



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112645333 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 201910964602.1

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2019.10.11

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107732200 A, 2018.02.23

申请公布号 CN 112645333 A

CN 109904407 A, 2019.06.18

CN 109860548 A, 2019.06.07

(43) 申请公布日 2021.04.13

WO 2012171366 A1, 2012.12.20

(73) 专利权人 洛阳阿特斯光伏科技有限公司

CN 105655570 A, 2016.06.08

地址 471023 河南省洛阳市洛龙科技园关

CN 110104652 A, 2019.08.09

林大道10号

CN 102336409 A, 2012.02.01

(72) 发明人 刘笃笃 翟传鑫 李飞龙 朱军

CN 109037665 A, 2018.12.18

熊震 康志华 周新亮 李煜焱

CN 107416839 A, 2017.12.01

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

Arkadeep Kumar et al.. "The chemo-mechanical effect of cutting fluid on material removal in diamond scribing of silicon". 《APPLIED PHYSICS LETTERS》. 2017, 第111卷

11332

专利代理师 巩克栋

审查员 赵梦佳

(51) Int. Cl.

C01B 33/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C10M 161/00 (2006.01)

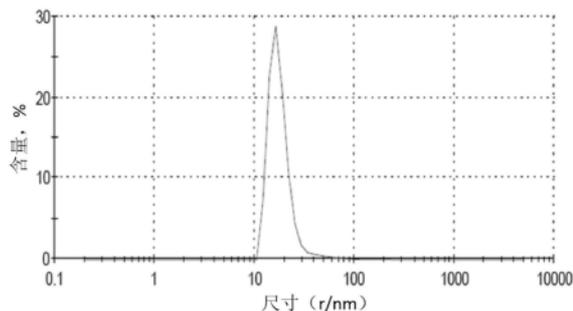
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种纳米硅粉制备方法、制得的纳米硅粉及用途

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米硅粉的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:1)以废硅渣为原料,对其进行热处理;2)将热处理后的硅粉、磨球和球磨介质混合,进行球磨;3)对球磨好的浆料进行干燥,然后重复至少一次步骤1)所述的热处理,得到纳米硅粉;其中,所述球磨介质包括乙醇、切削液和乙二醇。本发明利用废硅渣可大规模地制备高纯、粒度均匀的纳米硅粉,而且具有低成本、工艺简单、可量产的优点。



1. 一种纳米硅粉的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 以废硅渣为原料,对其进行热处理,所述热处理的温度为500~600℃,时间为60~90分钟,所述热处理在惰性气体的保护下进行;

(2) 将步骤(1)热处理后的硅粉、磨球和球磨介质混合,进行球磨;

(3) 对球磨好的浆料进行干燥,然后重复至少一次步骤(1)所述的热处理,得到纳米硅粉;

步骤(2)所述球磨介质为乙醇、切削液和乙二醇的混合物,所述乙醇为无水乙醇;

所述乙醇、切削液和乙二醇的质量比为280~320:1:4~7;

所述切削液的组成为:

聚醚	22~23%
油酸钠	16~18%
环烷酸钾	13~16%
石油磺酸钠	9~10%
聚乙烯	20~22%
十二醇	8~9%
蓖麻油酸	2~4%
添加剂	6~8%;

所述添加剂为三乙醇胺。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述重复的次数为1次。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述废硅渣为光伏产业产生的废渣。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述废硅渣包括切割多晶硅或单晶硅硅片时所产生的硅渣。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在步骤(1)之前进行步骤(1)’:以光伏产业废硅渣为原料,对其粉碎并过筛,干燥后进行步骤(1)所述的热处理工序。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述干燥为100~120℃保温4~6小时。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述惰性气体为氦气、氩气、氙气或氮气中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,热处理后的硅粉、磨球和球磨介质的质量比为1:13~15:2~3。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述磨球的直径为0.5~1.5mm。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述球磨的转速为300~400r/min,时间为8~10个小时。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述干燥的温度为50~70℃。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述干燥包括鼓风干燥或真空干燥中的任意一种或至少两种的组合。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1)’:以光伏产业废硅渣为原料,对其粉碎,110℃干燥5小时至完全干燥,过100目筛进行整粒;

或者,(1)’:以光伏产业废硅渣为原料,对其粉碎,过100目筛进行整粒,然后110℃干燥5

小时至完全干燥；

(1) 把步骤(1)' 所得硅渣装入石墨坩埚后放入气氛炉里, 设置升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 并通入氩气保护, 待温度升至 550°C 后保温 80min 至硅渣表面的有机物分解完全;

(2) 将步骤(1) 热处理后的硅粉、磨球和球磨介质混合, 以 $300\text{r}/\text{min}$ 的转速球磨 $8\sim 10$ 个小时, 球磨介质为乙醇、切削液和乙二醇按照质量比 $300:1:6$ 的混合物, 热处理后的硅粉、磨球和球磨介质的质量比为 $1:15:3$, 磨球的直径为 1mm ;

(3) 对球磨好的浆料进行干燥, 干燥温度 50°C , 然后重复一次步骤(1) 所述的热处理, 得到纳米硅粉。

14. 如权利要求1-13任一项所述方法制备得到的纳米硅粉, 其特征在于, 所述纳米硅粉的形貌呈片状。

15. 根据权利要求14所述的纳米硅粉, 其特征在于, 所述纳米硅粉的粒径为球磨前硅粉粒径的 $12.5\sim 16.1\%$ 。

16. 根据权利要求14所述的纳米硅粉, 其特征在于, 所述纳米硅粉的平均粒径为 $40\sim 45\text{nm}$ 。

17. 如权利要求14所述的纳米硅粉的用途, 其特征在于, 所述纳米硅粉用于锂离子电池负极材料。

18. 根据权利要求17所述的纳米硅粉的用途, 其特征在于, 所述纳米硅粉用于锂离子电池用硅碳负极材料的原料。

一种纳米硅粉制备方法、制得的纳米硅粉及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米硅粉的制备方法、制得的纳米硅粉及用途,尤其涉及一种利用光伏产业产生的废硅渣来制备纳米硅粉的方法、制得的纳米硅粉及用途。

