Vol. 27, No. 3 Jun. 2013

文章编号:1001-3555(2013)03-0279-08

四氯化硅催化氢化合成三氯氢硅机理研究

岳晓宁,龙雨谦,黄 韬,蒋 炜*,陈建钧,梁 斌

(四川大学化学工程学院,四川省多相流传质与化学反应工程重点实验室,四川成都610065)

摘要:针对四氯化硅催化氢化过程采用第一性原理机理对其进行模拟研究,结果表明:没有催化剂时,SiCl₄与H₂反应能垒为464.45 kJ/mol,反应能量为74.94 kJ/mol,与热力学计算结果71.85 kJ/mol一致.负载在HZSM-5分子筛上的氯化钡可催化四氯化硅氢化反应,其最具催化活性表面为(111)面;H₂在BaCl₂(111)面上表现排斥性;SiCl₄表现为吸附性,可在BaCl₂(111)表面稳定吸附并生成·SiCl₃自由基,过程吸附能为448.33 kJ/mol;在催化剂 BaCl₂存在条件下,SiCl₄与H₂反应为自由基反应,反应步骤能垒为400.23 kJ/mol;氢化过程能垒降为184.97 kJ/mol;催化氢化反应过程所需能量为64.20 kJ/mol.催化氢化过程反应条件相对无催化剂过程更为温和.

关键词:四氯化硅;催化加氢;第一性原理;自由基;氯化钡

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

多晶硅是电子工业和光伏产业所需的主要材料.目前国内生产工艺主要为改良西门子法,每生产1t多晶硅副产15t以上的四氯化硅^[1].四氯化硅属于剧毒物质,严重污染环境,如何更有效回收四氯化硅是多晶硅行业发展焦点问题.

四氯化硅回收利用主要有两个方向,一是以四 氯化硅作为原材料生产其他化工产品,包括气相法 白炭黑、有机硅产品和生产光纤等;二是在多晶硅 生产过程将四氯化硅氢化转化为三氯氢硅进行循环 利用^[2].前者需求有限,不能大量消耗副产四氯化 硅,研究重点集中于四氯化硅循环利用.

四氯化硅氢化技术主要为热氢化法、冷氢化 法、等离子氢化法以及催化氢化法^[3-6].热氢化是 将四氯化硅在1250℃氢化生成三氯氢硅,产物易 于分离,但反应温度高,能耗大;冷氢化是将四氯 化硅、硅粉和氢气在流化床反应器中400℃条件下 反应生产三氯氢硅,反应温度相对较低,但产物难 于分离,且反应器磨损严重;等离子氢化在常压和 3000℃条件下进行,四氯化硅最高转化率可达 74%,但能耗非常高,难以工业化^[3-5];催化氢化 是在热氢化过程基础上通过加入催化剂使氢化过程 在更为温和条件下进行,龙雨谦等^[6]筛选出负载在 HZSM-5上的 BaCl₂做催化剂催化氢化四氯化硅, 反应温度850℃时,转化率可达20.20%,选择性 可达83.01%,是极具工业引用前景的四氯化硅氢化制三氯氢硅工艺路线.

但上述研究中,催化剂筛选停留在经验阶段, 并未明确四氯化硅氢化过程反应机理,也未明确催 化剂催化作用机理及最优催化晶面.第一性原理是 一种依据最基本的物理参数便可预测微观体系状态 和性质的计算方法,它使用由核外电子和原子核构 成的多粒子系统代替多原子系统来描述微观体系状 态.我们采用第一性原理,尝试通过对氢气与四氯 化硅的反应过程及最优的四氯化硅晶体层面的吸 附-反应行为进行模拟,确定可能的反应路径,建立 SiCl₄ 催化氢化反应机理模型,从而为加氢催化剂 的进一步筛选和优化做出指导.

1 模型和计算方法

BaCl₂ 属面心立方构型, 晶胞参数 a=7.6 Å^[7], 结构如图 1 所示.

