



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107311181 A

(43)申请公布日 2017. 11. 03

(21)申请号 201710504429.8

(22)申请日 2017.06.28

(71)申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253号

(72)发明人 魏奎先 田春瑾 马文会 李绍元  
谢克强 伍继君 于洁 雷云  
吕国强

(51) Int. Cl.

C01B 33/037(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

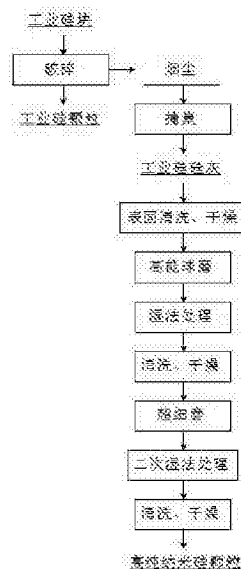
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法

(57)摘要

本发明涉及一种工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,属于资源综合利用和纳米硅颗粒制备技术领域。首先将捕集到的工业硅灰进行表面清洗,去除硅灰表面附着物后干燥;然后高能球磨获得粒度为1000nm纳米硅颗粒;将粒度为1000nm纳米硅颗粒湿法处理2~12h,湿法处理完成后清洗、干燥;将纳米硅颗粒超细磨10~60h得到100nm纳米硅颗粒;将得到的100nm纳米硅颗粒二次湿法处理h,最终经清洗、干燥后得到高纯纳米硅颗粒。本发明为工业硅破碎过程中产生硅灰的高附加值利用提供了有效的途径。



1. 一种工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 首先将捕集到的工业硅灰进行表面清洗,去除硅灰表面附着物后干燥;

(2) 然后以600~1500转/min高能球磨2~20h获得粒度为1000nm纳米硅颗粒;

(3) 将步骤(2)得到的粒度为1000nm纳米硅颗粒根据液固比为2:1~8:1mL/g加入酸性试剂,并添加活化添加剂,在温度为40~90℃湿法处理2~12h,湿法处理完成后清洗、干燥;

(4) 将经步骤(3)湿法处理的纳米硅颗粒以600~1500转/min超细磨10~60h得到100nm纳米硅颗粒;

(5) 将步骤(4)得到的100nm纳米硅颗粒根据液固比为2:1~10:1mL/g加入酸性试剂,并添加活化添加剂,在温度为45~90℃二次湿法处理2~24h,最终经清洗、干燥后得到高纯纳米硅颗粒。

2. 根据权利要求1所述的工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其特征在于:所述步骤(1)中捕集到的工业硅灰来自于工业硅块制备工业硅颗粒过程中产生的烟尘。

3. 根据权利要求1所述的工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其特征在于:所述步骤(3)和步骤(5)中酸性试剂为浓度2~12mol/L,酸性试剂为HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、HF中的一种或几种任意比例混合酸。

4. 根据权利要求1所述的工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其特征在于:所述步骤(3)和步骤(5)中活化添加剂为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>或KMnO<sub>4</sub>溶液,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒的质量比为1~10:99~90。

## 一种工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,属于资源综合利用和纳米硅颗粒制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 工业硅的主要应用于主要用于生产有机硅、制取高纯度的半导体材料以及配制有特殊用途的合金等。主要采用碳质还原剂在高温下还原硅矿石获得,产品一般为5-10cm的块状。在用于生产高纯度的半导体材料多晶硅和有机硅时,需要进一步的破碎至适当的粒度,以适用于多晶硅和有机硅生产工艺的要求。目前,工业硅的破碎主要采用机械破碎、球磨等手段进行。在工业硅块料的机械破碎和球磨过程中,均会产生一定量的硅灰,不对硅灰加以收集,不仅会造成生产环境的粉尘量增大,恶化劳动条件,同时还对环境有一定的污染。通过一定技术手段收集获得的硅灰由于颗粒较细,没有很好的利用途径。