背景技术

[0002] 硅是当代信息技术发展的重要工业原料之一。硅属于间接带隙半导体,其自身特有的性质,成为发展太阳能电池,金属陶瓷,光导纤维等产业的基础,从而在国防、航天、能源等领域有着巨大的应用潜力。当材料向纳米尺度转变时,由于尺寸效应,将赋予硅材料新的特性。

[0003] 纳米材料由于具有小尺寸效应、量子效应、表面效应等特点,使其在性能上具有普通材料所不能比拟的优越性,如低熔点、低密度、高强度和较好的韧性和高温抗氧化、抗腐蚀能力,以及良好的介电性质、声学性质和光学性质等。纳米硅粉在陶瓷材料、复合材料、催化材料、锂离子电池以及生物材料等领域都具有巨大的潜在应用前景,纳米技术的发展必将引起材料科学的发展的一场新的革命。

[0004] 其中纳米级硅粉的制备方法更是层出不穷,比较常见的有气相法、液相法和固相法。气相法(如化学气相沉积、物理气相沉积等)是直接利用气体或通过各种手段将物质变成气体,使之在气相状态下发生物理变化或化学变化,并在气相保护气氛中冷凝、凝聚和长大,从而形成微米微粒的方法。但是气相法对设备要求比较高,且产量较少不太适合大批量生产。液相法是以均相的溶质为出发点,通过各种途径使溶质与溶剂分离,溶质形成一定的形状和大小的颗粒,得到所需粉体的前驱体,热解后得到纳米颗粒。不过该方法与气相法一样只能少量的制备,对于纳米粉的产业化需求仍需研究。而固相法包括物理蒸发法、高温激光蒸发法等,采用这种方法来制备出的硅粉粒径不好控制,而且产量也比较低,不能实现纳米硅粉的量产。如何制备出粒径均匀的纳米硅粉,且实现硅粉的量产是关键技术之一。

[0005] CN 107732200A公开了一种利用光伏产业废料制备锂离子电池负极材料的方法,包括:将光伏产业废料焙烧,自然冷却至室温,球磨,然后用各向同性的氢氟酸/硝酸混合液和各向异性的氢氧化钾各进行一次刻蚀、清洗,然后干燥获得硅粉,再进行锂离子电池负极材料的制备。但是,其制备过程中使用了氢氟酸/硝酸混合液,对环境会产生一定的危害,且所获得的硅粉粒度较大且均一性差。

[0006] CN 109037665A公开了一种利用光伏产业废硅渣制备纳米硅负极材料的方法,包括:1)一次纯化:以光伏产业废硅渣为原料,采用粉碎机,将易结块的物料粉碎至2mm以下,得到废硅粉,随后用酸处理,过滤或离心,用去离子水洗至中性,干燥;2)二次纯化:采用粉碎机,将一次纯化后的硅粉物料粉碎至2mm以下,然后转至管式炉或箱式炉中,在惰性气氛、一定温度下煅烧,得到二次纯化后的硅粉;3)粗粉处理:以二次纯化的硅粉为原料,在惰性气氛保护下,采用粉碎机,经过分级筛分,获得D90小于50 μm 的硅微粉;细粉处理:在全封闭式纳米研磨机上,惰性气氛下,采用惰性溶剂,并加入助磨剂,进行细粉,得到纳米硅悬浮液;5)干燥:将上述悬浮液利用喷雾干燥机进行干燥,得到纳米硅颗粒,也即纳米硅负极材

料,但其设备要求高、工艺流程复杂,制备成本较低,不易进行纳米硅粉的批量化生产。

[0007] 因此,有必要提供一种纳米硅粉的高效制备方法以解决上述问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种纳米硅粉的制备方法、制得的纳米硅粉及用途,尤其是提供一种利用光伏产业产生的废硅渣来制备纳米硅粉的方法、制得的纳米硅粉及用途。

[0009] 为达上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供一种纳米硅粉的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0011] (1) 以废硅渣为原料,对其进行热处理;

[0012] (2) 将步骤(1)热处理后的硅粉、磨球和球磨介质混合,进行球磨;

[0013] (3) 对球磨好的浆料进行干燥,然后重复至少一次步骤(1)所述的热处理,得到纳米硅粉;

[0014] 其中,步骤(2)所述球磨介质包括乙醇、切削液和乙二醇。

[0015] 本发明采用特定的球磨介质进行高能球磨并在高能球磨前后进行多次热处理,可以在不进行酸洗的条件下,利用废硅渣大规模地制备高纯、粒度均匀的纳米硅粉,所述高纯指纯度大于等于99.99%。

[0016] 本发明的球磨介质必须同时包含乙醇、切削液和乙二醇,好处在于切削液是分散剂,防止硅粉发生团聚,使得硅粉在乙醇溶液中均匀分布,有助于研磨的更为充分;乙二醇是助磨剂,可以提高研磨效果,有助于得到尺寸较小的硅粉。

