doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.04.012

湿法制备高纯碲化镉粉末

邹发夔[1],王海北[2],范艳青[2],刘巍[2]

(1. 北京矿冶研究总院,北京 100160;2. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:以高纯 $CdCl_2$、TeO_2 为原料,$(NH_4)_2CO_3$ 为沉淀剂,采用共沉淀氢还原的方法制备出碲化镉粉末。结合 XRD、SEM、TG 等研究手段分析上述过程发生的物相转变和微观结构变化。结合相关化学反应热力学数据,对氢化过程发生的化学反应进行理论分析。结果表明,当 $CdCl_2$ 和 TeO_2 以摩尔比 1∶1 进行混合得到的碲镉共沉物,Cd^{2+} 以 1～2 μm 的 $CdCO_3$ 的形式在 TeO_2 的表面沉淀析出;在 500 ℃氢氩混合气(10%H_2+90%Ar)气氛下,成功还原出单一相组成的碲化镉粉末。

关键词:碲化镉;共沉淀;氢还原;形貌控制

中图分类号:TB34　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)04-0089-07

Preparation of High Purity CdTe Powder by Hydrometallurgical Method

ZOU Fa-kui[1], WANG Hai-bei[2], FAN Yan-qing[2], LIU Wei[2]

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China;
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: CdTe powder was prepared by co-precipitation and hydrogen reduction method applying high purity $CdCl_2$ and TeO_2 as raw materials and $(NH_4)_2CO_3$ as precipitant. The phase transformation and microstructure change during the above process were analyzed by means of XRD, SEM, TG and other research methods. Based on the thermodynamic data of chemical reactions, the chemical reactions occurred in hydrogenation process were theoretically analyzed. The results show that when $CdCl_2$ and TeO_2 are mixed at a molar ratio of 1∶1, the Cd and Te co-precipitation product is obtained. Cd^{2+} precipitates on the surface of TeO_2 in the form of $CdCO_3$ with a size of 1～2 μm. The CdTe powder composed of single phase is successfully reduced under the atmosphere of hydrogen argon mixture (10% H_2+90% Ar) at 500 ℃.

Key words: CdTe; co-precipitation; hydrogen reduction; morphology control

碲化镉是近些年来发展迅速、应用较好的光电材料,广泛应用于太阳能薄膜电池制备的领域。碲化镉的禁带宽度为 1.45 eV,接近于太阳光的理想带隙,厚度约为 2 μm 的碲化镉薄膜就能吸收几乎 100%入射的太阳光[1-3]。碲化镉薄膜电池的温度系数低,在高温潮湿的极端环境下,碲化镉薄膜电池相比晶体硅太阳能电池显示出高达 20%的发电优势[4]。与此同时,比较不同太阳能电池的制备和全寿命的使用周期中镉的排放量,碲化镉薄膜电池的镉排放量是最低的[5]。

碲化镉薄膜电池的制备需要高纯碲化镉粉末作为原料,碲化镉粉末的制备方法有水热合成法[6-7]、电沉积法[8-9]、共沉淀—氢还原法[10]、真空合成法[11]等,目前工业上生产高纯碲化镉粉末的主要方法为

收稿日期:2022-12-21

基金项目:矿冶科技集团有限公司科研基金重点项目(02-2004)

作者简介:邹发夔(1998-),男,硕士研究生

真空合成法。传统的真空合成法一般是通过利用机械物理的方法将碲粉和镉粉混合均匀,因而难以保证粉末全部均匀混合,并且,反应需要在较高的温度下进行,这会导致产物熔融结块,在制粉的过程中容易引入杂质;此外,由于反应物每次都是通过高纯的是石英管进行封装密封,因而导致工序复杂,生产效率较低,并且在高温高压的反应条件下,石英管容易因蒸汽压过大产生炸裂的风险[12]。

