

氢氟酸体系锰杂质络合机制: 基于DFT的配位结构与反应路径解析

田 阳¹, 郭其景¹, 杨华春², 刘海霞², 薛峰峰², 易 浩¹, 宋少先¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070;

2. 多氟多新材料股份有限公司, 焦作 454006)

摘要 针对电子级氢氟酸中痕量杂质反应机理不明晰的问题, 以氟锰酸盐类金属络合物为研究对象, 通过密度泛函理论(DFT)计算, 研究了氢氟酸体系中痕量杂质 Mn 与其它金属杂质离子(以 Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺ 为典型的一、二、三价杂质离子)的反应路径, 结合静电荷分布、差分电荷密度及结合能计算等手段, 揭示了反应产物(AlMnF₈, CaMnF₆, NaMnF₆)的稳定性及其与氢氟酸(HF)分离的潜力. 结果表明, Al³⁺与 Mn 反应生成的 AlMnF₈ 具有最低的体系总能量(-30.878 eV), 结构最稳定; 对结合能的分析进一步证实, AlMnF₈ 与 HF 的结合能绝对值(0.488 eV)低于 NaMnF₆(0.758 eV)和 CaMnF₆(0.798 eV), 表明其在 HF 溶液中更易通过物理分离方式脱除. 为电子级氢氟酸中痕量锰络合物的高效去除提供了理论依据.

关键词 电子级氢氟酸; 密度泛函理论计算; 氟锰酸盐; 痕量杂质去除

中图分类号 O641.4; TQ111

文献标志码 A

doi: 10.7503/ejcu20250189

Complexation Mechanism of Manganese Impurities in Hydrofluoric Acid System: DFT-based Ligand Structure and Reaction Pathway Analysis

TIAN Yang¹, GUO Qijing¹, YANG Huachun², LIU Haixia²,

XUE Fengfeng², YI Hao^{1*}, SONG Shaoxian¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology,

Wuhan 430070, China;

2. Do-Fluoride New Materials Co., Ltd., Jiaozuo 454006, China)

Abstract Aiming to address the unclear reaction mechanisms of trace impurities in electron-grade hydrofluoric acid, this study focuses on fluoromanganate-like metal complexes. The reaction pathways of trace impurity manganese (Mn) and other metal impurity ions (sodium [Na⁺], calcium [Ca²⁺], and aluminum [Al³⁺], representing typical mono-, di-, and tri-valent impurity ions) within the hydrofluoric acid system were investigated through density functional theory (DFT) calculations. By DFT combined with analyses of electrostatic charge distributions, differential charge density and binding energy calculations, the stability of the reaction products (AlMnF₈, CaMnF₆, NaMnF₆) and their potential for separation from hydrofluoric acid (HF) were revealed. The results show that AlMnF₈, generated by the reaction of Al³⁺ with Mn, has the lowest total system energy (-30.878 eV) and the most stable structure; the binding energy analysis further confirms that the absolute value of the binding energy of AlMnF₈ with HF (0.488 eV) is lower than that of NaMnF₆ (0.758 eV) and CaMnF₆ (0.798 eV), which suggests that it can be more easily detached

收稿日期: 2025-07-07. 网络首发日期: 2025-10-17.

联系人简介: 易 浩, 男, 博士, 副教授, 主要从事矿物加工和矿物材料等方面的研究. E-mail: yihao287@whut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFC2904805)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFC2904805).

from HF solution by physical separation. This study provides a theoretical basis for the efficient removal of trace manganese complexes in electronic grade HF.

Keywords Electronic grade hydrofluoric acid; Density functional theory calculation; Fluoromanganate; Trace impurity removal

电子级氢氟酸(Electronic grade hydrofluoric acid, EG-HF), 又称高纯氢氟酸, 是一种具有强腐蚀性的无机酸, 其外观呈无色透明至淡黄色^[1]. 凭借优异的蚀刻选择性与清洗能力^[2], EG-HF已被广泛应用于半导体制造、集成电路、液晶显示等战略性新兴产业^[3], 成为支撑现代高端制造不可或缺的关键基础材料. 行业统计数据显示, 半导体产业对EG-HF的需求量占其总消费量的70%以上^[4]. 根据国际标准, EG-HF按纯度等级分为EL, UP, UPS, UPSS和UPSSS 5个级别^[5]. 近年来, 我国EG-HF行业取得了突破性进展, 主流生产工艺已经稳定达到UPSS级, 以多氟多、中巨芯为代表的头部企业更是实现了UPSSS级产品的规模化生产^[6]. 随着半导体技术向更高制程(3 nm以下)发展, EG-HF的纯度要求已提升至ppb(10^{-9})乃至ppt(10^{-12})级^[7]. 在此背景下, 痕量金属杂质离子(如Fe, Na, K等)和非金属杂质(如As, SO₂等)的绿色高效去除, 仍是制约EG-HF产品品质的关键技术瓶颈. 现有研究表明, 该类杂质不仅会引发半导体表面缺陷和线路短路等问题^[8], 还会显著降低器件的可靠性和使用寿命^[9]. 因此, 开发高效的除杂技术已成为当前EG-HF研究的重点方向.

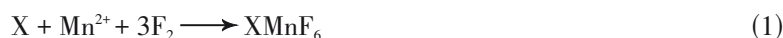
EG-HF中的杂质可分为低沸点杂质、痕量金属杂质和有机污染物3类. 针对砷等低沸点杂质的去除, 目前, 主要采用过氧化氢氧化法、高锰酸钾氧化法^[10]、氟气氧化法以及高分子螯合剂-混合床阴阳离子体系吸附法^[4]等. 其中, 氟气氧化法因其除杂效率高、无二次污染引入等优势而备受关注^[11]. 然而, 在氟气氧化过程中, 部分痕量金属杂质(如Mn, Cr, Fe, Ni等)会与F₂发生副反应, 生成氟锰酸盐、氟铬酸盐和氟铁酸盐等含氟金属络合物. 由于这些杂质产物的结构特性和反应机理尚未明确, 导致常规纯化方法难以有效脱除, 限制了EG-HF纯度的进一步提高. 因此, 深入探究杂质离子在氢氟酸体系中的反应机制, 对开发针对性的痕量杂质去除技术具有重要的理论指导意义.

