

稀散金属碲高纯化的研究进展与展望

张继润¹, 攸 骏^{1*}, 朱春良¹, 刘家琛¹, 刘文富¹, 崔 璇², 孟朝松², 许志鹏², 田庆华²

(1. 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司; 2. 中南大学冶金与环境学院)

摘要:稀散金属碲作为半导体、光伏器件及红外探测器的关键材料,其高纯化技术直接影响下游产品的性能与可靠性。系统综述了化学提纯(化学沉淀法、溶剂萃取法、电解精炼法及氢化法)与物理提纯(真空蒸馏法、区域熔炼法、直拉提纯法及固态电迁移法)等主流提纯工艺的研究进展,深入探讨各工艺的适用范围、优缺点及现存问题,并对未来高纯碲制备的研究重点进行展望。旨在通过全面综述促进高纯碲制备技术的优化和发展,构建高效、低耗、安全的碲纯化体系,为新一代电子信息与清洁能源产业提供核心材料保障。

关键词:高纯碲;电解精炼法;真空蒸馏法;区域熔炼法;直拉提纯法;固态电迁移法;耦合工艺

中图分类号:TD983

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)11-0001-09

doi:10.11792/hj20251101

引言

稀散金属碲凭借其高载流子迁移率、优异的非线性光学特性和热电性能,已成为半导体、光伏及红外探测等高新技术领域不可或缺的关键材料,对国家能源安全、国防安全、经济建设起着重要作用^[1-3]。低纯度碲($\leq 99.9\%$)主要应用于冶金添加剂和化工催化领域^[4-6],而高纯碲($\geq 99.999\%$)则是制备第三代半导体器件、薄膜太阳能电池和高端集成电路的核心原料^[7-10]。随着电子信息产业的飞速发展,半导体器件朝着更小尺寸、更高性能和更复杂功能的方向不断演进,这对碲的纯度提出了更加严格的要求^[7,11]。在光伏领域,高纯碲的纯度直接影响碲化镉(CdTe)薄膜太阳能电池的光电转换效率和稳定性,成为决定光伏产业成本竞争力的关键因素^[12-13]。高纯碲制备对于现代高新技术产业的进步具有至关重要的意义。

目前,工业生产中主要通过卡尔多炉^[14]、硫酸化焙烧—碱浸^[15-16]及全湿法浸出^[17-20]等方法从铜阳极泥^[21]或含碲精矿^[22]中提取冶金级粗碲,满足了早期工业生产的需求。随着高新技术产业发展,对碲纯度的要求不断提高,上述方法无法满足高纯碲中脱除杂质的生产要求^[23-25]。粗碲深度纯化分为化学提纯和物理提纯。其中,化学提纯主要有化学沉淀法、电解精炼法、氢化法和溶剂萃取法;物理提纯主要有区域熔炼法、真空蒸馏法、直拉提纯法和固态电迁移法。化学提纯虽能实现一定程度的提纯,但存在试剂消耗

大、流程复杂等局限性^[26]。物理提纯虽可实现深度纯化,用于制备高纯或超高纯碲,但存在原料适应性差、杂质脱除能力有限、能耗高、设备成本高及产能受限等问题^[27]。联合工艺则具有整合多种方法的优势,有效克服单一工艺的局限性,可进一步提升产品纯度与质量,并显著降低生产成本。因此,开发兼具高效性、经济性与环保性的高纯碲制备工艺,对突破中国高端功能材料技术瓶颈、推动战略性新兴产业发展具有重要意义。

本文系统梳理了粗碲纯化和高纯化制备技术的研究进展,系统阐述了主流工艺的基本原理、工艺流程、技术特点及实际应用情况,并深入分析总结各工艺的适用范围、优缺点及应用方向,最后展望高纯碲制备领域未来的发展趋势与方向。

1 化学提纯工艺

重金属阳极泥等二次资源经过卡尔多炉分离提取后,将富碲物料在强酸(如硫酸)或强碱溶液中进行浸出,使碲以离子形式进入液相^[28]。之后,通过沉淀、过滤、洗涤等步骤去除溶液中的大部分杂质,再采用 SO_2 、 Na_2SO_3 等还原剂将溶液中的碲离子还原为碲单质沉淀,其纯度达到99%左右^[18,29],但仍含有铅、硒、砷等杂质元素,需进一步提纯以满足更高纯度要求的工业应用场景。

1.1 化学沉淀法

化学沉淀法是通过向含有碲和杂质的溶液中加入

收稿日期:2025-07-26; 修回日期:2025-09-03

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52374364)

作者简介:张继润(1984—),男,工程师,从事稀贵金属冶炼及管理工作;E-mail:16618398@qq.com

*通信作者:攸 骏(1976—),男,工程师,从事稀贵金属冶炼及管理工作;E-mail:ynkmyoujun@126.com

入特定的沉淀剂,使杂质离子形成沉淀,从而与碲分离。对于重金属杂质,可以加入硫化物沉淀剂,使重金属离子形成硫化物沉淀,而碲离子则留在溶液中。然后通过过滤等操作去除沉淀,再经过后续的还原、干燥等步骤进行纯化。从碲化镉渣中提取碲的流程见图1。SHEN等^[17]采用 Na_2S 作为沉淀剂来净化碱浸出液,在碱浸出液中加入 H_2O_2 实现了Te和Se的分离, Te(VI) 沉淀效率高达99.43%。最后,用 $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 还原 Te(VI) ,获得纯度为99.98%的碲粉。GUO等^[18]采用碱性硫化物在 80°C 下以 $[\text{TeS}_3]^{2-}$ 形式浸出91.24%的碲后,在 30°C 下加入1.5倍过量系数的 Na_2SO_3 进行沉淀,碲纯度达到99.11%。硫化物浸出过程中发生的主要化学反应见式(1)~(5)。SARANGI等^[30]则在 450°C 条件下焙烧阳极泥,然后在 1 mol/L NaOH 中以10%矿浆浓度浸出2 h,碲纯度达到99.99%,并观察到碲的主要杂质顺序为:Se、Sb、As、Cu。

