

电化学合成和纯化制备稀有金属醇盐研究进展

杨声海¹, 李依波¹, 夏新兵¹, 陈永明¹, 赖延清¹, 田忠良¹, 黄良才², 王长红¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

(2. 稀美资源控股有限公司, 广东 英德 513000)

摘要: 稀有金属醇盐, 作为半导体芯片栅介质材料的关键前驱体, 尤其涉及稀有金属如锆、钽、铌和铪的氧化物, 在高科技领域内扮演着重要角色。尽管传统的卤化物合成法制备醇盐已被广泛应用, 但其存在流程繁琐、产率低等缺点; 而电化学合成法因其流程简单、产率高等优势而受到瞩目, 相比传统工艺可获得更高的利润, 提高了相关企业的经济效益。本文综述了课题组近20年来在锆、钽、铌、铪醇盐的电化学合成过程中电极反应机制、工艺参数的确定以及产品的物化性能, 旨在推动稀有金属醇盐电合成技术的优化进程, 给相关需求企业提供坚实的技术支撑, 进一步加速产学研用的一体化快速发展。

关键词: 金属醇盐; 蒸汽压; 电化学行为; 腐蚀行为; 前驱体

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)07-1906-11

1 引言

随着微电子硅芯片向超大规模集成电路(VLSI)发展, 器件尺寸进一步缩小, SiO_2 栅层厚度将达到原子尺度, 电子的直接隧穿将变得非常显著^[1]; 动态随机存储器(DRAM)的存储电容面积也需要不断缩小, 制作如此薄的介质层面临巨大的技术挑战^[2]。因此, 研究集中于寻找和制备具备高介电常数(高 k 值)、宽能带隙、高能量势垒、优质非晶态结构以及界面稳定的新型材料^[3]。理论分析^[4]与试验结果^[5]表明, 稀有金属钽、铌、锆和铪等氧化物属于高 k 材料(表1)^[6-13], 是替代传统二氧化硅栅介质层的最佳材料。

目前, 工业上沉积金属氧化物薄膜的主要技术有金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、原子层沉积(ALD)、光化学气相沉积(PCVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)及激光诱导气相沉积(LPCVD)等方法^[14]。稀有金属熔点、沸点很高, 而稀有金属的醇盐可以是液态、低温下有一定的挥发性并且可低温分解或极易水解成氧化物, 沉积过程中不带进杂质离子。采用金属醇盐在加热的衬底上进行热解、水解反应进行原子层沉积, 能够在衬底表面形成均匀、厚度可控的金属氧化物薄膜^[15]; 在金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFETs)制备中, 稀有金属氧化物将取代二氧化硅作为栅极介质^[16]。2007年INTEL报道首次采用钽醇盐前驱体通过ALD法在硅芯片沉积高介电常数的 HfO_2 基栅结构, 在商业化产品

表1 稀有金属氧化物的介电常数及物化性能

Table 1 Dielectric constant and physicochemical properties of rare metal oxides

Materials	Dielectric constant, k	Physicochemical property
ZrO_2 ^[6-7]	15–30	Wide bandgap ($E=5.1 - 7.8$ eV); high reaction free energy of silicon (1000 K, 199.2 kJ/mol)
HfO_2 ^[8-9]	25	Energy band gap of 5.8 eV; compatible complementary metal-oxide-semiconductor polycrystalline silicon gate process
Ta_2O_5 ^[10-11]	25–35	Excellent chemical and thermal stability; compatibility in precision component processing; high refractive index, with optical properties that allow the transmission of visible and near-infrared light while reflecting infrared light
Nb_2O_5 ^[12-13]	35–50	Excellent chemical and thermal stability; compatibility in precision component processing

收稿日期: 2024-07-17

基金项目: 广东省扬帆计划(2017YT05C107); 国家高技术研究发展计划(“863”计划)(2007AA03Z425); 国家自然科学基金(50404011, 51374254)

作者简介: 杨声海, 男, 1969年生, 博士, 教授, 中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083, E-mail: yangshh@csu.edu.cn

“Penryn”芯片上得到应用^[3]。

稀有金属醇盐一般采用卤化物合成法,以金属氯化物为原料,这与现有的湿法提取稀有金属工艺不配套,需要单独建立氯化与精馏设备,所需设备材质要求高;在合成醇盐过程中,需要加大量有毒的苯作为稀释剂,且通氨气中和氯离子时生成的大量颗粒细小的氯化铵沉淀会吸附大量醇盐,导致醇盐产率低;过滤过程中极易吸收空气中的水汽发生水解,需要气体保护装置。该工艺因其流程长、环境差、产率低、成本高等缺点而不易产业化。电化学合成及减压精馏法生产高纯稀有金属醇盐工艺,以冶金级稀有金属板为阳极,在含少量季铵盐的醇溶液中通直流电合成粗醇盐;粗醇盐先常压蒸馏多余的醇,最后采用减压精馏的方法获得 99.99% 以上的高纯金属醇盐产品,具有流程短、无环境污染、产品直收率高等优点。

近 20 年来,对锆、铪、钽、铌等醇盐在电化学合成过程中电极反应机制进行了系统研究,对生产工艺的技术参数进行优化,对产品的理化性能进行表征,并系统地介绍其研究成果。

2 电化学合成金属醇盐基本原理与工艺流程

2.1 电化学合成原理

电化学合成金属醇盐工艺主要包括电化学合成和提纯 2 个步骤。在电化学合成阶段,金属醇盐的形成机制可以通过图 1^[17]进行概括。在直流电下,阴阳极表面的氧化还原反应由公式(1)~(3)所示^[18]:



从阳极溶解出的金属离子与阴极脱氢生成的烷氧基在溶液中相遇并自发结合:



式中,Me 为:Zr, Hf, Ta, Nb。

在电解过程中,中间产物数量极少,几乎不含其它阳离子的杂质,唯一的主要副产物为氢气^[19]。



图1 金属醇盐电合成反应机制
Fig.1 Electrosynthesis reaction mechanism of metal alkoxides^[17]

2.2 提纯原理

提纯是利用混合物中各组分饱和蒸气压不同而将各组分加以分离。从图 2^[20]中可以看出每种物质的蒸气压差别较大,例如乙醇的沸点在 78.37 °C 左右,可以采用常压蒸发的方式去除;而有些醇盐的蒸气压曲线接近,且温度都在 100 °C 以上,可以采用减压精馏的方式进行分离提纯。

2.3 工艺流程

图 3 描绘了电化学合成制备金属醇盐的 2 个主要步骤:电化学合成和精馏提纯^[17]。在电解过程中,采用不锈钢板作为阴极,而相应的抛光金属板做阳极^[21]。根据目标产物的结构,配置特定醇类加导电剂季铵盐为电解液。电化学合成完成后,粗金属醇盐进入精馏塔,进行精馏提纯,最终获得 99.99% 以上的稀有金属醇盐。