本文以氢氟酸体系中的杂质Mn为研究对象, 采用密度泛函理论(DFT)系统研究了其与共存的金屬杂质离子(选取Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺分别作为一价、二价和三价金属离子的典型代表)的反应路径; 结合电子密度分布和分子构型分析, 深入揭示了相关反应的动力学规律; 依据结合能计算结果, 探究了锰杂质络合物从氢氟酸体系中分离的可行性, 为开发新型高效除杂技术提供了理论依据.

1 体系相关反应以及计算参数

1.1 反应体系设计

考察了氢氟酸体系中Mn与不同价态金属离子(X=Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺)的络合反应机制. 主要涉及以下反应方程:



部分反应终产物可进一步与过量F₂发生配位, 形成更高配位数的XMnF₈型络合物.

1.2 计算参数设置

采用Materials Studio中的Dmol³模块^[12,13], 基于DFT完成计算. 采用PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函^[14]中的广义梯度近似(GGA)^[15]结合具有极化函数的双数值基集(DNP, 版本3.5)^[16]来计算交换相关反应, 为了提高计算效率, 采用了0.47 nm的全局轨道截断. 采用Grimme等^[17]的半经验含时密度泛函理论(DFT-D)弥散校正方案来描述范德华相互作用. 能量、梯度和位移收敛公差分别为 2.72114×10^{-4} eV, 0.54423 eV/nm和 5×10^{-4} nm. 自洽场(SCF)容差设定为 10^{-6} . 差分电荷密度采用CASTAP模块^[18]进行计算, SCF容差设定为 2.0×10^{-6} , 自定义能量限制为500 eV. 主要研究内容包括模型的几何优化、反应总能量计算、产物模型结构分析、静电势分析和结合能计算等, 计算中可能的弱相互作用均已考虑, 各模拟条件保持一致.

2 结果与讨论

2.1 反应路径与产物生成机制

2.1.1 MnF_4 与 MnF_6 的生成及其结构特征 在初始反应中, Mn首先与 F_2 生成 MnF_2 , 随后与过量 F_2 进一步结合, 形成中间产物 $\text{MnF}_3\text{-F}$ [图1(A)和(B)]. 由于 $\text{MnF}_3\text{-F}$ 中游离氟原子的空间取向不同, 生成的 MnF_4 呈现出平面型和四面体型两种异构体. 平面型 MnF_4 具有典型的 D_{4h} 对称性, Mn—F键长约为0.1775 nm, F—Mn—F键角为 90° [图2(A)]. 其平面结构中, 锰原子位于分子平面中心[图2(A')], 静电势较高, 可与其它物质继续反应. 在四面体型 MnF_4 中, Mn—F键长约为0.1748 nm, F—Mn—F键角接近理想四面体结构的 109° , 4个氟原子分布于四面体的4个顶点[图2(B)]. 其静电势分布图显示, 静电势较高的区域(Mn周围)被电势较低的区域(F原子)包裹, 整体呈现出外层电势较低的特征[图2(B')]. 对比这两种结构发现, 平面型 MnF_4 的键能较弱, 且中心电势高, 具有较强的反应活性, 易与 F_2 进一步结合; 而四面体型 MnF_4 的结构更加稳定, 键能更强, 外层电势较低, 对带正电的金属离子具有一定的吸引作用.

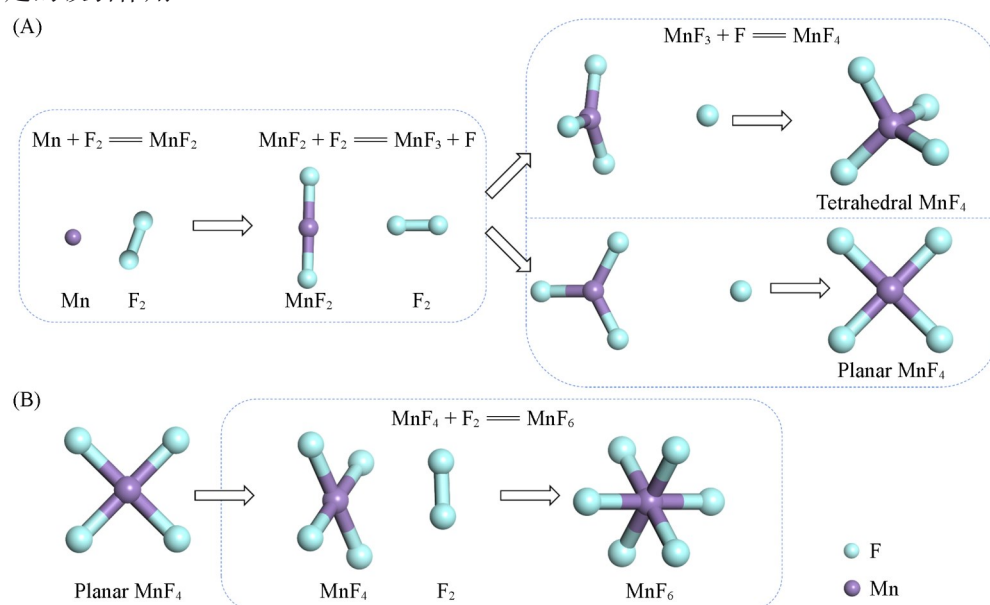


Fig. 1 Formation of MnF_4 (A) and MnF_6 (B)

