

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810185373.5

[51] Int. Cl.

C25B 1/00 (2006.01)

C25B 9/06 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月24日

[11] 公开号 CN 101463485A

[22] 申请日 2008.12.22

[21] 申请号 200810185373.5

[30] 优先权

[32] 2007.12.20 [33] US [31] 11/961396

[71] 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·M·马查多 A·G·西鲁基斯

C·L·哈茨 J·R·利恩霍茨

W·F·舒尔策

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 韦欣华

权利要求书6页 说明书13页 附图10页

[54] 发明名称

分隔式电化学电池和低成本高纯度氢化物气体生产方法

[57] 摘要

本发明为在分隔式电化学电池中连续产生基本不含氧气的金属 M_1 的氢化物气体的装置和方法。可使用不可渗透间壁或不可渗透间壁与多孔隔膜的组合分隔电化学电池。分隔式电化学电池具有阳极室和阴极室，其中阴极室具有包含金属 M_1 的阴极，阳极室具有能产生氧气的阳极，电解质水溶液包含金属氢氧化物 M_2OH ，并部分充充分隔式电化学电池。通过独立的出口除去在阴极室中产生的氢化物气体和在阳极室中产生的氧气。

1. 用于产生金属 M_1 的氢化物气体的装置，其包括：
分隔式电化学电池，该电池包括：
 - (a) 管状外壳，其中所述管状外壳的至少一部分包含金属 M_2 ；
 - (b) 电绝缘体底部；
 - (c) 包括阴极气体出口、阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖；
 - (d) 将分隔式电化学电池分隔成阴极室和阳极室的分隔器，其中该分隔器与阳极和阴极电路电绝缘；
 - (e) 包括阴极和阴极气体出口的阴极室，其中所述阴极选自金属 M_1 的实心棒和金属 M_1 颗粒的固定床；
 - (f) 包括阳极、阳极气体出口和入水口的阳极室，其中阳极为所述包含金属 M_2 的至少部分管状外壳；部分填充阴极室和阳极室的包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质水溶液；
与阴极气体出口相连的第一控制阀；
与阳极气体出口相连的第二控制阀；和
与入水口相连的第三控制阀；
其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中。
2. 权利要求 1 的装置，其中所述分隔器为至少部分延伸到电解质水溶液中以防止阳极气体与阴极气体混合的实心不可渗透间壁。
3. 权利要求 1 的装置，其中所述分隔器为实心不可渗透间壁和多孔可渗透隔膜的组合，其中多孔可渗透隔膜中的孔尺寸小于阳极室和阴极室中产生的气泡以防止气泡的混合；并且分隔器至少部分延伸到电解质水溶液内以防止阳极气体与阴极气体混合。
4. 权利要求 1 的装置，其中 M_1 为选自锑 Sb、砷 As、硒 Se、磷 P、锗 Ge、硅 Si、铅 Pb、镉 Cd 和其组合中的金属或金属合金； M_2 为适合阳极氧气产生的金属或金属合金，其选自镍、铜、不锈钢、铝以及它们的组合； M_3 为选自碱金属和碱土金属的金属；并且电解质水溶液中的 M_3OH 为约 2wt% 到约 45wt%。
5. 权利要求 4 的装置，其中 M_3OH 选自 NaOH、KOH、LiOH、CsOH、 NH_4OH 和它们的组合。
6. 权利要求 1 的装置，还包括覆盖分隔式电化学电池管状外壳的

传热夹套；其中所述传热夹套包括用于循环冷却流体的入口和出口。

7. 一种在分隔式电化学电池中产生金属 M_1 的氢化物气体的方法，其中所述分隔式电化学电池包括 (a) 管状外壳，其中管状外壳的至少一部分包含金属 M_2 ；(b) 电绝缘体底部；(c) 包括阴极气体出口、阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖；(d) 将分隔式电化学电池分隔成阴极室和阳极室的分隔器，其中分隔器与阳极和阴极电路电绝缘；(e) 包括阴极和阴极气体出口的阴极室，其中阴极选自金属 M_1 的实心棒和金属 M_1 颗粒的固定床；和 (f) 包括阳极、阳极气体出口和入水口的阳极室，其中阳极为所述包含金属 M_2 的至少部分管状外壳；所述方法包括步骤：

在阴极室和阳极室中提供包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质液体水溶液；其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中；

供应电力到分隔式电化学电池；

通过使用连接到阴极气体出口和阳极气体出口的控制阀控制压差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 为阴极室中的压力，而 P_a 为阳极室中的压力；

使压差 ΔP 增加；

通过阴极气体出口释放在阴极室中作为氢化物气体产生的气体；

通过阳极气体出口释放在阳极室中产生的气体；和

关闭控制阀。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述分隔器至少部分延伸到电解质水溶液中以防止阳极气体与阴极气体混合；所述分隔器选自 (a) 实心不可渗透间壁和 (b) 实心不可渗透间壁和多孔可渗透隔膜的组合；其中多孔可渗透隔膜中的孔尺寸小于阳极室和阴极室中产生的气泡以防止气泡的混合。

9. 权利要求 7 的方法，其中 M_1 为选自锑 Sb、砷 As、硒 Se、磷 P、锗 Ge、硅 Si、铅 Pb、镉 Cd 和其组合中的金属或金属合金； M_2 为适合阳极氧气产生的金属或金属合金，其选自镍、铜、不锈钢、铝以及它们的组合； M_3 为选自碱金属和碱土金属的金属；而电解质水溶液中的 M_3OH 为约 2wt% 到约 45wt%。

10. 权利要求 7 的方法，其中通过约 100 到约 15,000 A/m² 的恒定电流密度或约 2 到约 15 伏的恒定电压 V 供应电力； P_c 和 P_a 为约 50,000 到约 500,000 Pa； ΔP 为约 1 到约 10,000 Pa；分隔式电化学电池在约 15

℃到约 100℃的温度下工作；并且水被连续或间歇加入到阳极室中。

11. 一种在分隔式电化学电池中产生砷金属的氢化物气体的方法，其中所述分隔式电化学电池包括 (a) 管状外壳，其中管状外壳的至少一部分包含金属镍；(b) 电绝缘体底部；(c) 包括阴极气体出口、阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖；(d) 将分隔式电化学电池分隔成阴极室和阳极室的分隔器，其中分隔器与阳极和阴极电路电绝缘；(e) 包括阴极和阴极气体出口的阴极室，其中阴极选自 As 的实心棒和金属 As 颗粒的固定床；和 (f) 包括阳极、阳极气体出口和入水口的阳极室，其中阳极为所述包含金属镍的至少部分管状外壳；所述方法包括步骤：

在阴极室和阳极室中提供包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质液体水溶液；其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中；

供应电力到分隔式电化学电池；

通过使用连接到阴极气体出口和阳极气体出口的控制阀控制压差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 为阴极室中的压力，而 P_a 为阳极室中的压力；

使压差 ΔP 增加；

通过阴极气体出口释放在阴极室中作为氢化物气体产生的气体；

通过阳极气体出口释放在阳极室中产生的气体；和

关闭控制阀。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述分隔器至少部分延伸到电解质水溶液中以防止阳极气体与阴极气体混合；所述分隔器选自 (a) 实心不可渗透间壁和 (b) 实心不可渗透间壁和多孔可渗透隔膜的组合；其中多孔可渗透隔膜中的孔尺寸小于阳极室和阴极室中产生的气泡以防止气泡的混合。

13. 权利要求 11 的方法，其中 M_1 为选自锑 Sb、砷 As、硒 Se、磷 P、锗 Ge、硅 Si、铅 Pb、镉 Cd 和其组合中的金属或金属合金； M_3 为选自碱金属和碱土金属的金属；并且电解质水溶液中的 M_3OH 为约 2wt% 到约 45wt%。

14. 权利要求 13 的方法，其中 M_3OH 选自 NaOH、KOH、LiOH、CsOH、 NH_4OH 和它们的组合。

15. 权利要求 11 的方法，其中通过约 100 到约 15,000 A/m^2 的恒定电流密度或约 2 到约 15 伏的恒定电压 V 供应电力； P_c 和 P_a 为约 50,000

到约 500,000Pa; ΔP 为约 1 到约 10,000Pa; 分隔式电化学电池在约 15 °C 到约 100 °C 的温度下工作; 并且水被连续或间歇加入到阳极室中。

16. 一种产生金属 M_1 的氢化物气体的装置, 其包括:

分隔式电化学电池, 其包括:

(a) 至少部分包含金属 M_2 的 U 形管状外壳;

其中

U 形管状外壳的一侧形成阴极室;

U 形管状外壳的另一侧形成阳极室; 和

U 形管状外壳的底部部分包括连接阴极室和阳极室同时防止阴极气体与阳极气体混合的电绝缘体;

(b) 阴极室包括阴极和包括阴极气体出口的电绝缘体顶盖, 其中阴极选自金属 M_1 的实心棒和金属 M_1 颗粒的固定床;

(c) 阳极室包括阳极和包括阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖, 所述阳极为包含金属 M_2 的 U 形管状外壳的另一侧;

部分填充阴极室和阳极室的包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质水溶液;

与阴极气体出口相连的第一控制阀;

与阳极气体出口相连的第二控制阀;

与入水口相连的第三控制阀; 和

其中阴极和阳极被浸没在电解质水溶液中。

17. 权利要求 16 的装置, 其中所述分隔器为至少部分延伸到电解质水溶液中以防止阳极气体与阴极气体混合的实心不可渗透间壁。

18. 权利要求 16 的装置, 其中所述分隔器为实心不可渗透间壁和多孔可渗透隔膜的组合, 其中多孔可渗透隔膜中的孔尺寸小于阳极室和阴极室中产生的气泡以防止气泡的混合; 并且分隔器至少部分延伸到电解质水溶液内以防止阳极气体与阴极气体混合。