我们采用交换相关能 GGA^[8-10]+PBE^[11]的泛函 组合,所有计算由 DMOI3 软件包完成.选用 DNP 基组,采用有效核赝势处理方式(ECP)计算^[12],能 量收敛精度为 2.0×10⁻⁵Ha,网格参数设为 2×2×1, 优化收敛精度取程序内定值,真空层厚度选为 10 Å,以确保平板间分子作用足够小.

收稿日期: 2013-03-05;修回日期: 2013-05-02.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21176157).

作者简介: 岳晓宁(1987-), 男, 硕士生.

^{*} 通讯联系人, 蒋炜, Tel: 028-85460557; E-mail: weijiang@scu.edu.cn.



图 1 BaCl₂ 晶体 Fig. 1 Barium chloride crystal

定义吸附前后各物质能量的变化为吸附能 *E*_{ads},其大小可以表示吸附体系的稳定性,用于衡 量发生吸附的可能性和吸附的程度:

 $E_{\rm ads} = E_{\rm A} + E_{\rm B} - E_{\rm (A+B)}$

式中 E_{ads} 为吸附能, E_A 和 E_B 分别表示吸附前A分子以及底物的能量, $E_{(A+B)}$ 表示吸附后体系的总能量.

2 结果与讨论

2.1 四氯化硅热氢化过程

在无催化剂存在条件下,四氯化硅在氢气高温 条件下直接氢化成三氯氢硅和氯化氢,其化学反应 方程式如下:

 $SiCl_4+H_2 \rightarrow SiHCl_3+HCl_3$

以第一性原理对该过程进行模拟,其能量进程 图结果如图 2 所示.

由第一性原理模拟结果可知:四氯化硅热氢化



图 2 无催化剂时, $SiCl_4$ 与 H_2 的反应过程 Fig. 2 The reaction mechanism between $SiCl_4$ and H_2 without catalyst

过程是由四氯化硅分子与氢气分子直接反应,反应 能量为74.94 kJ/mol,反应能垒为464.45 kJ/mol.

对四氯化硅热氢化过程进行热力学计算,相关 参数如表1^[13]、2^[14]所示.

表 1 四氯化硅氢化反应中各物质的标准生成焓 Δ_rH^θ_m(100 kPa, 298.15K)

Table 1 Standard enthalpy of formation $\Delta_r H^{\theta}_m$ of materials of silicon tetrachloride hydrogenation process(100 kPa, 298.15K)

	$\Delta_{_{f}}H_{_{m}}^{\theta}/(kJ\boldsymbol{\cdot}mol^{^{-1}})$	$S^{\theta}_{m} / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
$\operatorname{SiCl}_4(1)$	-662.97	331.02
$SiHCl_3(1)$	-496.37	313.48
$SiH_2Cl_2(g)$	-311.81	286.26
$H_2(g)$	0	130.60
HCl(g)	-92.36	186.82

表 2 四氯化硅氢化反应中各物质的常数

Table 2 Materials constant of silicon tetrachloride hydrogenation pr
--

			2	e 1	
	$\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}}$	$\frac{B \times 10^{1}}{\mathrm{J \cdot mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-2}}$	$\frac{C \times 10^4}{\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-3}}$	$\frac{D \times 10^8}{\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-4}}$	$\frac{E \times 10^{11}}{\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-5}}$
SiCl ₄ /g	31.67	3.15	-5.06	3.54×10	-8.96
SiHCl ₃ /g	24.94	2.51	-3.41	2.17×10	-5.20
H_2/g	25.40	2.11×10 ⁻¹	-3.85×10 ⁻¹	3.19	-8.76×10^{-1}
HCl/g	29.24	-1.26×10 ⁻²	1.21×10^{-2}	4.97×10^{-1}	-2.50×10^{-1}

热氢化过程标准反应焓为:

 $\Delta_r H_m^{\theta} (298.15) = -491.37 - 92.36 - (-662.97) = 79.24 \text{ kJ/mol}$

而

$$C_{p,i} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \qquad i = 1,$$

2,..., N(1) (1-1)

由基尔霍夫方程:

 $\frac{\Delta E}{5} \cdot T^5 + 82.43 = 71.85 \text{ kJ/mol}$

考虑到第一性原理模拟条件为绝对零度, 可认为第一性原理模拟结果和热力学计算结果一 致. 由模拟结果可知, 在没有催化剂的条件下, 四 氯化硅热氢化过程反应能垒高达 464. 45 kJ/mol; 在没有催化剂存在条件下, 该反应必须在高温下 进行.

