面自组装形成一个稳定的聚乙二醇分子层,以阻止 $\text{SiO}_2$ 颗粒的进一步长大。参照图4,后续研究中选取2.0 mL为最佳聚乙二醇-600添加值。

#### 2.5 无水乙醇对白炭黑的影响

在前述最佳条件下,加入不同体积的无水乙醇,然后缓慢滴加 $\text{SiCl}_4$ 进行实验,所得测试结果如图5所示。

在实验中发现,如果加入的无水乙醇量太少,最后得不到沉淀白炭黑,而是形成溶胶;如果加入的无水乙醇量太大,在实验的前阶段就会产生大量白色絮状沉淀,产生很多沙粒状颗粒。从图5中可看出,无水乙醇的加入量为15 mL时,得到的白炭黑的粒径最小,无水乙醇在溶液中起到了很好的空间位阻作用。

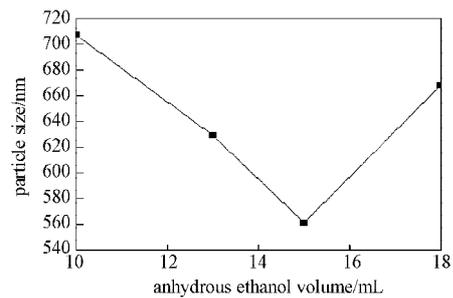


图5 无水乙醇的加入量对粒径大小的影响

Fig. 5 The effect of anhydrous ethanol dosage on particle size

#### 2.6 表征

通过上面的实验与分析,可得利用 $\text{SiCl}_4$ 制备沉淀白炭黑的最佳工艺参数,即反应温度为 $50^{\circ}\text{C}$ ,水玻璃浓度为 $10^{\circ}\text{Be}$ ,聚乙二醇的添加体积为2 mL,无水乙醇的添加体积为15 mL,体系pH值为7.5。

将最佳工艺下制得的样品,采用德国Bruker D8型X射线衍射仪分析样品物相晶体结构,美国热电-尼高力公司生产的傅立叶变换红外光谱仪对样品的特征吸收峰进行分析,日本Hitachi S-3000N型扫描电子显微镜对样品的粒径和形貌等微观结构进行分析;使用日本电子株式会社JSM-6380型透射电子显微镜对样品的粒径大小进行表征;采用英国马尔文仪器有限公司生产的激光纳米粒度仪对样品的粒径大小分布进行分析,所得结果如图6~10所示。

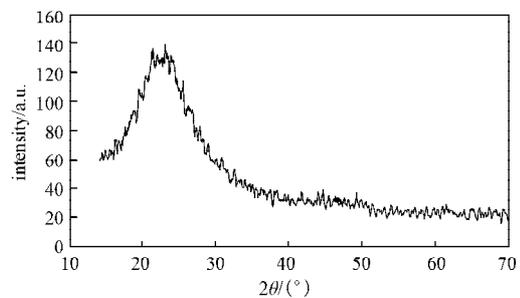


图6 白炭黑粉末的XRD图

Fig. 6 X-ray diffraction spectra of silica powders

从图6可看出,在产物的X射线衍射谱图上出现了一个大峰包,而没有出现晶体 $\text{SiO}_2$ 的特征峰,这说明所制备的白炭黑产品是无定形结构 $\text{SiO}_2$ 粉末。

图7为设定制备条件下所得白炭黑粉末的IR图谱。其中, $3448.80\text{ cm}^{-1}$ 处是硅羟基和物理吸附水中O—H键的伸缩振动吸收峰, $1638.12\text{ cm}^{-1}$ 处是物理吸附水的弯曲振动吸收峰, $1104.51$ 和 $798.47\text{ cm}^{-1}$ 处分别是Si—O键的反对称和对称振动吸收峰, $469.87\text{ cm}^{-1}$ 是Si—O—Si键的弯曲振动吸收峰, $1104.51$ , $798.47$ 和 $469.87\text{ cm}^{-1}$ 吸收带是 $\text{SiO}_2$ 的特征吸收峰,样品红外谱图与标准水合 $\text{SiO}_2$ 图谱基本一致。

