

研究简报

无定形硅的制备及其性能研究

张允什 袁华堂 张大昕 江丽娟

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 无定形硅 四氯化硅 储氢

随着非晶硅半导体材料研究的发展, 人们发现非晶硅能够吸收 18-50 原子%的氢。这一结果引起了储氢材料研究者的极大兴趣。1978 年, 德国的 Winstel 首次用非晶硅来储存氢, 并申请了用非晶硅作为储氢材料的专利⁽¹⁾。随后, 日本、美国、德国的许多研究者相继开展了这方面的工作^(2, 3, 4)。

本项研究首创一种化学方法制备无定形硅储氢材料, 其要点是: 用金属镁在一定条件下还原四氯化硅而制得一种棕黄色无定形硅。

一. 无定形硅的合成

将 100 毫升四氯化硅加入三颈瓶中, 5 克镁粉放入不锈钢管中(如图 1)所示。通氩气赶走反应器中的氧, 加热四氯化硅至微沸, 镁粉加热至 400℃。反应 6 小时后停止加热, 冷却, 产物依次用稀盐酸、蒸馏水洗涤, 抽滤, 风干后即得 2.3 克棕黄色粉末产品。

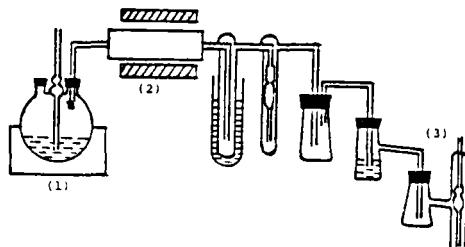


图 1 非晶硅制备装置示意图

Fig.1 Scheme of the preparation of a-Si

(1) reactor (2) pipe furnace (3) water pump

二. 反应条件的研究

1. 反应温度: 在 300℃ 到 600℃ 的温度区间, 研究了温度对生成物物相的影响, 实验结果列于表 1 中。

本文于1992年4月23日收到。

本项研究工作得到 863 计划资助。

表 1 温度对生成物物相的影响

Table 1 Effect of Temperature vs. the Phase of a-Si

temperature / °C	300	350	385	400	415	450	500	600
phase	/	/	a-Si	a-Si	c-Si	c-Si	c-Si	c-Si

由表 1 可见, 温度在 400℃ 左右, 反应物为无定形硅。

2. 反应时间: 固定反应温度为 400℃, 其他条件相同(镁 5 克、四氯化硅 100 毫升), 反应时间为 1-12 小时的区间内研究了反应时间对生成物的影响, 实验结果列于表 2 中。

表 2 反应时间对产量的影响

Table 2 Effect of Reaction Time vs. the Yield of a-Si

time(hr)	1	2	4	6	8	12
yield(g)	0.5	0.9	1.6	2.3	2.3	2.3

实验结果表明, 在温度为 400℃ 时, 反应时间以 6 小时为宜。

三、物相分析

X-射线衍射分析: 用 D / May-YA X-射线对样品进行扫描, 呈现无定形硅物相。

差热分析: 用 CDR-1 差动热分析仪对样品进行测定, 测得其 DTA 曲线, 从 428℃ 开始出现一吸热峰, 经 X-射线分析, 有多晶硅物相存在, 非晶硅从 428℃ 开始晶化。

四、吸、放氢性能:

准确称取 0.137 克无定形硅装入反应管中, 首先抽真空脱氧, 再用高纯氢气冲洗、活化。在指定温度下充氢至 8.1MPa, 使无定形硅在该温、该压下吸氢, 并补充氢气使氢压保持在 8.1MPa, 直至无定形硅不吸氢为止, 在吸氢达到平衡后, 进行步进降压排放氢, 在 7.10、6.10、……1.10……0.018MPa 测定其平衡时的排氢累计量(ΣPV), 在 0.018MPa 以下的残留氢于较高的温度下排出, 并计量总的排氢累计量。然后用空白标定等体积玻璃柱代替无定形硅的量, 则可求出单位重量无定形硅的吸氢体积为:

$$V_a = \frac{1}{WP} \left[\frac{273}{273 + t} (\Sigma PV)_{\text{总}} - \frac{273}{273 + t} (\Sigma PV)_{\text{空}} \right]$$