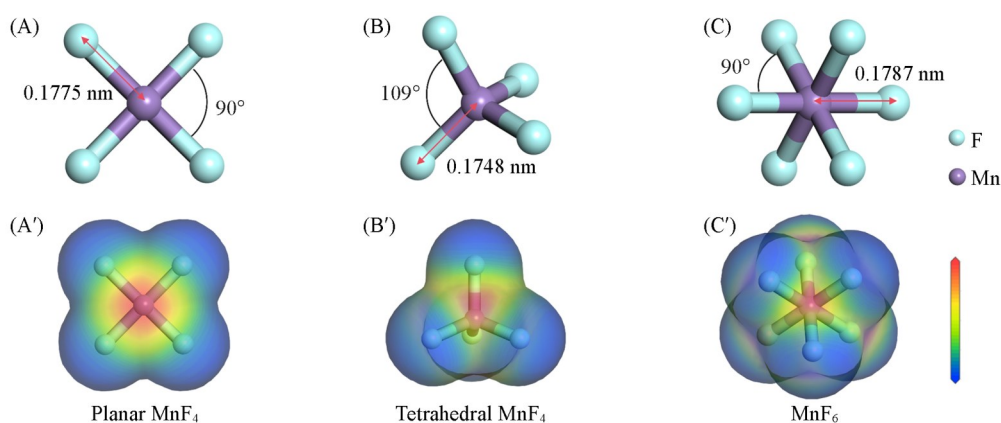


Fig. 2 Structures(A—C) and electrostatic potentials(A'—C') of the basic complexes of planar MnF_4 (A, A'), tetrahedral MnF_4 (B, B') and MnF_6 (C, C')

Note: in electrostatic potential maps, red regions indicate positive charge enrichment and high electrostatic potential; blue regions indicate negative charge enrichment, high electron density, and low electrostatic potential.

根据结构特性,平面型 MnF_4 可继续与特定位置的 F_2 反应生成正八面体结构的 MnF_6 [图 2(C)], 该结构中 $\text{Mn}-\text{F}$ 键长相较于平面型 MnF_4 略有增加, 约为 0.1787 nm, 但键角基本保持不变. 静电势分析表明, MnF_6 结构电势内高外低, 外层电负性强, 可与杂质金属离子发生反应 [图 2(C')].

2.1.2 金属离子 (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) 配位反应 在 Na^+ 反应体系中, 前述反应所得的四面体型 MnF_4 和八面体型 MnF_6 均可与 Na^+ 发生配位作用. 具体而言, 在 MnF_4 参与的路径中, MnF_4 首先与 Na 结合生成中间产物 NaMnF_4 , 随后与 F_2 进一步结合形成最终产物 NaMnF_6 [图 3(A)]; 而在 MnF_6 与 Na^+ 的配位中, MnF_6 可直接与 Na 生成相同的终产物 NaMnF_6 [图 3(B)]. 两种路径形成的 NaMnF_6 结构相同, 其中, Na 与 3 个 F 原子配位, $\text{Na}-\text{F}$ 键长约为 0.2270 nm [图 4(A)]. 通过静电势分析发现, Na 周围呈现较高的静电势, 而电子主要集中分布于 MnF_6 部分, 导致电势分布呈现明显的不均匀性 [图 4(B)].

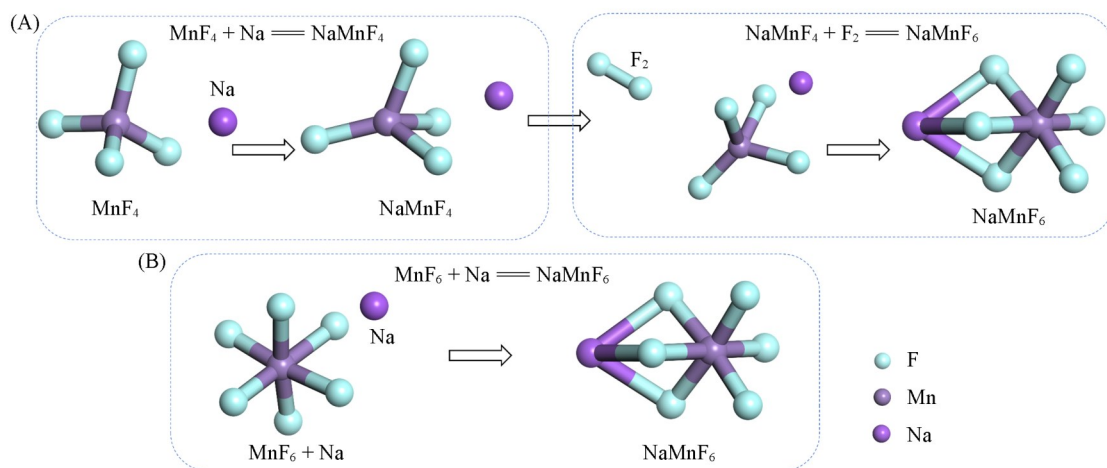


Fig. 3 Coordination pathways of Na^+ with MnF_4 (A) and MnF_6 (B)

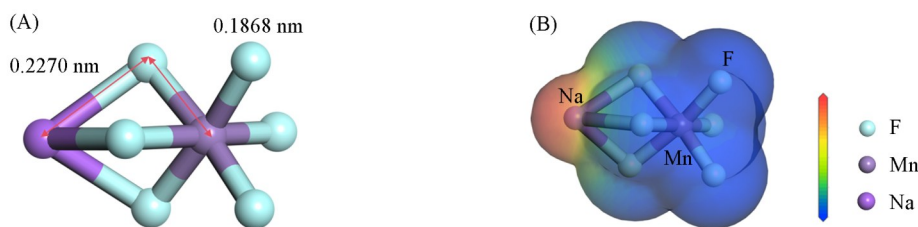


Fig. 4 Chemical structure(A) and electrostatic potential(B) of NaMnF_6

在 Ca^{2+} 反应体系中, Ca^{2+} 与 MnF_4 和 MnF_6 的反应过程与 Na^+ 体系类似, 可生成 CaMnF_6 [图 5(A) 和 (B)]. 然而, 与 Na^+ 体系不同的是, CaMnF_6 在与过量 F_2 反应后可进一步生成更高配位数产物 CaMnF_8 [图 5(C)]. 结构分析结果表明, CaMnF_6 [图 6(A)] 与 NaMnF_6 [图 4(A)] 具有相似的配位构型, 但 $\text{Ca}-\text{F}$ 键长更短 (0.2097 nm), 表明 Ca 与 MnF_6 单元之间的相互作用更强, 配位结合更紧密. 静电势 [图 6(C)] 显示, Ca 周围存在较高的电势区域, 这解释了其能够继续与 F_2 结合的原因. 在高配位产物 CaMnF_8 的结构中, F_2 的引入使 Ca 达到五配位状态 [图 6(B)], 此时 Ca 周围电势有所降低 [图 6(D)], Ca 与 MnF_6 单元之间 $\text{Ca}-\text{F}$ 键长显著增加 (增大了 0.0361 nm), 结构中 Ca 与 MnF_6 部分的结合更弱.