[0003] 近年来,由于纳米硅颗粒在锂离子电池领域的优异性能,纳米硅颗粒的制备得到了国内外研究者的关注,开展了大量的研究工作。目前,纳米硅颗粒的制备方法有很多,主要包括:化学气相沉积,激光烧蚀法,物理蒸发法、溶液法等,但这些方法制备纳米硅成本比较高,生产量比较小,同时制备出来的纳米硅稳定性和粒径均一性差。采用机械破碎、球磨的方法被认为是能够实现纳米硅颗粒大规模、低成本生产的方法。在公开的资料中,CN 105712350 A 公开了一种纳米硅材料的制备方法,将工业硅粉与无水乙醇混合用行星式球磨机将混合物进行粗磨,再补充分散剂采用纳米球磨机进行球磨得到纳米硅材料。CN 103531761 A公开了一种纳米硅的制备方法,将为1~20微米的硅粉加入到分散剂中,分散均匀后加入到循环式研磨机中,研磨4~20小时,即得到纳米硅。采用上述两种方法制备的纳米硅颗粒存在粒度相对偏大、纯度相对较低等问题,有待进一步的优化和完善工艺。

[0004] 本发明专利基于现有机械破碎、球磨制备纳米硅颗粒技术的局限性,结合工业硅破碎过程中产生的硅灰没有有效的利用途径,提出利用工业硅破碎过程中产生的硅灰制备高纯度的纳米硅颗粒。本发明可以实现工业硅破碎过程中产生的硅灰废弃物进行高附加值的利用,具有生产工艺简单易操作,生产成本低,效率高,安全性高等优点,还可以改善工业硅破碎生产环境、减少环境污染,制备的纳米硅纯度高,粒径均匀,稳定性好。

### 发明内容

[0005] 针对现有机械破碎、球磨制备纳米硅颗粒技术存在的问题及不足,结合工业硅破碎过程中产生的硅灰没有有效的利用途径这一实际问题,本发明提供一种工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法。本发明为工业硅破碎过程中产生硅灰的高附加值利用提供了有效的途径。本发明通过以下技术方案实现。

[0006] 一种工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其具体步骤如下:

- (1) 首先将捕集到的工业硅灰进行表面清洗,去除硅灰表面附着物后干燥;
- (2) 然后以600~1500转/min高能球磨2~20h获得粒度为1000nm纳米硅颗粒;

(3) 将步骤(2)得到的粒度为1000nm纳米硅颗粒根据液固比为2:1~8:1mL/g加入酸性试剂,并添加活化添加剂,在温度为40~90℃湿法处理2~12h,湿法处理完成后清洗、干燥;在湿法处理过程中形成的腐蚀孔道,更利于采用超细磨设备进一步球磨湿法处理后的纳米硅颗粒;

(4) 将经步骤(3)湿法处理的纳米硅颗粒以600~1500转/min超细磨10~60h得到100nm纳米硅颗粒;

(5) 将步骤(4)得到的100nm纳米硅颗粒根据液固比为2:1~10:1mL/g加入酸性试剂,并添加活化添加剂,在温度为45~90℃二次湿法处理2~24h,最终经清洗、干燥后得到高纯纳米硅颗粒。

[0007] 所述步骤(1)中捕集到的工业硅灰来自于工业硅块制备工业硅颗粒过程中产生的烟尘。

[0008] 所述步骤(3)和步骤(5)中酸性试剂为浓度2~12mol/L,酸性试剂为HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、HF中的一种或几种任意比例混合酸。

[0009] 所述步骤(3)和步骤(5)中活化添加剂为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>或KMnO<sub>4</sub>溶液,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒的质量比为1~10:99~90。

[0010] 本发明的有益效果是:

(1) 本发明利用工业硅破碎制粒过程中产生的硅灰废弃物为原料,实现资源的高附加值利用;(2) 通过对工业硅破碎制粒过程中产生硅灰的捕集,可以显著改善车间生产环境,减少环境污染;(3) 结合湿法处理、高能球磨、超细磨等工艺过程,大规模的制备出纳米硅颗粒,进一步提高了企业经济效益。

## 附图说明

[0011] 图1是本发明工艺流程图。

## 具体实施方式

[0012] 下面结合附图和具体实施方式,对本发明作进一步说明。

[0013] 实施例1

如图1所示,该工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其具体步骤如下:

(1) 首先将捕集到的工业硅灰进行表面清洗(将工业硅灰按照液固比为6:1mL/g加入到浓度为0.5wt%NaOH溶液中,采用机械搅拌装置进行搅拌,60min后过滤、清洗;然后再按照液固比为6:1mL/g加入到浓度为1wt%HCl溶液中,采用机械搅拌装置进行搅拌,60min后过滤、清洗),去除硅灰表面附着物后干燥;捕集到的工业硅灰来自于工业硅块制备工业硅颗粒过程中产生的烟尘;