2.2 催化剂层面选择

对四氯化硅催化加氢过程进行模拟,首先确定 SiCl₄ 与 H₂ 在 BaCl₂ 催化剂上反应层面.因此对 BaCl₂ 层面(111)、(110)、(100)分别进行结构弛 豫以确定反应面,结构弛豫前各层面如图 3 所示.



图 3 弛豫前 BaCl₂ 层面(111)、(110)、(100)晶体结构图 Fig. 3 Crystal structure of barium chloride level (111)、(110)、(100) before relaxation

结构弛豫后的各层面如图 4 所示.



图 4 弛豫后 BaCl₂ 层面(111)、(110)、(100)晶体结构图

Fig. 4 Crystal structure of barium chloride level (111) (110) (100) after relaxation

表3台	5层面弛;	豫前后	能量
-----	-------	-----	----

Table 3 Energy before and after the relaxation of different crystal planes

	Energy before relaxation/(Ha)	Energy after relaxation/(Ha)
(111)	-103832.973991	-103833.017920
(110)	-176122.951410	-176122.962469
(100)	-176122.806386	-176122.837961

由晶体层面弛豫前后几何构型可知,(111)层 面晶体钡氯键弛豫后发生断裂形成缺陷,而晶体缺 陷的存在可增加晶体层面活性:由弛豫后能量数据 可知,(110)、(100)面能量低,较稳定,(111)面 则相对活跃.因此我们模拟选择(111)面做为催化 氢化过程模拟层面.

2.3 H_{2在} BaCl₂(111) 层面上的吸附

H₂分子稳定吸附在(111)层面上的结构图如下 所示:



表4吸附前后氢键长度变化(单位Å)

Table 4 The change in hydrogen bond length before and after the H_2 adsorption(unit Å)

	Before relaxation/Å	After relaxation/Å	The change∕Å
А	0.749	0.754	0.005
В	0.749	0.785	0.036
С	0.749	0.985	0.236
D	0.749	0.944	0. 195
Е	0.749	0.760	0.011
F	0.749	0.785	0.036

由结果可知,在不同情况下吸附前后氢键键长 变化均匀微小,其中变化最大的C组其氢键也只由 0.749 Å 增长为 0.985 Å,未形成断键. 据此可认

为, BaCl₂(111)面并未对 H₂分子结构造成破坏, H₂分子结构在 BaCl₂(111)层面变化量极小,并未 因 BaCl₂的存在而活化.

表 5 氢原子与钡原子之间的距离吸附前后变化(其中钡氯键键长 3.291 Å)

Table 5 The change in distance between the hydrogen atoms and barium atoms before and after theadsorption of hydrogen (The barium-chlorine bond length is 3.291 Å)

	Before relaxation/Å	After relaxation/Å	The change/Å
А	3.736	3.891	0.155
В	4.271	4.366	0.095
С	3.064	2.525	-0.539
D	3.182	2.526	-0.656
E	0.749	0.760	0.011
F	4.271	4.366	0.095

由结果可知: H_2 分子在 $BaCl_2(111)$ 面上大部 分表现出排斥及远离(111) 面处于平衡,而出现靠 近(111) 面的情况,是因为 H_2 分子距离(111) 面的 距离小于钡氯键键长,已经处于原子间相互作用的 范围,如 C、D 情况下 H_2 分子靠近 Cl 原子处趋于 平衡.