近年来,由于湿法制备碲化镉粉末工艺生产更加连续高效,安全环保,逐渐走入科研人员的视野。与传统真空合成法相比,湿法工艺流程更加符合工业化连续性生产的要求,同时也避免了高温高压的合成环境。美国 First Solar 公司[13-14]形成了完整的废旧碲化镉薄膜电池的生产线,通过湿法工艺流程将碲和镉元素重新回收,并在氢气气氛下进行还原制备碲化镉粉末,碲和镉的回收利用率在 95%以上。何功明等[15]以 $CdCl_2$、TeO_2 和 N_2H_4 为原料,水热还原制备出以纳米级的 Te 单质包裹在微米级针状 $Cd(N_2H_4)_2Cl_2$ 络合物的碲镉共沉物粉末,随后在 400 ℃氢气气氛下成功制备出碲化镉粉末。刘远等[16]以高纯 $CdCl_2$ 和 $TeCl_4$ 为原料,采用共沉淀氢还原法在 400 ℃下还原 2 h 成功制备出纯度为 99.99%的碲化镉粉末。本文采用 $CdCl_2$、TeO_2、$(NH_4)_2CO_3$ 为原料,在氢氩混合气的还原气氛下,还原碲镉共沉物的方法,来制备高纯碲化镉粉末,并系统研究合成过程中物相与微观结构转变等相关基础性问题,为湿法制备碲化镉粉末工业化提供理论支持。

1 试验

1.1 试验原料

试验采用商用 5N 级 $CdCl_2$ 和 TeO_2;沉淀剂采用 5N 级 $(NH_4)_2CO_3$;试验中配置溶液采用实验室自制的二次蒸馏水;使用的氢气为氢氩混合气(10% H_2+90%Ar),氢气纯度为 99.999%,上述材料均直接用于试验,无二次处理。

1.2 试验步骤

将 5N 级 TeO_2 和 $CdCl_2$ 粉末按照摩尔比 $n(Cd^{2+})/n(Te^{4+})=1$ 逐渐加入二次蒸馏水中,配置成 Cd^{2+} 和 Te^{4+} 浓度各为 0.1 mol/L 的混合溶液。在搅拌作用下,加入碳酸铵溶液,使 $n(Cd^{2+})/n(CO_3^{2-})=0.8\sim1.2$,得到碲镉共沉物。试验过程中的 pH 变化采用 PHS-3C 数字酸度计进行测定。试验结束后,将共沉物反复洗涤过滤后放入真空干燥箱内 50 ℃干燥,得到碲镉共沉物前驱体材料。烘干后的碲镉共沉物经过研磨后,放入磁舟内并置于中温管式炉内,将管式炉内抽真空后通入氢氩混合气(10% H_2+90%Ar),以 5 ℃/min 的升温速率升温至指定温度,还原时间为 1~4 h,制备碲化镉粉末。

1.3 分析与检测

物料中杂质含量采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES,Agilent ICPOES730)进行分析;采用 Rigaku SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成;对样品的形貌采用扫描电镜(蔡司 Gemini 300+牛津 Ultim MAX)进行表征;用 NETZSCHTG209F1 型热重分析仪分析碲镉共沉物的氢气还原分解情况。

2 结果与讨论

2.1 碳酸铵沉淀法制备碲镉共沉物前驱体材料

试验考察了碳酸铵溶液对 Cd^{2+} 的沉淀率的影响,Cd^{2+} 沉淀率在不同终点 pH 的变化情况如图 1 所示。在溶液中 Cd^{2+} 和 Te^{4+} 浓度都为 0.1 mol/L 时,随着 pH 的增加,镉的沉淀率逐渐增高,当 pH=8.3 时,镉的沉淀率为 99.97%。当 pH 继续增高时,镉的沉淀率缓慢下降,pH=9.2 时,镉的沉淀率为 99.92%。因此,在共沉淀反应过程中,应控制滴定终点在 pH=8.3。