[0017] 本发明中,在球磨之前先进行热处理,目的是使废硅渣表面的有机物分解而完全去除。在球磨之后进行热处理,目的是除去硅粉中的切削液、乙二醇等有机物

[0018] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0019] 优选地,所述切削液的组成为:

聚醚	22~23%
油酸钠	16~18%
环烷酸钾	13~16%
石油磺酸钠	9~10%
[0020] 聚氧乙烯	20~22%
十二醇	8~9%
蓖麻油酸	2~4%、
添加剂	6~8%;

[0021] 优选地,所述添加剂为三乙醇胺。

[0022] 本发明所述切削液的组成为聚醚的质量百分含量为22~23%，例如22.2%、22.5%、22.7%、22.8%或22.9%等，油酸钠的质量百分含量为16~18%，例如16.2%、16.5%、16.8%、17%、17.2%、17.5%、17.7%或17.9%等，环烷酸钾的质量百分含量为13~16%，例如13.2%、13.5%、13.7%、13.9%、14%、14.2%、14.5%、14.7%、14.9%、15%、15.1%、15.3%、15.5%、15.7%或15.9%等，石油磺酸钠的质量百分含量为9~10%，例如9.1%、9.3%、9.5%、9.7%或9.9%等，聚氧乙烯的质量百分含量为20~22%，例如20.2%、20.5%、20.7%、20.9%、21%、21.2%、21.4%、21.6%、21.8%或21.9%等，十二醇的质量百分含量为8~9%，例如8.1%、8.3%、8.5%、8.7%或8.9%等，蓖麻油酸的质量百分含量为2~4%，例如2.1%、2.3%、2.5%、2.7%、2.9%、3%、3.1%、3.3%、3.5%、3.7%或3.9%等，添加剂的质量百分含量为6~8%，例如6.1%、6.3%、6.5%、6.7%、6.9%、7%、7.2%、7.5%、7.7%或7.9%等。

[0023] 优选地，步骤(2)所述球磨介质为乙醇、切削液和乙二醇的混合物，所述乙醇优选为无水乙醇。

[0024] 优选地，所述乙醇、切削液和乙二醇的质量比为280~320:1:4~7，例如300:1:7、300:1:6、300:1:5、300:1:4、315:1:7、315:1:6、315:1:5、315:1:4、290:1:7、290:1:6、290:1:5或290:1:4等。上述质量比是根据切片现场的工艺得来的，因为经过现场大量的生产实践证明，在此质量比范围内硅粉在切削液里面分散情况是最理想的。

[0025] 优选地，步骤(3)所述重复的次数为1次。

[0026] 本发明中，对废硅渣的来源不作限定，例如可以是光伏产业产生的废渣，包括切割多晶硅或单晶硅硅片时所产生的硅渣，上述切割过程中产生的硅粉粒径较小，对于实现硅粉的纳米化十分有利；而且，光伏产业每年产生的废硅渣量也是十分巨大的，这对纳米硅粉实施产业化生产提供了有利条件。

[0027] 优选地，所述方法还包括在步骤(1)之前进行步骤(1)'：以光伏产业废硅渣为原料，对其粉碎并过筛，干燥后进行步骤(1)所述的热处理工序。

[0028] 优选地，所述干燥为100~120℃保温4~6小时，例如110℃保温5小时、100℃保温6小时、115℃保温4.5小时等。

[0029] 优选地，步骤(1)所述热处理的温度为500~600℃，时间为60~80分钟，例如550℃热处理80分钟、600℃热处理60分钟、500℃热处理90分钟等。在此优选的温度和时间范围内，可以更好地去除废硅渣表面的有机物，并更好地完成后续球磨步骤，使纳米硅粉兼具更好的粒径均一性以及高纯度特性。

[0030] 本发明所述热处理在惰性气体保护下进行，所述惰性气体包括氦气、氖气、氩气或氮气中的任意一种或至少两种的组合。

[0031] 优选地，步骤(2)中，热处理后的硅粉、磨球和球磨介质的质量比为1:13~15:2~3，例如1:15:3、1:14:3、1:14:2.5、1:13:2或1:13:2.5等。

[0032] 优选地，所述磨球的直径为0.5~1.5mm，例如0.5mm、0.8mm、1.0mm、1.2mm或1.5mm等。

[0033] 优选地，步骤(2)所述球磨的转速为300~400r/min，例如300r/min、325r/min、350r/min、375r/min或400r/min等；时间为8~10个小时，例如8小时、8.5小时、9小时或10小时等。球磨时磨球在球磨罐底交替做圆周运动和抛物运动，磨球做圆周运动时相互之间存

在摩擦力可以对小颗粒硅粉产生磨削作用,而随后发生的抛物运动能够对大颗粒硅粉起到碰撞砸碎作用。当转速过小时,研磨球之间的磨擦力度和碰撞力度较小降低硅粉的球磨效果;当转速过大时,研磨球和原料会贴着球磨罐的内壁单纯地做圆周运动,而抛物运动会逐渐减少,使得磨球对大颗粒硅粉的碰撞效果下降,造成大颗粒硅粉残留降低球磨效果。经过多次实验后确定转速在300~400r/min之间效果最好。球磨时间过短,硅粉没有得到充分研磨所得硅粉的粒径较大;球磨时间过长,球磨效果已经达到上限硅粉粒径基本保持不变;经过实验验证,球磨8~10个小时后已经达到球磨极限。

[0034] 优选地,步骤(3)所述干燥的温度为50~70℃,例如50℃、55℃、60℃、63℃、68℃或70℃等。

[0035] 本发明对步骤(3)所述干燥的方式不作限定,例如可以是常规的鼓风干燥或真空干燥等。

[0036] 作为本发明所述方法的进一步优选技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0037] (1)'以光伏产业废硅渣为原料,对其粉碎(例如可以是捣碎),110℃干燥5小时至完全干燥,过100目筛进行整粒;