(2) 然后以设置高速转速为1500转/min,低速转速800/min,每3min自动切换一次高能球磨(工业硅灰500g,乙醇分散剂300ml,1cm球磨介质10颗、0.5cm球磨介质20颗、0.25cm球磨介质40颗)2h获得粒度为1000nm纳米硅颗粒;

(3) 将步骤(2)得到的粒度为1000nm纳米硅颗粒根据液固比为6:1mL/g加入酸性试剂(酸性试剂为HCl和HF按照体积比为1:1的混合酸,HCl的浓度为8mol/L,HF的浓度为2mol/L),并添加活化添加剂(活化添加剂为浓度2wt%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒

的质量比为10:90),在温度为90℃采用电磁搅拌1000转/min湿法处理12h,湿法处理完成后清洗、干燥;在湿法处理过程中形成的腐蚀孔道,更利于采用超细磨设备进一步球磨湿法处理后的纳米硅颗粒

(4) 将经步骤(3)湿法处理的纳米硅颗粒以以设置高速转速为1500转/min,低速转速800/min,每2min自动切换超细磨(纳米硅颗粒500g,乙醇分散剂300ml,1cm球磨介质10颗、0.5cm球磨介质20颗、0.25cm球磨介质40颗)60h得到100nm纳米硅颗粒;

(5) 将步骤(4)得到的100nm纳米硅颗粒根据液固比为10:1mL/g加入酸性试剂(酸性试剂为HCl和HF按照体积比为1:1的混合酸,HCl的浓度为12mol/L,HF的浓度为4mol/L),并添加活化添加剂(活化添加剂为浓度2wt%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒的质量比为10:90),在温度为90℃二次湿法处理24h,最终经清洗、干燥后得到高纯纳米硅颗粒。

[0014] 上述制备得到的高纯纳米硅颗粒中硅含量大于99.999wt%,粒度为50nm。

#### [0015] 实施例2

如图1所示,该工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其具体步骤如下:

(1) 首先将捕集到的工业硅灰进行表面清洗(将工业硅灰按照液固比为6:1mL/g加入到浓度为0.5wt%NaOH溶液中,采用机械搅拌装置进行搅拌,30min后过滤、清洗;然后再按照液固比为6:1mL/g加入到浓度为1wt%HCl溶液中,采用机械搅拌装置进行搅拌,30min后过滤、清洗),去除硅灰表面附着物后干燥;捕集到的工业硅灰来自于工业硅块制备工业硅颗粒过程中产生的烟尘;

(2) 然后以设置高速转速为1500转/min,低速转速800/min,每3min自动切换一次高能球磨(工业硅灰500g,乙醇分散剂300ml,1cm球磨介质10颗、0.5cm球磨介质20颗、0.25cm球磨介质40颗)20h获得粒度为1000nm纳米硅颗粒;

(3) 将步骤(2)得到的粒度为1000nm纳米硅颗粒根据液固比为2:1mL/g加入酸性试剂(酸性试剂为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓度为10mol/L),并添加活化添加剂(活化添加剂为浓度1wt%FeCl<sub>3</sub>溶液,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒的质量比为1:99),在温度为40℃采用电磁搅拌1000转/min湿法处理2h,湿法处理完成后清洗、干燥;在湿法处理过程中形成的腐蚀孔道,更利于采用超细磨设备进一步球磨湿法处理后的纳米硅颗粒

(4) 将经步骤(3)湿法处理的纳米硅颗粒以以设置高速转速为1500转/min,低速转速800/min,每2min自动切换超细磨(纳米硅颗粒500g,乙醇分散剂300ml,1cm球磨介质10颗、0.5cm球磨介质20颗、0.25cm球磨介质40颗)10h得到100nm纳米硅颗粒;

(5) 将步骤(4)得到的100nm纳米硅颗粒根据液固比为2:1mL/g加入酸性试剂(酸性试剂为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓度为6mol/L),并添加活化添加剂(活化添加剂为浓度1wt%FeCl<sub>3</sub>溶液,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒的质量比为5:95),在温度为75℃二次湿法处理2h,最终经清洗、干燥后得到高纯纳米硅颗粒。