在 Al^{3+} 反应体系中, Al^{3+} 与 MnF_4 在反应过程中可生成两种不同结构的 AlMnF_6 (α 型和 β 型) 中间产物 [图 7(A)], 而在与 MnF_6 的反应中 [图 7(B)], 仅可生成 AlMnF_6 (α) 结构. 虽然两种 AlMnF_6 (α 和 β) 在结构上存在差异, 但二者均可进一步与 F_2 结合生成高配位终产物 AlMnF_8 [图 7(C)]. 详细的结构分析表明, AlMnF_6 (α) 具有沿 $\text{Al}-\text{F}-\text{Mn}-\text{F}$ 平面的上下对称性, 其中 MnF_4 单元呈三维构型, $\text{F}-\text{Mn}-\text{F}$ 键角较大 (约 115°), 键长略长 (0.1772 nm) [图 8(A)]; 而 AlMnF_6 (β) 的 MnF_4 部分呈平面构型, 键角较小 (99°), $\text{Mn}-\text{F}$ 键长为 0.1753 nm [图 8(B)], 结构稳定性略优于 α 型. 当进一步与 F_2 配位形成 AlMnF_8 后 [图 8(C)], Mn 原子达到六配位饱和状态, $\text{Al}-\text{F}$ 和 $\text{Mn}-\text{F}$ 键长普遍缩短, 键能更大, 结构稳定性显

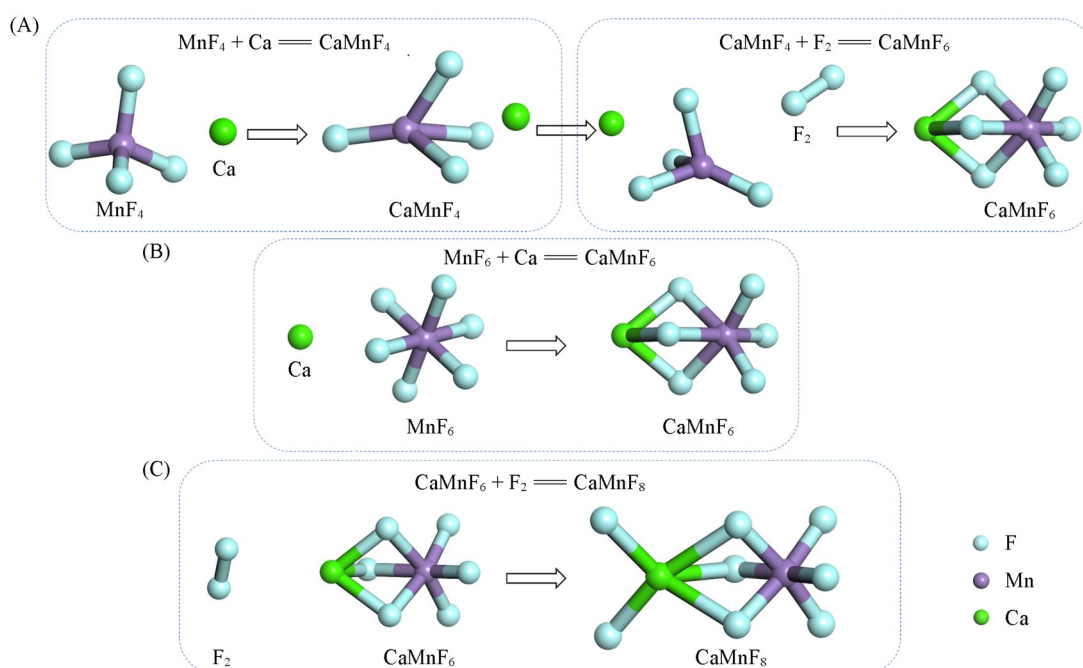


Fig. 5 Coordination pathways of Ca^{2+} with MnF_4 (A) and MnF_6 (B), further reaction of the product(C)

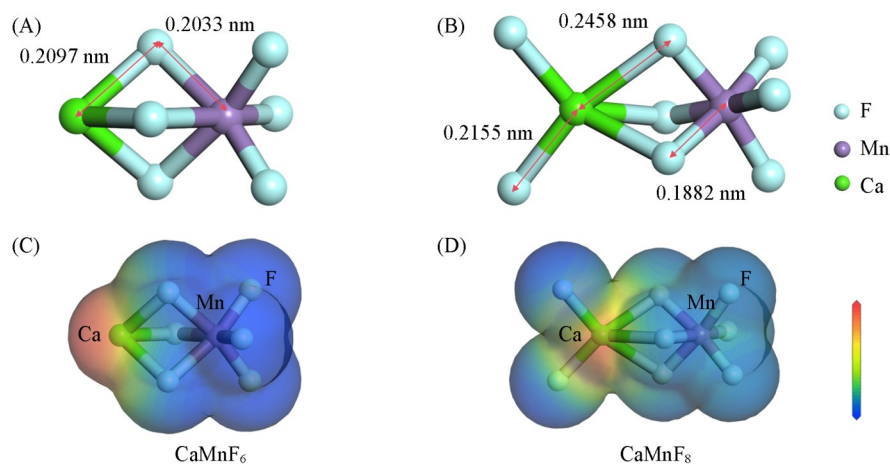


Fig. 6 Chemical structures(A, B) and electrostatic potentials(C, D) of $CaMnF_6$ (A, C) and $CaMnF_8$ (B, D)

著增强。静电势分析显示, $AlMnF_6(\alpha)$ 中静电势分布相对均衡, 正电荷集中在Mn和Al周围[图8(D)], 而F原子区域静电势较低; 而在 $AlMnF_6(\beta)$ 中, Mn原子周围存在明显的电势极值点[图8(E)], 表现出更强的电荷富集性, 有利于其进一步与 F_2 结合。最终产物 $AlMnF_8$ 中, 由于 F_2 的加入, 显著降低了 MnF_4 部分的局部电势, 使整个结构达到更均衡的电荷分布, 从而大幅提高了结构稳定性[图8(F)]。