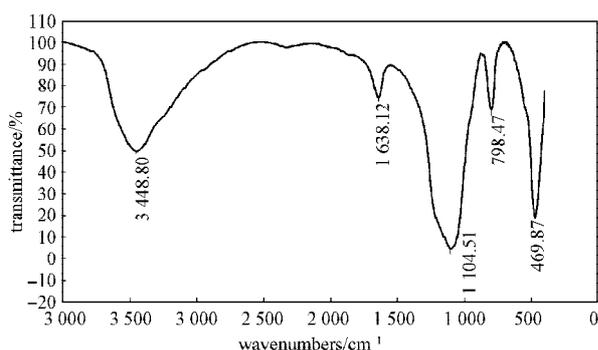
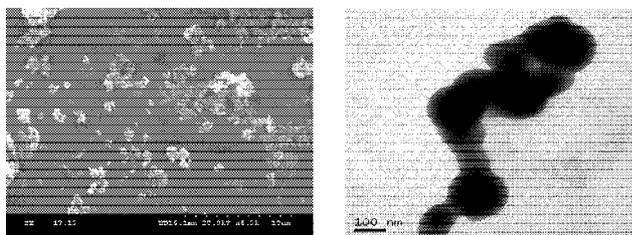


图7 白炭黑粉末的IR图谱

Fig. 7 Infrared spectra of silica powders

图8是白炭黑粉末的电镜图,从图中可看出制备的白炭黑粉末基本呈球形,一次粒子粒径在200~300 nm,但粉末的分散性能不是很好,呈团聚状态。



a) SEM图

b) TEM图

图8 白炭黑粉末的电镜图

Fig. 8 Micrograph of silica powders

图9是白炭黑粉末的粒径大小分布图。图中粒径分布和粉末的TEM图有细微差别,这是因为制备纳米粉末材料的过程中,由于纳米颗粒表面具有奇特的活性、纳米颗粒的量子隧道效应、极高的表面能、极大的比表面积等很容易使颗粒间产生团聚,因此,要想制备单分散性能较高的纳米白炭黑较困难。

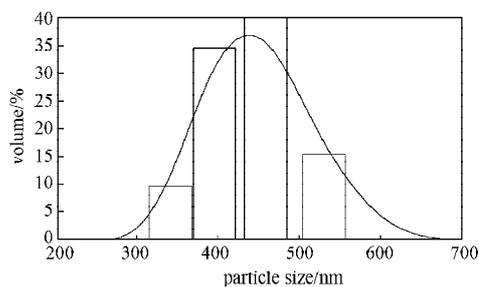


图9 白炭黑粉末的粒径大小分布

Fig. 9 Particle size distribution curve of silica formed at the optimal formation conditions

### 3 结语

本研究确定了由多晶硅副产物  $\text{SiCl}_4$  制备沉淀白炭黑的最佳工艺参数条件,该条件下可制备出一次粒子平均粒径为 284 nm、颗粒近似球形的沉淀白炭黑,并对此工艺条件下制备的白炭黑粉末结构进行了表征。本研究提出的制备方法,通过变废为宝,实现了资源的合理利用,不仅能消耗大量  $\text{SiCl}_4$ ,解决光伏产业发展的瓶颈问题,又克服了气相白炭黑生产工艺复杂、成本高的不足,将对相关产业的发展产生一定的促进和带动作用,具有十分重大的社会经济意义。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 王跃林. 多晶硅副产物四氯化硅的综合利用技术[J]. 应用科技, 2009, 17(2): 22-24.  
Wang Yuelin. The Comprehensive Utilization Technique of Silicon Tetrachloride, the Byproduct of Polysilicon[J]. Applied Science and Technology, 2009, 17(2): 22-24.
- [3] 许莹, 沈毅. 沉淀法制备纳米白炭黑工艺参数的控制[J]. 化工矿物与加工, 2004(7): 15-17.  
Xu Ying, Shen Yi. Study on the Control of Process Parameters in Preparing Nano-Silica Areogel with Precipitation Method[J]. Industrial Minerals and Processing, 2004(7): 15-17.
- [4] Gao Guimei, Zou Haifeng, Liu Darui. Influence of Surfactant Surface Coverage and Aging Time on Physical Properties of Silica Nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces, 2009, 350: 33-37.
- [5] 张明明. 纳米球形二氧化硅的制备研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.  
Zhang Mingming. Preparation of Spherical Silica Nanoparticles[D]. Nanjing: Nanjing University of Science, 2008.

(责任编辑: 廖友媛)