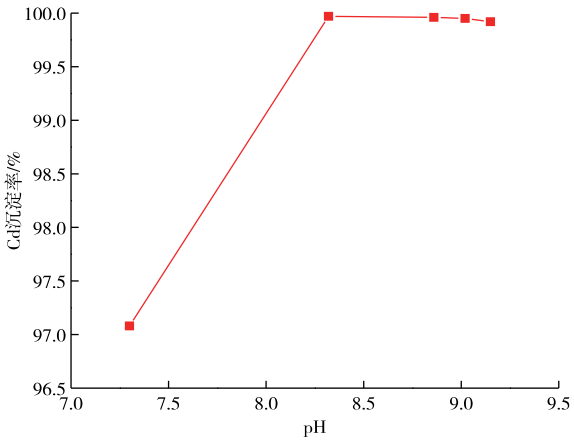

图 1 不同 pH 下镉的沉淀率

Fig. 1 Co-precipitation rates of Cd at different final pH values

控制 pH 终点在 8.3 时的碲镉共沉物的 XRD 谱如图 2 所示。碲镉共沉物中碲主要以二氧化碲的形式存在,镉主要以碳酸镉的形式存在。

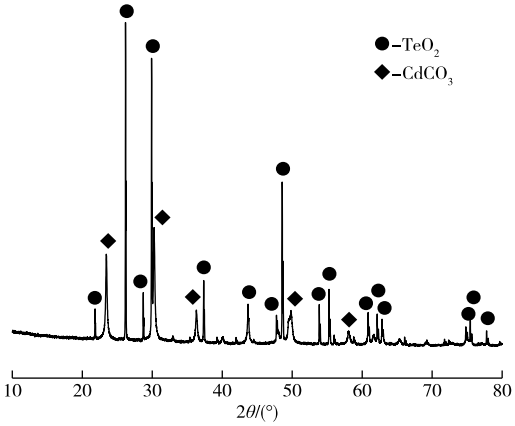

图 2　pH=8.3 时共沉物的 XRD 谱

Fig. 2　XRD pattern of co-precipitated product at final pH value of 8.3

碲镉共沉物的 SEM 形貌见图 3。由图 3a 可知，碲镉共沉物主要由直径约 1～2 μm 的球状结构和 10 μm 左右的不规则块状结构组成，且球状结构包覆在块状结构表面，球状结构彼此重叠，存在少量团聚现象。结合图 3b 的能谱和 XRD 分析可知，球状结构形貌为碳酸镉，而块状结构形貌为二氧化碲。

2.2　氢气还原碲镉前驱体材料制备碲化镉粉末

试验考察了不同还原温度对制备碲化镉粉末的影响。图 4 为不同温度下还原 4 h 时还原产物的 XRD 谱。由图 4 可知，当还原温度在 400 ℃时，还原产物中存在未还原充分的 CdO 和 TeO_2 相；当还原温度达到 450 ℃时，CdO 和 TeO_2 相消失，产物相为单一的 CdTe 相；当还原温度继续升高时，衍射峰的强度呈现先升高后降低的趋势，在 500 ℃达到最高，产物为立方闪锌矿结构 CdTe。

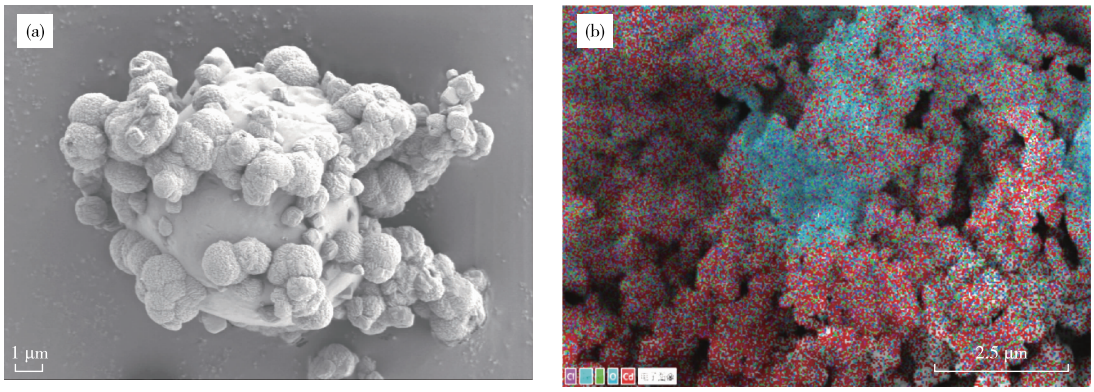

图 3　碲镉共沉物的 SEM 形貌(a)和 EDS 面扫描图像(b)

Fig. 3　SEM microstructures (a) and EDS surface scanning image (b) of Te-Cd co-precipitated product