[0038] 或者,(1)'以光伏产业废硅渣为原料,对其粉碎,过100目筛进行整粒,然后110℃干燥5小时至完全干燥;

[0039] (1)把步骤(1)'所得硅渣装入石墨坩埚后放入气氛炉里,设置升温速率5℃/min,并通入氩气保护,待温度升至550℃后保温80min至硅渣表面的有机物分解完全;

[0040] (2)将步骤(1)热处理后的硅粉、磨球和球磨介质混合,以300r/min的转速球磨8~10个小时,球磨介质为乙醇、切削液和乙二醇按照质量比300:1:6的混合物,热处理后的硅粉、磨球和球磨介质的质量比为1:15:3,磨球的直径为1mm;

[0041] (3)对球磨好的浆料进行干燥,干燥温度50℃,然后重复一次步骤(1)所述的热处理,得到纳米硅粉。

[0042] 此优选技术方案提供了一种利用高能球磨法制备纳米硅粉的方法,所述方法还包括球磨前硅渣的热处理、高能球磨实验中所用的配方和工艺参数,上述多因素综合配合,可以实现粒度均一、纯度高的纳米级硅粉的大批量生产。

[0043] 本发明所述光伏产业废硅渣指光伏产业中利用金刚线切割高纯晶体硅废料的产物。因为切片所用的金刚线线径比较小,采用线径为65μm的金刚线,其切割过程中产生的硅粉尺寸就已经达到了纳米级,所述切割得到的硅粉分散在溶剂中,之后经压滤,得到硅粉滤饼,本发明步骤(1)'中的粉碎步骤即将所述硅粉滤饼进行粉碎,之后过100目筛;将过完100目筛的硅粉通过马尔文激光粒度仪测得的硅粉平均粒径在280-320nm范围内。而经过后续球磨后得到的硅粉平均粒径为40~45nm,为球磨前硅粉粒径的12.5~16.1%。

[0044] 第二方面,本发明提供如第一方面所述方法制备得到的纳米硅粉,所述纳米硅粉的形貌呈片状。

[0045] 优选地,所述纳米硅粉的粒径为球磨前硅粉粒径的12.5~16.1%,例如13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%或16%等。

[0046] 此处所述球磨前硅粉的粒径为第一方面所述方法的步骤(2)中热处理后的硅粉的粒径。

[0047] 优选地,所述纳米硅粉的平均粒径为40-45nm,例如41nm、42nm、43nm或44nm等。

[0048] 第三方面,本发明提供如第二方面所述的纳米硅粉的用途,所述纳米硅粉用于锂离子电池负极材料。

[0049] 优选地,所述纳米硅粉用于锂离子电池用硅碳负极材料的原料。

[0050] 硅作为锂离子电池负极材料的理论容量高达4200mAh/g,是传统的碳负极材料容量的十倍之多,同时硅材料还具有较高的体积比容量、低放电电压,是高能密度锂电池研究的重点,但是硅材料在脱嵌锂的过程中会产生高达300%以上的体积变换,进而产生很大的内应力,使电极材料粉化失效,造成电池容量的衰减。本发明所述方法制备得到的纳米硅粉具有纳米级的尺寸,在脱嵌锂的过程中能够承受较大的应力和应变而不开裂,是制备锂离子电池用硅碳负极材料的理想原材料。

[0051] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0052] 本发明利用废硅渣作为廉价的原料,通过高能球磨法来制备纳米硅粉。通过高能球磨法的工艺参数调整以及与热处理工艺的结合,可以实现粒度均一且纯度高的纳米级硅粉的大批量生产,本发明的制备方法具有低成本、工艺简单、可量产等的优点,能够有效利用光伏产业产生的废硅渣,节约自然资源符合可持续发展目标,提高企业的竞争力。

附图说明

[0053] 图1是具体实施方式部分采用的硅渣的半径分布图;

[0054] 图2是本发明实施例1中得到的高纯纳米级硅粉的半径分布图;

[0055] 图3是本发明对比例1中得到的纳米级硅粉的半径分布图;

[0056] 图4是本发明对比例2中得到的纳米级硅粉的半径分布图;

[0057] 图5是本发明对比例3中得到的纳米级硅粉的半径分布图;

[0058] 图6是本发明对比例4中得到的纳米级硅粉的半径分布图。

具体实施方式

[0059] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0060] 本发明提供一种纳米硅粉的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0061] (1) 以废硅渣为原料,对其进行热处理;

[0062] (2) 将步骤(1)热处理后的硅粉、磨球和球磨介质混合,进行球磨;

[0063] (3) 对球磨好的浆料进行干燥,然后重复至少一次步骤(1)所述的热处理,得到纳米硅粉;

[0064] 其中,步骤(2)所述球磨介质包括乙醇、切削液和乙二醇。

[0065] 下面再结合具体实施事例对上述纳米硅粉的制备方法进一步描述。

[0066] 具体实施方式部分采用的废硅渣均相同,均为利用线径为65 μ m的金刚线切割高纯晶体硅废料得到硅粉,所述硅粉分散在溶剂中经压滤得到具体实施方式部分采用的硅渣,其经过研磨,整粒后的硅渣的平均粒径为300nm,其粒径分布范围较宽。

