



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103635612 B

(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201280022365.3

(22)申请日 2012.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103635612 A

(43)申请公布日 2014.03.12

(30)优先权数据
1151926 2011.03.09 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.11.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/054124 2012.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/120117 FR 2012.09.13

(73)专利权人 国立里昂应用科学学院
地址 法国维勒班
专利权人 国家科学研究中心
阿波朗·索拉尔公司

(72)发明人 V.莱森科 J.克莱姆
M.梅德加奥伊

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 宋莉

(51)Int.Cl.
G25F 3/12(2006.01)
H01L 33/34(2006.01)
B23H 3/00(2006.01)
B82Y 30/00(2006.01)
B82Y 40/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 9706550 A1,1997.02.20,
US 2007059859 A1,2007.03.15,
CN 101296625 A,2008.10.29,
审查员 李茂营

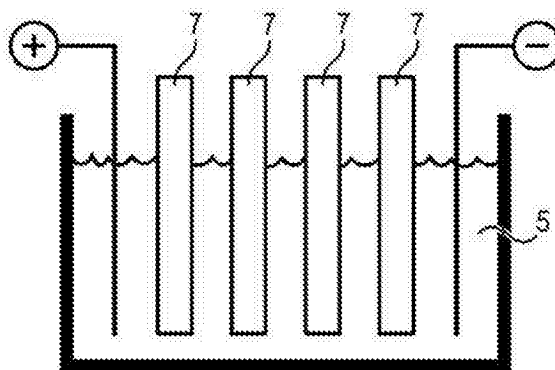
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

由冶金级硅或精炼冶金级硅制造基于硅的
纳米颗粒的方法

(57)摘要

本发明涉及通过基材(7)的电化学蚀刻来制造基于硅的纳米颗粒的方法,特征在于所述基材由冶金级硅或精炼冶金级硅制成,所述基材具有大于0.01%的杂质含量。



1. 通过基于硅的纳米粉末制造氢气的方法, 特征在于其包括:
 - 提供由包含大于10重量ppm杂质含量的冶金级或高纯冶金级Si制成的基材,
 - 对所述基材 (7) 进行电化学蚀刻以形成基于硅的纳米粉末, 其具有低于用电子级或太阳能级硅获得的硅纳米粉末释放氢气所必需的能量的氢气释放能, 和
 - 通过基于硅的纳米粉末生产氢气。
2. 权利要求1的方法, 特征在于所述基材包含硼, 所述硼的浓度大于或等于5重量ppm。
3. 权利要求1的方法, 特征在于所述基材包含硼, 所述硼的浓度大于50重量ppm。
4. 权利要求1的方法, 特征在于所述杂质包含铝、铁、钙、磷和硼。
5. 权利要求4的方法, 特征在于铝、铁、钙、磷和硼杂质各自的浓度为1-10000重量ppm。
6. 权利要求1的方法, 特征在于所述基材包含:
 - 掺杂杂质, 选自硼、磷和铝,
 - 选自铁、铜、钛、镍、铬和钨的金属杂质,
 - 结构缺陷, 其密度大于 10^4 缺陷/ cm^2 。
7. 权利要求1的方法, 特征在于用于所述基材的电化学蚀刻的电流为脉冲电流。
8. 权利要求1的方法, 特征在于用于所述基材的电化学蚀刻的电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ - $1\text{A}/\text{cm}^2$ 。
9. 权利要求1的方法, 特征在于用于所述基材的电化学蚀刻的电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ - $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 。
10. 权利要求1的方法, 特征在于用于所述基材的电化学蚀刻的电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ - $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 。
11. 权利要求1的方法, 进一步包括所述基材的背侧掺杂步骤, 所述背侧掺杂步骤包括如下子步骤:
 - 在所述基材 (7) 的背侧 (72) 上沉积铝以获得包含铝层 (6) 的基材, 和
 - 对包含所述铝层 (6) 的所述基材 (7) 进行退火。
12. 权利要求11的方法, 特征在于所述铝层 (6) 的厚度为 10nm - $10\mu\text{m}$ 。
13. 权利要求11的方法, 进一步包括在所述退火步骤后移除所述铝层 (6) 的步骤。
14. 权利要求1的方法, 进一步包括所述基材的前侧掺杂步骤, 该步骤包括借助于产生光辐射的白光源照射所述基材 (7) 的前侧 (71)。
15. 权利要求6的方法, 其中所述基材包含的结构缺陷选自位错和晶界。

由冶金级硅或精炼冶金级硅制造基于硅的纳米颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及基于硅的纳米粉末/纳米颗粒的制造。

[0002] 这样的基于硅的纳米粉末/纳米颗粒可具有不同的应用。例如,它们用于如下领域:伪造领域,作为用于物品的标记的鉴别手段;能量领域,用于氢气的储存和生产;或者光电领域,用于制造第三代太阳能电池。

背景技术

[0003] 已知通过硅基材的化学或电化学蚀刻来制造基于硅的纳米结构体的不同方法。文献[G.Korotcenkov,B.K.Cho,Crit.Rev.Solid State&Mat.Sci.,第35卷,2010,第153-260页]描述了用于制造基于硅的纳米结构体的方法的实例。