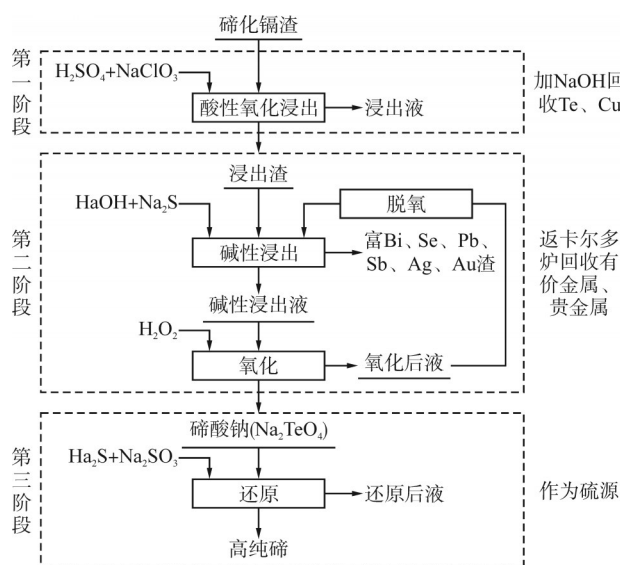
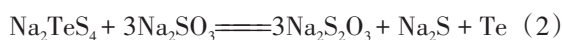


图1 从碲化镉渣中提取碲的流程^[17]

Fig. 1 Flow sheet for extracting tellurium from cadmium telluride slag



化学沉淀法通过选用适宜的沉淀剂并控制反应条件,可有效去除Cu、Pb、S等杂质,从而制备99%冶金级粗碲。未来研究重点在于开发更具选择性、高效且绿色环保的浸出体系和沉淀剂。同时,通过动力学和热力学研究,优化浸出与沉淀反应条件,精确控制沉淀反应的温度、溶液pH和反应时间等参数,结合超声波、微波等辅助手段促进浸出与沉淀,提高分离效

率和选择性,进而提升碲纯度。此外,沉淀产物进行洗涤、干燥、熔融等处理可进一步提高碲的纯度。目前,国内中小型稀散金属加工企业采用化学沉淀法对碲粉进行初步纯化,然后结合其他纯化方法对低纯度碲粉进行处理,生产出满足部分工业需求的较高纯度碲产品,主要应用于冶金、化工催化剂等领域。

1.2 溶剂萃取法

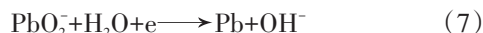
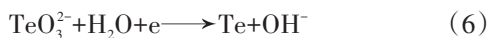
溶剂萃取法是利用溶质在互不相溶的2种溶剂中分配系数的不同来实现分离。选择适宜的萃取剂,使碲或杂质能够选择性地从水相转移到有机相。含磷有机萃取剂可与碲形成配合物,将碲从含有杂质的水溶液中萃取到有机相中,而杂质则留在水相。然后通过反萃取操作,将碲从有机相中再转移回水相或其他合适的介质中,经过后续处理得到高纯碲。冯振华等^[31]用30%TBP-煤油溶液萃取含碲萃余液,然后用蒸馏水反萃取,碲反萃取率近100%。MAHMOUDIANI等^[32]利用CYANEX 301-煤油有机溶液,从硝酸介质中分离出Se(IV)和Te(IV)。赵坚等^[33]以20%TOA+20%仲辛醇+60%磺化煤油为萃取剂,200 g/L NH_4Cl 溶液为反萃剂,反萃液经高纯 SO_2 或水合肼还原,制备4N碲粉。

对于与碲共生的贵金属杂质,通过合理的萃取体系设计和操作,可以实现较高的分离效率。中金岭南等大型有色金属冶炼企业,在碲等稀散金属的综合回收和提纯过程中会采用萃取法,从复杂的矿石浸出液中提取和纯化碲。江西铜业等大型铜冶炼企业,在从阳极泥中回收碲的过程中会采用萃取法进行提纯,以获得较高纯度的碲产品。在萃取法纯化碲的研究中,开发具有选择性更优、化学稳定性更好和毒性更低的新萃取剂成为关键。通过计算和试验相结合的方式,优化萃取过程的操作参数,包括相比、萃取时间、搅拌速度等。同时,对于萃取过程的相平衡、动力学及萃取体系的多级串联和逆流操作等方面的研究也需不断深入。

1.3 电解精炼法

电解精炼法是一种通过控制杂质在阳极的溶解速率或在阴极的析出程度差异来实现金属提纯的方法。通常以不锈钢板或惰性电极作为阴极,粗碲作为阳极。采用碱性溶液(如氢氧化钠-碲酸钠溶液)或酸性溶液(如硫酸-碲酸溶液),在一定的电流密度条件下进行电沉积^[34-35]。在电解过程中,阳极区碲和杂质金属发生氧化反应,溶解进入电解液,阴极则析出精炼碲。由于杂质与碲在阴极的析出电位存在差异,通过控制电流密度、电解液组成等电解条件,可使碲优先在阴极析出,而杂质则滞留于电解液中或形成阳极泥,从而实现碲的高效纯化。电解液中主要离子是

Na^+ 、 TeO_3^{2-} 、 PbO_2^- 、 SeO_3^{2-} 、 AsO_2^- , 其中碲、铅、硒和砷等离子均可能在阴极发生还原并沉积, 主要化学反应见式(6)~(8)。



碲电解精炼中, 工艺参数间的交互作用直接影响铅与碲的共沉积效果^[36]。共沉积现象可以通过控制电解液中铅、硒和碲的浓度, 电解温度, 电流密度和电解液流速等条件, 提升碲纯度^[37]。FRANTZ^[38]等证明降低电流密度、增加 TeO_3^{2-} 浓度和电解液流速会减少杂质铅在阴极的析出。在低电流密度条件下, 随着电解液中 TeO_3^{2-} 浓度的升高, 沉积电位降低, 从而促进 Te 的沉积, 若增加电解液流速则会加剧 Pb 的共沉积现象; 在高电流密度条件下, Te 被氧化生成 Te^{2+} , 并在电解液中与 HPbO_2^- 反应生成 PbTe 。随着电解液流速的增加, PbTe 生成速度加快, Pb 在阴极上沉积的可能性降低。因此, 低电流密度、高浓度 TeO_3^{2-} 和高流速电解液均有助于减少 Pb 的沉淀。赖建林等^[39]在电流密度大于 85 A/m^2 的条件下, 电解液中碲的质量分数从 5×10^{-6} 逐渐上升至 40×10^{-6} , 证明控制较低的电流密度可以有效避免杂质碲的污染, 电解时间超过 100 h 后, 电解液中碲的质量浓度从 260 mg/L 逐渐下降到 120 mg/L , 电解产物中碲的残留量为 20×10^{-6} , 碲纯度达到 99.95 %^[40]。改变电解温度和电流密度会极大地影响碲的沉积效果, 仅调整电流密度对其在阴极的沉积过程影响甚微^[26, 41]。电解液中加入 Na_2S 使得电解过程中的杂质 Pb 反应生成 PbS 沉淀, 进而实现电解液中铅浓度的控制^[37]。XU 等^[34]在碱性环境下采用旋流电积新工艺强化传质过程, 其工艺流程见图 2-a。在电解液流量为 300 L/h , 电流密度为 100 A/m^2 的条件下, 获得纯度 99.94 % 碲沉积物, 电流效率达到 95.25 %。电解质侧 Te 沉积物相对粗糙且呈针状(见图 2-b), 而阴极侧 Te 沉积物均匀致密见(图 2-c)。