表 6 H₂ 分子在 BaCl₂(111) 面上的吸附能

Table 6 Adsorption	energy	of hydrogen	molecule on
--------------------	--------	-------------	-------------

 $BaCl_2(111)$ surface

	$E_{ads}/(kJ \cdot mol^{-1})$
А	-92.06
В	-95.44
С	-45.82
D	-47.00
Е	-94.43
F	-95.44

从能量的计算结果可以看出, H₂ 在 BaCl₂ (111)面上吸附能均为负值,表现出排斥性,即H₂ 稳定在 BaCl₂(111)面需要外界提供能量.H₂距离 (111)面大于 Ba—Cl 键键长时,结合能在 94 kJ/ mol 左右;而小于 Ba—Cl 键键长时,结合能在 46 kJ/mol 左右.结合能结果的不同在于 H₂ 与(111) 层面距离小于 Ba—Cl 键键长时,H₂ 靠近 Cl 原子处 稳定,说明 Cl 原子对 H₂ 分子的吸附降低了一部分 结合能.

由此可知, H₂ 在 BaCl₂(111)表现出排斥性, 基本没有吸附.

2.4 SiCl₄ 在 BaCl₂(111) 层面上的吸附

SiCl₄ 稳定吸附在 BaCl₂(111) 面上结构图如下 所示.

由数据可知,被吸附 Cl 原子 Si—Cl 键键长变 长为原来键长的 2 倍左右,最大值可达 3 倍,可认 为其已断裂. SiCl₄ 其他 3 个 Si—Cl 键键长只有微 小的变化,在其键振荡范围内.



表7 最靠近 BaCl₂(111) 截面的 Si-Cl 键长变化

Table 7 The change of silicon-chlorine bond length nearest the $BaCl_2(111)$ surface

	Before relaxation/Å	After relaxation/Å	The change/Å
Н	2.041	3.752	1.711
Ι	2.041	5.614	3.573
G	2.041	4.070	2.029
K	2.041	7.411	5.370
L	2.041	4.619	2.578
М	2.041	5.01	2.969

Si-Cl/Å

Table 8	The change in distance b	etween the absorbed	chlorine atom and the barium atom
Before relaxation/Å	After relaxation/Å	The change/Å	The distance after relaxation compared with
5.797	3.230	-2.567	-0.061
4.452	3.320	-1.132	0.029

-3.336

-1.086

-1.971

-0.394

表 8 被吸附的 CI 原子距离 Ba 原子的距离变化如下

由数据可知, SiCl₄ 中被吸附的 Cl 原子与 Ba 原 子的距离和 Ba—Cl 键键长尺度相当,可认为 Cl 原子 已稳定吸附在(111)面上形成 Ba—Cl 键,这也验证 了 1-7 中的结论, Si—Cl 原子断裂 Cl 原子被吸附.

2.292

3.314

3.164

3.286

由能量数据可知, SiCl₄ 在 BaCl₂(111) 面上的 吸附能在 450 kJ/mol 左右,可判断 SiCl₄ 在 BaCl₂(111) 面上的吸附为化学吸附.这也验证了前面 1-7 及 1-8 的结论.

由 SiCl₄ 在 BaCl₂(111)吸附过程模拟可知, SiCl₄ 可稳定吸附在 BaCl₂(111)面上,其中一个 Cl 原子吸附在(111)面上,同时 SiCl₄ 失去一个 Cl 原 子,可能形成・SiCl₃ 自由基.

2.5 H₂ 与 SiCl₄ 在 BaCl₂(111) 面上反应

对 SiCl₄ 和 H₂ 在 BaCl₂(111) 面上进行催化加 氢过程进行第一性原理模拟,其中SiCl₄稳定吸附

表9 SiCl₄ 在 BaCl₂(111) 面上的吸附能如下

Table 9 The adsorption energy of silicon tetrachloride

-0.999

0.023

-0.127

-0.005

on BaCl₂(111) surface

	2. ,
	$E_{ads}/(kJ \cdot mol^{-1})$
Н	458.34
Ι	447.81
J	397.19
K	454.80
L	454.60
М	448.33

态选择具有最低能的图 5,其能量进程图结果如图 5 所示.