2.2 反应难易程度与产物稳定性

吉布斯自由能变化(ΔG)^[19]揭示反应发生的难易程度, 其绝对值越大, 反应越容易进行。将不同价态的金属离子(Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+})分别与 MnF_4 和 MnF_6 进行反应[图9(A)和(B), $X=Na, Ca, Al$], 发现当 $X=Al$ 时, 生成的 $XMnF_6$ 型中间产物的 ΔG 绝对值均最大, 说明在相同反应条件下, $AlMnF_6$ 是最容易形成的产物。进一步研究发现, 后续 $XMnF_6$ 向 $XMnF_8$ 的转化仅发生在Ca和Al体系, 且Al体系的反应自由能变绝对值($|\Delta G|$)显著大于Ca体系的, 表明在同类产物中, $AlMnF_8$ 形成过程最易自发进行。

动力学能垒主要通过Dmol³的过渡态检索(TSSearch)实现, 通过计算初始态与过渡态的能量差来反映。对反应物和产物进行结构优化, 检索过渡态, 均未成功, 表明该系列反应中不存在过渡态。

产物稳定性通过体系总能量来评估。基于Dmol³计算得到各产物总能量, 以初始反应物能量为基

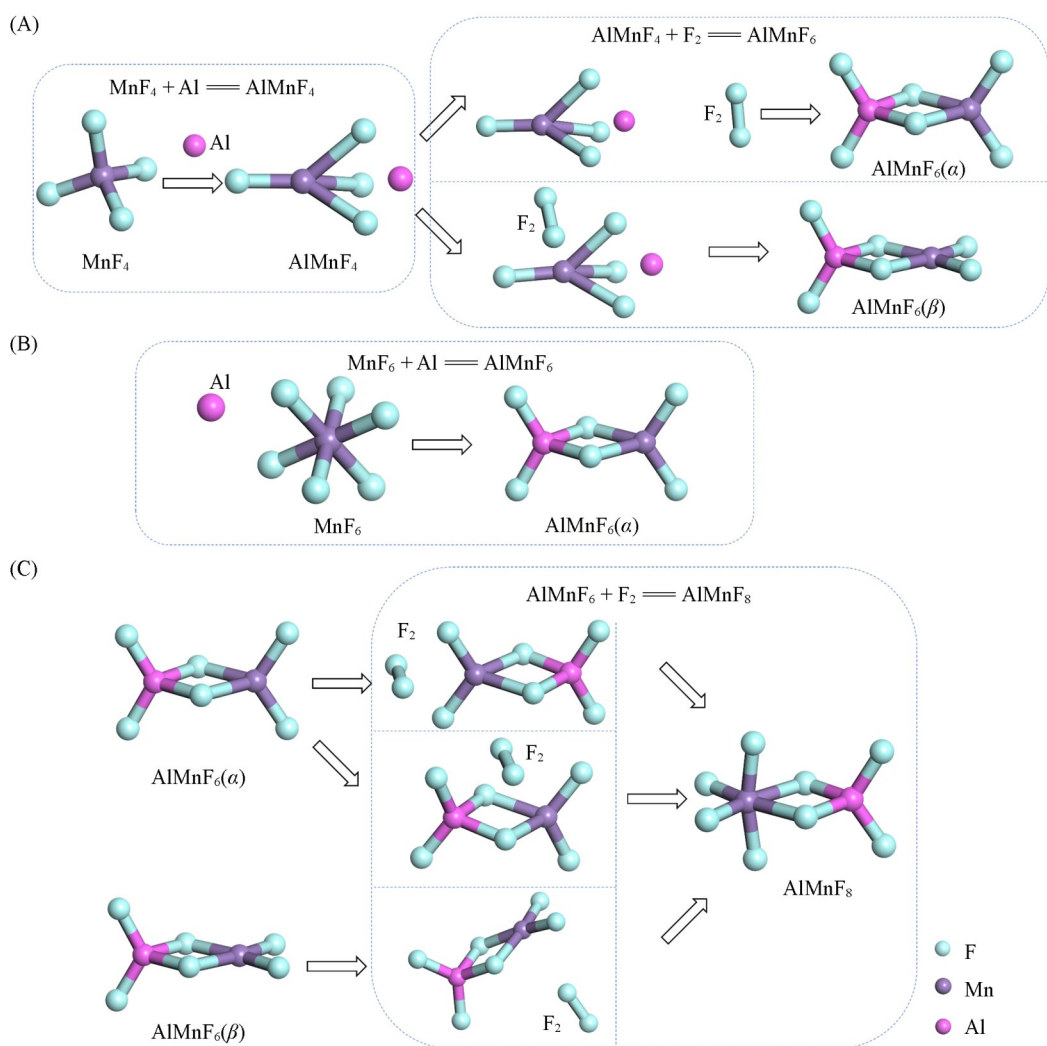


Fig. 7 Reaction pathways of Al^{3+} with MnF_4 (A) and MnF_6 (B), further reaction of the products(C)

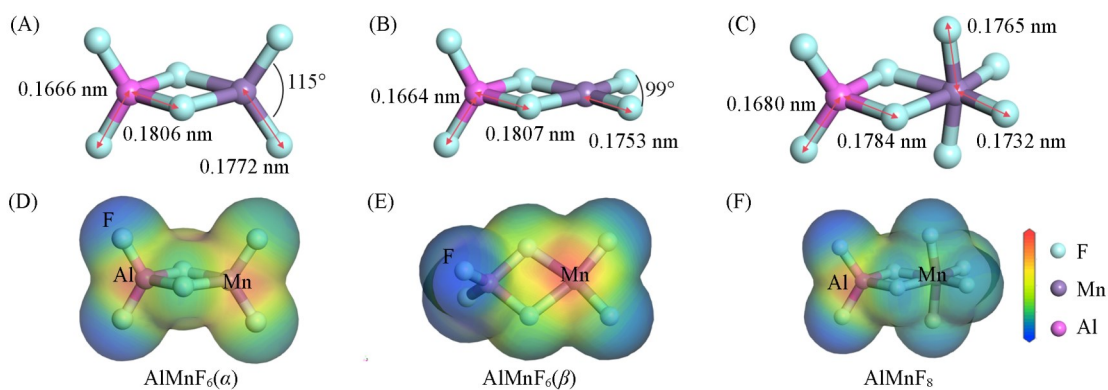


Fig. 8 Structures(A—C) and electrostatic potentials(D—F) of $AlMnF_6(\alpha)$ (A, D), $AlMnF_6(\beta)$ (B, E) and $AlMnF_8$ (C, F)