电解精炼可以有效去除与碲电极电位差异较大的杂质, 将碲纯度提升至 99.99 %, 且具有良好的结晶形态, 可作为制备高纯碲和超高纯碲的前端工艺。此外, 利用 TeO_2 和 SeO_2 在水中溶解度的差异, 采用中和法、还原法和煅烧法对 TeO_2 进行预处理脱硒, 降低电解过程中硒-碲共沉积的概率^[42-43]。目前, 对于电解精炼碲的研究主要集中在电解液的优化和电解过程的参数控制。未来可开发新型复合电解液, 提高对 Pb、Se 等难脱杂质的选择性分离能力, 并解决实验室向工业化生产放大过程中的技术难题, 优化电解槽结构设计, 实现吨级产能的稳定运行。

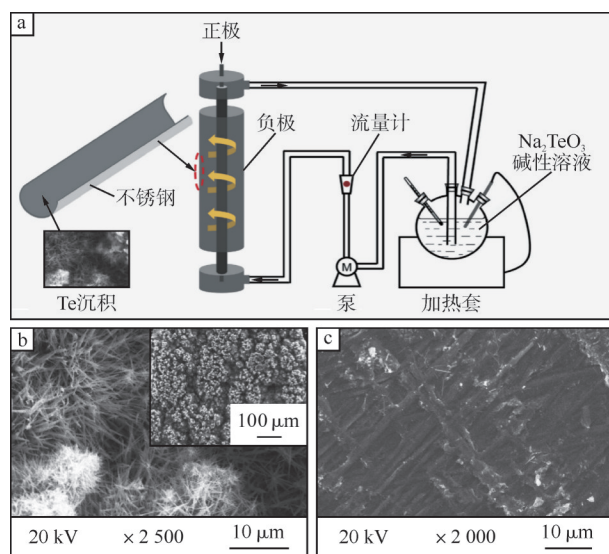


图 2 旋流电积工艺流程示意图(a)、电解质侧 Te 沉积物的 SEM 图(b)及阴极侧 Te 沉积物的 SEM 图(c)

Fig. 2 Spinning electrodeposition process(a), SEM of Te deposits on electrolyte side(b), and SEM of Te deposits on cathode side(c)

1.4 氢化法

硒的物理化学性质与碲极为相似, 硒、碲分离仍然是制备高纯金属过程中的一大难题^[44]。氢化法利用元素硒易与 H_2 反应生成 H_2Se 的性质, 将单质硒转化为更容易挥发的硒化物, 用于 99.999 % 以上高纯碲的深度除硒。该方法主要在碲纯度要求极高的半导体、光电子等领域中被广泛应用。氢化法是较早被用于制备高纯硒的一种技术。NIELSEN 等^[45]在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 将高纯氢气通入熔融硒中鼓泡形成 H_2Se , 最后在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 硅管中将硒化氢分解, 成功制得了高纯度的硒产品。试验初期添加 500×10^{-6} 碲杂质, 经过氢化处理后降至 200×10^{-6} 以下, 显示出良好的除杂效果。SUN 等^[46]将含硒粗碲在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下通入氢气气氛 30 min, 成功将碲纯度由 99.954 % 提纯至 99.999 6 %, 证明氢化法对于分离金属硒和碲效果显著。

氢化法适用于处理高硒粗碲原料, 已成为超高纯碲制备过程中必不可少的一道工艺, 但也对氢气纯度提出了更高要求。后续研究应聚焦于反应过程的精确控制与设备结构的优化, 以全面提升工艺的安全性与稳定性。

2 物理提纯工艺

2.1 真空蒸馏法

真空蒸馏法是基于不同元素在相同温度下具有不同沸点及饱和蒸气压的特性, 从而实现分离纯化^[47-48]。碲与杂质元素熔沸点见表 1。低沸点杂质元

素(如硒、铅、砷等)和高沸点杂质元素(如铁、铜等)的蒸气压与碲不同,通过控制蒸馏温度和真空度,可以使杂质在碲之前或之后汽化,从而达到分离的目的,其原理见图3。在适当的真空度下,当温度升高到一定程度,硒、砷等蒸气压比碲高的杂质会先汽化冷凝至低温区,而当温度进一步升高,碲开始汽化冷凝至

高温区,高沸点杂质在蒸馏过程中不易挥发,以蒸馏残渣的形式富集在坩埚底部^[49-51]。经过真空蒸馏后,碲的纯度可以从99%提升到99.999%~99.9999%。真空蒸馏法是目前稀散金属纯化的主流方法之一^[52-53]。

真空蒸馏纯化技术主要包括2个关键环节:一是

表1 碲与杂质元素熔沸点

Table 1 Melting and boiling points of tellurium and impurity elements

元素	Te	Na	P	Se	As	K	Mg
熔点/℃	452.00	97.72	280.00	217.00	817.00	63.25	650.00
沸点/℃	1 390.00	883.00	590.00	684.90	613.00	760.00	1 170.00
元素	Al	Bi	Ca	Cr	Cu	Fe	Li
熔点/℃	660.37	271.30	839.00	1 857.00	1 083.00	1 535.00	180.00
沸点/℃	2 467.00	1 560.00	1 484.00	2 672.00	2 567.00	2 750.00	1 340.00
元素	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti
熔点/℃	1 244.00	2 617.00	1 453.00	327.50	630.74	231.89	1 660.00
沸点/℃	1 962.00	4 612.00	2 730.00	1 749.00	1 750.00	2 260.00	3 287.00