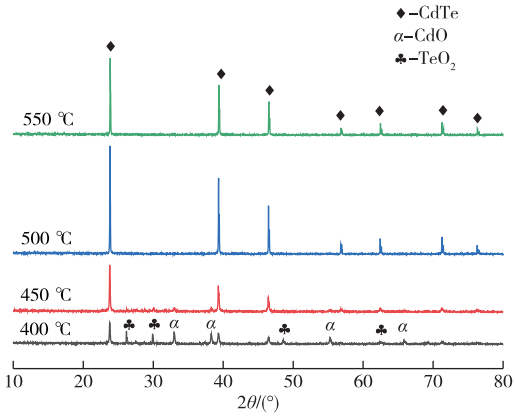

图 4　不同还原温度下产物的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of products prepared at various reduction temperatures

图 5 为不同还原温度下还原产物的 SEM 形貌。从图 5a 可以看出，该温度下的还原产物出现了短棒状的颗粒以及附着在其表面的纳米级的球型颗粒，颗粒之间彼此存在团聚现象。如图 6 还原产物的 EDS 面扫描图像显示，短棒状的颗粒为 CdTe 相和未完全反应的 TeO_2 相，球形颗粒为 CdO 相。随着还原温度的增加，球型颗粒数目减少，说明该还原反应程度进行得更加彻底；当温度增加到 500 ℃时，球形颗粒完全消失，短棒状熔融长大(图 5c)。当温度进一步升高至 550 ℃时，CdTe 颗粒进一步熔融长大(图 5d)。因此，在能合成单一 CdTe 物相的同时，尽量控制较低的反应温度。

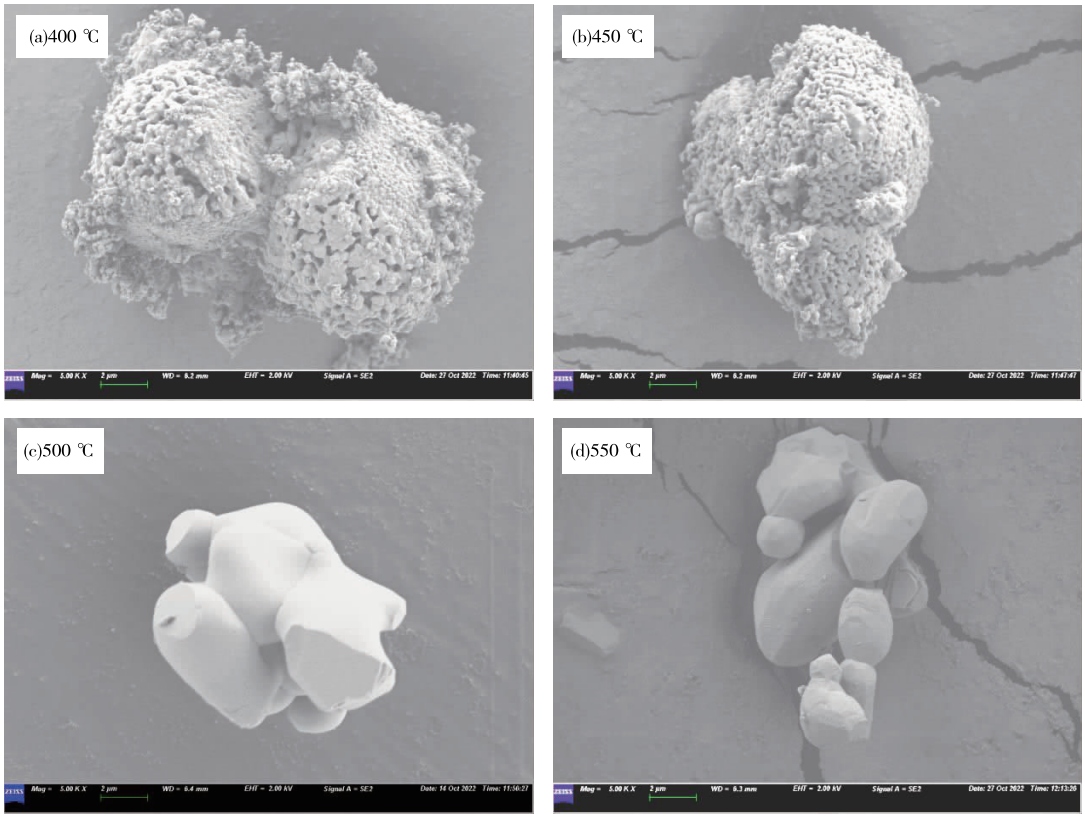

图 5 不同还原温度下产物的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM microstructures of products at different reduction temperatures

