

Distribution characteristic and enrichment–separation method of valuable elements in waste light emitting diodes

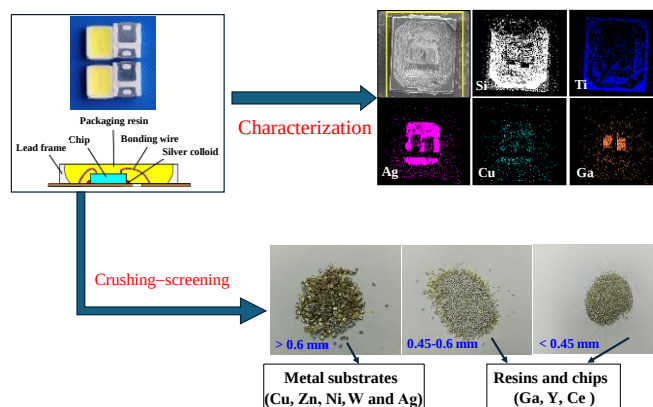
Ling LIU*, Dongdong SU, Binxin DONG, Guanghong SHENG, Shisheng WANG

School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

Abstract: Waste light emitting diode (LED) contains a variety of valuable metal elements, and the recycling of these elements has attracted wide attention. In this work, the distribution characteristics of valuable elements in LED from bulb lamps (L-LED) and SMD 2835 LED (S-LED) were systematically analyzed. XRD, FTIR, ICP-OES, and SEM-EDS methods were used to study the mass composition, phase composition, types of packaging resin and distribution characteristics of valuable metals in the two LEDs.

Based on these results, the pre-enrichment and separation of valuable elements in LED using mechanical crushing and screening methods was proposed. The results showed that the lead frames of L-LED and S-LED were pure copper and brass material, respectively. The packaging resins of the two kinds of LED were phenyl methyl silicone resin containing hydroxyl group. The main ingredients of the phosphor in the packaging resin of L-LED and S-LED were $\text{Y}_3\text{Al}_{3.08}\text{Ga}_{1.92}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, respectively. Rare earth elements such as Y, Ce, and Eu existed in the packaging resins, and metal elements such as Cu, Zn, Ni, W, and Ag existed on the metal substrates of lead frames. The scattered element Ga was present only in the chips in S-LED, while it was distributed in both the packaging resin and the chips in L-LED. The components of LED were effectively separated by the processes of mechanical crushing and screening. After crushing and screening, elements Cu, Zn, Ni, W, and Ag were enriched in the screening products with particle size >0.6 mm, and elements Ga, Y, Ce were concentrated in the screening products with particle size <0.6 mm. The pre-treatment process used physical means to enrich and separate valuable elements, which was conducive to the subsequent recovery and utilization of valuable elements.

Keywords: LED; valuable elements; enrichment and separation; crushing; screening



收稿: 2024-07-12, 修回: 2024-12-17, 网络发表: 2024-12-31; Received: 2024-07-12, Revised: 2024-12-17, Published online: 2024-12-31

基金项目: 安徽省高校科研项目(编号: 2023AH051098); 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 21808003)

作者简介: 刘玲, 博士研究生, 副教授, 研究方向为环境工程, E-mail: liuling85@ahut.edu.cn

引用格式: 刘玲, 苏冬冬, 董彬欣, 等. 废弃LED中有价元素的分布特征及富集分离方法. 过程工程学报, 2025, 25(6): 609–620.

Liu L, Su D D, Dong B X, et al. Distribution characteristic and enrichment–separation method of valuable elements in waste light emitting diodes (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2025, 25(6): 609–620, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.224230.

废弃LED中有价元素的分布特征及富集分离方法

刘玲*, 苏冬冬, 董彬欣, 盛广宏, 王诗生

安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002

摘要: 废弃发光二极管(LED)中含有一种多种有价金属元素, 这些元素的回收利用引起学者们的广泛关注。本研究系统分析了球泡灯灯珠(L-LED)和SMD 2835 LED (S-LED)中有价元素的分布特点。在探明LED各组件质量组成的同时, 采用XRD、ICP-OES和SEM-EDS等分析手段研究了有价元素在LED各组件中的分布特征, 并据此提出采用机械破碎-筛分预处理技术, 对LED中的有价元素进行预富集分离。结果表明, L-LED和S-LED的支架分别为纯铜和黄铜材质。两种LED的封装树脂均为含羟基的苯基甲基有机硅树脂。L-LED和S-LED封装树脂中荧光粉的主要成分分别为 $Y_3Al_{3.08}Ga_{1.92}O_{12}:Ce^{3+}$ 和 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 。稀土元素Y、Ce和Eu主要存在于有机硅树脂中; 金属元素Cu、Zn、Ni、W和Ag主要分布于支架的金属基板; 对于S-LED, 稀散元素Ga仅存在于LED芯片中, 而L-LED的Ga在硅树脂和芯片中均有分布。通过机械破碎和筛分处理, 有效实现了LED各组件的分离。经破碎筛分后, Cu、Zn、Ni、Ag和W元素富集于粒径大于0.6 mm的筛分产物中, 而Ga、Y和Ce元素则富集于粒径小于0.6 mm的筛分产物中。该预处理工艺通过物理手段对有价元素进行预富集分离, 有利于有价元素后续的回收利用。