3 电化学合成稀有金属醇盐工艺与产品表征

电化学合成金属醇盐的工艺研究旨在确保电解过程的高效率、高稳定和低能耗。同时,通过对精馏后产品的评估,确保所得金属醇盐符合预期要求。

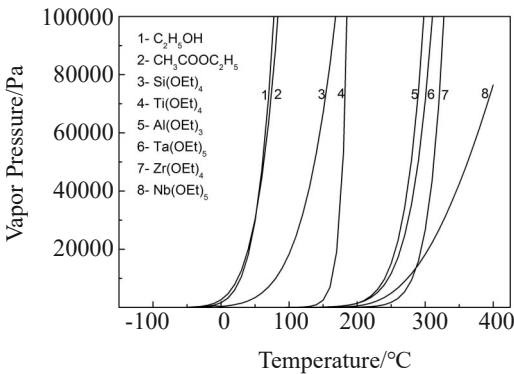


图2 金属醇盐的温度-蒸气压曲线
Fig.2 Temperature-vapor pressure curves of metal alkoxides^[20]

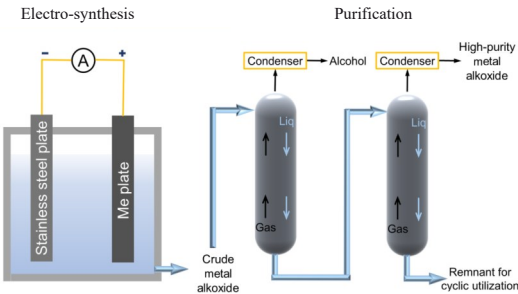


图3 电合成金属醇盐精馏流程图
Fig.3 Distillation process diagram of electrosynthetic metal alkoxides^[17]

本节着重介绍钽、铌、锆和钪醇盐的电化学合成工艺,通过优化电合成实验条件,不仅提高了产率至 93%,还实现了阳极电流效率 86%~100% 和产品纯度 99.997%^[20]。进一步地,通过精馏工艺和设备的改良,部分金属醇盐的纯度甚至达到了 99.999%。

3.1 电合成工艺参数

通过研究电流密度、支持电解质浓度、温度等因素对槽电压、阳极电流效率的影响,优选合适的电合成条

件。采用电化学合成方法已成功地制备了钽、铌、锆和钪的甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇的醇盐产品,具体实验条件见表 2^[19,22-25]。

3.2 产品表征

为了保证金属醇盐产物合成的准确性及其作为前驱体的兼容性,通常会采用一系列的结构与热性能表征方法对精馏产品进行分析。涉及的表征方法包括拉曼光谱、红外光谱、核磁共振光谱、热重-

表 2 金属醇盐电合成工艺
Table 2 Electrosynthesis process of metal alkoxides

Materials	Supporting electrolyte/mol	Electrolytic condition	Anode current efficiency/%	Ref.
Tantalum ethoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NHSO ₄ 0.04	Current density: 115–120 A/m ² ; polar distance: 1.2 cm; boiling point	111.34	[22-23]
Tantalum propoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.04	Constant potential: 60 V; polar distance: 2.0 cm; boiling point	>95	[22-24]
Tantalum isopropoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.04	Constant potential: 60 V; polar distance: 2.0 cm; boiling point	>95	[22]
Tantalum butoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.04	Constant potential: 60 V; polar distance: 2.3 cm; boiling point	>95	[22]
Niobium ethoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.04	Constant potential: 20–30 V; polar distance: 2.3 cm; boiling point	>96	[22]
Zirconium ethoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.05	Current density: 145–150 A/m ² ; polar distance: 1.5 cm; boiling point	95.5–99.6	[19]
Zirconium propoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.05	Current density: 145–150 A/m ² ; polar distance: 1.5 cm; boiling point	84.0–95.2	[19]
Zirconium <i>n</i> -butoxide	(C ₄ H ₉) ₄ NBr 0.08	Current density: 100 A/m ² ; polar distance: 1.2 cm; temperature: 60–70 °C	86.4–95.6	[19]
Hafnium ethoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NBr 0.04	Current density: 100–400 A/m ² ; polar distance: 2.0 cm; boiling point	89.2–98.5	[19, 25]
Hafnium <i>n</i> -propoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.05	Current density: 98 A/m ² ; polar distance: 2.0 cm; boiling point	86.1–97.3	[19]
Hafnium <i>n</i> -butoxide	(C ₂ H ₅) ₄ NCl 0.05	Current density: 145 A/m ² ; polar distance: 1.5 cm; boiling point	96.4	[19]

Note: Current efficiencies exceeding 100% are due to the direct reaction of rare metals with anhydrous HSO₄⁻.

差热分析法。

3.2.1 光谱分析

精馏产品采用拉曼光谱、红外光谱对钽、铌、锆和钪醇盐的结构进行了表征^[19-20, 22, 26-30],其结果见图4。其表征图谱不仅证实了通过电化学方法合成出的产物确实为目标金属醇盐,还揭示了这些醇盐的拉曼光谱信号强度与已知的高纯度醇盐的信号高度匹配,红外光谱分析中发现的杂峰很少,进一步表明合成得到的金属醇盐具有较高的纯度。

3.2.2 核磁共振谱

在研究结构复杂的金属醇盐时,核磁共振氢谱(¹H-NMR)图谱成为了一项重要工具。这种技术能够提供金属醇盐中有机部分的详尽信息,用于进行定性分析。通过核磁共振氢谱,能够鉴定出醇盐分子中氢原子的不同化学环境,进而推断分子结构。各种稀有金属醇盐的核磁共振氢谱见图5^[18-19, 22, 25, 27-28, 31]。

3.2.3 热重-差热分析

通过对金属醇盐的热稳定性进行深入分析,确立了其作为MOCVD和ALD前驱体的潜在适用性。采用热重-差热-微商热重(TG-DTA-TGA)曲线分析方法,收集了重要的热分析数据,如图6所示;并基于此,蒸汽压与温度之间的拟合数据列于表3。

这些曲线的斜率代表了不同金属醇盐的蒸发焓,是金属醇盐在特定温度下从液态或固态转变到气态所需的热能。蒸发焓的值是重要的热力学参数,对于预测和控制MOCVD和ALD过程中前驱体的蒸发行为至关重要。几种金属醇盐的蒸发焓值见表3。

在对钽基醇盐前驱体进行详细的热分析后,观察到它们的挥发性呈现出一定的趋势。具体来说,钽醇盐的挥发性按照从高到低的顺序排列分别是:丙醇钽、丁醇钽和异丙醇钽。在经过800℃的热处理后,这些醇盐的总失重比例各自为95%、88%和75%。这样的挥发性表现