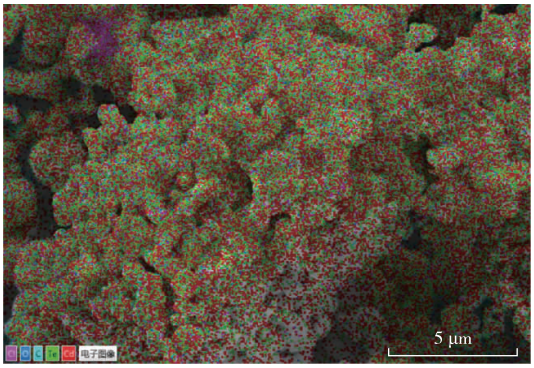

图 6 还原产物的 EDS 面扫描图像

Fig. 6 EDS surface scanning image of reduction product

为了进一步考察碲镉共沉物在不同温度下氢还原的过程,将其在氢气气氛下进行了 TG 分析,结果如图 7 所示。碲镉共沉物在 50 ℃左右开始失重,到 350 ℃时,产物的失重率达到了 17.59%,略大于反应 1 的理论失重率(13.25%),结合此时的 XRD 分析,说明此时 $CdCO_3$ 已经充分分解,并有部分反应 2～4 发生,生成少量的 CdTe;碲镉共沉物的质量随着温度的升高进一步降低,到 460 ℃时,体系的区间失重率达到了 5.77%,此时,反应主要以 2～4 为主,产物中有更多的 CdTe 生成;当温度进一步升高至 534 ℃时,体系的区间失重率为 5.66%,此时,一方面是由于温度达到了 Te 的熔点 452 ℃,被还原出的 Te 由固态转变为液态,促进了 CdTe 的生成[17],另一方面,CdTe 具备相对较低的升华温度,当温度达到 460 ℃时就会有部分 CdTe 开始生华,并发生了部分反应 5,从而使部分 CdTe 损失,导致产物质量降低[18]。当温度由 534 ℃增加至 610 ℃,产物的失重率仅为 0.2%,可认为此时产物的质量基本保持不变。

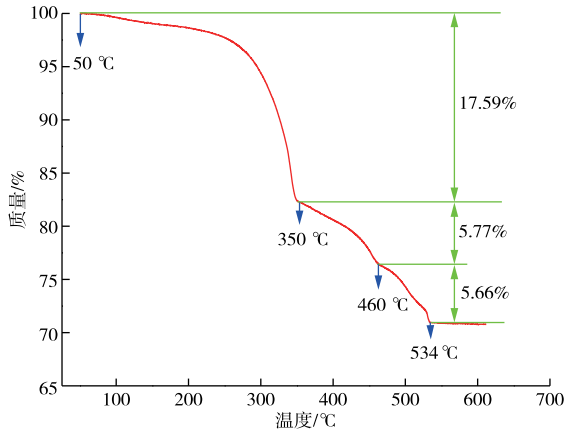

图 7 碲镉共沉物的 TG 曲线

Fig. 7 TG curve of Cd and Te co-precipitation

$$CdCO_3=CdO+CO_2(g) \quad (1)$$

$$CdO+H_2(g)=Cd+H_2O(g) \quad (2)$$

$$TeO_2+2H_2(g)=Te+2H_2O(g) \quad (3)$$

$$Cd+Te=CdTe \quad (4)$$

$$2CdTe(g)=2Cd(g)+Te_2(g) \quad (5)$$

通过 HSC 软件提供的数据库查得不同的反应温度下参与化学反应的物质吉布斯生成自由能 ΔG^{Θ}[19]，通过热力学计算分析得到反应 1～5 的 ΔG^{Θ} 与 T 的关系，如图 8 所示。当温度高于 573 K 时，反应 1 的 $\Delta G^{\Theta}<0$，表明 $CdCO_3$ 在 573 K 时的分解反应可发生且反应可自发进行。当反应温度高于 400 K 时，反应 2～5 均有 $\Delta G^{\Theta}<0$，即在温度达到 400 K 时由 CdO 和 TeO_2 可以发生氢还原反应并最终生成 CdTe，以及 CdTe(g)分解反应可自发进行。