19. 权利要求 16 的装置, 还包括覆盖分隔式电化学电池管状外壳的传热夹套; 其中所述传热夹套包括用于循环冷却流体的入口和出口。

20. 权利要求 16 的装置, 其中 M_1 为选自锑 Sb、砷 As、硒 Se、磷 P、锗 Ge、硅 Si、铅 Pb、镉 Cd 和其组合中的金属或金属合金; M_2 为适合阳极氧气产生的金属或金属合金, 其选自镍、铜、不锈钢、铝以及它们的组合; M_3 为选自碱金属和碱土金属的金属; 而电解质水溶液中的

M₃OH 为约 2wt%到约 45wt%。

21. 权利要求 20 的装置，其中 M₃OH 选自 NaOH、KOH、LiOH、CsOH、NH₄OH 和它们的组合。

22. 一种在分隔式电化学电池中产生金属 M₁ 的氢化物气体的方法，其中所述分隔式电化学电池包括 (a) 至少部分包含金属 M₂ 的 U 形管状外壳；其中 U 形管状外壳的一侧形成阴极室；U 形管状外壳的另一侧形成阳极室；和 U 形管状外壳的底部部分包括连接阴极室和阳极室同时防止阴极气体与阳极气体混合的电绝缘体；(b) 阴极室包括阴极和包括阴极气体出口的电绝缘体顶盖，其中阴极选自金属 M₁ 的实心棒和金属 M₁ 颗粒的固定床；(c) 阳极室包括阳极和包括阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖，所述阳极为包含金属 M₂ 的 U 形管状外壳的另一侧；所述方法包括步骤：

在阴极室和阳极室中提供包含金属氢氧化物 M₃OH 的电解质液体水溶液；其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中；

供应电力到分隔式电化学电池；

通过使用连接到阴极气体出口和阳极气体出口的控制阀控制压差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 为阴极室中的压力，而 P_a 为阳极室中的压力；

使压差 ΔP 增加；

通过阴极气体出口释放在阴极室中作为氢化物气体产生的气体；

通过阳极气体出口释放在阳极室中产生的气体；和

关闭控制阀。

23. 权利要求 22 的方法，其中所述分隔器至少部分延伸到电解质水溶液中以防止阳极气体与阴极气体混合；所述分隔器选自 (a) 实心不可渗透间壁和 (b) 实心不可渗透间壁和多孔可渗透隔膜的组合；其中多孔可渗透隔膜中的孔尺寸小于阳极室和阴极室中产生的气泡以防止气泡的混合。

24. 权利要求 22 的方法，其中 M₁ 为选自锑 Sb、砷 As、硒 Se、磷 P、锗 Ge、硅 Si、铅 Pb、镉 Cd 和其组合中的金属或金属合金；M₂ 为适合阳极氧气产生的金属或金属合金，其选自镍、铜、不锈钢、铝以及它们的组合；M₃ 为选自碱金属和碱土金属的金属；而电解质水溶液中的金属氢氧化物 M₃OH 为约 2wt%到约 45wt%。

25. 权利要求 22 的方法，其中通过约 100 到约 15,000A/m² 的恒定

电流密度或约 2 到约 15 伏的恒定电压 V 供应电力; P_c 和 P_a 为约 50,000 到约 500,000Pa; ΔP 为约 1 到约 10,000Pa; 分隔式电化学电池在约 15 °C 到约 100 °C 的温度下工作; 并且水被连续或间歇加入到阳极室中。

分隔式电化学电池和低成本高纯度氢化物气体生产方法

技术领域

本发明属于电化学方法和装置领域。更具体地，本发明涉及第 IV 和 V 族挥发性氢化物的分隔式电化学电池合成和生产，同时对应产生氧气，和进行该合成的反应器。设计合成和反应器更有效地产生基本不含氧气的高纯度氢化物。

背景技术

半导体制造和掺杂要求高纯度气体。通常这些气体危险有毒。商业压缩集气筒在几千磅/平方英寸压力下储存气体并包含 1 到 10 磅气体。因此，这些材料的集中生产、运输和存放对与它们在一起工作的人们存在危害。

为了避免这些危害，已开发了一种装置只在需要这些危险气体的时候产生它们；如在半导体制造厂中的化学气相沉积反应器处。例如，W. M. Ayers 在美国专利 5158656 和 6080297 中描述了供应适当压力的挥发性氢化物用于引入到化学气相沉积反应器内的电化学装置和方法。这类方法通过非分隔式电化学电池中使用牺牲阳极（即腐蚀成氧化物的电极）和氢氧化物基电解质由相应的金属阴极产生金属氢化物气体和氢气。但是，由于牺牲阳极金属如钼和钨的高成本，这类方法对于大规模生产在经济上没有吸引力。

Porter 在美国专利 4178224 中公开了一种合成砷气的电化学方法，其在具有氧气析出阳极的酸性电解质中利用溶解的砷盐。但是，对于这种方法，砷浓度限制到小于 25%。Porter 方法的另一限制在于需要在电化学电池分开的阳极和阴极区平衡压力和液位。这需要惰性气体供应到电化学过程中。

Bouard 在美国专利 5425857 中公开了一种利用包含砷盐的电解质和酸的电化学方法，其在分开式电化学电池中运行，在阴极室中产生砷和氢气，在阳极室中产生氧气。该方法因需要使用辅助气体分离槽和多个泵而有负担。另外，需要同时计量和添加酸和砷盐两者来维持过程。

美国专利 5427659 和 5474659 公开了用电解质水溶液在避免氧气形

成的条件下电化学产生氢化物气体。氢化物产量远远低于所需要的。

因此，尽管不断努力提供用于生产和输送氢化物气体的有效装置，本领域中仍然需要提高被输送氢化物气体的质量和数量，尤其是基本不含氧气产物流的氢化物的质量和数量。

发明内容

本发明的第一种实施方案包括用于产生金属 M_1 的氢化物气体的装置，该装置包括：

分隔式电化学电池，其包括：

- (a) 管状外壳，其中管状外壳的至少一部分包含金属 M_2 ；
 - (b) 电绝缘体底部；
 - (c) 包括阴极气体出口、阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖；
 - (d) 将分隔式电化学电池分隔成阴极室和阳极室的分隔器，其中所述分隔器与阳极和阴极电路电绝缘；
 - (e) 包括阴极和阴极气体出口的阴极室，其中所述阴极选自金属 M_1 的实心棒和金属 M_1 颗粒的固定床；
 - (f) 包括阳极、阳极气体出口和入水口的阳极室，其中所述阳极为所述包含金属 M_2 的至少部分管状外壳；
- 部分填充阴极室和阳极室的包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质水溶液；

与阴极气体出口相连的第一控制阀；

与阳极气体出口相连的第二控制阀；和

与入水口相连的第三控制阀；

其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中。

本发明的另一种实施方案包括在分隔式电化学电池中产生金属 M_1 的氢化物气体的方法，其中所述分隔式电化学电池包括 (a) 管状外壳，其中管状外壳至少一部分包含金属 M_2 ； (b) 电绝缘体底部； (c) 包括阴极气体出口、阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖； (d) 将分隔式电化学电池分隔成阴极室和阳极室的分隔器，其中分隔器与阳极和阴极电路电绝缘； (e) 包括阴极和阴极气体出口的阴极室，其中阴极选自金属 M_1 的实心棒和金属 M_1 颗粒的固定床；和 (f) 包括阳极、阳极气体出口和入水口的阳极室，其中阳极为所述包含金属 M_2 的至少部分

管状外壳；所述方法包括步骤：

在阴极室和阳极室中提供包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质液体水溶液；其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中；

供应电力到分隔式电化学电池；

通过使用连接到阴极气体出口和阳极气体出口的控制阀控制压差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 为阴极室中的压力，以及 P_a 为阳极室中的压力；

使压差 ΔP 增加；

通过阴极气体出口释放在阴极室中作为氢化物气体产生的气体；

通过阳极气体出口释放在阳极室中产生的气体；并关闭控制阀。

本发明的又一种实施方案包括产生砷金属的氢化物气体的装置，该装置包括：

分隔式电化学电池，其包括：

(a) 管状外壳，其中管状外壳的至少一部分包含金属镍；

(b) 电绝缘体底部；

(c) 包括阴极气体出口、阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖；

(d) 将分隔式电化学电池分隔成阴极室和阳极室的分隔器，其中分隔器与阳极和阴极电路电绝缘；

(e) 包括阴极和阴极气体出口的阴极室，其中阴极选自 As 的实心棒和金属 As 颗粒的固定床；

(f) 包括阳极、阳极气体出口和入水口的阳极室，其中阳极为所述包含金属镍的至少部分管状外壳；

部分填充阴极室和阳极室的包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质水溶液；

与阴极气体出口相连的第一控制阀；

与阳极气体出口相连的第二控制阀；

与入水口相连的第三控制阀；和

其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中。

本发明的又一种实施方案包括在分隔式电化学电池中产生砷金属的氢化物气体的方法，其中分隔式电化学电池包括 (a) 管状外壳，其中管状外壳的至少一部分包含金属镍；(b) 电绝缘体底部；(c) 包括阴极气体出口、阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖；(d) 将分隔式电化学电池分隔成阴极室和阳极室的分隔器，其中分隔器与阳极和阴

极电路电绝缘；(e) 包括阴极和阴极气体出口的阴极室，其中阴极选自 As 的实心棒和金属 As 颗粒的固定床；和 (f) 包括阳极、阳极气体出口和入水口的阳极室，其中阳极为所述包含金属镍的至少部分管状外壳；该方法包括步骤：

在阴极室和阳极室中提供包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质液体水溶液；其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中；