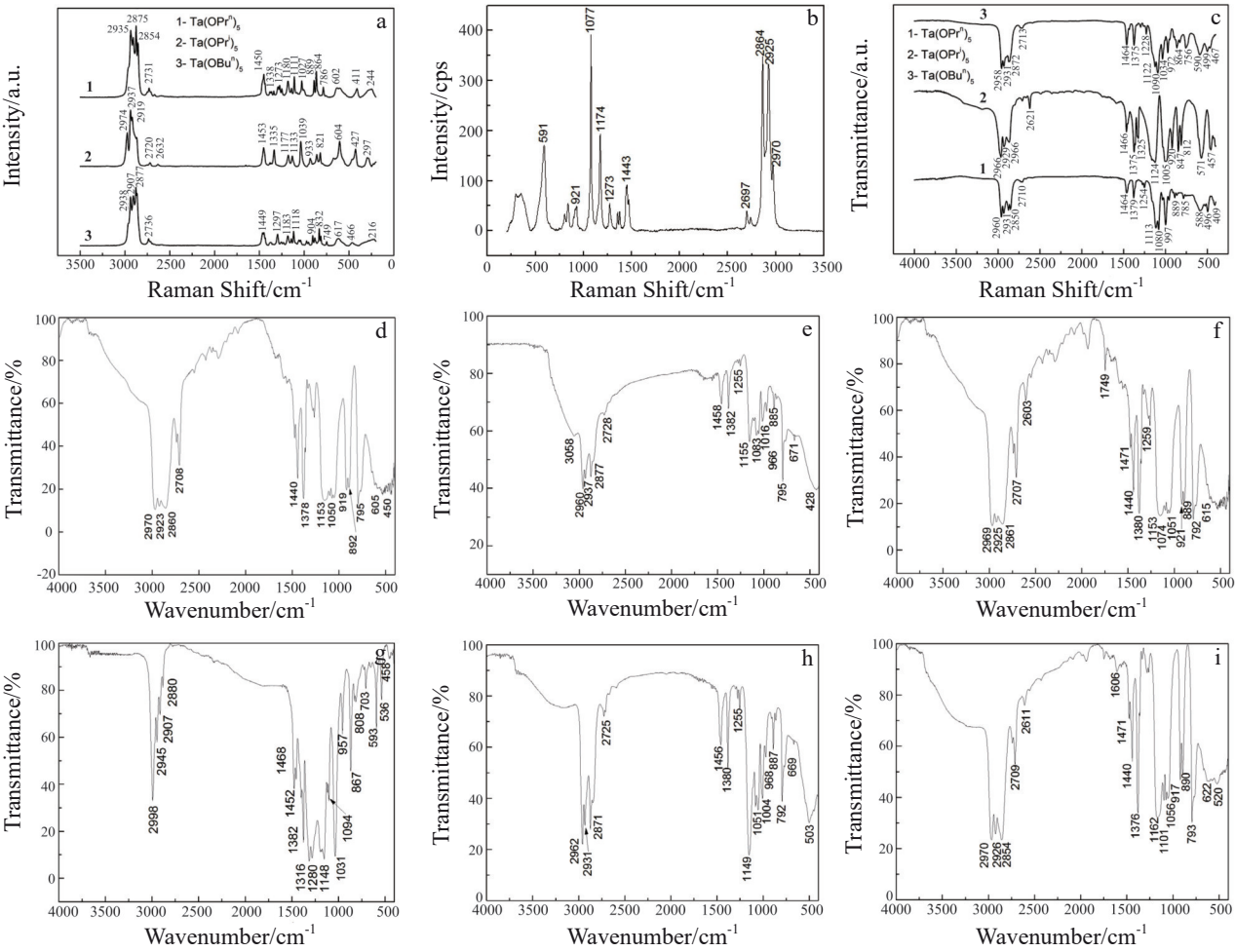


图4 金属醇盐的拉曼光谱和红外光谱

Fig.4 Raman spectroscopy and infrared spectroscopy of metal alkoxides^[19-20, 22, 26-30]. (a) tantalum alkoxide salt; (b) niobium ethoxide; (c) tantalum alkoxide salt; (d) zirconium ethoxide; (e) zirconium propoxide; (f) zirconium *n*-butoxide; (g) hafnium ethoxide; (h) hafnium *n*-propoxide; (i) hafnium *n*-butoxide