[0004] 用于制造硅纳米颗粒的方法的实例包括引入投到具有设置于其中的阳极和阴极的氢氟酸浴中的单晶硅晶片。施加电流并发生化学反应,这导致在该硅基材中形成孔隙。同时,硅纳米结构体发生氢化。然后,对该孔隙化的基材进行充分研磨以收取氢化的纳米粉末。例如,热活化或者归因于水的氧化反应能够释放出所述纳米粉末中包含的氢。

[0005] 但是,本领域技术人员可列出前述方法中的若干局限:

[0006] -第一个局限涉及纳米结构体制造方法的相对高的能量消耗,

[0007] -第二个局限涉及释放氢气所必需的显著量的能量。

[0008] 本发明目的在于减小所述方法的能量消耗且因此提高用于制造基于硅的纳米颗粒的方法的成本有效性并降低释放纳米粉末中包含的氢以使得所述纳米粉末更有效所必需的活化能。

发明内容

[0009] 为了该目的,本发明提供基于硅的纳米粉末的制造方法,特征在于其包括对包含大于10重量ppm的杂质含量的冶金级或高纯冶金级(upgraded metallurgical-grade) Si的基材进行电化学蚀刻。

[0010] 例如,本发明可涉及通过基材的电化学蚀刻来制造基于硅的纳米颗粒的方法,值得注意的是所述基材得自冶金级或高纯冶金级硅,所述冶金级或高纯冶金级硅包含大于0.001%的杂质含量,所述杂质至少包含硼、磷、钙和铝。

[0011] 根据它们的杂质含量,可区分三种类型的基础硅(元素硅,elementary silicon):

[0012] -冶金级或高纯冶金级硅,具有大于0.001%的杂质含量,

[0013] -太阳能级硅,具有0.001%-0.000001%的杂质含量,和

[0014] -微电子级硅,具有小于0.000001%的杂质含量。

[0015] 本发明提供冶金级或高纯冶金级硅在制造基于硅的纳米粉末中的用途。

[0016] 本发明人已经发现,由于在基材中存在能够降低基材阳极化电压的高的杂质浓度和结构缺陷密度,冶金级或高纯冶金级硅的使用能够降低制造纳米粉末所必需的能量。

[0017] 进一步地,冶金级或高纯冶金级硅的使用能够降低所述方法中的制造成本,冶金级或高纯冶金级硅比太阳能或微电子级硅便宜。

[0018] 根据本发明的方法具有以下优选的非限制性方面:

[0019] -所述基材包含硼,所述硼的浓度大于或等于5重量ppm、优选大于50重量ppm;

[0020] -所述杂质至少包含铝、铁、钙、磷和硼;

[0021] -铝、铁、钙、磷和硼杂质的各自浓度为1-10000重量ppm;

[0022] -所述基材包含:

[0023] • 掺杂杂质,例如硼、磷和铝,

[0024] • 金属杂质,例如铁、铜、钛、镍、铬和钨,

[0025] • 结构缺陷,例如位错和晶界,其密度大于 10^4 缺陷/ cm^2 ;

[0026] -用于所述基材的电化学蚀刻的电流为脉冲电流;

[0027] -用于所述基材的电化学蚀刻的电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ - $1\text{A}/\text{cm}^2$ 、优选 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ - $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 、优选 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ - $250\text{mA}/\text{cm}^2$;

[0028] -所述方法可进一步包括所述基材的背侧掺杂步骤,所述背侧掺杂步骤包括如下子步骤:

[0029] • 在基材背侧上沉积铝以获得包含铝层的基材,和

[0030] • 对所述包含铝层的基材进行退火;

[0031] -所述铝层的厚度为 10nm - $10\mu\text{m}$;

[0032] -所述方法进一步包括在所述退火步骤后移除所述铝层的步骤;

[0033] -所述方法进一步包括所述基材的前侧掺杂步骤,该步骤包括借助于产生光辐射的白光源照射所述基材的前侧。

[0034] 本发明人还已经发现,由于存在能够降低活化能的高的杂质浓度和高结构缺陷密度,冶金级硅的使用能够降低释放源自该冶金级或高纯冶金级硅的纳米粉末中包含的氢所必需的能量。

[0035] 本发明还涉及包含大于10重量ppm的杂质含量(包含至少1重量ppm的硼、磷、铁、铝和钙)的基于硅的纳米粉末。

[0036] 通过本发明方法获得的基于硅的纳米粉末可与通过现有技术方法获得的纳米粉末区分,尤其通过更多种类型的杂质的存在、所述不同类型的杂质以更大的量存在而区分。

[0037] 根据本发明的基于硅的纳米粉末具有以下优选的非限制性方面:

[0038] -硼浓度大于或等于5重量ppm、优选大于50重量ppm、且还更优选大于100重量ppm;

[0039] -所述杂质至少包含铝、铁、钙、磷和硼;

[0040] -所述纳米粉末可进一步包含以下杂质中的至少一种:钛、铬、铜、钼、镍、钒;

[0041] -所述杂质以如下比例存在:

[0042] • 1-5000重量ppm、优选5-20重量ppm的铝量,

[0043] • 1-5000重量ppm、优选5-20重量ppm的钙量,

[0044] • 1-5000重量ppm、优选20-80重量ppm的铁量,

[0045] • 5-5000重量ppm、优选100-800重量ppm的硼量,

[0046] • 1-5000重量ppm、优选100-800重量ppm的磷量。

[0047] 本发明还涉及基于硅的纳米颗粒/纳米粉末(例如前文所述的基于硅的纳米颗粒/

纳米粉末)在生产氢气中的用途。

[0048] 本发明人实际上已经发现,尽管纳米颗粒中所存在的杂质显著影响基于硅的纳米颗粒的机械性能、电性能以及其它性能,但是,基于硅的纳米颗粒对于氢的亲合性受到这样的杂质的存在的影响很小。相反地,它们甚至已经观察到,这些杂质的存在能够降低释放出氢气所必需的能量的量。

[0049] 本发明还涉及基于硅的纳米粉末,其由于存在更大浓度的杂质而具有低于用电子级或太阳能级硅获得的纳米粉末释放氢气所必需的能量的氢气释放能。

附图说明

[0050] 本发明的其它特征和优点将结合附图(即图1-3)在以下特定实施例的非限制性描述中详细讨论,所述图1-3说明了由冶金级硅基材制造基于硅的纳米颗粒的方法的不同实例。

具体实施方式

[0051] 1. 纳米颗粒制造方法

[0052] 在地球上,硅不以其游离态天然存在,相反地,其以氧化物例如二氧化硅或硅酸盐的形式是非常丰富的。硅通过在电弧炉中的二氧化硅的碳热还原(即,通过冶金方法)获得,且其纯度水平取决于将在下游施用于其的纯化处理操作。可区分三个硅纯度水平:

[0053] • 在二氧化硅的碳热还原后直接获得的冶金级硅(称为“MG-Si”) (纯度为98-99.9%,即,杂质含量大于1000重量ppm。)

[0054] • 通常通过气相化学过程例如简化的西门子(Siemens)工艺由MG-Si获得的太阳能级硅(称为“SoG-Si”) (纯度大于99.9999%,即,杂质含量约1重量ppm),

[0055] • 电子级硅(称为“EG-Si”),其也通过气相化学过程获得,所述气相化学过程更为复杂以达到更高的纯度水平(99.9999999%纯度,即,杂质含量约1ppb)。

[0056] 还存在其它子等级的硅,例如,通过连续的冶金过程(炉渣精炼、离析等)由已经经历额外的纯化处理操作的冶金级硅获得的高纯冶金级硅(或“UMG-Si”)。这样的连续冶金过程提供纯度大于MG-Si且小于太阳能级Si (SoG)的纯度的硅。典型地,高纯冶金级硅具有约99.99%的纯度(即,杂质含量为约100重量ppm)、可能约99.999%的纯度(即,杂质含量约10重量ppm)。

[0057] 然后,将这样的冶金级或高纯冶金级硅成型为多晶锭(mc-Si)的形式。在通常由二氧化硅制成的其内壁上覆盖有氮化硅层的坩埚中形成多晶硅锭。这样的 Si_3N_4 沉积物为脱模剂,其避免液态硅粘附于坩埚上且同时避免在硅块中产生应变。然后,将所述装有硅的坩埚置于熔炼炉中,之后达到1430℃以熔融硅,此后,使所述坩埚缓慢冷却以导致硅熔体的结块凝固。

[0058] 所获得的块体称为多晶锭,然后,将其锯成砖形体,并且,之后通过线锯锯成晶片。该技术的原理包括使用通过在四个线材导向器上缠绕数百次的发射线圈(transmitting coil)递送的直径约160 μm 的钢线,由此形成片材。以几十米/秒的速度驱动的所述线用作用于倾倒在片材上的油与研磨剂(SiC颗粒)的混合物或者聚乙二醇(PEG)与研磨剂的混合物(也称为“浆料”)的运载工具,其切割并摩擦横跨所述片材的硅块。其它更为新式的锯使用

金刚石线(即,具有固定在其上的金刚砂的线),其能够以更高的速度进行锯切。由于该过程,可容易地获得不同厚度的晶片。

[0059] 其它方法能够无需采用锯切步骤而直接获得多晶硅晶片,例如,剥离凝固(带凝固,strip solidification)。在该情况中,该最新技术项结合了硅结晶步骤和成型步骤且具有使得由锯切导致材料损失最小化的优点。其通过如下获得:由熔融的硅熔体驱使在平面或管状支撑体上的硅剥离体(带)。

[0060] 其后是对前述获得的硅晶片进行电化学蚀刻的步骤。

[0061] 用于通过电化学蚀刻制造硅纳米结构体的现有方法通常使用太阳能级硅或甚至电子级硅以获得基于硅的纳米粉末/纳米颗粒。

[0062] 实际上,这种类型的基材在其整个体积内具有均一的电阻率。本领域技术人员相信,为了具有提供基于硅的纳米粉末/纳米颗粒的均匀电化学蚀刻,高纯度基材是必需的。