供应电力到分隔式电化学电池；

通过使用连接到阴极气体出口和阳极气体出口的控制阀控制压差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 为阴极室中的压力，以及 P_a 为阳极室中的压力；

使压差 ΔP 增加；

通过阴极气体出口释放在阴极室中作为氢化物气体产生的气体；

通过阳极气体出口释放在阳极室中产生的气体；并关闭控制阀。

本发明的又一种实施方案包括产生砷金属的氢化物气体的装置，该装置包括：

分隔式电化学电池，其包括：

(a) 至少部分包含金属 M_2 的 U 形管状外壳；

其中

U 形管状外壳的一侧形成阴极室；

U 形管状外壳的另一侧形成阳极室；和

U 形管状外壳的底部部分包括连接阴极室和阳极室同时防止阴极气体与阳极气体混合的电绝缘体；

(b) 阴极室包括阴极和包含阴极气体出口的电绝缘体顶盖，其中阴极选自金属 M_1 的实心棒和金属 M_1 颗粒的固定床；

(c) 阳极室包括阳极和包含阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖，所述阳极为包含金属 M_2 的 U 形管状外壳的另一侧；

部分填充阴极室和阳极室的包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质水溶液；

与阴极气体出口相连的第一控制阀；

与阳极气体出口相连的第二控制阀；

与入水口相连的第三控制阀；和

其中阴极和阳极被浸没在电解质水溶液中。

本发明的又一种实施方案包括在分隔式电化学电池中产生金属 M_1

的氢化物气体的方法，其中分隔式电化学电池包括 (a) 至少部分包含金属 M_2 的 U 形管状外壳；其中 U 形管状外壳的一侧形成阴极室；U 形管状外壳的另一侧形成阳极室；和 U 形管状外壳的底部部分包括连接阴极室和阳极室同时防止阴极气体与阳极气体混合的电绝缘体；(b) 阴极室包括阴极和包括阴极气体出口的电绝缘体顶盖，其中阴极选自金属 M_1 的实心棒和金属 M_1 颗粒的固定床；(c) 阳极室包括阳极和包括阳极气体出口和入水口的电绝缘体顶盖，所述阳极为包含金属 M_2 的 U 形管状外壳的另一侧；该方法包括步骤：

在阴极室和阳极室中提供包含金属氢氧化物 M_3OH 的电解质液体水溶液；其中阴极和阳极被至少部分浸没在电解质水溶液中；

供应电力到分隔式电化学电池；

通过使用连接到阴极气体出口和阳极气体出口的控制阀控制压差 $\Delta P = P_c - P_a$ ，其中 P_c 为阴极室中的压力，且 P_a 为阳极室中的压力；

使压差 ΔP 增加；

通过阴极气体出口释放在阴极室中作为氢化物气体产生的气体；

通过阳极气体出口释放在阳极室中产生的气体；并关闭控制阀。

在上面实施方案中， M_1 为选自 Sb、As、Se、P、Si、Ge、Pb、Cd 和其组合中的金属或金属合金； M_2 为适合阳极氧气产生的金属或金属合金，包括镍、铜、不锈钢和铝以及它们的组合； M_3 选自碱金属和碱土金属；并且电解质水溶液中的 M_3OH 为 2wt% 到 45wt%；另外， M_3OH 选自 NaOH、KOH、LiOH、CsOH、 NH_4OH 和它们的组合。

另外，分隔式电化学电池在以下条件下操作：约 100 到约 15,000 A/m² 的电流密度下；或恒定电压 V 为约 2 到约 15 伏；温度为约 15°C 到约 100°C； P_c 和 P_a 为约 50,000 到约 500,000 Pa；和 ΔP 为约 1 到约 10,000 Pa；并且水被连续或间歇加入到阳极室中。

分隔器为部分延伸到电解质水溶液中以防止阳极气体与阴极气体混合的实心不可渗透间壁。

或者，分隔器为实心不可渗透间壁和多孔可渗透隔膜的组合，其中多孔可渗透隔膜中的孔尺寸小于阳极室和阴极室中产生的气泡以防止气泡的混合；并且分隔器至少部分延伸到电解质水溶液内以防止阳极气体与阴极气体混合。

上面的实施方案还包括覆盖分隔式电化学电池管状外壳的传热夹

套，其包括用于循环冷却流体的入口和出口，以控制分隔式电化学电池的温度。

附图说明

图 1: 具有“U 形”构造的分隔式电化学电池。阴极由氢化物金属制成的实心金属棒组成。

图 2: 具有“U 形”构造的分隔式电化学电池。阴极由氢化物金属制成的金属颗粒的固定床组成。

图 3: 具有“套管”构造的分隔式电化学电池。实心的隔壁分隔电化学电池。阴极由氢化物金属制成的实心金属棒组成。

图 4: 具有“套管”构造的分隔式电化学电池。实心的隔壁分隔电化学电池。阴极由氢化物金属制成的金属颗粒的固定床组成。

图 5: 具有“套管”构造的分隔式电化学电池。实心的隔壁联接多孔隔膜分隔电化学电池。阴极由氢化物金属制成的实心金属棒组成。

图 6: 具有“套管”构造的分隔式电化学电池。实心的隔壁联接多孔隔膜分隔电化学电池。阴极由氢化物金属制成的金属颗粒的固定床组成。

图 7: AsH_3/O_2 分隔式电化学电池的典型工作曲线。

图 8: 显示分析器中残余物种的氦气中本底四极质谱。

图 9: 阴极气体的四极质谱。

图 10: 用氦气稀释的阳极气体的四极质谱。

具体实施方式

本发明公开了连续生产用在电子和太阳能电池材料制造中的基本不含氧气的高质量和低成本氢化物气体的装置和方法。

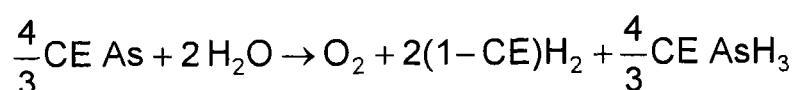
目前，氢化物气体可在散装高压瓶中得到或被吸附在固体载体上。氢化物气体极其有毒，大批储存它们的替代方案是通过电化学产生提供氢化物气体的原位生产。本发明考虑减少实时氢化物气体总量到任何散装储存系统中要存在的数量的微小部分。另外，在使用氢化物气体的设施中存在突发安全问题情况下，可通过关闭电流立即切断分隔式电化学电池提供的氢化物生产。预先装备有金属阴极的分隔式电化学电池可被运输（电池中没有氢化物气体）并存放在现场操作位置，不用担心氢化

物气体泄漏。

另外，在目前的砷生产方法中，使砷化锌与硫酸反应产生粗砷气流和被砷污染的残余硫酸锌固体废物流。这种废物流必须在特定的有害废物填埋场中被处置。如果使用产生最少固体废物的本发明，则可避免经济/环境处罚。利用单独添加补充水，电解质基本稳定，并允许电解质被重复使用。

目前的砷化锌生产方法产生包含硫杂质的粗气体。它们必须被除去。本发明避免了这些杂质。但是，新方法必须以避免氧气污染砷气体的方式操作。

开发了由氯化物的相应金属阴极进行氯化物的原位电化学生产。在这些方法中，阳极为牺牲金属，如钼、镉或钨，它们昂贵并产生盐废物。在本发明中，只消耗水和金属阴极，避免了昂贵的牺牲阳极。下面显示了我们方法中的总化学过程，其中 CE (0-1) 为电化学生产过程的电流效率。我们方法的典型值为 CE=0.80-0.95。



装置包括分隔式电化学电池，其中实心砷棒用作阴极，镍管用作阳极。电解质为任何氢氧化物水溶液，例如 20-25% 氢氧化钾水溶液。

将电化学电池分隔成阳极室和阴极室，从而氧气和砷气体不会混合。气体经由独立的出口在它们各自室的气相中离开。存在两种可选方案将电化学电池分隔并阻止气体混合。一种可选方案使用实心的隔壁，另一种可选方案使用实心的隔壁结合多孔隔膜。

任选的圆柱形分隔式电化学电池设计允许过程在高于大气压的压力下有效运行，有利于除去杂质如水并供给到处理氯化物气体的辅助设备。操作方法包括步骤：保持液位以确保金属氯化物气体和氧气不会混合；从阴极室连续除去氯化物气体和从阳极室连续除去氧气；当水消耗时持续替换水；控制液位以确保保持液封；控制供应到分隔式电化学电池的电流以确保容器不会加压；控制氯化物流纯度使得它基本不含氧气。

图 1-6 图示了具有分开的阳极室和阴极室的分隔式电化学电池设计的变体。

下面为图 1 到 6 中使用的关键符号。

20=分开阳极室和阴极室的实心的壁，其与阳极或阴极电路电绝缘。它可由绝缘材料如高密度聚乙烯或金属如不锈钢制成，只要它与阳极和阴极电路绝缘即可

21=不导电可渗透隔膜

22=分隔式电化学电池夹套的冷却流体出口

23=分隔式电化学电池夹套的冷却流体入口

24=具有阳极和阴极气体开孔的实心盖，它与阳极和阴极电路电绝缘

25=阴极室

26=阳极室

27=传热夹套（不导电流体）

28=在分隔式电化学电池底部上抑制分隔式电化学电池底部氧气形成的电绝缘体

29=连接阳极室和阴极室并与阳极室和阴极室电绝缘的底部液体管道

30=砷电极，实心棒或颗粒材料的固定床

31=还用作阳极的分隔式电化学电池外壳，典型构造为镍

33=与砷床电接触的金属棒

40=阴极室的阴极气体出口

41=阳极室的阳极气体出口

42=压差转换器/控制器

43=高压转换器/开关

44=电源

45=供入水口

50=电源高压报警信号

51=电源压差控制信号

52=阳极电力连接

53=阴极电力连接

54=高压输入

55=阴极室的压差输入

56=阳极室的压差输入

57=阴极气体控制阀的控制信号

58=水控制阀的控制信号

59=阳极气体控制阀的控制信号

80=阴极气体控制/计量阀

81=阳极气体控制/计量阀

82=水控制/计量阀

图 1 和 2 显示了设计有 U 形管状外壳构造的分隔式电化学电池, 其中电绝缘管道底部部分 29 连接阳极室 26 和阴极室 25。管道位置充分低使得它用于分隔在阳极室和阴极室处析出的气体不会混合而是通过浮力上升到它们各自室的气体“顶部空间”区域(室 26 和 25 的顶部部分)。使气体通过气体出口 40 和 41 离开这些“顶部空间”区域。可通过进口 45 连续或间歇加入补充水。阳极室和阴极室之间的连续液体连通是必需的, 以允许室之间的离子流动, 但是, 应提供允许这种连通的开口使得上升的氧气和肿气泡不会再结合。