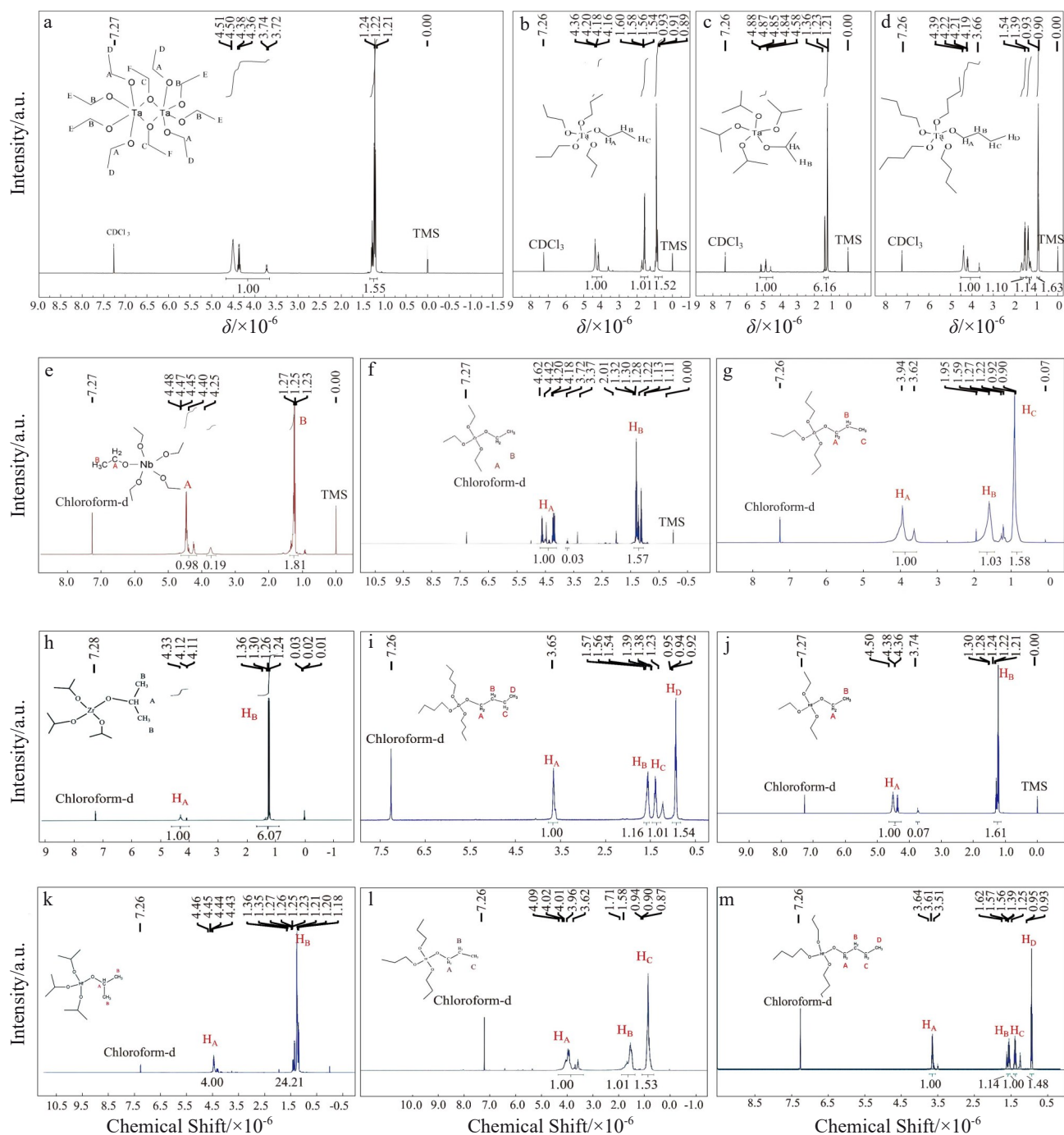


图5 各醇盐的核磁共振氢谱

Fig.5 Nuclear magnetic resonance hydrogen spectra of various alkoxides^[18-19,22,25,27-28,31]: (a) tantalum ethoxide; (b) tantalum isopropoxide; (c) tantalum propoxide; (d) tantalum *n*-butoxide; (e) niobium ethoxide; (f) zirconium ethoxide; (g) zirconium propoxide; (h) zirconium isopropoxide; (i) zirconium *n*-butoxide; (j) hafnium ethoxide; (k) hafnium isopropoxide; (l) hafnium propoxide; (m) hafnium *n*-butoxide

不仅满足了化学气相沉积过程中对前驱体挥发速率的基本要求,而且为优化MOCVD、ALD方法提供了实验依据^[22, 32]。

对于锆基醇盐而言,挥发性随着碳链长度的增加而减少。在锆醇盐中,乙醇锆因其较短的碳链表现出了更高的挥发速率,使其成为一种可能更适合

MOCVD、ALD法前驱体的候选物。通过精心设计的蒸馏和正己烷萃取纯化步骤,可以得到99.98%纯度的正丁醇锆溶液^[19]。

铌基醇盐的稳定性方面,乙醇铌在空气中极易发生水解,因此在实验中需在氮气气氛下进行操作以避免其部分水解为铌的氧化物。铌醇盐的部分水解导致热重分

析结果大约 7% 的残余质量。然而,经过产品精馏工艺后,乙醇铌的纯度可显著提高至 99.997%,展现出其在化学气相沉积法中前驱体的高质量应用潜力。

4 电化学机制

4.1 季铵盐阴离子对阳极反应机制的影响

季铵盐类导电剂对阳极稀有金属溶解机制的影响可以通过研究其不同阴离子组成,即氯化物、溴化物和硫酸

氢季铵盐来探究。不同的阴离子种类影响阳极金属的电化学溶解过程,从而对稀有金属的溶解速率和效率产生差异化的影响。

4.1.1 氯化物季铵盐

当使用氯化物季铵盐作为电解质的导电剂时,循环伏安测试曲线表现出明显的滞后环(如图 7 所示)。该现象表明,在较低电位时,金属电极表面形成了一层钝化膜,导致其溶解速率降低。一旦电位超过钝化破坏电位

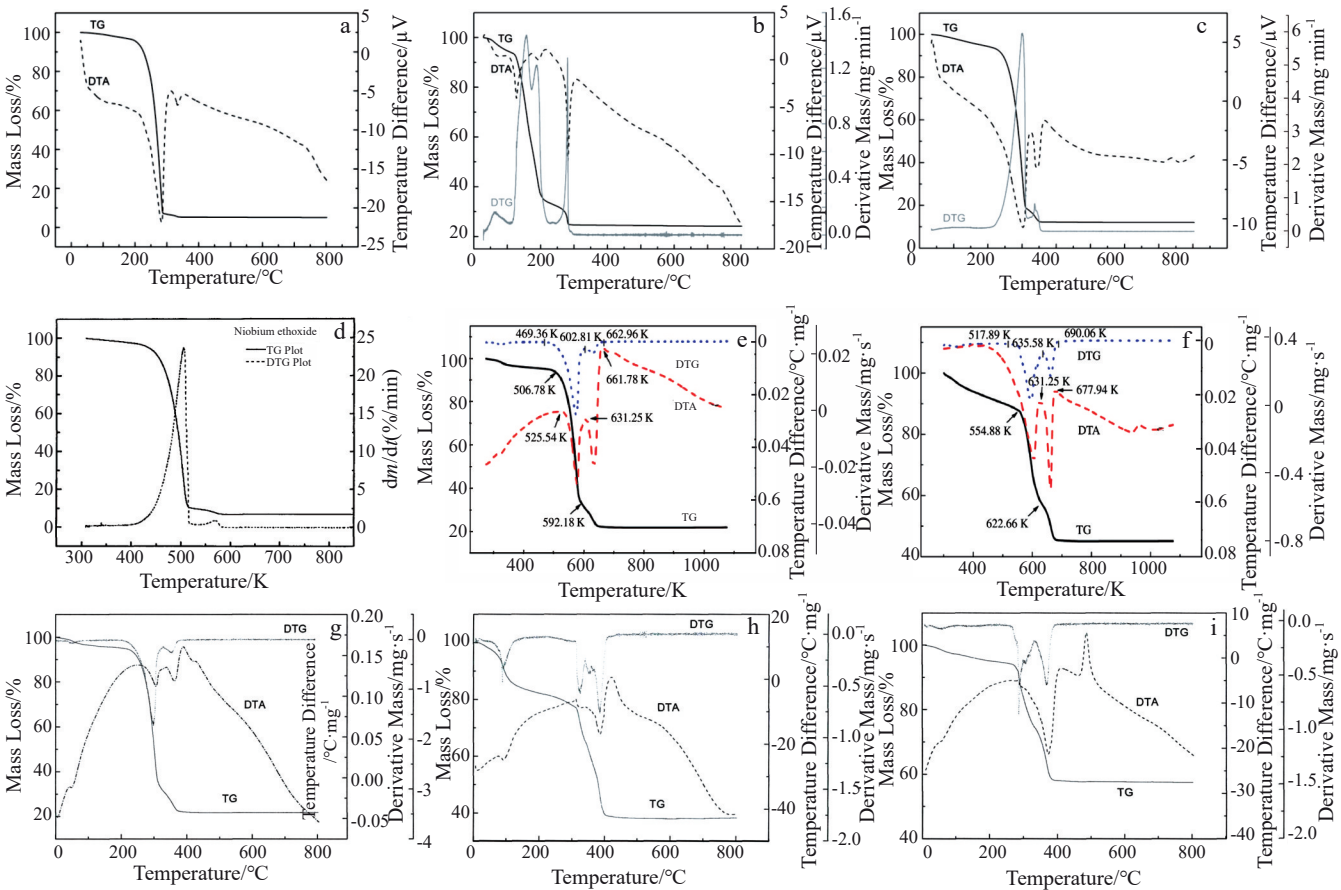


图6 热重-差热-微商热重曲线
Fig.6 Thermogravimetric-differential thermal-derivative thermogravimetric curves^[18-19,22,28]: (a) tantalum propoxide; (b) tantalum isopropoxide; (c) tantalum butoxide; (d) niobium ethoxide; (e) hafnium isopropoxide; (f) hafnium *n*-propoxide; (g) zirconium ethoxide; (h) zirconium propoxide; (i) zirconium *n*-butoxide