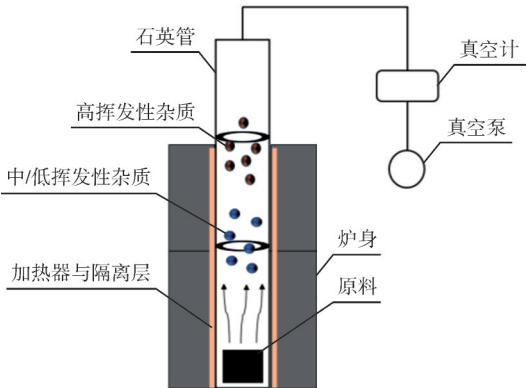


图3 真空蒸馏中杂质迁移过程

Fig. 3 Migration of impurities during vacuum distillation process

通过多次蒸馏实现深度纯化,二是在蒸馏前采用氧化与硫化调控等预处理手段,以进一步提升纯化效果。PRASAD等^[54]通过两段蒸馏工艺将99.9%碲纯化至99.999%。其中,500℃下进行一次蒸馏20min,使Cd、Mg、Pb等高饱和蒸气压杂质挥发,清理挥发物后,在550℃的条件下进行二次蒸馏,使Fe、Ni、Cu、Mn、Ca等杂质的总质量分数从300×10⁻⁶降低至5×10⁻⁶。在1.333×10⁻²Pa的动态真空环境中连续进行三次蒸馏后,碲中Al、Ag、Pb、Cu、Bi、Ni、Fe、Mn和Mg等主要痕量杂质均有效减少,质量分数从87×10⁻⁶降至4×10⁻⁶^[55]。由于硒、碲存在共沸现象,且饱和蒸气压相近,二者分离困难^[56]。HUANG等^[57]提出了基于黏性蒸馏和气相分离的高纯碲制备方法,竖式真空蒸馏炉采用两段高低温分区加热方式(见图4-a)。通过调整冷凝器结构和冷凝温度实现黏性蒸馏,控制碲的优势冷凝区,使难挥发物质留在坩埚内,同时硒与碲在气相中分

离,实现冶金级粗碲提纯至99.999%,难分离杂质硒质量分数降低到2.76×10⁻⁶。张晔等^[58]在研究中发现,碲在冷凝过程中存在“冷凝区滑移”现象,导致低沸点杂质与产物相互混杂。为解决该问题,通过延长原料恒温预热时间并对冷凝器进行预烘处理,有效促进了硒与碲的分离,并引入高纯石英脱钠,通过单次蒸馏将99.99%碲提纯至99.9999%。

此外,研究人员开发了一种可实时监测原料变化的新型真空加热炉^[53](见图4-b)。在实际蒸馏过程中,通过测量材料单位时间和面积的质量变化,动态检测物料的实时蒸发率。LIANG等^[59]设计了卧式真空蒸馏炉(见图4-c)。左侧为粗金属挥发区,右侧为纯金属冷凝区,两侧设置不同温度,形成具有温度梯度的阶梯型温度场。为了使金属熔体具有良好的传质条件,DENG等^[60]开发了可实现连续供料的真空蒸馏炉(见图4-d)。通过多级蒸发改变熔体的流量和下落次数,使蒸气具有良好的传质和传热条件。不同杂质与主金属挥发物从冷凝装置的侧面释放,蒸馏残渣落至底部,实现了原料的连续流入和产品的连续流出,具有工业化潜力。中南大学、广东先导等开发了多种新型真空蒸馏设备,如带有多级加热区和冷凝区的蒸馏炉,以提高分离效率。

真空蒸馏过程中不添加任何化学试剂,且保持真空状态。这不仅避免了产品被污染,还杜绝了废水和废气的产生,工艺绿色环保。试验发现,在真空度10⁻³~10Pa,蒸馏温度500℃~600℃时,真空蒸馏能有效脱除Bi、Pb、Ca、Al、Sb、Fe、Ag、Ni、Si、Cu等杂质,但难以一次性脱除Na、As、Se等难除元素,只有当原

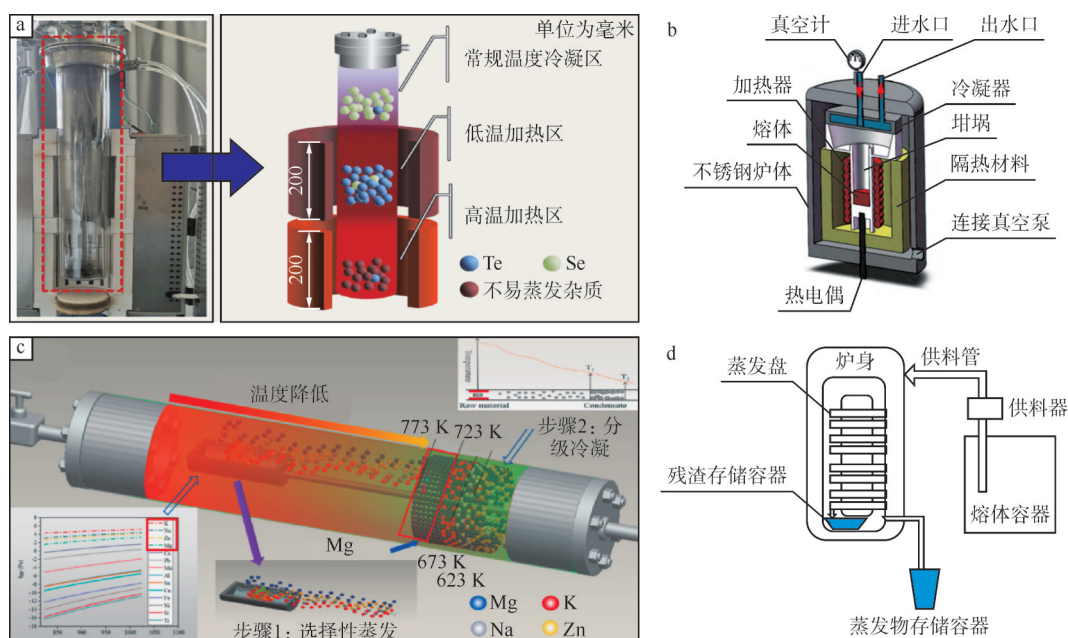


图 4 竖式真空蒸馏炉(a)、物料蒸发动态检测炉(b)、卧式真空蒸馏炉(c)及连续供料蒸馏炉(d)

Fig. 4 Vertical vacuum distillation furnace(a), dynamic detection furnace for material evaporation(b), horizontal vacuum distillation furnace (c), and continuous feeding distillation furnace(d)

料中的Na、As、Se等杂质元素较少时才具有良好的提纯效果。为获得高纯度碲产品,对成分复杂的粗碲原料进行真空蒸馏提纯时,须优先将Na、As、Se等杂质脱除,再进行多次蒸馏,以获得高纯度产品。国内大型稀有金属冶炼企业如驰宏锌锗,利用真空设备自身的优势,将低纯度碲粉进行提纯,生产出用于半导体材料、光伏产业等领域的高纯碲产品。