在图 3-6 中, 以“套管”构造形式布置阳极室和阴极室, 其中阳极室为围绕中心管状阴极室的环形几何空间。具体设计受制于材料可用性 or 不同尺寸分隔式电化学电池的制造偏好。

图 3 和 4 显示了具有设计有实心间壁的“套管”结构的分隔式电化学电池: 实心不可渗透间壁 20 将电化学电池分隔成阳极室 26 和阴极室 25。间壁 20 充分延伸到电解质水溶液内使得在阳极室和阴极室处析出的气体不会混合而是通过浮力上升到它们各自室的气体“顶部空间”区域(室 26 和 25 的顶部部分)。使气体通过气体出口 40 和 41 离开这些“顶部空间”区域。可通过进口 45 连续或间歇加入补充水。阳极室和阴极室之间的连续液体连通是必需的, 以允许室之间的离子流动, 但是, 应提供允许这种连通的开口使得上升的氧气和肿气泡不会再结合。

图 5 和 6 显示了具有设计有组合的实心间壁 20 和多孔/可渗透隔膜 21 的“套管”结构的分隔式电化学电池: 组合的间壁 20 和 21 将电化学电池分隔成阳极室 26 和阴极室 25。间壁 20 延伸到电解质水溶液内它与多孔/液体可渗透隔膜 21 相邻处。隔膜中的孔充分小到氧气和肿气泡不能通过隔膜。这个隔膜可延续到分隔式电化学电池的底部, 从而阳极和阴极室之间的液体连通只通过隔膜中的孔进行。在阳极和阴极处析出的气体不会混合而是通过浮力上升到它们各自室的气体“顶部空间”区域

(室 26 和 25 的顶部部分)。使气体通过气体出口 40 和 41 离开这些“顶部空间”区域。可通过进口 45 连续或间歇加入补充水。阳极室和阴极室 (26 和 25) 之间通过隔膜 21 的连续液体连通是必需的, 以允许室之间的离子流动。在图 3 中, 在允许液体流动但阻止气泡通过的“套管”设计中, 实心的间壁 20 部分地被多孔隔膜 21 代替。

大量用于过程控制的构造都是可能的。

1. 可设计差示转换器/控制器 42 以在达到由阳极室和阴极室 55 和 56 的压差输入信号之间测量的唯一已设计压差设定点时使用控制信号 51 关闭来自电源 44 的电流。

2. 如果由压力输入 54 到高压转换器/控制器 43 测量的总压力超过预设计的压力, 则紧急关闭也是可以的。来自 43 的信号经过控制信号 50 到电源 44 以切断电力。

3. 如果 55 和 56 之间的压差超过控制设定点, 则替代的控制方案控制阴极和/或阳极控制阀 80 和 81。

通过使用经由入口 23 的常规冷却流体 (不导电液体) 源利用分隔式电化学电池周围的夹套 27 可以实现分隔式电化学电池的温度控制, 其中冷却流体经由出口 22 离开夹套。

对于具有“套管”结构的分隔式电化学电池 (图 3-6 中所示), 当阳极 31 还为分隔式电化学电池外壳 31 的一部分时是尤其有利的。当使用碱金属氢氧化物电解质水溶液时, 镍是 31 的构造的可接受的材料。具有薄镍电极的塑料如高密度聚乙烯的复合分隔式电化学电池也是可接受的。

工作实施例

提供下面的实施例用于进一步说明本发明, 但决不用于限制本发明。

实施例 1

按照图 1 构造分隔式电化学电池, 为“U 形”管构造。垂直阳极室 26 由 24.5mm ID 镍管组成, 而垂直阴极室 25 由 24.5mm ID 316 不锈钢管组成。两个室在底部通过 24.5mm ID 特氟隆管连接。阴极为 99% 纯度砷棒, 21mm 直径和 486mm 长度, 重 940g。用塑料隔片将它定位在不

锈钢管中以确保砷棒不接触不锈钢外壳。阳极室和阴极室填充 250ml 25wt% KOH 水溶液。分隔式电化学电池没有夹套，利用风扇实现环境外部冷却。阳极室通大气，使在阳极处产生的氧气与氮气吹扫气体共混。

在 3.0 安培的恒定电流下或 8700A/m^2 的电流密度下运行分隔式电化学电池，同时分隔式电化学电池电压在 10 和 12 伏之间波动。电流密度被定义为阳极处的总电流除以润湿（浸在 KOH 水溶液中）的阳极几何表面面积。用阴极室上的控制阀保持阴极室和阳极室之间的压差在 250 和 1000Pa 之间。超过 1000Pa 的压差时，阴极气体从分隔式电化学电池释放到气体分析仪和收集室中，直到压差达到 250Pa，此时控制阀被关闭。这种效果导致分隔式电化学电池中的液位在恒定电流操作过程中振荡。气体组分基本由 82%-86% (mol%) 的砷组成，补充部分由 18%-14% 的氢气组成。保持分隔式电化学电池温度在 58°C 和 70°C 之间。

结果图示在图 7、8、9 和 10 中。

图 7 显示了 AsH_3/O_2 分隔式电化学电池的典型工作曲线。指示的为利用四极质谱 QMS 分析阳极和阴极气体处的点。结果显示在图 9 和 10 中。

图 8 显示表现出分析器中残余物种的氮气中本底四极质谱。

图 9 显示表现出基本纯砷而只有痕量氢气的阴极气体的四极质谱。注意，残余氧气处于与图 8 中本底相同的水平。因此，阴极室中产生的砷气体未与阳极室中产生的氧气混合。

由通过实心的壁分隔成阳极室和阴极室的分隔式电化学电池（如图 1 至 6）中产生的砷基本不含氧气。

图 10 显示了表现为基本纯氧气且用氮气稀释的阳极气体的四极质谱。

实施例 2

在这个实施例中，分隔式电化学电池完全按实施例 1 中操作，但是，用 99% 纯度、平均粒度为 3mm 的砷颗粒的固定床代替砷棒。砷颗粒床 1” 高，并与锈钢管状外壳电接触。将电源负极连接到锈钢阴极外壳的外壁上，并电连接到砷床上。砷气体为大约 85%，余量由氢气组成，并基本不含氧气，氧气 $<100\text{ppm}$ 。

实施例 3

在这个实施例中，分隔式电化学电池完全按实施例 1 中操作，但是，收集 32 克肿样品，通过气相色谱进行分析，结果汇总在表 1 中。氧气水平保持在 14.1ppm。除了氢气和本底氮气外，没有观察到关键性杂质，尤其是锗烷和磷。

表 1

物种	名称	数量
AsH ₃	肿	>90%
H ₂	氢气	24514 ppmv
CO ₂	二氧化碳	2.32 ppmv
CO	一氧化碳	<30 ppbv
C ₂ H ₆ & CH ₄	乙烷 & 甲烷	20 ppbv
GeH ₄	锗烷	<30 ppbv
N ₂	氮气	4544 ppmv
O ₂	氧气	14.1 ppmv
PH ₃	磷	30 ppbv
SiH ₄	硅烷	<30 ppbv
C ₂ H ₄	乙烯	<30 ppbv

实施例 4

按照图 5 构造分隔式电化学电池。分隔式电化学电池的外壁壳 31 由镍-200 构成，并具有 152mm 的内径。这形成外阳极室 26。内隔膜 21 具有 76mm 的内径并由平均孔尺寸为 0.100mm 的多孔聚乙烯构造。阴极室 25 中的砷棒 30 直径为大约 51mm，长 305mm 和重 3000g，并具有 99% 的纯度。分开阳极和阴极室（26 和 25）的实心的间壁 20 与分隔式电化学电池的盖 24 成一体，并由不锈钢制成。使用特氟隆垫圈使盖 24 和间壁 20 与阳极和阴极电极电绝缘。分隔式电化学电池总高度为大约 610mm 高，并填充有 25% 氢氧化钾的八个引导段（leader）。

使用外部冷却夹套 27 控制分隔式电化学电池中的温度到 20 和 25 °C 之间。施加 30 安培的恒定电流或 610A/m² 的电流密度到分隔式电化学电池，同时使用阳极气体阀（81）保持阳极室和阴极室（26 和 25）之间的压差在 ±50Pa 之间。

通过质谱和气相色谱法连续监测阳极气体的气体组成。对肿气进行痕量气体分析，总的气体组成显示在表 2 中。阴极气体组成是稳定的，主要气体物种为肿，在 95 和 97%之间，余量为氢气。

表 2

物种	名称	数量
AsH ₃	肿	95-97%
H ₂	氢气	5-3%
CO ₂	二氧化碳	<10 ppbv
CO	一氧化碳	<10 ppbv
C ₂ H ₆ & CH ₄	乙烷 & 甲烷	<10 ppbv
GeH ₄	锗烷	<10 ppbv
N ₂	氮气	24 ppmv
O ₂	氧气	105 ppbv
PH ₃	磷	<10 ppbv
SiH ₄	硅烷	<10 ppbv
C ₂ H ₄	乙烯	<10 ppbv