表3 部分金属醇盐蒸汽压曲线拟合数据			
Table 3 Fitting data of vapor pressure curves of partial metal alkoxides			
Material	Vapor pressure equation	Evaporative enthalpy /kJ·mol ⁻¹	Ref.
Tantalum propoxide	ln <i>P</i> = -10937.23/ <i>T</i> +28.05	90.93	[22]
Tantalum isopropanol	Over 128.5 °C: ln <i>P</i> = -5002.28/ <i>T</i> +17.86	41.59	[22]
	Below 128.5 °C: ln <i>P</i> = -28579.16/ <i>T</i> +76.51	237.61	
Tantalum butoxide	ln <i>P</i> = -12834.49/ <i>T</i> +30.26	106.71	[22]
Niobium ethoxide	ln <i>P</i> = -9027.2/ <i>T</i> +28.1	75.1	[18, 26]
Hafnium ethoxide	ln <i>P</i> = -9510.3/ <i>T</i> +24.1	79.1	[25]
Hafnium isopropoxide	ln <i>P</i> = -13130.57/ <i>T</i> +31.157	109.2	[28]
Hafnium <i>n</i> -propoxide	ln <i>P</i> = -20367.9/ <i>T</i> +40.822	169.4	[28]

(E_{pit}), 就会观察到电流密度急剧上升, 这表明钝化膜已被破坏, 电极表面发生了局部的点蚀。在正扫描过程中, 这种点蚀现象会导致滞后环的形成^[22, 33]。

此外, 点蚀现象的触发因素在于氯离子对钝化膜的吸附作用。在强电场的影响下, 吸附在电极表面附近的氯离子会穿透钝化膜, 尤其倾向于在膜的缺陷或瑕疵点进行穿透, 最终到达电极的基底表面, 并形成可溶性络合物, 进一步促使点蚀的产生。

对图 7a 中的数据进行对比分析, 滞后环显得相对较小, 这可能是因为电位选择偏低。扫描电镜的结果证实, 即便在低电位条件下, 钪电极表面也发生了点蚀现象。通过相关计算, 乙醇钪的表观活化能为 27.074 kJ/mol, 这进一步证实了在这种电位下的点蚀活动^[17-29, 34-35]。

4.1.2 溴化物季铵盐

图 8a 为在电位从 1 V 提升至 6 V 过程中, 点蚀电位(E_b)保持相对不变。在 3 V 时, 明显的阳极氧化峰出现, 并随着电位的进一步增加, 滞后环明显变大, 阳极峰降低, 表明活性溶解区域减小。这一现象可能源于钝化膜在电极表面的形成, 从而阻碍了电化学反应的进行^[35-37]。

在采用溴化铵作为支持电解质的溶液体系中, 同样观察到了与氯化铵体系类似的循环伏安曲线滞后环现象。与氯离子在电化学行为中的表现相似, 溴离子也会在一定电位下穿透钝化膜, 导致电极表面点蚀的发生, 如图 8b 和 8c 所示^[38-39]。

根据研究, 当电解液中的水含量低于 0.5% 时, 水含量的增加会使点蚀电位向更正的方向移动, 从而在超过特定电位后, 点蚀现象会被显著抑制。而一旦含水量超过 0.5%, 点蚀电位以及腐蚀电流对水含量的敏感性就显著减弱, 如图 8d 所揭示^[40-41]。

4.1.3 硫酸氢季铵盐

在使用硫酸氢季铵盐作为电解质导电剂时, 其腐蚀机制明显不同于溴化物季铵和氯化物季铵盐体系, 如图 9a~9c 所示。分析发现, 由于峰值电流密度过低, 硫酸氢根离子未能有效穿透钝化层对电极板造成腐蚀^[17-22, 42-43]。

在硫酸氢季铵盐体系中的循环伏安曲线上, 并未观察到明显的滞后回线。图 9d 的 SEM 分析显示, 尽管存在微量腐蚀痕迹, 但在硫酸氢季铵盐存在的环境下, 电极表面钝化膜的溶解主要方式是均匀腐蚀^[44]。