[0067] 实施例1

[0068] 首先,使用电子天平称取100g硅渣放入研钵中研磨碎,把研磨好的硅渣装入烧杯后放入真空干燥箱,在110 $^{\circ}$ C下保温5个小时至完全干燥;随后把干燥好的硅渣用100目网筛进行整粒,把整粒好的硅渣装入石墨坩埚后一同放入气氛炉里,设置升温速率为5 $^{\circ}$ C/min并

通入氩气保护,待温度升至550℃后保温80分钟至硅渣表面的有机物分解完全,之后随炉冷却至室温取出备用。

[0069] 然后,称取热处理好的硅渣28g,按照粉:球:料为1:15:3的比例称取420g直径为1mm的磨球,而研磨介质的总量为84g,其中无水乙醇、切削液和乙二醇按配比300:1:6量取,分别为82g无水乙醇、0.27g切削液和1.64g乙二醇;将称量好的原料依次放入氧化锆球磨罐中,设定球磨速度为300r/min、球磨时间为8个小时进行高能球磨,待球磨完成后将研磨浆料导入烧杯放置在鼓风干燥箱50℃进行干燥,待干燥完成后在将硅粉研磨碎转入石墨坩埚中重复前面的热处理步骤,最终得到高纯纳米级硅粉。

[0070] 本实施例采用的切削液的组成为:聚醚的质量百分含量为22%,油酸钠的质量百分含量为16%,环烷酸钾的质量百分含量为13%,石油磺酸钠的质量百分含量为9%,聚氧乙烯的质量百分含量为20%,十二醇的质量百分含量为8%,蓖麻油酸的质量百分含量为4%,三乙醇胺的质量百分含量为8%。

[0071] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径40nm,是球磨前硅粉粒径的13.3%,此处球磨后硅粉与球磨前硅粉的粒径比为平均粒径的比值。

[0072] 实施例2

[0073] 首先,使用电子天平称取200g硅渣放入研钵中研磨碎,把研磨好的硅渣装入烧杯后放入真空干燥箱,在110℃下保温5个小时至完全干燥;随后把干燥好的硅渣用100目网筛进行整粒,把整粒好的硅渣装入石墨坩埚后一同放入气氛炉里,设置升温速率为5℃/min并通入氩气保护,待温度升至550℃后保温80分钟至硅渣表面的有机物分解完全,之后随炉冷却至室温取出备用。

[0074] 然后,称取热处理好的硅渣56g,按照粉:球:料为1:15:3的比例称取840g直径为1mm的磨球,而研磨介质的总量为168g,其中无水乙醇、切削液和乙二醇按配比300:1:6量取,分别为164g无水乙醇、0.55g切削液和3.28g乙二醇;将称量好的原料依次放入氧化锆球磨罐中,设定球磨速度为300r/min、球磨时间为8个小时进行高能球磨,待球磨完成后将研磨浆料导入烧杯放置在鼓风干燥箱50℃进行干燥,待干燥完成后在将硅粉研磨碎转入石墨坩埚中重复前面的热处理步骤,最终得到高纯纳米级硅粉。

[0075] 本实施例采用的切削液的组成为:聚醚的质量百分含量为22.5%,油酸钠的质量百分含量为17%,环烷酸钾的质量百分含量为14%,石油磺酸钠的质量百分含量为9.5%,聚氧乙烯的质量百分含量为20.5%,十二醇的质量百分含量为8.5%,蓖麻油酸的质量百分含量为2%,三乙醇胺的质量百分含量为6%。

[0076] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径42nm,是球磨前硅粉粒径的14%。

[0077] 实施例3

[0078] 本实施例与实施例1的区别在于,无水乙醇、切削液和乙二醇按配比280:1:7量取,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0079] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径41nm,是球磨前硅粉粒径的13.7%。

[0080] 实施例4

[0081] 本实施例与实施例1的区别在于,无水乙醇、切削液和乙二醇按配比320:1:4量取,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0082] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径43nm,是球磨前硅粉粒径的14.3%。

[0083] 实施例5

[0084] 本实施例与实施例1的区别在于,无水乙醇、切削液和乙二醇按配比330:1:2量取,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0085] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径51nm,是球磨前硅粉粒径的17%。

[0086] 实施例6

[0087] 本实施例与实施例1的区别在于,无水乙醇、切削液和乙二醇按配比270:1:9量取,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0088] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径48nm,是球磨前硅粉粒径的16%。

[0089] 实施例7

[0090] 首先,使用电子天平称取100g硅渣放入研钵中研磨碎,把研磨好的硅渣装入烧杯后放入真空干燥箱,在100℃下保温6个小时至完全干燥;随后把干燥好的硅渣用100目网筛进行整粒,把整粒好的硅渣装入石墨坩埚后一同放入气氛炉里,设置升温速率为5℃/min并通入氩气保护,待温度升至500℃后保温90分钟至硅渣表面的有机物分解完全,之后随炉冷却至室温取出备用。

[0091] 然后,称取热处理好的硅渣28g,按照粉:球:料为1:13:3的比例称取364g直径为1.5mm的磨球,而研磨介质的总量为84g,其中无水乙醇、切削液和乙二醇按配比280:1:7量取,分别为81.67g无水乙醇、0.29g切削液和2.04g乙二醇;将称量好的原料依次放入氧化锆球磨罐中,设定球磨速度为400r/min、球磨时间为10个小时进行高能球磨,待球磨完成后将研磨浆料导入烧杯放置在鼓风干燥箱70℃进行干燥,待干燥完成后在将硅粉研磨碎转入石墨坩埚中重复前面的热处理步骤,最终得到高纯纳米级硅粉。