[0063] 基于本领域技术人员的认识,由于存在高浓度的杂质以及冶金级硅基材的不均匀性(在化学组成和结晶性方面),冶金级硅的电化学蚀刻应当不允许制造在纳米粉末/纳米颗粒功能性方面可再现且受控的基于硅的纳米粉末/纳米颗粒。

[0064] 进一步地,本领域技术人员认为,在纳米颗粒中存在的杂质降低了这样的粉末的物理性能、机械性能和电子性能,这使得它们不适用于它们的已知用途。

[0065] 因此,目前用于制造基于硅的纳米颗粒的方法通常使用高纯度且均匀的硅基材,即,太阳能或电子级硅基材。

[0066] 现在,由太阳能级或电子级Si制造纳米结构体的方法的能耗相对高,而且,释放出氢气所必需的能量也是高的。

[0067] 进一步地,高纯度基材具有不可忽视的成本,这降低了基于硅的纳米颗粒的制造方法的成本有效性。

[0068] 本发明提供了具有比现有制造方法更好的成本有效性的用于制造基于硅的纳米颗粒的方法。

[0069] 更具体地,本发明提供了由冶金级(MG-Si)或高纯冶金级(UMG-Si)基材制造基于硅的纳米粉末/纳米颗粒的方法。

[0070] 参考图2,已经说明了基于硅的纳米颗粒的制造方法的第一变型,其中,通过对冶金级或高纯冶金级硅基材7、优选块状体(bulk)的蚀刻获得纳米颗粒。

[0071] 在本发明的情况下,“冶金级硅”是指杂质含量大于0.001%的硅基材。

[0072] 在本发明的情况下,“块状基材”是指主要由(共价地)化学键合在一起的硅原子(Si)形成且具有其尺寸的至少一个线性维度(高度、宽度、长度、直径等)大于1mm的任意化合物(化学复合物,chemical compound)。

[0073] 对冶金级或高纯冶金级硅7进行电化学蚀刻。例如,通过在其期间使冶金级或高纯冶金级硅7与包含至少一种酸(例如氢氟酸)的电解质5接触的电化学蚀刻获得所述蚀刻。

[0074] 该基材传导电流。根据需要(蚀刻速率、孔隙率等)选择蚀刻参数,例如电流密度、化学组成、电解质浓度、压力和环境温度,而且,在下文中将对蚀刻参数作进一步详细讨论。

[0075] 由此获得基于硅的纳米结构体,当碾磨这些纳米结构体时,对蚀刻参数进行优选以提供尺寸小于或等于100纳米、优选小于或等于50纳米、且还更优选小于或等于20纳米的纳米颗粒。

[0076] 与本领域技术人员对于由冶金硅制造纳米颗粒的常规观念相反地, 本发明人已经发现, 高浓度杂质在冶金级硅中的存在能够降低基材阳极化电压 (该电压施加在电化学电池的阴极和阳极之间), 这使得所述方法是较不能量密的集且因此更为成本有效。

[0077] 本发明人还发现, 这样的低阳极化电压是由于基材中存在非常高浓度的杂质和结构缺陷 (位错、晶界等), 从而能够降低基材的表面电阻率。

[0078] 实际上, 比较电子级硅与冶金级Si晶片的相同条件的电化学阳极化, 阳极化电压在冶金Si的情况下低得多, 这能够设想到厚得多的晶片的蚀刻且不导致该电压以及由此的在基材的1单位厚度的蚀刻期间所消耗的电功率的任何提高。

[0079] 例如, 通过在不具有背侧欧姆接触的单晶Si晶片 (p型, 100取向, 500 μ m厚度, $\rho=3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 60 cm^2 阳极化表面) 上将电流密度保持在200mA/ cm^2 , 阳极化电压平均值为10.5V。但是, 在具有两倍大的体积电阻 ($\rho=6\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) 和20倍厚 (1cm) 且仍不具有背侧欧姆接触的多晶冶金Si (p型, 无规取向) 的蚀刻期间, 阳极化电压较低: 9.5V (针对相同的电流密度以及蚀刻表面积值)。

[0080] 这可以由如下解释: 由于存在于冶金Si基材中的杂质和结构缺陷, 导致在阳极化基材的两个界面上 (在电解质侧上和背侧的干电极侧上) 的接触电阻急剧下降。

[0081] 实际上, 杂质在这两个界面处的存在能够降低背侧或阳极侧上的电载流子注入能并降低在产生纳米孔隙时的电化学蚀刻过程的活化能。实际上已知, 沉积在单晶Si表面上的金属 (例如: Ag、Al、Fe、Pt等) 的使用能够使单晶Si在氧化剂的存在下在HF酸中的化学蚀刻容易 (ease) (在某些情况中, 使得其非常有效)。例如, 参见以下论文: a) Douani等人, Phys Stat. Sol A, 第205卷, 2008, 第225页; b) Hadjersi等人, Thin Solid Films, 第459卷, 2004, 第271页; c) Li等人, Appl. Phys. Lett., 第77卷, 2000, 第2572页。

[0082] 因此, 冶金基材中的杂质浓度越高, 制造纳米颗粒所必需的能量越低, 而且, 所存在的形成硅簇而非纳米颗粒的风险越低。

[0083] 冶金级硅包含不同种类的杂质:

- [0084] • 掺杂杂质, 例如硼、磷和铝,
- [0085] • 金属杂质, 例如铁、铜、钛、镍、铬和钨,
- [0086] • 晶体缺陷, 例如位错和晶界。

[0087] 冶金级硅基材可包含这些不同的杂质。在本发明的情况下, “包含杂质”是指以大于痕量的浓度包含一种杂质, 概念“痕量”指约1重量ppb、优选约1重量ppm的含量。

[0088] 优选地, 用于制造纳米颗粒的硅基材至少包含钙、铁、磷、铝和硼。铝、钙、磷和硼杂质各自的浓度可为1-10000重量ppm。

[0089] 基材的硼浓度优选大于或等于5重量ppm、且还更优选大于50重量ppm。

[0090] 为了改善冶金级硅基材且特别是高纯冶金级硅基材的电化学蚀刻质量, 由于其含有较少的杂质, 本发明方法可包括在基材的至少一个面 (且尤其是其背侧) 上对基材进行掺杂。所述制造方法还可包括在两个相反面 (例如, 其前侧71和背侧72) 上的基材掺杂。当然, 在下文中关于高纯冶金级硅 (UMG-Si) 的蚀刻所描述的这样的掺杂步骤可应用于冶金级硅 (MG-Si) 的蚀刻。

[0091] 基材的背侧和/或前侧的掺杂能够使高纯冶金级硅基材的表面电导率均匀化, 从而改善块状的高纯冶金级硅基材7的电化学蚀刻质量, 以获得基于硅的纳米颗粒。

[0092] 在实施方式中,背侧掺杂通过如下实施:在基材7的背侧72上沉积铝层6并对包含铝层6的基材7进行退火。退火步骤使得铝能够扩散穿过高纯冶金级硅基材7的厚度以改善其电导率。

[0093] 所述沉积可通过本领域技术人员已知的不同技术实施。例如,通过溅射或者还通过电解沉积技术也可将铝沉积在基材7上。

[0094] 退火步骤的持续时间可例如根据铝层的厚度变化。优选地,退火步骤的持续时间为1分钟至1小时。

[0095] 前侧掺杂71可通过不同技术实施。一个实施方式借助于产生光辐射的白光源提供其照射。在该情况下,在整个电化学蚀刻期间,对基材7的前侧71进行照射。

[0096] 基材7的前侧71的照射能够使得由光诱导的电阻率均匀化并确保该前侧的良好电导率。

[0097] 现在,将进一步详细描述根据本发明的替代实施方式的操作原理。

[0098] 在第一步骤中,在高纯冶金级硅基材7的背侧72上沉积金属层6例如铝(任选的步骤)。

[0099] 然后,对包含铝层6的基材7进行退火。在该退火期间,铝扩散在基材7中。这能够使背侧72上的基材7的电导率均匀化。

[0100] 可在退火步骤后除去所述铝层。该步骤取决于期望在同一浴中被电化学蚀刻的基材的数量。

[0101] 例如,如果期望对单个基材进行蚀刻,则无需除去铝层6:可将基材7水平地布置于氢氟酸浴5中,不使铝表面与氢氟酸溶液接触,如图2中所示的。

[0102] 但是,如果期望在氢氟酸浴中对若干基材进行并行(in parallel)蚀刻,则优选除去各基材7的铝层并将基材垂直地布置于氢氟酸溶液5中,如图3中所示的。

[0103] 如前文所述的,沉积步骤、退火步骤、以及可能的铝层除去步骤是任选的且能够改善在基材背侧上的基材的表面电导率。

[0104] 然后,将经背侧掺杂的高纯冶金级硅基材布置于氢氟酸溶液5中。

[0105] 任选地,通过使用白光源例如发射白光辐射的灯对基材7的前侧71进行照射。

[0106] 最后,在氢氟酸溶液5中施加电流。然后,开始基材7(可能在其两个面71、72上均发生掺杂)的电化学蚀刻并提供基于硅的纳米颗粒。

[0107] 一旦已经实施电化学阳极化,则可得到包含硅纳米结构体的经孔隙化的基材。然后,对该基材进行碾磨,这提供了经氢化的基于硅的纳米粉末(参看FR2858313)。

[0108] 最后,本发明人还发现,由于存在能够降低活化能的高浓度的杂质和高密度的结构缺陷,冶金或高纯冶金级硅的使用能够降低释放出源自该冶金级或高纯冶金级硅的氢化纳米粉末中所含的氢所必需的能量。

[0109] 优选地,基于硅的纳米粉末包含大于10重量ppm的杂质含量(例如,至少1重量ppm的硼、磷、铁、铝和钙)。根据本发明的替代实施方式,纳米粉末中所含的杂质可包含大于或等于5重量ppm、优选大于50重量ppm、且还优选大于100重量ppm的浓度的硼。根据本发明的另一替代实施方式,纳米粉末中所含的杂质可至少包含铝、铁、钙、磷和硼。进一步地,纳米粉末可包含以下杂质中的至少一种:钛、铬、铜、钼、镍、钒。在本发明的实施方式中,纳米粉末可以如下比例包含前述杂质:

- [0110] • 1-5000重量ppm的铝量,
- [0111] • 1-5000重量ppm的钙量,
- [0112] • 1-5000重量ppm的铁量,
- [0113] • 5-5000重量ppm的硼量,
- [0114] • 1-5000重量ppm的磷量。

[0115] 通过本发明方法获得的基于硅的纳米粉末可与通过现有技术方法获得的纳米粉末区分,尤其通过以更大的量存在的更多杂质区分。

[0116] 实际上,已知,金属原子在Si表面处的存在催化了在氧化剂存在下在酸环境中的其化学反应。因而,可以推测,由于在冶金级Si纳米粉末中存在杂质,通过降低该反应的时间常数特性,将使得冶金级Si纳米粉末在能够产生氢气的氧化环境(或多或少碱性的)中的氧化更为有效。

[0117] 现在,将公开本发明的不同实施方式以及由本发明人获得的结果。

[0118] 1. 实施例

[0119] 1.1 所用的基材

[0120] 如前所示,通过在电弧炉中的二氧化硅的碳热还原而工业化地获得冶金级硅。冶金级硅通常包含至少98%的硅以及作为主要元素的铁、铝和钙、钛。冶金级硅还包含一定量的氧、碳以及其它元素(含量小于0.1%) (例如磷、硼、镍、钒等)。

[0121] 根据所选择的初始石英、所用的还原剂(焦炭、木炭、无烟煤等)、以及在离开电弧炉处的铸造之后的处理,冶金级硅中所含的杂质的类型和浓度是相当不同的。

[0122] 在下文所述的该方法的不同实施方式中,使用具有以下组成的冶金级硅:

- [0123] • 铝(Al) = 0.237%,
- [0124] • 硼(B) = 57.4重量ppm,
- [0125] • 钙(Ca) = 0.335%,
- [0126] • 铬(Cr) = 13.3重量ppm,
- [0127] • 铜(Cu) = 40.9重量ppm,
- [0128] • 铁(Fe) > 0.4%,
- [0129] • 镍(Ni) ≤ 2重量ppm,
- [0130] • 磷(P) = 23.7重量ppm,
- [0131] • 钛(Ti) = 未测得,
- [0132] • 钒(V) = 9.7重量ppm,
- [0133] • 钼(Mo) ≤ 2重量ppm,
- [0134] • 锆(Zr) = 19.5重量ppm。

[0135] 然后,将冶金级硅装入二氧化硅坩埚中,置于熔融/凝固炉中以进行熔融并以多晶锭形式结晶。然后,借助于线锯,将所述锭切割成砖形体和晶片。

[0136] 进一步地,下文所讨论的不同变型中所用的经切割的冶金级硅晶片的特性如下:

- [0137] • 电阻率(ρ): 5-7 m Ω . cm, p型,且有时在同一晶片中具有显著的掺杂差异(通过4点探针法测量);
- [0138] • Si晶片尺寸: 70mmx70mmx10mm;
- [0139] • 晶体取向: 多晶;

[0140] • 未抛光的前侧和背侧。

[0141] 对于本领域技术人员而言,应当显见:该基材实例绝不是限制性的,而且,还可使用具有不同组成的冶金级硅基材。

[0142] 然后,根据以下实施方式对这些冶金级硅晶片进行阳极化:

[0143] 1.2实施方式1

[0144] 阳极化条件:

[0145] • 搅拌:实施正常搅拌,

[0146] • 电解质:以体积计1:1的HF (48%):乙醇,

[0147] • 电解质再循环:0次,

[0148] • 电流密度 $J=200\text{mA}/\text{cm}^2$,

[0149] • $I=4.0\text{A}$,

[0150] • 脉冲电流:999.9s开启:0.1s关断,

[0151] • 初始电压 $V_0=11.4\text{V}$,

[0152] • 最终电压 $V_t=7.4\text{V}$,

[0153] • 总蚀刻时间:99分钟,

[0154] • 算得的蚀刻速率= $7.5\mu\text{m}/\text{分钟}$,

[0155] • 电极类型:金,

[0156] • 纳米颗粒的冲洗:使用纯乙醇5次(x5),随后在水和1%碱中洗涤晶片(2分钟浸渍)。

[0157] 一旦被阳极化,就对基材进行碾磨以获得纳米粉末。

[0158] 该第一实施方式提供了质量等于112mg的纳米颗粒。

[0159] 应当注意到,初始硅晶片的大量层已经被蚀刻,这意味着通过改变该方法的参数能够改善该方法的效率。

[0160] 最后,大量电解质已被蒸发,这意味着已经提供了过高量的能量,其已引起电解质温度的升高。

[0161] 1.3实施方式2

[0162] 阳极化条件:

[0163] • 搅拌:实施正常搅拌,

[0164] • 电解质:以体积计1:1的HF (48%):乙醇,

[0165] • 电解质再循环:0次,

[0166] • $J=200\text{mA}/\text{cm}^2$,

[0167] • $I=4.0\text{A}$,

[0168] • $V_0=11.4\text{V}$,

[0169] • $V_t=7.4\text{V}$,

[0170] • 脉冲电流:1s开启:1s关断,

[0171] • 总时间:99分钟,

[0172] • 算得的蚀刻速率= $3.6\mu\text{m}/\text{分钟}$,

[0173] • 金电极,

[0174] • 冲洗:纯乙醇x5,随后在水和1%碱中洗涤晶片(2分钟)。

[0175] 一旦被阳极化,就对基材进行碾磨以获得纳米粉末。

[0176] 该第二实施方式提供了质量等于192mg的纳米颗粒,且因此大于所述第一实施方式中的质量。

[0177] 所述冶金级硅晶片被蚀刻越过比第一实施方式小的厚度,从而改善了效率。

[0178] 最后,较低量的电解质被蒸发了。

[0179] 1.4实施方式3

[0180] 阳极化条件:

- [0181] • 搅拌:实施正常搅拌,
- [0182] • 电解质:以体积计1:1的HF (48%) :乙醇,
- [0183] • 电解质再循环:0次,
- [0184] • $J=200\text{mA}/\text{cm}^2$,
- [0185] • $I=4.0\text{A}$,
- [0186] • $V_0=11.4\text{V}$,
- [0187] • $V_t=7.4\text{V}$,
- [0188] • 脉冲电流:1s开启:2s关断,
- [0189] • 总时间:99分钟,
- [0190] • 算得的蚀刻速率= $2.9\mu\text{m}/\text{分钟}$,
- [0191] • 金电极,
- [0192] • 冲洗:纯乙醇x5,随后在水和1%碱中洗涤晶片(2分钟)。

[0193] 一旦被阳极化,就对基材进行碾磨以获得纳米粉末。

[0194] 该第三实施方式提供了质量等于155mg的纳米颗粒。

[0195] 所述冶金级硅晶片被蚀刻越过比第一实施方式小的厚度,从而改善了效率。

[0196] 最后,较小量的电解质被蒸发。

[0197] 2.与蚀刻参数有关的结论

[0198] 前面所讨论的这三个通过改变与电流相关的参数而实施的实施方式提供了如下对比表:

[0199]

比率	蚀刻速率	粉末质量	蒸发
999.9s开启:0.1s关断	$7.5\mu\text{m}/\text{分钟}$	112mg	+
1s开启:1s关断	$3.6\mu\text{m}/\text{分钟}$	192mg	-
1s开启:2s关断	$2.9\mu\text{m}/\text{分钟}$	155mg	-

[0200] 由这三个实施方式可推断出以下内容:

[0201] 使用工作循环1/2的脉冲电流、和/或使用具有1秒-4秒、优选等于2秒的循环的脉冲电流能够改善蚀刻效率。

[0202] 然后,已改变电流密度值以观察该值对于在所述过程结束时所获得的效率的影响。

[0203] 获得以下结果:

[0204]

实施方式	I, A	$j, \text{mA}/\text{cm}^2$	m, g
------	---------------	----------------------------	---------------

4	1	50	0.18886
5	2	100	0.26308
6?	3	150	0.37288
6?	5	250	0.13661
7	6	300	0.08914

[0205] 所述方法可通过使用 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ – $1\text{A}/\text{cm}^2$ 、优选 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ – $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 、优先选择 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ – $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 、且还更优选等于 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度实施。

[0206] 可以观察到：

[0207] • 对于 1 – $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度，蚀刻速率缓慢，

[0208] • 对于 250 – 300 的电流密度，蚀刻速率高。

[0209] 蚀刻速率越低，为了获得给定量的纳米颗粒，所述方法的实施应当越久。

[0210] 蚀刻速率越高，则存在越多损失且因此所述方法的效率下降越多，随着所述方法的推进，所形成的纳米颗粒被溶解。

[0211] 可以观察到， 100 – $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度提供了速度与纳米颗粒产量之间的非常好的折衷。