由通过使用实心的壁联合多孔隔膜分隔成阳极室和阴极室的分隔式电化学电池，如图 5 中所设计的分隔式电化学电池产生的肿基本不含氧气：

上述实施例和优选实施方案的描述应被视为说明而不是限制由权利要求所限定的本发明。容易认识到，只要不脱离如权利要求中所述的本发明，可利用上述特征的大量变化和组合。这种变化不被认为是对本发明精神和范围的背离，并且所有这种变化都打算包括在下面权利要求的范围内。

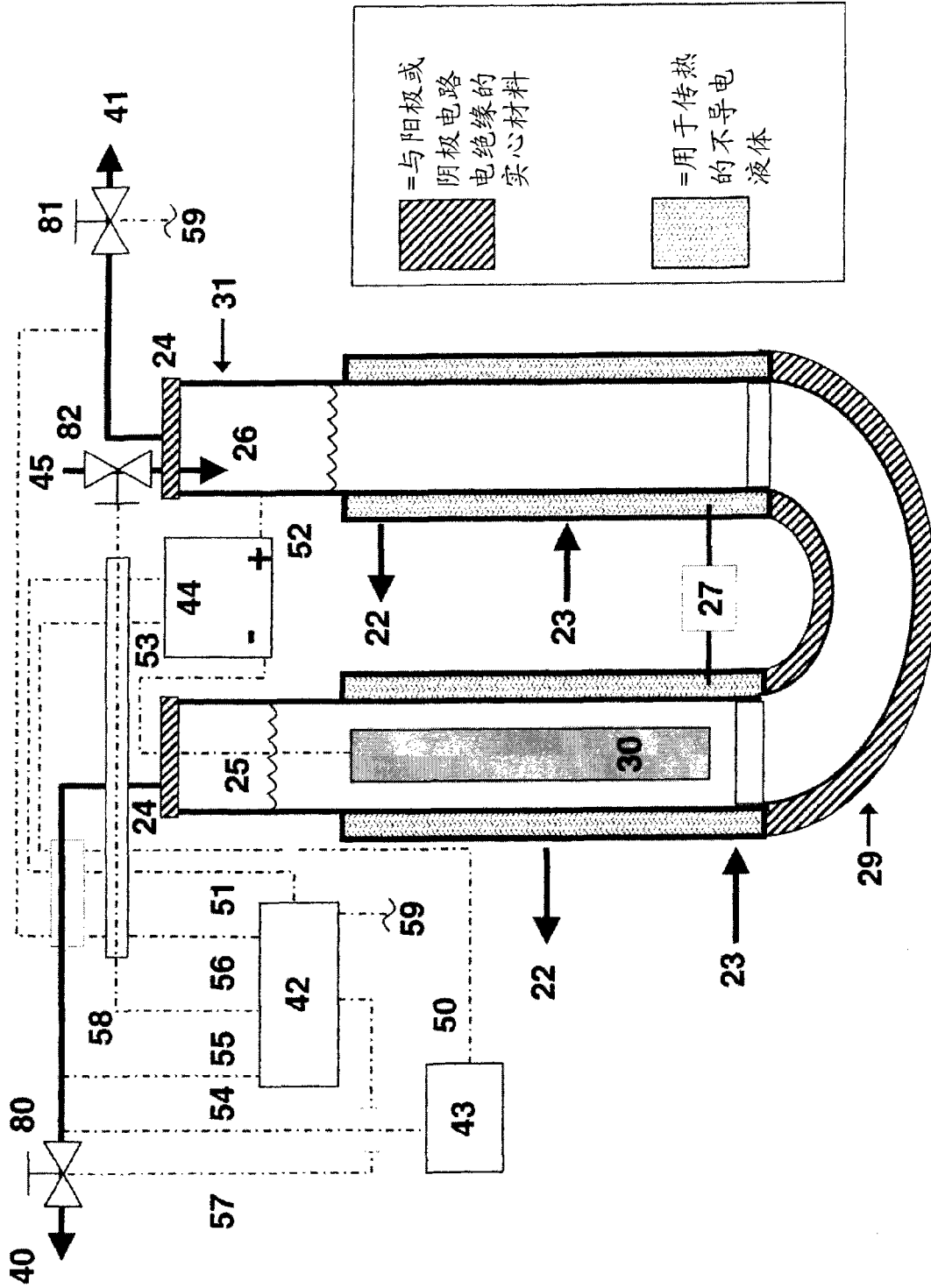


图 1

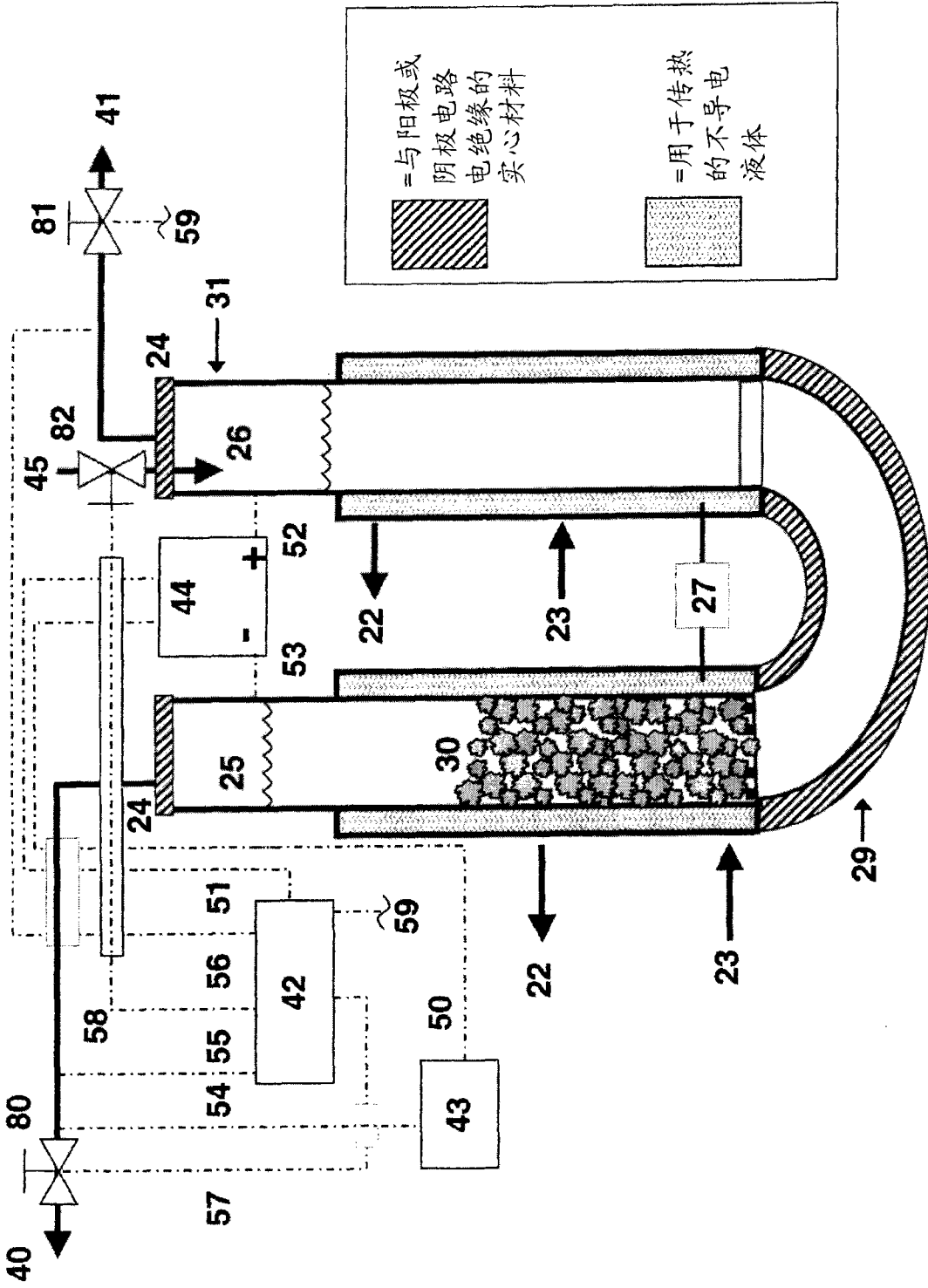


图 2

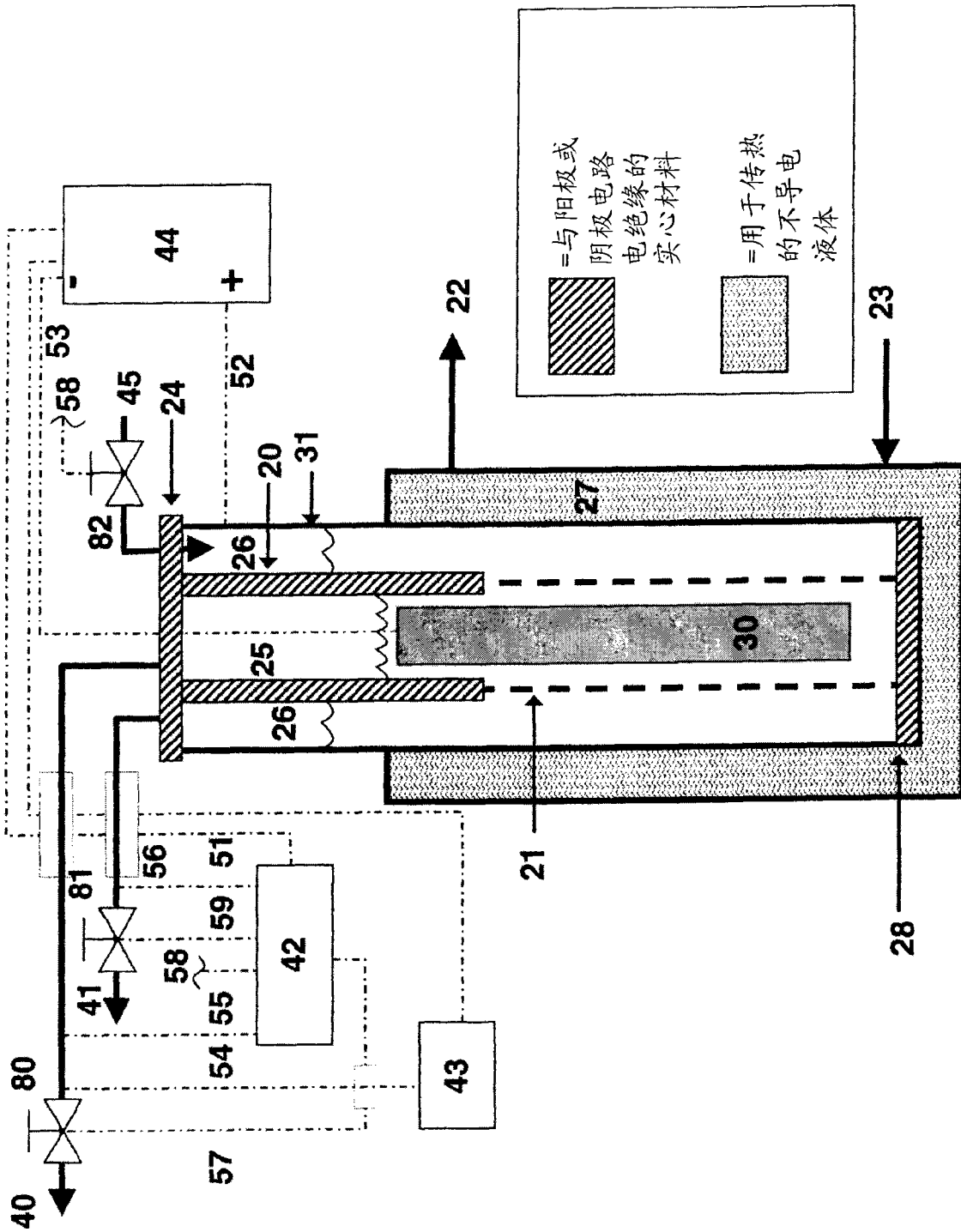


图 3