图 5 SiCl₄ 与 H₂ 在 BaCl₂(111)面上反应过程 Fig. 5 The reaction energy process of SiCl₄ and H₂ on the BaCl₂(111) surface

H I G

Κ

L

М

5.628

4.400

5.135

3.680

由能量进程图可以看出,整个催化氢化反应过 程所需能量为 64.20 kJ/mol,包含吸附、反应、脱 附 3 个步骤,各步骤能垒分别为 146.03 kJ/mol、 400.23 kJ/mol、108.53 kJ/mol;其中反应过程能垒 400.23 kJ/mol,小于热氢化过程反应能垒 464.45 kJ/mol;以反应初始状态能量为参考.则 SiCl₄氢化 过程能垒减小为 184.97 kJ/mol.模拟结果证实,在 BaCl₂ 催化剂存在条件下,SiCl₄氢化过程能垒显著 下降.这一结果也与反应温度在 850 ℃下 BaCl₂/ HZSM-5 即具有高催化活性^[6]相符.

2.6 生成 · SiCl₃ 自由基的分析

对图 5 中的 N、P 状态点中相应 Si 原子进行分态密度分析,结果如图 6 所示.



图 6 Si 原子分态密度图 Fig. 6 Density of states of silicon atom

由分态密度图可知,断键后 ab 峰右移且峰高 降低,说明 Si sp 与 Cl 3p 轨道共振作用减弱,下图 a 峰与 b 峰有部分重叠,可以看出 Si 最外层电子返 回到 sp 杂化态,有一个单独的电子未配对.这说明 了 SiCl₄ 在 BaCl₂(111)面上吸附后,形成・SiCl₃ 自 由基.这也验证了 2.4 中的结论.

2.7 BaCl₂ 催化氢化 SiCl₄ 过程机理模型

基于第一性原理对 BaCl₂ 催化氢化 SiCl₄ 过程 的模拟结果, 推测该过程机理如下:

1)具有较高能量的氯化钡晶体吸附四氯化硅 中的一个氯原子,硅氯键拉长,四氯化硅分子中一 个硅氯键断裂,形成三氯硅自由基;

2) 三氯硅自由基夺取氢分子中的一个氢原子 生成三氯氢硅和一个游离氢原子;

3)游离氢原子与被氯化钡吸附的氯原子形成 氯化氢分子; 4)氯化氢分子从氯化钡表面脱附.氯化钡可再 吸附另一个四氯化硅分子.

具体过程如图 7 所示.





Fig. 7 The reaction mechanism of catalytic hydrogenation of silicon tetrachloride

3 结 论

我们采用第一性原理对四氯化硅在氯化钡表面 催化氢化过程进行了模拟,第一性原理能很好的模 拟四氯化硅氢化过程,其模拟计算值与热力学计算 结果一致;四氯化硅氢化过程反应生成焓 74.94 kJ/ mol,反应能垒为 464.45 kJ/mol,反应需在高温下进 行;BaCl₂能有效催化四氯化硅加氢过程,其中 (111)晶体催化活性最高;H₂在(111)面上表现为排 斥,SiCl₄则能够稳定吸附在其上形成 · SiCl₃自由 基.在催化剂 BaCl₂存在下,四氯化硅加氢反应分子 间反应转变为自由基反应,反应能垒由 464.45 kJ/mol 降为 184.97 kJ/mol.在氯化钡催化剂 存在下,四氯化硅加氢过程可在较低温度下进行.

致谢 感谢四川大学高研所和成都理工大学提供软件支持.

参考文献:

- [1] Liang Jun-wu (梁骏吾). The production technology of electronic grade polycrystalline silicon (电子级多晶硅的 生产工艺) [J]. Engineering Science (中国工程科学), 2000,2(12): 34-39.
- [2] Chen Han-bin (陈涵斌), Li Yu-liang (李育亮), Yin Yong-xiang (印永祥). The present situation and development trend of conversion technology of silicon tetrachloride (四氯化硅转化技术的现状与发展趋势)
 [J]. Chlor-Alkali Industry (氯碱工业), 2009,45(45): 27-31.
- [3] Chen Qi-guo (陈其国), Chen Han-bin (陈涵斌), Man Ci-sui (满慈繸). Progress in research of hydrogenation of silicon tetrachloride (四氯化硅氢化研究进展)[J].