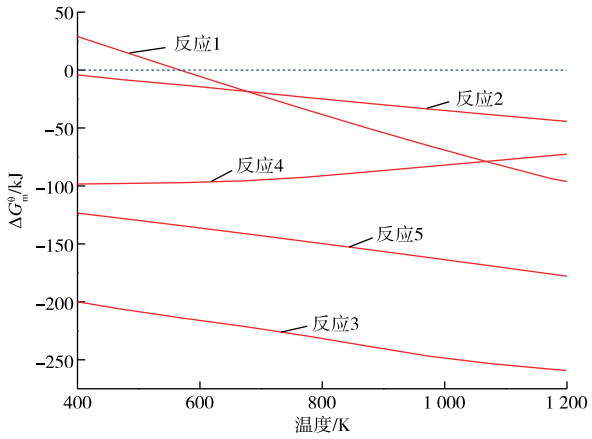

图 8　碲镉共沉物氢还原反应过程吉布斯自由能

Fig. 8　Gibbs free energy in hydrogen reduction process of Cd and Te co-precipitation

图 9 为还原温度为 500 ℃，还原时间分别为 1、2、3 和 4 h 所得还原产物的 XRD 谱。在还原时间为 1 h 时，在 2θ 分别为 23.802°、39.323°、46.458°、56.823°等处出现了 CdTe 的特征峰，但是峰强不高，说明此时已经形成的 CdTe 晶体结晶不完整。CdTe 的衍射峰强度随着还原时间的延长而增加，在还原时间达到 3 h 后基本保持不变，说明此时的晶形结构基本上完成，产物 CdTe 的物相组成为单一的立方闪锌矿结构，没有其他的杂质相成分。

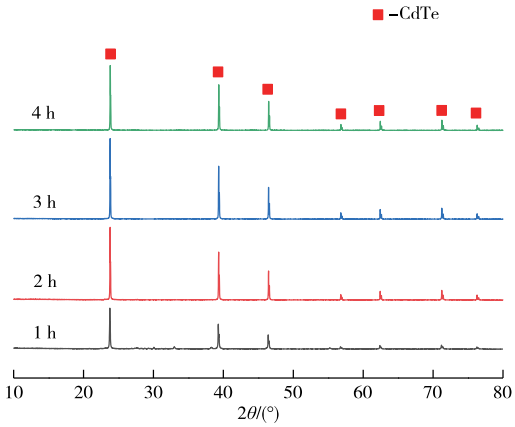

图 9　不同还原时间下所得产物的 XRD 谱

Fig. 9　XRD patterns of products prepared for different reduction time: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h

图 10 为在还原温度 500 ℃、不同还原时间时所得产物的 SEM 形貌。晶体颗粒随着还原时间的增加逐渐长大，在还原时间为 4 h 时，颗粒分布不均，团聚成块。随着还原时间的增加细小颗粒逐步团聚，粗颗粒数目明显增多，碲化镉平均粒径明显增大。因此，在保证能够充分还原出碲化镉粉末的同时，也应该尽量缩短还原时间，从而达到抑制碲化镉粉体颗粒长大的效果。

2.3　碲化镉粉末化学分析

对还原温度为 500 ℃、还原时间为 3 h 时得到的还原产物进行纯度分析。碲化镉粉末中的杂质含量为(mg/kg)：Na 5.58、Mg 1.59、Al 1.77、Ca 22.29、Fe 13.90、Ni 2.31、Cu 1.02、Zn 0.62、Ag 0.12，说明碲化镉纯度达到了 99.995%。