准, 获得各阶段产物的相对总能量. 相对总能量越低, 说明产物结构越稳定. 结合图 10(A)和(B), 对于 $XMnF_6$ 和 $XMnF_8$ 型产物, 在相同反应条件下, Al—Mn 体系产物的相对能量最低 ($AlMnF_6$: -27.226 eV; $AlMnF_8$: -30.878 eV), 表现出最优的结构稳定性; 而 Na—Mn 体系的相对能量最高 ($NaMnF_6$: -21.622 eV), 其结构稳定性最差. 结合 ΔG 的分析结果可见, 在终产物 $NaMnF_6$, $CaMnF_6$ 和 $AlMnF_8$ 中, $AlMnF_8$ 不仅最易形成 ($|\Delta G|$ 最大), 而且具有最佳的热力学稳定性(相对能量最低).

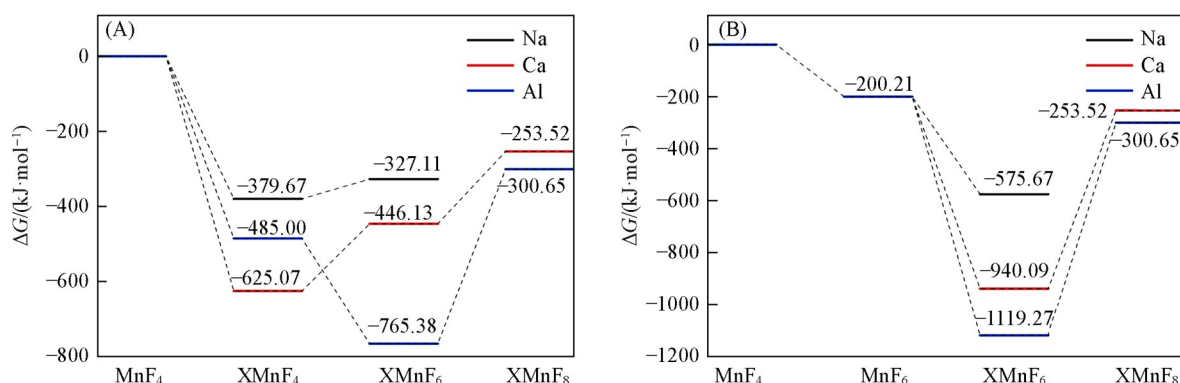


Fig. 9 Free energy changes of products in three reaction stages of the tetrahedral MnF₄(A) and MnF₆(B) structures
X=Na, Ca, Al.

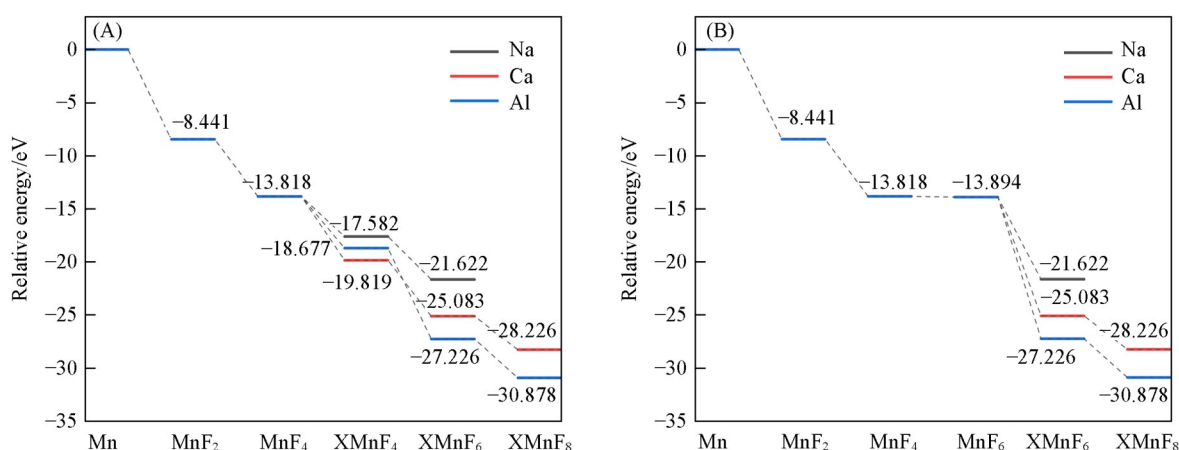


Fig. 10 Relative energy differences of reaction stage products of the tetrahedral MnF₄(A) and MnF₆(B)

2.3 HF 体系中锰杂质络合物的分离潜力

在明确 MnF₄ 与 MnF₆ 与不同金属离子(Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺)的配位反应机制后,进一步评估反应产物(NaMnF₆, CaMnF₆, AlMnF₈)在 HF(氢氟酸)体系中的分离潜力具有重要意义.通过差分电荷密度和结合能探究 3 种最终络合产物与 HF 之间的相互作用,以揭示其在 HF 介质中可能的反应活性和分离行为.

2.3.1 差分电荷密度分析 采用差分电荷密度分析研究 NaMnF₆, CaMnF₆ 和 AlMnF₈ 与 HF 的相互作用特征.差分电荷密度可直观反映体系相互作用前后的电子密度重排情况,进而揭示原子间的成键趋势及电子转移路径^[20].