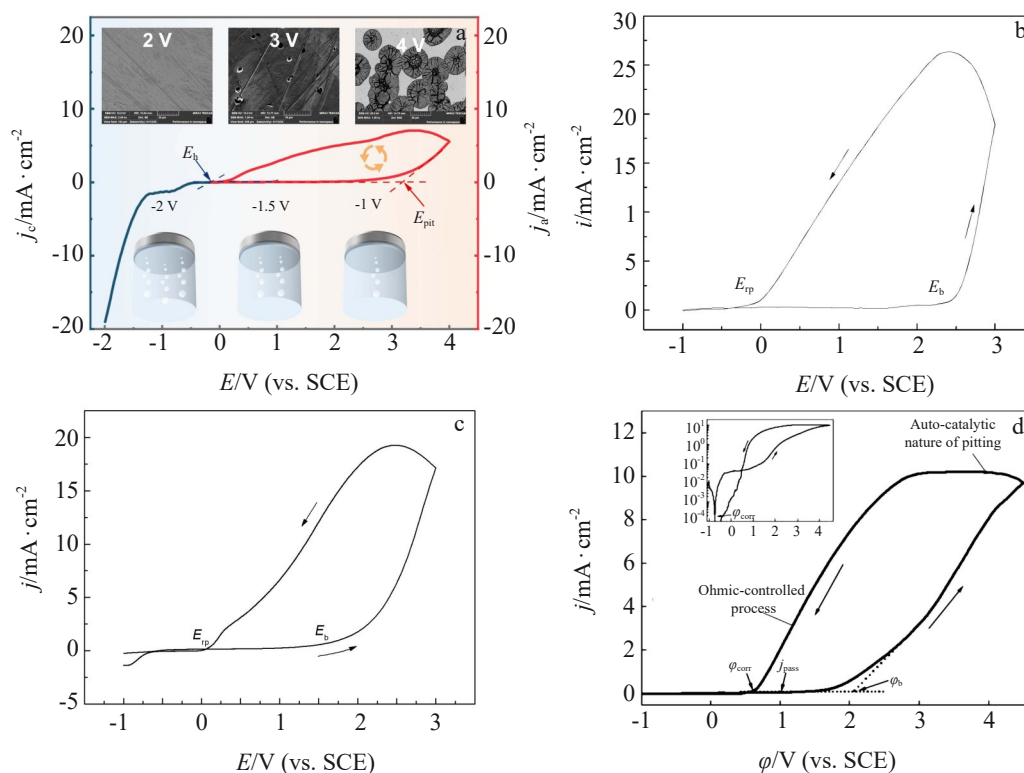


图 7 钪在 0.06 mol/L 四乙基氯化铵乙醇/乙腈溶液中的循环伏安曲线及不同电位下的 SEM 照片; 锆在 0.08 mol/L 四乙基氯化铵乙醇溶液中的循环伏安曲线; 钽在 0.06 mol/L 四乙基氯化铵无水乙醇溶液中的循环伏安曲线; 锆在 0.08 mol/L 四丁基氯化铵无水异丙醇溶液中的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammetry curves and SEM images of hafnium in 0.06 mol/L tetraethylammonium chloride ethanol/acetonitrile solution at different potentials (a); cyclic voltammetry curve of zirconium in 0.08 mol/L tetraethyl ammonium chloride ethanol solution (b); cyclic voltammetry curve of tantalum in 0.06 mol/L anhydrous ethanol solution of tetraethylammonium chloride (c); cyclic voltammetry curve of zirconium in 0.08 mol/L tetrabutylammonium chloride anhydrous isopropanol solution (d)^[17-29, 33-35]

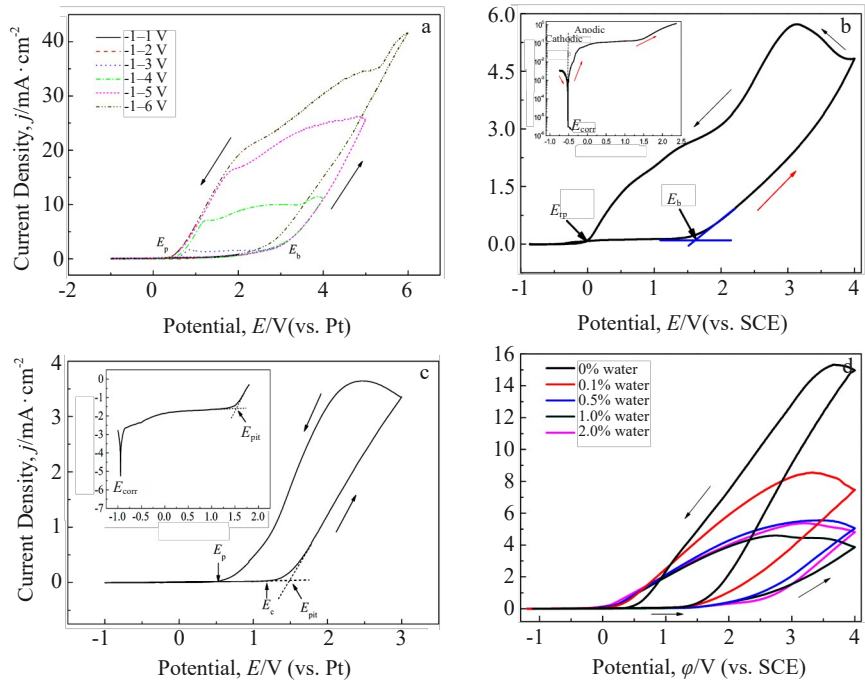


图8 铪在0.08 mol/L 四乙基溴化铵无水乙醇溶液中的循环伏安曲线;铪在0.08 mol/L 四丁基溴化铵正丁醇溶液中的循环伏安曲线;铪在0.06 mol/L 四乙基溴化铵无水正丁醇溶液中的循环伏安曲线;水含量对铪在0.08 mol/L 四丁基溴化铵正丁醇溶液中循环伏安曲线的影响

Fig.8 Cyclic voltammetry curve of hafnium in an anhydrous ethanol solution of 0.08 mol/L tetraethylammonium bromide (a)^[35-37]; cyclic voltammetry curve of zirconium in 0.08 mol/L tetrabutylammonium bromide *n*-butanol solution (b)^[38-39]; cyclic voltammetry curve of hafnium in an anhydrous *n*-butanol solution of 0.06 mol/L tetraethylammonium bromide (c)^[38-39]; effect of water content on the cyclic voltammetry curve of zirconium in 0.08 mol/L tetrabutylammonium bromide *n*-butanol solution (d)^[40-41]

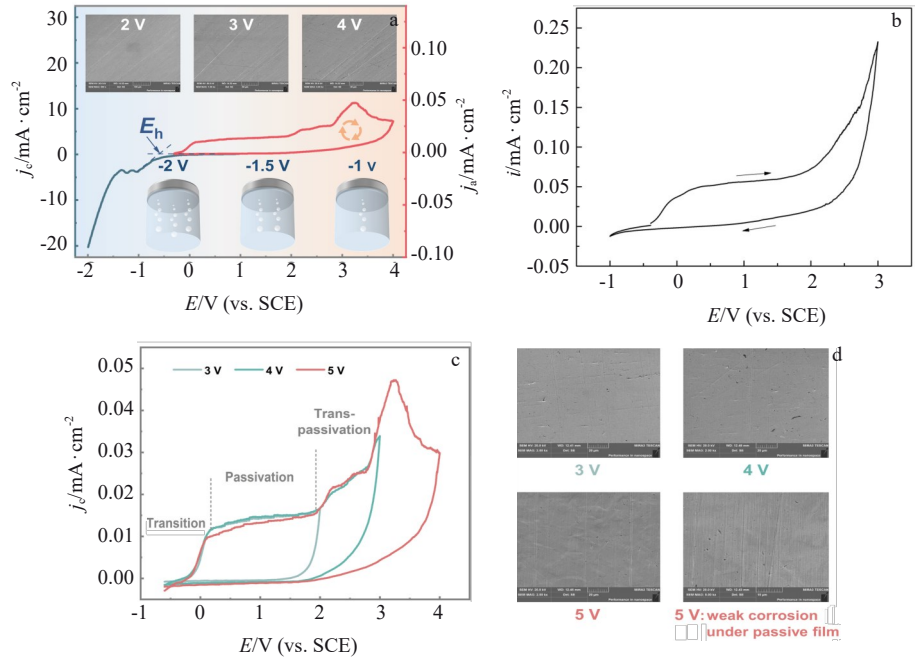


图9 铪在0.06 mol/L 四乙基碳酸氢铵乙醇/乙腈溶液中的循环伏安曲线;钽在0.1 mol/L 四丁基硫酸氢乙醇溶液中的循环伏安曲线;铪在0.06 mol/L 四乙基硫酸氢乙醇/乙腈溶液中循环伏安曲线的影响;铪在0.06 mol/L 四乙基硫酸氢乙醇/乙腈溶液极板SEM照片

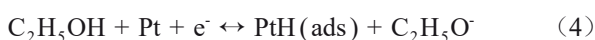
Fig.9 Cyclic voltammetry curve of hafnium in 0.06 mol/L tetraethylammonium bicarbonate ethanol/acetonitrile solution (a); cyclic voltammetry curve of tantalum in 0.1 mol/L tetrabutylammonium hydrogen sulfate ethanol solution (b); effect of hafnium on the cyclic voltammetry curve of 0.06 mol/L tetraethylammonium sulfate ethanol/acetonitrile solution (c); SEM image of hafnium in 0.06 mol/L tetraethylammonium sulfate ethanol/acetonitrile solution on electrode plate (d)^[17-22,42-44]