2.2 区域熔炼法

区域熔炼法利用杂质在固相和液相中溶解度的差异实现碲的深度提纯^[27,61]。在细长碲棒上,通过局

部加热形成狭窄熔区。当熔区沿着样品缓慢移动时,杂质会在熔区和固体之间重新分配。由于杂质在液相和固相中的分配系数不同,杂质在主金属固相中的溶解度大于液相中的溶解度时,有效分配系数 >1 ,在区域熔炼过程中主要富集在产物前端;杂质在主金属液相中的溶解度大于固相中的溶解度时,有效分配系数 <1 ,在区域熔炼过程中主要富集在产物尾端;即有效分配系数越靠近1,杂质越不易去除。因此,产物中间位置即为高纯产品,其原理见图5-a^[27]。

ZAIOUR等^[62]在温度为500℃,熔区宽度为1.5cm,

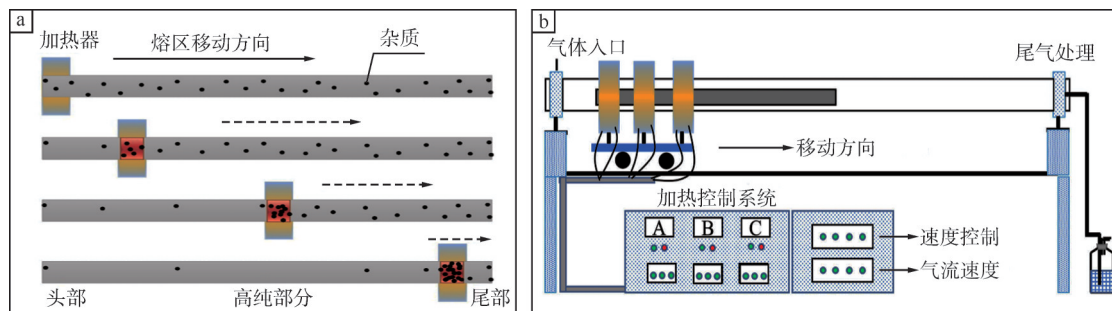


图 5 区域熔炼杂质迁移示意图(a)及区域熔炼装备示意图(b)

Fig. 5 Impurity migration during regional melting(a) and regional melting equipment(b)

区熔速率为1 mm/min条件下,探究了区熔次数对碲纯度的影响,经过3次区域熔炼后,炼制出99.999 9%碲。然而,MUNIRATHNAM等^[63]在区熔温度为480℃,熔区宽度为6 cm,倾斜角度为2°,区熔速率为0.34 mm/min的条件下,经过4次区域熔炼后,将99.99%碲提纯至99.999 5%。受区熔温度、区熔次数、加热器移动速率和熔区宽度等因素的多重影响,

在实际生产过程中,为达到最佳提纯效果,需要统一调整多种因素。TIAN等^[64]针对难脱除杂质硒,采用还原性气体 H_2 ,将硒氢化为易挥发的 H_2Se 实现高效脱除,在 H_2 流量为0.2 L/min、移动速度为1.0 mm/min时,经过9次区域熔炼,Se去除率达到80.15%,碲纯度达到99.999 7%,区域熔炼提纯过程见图5-b。MUNIRATHNAM等^[65]将99.95%碲锭在连续流动

的氢气气氛中进行4次区域熔炼提纯,制备出99.999 99 %超高纯碲,且产品中氧、氮和碳杂质的总含量满足光电领域的应用需求。

区域熔炼是制备深度提纯碲的重要方法,为电子、光学等高端领域提供高纯或超高纯碲产品。目前,区域熔炼技术在碲纯化方面的研究主要集中在优化熔区移动速度、加热方式和熔炼次数等参数上。采用高频感应加热可以实现更精确的熔区温度控制。此外,计算机模拟和实验相结合的方式,成为探索最佳熔炼次数和熔区移动速度组合,以达到最高纯化效率的有效研究手段。德国的贺利氏(Heraeus)、广东先导、成都中建材、武汉拓材等公司在高纯金属材料制备领域有着丰富的经验。

2.3 其他方法

直拉提纯法即CZ法又称为切克劳斯基法^[66],在高温环境下将粗碲原料熔化后,借助籽晶的提拉作用,经引颈、缩颈、放肩、等径控制、收尾等步骤,使碲晶体从熔体中缓慢生长。在此过程中,由于杂质在晶体与熔体中的分配系数不同,杂质原子倾向于保留在熔体中,而生长出碲晶体则具有相对较低的杂质含量。此方法不仅能够提纯碲,还能获得具有特定晶体结构与优异性能的碲单晶体,为光电器件等应用提供理想的材料基础。然而,该方法对原料的纯度要求较高,原料杂质含量过高会影响晶体生长的质量和提纯效果^[67]。晶体生长过程的控制较为复杂,需要精确控制提拉速度、温度、旋转速度等参数,对人员操作要求较高。

固态电迁移法是基于电场作用下,金属中的杂质原子与碲原子迁移速率差异实现提纯的技术^[68]。由于原子半径、化合价、扩散激活能等因素的差异,碲棒

两端施加直流电场,电流通过时碲原子和杂质原子受到电场力的驱动发生不同速率的迁移。在电场的长时间作用下,杂质原子会逐渐向材料的一端聚集,而另一端则留下纯度更高的碲。目前,该技术在碲提纯方面的研究主要集中于优化电场强度、电流密度和处理时间等关键参数。固态电迁移法能够有效去除碲中迁移特性与基体差异显著的杂质,尤其适用于对电学性能与纯度要求较高的应用场景。

3 工艺对比

碲的提纯和高纯化制备工艺分为化学提纯和物理提纯。化学提纯利用碲和杂质之间化学性质的差异,通过分解、化合、置换、氧化、还原等一系列的化学反应将杂质从主金属中分离;物理提纯利用碲和杂质之间物理性质的差异,通过蒸发、升华、冷凝等方式将杂质分离。不同提纯工艺对比分析见表2。由表2可知:化学沉淀法易于大规模生产,普遍适用于99.9 %及以下碲产品的提纯。电解精炼法能制备≤99.99 %精碲,但难以制备出99.999 %及以上的高纯碲产品;氢化法仅适用于≥99.999 %高纯碲深度脱硒工序,应用范围较窄。物理提纯在去除特定杂质方面具有独特优势,纯度涵盖99 %~99.999 99 %碲。区域熔炼法的原料纯度需≥99.99 %,通过增加区熔次数,降低熔区移动速率等手段可制备99.999 99 %及以上超高纯碲,但生产周期长,生产效率低;真空蒸馏法原料纯度为99 %~99.99 %碲,可制备纯度为≤99.999 9 %碲;直拉提纯法可制备高纯度单晶碲,但操作难度较高;固态电迁移法提纯周期长,适用于终端提纯。

