



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114655959 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202210466081.9

(22) 申请日 2022.04.29

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

(72) 发明人 张荔 刘祎 刘嘉坤 张文威

董含笑 贺国伟 陈黎旋 马焯

(74) 专利代理机构 北京中巡通大知识产权代理

有限公司 11703

专利代理师 郭瑶

(51) Int. Cl.

C01B 33/037 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

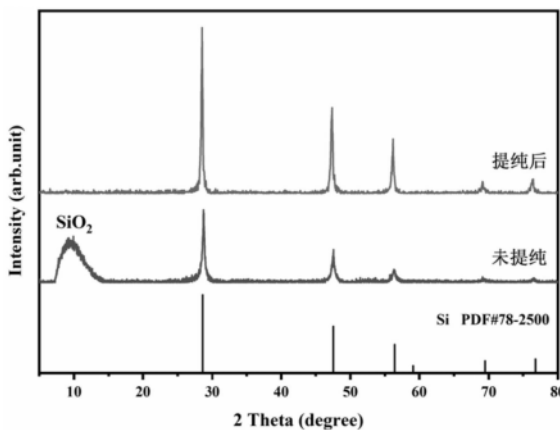
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种由光伏产业切割硅废料提纯的高纯微纳米硅粉及其提纯方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种由光伏产业切割硅废料提纯的高纯微纳米硅粉及其提纯方法和应用,该提纯方法以光伏切割硅废料为原料,通过高温煅烧,可以使硅废料中的聚合物挥发,通过酸洗、干燥,可以去除微量金属杂质,降低了光伏切割硅废料中的碳含量和氧含量,从而得到高纯微纳米硅粉。本发明的提纯方法简单高效,与通过商业硅粉得到的微纳米硅粉相比,降低了制造成本,同时可以达到固废回收再利用的经济效益。本发明提纯后的微纳米硅粉中没有其他杂质的存在,纯度较高,且在硅基半导体材料、硅基负极电池材料、氮化硅陶瓷材料、碳化硅陶瓷材料、氮硅化镁导热材料以及硅化镁和硅化锰热电材料等众多领域拥有很大的应用前景。



1. 一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:以光伏切割硅废料为原料,进行高温煅烧,得到高温煅烧后的硅粉;

步骤二:将硅粉加入到氢氟酸溶液中,搅拌均匀后,静置;

步骤三:将氢氟酸中的硅粉进行真空抽滤,得到酸洗后的硅粉;

步骤四:将酸洗后的硅粉在氩气气氛下干燥,得到高纯微纳米硅粉。

2. 根据权利要求1所述的由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,其特征在于,步骤一中,在氩气气氛下600-800℃高温煅烧1-10h。

3. 根据权利要求1所述的由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,其特征在于,步骤二中,所述氢氟酸溶液的浓度为1-20%,静置时间为1-10h。

4. 根据权利要求1所述的由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,其特征在于,步骤三中,真空抽滤的滤纸选用孔径为0.45μm的滤膜。

5. 根据权利要求1所述的由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,其特征在于,步骤四中,在氩气气氛下干燥温度为120-200℃,干燥时间为1-10h。

6. 一种权利要求1~5中任意一项所述的方法得到的高纯微纳米硅粉,其特征在于,所述高纯微纳米硅粉的粒径为450-800nm。

7. 根据权利要求6所述的高纯微纳米硅粉,其特征在于,所述高纯微纳米硅粉的纯度为99.55%。

8. 权利要求6或7所述的高纯微纳米硅粉在制备硅基半导体材料、硅基负极电池材料、氮化硅陶瓷材料、碳化硅陶瓷材料、氮硅化镁导热材料、硅化镁热电材料或硅化锰热电材料中的应用。

## 一种由光伏产业切割硅废料提纯的高纯微纳米硅粉及其提纯方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于固废回收再利用技术领域,具体涉及一种由光伏产业切割硅废料提纯的高纯微纳米硅粉及其提纯方法和应用。

### 背景技术

[0002] 在光伏产业中硅片的切割主要是金刚线切割技术,此过程每年会产生大量的硅废料,而硅废料的堆存不但造成严重的资源浪费和环境污染,还会引发自燃等安全事故,因此光伏废硅料的高附加值资源化利用对提高资源利用效率、改善环境质量、促进经济社会发展全面绿色转型等方面具有重要意义。

[0003] 在硅片的金刚线切割过程中,金刚石线会发生轻微的磨损,导致硅废料中含有微量金属杂质,另外在切割过程中,需要少量的水和有机物作为切割液,水中的氧原子会与硅原子进行反应,从而形成氧化硅残留在硅废料中,并且有机物也会残留在硅废料中。因此,光伏产业切割硅废料中的杂质,硅占90%以上,其余成分主要包括碳、氧以及一些微量金属元素。