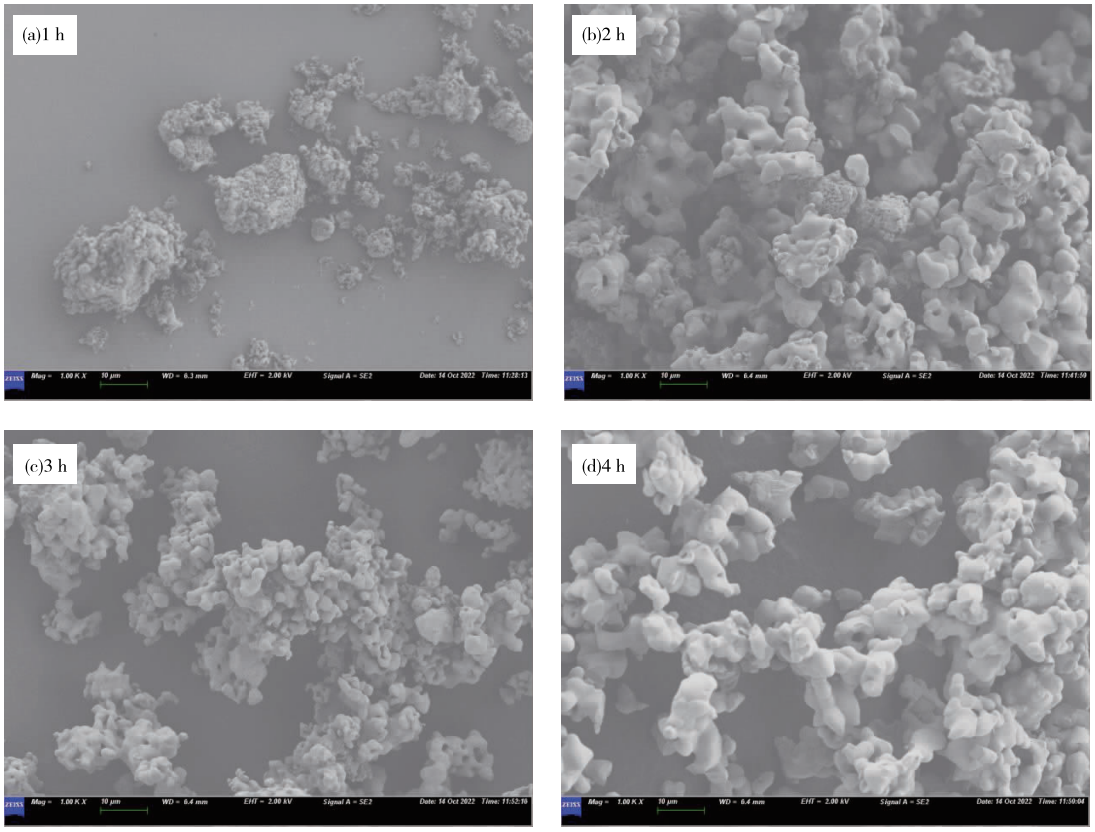

图 10 不同还原时间下产物的 SEM 形貌

Fig. 10 SEM microstructures of products prepared at different reduction time

3 结论

1)以 $CdCl_2$、TeO_2 和 $(NH_4)_2CO_3$ 为原料,控制终点 pH=8.3 时,在水溶液中成功制备出具备高沉淀率、精确摩尔比的碲镉共沉物,此时,镉的沉淀率可以达到 99.97%。

2)热力学分析表明,当温度高于 573 K 时,$CdCO_3$ 的分解反应能够发生且可自发进行;当温度高于 400 K 时,由 CdO 和 TeO_2 可以自发发生氢还原反应生成 CdTe。

3)碲镉共沉物置于氢氩混合(10%H_2+90%Ar)气氛下,在 500 ℃还原 3 h 成功制备了立方闪锌矿结构 CdTe 粉末,该粉末粒度均匀,纯度可达到 99.995%。

参考文献

[1] FEREKIDES C S,BALASUBRAMANIAN U,MAMAZZA R,et al. CdTe thin film solar cells:device and technology issues[J]. Solar Energy,2004,77(6):823-830.