表2 不同提纯工艺对比分析

Table 2 Comparative analysis of different purification processes

	工艺	适用范围	优势	劣势	使用场景
化学提纯	化学沉淀法	含碲原、料粗碲提纯制备 99 %~99.9 %碲	设备简单,成本低,适合大规模预处理,可脱除 Cu、Fe、Ni 等	Se、Pb 杂质脱除和产品纯度提升有限,需多次溶解-沉淀循环	铜阳极泥浸出液中碲的初步富集纯化
	溶剂萃取法	含碲原、料粗碲提纯制备 99 %~99.9 %碲	设备简单,高选择性分离 Se、As, 适合处理低浓度碲溶液	存在有机溶剂安全隐患,萃取剂需定期更换,产品纯度有限	从复杂多金属溶液中回收碲
	电解精炼法	99 % 粗碲提纯制备 99.9 %~99.99 %碲	适合大规模生产,纯度较高,经济效益较好	对原料有一定要求, Pb、Bi 等脱除效果较差且存在环境风险	精碲的规模化生产
	氢化法	99.999 %碲提纯制备>99.999 9 %高纯碲	高效除硒效果好、流程短、无化学试剂污染、可制备超高纯碲(7N)	原料要求高、尾气剧毒,需严格尾气处理,存在安全隐患	高端半导体器件用碲制备
	真空蒸馏法	99 % 粗碲提纯制备≥99.99 %~99.999 9 %碲	高效脱除高沸点杂质,成本较低、绿色环保、无污染	对饱和蒸气压相近的杂质去除效果不佳、处理量相对较小	光伏级碲提纯
	区域熔炼法	99.99 %~99.999 %碲提纯制备≥99.9999 %高纯碲	间隙杂质有效分离、杂质深度脱除、可制备超高纯碲	设备较为复杂、产能低、能耗较高、部分杂质去除效果不佳	半导体级碲单晶制备
物理提纯	直拉提纯法	99.999 %高纯碲提纯制备≥99.999 9 %高纯单晶碲	可同步实现深度提纯与晶体生长	对原料纯度要求高、设备成本高、单次处理量有限	光电探测器用碲单晶材料
	固态电迁移法	≥99.999 %高纯碲提纯制备≥99.999 9 %高纯碲	无废水、废气排放,对 Se、Pb、Bi 等难除杂质去除效果较好	提纯周期长、高能耗、设备复杂度高、不适用于高杂质含量原料	红外探测器用高纯碲单晶、碲基半导体材料的前驱体

为克服单一制备方法的局限性,联合工艺可充分发挥各方法的优势,提高产品的纯度和质量,同时降低生产成本。ALIREZA 等^[69]使用高压釜在压力 8×10^5 Pa 和温度 120 ℃ 的条件下,采用 O_2 和 H_2O_2 等氧化剂辅助硫酸浸出碲和其他杂质,生成 Cu_2Te 沉淀,碱浸后通过电沉积至不锈钢阴极上实现纯化。高远等^[70]以 99.99 % 碲为原料,通过水平真空蒸馏炉使杂质金属冷凝至不同温度区域实现分离,由于硒、碲饱和蒸气压过于相近,难以完全分离,采用通氢气除硒后制备 99.999 % 高纯碲。研究人员将真空蒸馏与真空电磁精炼技术相结合,在电磁悬浮状态下,利用电磁力和电磁感应的混合旋转效应对粗金属进行加热、混合和蒸馏,通过电磁悬浮真空蒸馏或脱氧蒸馏来提高产品的纯度和冶炼效率、降低成本且避免坍塌对产品的污染^[71]。刘斯琦^[72]采用真空蒸馏和区域熔炼相结合的方法提纯碲,碲纯度可提高至 5N。

4 结 语

稀散金属碲的高纯化是半导体、光伏及红外探测器等高端产业的关键环节,目前主流工艺包括化学沉淀法、溶剂萃取法、电解精炼法、氢化法、真空蒸馏法、区域熔炼法、直拉提纯法和固态电迁移法等。化学沉淀法生产成本低、易工业化生产,但仅适用于粗金属初步提纯、纯度受限($\leq 99.9\%$)、易引入杂质且环境污染风险大;溶剂萃取法分离效率高、选择性好,尤其适用于碲分离,适合处理低品位物料,但主要存在试剂消耗与成本问题,以及易造成二次污染;电解精炼法可制备精碲($\leq 99.99\%$),但电解液体系稳定性差,杂质敏感度较高且需进行废液处理,深度纯化需结合其他工艺;氢化法通过通入氢气脱氧除硒实现深度提纯,却受限于高温高压条件与氢气安全隐患;真空蒸馏法具备大规模制备高纯度碲的潜力(99.99 % ~ 99.999 9 %),但 Se、Na、S 等物化性质相似杂质难脱除;区域熔炼法可制备超高纯碲,但单批次处理量受限,生产周期长,需通过多炉工作以提升产率;直拉提纯法可制备高纯单晶材料,需依赖超高纯度原料及晶体生长过程的稳定性控制,即维持平坦或微凸的固液界面是获得低缺陷单晶的关键;固态电迁移法通常用于超高纯碲中痕量杂质分离,追求极致纯度,但效率极低、耗时长且产量小,仅适用于特种需求领域。因此,构建“化学预富集—物理深度提纯”耦合提纯工艺,已成为突破单一方法局限性的重要研究方向。此外,分子蒸馏、激光辅助区熔、磁场控晶等新兴技术有望突破传统瓶颈,推动碲纯化向高效、低耗、高安全性方向发展,以满足半导体与新能源产业对高纯或超高

纯碲的迫切需求。

[参 考 文 献]