在 NaMnF₆-HF 体系中[图 11(A)],电子转移现象集中于 HF 分子、Na 原子及其配位 F 原子(NaMnF₆ 结构中)周围 3 个区域. HF 分子中的电子从 H 原子转移至 F 原子,进一步在 Na 原子与 HF 分子中 F 原子[记为 F(I)]之间形成电子富集区域. Na 原子自身电子云变化较小,主要通过静电作用实现配位.在 MnF₆ 部分中,距离 H 原子最近的 F 原子[记为 F(II)]周围电荷密度显著增加,主要是由 H 原子周围和 Mn—F(II)键的电子转移而来.受到 HF 分子极性作用和 Na—F(I)电子富集区的共同影响, Mn 原子附近也发生了一定程度的电子迁移.二维切片图显示,电子积累主要集中在 F(I)和 F(II)附近[图 11(D)],说明新形成的相互作用主要发生在 Na—F(I)以及 H—F(II)之间.

相比于 Na 体系, Ca 体系的相互作用表现出更显著电子重排现象[图 11(B)]. Ca 原子周围电子密度变化显著,电子在 Ca 原子与邻近的两个 F 原子(MnF₆ 单元中)之间积累,形成较强的 Ca—F 相互作用.同时,电子减少区域更大,在 Ca, H 及配位 F[MnF₆ 单元中,记为 F(III)]之间呈带状分布,与之对

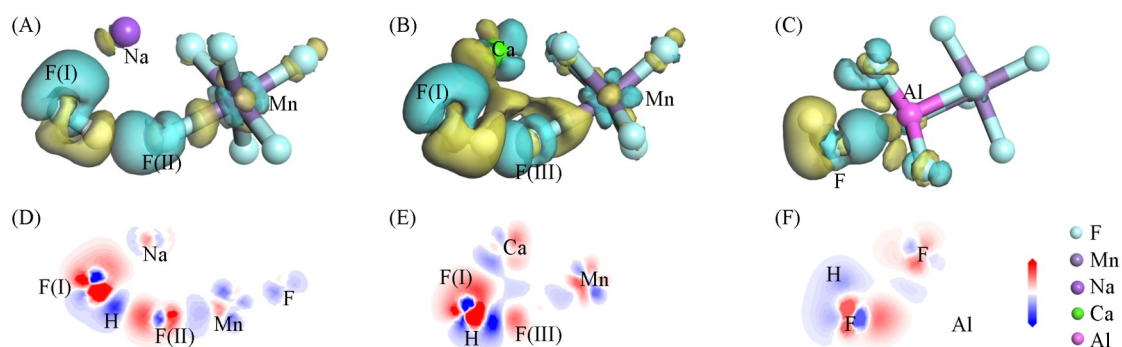


Fig. 11 Differential charge densities(A—C) and two-dimensional differential densities(D—F) of HF-NaMnF₆(A, D), HF-CaMnF₆(B, E) and HF-AlMnF₈(C, F)

Note: in the differential charge density, the blue regions indicate increased charge density, while the yellow regions indicate decreased charge density. In the two-dimensional image, charge density increases from blue to red.

应的是F(I)和F(III)电荷累积区范围变大. Mn—F(III)键的电子密度有所降低,表明反应过程中该键存在部分断裂或弱化的趋势.图11(E)进一步证实,电子转移主要集中于H—F(III)和Ca—F(I)之间.

在AlMnF₈与HF的作用中,电子转移幅度相对较小[图11(C)].由于Al³⁺较高的电正性, HF分子表现出类似于Na和Ca体系的电子转移趋势,其电子云延展方向偏向于Al原子,形成体系中最大的电子富集区.然而,二维切片显示,Al中心周围电荷密度几乎未发生明显变化[图11(F)],表明HF并未与Al直接形成强配位作用.在HF的影响下,AlMnF₈中距离HF最近的3个F原子电子密度略有迁移,说明HF对配位F原子形成了较弱的电子响应.

综合分析3种体系的电荷转移特征,在NaMnF₆-HF与CaMnF₆-HF体系中,两种金属离子均在络合结构中起到配位稳定作用.但Ca²⁺具有更高的电荷,其静电引力更强,能够有效吸引邻近F原子的电子,诱发Mn—F(III)键区的电子重组,扩大了F(III)位点的电子富集区域,并通过局域电荷变化推动其它原子发生电子转移,使整个体系表现出更剧烈的电荷交换.这表明,在相似的配位结构中,较高电荷密度能够显著增强金属原子与临近F原子的相互作用,提升MnF₆单元中F(III)的电子吸引能力,从而增强其潜在的反应活性.相比之下,AlMnF₈-HF体系中的AlMnF₈结构自身稳定性较高,其配位环境趋于饱和.在HF的作用下,Al原子周围并未发生明显的电子转移,表明其电子构型惰性强, HF中F难以与其形成新的配位键.这说明AlMnF₈在HF介质中反应活性较低,结构稳定性良好.

2.3.2 锰络合物分离潜力 为了进一步评估NaMnF₆, CaMnF₆和AlMnF₈在HF体系中的分离潜力,计算了其与HF分子的结合能.结合能(ΔE_{bind})定义为复合物总能量与各组分单体能量之和之间的差值,可用于衡量体系中反应物之间的相互作用强度^[21],其计算公式如下:

$$\Delta E_{\text{bind}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (2)$$

式中: E_{AB} (eV)为体系总能量; E_{A} 与 E_{B} (eV)分别为各单组分的能量.结合能绝对值越大,表示组分之间的相互作用越强,分离难度也随之增加.图12的计算结果表明,在3种终产物中, CaMnF₆-HF的结合能绝对值最大,为0.798 eV,说明其与HF分子之间存在最强的相互作用,分离难度最大; NaMnF₆-HF的结合能绝对值为0.758 eV,略低于CaMnF₆-HF; AlMnF₈-HF的结合能绝对值最小,为0.488 eV,表明其与HF的亲合性最低,最易从HF体系中脱附和分离.3种络合产物的分离潜力依次为AlMnF₈>NaMnF₆>CaMnF₆,其中,AlMnF₈由于其与HF之间最弱的相互作用,表现出最优的分离特性.