[0092] 本实施例采用的切削液的组成与实施例1完全相同。

[0093] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径为44nm,是球磨前硅粉粒径的14.7%。

[0094] 实施例8

[0095] 首先,使用电子天平称取100g硅渣放入研钵中研磨碎,把研磨好的硅渣装入烧杯后放入真空干燥箱,在120℃下保温4个小时至完全干燥;随后把干燥好的硅渣用100目网筛进行整粒,把整粒好的硅渣装入石墨坩埚后一同放入气氛炉里,设置升温速率为5℃/min并通入氩气保护,待温度升至600℃后保温60分钟至硅渣表面的有机物分解完全,之后随炉冷却至室温取出备用。

[0096] 然后,称取热处理好的硅渣28g,按照粉:球:料为1:15:2的比例称取420g直径为0.5mm的磨球,而研磨介质的总量为56g,其中无水乙醇、切削液和乙二醇按配比320:1:4量取,分别为55.14g无水乙醇、0.17g切削液和0.69g乙二醇;将称量好的原料依次放入氧化锆球磨罐中,设定球磨速度为300r/min、球磨时间为10个小时进行高能球磨,待球磨完成后将研磨浆料导入烧杯放置在鼓风干燥箱50℃进行干燥,待干燥完成后在将硅粉研磨碎转入石墨坩埚中重复前面的热处理步骤,最终得到高纯纳米级硅粉。

[0097] 本实施例采用的切削液的组成与实施例1完全相同。

[0098] 所得硅粉纯度达99.99%,硅粉平均粒径为42nm,是球磨前硅粉粒径的14%。

[0099] 对比例1

[0100] 除将球磨介质的种类替换为单一类型无水乙醇,球磨介质用量保持不变,其他内容与实施例1相同。

[0101] 本对比例所得硅粉纯度达99.99%，硅粉平均粒径为120nm，是球磨前硅粉粒径的40%。

[0102] 对比例2

[0103] 除将球磨介质替换为无水乙醇和乙二醇按照质量比300:6的混合物，球磨介质用量保持不变，其他内容与实施例1相同。

[0104] 本对比例所得硅粉纯度达99.99%，硅粉平均粒径为88nm，是球磨前硅粉粒径的29.3%。

[0105] 对比例3

[0106] 除将球磨介质替换为无水乙醇和切削液按照质量比300:1的混合物，球磨介质用量保持不变，其他内容与实施例1相同。

[0107] 本对比例所得硅粉纯度达99.99%，硅粉平均粒径为88nm，是球磨前硅粉粒径的29.3%。

[0108] 对比例4

[0109] 除鼓风干燥后不重复热处理步骤，其他内容与实施例1相同。

[0110] 本对比例所得硅粉纯度达98.64%，硅粉平均粒径41nm，是球磨前硅粉粒径的13.7%。

[0111] 本发明具体实施方式部分采用的硅渣及实施例1、对比例1-4制备得到的纳米硅粉的半径分布图分别如图1-6所示，由图可以看出，经本发明所述方法得到的高纯纳米硅粉的粒径分布更加集中。

[0112] 综上所述，本发明主要是利用光伏产业中金刚线切割高纯晶体硅废料作为廉价的原料，通过高能球磨法来制备纳米硅粉。金刚线切割产生的硅粉粒径较小，容易实现硅粉的纳米化，另外光伏产业每年产生的高纯晶体硅废料的量也十分巨大，为高能球磨法制备纳米硅粉实现低成本、可量产的目标提供了极大的可能性，此方法能够有效利用光伏产业产生的废硅渣，使资源得到有效的利用，符合可持续发展目标，提高企业的竞争力。

[0113] 应当理解，虽然本说明书按照实施方式加以描述，但并非每个实施方式仅包含一个独立的方案，说明书的这种叙述方式仅仅是为了清楚起见，本领域技术人员应当将说明书作为一个整体，各实施方式中的技术方案经适当组合，形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

[0114] 上文所列出的一系列的详细说明仅仅是针对本发明的可行性实施方式的具体说明，它们并非用以限制本发明的保护范围，凡未脱离本发明技艺精神所作的等效实施方式或变更均应包含在本发明的保护范围之内。

[0115] 申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法，但本发明并不局限于上述详细方法，即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