综上,无水醇中导电剂季铵盐对阳极稀有金属溶解的研究表明:氯化物与溴化物季铵盐均为点蚀;硫酸氢季铵盐则呈均匀腐蚀;且导电剂季铵盐有机物碳链的长短无关。

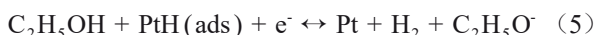
4.2 阴极反应机制

在对电合成金属醇盐的合成过程中,使用铂片作为阴极,导电剂溴化物体系下的进行阴极析氢反应的电化学测试,得到如图 10 所示,在四乙基溴化铵和乙醇组成的溶液体系中,铂电极发生的析氢反应呈现 2 个不同的机制^[45]。由于乙醇作为一个弱电解质,在与铂板接触时会在两者之间形成特异性的吸附键联。基于此,析氢过程可以分为 2 个阶段,具体如式(4)~式(5):

(1) 氢气的电化学吸附:



(2) 电化学解吸(Heyrovsky 反应):



5 高经济与环境效益

金属醇盐在半导体行业中扮演了重要的角色,特别是作为栅极电介质金属氧化物的前驱体。然而,传统的卤化物合成方法不仅对环境造成污染,还面临着高昂的经济成本,这限制了其可持续发展。与此相反,利用电化学合成技术生产金属醇盐,则能够显著降低环境影响,因为该方法不产生固体废弃物、废水等的排放。

本课题推出了一种环保且清洁的电化学合成集成体系(EHS),将电化学合成金属醇盐作为核心流程,同时产生高纯度的氢气作为有价值的副产品(图 11)^[17]。这种体系能够充分利用太阳能或风能等可再生能源进行电解,实现工艺流程的简化和零废弃物排放。

通过对电合成金属醇盐的经济效益进行初步评估,得出相比于传统热法生产方法,电合成技术能够显著提高利润率,估计增幅约为 50%~70%(图 12)。具体而言,采用电化学合成集成体系(EHS)生产的乙醇钽,预计每公斤能够实现约 47 710 美元的竞争力净利润。同样,乙醇铌的净利润预估约为每公斤 44 373 美元,乙醇锆约为每公斤 48 848 美元,而乙醇铪则为每公斤 14 886 美元。

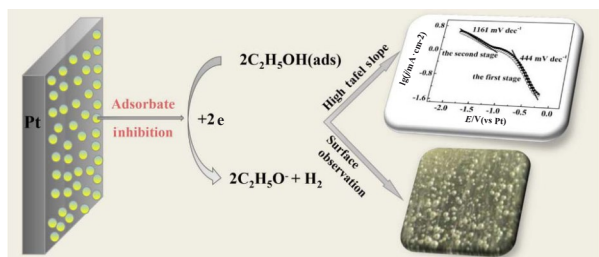


图 10 乙醇体系两段析氢机制

Fig.10 Two stage hydrogen evolution mechanism in ethanol system^[45]

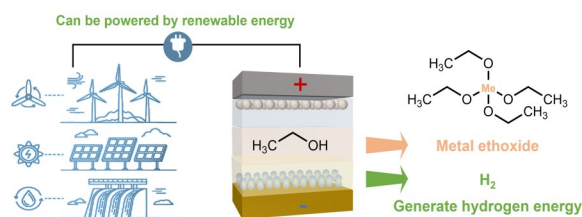


图 11 电溶解耦合的金属醇盐合成(EHS)示意图

Fig.11 Schematic diagram of metal alkoxide synthesis coupled with electrodisolution^[17]

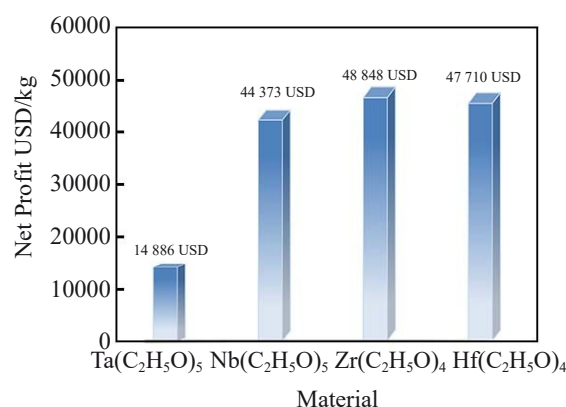


图 12 电化学合成典型金属醇盐利润

Fig.12 Profit from electrochemical synthesis of typical metal alkoxides

这些金属醇盐的利润主要受到所使用金属极板成本和所合成产品的市场附加值的影响。考虑到当前金属板的低成本和金属醇盐市场价格的稳步上升趋势,预计未来利润空间将有进一步的增长。这不仅凸显了电合成方法在经济上的可行性,也突出了其作为一种替代传统热法的有吸引力的生产技术的潜力^[17]。

6 结束语

本文介绍了电化学合成金属醇盐的研究进展,包括其基本电解原理、电化学合成电极行为以及工艺。与卤化物法合成金属醇盐相比,电化学合成稀有金属醇盐(包括铌、铈、锆、钽)利用了阳极钽的溶解、阴极醇的脱氢以及溶剂内钽离子与烷氧离子自发化合的协同转化机制,实现了高纯度、高效率、高环保、强可控性以及优越的经济效益。大部分产率达到了 90% 以上,电合成法拉第效率超过了 95%,工业级电流密度超过了 100 A/m²,金属醇盐利润超过 40 000 美元/公斤。这对半导体芯片行业具有重大意义,可以提高材料质量、拓展新材料应用、促进环保节能,推动半导体芯片行业的技术创新和产业升级。

未来改进电化学合成金属醇盐的方法包括以下几方

面建议:

1) 提高催化效率: 研发高效的电催化剂, 提高电化学合成过程中的催化效率, 降低能量消耗, 提高产率。

2) 优化电解条件: 通过优化电解条件, 如电流密度、电压、含水量等参数, 提高反应的选择性和产率, 降低能量消耗。含水量对电极钝化膜的形成至关重要, 体系需要保持低含水量, 醇深度脱水技术的突破将进一步提高电合成效率。

3) 提高产物纯度: 优化反应条件, 提高产品的纯度, 减少杂质的产生, 满足更高纯度的应用需求。

4) 研发新型电解设备: 设计和研发更高效、更稳定的电解设备, 以提高电化学合成的效率和产量。

5) 降低成本: 通过技术创新和工艺改进, 降低电化学合成的成本, 使其更具竞争力和可持续性。

总的来说, 与卤化物法合成钪醇盐相比, 电合成法是一种绿色、高效、高经济效益的技术路径。改进催化效率、电解条件、产品纯度、设备性能和降低成本等方面, 将进一步提高效率和经济性, 推动其在工业生产中广泛应用。耦合再生能源, 电合成金属醇盐的广泛应用将促进实现碳中和与可持续发展, 推动绿色能源和化学工业的发展。