- [1] CHEIKH D, HOGAN B E, VO T, et al. Praseodymium telluride: A high-temperature, high-ZT thermoelectric material [J]. *Joule*, 2018, 2(4): 698–709.
- [2] POKHREL D, BASTOLA E, PHILLIPS A B, et al. Aspect ratio controlled synthesis of tellurium nanowires for photovoltaic applications [J]. *Materials Advances*, 2020, 1(8): 2 721–2 728.
- [3] 周剑琪, 李欢. 与花岗岩、伟晶岩有关的稀散元素(铜、镓、锗、碲)成矿研究进展及展望 [J]. *黄金*, 2024, 45(7): 60–73.
- [4] LI Z D, QIU F X, TIAN Q, et al. Production and recovery of tellurium from metallurgical intermediates and electronic waste—A comprehensive review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 366: 132796.
- [5] SHEN P, YANG Q K, ZHANG D, et al. Application of tellurium in free-cutting steels [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2018, 25(8): 787–795.
- [6] BAI Y, WANG J, LIU W, et al. Tellurium-induced reduction in heat susceptibility of gear steel during high-temperature carburizing [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2024, 55(6): 1–12.
- [7] QIU G, ADAM C, NIU C, et al. The resurrection of tellurium as an Elemental two-dimensional semiconductor [J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2022, 6(1): 17.
- [8] YANG Y F, XU M K, JIA S J, et al. A new opportunity for the emerging tellurium semiconductor: Making resistive switching devices [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6081.
- [9] LUO M S, MA Z W, ZHANG Z L, et al. Preparation of semiconductor zinc telluride by photoelectrochemical deposition [J]. *Journal of Central South University*, 2022, 29(9): 2 899–2 910.
- [10] SCHNEIDER J, DUDKA T, XIONG Y, et al. Aqueous-based cadmium telluride quantum dot/polyurethane/polyhedral oligomeric silsesquioxane composites for color enhancement in display backlights [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 13 391–13 398.
- [11] LUO Q H, TANG G W, SUN M, et al. Single crystal tellurium semiconductor core optical fibers [J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(4): 1 072–1 082.
- [12] SHIMPI T M, DRAYTON J, SWANSON D E, et al. Properties of nitrogen-doped zinc telluride films for back contact to cadmium telluride photovoltaics [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(8): 5 112–5 120.
- [13] DESHMUKH S, MISKIN C, PRADHAN A A, et al. Solution processed fabrication of Se-Te alloy thin films for application in PV devices [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(3): 3 275–3 281.
- [14] 杨静, 田静, 麻瑞苒, 等. 卡尔多炉熔炼渣浮选试验研究 [J]. *黄金*, 2018, 39(9): 61–65.
- [15] LI Z C, LIU D C, ZHA G Z, et al. Efficient separation and recovery of tellurium and copper from high-value-added industrial copper telluride slag by a sustainable process [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(2): 738–752.
- [16] FAN J L, WANG G, LI Q, et al. Extraction of tellurium and high purity bismuth from processing residue of zinc anode slime by sulfation roasting-leaching-electrodeposition process [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194: 105348.

- [17] SHEN Y K, XU S H, FENG W Y, et al. An efficient hydrometallurgical process for extracting tellurium from copper telluride slag[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2022, 53(5): 2 838–2 851.
- [18] GUO X Y, XU Z P, LI D, et al. Recovery of tellurium from high tellurium-bearing materials by alkaline sulfide leaching followed by sodium sulfite precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 355–361.
- [19] 付玉平, 巩佃涛, 郭兆松. 某含碲难浸金矿石强碱预处理—氰化浸出试验研究[J]. *黄金*, 2022, 43(2): 90–93.
- [20] 汪景歧, 张承泰. 含碲金精矿氰化浸出的试验研究[J]. *黄金*, 1996, 17(5): 28–32.
- [21] 张焕然. 铜阳极泥脱铜脱硒处理工艺研究及应用[J]. *黄金*, 2022, 43(10): 74–77.
- [22] 邓成虎. 铂钯精矿预处理脱硒碲试验研究[J]. *黄金*, 2011, 32(5): 39–41.
- [23] 中华人民共和国工业和信息化部. 碲锭: YS/T 222—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [24] 中华人民共和国工业和信息化部. 高纯碲: YS/T 817—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [25] 中华人民共和国工业和信息化部. 超高纯碲: YS/T 1192—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [26] TIAN Q H, LI J, GUO X Y, et al. Efficient electrochemical recovery of tellurium from spent electrolytes by cyclone electrowinning[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2021, 7(1): 1–19.
- [27] 田庆华, 何志强, 郭学益, 等. 区域熔炼制备高纯金属研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(10): 3 321–3 336.
- [28] LIANG X, XIONG Y H, SONG Y, et al. Recycling of copper telluride from copper anode slime processing: Toward efficient recovery of tellurium and copper[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 196: 105436.
- [29] RAO S, LIU Y, WANG D X, et al. Pressure leaching of selenium and tellurium from scrap copper anode slimes in sulfuric acid-oxygen media[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123989.
- [30] SARANGI C K, SHEIK A R, MARANDI B, et al. Recovery of tellurium from waste anode slime containing high copper and high tellurium of copper refineries[J]. *Sustainability*, 2023, 15(15): 11919.
- [31] 冯振华, 安莲英, 刘晓元. 用溶剂萃取法从碲铋矿盐酸浸出液中分离碲(IV)与铁(III)的试验研究[J]. *湿法冶金*, 2012, 31(3): 165–169.
- [32] MAHMOUDIANI F, MILANI S A, HORMOZI F, et al. Separation of selenium(IV) and tellurium(IV) from nitric acid medium by solvent extraction using CYANEX 301[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2021, 19(4): 1–8.
- [33] 赵坚, 丁成芳, 胡海南, 等. 萃取法从铜阳极泥制备的碲化铜中回收碲[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2012, 40(4): 1–3, 34.
- [34] XU Z P, GUO X Y, TIAN Q H, et al. Electrodeposition of tellurium from alkaline solution by cyclone electrowinning[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 193: 105316.
- [35] ZHONG J, WANG G, FAN J L, et al. Optimization of process on electrodeposition of 4N tellurium from alkaline leaching solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 176: 17–25.
- [36] 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [37] 王英, 陈少纯, 顾珩. 高纯碲的制备方法[J]. *广东有色金属学报*, 2002(增刊1): 51–54.
- [38] FRANTZ C, VICHÉRY C, MICHLER J, et al. Electrodeposition of PbTe thin films: Electrochemical behavior and effect of reverse pulse potential[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 490–496.
- [39] 赖建林, 钱勇, 蔡春秀. 碲粉电解精炼过程中面积电流对电碲质量的影响[J]. *湿法冶金*, 2004, 23(3): 160–162.
- [40] 李守荣, 李银丽, 李彦龙, 等. 粗二氧化碲精制及电解法制备精碲工艺试验研究[J]. *甘肃冶金*, 2023, 45(1): 108–112.
- [41] KWIECIŃSKA A M, KUTYA D, KOCZYK-SIEDLECKA K, et al. Electrochemical analysis of co-deposition cobalt and selenium[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 848: 113278.
- [42] CHEW P. Preparation of tin seleno telluride thin films by potentiostatic and pulse electrodeposition techniques[D]. *Seri Kembangan: Universiti Putra Malaysia*, 2015.
- [43] 许顺磊, 柳忠琪, 常意川, 等. 高纯金属碲及其氧化物的制备方法概述[J]. *船电技术*, 2019, 39(5): 46–50.
- [44] 曹欢. 伴生碲资源回收提取与高纯碲生产[J]. *湖南有色金属*, 2023, 39(6): 35–38, 46.
- [45] NIELSEN S, HERITAGE R J. A method for the purification of selenium[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 106(1): 39.
- [46] SUN Z M, ZHENG Y J. Preparation of high pure tellurium from raw tellurium containing Cu and Se by chemical method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(3): 665–672.
- [47] XIE J B, WU J P, LIU C Z, et al. Deep removal of Sn, Pb, and Sb in refined indium by vacuum distillation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129554.
- [48] LI G L, LI L, MIAO R Y, et al. Research on the removal of impurity elements during ultra-high purification process of terbium[J]. *Vacuum*, 2016, 125: 21–25.
- [49] ZHANG X F, LIU D C, JIANG W L, et al. Application of multi-stage vacuum distillation for secondary resource recovery: Potential recovery method of cadmium telluride photovoltaic waste[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(4): 6 977–6 986.
- [50] LI D S, DAI Y N, YANG B, et al. Purification of indium by vacuum distillation and its analysis[J]. *Journal of Central South University*, 2013, 20(2): 337–341.
- [51] XIONG N, FRIEDRICH S, MOHAMED S R, et al. The separation behavior of impurities in the purification of high-purity magnesium via vacuum distillation[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8(4): 1 561–1 572.
- [52] WANG Y W, PENG J P, DI Y Z. Separation and recycling of spent carbon cathode blocks in the aluminum industry by the vacuum distillation process[J]. *JOM*, 2018, 70(9): 1 877–1 882.
- [53] ZHA G Z, WANG Y K, CHENG M Q, et al. Purification of crude selenium by vacuum distillation and analysis[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 2 926–2 933.
- [54] PRASAD D S, MUNIRATHNAM N R, RAO J V, et al. Purification of tellurium up to 5N by vacuum distillation[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(16): 2 035–2 038.
- [55] ALI S, PRASAD D, MUNIRATHNAM N, et al. Purification of tellurium by single-run multiple vacuum distillation technique[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 43(3): 263–267.