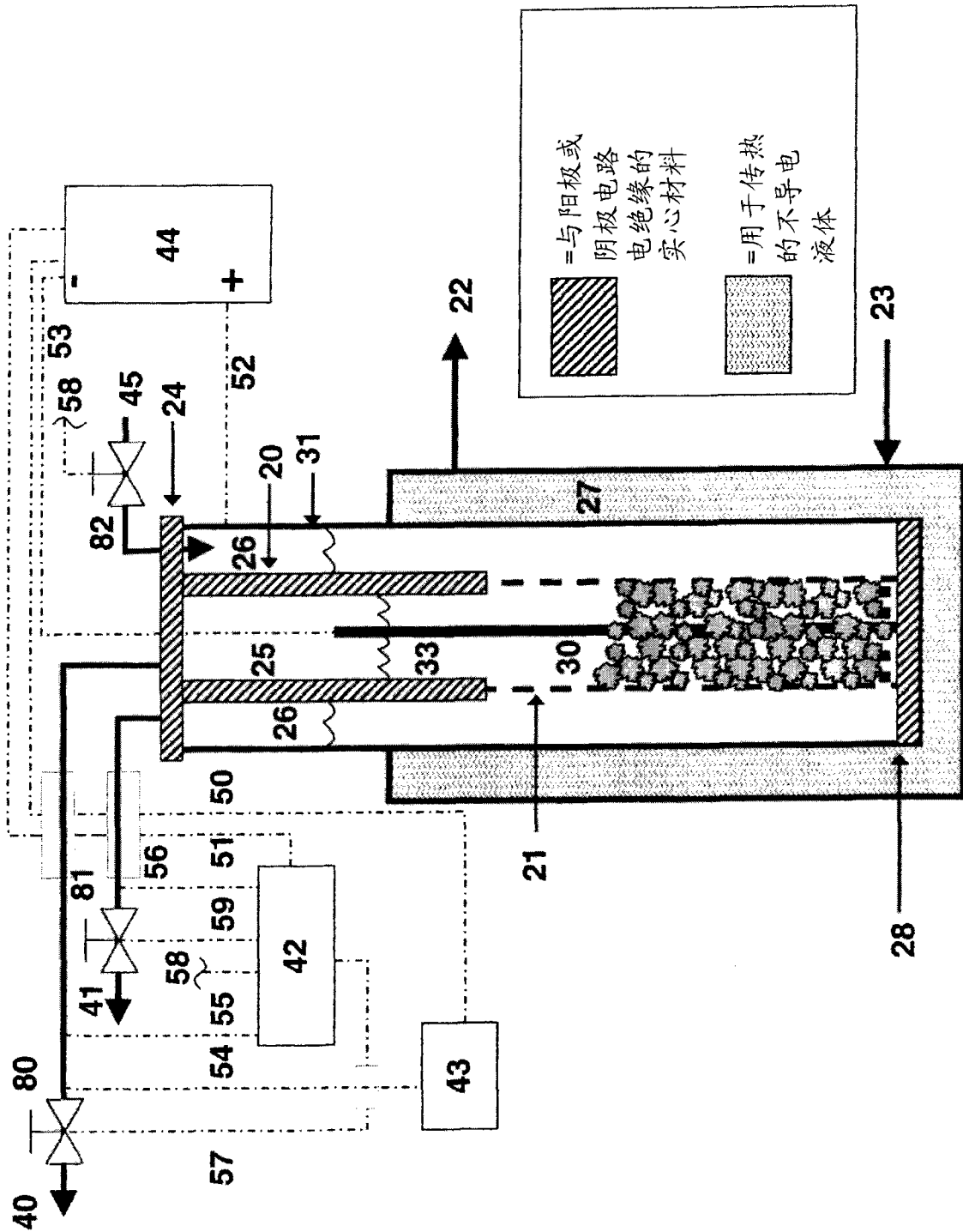


图 4

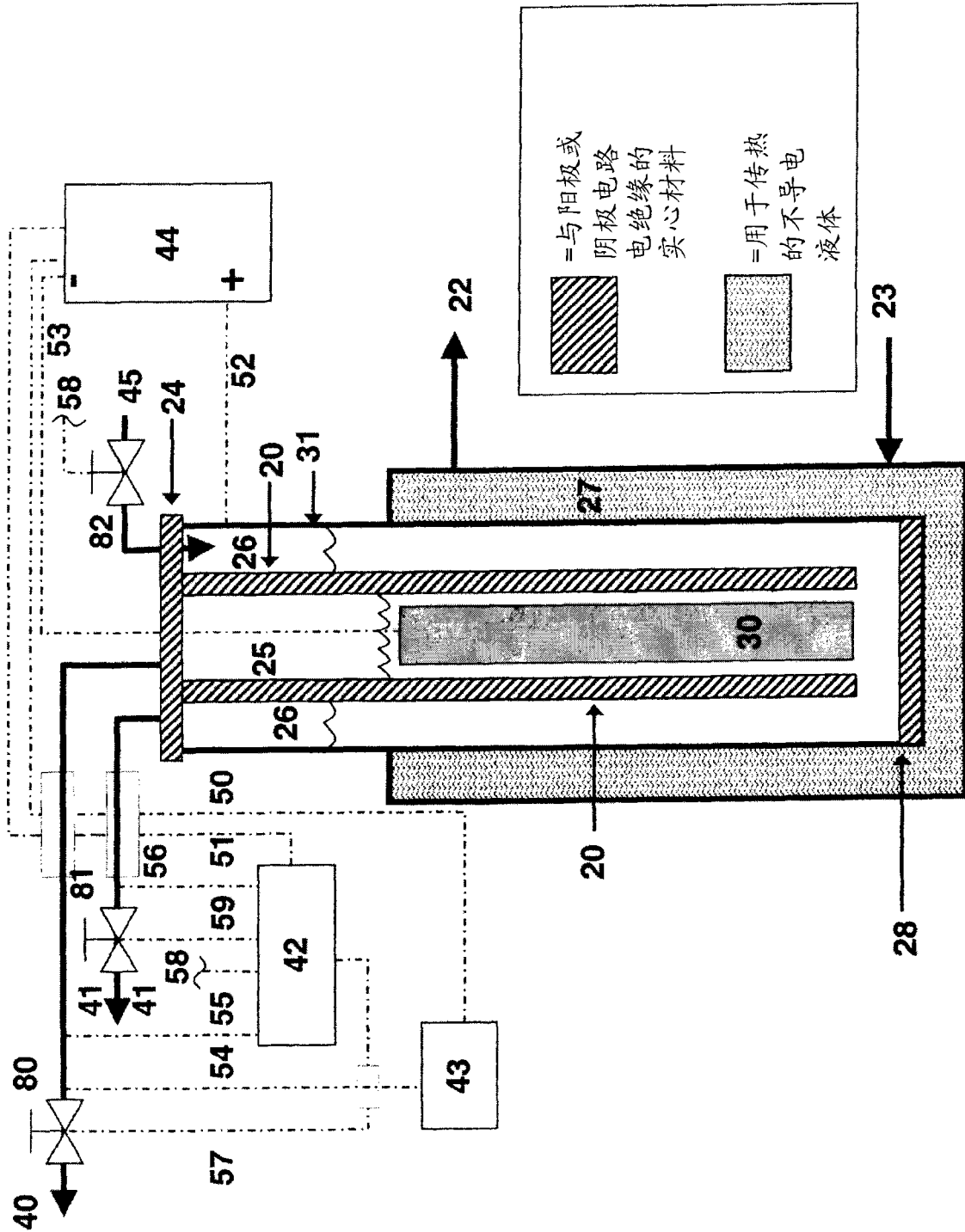


图 5

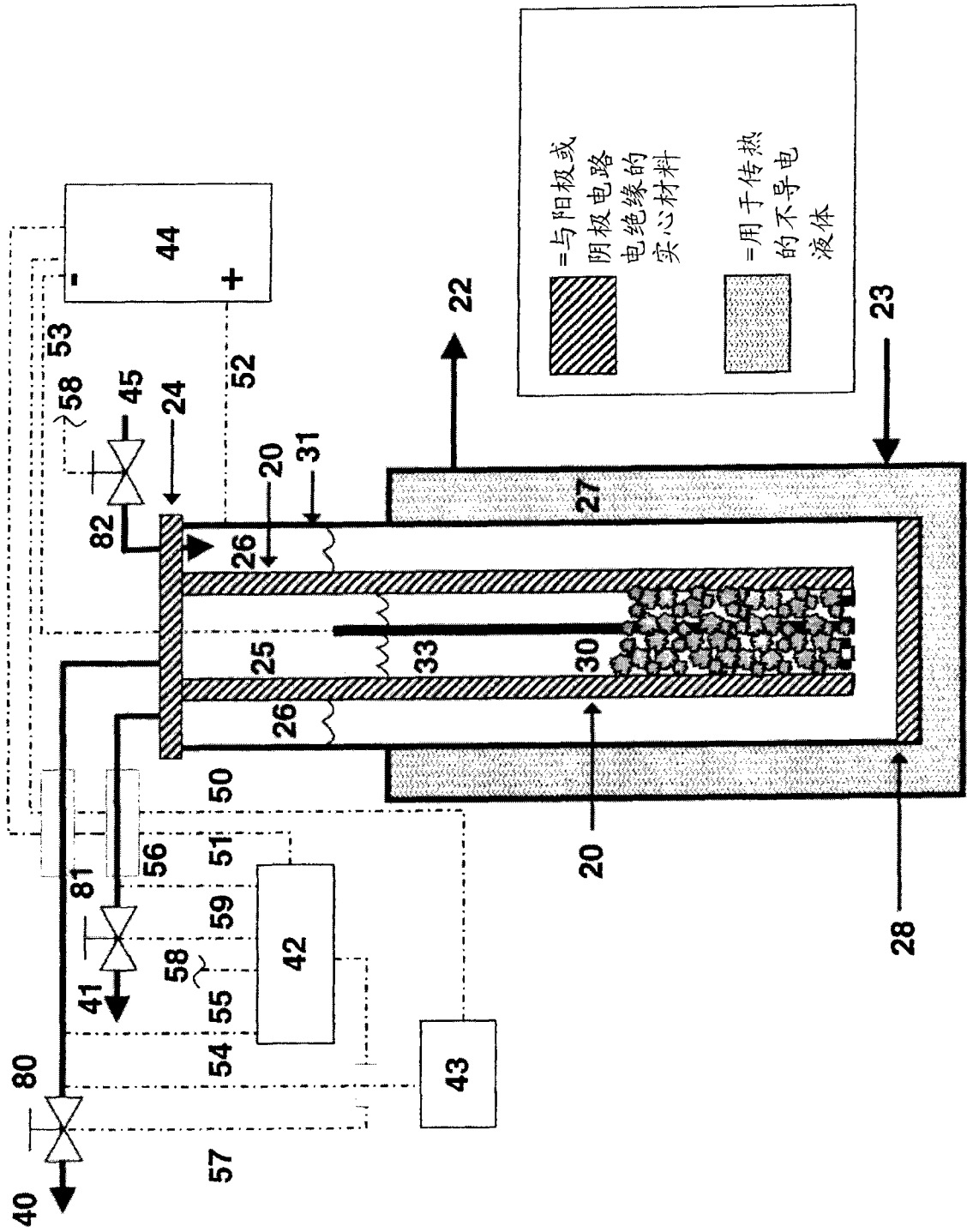


图 6

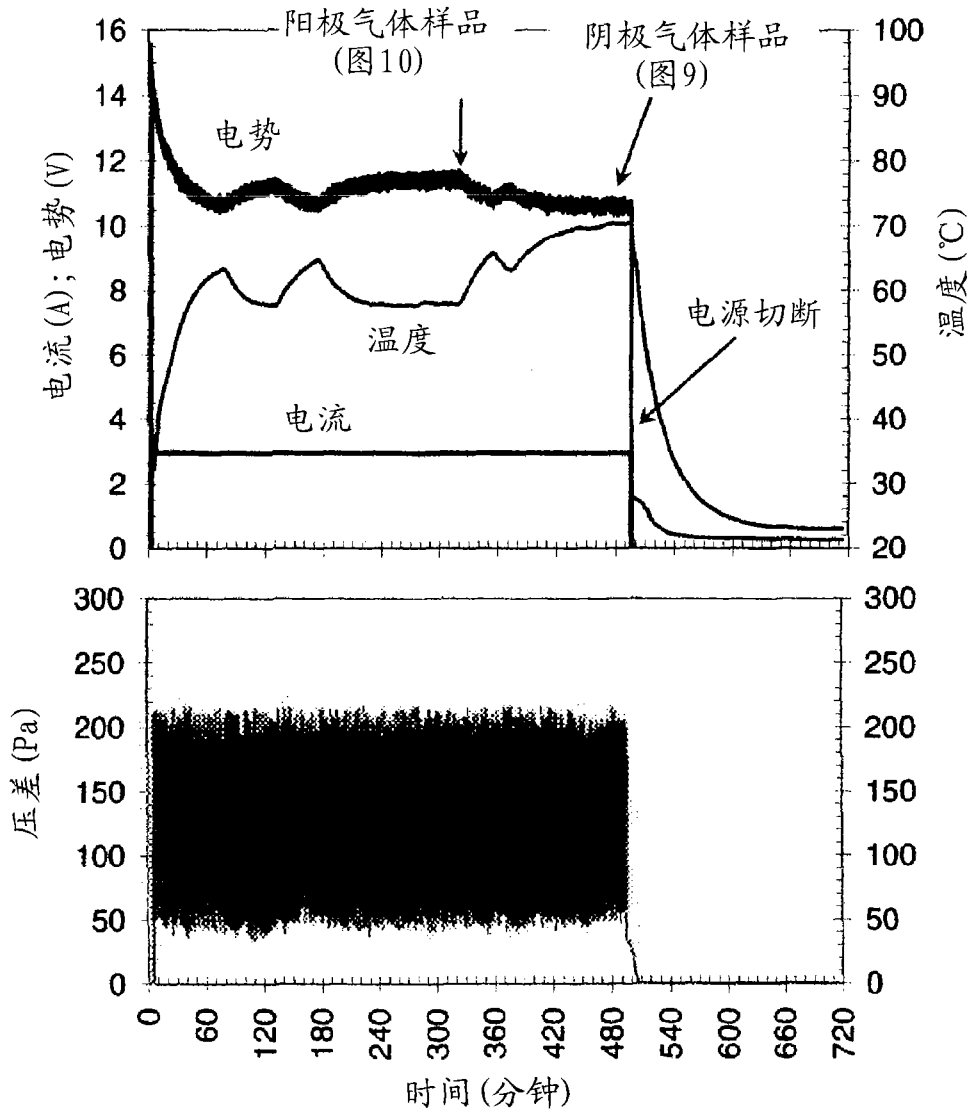


图 7

阴极气体的四极质谱分析