参考文献 References

- [1] Schulz M. *Nature*[J], 1999, 399(6738): 729
- [2] Kingon A I, Maria J P, Streiffer S K. *Nature*[J], 2000, 406(6799): 1032
- [3] Bohr M T, Chau R S, Ghani T *et al. IEEE Spectrum*[J], 2007, 44(10): 29
- [4] Haeni J H, Schlom D G. *MRS Bulletin*[J], 2002, 27(3): 198
- [5] Datta S, Guha S, Schlom D G. *MRS Bulletin*[J], 2008, 33(11): 1017
- [6] Guo Chunxia(郭春霞), Chen Weidong(陈伟东), Yan Shufang(闫淑芳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1283
- [7] Wei Jie(魏杰), Shen Jianjun(沈剑韵), Wu Gang(吴刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 906
- [8] Zhao Hengli(赵恒利), Yang Peizhi(杨培志), Li Sai(李赛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(4): 1325
- [9] Wang Xiangjie(王香洁), Wang Ping(王平), Liu Yi(刘毅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(10): 3452
- [10] Yang Kun(杨坤), Wang Jian(王建), Tang Huiping(汤慧萍). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3922
- [11] Li Xu(李旭), Zhang Zhibin(张志彬), He Pengfei(何鹏飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1131
- [12] An Dongyang(安东阳), Liu Chenfei(刘晨飞), Zhao Shuang(赵爽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1219
- [13] Cao Zhao(曹招), Tan Dunqiang(谭敦强), Tang Ye(唐晔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1705
- [14] Yang Shenghai(杨声海), Liu Yinyuan(刘银元), Qiu Guanzhou(邱冠周) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2075
- [15] Ritala M, Kukli K, Rahtu A *et al. Science*[J], 2000, 288(5464): 319
- [16] Jeong M, Doris B, Kedzierski J *et al. Science*[J], 2005, 306: 2057
- [17] Li S, Yang S H, Li K K *et al. ChemSusChem*[J], 2022, 15(11): 474
- [18] Cai Yanan(蔡亚楠). *Electrochemical Synthesis and Characterization of Tantalum and Niobium Alcohols*(钽、铌醇盐的电化学合成及表征)[D]. Changsha: Central South University, 2010
- [19] Hou Guofeng(侯国锋). *Electrochemical Synthesis and Characterization of Zirconium and Hafnium Alkoxides*(锆、 hafnium 醇盐的电化学合成及表征)[D]. Changsha: Central South University, 2012
- [20] Yang S H, Chen Y M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(1): 196
- [21] Yang H P, Song X L, Qiu G Z *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2009, 156(5): 396
- [22] Yang Haiping(杨海平). *Electrochemical Synthesis and Purification of Tantalum Alkoxides*(钽醇盐的电化学合成及纯化研究)[D]. Changsha: Central South University, 2011
- [23] Yang Shenghai(杨声海), Wang Yinan(王亦男), He Jing(何静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(2): 282
- [24] Yang S H, Cai Y N, Yang H P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(6): 1504
- [25] Wang C H, Yang S H, Chen Y M *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(3): 694
- [26] Cai Y N, Yang S H, Jin S M *et al. Journal of Central South University of Technology*[J], 2011, 18(1): 73
- [27] Wang Biao(王彪), Yang Shenghai(杨声海), Wang Changhong(王长红) *et al. Metal Materials and Metallurgical Engineering*(金属材料与冶金工程)[J], 2016, 44(6): 56
- [28] Wang C H, Yang S H, Chen Y M. *Royal Society Open Science*[J], 2019, 6(1): 181193
- [29] Yang S H, Hou G F, Xia J Y *et al. Advanced Materials Research*[J], 2011, 266: 275
- [30] Yang H P, Yang S H, Tang M T *et al. Electrochemistry*[J], 2014, 82(9): 743
- [31] Yang X Y, Zhang J F, Yang S H *et al. Electrochemistry*[J], 2017, 85(1): 2
- [32] Yang Shenghai(杨声海), Pan Zeqiang(潘泽强), Li Zhaohui(李朝晖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 625
- [33] Yang Xiyun(杨喜云), Huang Haiqiang(黄海强), Yang Shenghai

- (杨声海). *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2017, 48(9): 2257
- [34] Yang H P, Yang S H, Cai Y N *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2010, 157(3): 168
- [35] Yang X Y, Huang H Q, Yang S H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(10): 2738
- [36] Wang C H, Yang S H, Chen Y M *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(44): 34580
- [37] Yang H P, Yang S H. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(8): 2829
- [38] Yang X Y, Ran L, Yang S H. *Electrochemistry*[J], 2016, 84(12): 948
- [39] Wang C H, Yang S H, Chen Y M *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(1): 545
- [40] Yang X Y, Zhang J F, Yang S H *et al.* *Electrochemistry*[J], 2018, 86(4): 153
- [41] Wang C H, Yang S H, Yuan Y *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(8): 1896
- [42] Li S, Yang S H, Zhao P F *et al.* *Processes*[J], 2023, 11(2): 564
- [43] Yang H P, Yang S H, Cai Y N *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(1): 179
- [44] Li S, Yang S H, Wang C H. *JOM*[J], 2022, 74(9): 3548
- [45] Wang C H, Yang S H, Chen Y M. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2019, 49(6): 539
- [39] Wang C H, Yang S H, Chen Y M *et al.* *International Journal of*

Research Progress in Electrochemical Synthesis and Purification of Rare Metal Alkoxides

Yang Shenghai¹, Li Yibo¹, Xia Xinbing¹, Chen Yongming¹, Lai Yanqing¹, Tian Zhongliang¹, Huang Liangcai²,
Wang Changhong¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Ximei Resources Holding Limited, Yingde 513000, China)

Abstract: Rare metal alkoxides, as key precursors for gate dielectric materials in semiconductor chips, particularly involving the oxides of rare metals such as zirconium, hafnium, tantalum, and niobium, play a crucial role in high-tech fields. Although the traditional halide synthesis method for preparing alkoxides has been widely used, it has drawbacks such as complex processes and low yield. In contrast, electrochemical synthesis is gaining attention due to its simpler process and higher yield, offering significant cost advantages over traditional methods and enhancing the economic benefits for related enterprises. The review summarizes our group's research over the past two decades on the electrochemical synthesis of zirconium, hafnium, tantalum, and niobium alkoxides, including studies on the electrode reaction mechanisms, determination of process parameters, and physicochemical characterization of the products. The aim is to drive the optimization of the electro-synthesis technology for rare metal alkoxides, provide solid technical support to relevant enterprises, and accelerate the rapid development of integration of production, education, research, and application.

Key words: metal alkoxides; vapor pressure; electrochemical behavior; corrosion behavior; precursor

Corresponding author: Wang Changhong, Assistant Researcher, School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: yangsh@csu.edu.cn