- [56] VOLODIN V N, TREBUKHOV S A, BURABAEVA N M, et al. Melt-gas phase equilibria and state diagrams of the selenium-tellurium system [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017, 91(5): 800–804.
- [57] HUANG D X, JIANG W L, XU B Q, et al. Purification of metallurgical-grade crude tellurium based on viscous distillation and gas-phase separation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(3): 1 037–1 048.
- [58] 张昵, 李辉. 高硒碲一次真空蒸馏脱硒、钠制备高纯碲工艺探究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 51–56.
- [59] LIANG D, TIAN Y, YANG B, et al. One-step preparation of high purity magnesium by vacuum distillation technology [J]. Vacuum, 2021, 192: 110464.
- [60] DENG J H, ZHANG Y W, JIANG W L, et al. Harmless, industrial vacuum-distillation treatment of noble lead [J]. Vacuum, 2018, 149: 306–312.
- [61] LIU Y, LIU W, ZHOU Q, et al. An initio study of thermodynamic and fracture properties of CrFeCoNiMn_x ($0 \leq x \leq 3$) high-entropy alloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 498–506.
- [62] ZAIQUR A, ZAHRAMAN K, ROUMIE M, et al. Purification of tellurium to nearly 7N purity [J]. Materials Science & Engineering B, 2006, 131(1/2/3): 54–61.
- [63] MUNIRATHNAM N R, PRASAD D S, SUDHEER C, et al. Preparation of high purity tellurium by zone refining [J]. Bulletin of Materials Science, 2002, 25(2): 79–83.
- [64] TIAN Q H, HE Z Q, XU Z P, et al. Experimental analysis of high purity tellurium prepared by zone refining [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2024, 55(2): 772–781.
- [65] MUNIRATHNAM N R, PRASAD D S, RAO J V, et al. High purity tellurium production using dry refining processes [J]. Bulletin of Materials Science, 2005, 28(4): 309–311.
- [66] ISIK M, GASANLY N M, DARVISHOV N H, et al. Effect of temperature on band gap of PbWO_4 single crystals grown by czochralski method [J]. Physica Scripta, 2022, 97(4): 045803.
- [67] TRUKHANOV E, FRITZLER K, VASILENKO A, et al. Dislocation structure of Ge crystals grown by low thermal gradient Czochralski technique [J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 468: 457–461.
- [68] 张小伟, 苗睿瑛, 周林, 等. 稀土金属提纯研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(3): 385–394.
- [69] ALIREZA M, SINA S, MOHAMMAD M, et al. Selective separation and recovery of tellurium from copper anode slime using acidic leaching and precipitation with cuprous ion [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(4): 1–13.
- [70] 高远, 吴昊, 程华月, 等. 真空蒸馏法制备高纯碲 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(1): 20–22.
- [71] CHEN M B, WANG X M, LIU R P, et al. Methods and equipment of vacuum and electromagnetism suspending distillation for fine of nonferrous metals [J]. Advanced Materials Research, 2011, 1 336 (295/296/297): 1 150–1 155.
- [72] 刘斯琦. 碲的真空蒸馏—区域熔炼提纯的研究 [D]. 锦州: 辽宁工业大学, 2015.

Research progress and prospects of high-quality purification for scattered metal tellurium

Zhang Jirun¹, You Jun¹, Zhu Chunliang¹, Liu Jiachen¹, Liu Wenfu¹, Cui Xuan²,

Meng Chaosong², Xu Zhipeng², Tian Qinghua²

(1. Southwest Copper Branch, Yunnan Copper Co., Ltd.;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University)

Abstract: As a key material for semiconductors, photovoltaic devices, and infrared detectors, the high-quality purification technology of scattered metal tellurium (Te) directly affects the performance and reliability of downstream products. The research progress of mainstream purification processes was systematically reviewed, including chemical purification (chemical precipitation, solvent extraction, electrorefining, and hydrogenation) and physical purification (vacuum distillation, zone melting, Czochralski purification, and solid-state electromigration). The applicable scope, advantages, disadvantages, and existing problems of each process were thoroughly discussed, and prospects for future research priorities in high-purity Te preparation were provided. The aim is to promote the optimization and development of high-purity Te preparation technology through a comprehensive review, establish an efficient, low-consumption, and safe Te purification system, and provide core material support for the new generation of electronic information and clean energy industries.

Keywords: high-purity tellurium; electrorefining; vacuum distillation; zone melting; Czochralski purification; solid-state electromigration; coupled process