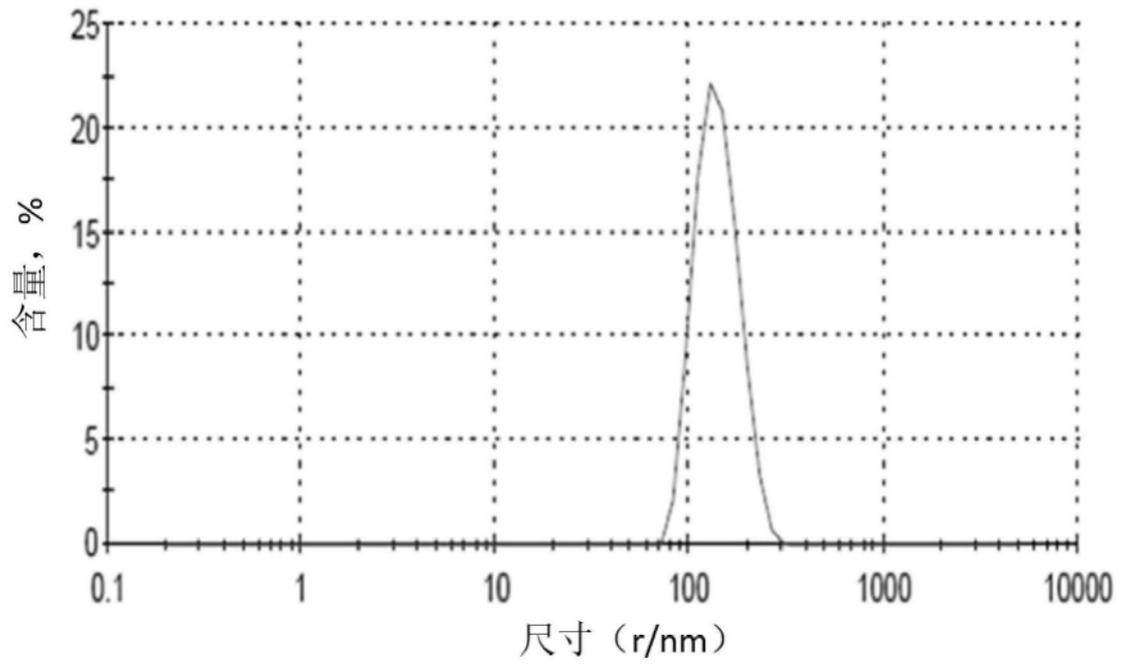


图1

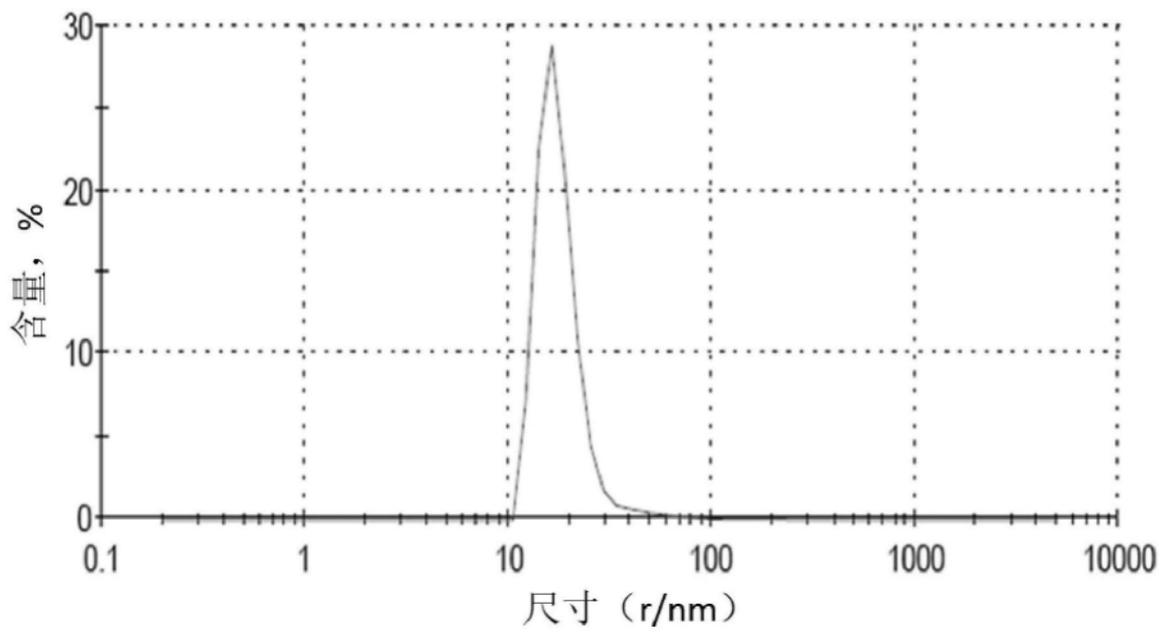


图2

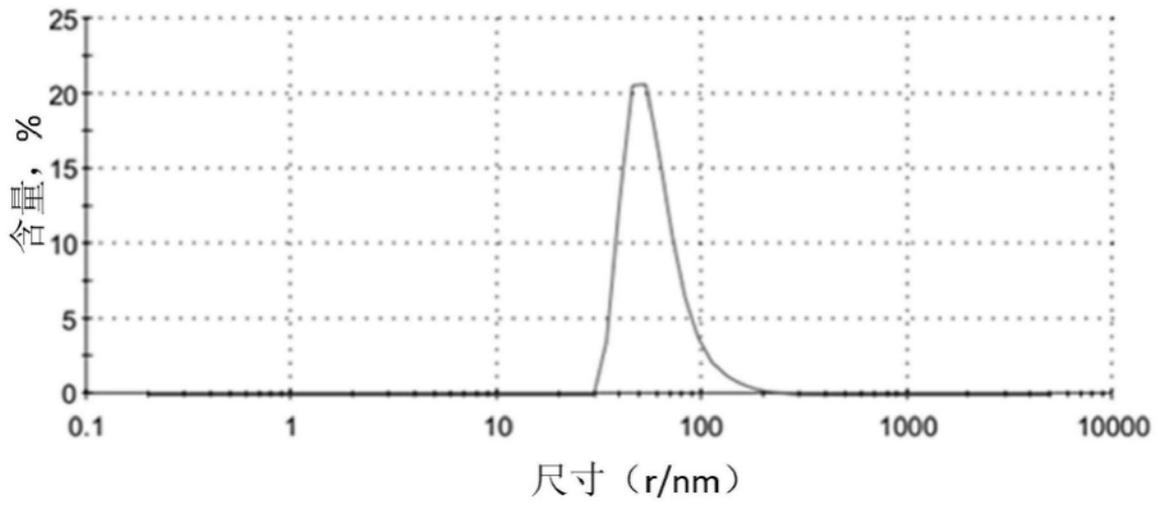


图3