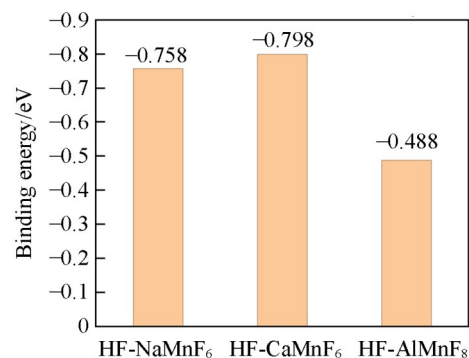


Fig. 12 Binding energies of three end products with HF

3 结 论

通过密度泛函理论系统探究了 HF 体系中锰杂质络合物的生成机制, 并评估了其在 HF 介质中的分离性能. 研究表明, 不同金属离子(Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+})均可与 MnF_4 或 MnF_6 单元形成对应络合终产物 (NaMnF_6 , CaMnF_6 和 AlMnF_8), 其中, AlMnF_8 结构最稳定, 具有更优的几何构型与电子分布特征. 结合能和差分电荷密度分析进一步表明, NaMnF_6 和 CaMnF_6 与 HF 分子之间的相互作用较强, 结合能绝对值分别为 0.758 和 0.798 eV, 不利于从 HF 中分离, 可能影响 HF 体系的纯度; 相比之下, AlMnF_8 与 HF 的结合能绝对值最低(0.488 eV), 相互作用最弱, 表现出更优的分离潜力. 理论计算结果证实, 在氢氟酸生产体系中, 可通过调节 Al^{3+} 配位环境实现锰杂质的选择性捕获. 研究结果为生产更高纯度的电子级氢氟酸提供了重要指导.

参 考 文 献

- [1] Liu F., Qiu Z. J., Yin F., Jiang Y. M., *S P & Bmh Related Engineering*, **2012**, (1), 44—48(刘飞, 邱祖军, 尹峰, 蒋月明. 硫磷设计与粉体工程, **2012**, (1), 44—48)
- [2] Song G. L., *Study on the Method of Arsenic Removal from Ultra-pure Hydrofluoric Acid*, Tianjin University, Tianjin, **2003** (宋桂兰. 超净高纯试剂氢氟酸除砷方法的研究, 天津: 天津大学, **2003**)
- [3] Pan S. Z., *Organo-Fluorine Ind.*, **2009**, (2), 45—47(潘绍忠. 有机氟工业, **2009**, (2), 45—47)
- [4] Hao J. T., *China Nonferrous Metals*, **2014**, (24), 58—59(郝建堂. 中国有色金属, **2014**, (24), 58—59)
- [5] Zhu B. C., Zhang Z. C., *Liaoning Chem. Ind.*, **2023**, 52(8), 1217—1219(朱博超, 章志成. 辽宁化工, **2023**, 52(8), 1217—1219)
- [6] Liu Y. B., Guo Q. J., Yang H. C., Yi H., Song S. X., *Mod. Chem. Res.*, **2024**, (6), 9—11(刘禹博, 郭其景, 杨华春, 易浩, 宋少先. 当代化工研究, **2024**, (6), 9—11)
- [7] Su N., Zeng M. H., Yang H., *Organo-Fluorine Ind.*, **2024**, (2), 54—57(苏宁, 曾明辉, 杨宏. 有机氟工业, **2024**, (2), 54—57)
- [8] Zhao X. J., Zhang P., Wang Y. C., *Chlor-Alkali Ind.*, **2018**, 54(6), 26—27, 39(赵学军, 张鹏, 王玉成. 氯碱工业, **2018**, 54(6), 26—27, 39)
- [9] Peng F., Yang J., Wang X. M., *Chem. Eng. Des. Commun.*, **2024**, 50(9), 26—28(彭飞, 杨洁, 王雪梅. 化工设计通讯, **2024**, 50(9), 26—28)
- [10] Zhang Y. M., *Henan Chem. Ind.*, **2023**, 40(12), 34—37(张永明. 河南化工, **2023**, 40(12), 34—37)
- [11] Liu S. Z., Yang Y. Q., Wei L., Zhu J. J., *Chem. Propellants Polym. Mater.*, **2014**, 12(5), 56—58(刘少祯, 杨亚琴, 魏磊, 朱进京. 化学推进剂与高分子材料, **2014**, 12(5), 56—58)
- [12] Huang Z. Y., Li L., Xu H. Q., Yang Y. F., Wei Y. Y., Liu G. K., Xia Q. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(2), 20240430(黄智瑶, 李丽, 徐华卿, 杨一凡, 韦瑶瑶, 刘国魁, 夏其英. 高等学校化学学报, **2025**, 46(2), 20240430)
- [13] Zhang X., Chu W., Chen J. J., Dai X. Y., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2009**, 25, 451(张旭, 储伟, 陈建钧, 戴晓雁. 物理化学学报, **2009**, 25, 451)
- [14] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865
- [15] Liu Y. L., *Exploring the Mechanism of Photocatalytic Toluene Oxidation on V_6O_{13} Clusters Based on DFT Calculation*, Hunan University, Changsha, **2023** (刘玥岚. 基于 V_6O_{13} 团簇模型探索光催化甲苯氧化机理的 DFT 计算, 长沙: 湖南大学, **2023**)
- [16] Delley B. J., *Chem. Phys.*, **2000**, 113, 7756
- [17] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg J., *Chem. Phys.*, **2010**, 132(15), 154104
- [18] Wang Y. L., *First-principles Study of the Oxygen-doped Nature of ZnS and ZnTe*, Tiangong University, Tianjin, **2023** (王玉丽. ZnS 及 ZnTe 掺氧性质的第一性原理研究, 天津: 天津工业大学, **2023**)
- [19] Cheng Y. J., *First-principles Study of High Efficient Catalysts in Lithium-oxygen Batteries*, Jilin University, Changchun, **2024** (程莹洁. 锂-氧气电池高效催化剂的第一性原理计算研究, 长春: 吉林大学, **2024**)
- [20] Zhang J. F., Bai G., Xu Y. X., Wu W. Q., Liu Y., Teng B. T., *Univ. Chem.*, **2022**, 37(6), 158—164(章佳菲, 白鸽, 徐余幸, 吴文清, 刘亚, 滕波涛. 大学化学, **2022**, 37(6), 158—164)
- [21] Ni Z. M., Li Y., Shi W., Xue J. L., Liu J., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2012**, 28(9), 2051—2056(倪哲明, 李远, 施炜, 薛继龙, 刘娇. 物理化学学报, **2012**, 28(9), 2051—2056)

(Ed.: Y, K, S)