[0004] 由于光伏硅废料中的硅通常具有亚微米级(400-800nm)的粒度,可称之为微纳米硅粉,而高纯度的微纳米硅粉具有很高的应用价值和经济价值。商业硅粉粒径均为微米级且在几十至几百微米,因此微纳米硅粉需要对商业硅粉使用机械破碎和球磨等二次加工才能得到目标粒径,这使得微纳米硅粉原料端的制造成本成倍提高。

### 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种由光伏产业切割硅废料提纯的高纯微纳米硅粉及其提纯方法和应用,以解决光伏切割硅废料中含有碳和氧以及微量金属杂质的问题,以便得到高纯度的微纳米硅粉,实现光伏切割硅废料的资源化利用。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 本发明公开了一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一:以光伏切割硅废料为原料,进行高温煅烧,得到高温煅烧后的硅粉;

[0009] 步骤二:将硅粉加入到氢氟酸溶液中,搅拌均匀后,静置;

[0010] 步骤三:将氢氟酸中的硅粉进行真空抽滤,得到酸洗后的硅粉;

[0011] 步骤四:将酸洗后的硅粉在氩气气氛下干燥,得到高纯微纳米硅粉。

[0012] 优选地,步骤一中,在氩气气氛下600-800℃高温煅烧1-10h。

[0013] 优选地,步骤二中,所述氢氟酸溶液的浓度为1-20%,静置时间为1-10h。

[0014] 优选地,步骤三中,真空抽滤的滤纸选用孔径为0.45μm的滤膜。

[0015] 优选地,步骤四中,在氩气气氛下干燥温度为120-200℃,干燥时间为1-10h。

[0016] 本发明还公开了上述提纯方法得到的高纯微纳米硅粉,所述高纯微纳米硅粉的粒

径为450-800nm。

[0017] 优选地,所述高纯微纳米硅粉的纯度为99.55%。

[0018] 本发明还公开了上述高纯微纳米硅粉在制备硅基半导体材料、硅基负极电池材料、氮化硅陶瓷材料、碳化硅陶瓷材料、氮硅化镁导热材料、硅化镁热电材料或硅化锰热电材料中的应用。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0020] 本发明公开了一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,以光伏切割硅废料为原料,通过高温煅烧,可以使硅废料中的聚合物挥发,通过酸洗、干燥,可以去除微量金属杂质,降低了光伏切割硅废料中的碳含量和氧含量,从而得到纯度99.55%的高纯微纳米硅粉。本发明的提纯方法简单高效,与通过商业硅粉得到的微纳米硅粉相比,降低了制造成本,同时可以达到固废回收再利用的经济效益。

[0021] 进一步地,氢氟酸溶液的浓度为1-20%,静置时间为1-10h,能够去除光伏切割硅废料中的二氧化硅。

[0022] 进一步地,在氩气气氛下进行干燥,以去除残余的氢氟酸。

[0023] 本发明还公开了由光伏产业切割硅废料提纯的高纯微纳米硅粉,提纯后的微纳米硅粉中没有其他杂质的存在,纯度较高,且在硅基半导体材料、硅基负极电池材料、氮化硅陶瓷材料、碳化硅陶瓷材料、氮硅化镁导热材料以及硅化镁和硅化锰热电材料等众多领域拥有很大的应用前景,可以极大地提高硅废料的应用价值和经济价值。

## 附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1中提纯前的硅废料与提纯后硅粉的XRD图;

[0025] 图2为本发明实施例1中光伏切割硅废料的粒径分布图。

## 具体实施方式

[0026] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0027] 需要说明的是,本发明的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象,而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的数据在适当情况下可以互换,以便这里描述的本发明的实施例能够以除了在这里图示或描述的那些以外的顺序实施。此外,术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0028] 本发明公开的一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,包括如下步骤:

[0029] 步骤一:将装有2-5g光伏切割硅废料的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在

600-1000℃下煅烧1-10h,得到高温煅烧后的硅粉。

[0030] 步骤二:将步骤一所得高温煅烧后的硅粉放入1-20%浓度的氢氟酸溶液中,在磁力搅拌器上搅拌均匀后,静置1-10h;

[0031] 步骤三:将步骤二所得溶液真空抽滤使硅粉与氢氟酸分离,其中滤纸选用孔径为0.45μm的滤膜,得到酸洗后的硅粉;

[0032] 步骤四:将装有酸洗后的硅粉的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在120-200℃下干燥1-10h以去除残余的氢氟酸,最终得到提纯后的高纯微纳米硅粉。

[0033] 实施例1

[0034] 一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,包括如下步骤:

[0035] 步骤一:将装有2g光伏切割硅废料的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在1000℃下煅烧1h,得到高温煅烧后的硅粉。

[0036] 步骤二:将步骤一所得高温煅烧后的高纯切割硅废料放入10%浓度的氢氟酸溶液中,在磁力搅拌器上搅拌均匀后,静置10h;

[0037] 步骤三:将步骤二所得溶液真空抽滤使硅粉与氢氟酸分离,其中滤纸选用孔径为0.45μm的滤膜,得到酸洗后的硅粉;

[0038] 步骤四:将装有酸洗后的硅粉的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在150℃下干燥1h以去除残余的氢氟酸,最终得到提纯后的高纯微纳米硅粉,所述高纯微纳米硅粉的粒径为450-800nm。

[0039] 图1为本发明实施例1提纯前的硅废料与提纯后硅粉的XRD图谱,从XRD图谱与标准卡片(PDF#78-2500)对比可以发现,未提纯的硅废料大约在 $2\theta$ 为 $10^\circ$ 时出现了 $\text{SiO}_2$ 峰,而提纯后的微纳米硅粉没有出现其他的杂质峰,证明提纯工艺对氧含量去除有明显的作用;图2为本发明实施例1中切割硅废料的粒径分布图,从图中可以看出,硅废料的D10为0.303μm、D50为0.65μm、D90为1.491μm。

[0040] 实施例2

[0041] 一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,包括如下步骤:

[0042] 步骤一:将装有2g切割硅废料的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在800℃下煅烧3h,得到高温煅烧后的硅粉。

[0043] 步骤二:将步骤一所得高温煅烧后的硅粉放入10%浓度的氢氟酸溶液中,在磁力搅拌器上搅拌均匀后,静置10h;

[0044] 步骤三:将步骤二所得溶液真空抽滤使硅粉与氢氟酸分离,其中滤纸选用孔径为0.45μm的滤膜,得到酸洗后的硅粉;

[0045] 步骤四:将装有酸洗后的硅粉的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在150℃下干燥1h以去除残余的氢氟酸,最终得到提纯后的高纯微纳米硅粉,所述高纯微纳米硅粉的粒径为450-800nm。

[0046] 实施例3

[0047] 一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,包括如下步骤:

[0048] 步骤一:将装有2g切割硅废料的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在600℃下煅烧10h,得到高温煅烧后的硅粉。

[0049] 步骤二:将步骤一所得高温煅烧后的硅粉放入10%浓度的氢氟酸溶液中,在磁力

搅拌器上搅拌均匀后,静置10h;

[0050] 步骤三:将步骤二所得溶液真空抽滤使硅粉与氢氟酸分离,其中滤纸选用孔径为0.45 $\mu\text{m}$ 的滤膜,得到酸洗后的硅粉;

[0051] 步骤四:将装有酸洗后的硅粉的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥1h以去除残余的氢氟酸,最终得到提纯后的高纯微纳米硅粉,所述高纯微纳米硅粉的粒径为450-800nm。

[0052] 实施例4

[0053] 一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,包括如下步骤:

[0054] 步骤一:将装有5g切割硅废料的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在600 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧10h,得到高温煅烧后的硅粉。

[0055] 步骤二:将步骤一所得高温煅烧后的硅粉放入5%浓度的氢氟酸溶液中,在磁力搅拌器上搅拌均匀后,静置10h;

[0056] 步骤三:将步骤二所得溶液真空抽滤使硅粉与氢氟酸分离,其中滤纸选用孔径为0.45 $\mu\text{m}$ 的滤膜,得到酸洗后的硅粉;

[0057] 步骤四:将装有酸洗后的硅粉的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥10h以去除残余的氢氟酸,最终得到提纯后的高纯微纳米硅粉,所述高纯微纳米硅粉的粒径为450-800nm。

[0058] 实施例5

[0059] 一种由光伏产业切割硅废料提纯高纯微纳米硅粉的方法,包括如下步骤:

[0060] 步骤一:将装有4g切割硅废料的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧1h,得到高温煅烧后的硅粉。

[0061] 步骤二:将步骤一所得高温煅烧后的硅粉放入5%浓度的氢氟酸溶液中,在磁力搅拌器上搅拌均匀后,静置5h;

[0062] 步骤三:将步骤二所得溶液真空抽滤使硅粉与氢氟酸分离,其中滤纸选用孔径为0.45 $\mu\text{m}$ 的滤膜,得到酸洗后的硅粉;

[0063] 步骤四:将装有酸洗后的硅粉的陶瓷舟放入管式炉中,通入高纯氩气,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥1h以去除残余的氢氟酸,最终得到提纯后的高纯微纳米硅粉,所述高纯微纳米硅粉的粒径为450-800nm。