[0016] 上述制备得到的高纯纳米硅颗粒中硅含量为99.9wt%,粒度为200nm。

#### [0017] 实施例3

如图1所示,该工业硅灰制备高纯纳米硅颗粒的方法,其具体步骤如下:

(1) 首先将捕集到的工业硅灰进行表面清洗(将工业硅灰按照液固比为6:1mL/g加入到浓度为0.5wt%NaOH溶液中,采用机械搅拌装置进行搅拌,30min后过滤、清洗;然后再按照液固比为6:1mL/g加入到浓度为1wt%HCl溶液中,采用机械搅拌装置进行搅拌,30min后过

滤、清洗),去除硅灰表面附着物后干燥;捕集到的工业硅灰来自于工业硅块制备工业硅颗粒过程中产生的烟尘;

(2)然后以设置高速转速为1000转/min,低速转速600/min,每3min自动切换一次高能球磨(工业硅灰500g,乙醇分散剂300ml,1cm球磨介质10颗、0.5cm球磨介质20颗、0.25cm球磨介质40颗)10h获得粒度为1000nm纳米硅颗粒;

(3)将步骤(2)得到的粒度为1000nm纳米硅颗粒根据液固比为8:1mL/g加入酸性试剂(酸性试剂为 $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_3$ 的浓度为2mol/L),并添加活化添加剂(活化添加剂为浓度0.5wt% $\text{KMnO}_4$ 溶液,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒的质量比为5:95),在温度为60℃采用机械搅拌1000转/min湿法处理8h,湿法处理完成后清洗、干燥;在湿法处理过程中形成的腐蚀孔道,更利于采用超细磨设备进一步球磨湿法处理后的纳米硅颗粒

(4)将经步骤(3)湿法处理的纳米硅颗粒以以设置高速转速为1500转/min,低速转速800/min,每2min自动切换超细磨(纳米硅颗粒500g,乙醇分散剂300ml,1cm球磨介质10颗、0.5cm球磨介质20颗、0.25cm球磨介质40颗)10h得到100nm纳米硅颗粒;

(5)将步骤(4)得到的100nm纳米硅颗粒根据液固比为6:1mL/g加入酸性试剂(酸性试剂为 $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_3$ 的浓度为6mol/L),并添加活化添加剂(活化添加剂为浓度0.5wt% $\text{KMnO}_4$ 溶液,活化添加剂的加入量为与纳米硅颗粒的质量比为5:95),在温度为45℃二次湿法处理12h,最终经清洗、干燥后得到高纯纳米硅颗粒。

[0018] 上述制备得到的高纯纳米硅颗粒中硅含量为99.99wt%,粒度为100-150nm。

[0019] 以上结合附图对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

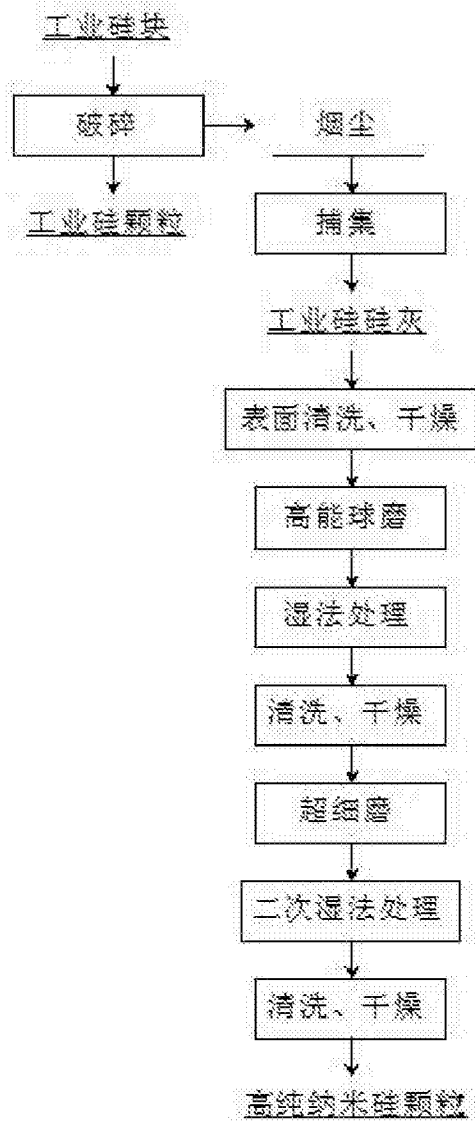


图1