其中(ΣPV)_总为无定形硅排氢累计量, (ΣPV)_空为空白标定排氢累计量, W 为无定形硅的重量。

分别在 20℃、100℃、200℃、-196℃ 进行了吸、放氢实验, 在前三个温度下吸氢不明显, 在-196℃ 表现强烈吸氢性能, 实验结果列于表 3 中。

表 3 a-Si 在-196℃ 吸氢数据

Table 3 Hydriding Data of a-Si at -196°C

H-pressure (reactor) MPa	H-pressure (measuring gage) MPa	volume (disabsorption-H) cm ³	total volume (disabsorption-H) cm ³	volume (a-Si absorption-H) cm ³ /g
8.10	0	0	0	578
7.10	1.313	23.61	23.61	507
1.10	0.763	13.72	181.68	107
0.018	0.018	0.80	209.74	/
remain	/	/	210	210

* : The volume of the reactor is 17.98cm³. Part data of the experiments are listed.

由上表可知, 无定形硅在液氮温度下吸氢达 $578\text{cm}^3(\text{S.T.P})$, 含氢量为 5wt%。

由不同氢压 P 对吸氢量 V 绘出压力, 吸氢量等温线。下面是液氮温度下, 以 $\ln P$ 对 V 作图。如图中所示, 低温下吸氢主要发生在 1MPa 以上的压力区间。

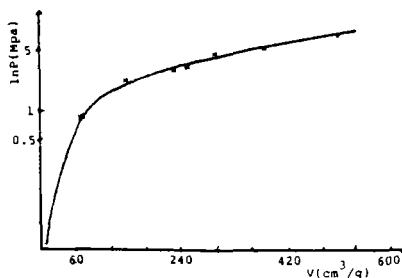


图2 -196°C (液氮温度) 无定形硅压力-组成-等温线

Fig.2 Pressure-composition isotherm of a-Si at -196°C

五、结果与讨论:

本实验用一种新的化学方法成功地制备了无定形硅, 在低温下表现了良好的储氢性能, 在常温下有一定的吸氢能力, 经过数十次吸, 放氢循环后无明显粉, 为储氢材料研制展示了好的前景。

W. Beyer^[5,6] 通过对非晶硅红外和电子共振研究认为释氢的低温过程是吸附在样品内表面分子态氢的脱放, 从本实验所测的 $P-C-T$ 曲线未出现平台进一步证明是以分子态氢脱放的。

参 考 文 献

- [1] Winstel, Ger. offen 2, 855, 413, July, 10(1980).
- [2] Rolf, P., Ger. offen, DE 3, 110, 290, Sept., 30(1982).
- [3] Meidensha Electric Mfg. Co., Ltd., Jpn., KoKai Torkyo Koho Jpn. 5950001, March, 22(1984).
- [4] John, F., U. S. Pat. Appl. 76, 649, Sept., 18(1979).
- [5] Beyer, W., *J. Non-Crys. Solids*, **60**, 161(1983).
- [6] Beyer, W., *Thin Solid Films*, **90**, 145(1982).

SYNTHESIS OF AMORPHOUS SILICON AND STUDIES ON HYDRIDING-DEHYDRIDING PROPERTIES

Zhang Yunshi Yuan Huatang Zhang Daxin Jiang Lijuan

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Amorphous silicon was successfully synthesized by chemical method. The point of the method is that powdered magnesium was used in excess to displace silicon of gas silicon chloride. Its structure, surface properties and hydriding-dehydriding properties were studied.

Keywords: silicon chloride amorphous silicon stored-hydrogen