[2] 秦子川,于萍,魏娜娜. 国内外碲化镉发电玻璃产业发展现状分析[J]. 玻璃,2021,48(7):9-13.
QIN Z C,YU P,WEI N N. Analysis on the development status of cadmium telluride power generation glass industry at home and abroad[J]. Glass,2021,48(7):9-13.

[3] 王庆. 薄膜太阳能电池的进展和展望[J]. 化工管理,2020(3):100-101.
WANG Q. Progress and prospect of thin film solar cells[J]. Chemical Management,2020(3):100-101.

[4] MUNSHI A H,SASIDHARAN N,PINKAYAN S,et al. Thin-film CdTe photovoltaics:the technology for utility scale sustainable energy generation[J]. Solar Energy,2018,173:511-516.

[5] 李珣. 碲化镉薄膜太阳电池制备及相关薄膜材料研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.
LI X. Preparation of cadmium telluride thin film solar cells and related thin film materials[D]. Hefei:University of Science and Technology of China,2019.

[6] XIE X,WU X,LIU T,et al. Aqueous synthesis of luminescent cadmium telluride quantum dots using ascorbic acid as the reducing agent[J]. Micro & Nano Letters,2014,9(7):478-481.

[7] ZHONG B N,KANG W F,ZHANG Z W,et al. Facile one-pot solvothermal synthesis of CdTe nanorods and their photoelectrical properties[J]. CrystEngComm,

2020,22(23):3927-3932.

[8] OLUYAMO S S, FAREMI A A, OLUSOLA I O, et al. Tunability of conductivity type and energy band gap of CdTe thin film in the electrodeposition technique[J]. Materials Today:Proceedings,2021,38:558-563.

[9] OJO A A,OJO A O,FEMI-JEMILOHUN O J,et al. Influence of cadmium precursor concentration on the material and electronic properties of electrochemically grown cadmium telluride[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(15): 14562-14572.

[10] BAHMANI A,SELLAMI M,BETTAHAR N. Synthesis of bismuth mixed oxide by thermal decomposition of a coprecipitate precursor[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2011,107(3):955-962.

[11] 侯仁义. 一种高纯碲化镉的制备方法:CN100567164C[P]. 2009-12-09.
HOU R Y. A preparation method of high-purity CdTe: CN100567164C[P]. 2009-12-09.

[12] 刘颖,叶金文,苟军军,等. 一种液相还原与氢处理制备碲化镉粉末的方法:CN103043631B[P]. 2014-12-17.
LIU Y,YE J W,GOU J J,et al. A method for preparing CdTe powder by liquid phase reduction and hydrogen treatment:CN103043631B[P]. 2014-12-17.

[13] 张小峰. 碲化镉废料回收碲的实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2020.
ZHANG X F. Experimental study on recovery of Te from waste CdTe[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2020.

[14] SIMON F G, HOLM O, BERGER W. Resource recovery from urban stock, the example of cadmium and tellurium from thin film module recycling[J]. Waste Management,2013,33(4):942-947.

[15] 何功明,叶金文,刘颖,等. 碲化镉粉的液相还原与氢处理法制备研究[J]. 功能材料,2013,44(18):2650-2653.
HE G M,YE J W,LIU Y,et al. Preparation of CdTe powder by liquid phase reduction and hydrogen treatment[J]. Functional Materials, 2013, 44(18): 2650-2653.

[16] 刘远,郑雅杰,孙召明. 共沉淀—氢气还原法制备碲化镉粉末[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1294-1306.
LIU Y,ZHENG Y J,SUN Z M. Preparation of CdTe powder by coprecipitation hydrogen reduction method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015,25(5):1294-1306.

[17] 胡智向,朱刘,王晓峰. 碲的资源分布与工业应用[J]. 广东化工,2014,41(20):77-78.
HU Z X,ZHU L,WANG X F. Resource distribution and industrial application of Te[J]. Guangdong Chemical Industry,2014,41(20):77-78.

[18] 侯泽荣. 碲化镉薄膜太阳能电池相关材料的制备与表征[D]. 合肥:中国科学技术大学,2010.
HOU Z R. Preparation and characterization of CdTe thin film solar cell related materials[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2010.

[19] SPEIGHT J G. Lange's handbook of chemistry[M]. New York:McGraw-Hill Companies,2005:1267-1289.