[0212] 3. 所获得的纳米颗粒的组成

[0213] 分析了从在第2.1项处所述的基材获得的纳米颗粒的组成。该组成为：

[0214] • 铝 (Al) = 10.8 重量ppm，

[0215] • 钙 (Ca) = 13.3 重量ppm，

[0216] • 铁 (Fe) = 56.8 重量ppm，

[0217] • 磷 (P) = 10 重量ppm，

[0218] • 钛 (Ti) ≤ 2 重量ppm，

[0219] • 铬 (Cr) = 4.5 重量ppm，

[0220] • 铜 (Cu) = 13.8 重量ppm，

[0221] • 钼 (Mo) ≤ 2 重量ppm，

[0222] • 镍 (Ni) = 3.5 重量ppm，

[0223] • 钒 (V) ≤ 2 重量ppm，

[0224] • 硼 (B) = 246 重量ppm，

[0225] • 锰 (Mn) ≤ 5 重量ppm。

[0226] 对于本领域技术人员而言，应当显见：该组成可根据用于实施所述方法的初始冶金级硅的组成而变化。

[0227] 在所有情况下，通过冶金级硅的电化学蚀刻获得的基于硅的纳米颗粒包含以下杂质：铝、钙、磷和硼。

[0228] 在此再次说明，“包含杂质”是指以大于痕量的浓度包含一种杂质。

[0229] 杂质铝、钙、磷和硼可例如以如下比例存在：

[0230] • 1 – 5000 重量ppm、优选 5 – 300 重量ppm的铝量，

[0231] • 1 – 5000 重量ppm、优选 5 – 300 重量ppm的钙量，

[0232] • 1 – 5000 重量ppm、优选 5 – 300 重量ppm的铁量，

[0233] • 5 – 5000 重量ppm、优选 100 – 800 重量ppm的硼量，

- [0234] • 1-5000重量ppm、优选100-800重量ppm的磷量。
- [0235] 硼浓度可大于或等于5重量ppm、优选大于50重量ppm、且还更优选大于100重量ppm。
- [0236] 所述纳米粉末可进一步包含以下杂质中的至少一种：磷、钛、铬、铜、钼、镍、钒。
- [0237] 4. 可能的应用的实例
- [0238] 然后，本发明人已经使用通过本发明方法获得的纳米颗粒来产生氢气 (H_2)。
- [0239] 因此，本发明人已经发现，尽管纳米颗粒中所存在的杂质显著影响基于硅的纳米颗粒的机械性能、电性能和其它性能，但是，基于硅的纳米颗粒对于氢的亲合性受到这样的杂质的存在的影响很小。
- [0240] 通过实施本发明方法获得的纳米颗粒可因此用于如文献FR2858313中所述的那样产生氢气。
- [0241] 具体地说，可提供包含能够储存氢气的物质的氢气贮存器，所述物质由前述纳米颗粒形成。
- [0242] 采用本发明方法，易于大量且低成本地产生基于硅的纳米颗粒。
- [0243] 当然，前述实施例仅是非限制性的特定例示。
- [0244] 例如，前文所述的方法可通过使用UMG1或UMG2型的高纯冶金级硅基材实施。

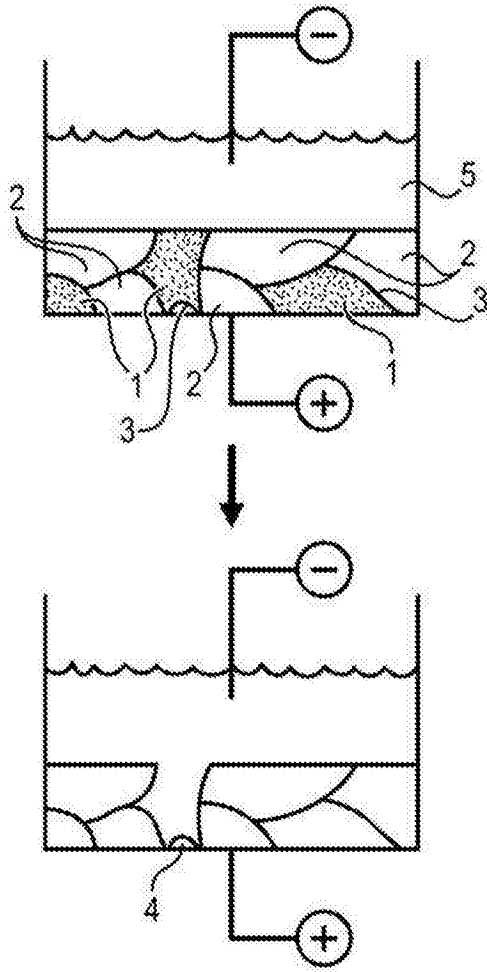


图1

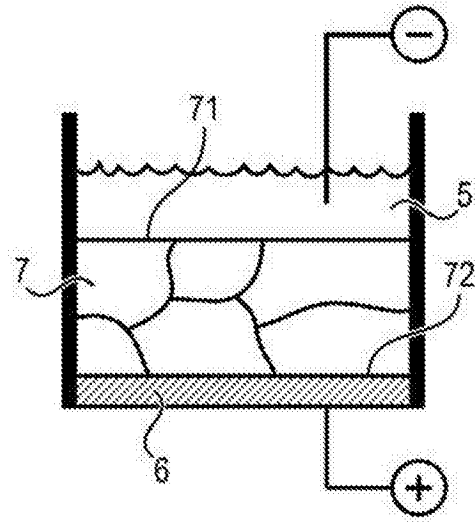


图2

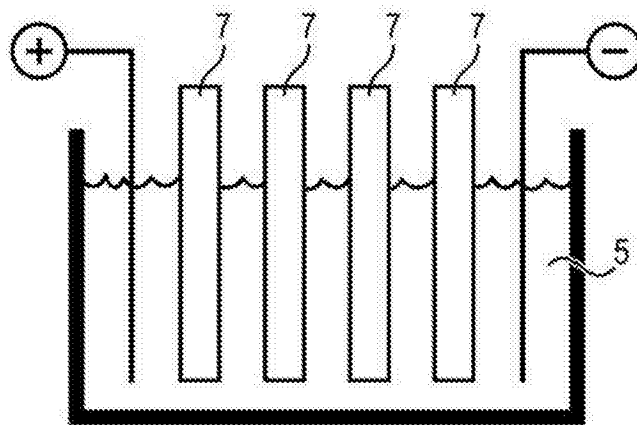


图3