[0064] 本发明光伏切割硅废料在不同煅烧温度下碳含量的变化如表1所示,从表1中可以得知,煅烧温度越高,光伏切割硅废料中的碳含量越小,最终在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧1h碳含量可以大约降低到0.1%左右;在不同氢氟酸浓度下氧含量的变化如表2所示,从表2中可得知,氢氟酸浓度在10%达到预期效果,氧含量较少,具有明显的除氧作用。

[0065] 表1光伏切割硅废料在不同煅烧温度下碳含量的变化

	煅烧温度	煅烧时间	碳含量 (wt%)
		未煅烧	3.13
[0066]	600 $^{\circ}\text{C}$	1 h	0.215
	800 $^{\circ}\text{C}$	1 h	0.196
	1000 $^{\circ}\text{C}$	1 h	0.102

[0067] 表2光伏切割硅废料在不同氢氟酸浓度下氧含量的变化

	氢氟酸浓度	浸泡时间	氧含量 (wt%)
	未酸洗		6.799
[0068]	5 %	10 h	0.9646
	10 %	10 h	0.3463
	20 %	10 h	0.3679

[0069] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

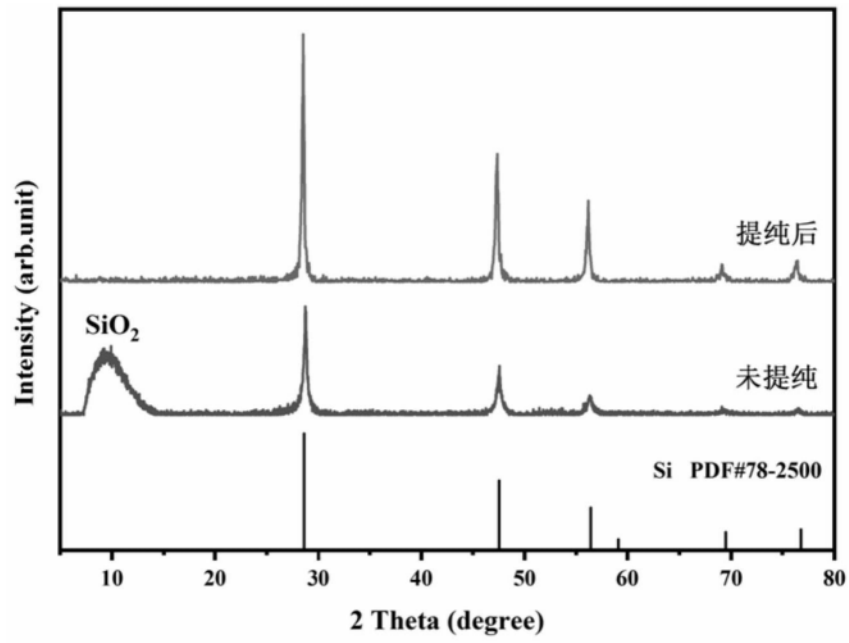


图1

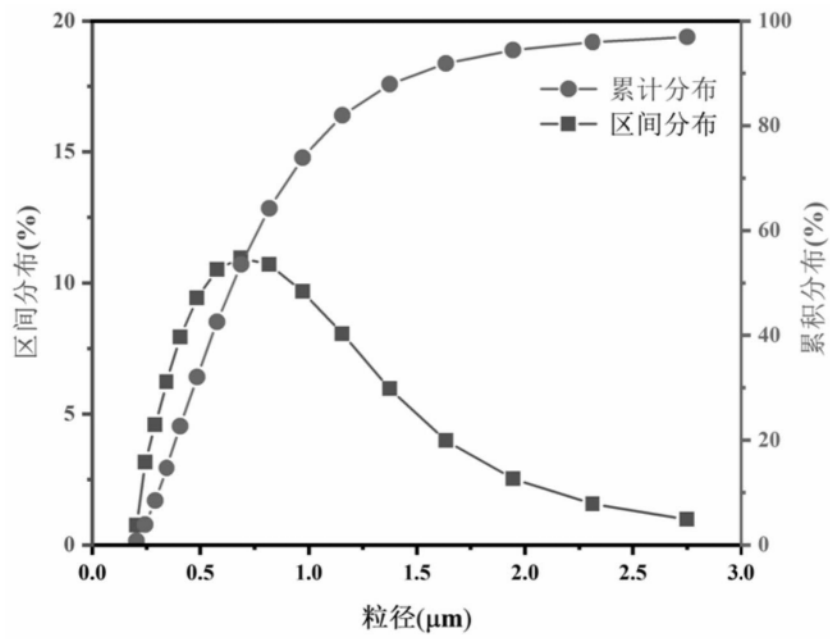


图2