Chlor-Alkali Industry (氯碱工业), 2010, **46**(6): 27-30.

- [4] Chen Han-bin(陈涵斌), Li Yu-liang (李育亮), Yin Yong-xiang (印永祥), et al. Experiments for trichlorosilane production from silicon tetrachloride by plasma reduction (等离子体还原四氯化硅生产三氯氢硅试验) [J]. Chlor-Alkali Industry, 2010,46:30-33.
- [5] Holger Walter, Gerhard Roewer, Klaus Bohmhammel. Mechanism of the silicide-catalysedhydridehalogenation of silicon tetrachloride totrichlorosilane [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1996,92(22): 4605-4680.
- [6] Long Yuqian(龙雨谦), Jiang Wei (蒋炜), Liang Bin (梁斌), et al. Catalytic hydrogenation of silicon tetra-chloride preparing the trichlorosilane (四氯化硅催化氢化制备三氯氢硅)[J]. Industrial Catalysis (工业催化), 2012, 8(20):1008-1143.
- [7] Haase A, Brauer G. Hydratstufen and Kristallstrukturen von Bariumchlorid [J]. Zeitschriftfuer Anorganische and Allgemeine Chemie, 1978, 441: 181–195.
- [8] Perdew J P, Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized

gradient approximation [J]. *Physical Review B*, 1986,**33** (12): 8800.

- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [10] Perdew J P, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [J]. *Physical Review B*, 1996, 54 (23): 16533.
- [11] Hay P J, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 270-2957.
- [12] Hay J P, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a manyelectron system [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(23): 16533.
- [13] James G, Speight Ph D. Lange's handbook of chemistry, 16th Ed[M]. New York: McGRAW-HILL, 2005. 13
- [14] Carl Yaws. Matheson Gas Data Book, 7th Ed[M]. University of Wisconsin: McGraw-Hill Professional, 2001.

First Principles Study on the Reaction Mechanism of Catalytic Hydrogenation Process of Silicon Tetrachloride

YUE Xiao-ning, LONG Yu-qian, HUANG Tao, JIANG Wei, CHEN Jian-jun, LIANG Bin (College of Chemical Engineering, Sichuan University, Multi-phases Mass Transfer and Reaction Engineering Laboratory, Chengdu 610065, China)

Abstract: The treatment of silicon tetrachloride is the key problem for the development of polysilicon industries. Catalytic hydrogenation process is a promising alternative technology for current industrial process. However, the reaction mechanism of this process is not clear yet. In this research, hydrogenation process of silicon tetrachloride with and without catalyst was studied to determine the reaction mechanism with the first principle calculation. The calculation demonstrates that the thermo-hydrogenation without catalyst is a molecular reaction. The reaction energy of thermo-hydrogenation reaction of SiCl₄ is 74.94 kJ/mol and the energy barrier is 464.45 kJ/mol, which is agreement with the results of thermo dynamic calculation. Employing barium chlorideloaded on the HZSM-5 zeolite, as catalyst, the hydrogenation process transfers into radical reactions. The best active crystal plane of BaCl₂ is surface (111). Hydrogen molecular is repulsed by surface (111), meanwhile SiCl₄ molecular can be adsorbed steadily to generate silicon trichloridefree radical · SiCl₃, and adsorbed chloride. Then, the free radical · SiCl₃ reacts with H₂ to produce trichlorosilane and free hydrogen atom. The latter combines with the adsorbed chloride atom to yield hydrochloride and desorb from surface (111). The adsorption energy of SiCl₄ on the surface (111) is about -450 kJ/mol. The reaction energy of hydrogenation process of SiCl₄ decreases to 184.97 kJ/mol and the energy barrier lowers to 400.23 kJ/mol. The employment of catalyst which betters and milders the reaction conditions significantly.

Key word: silicon tetrachloride; catalytic hydrogenation; the first principle; radical; barium chloride