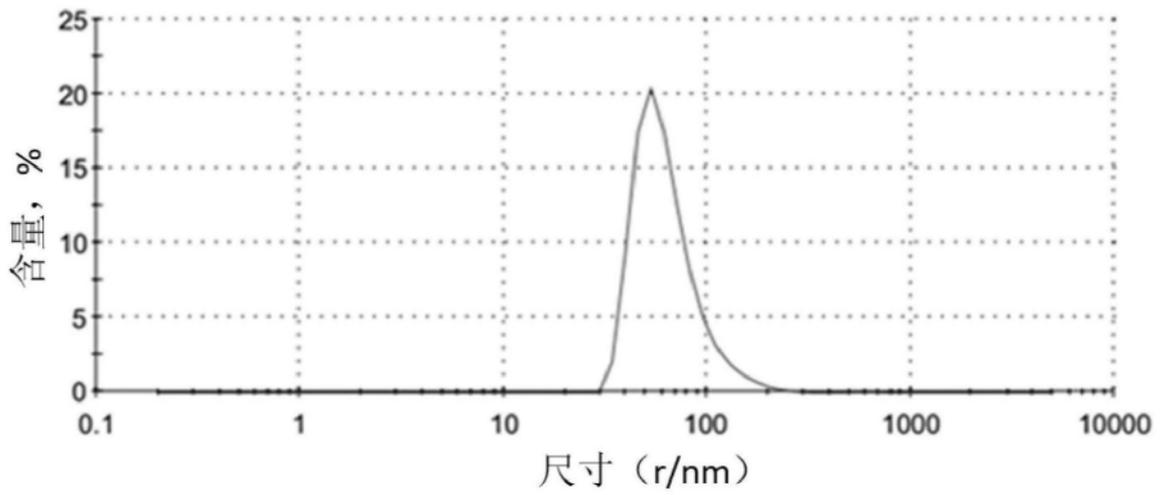


图4

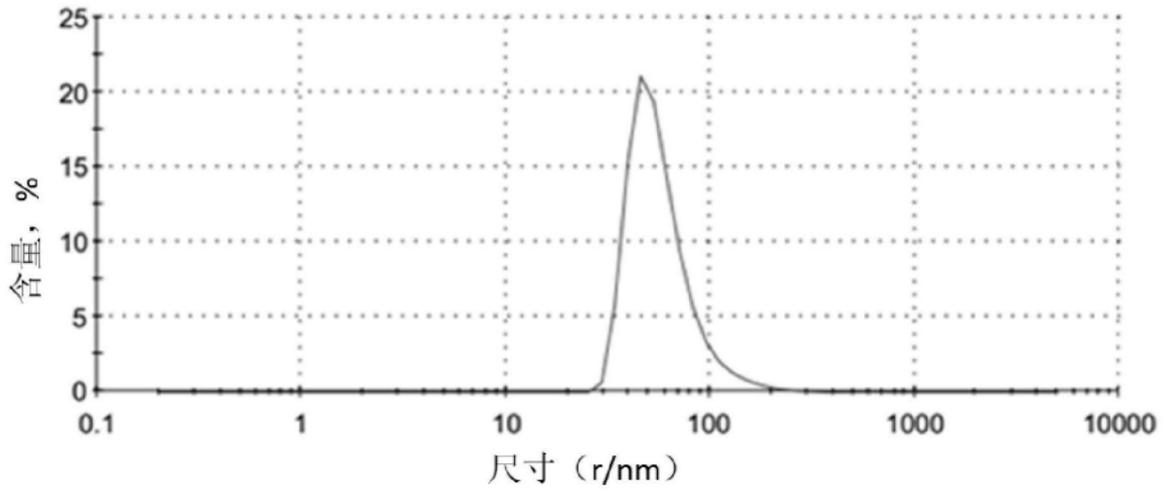


图5

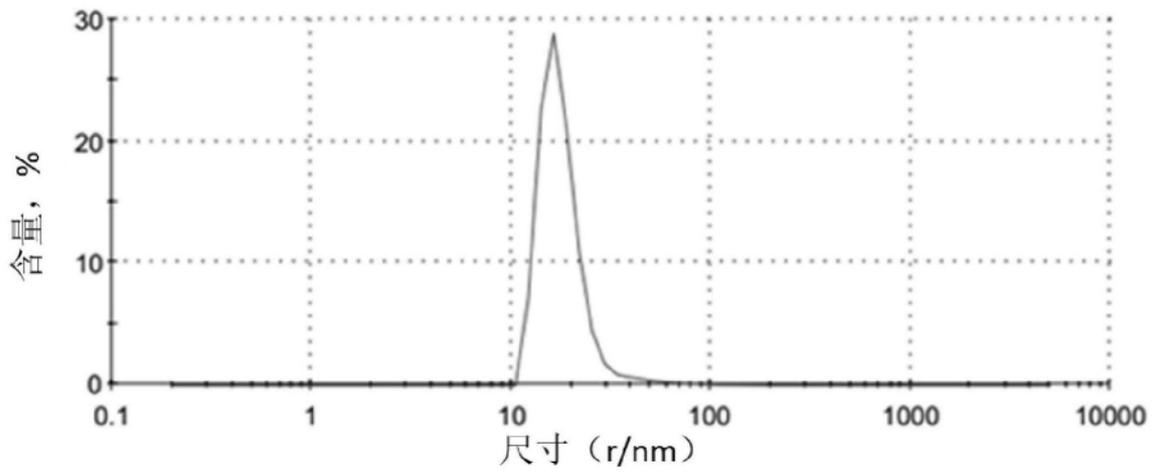


图6