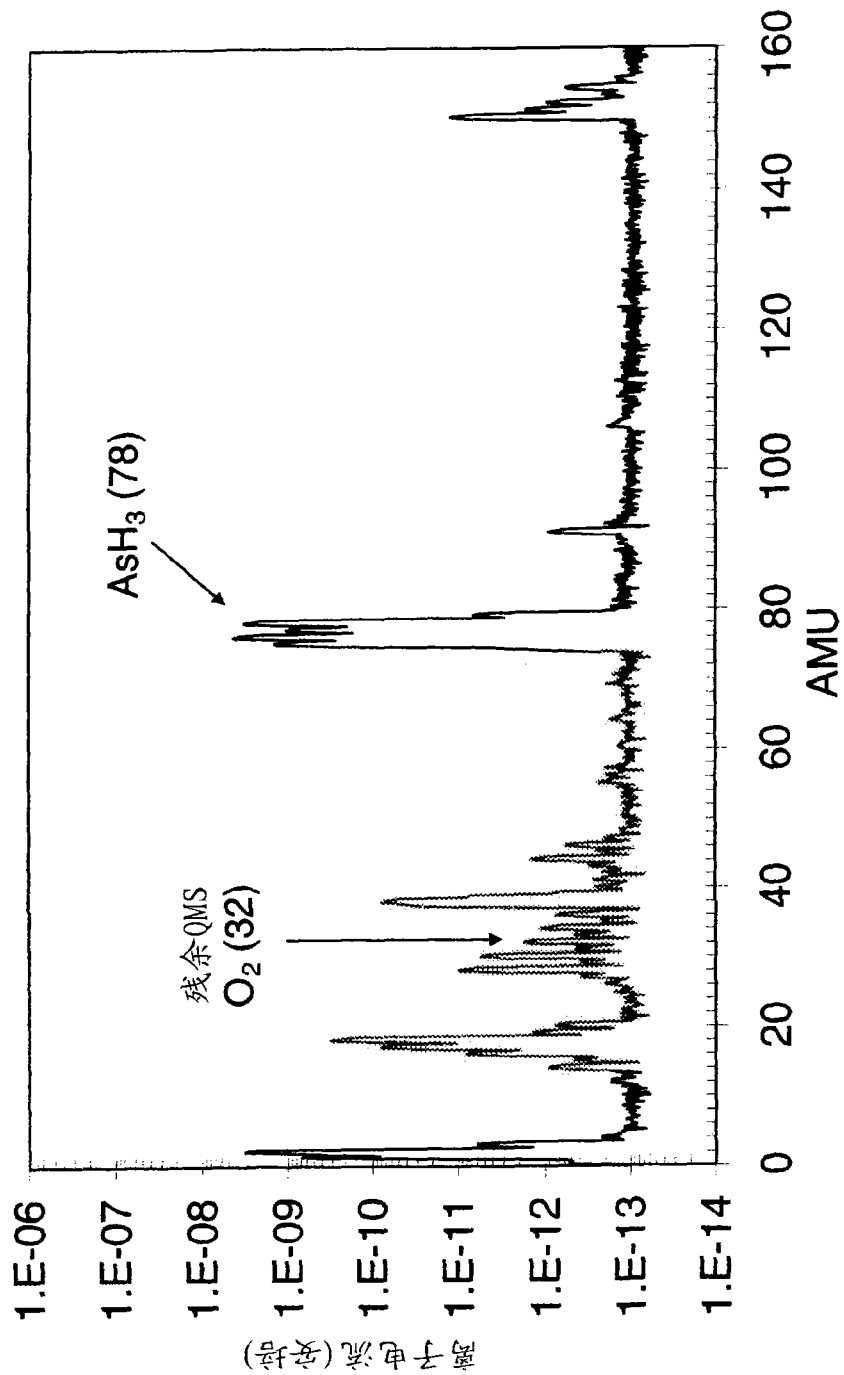


图 8

阳极气体的四极质谱分析

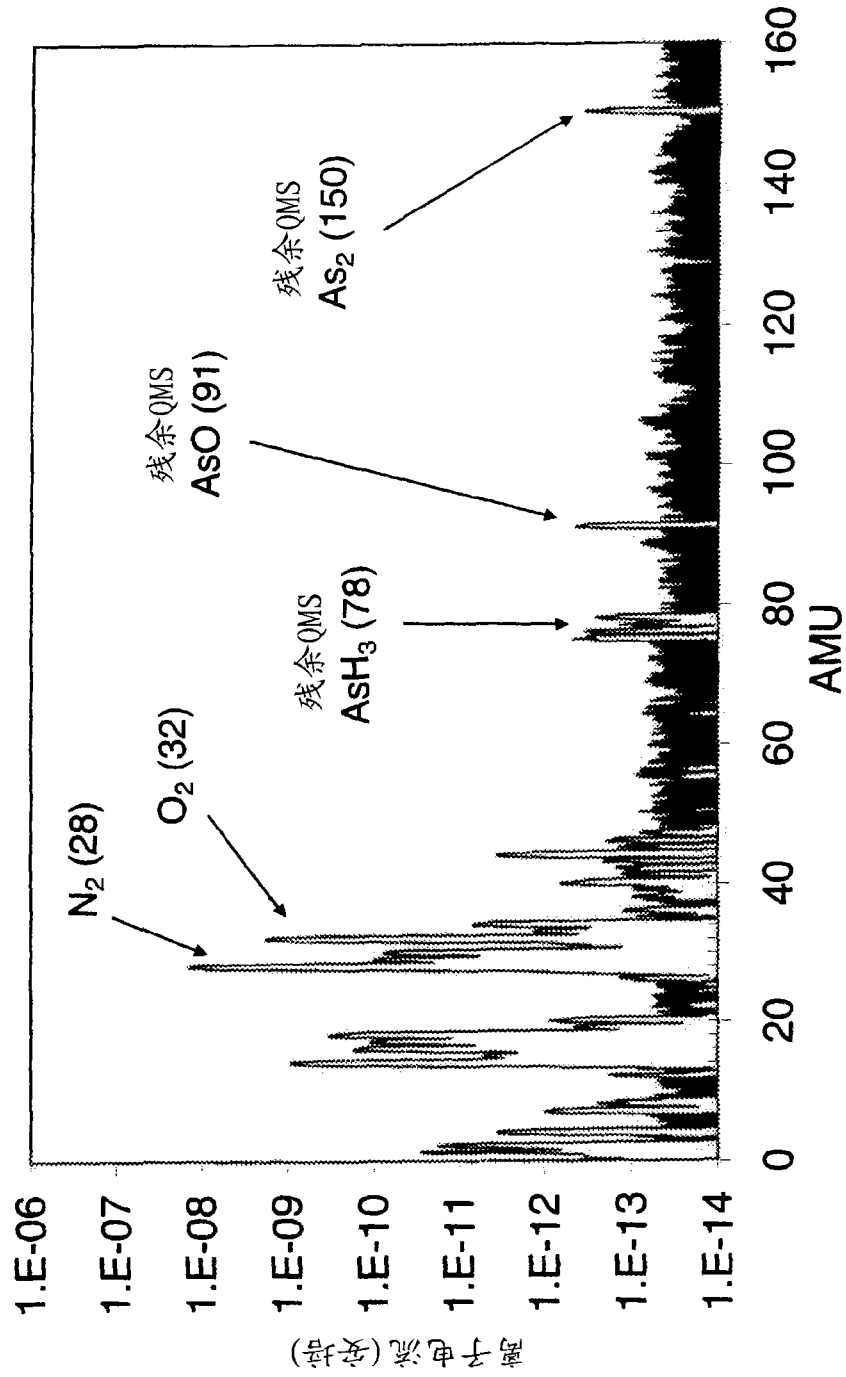


图 9

确定残余物种的氦吹扫气的四极质谱分析

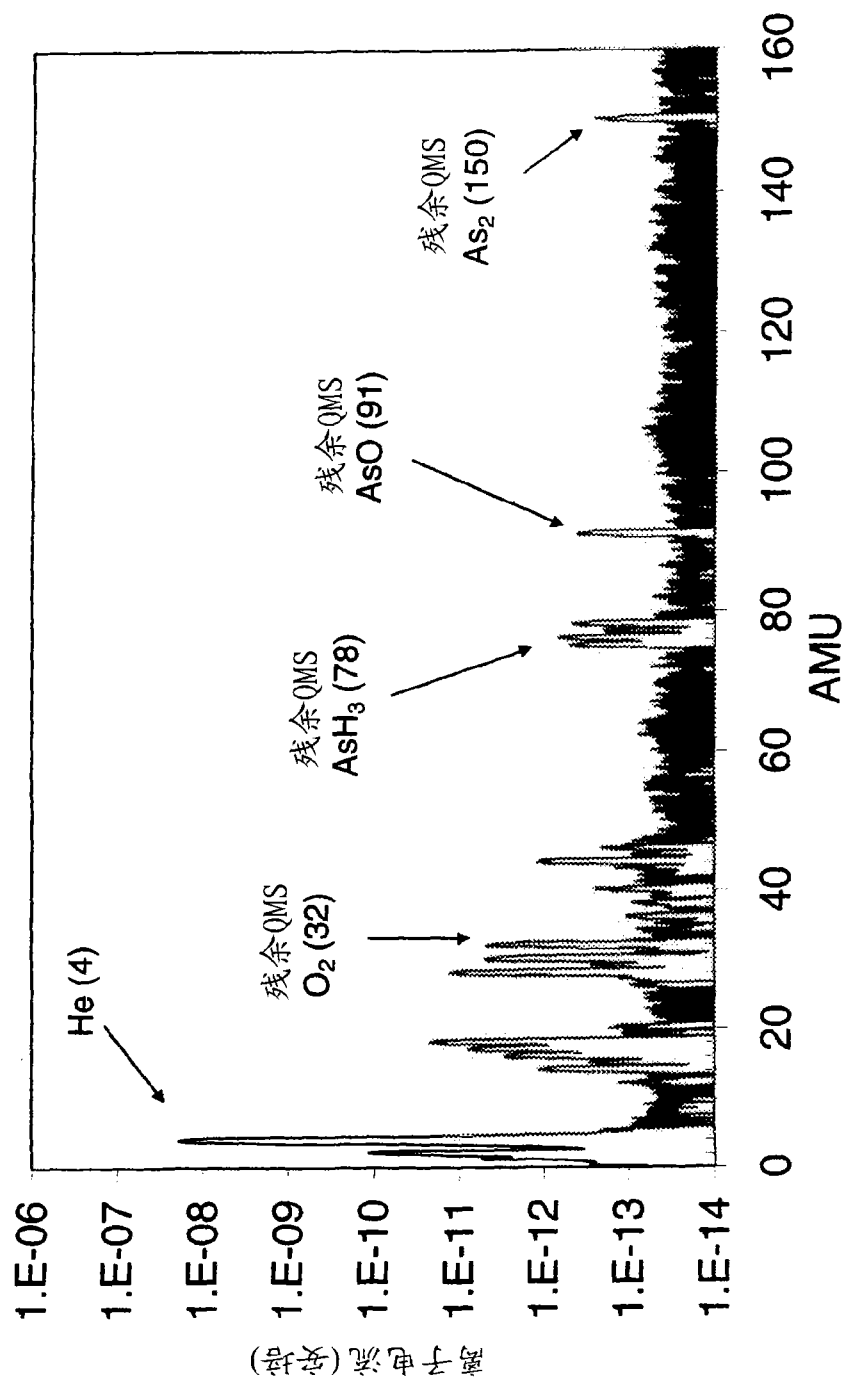


图 10