关键词: LED; 有价元素; 富集分离; 破碎; 筛分

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2025)06-0609-12

1 前言

发光二极管(LED)是一种将电能转换为光能的半导体固体发光器件。与传统照明产品相比, LED照明产品具有节能、环保、工作寿命长等优点, 这使得LED照明逐渐成为照明领域的主要产品。随着我国LED照明产品产量快速增长, LED照明总产值从2012年的1920亿元增长至2023年的6578亿元^[1], 未来将产生大量报废的LED, 成为电子废弃物的重要组成部分。据预测, 2012年至2025年, 中国LED灯具的在用存量将从0.13亿只增至661.7亿只, 相应的垃圾产生量也将从157万只增至47.9亿只^[2]。废弃LED灯具中含有Cu、Pb、Zn、Cr等重金属, 这些物质可能会引起人体疾病, 并对周围环境造成污染。同时, 废弃LED中还含有Au、Ag、Ga、Ni、W等贵金属和战略金属, 这些有价元素的含量高于普通矿物^[3], 具有重要的回收利用价值。

废弃LED作为一种新兴的电子废弃物, 主要在生产 and 消费两个阶段产生。目前大多数国家和地区尚未对废弃LED的回收利用和处置进行立法规划, 也未建立废弃LED的回收处理体系, 只有欧盟出台的废旧电子电器(WEEE)回收指令中包含了对废弃LED的回收管理规定。我国是LED生产大国, 在全球每年产生的废弃LED中占有相当一部分比例。然而, 目前废弃LED尚未被列入我国废弃电器电子产品回收管理目录中, 关于废弃LED的回收管理也缺乏明确的相关规定^[4]。因此,

亟需开展研究以评估我国废弃LED的资源环境属性, 并开发相应的资源回收技术, 以实现废弃LED中有价元素的高效回收利用。

分析LED灯具中有价元素的分布特性是开发合适的处理技术、实现有价金属回收利用的前提。Rebello等^[5]对16种不同型号LED灯具中的有价元素(特别是稀土元素和贵金属元素)含量进行了分析, 并揭示了它们的差异性。Cenci等^[3]将LED灯具拆分为外壳、LED灯珠、印刷电路板(PCBs)及LED模组等组件, 研究了各组件的元素分布, 结果表明, LED灯珠是LED灯中最有价值的组件。尽管LED灯珠所占的质量分数较低, 但其价值约为LED模块的两倍, PCBs的三倍。

目前, 从LED灯珠中回收有价元素的方法以湿法冶金和火法冶金为主。湿法冶金一般是采用酸或碱将LED中的有价元素浸出, 并进一步分离纯化回收有价元素。Murakami等^[6]使用王水对废弃LED浸出24 h后, 成功同步浸出了Au、Fe、Ca、Ag、Mn和Zn等金属。随后, 利用多胺型阴离子交换树脂对Au进行选择性的吸附, 实现了Au的分离。Annoni等^[7]将LED破碎后, 使用1.5 mol/L HNO₃浸出Ga和Cu, 然后用王水进一步浸出浸出渣以回收Au。火法冶金则是在高温真空环境下分解有价金属化合物, 再利用相同温度下金属沸点和蒸汽压的差异性对有价金属进行分离回收。Zhan等^[8]首先在N₂氛围中、500℃条件下对LED进行热解, 再对热解产物破碎和筛分, 将筛分后物料置于真空环境中于1100℃下加

热60 min, 实现Ga和In的回收, 回收率分别达93.48%和95.67%。

LED灯珠主要由支架、芯片(晶片)、银胶、引线 and 封装树脂等几部分组成^[8-10]。由于LED中存在树脂和多种金属元素, 直接采用酸浸或碱浸回收其中有价元素时, 杂质金属也会参与反应, 这使得回收工艺复杂, 且会导致有价元素浸出率降低。例如, Zhou等^[11]采用草酸从LED中浸出Ga时, 发现Fe会与Ga竞争H⁺, 从而降低了Ga的浸出率。Zhan等^[8]采用真空冶金工艺回收LED中的Ga, In和Au时, 发现由于热解残渣和其他组分的存在, 导致Ga和In的蒸发效果稍有减弱, 而Au的蒸发效果及回收率显著降低。LED灯珠各组件的元素组成和含量存在显著差异^[12-14]。若通过经济有效的预分离方法将LED各组件进行分离, 一方面可实现目标元素的预富集, 另一方面也可避免有价元素回收时其他杂质元素的干扰。然而, 目前关于LED灯珠各组件中有价元素的分布特征和预富集分离方法的研究相对较少, 主要原因在于废弃LED属新兴固体废物, 其可能带来的环境影响以及作为二次资源的价值还未引起广泛关注。

针对LED灯珠中杂质离子干扰导致有价元素分离效率低的关键问题, 本研究通过深入分析LED灯珠各组件的组成及有价元素的分布情况, 为LED灯珠中有价元素的回收利用提供基础数据支持。结合LED灯珠各组件的结构和组成特点, 提出有价元素的预分离富集方法, 为有价元素的高效富集分离工艺技术的开发提供研究思路。本研究以常见品牌的球泡灯中的LED灯珠(L-LED)和常用于制造球泡灯的SMD 2835 LED (S-LED)为研究对象, 通过将组成LED灯珠的各组件(支架、芯片和树脂等)进行拆解, 对其质量组成、物相组成、封装树脂种类、有价金属含量及分布进行了表征分析。在上述研究的基础上, 提出了一种破碎-筛分的预处理方法, 从LED灯珠中预分离富集Cu, Zn, Ni, Ag, W, Ga, Y, Ce等有价元素。

2 实验

2.1 材料与试剂

本研究中所用的LED灯珠有两种, 一种是从球泡灯(欧普照明股份有限公司)拆卸出来的LED (L-LED), 另一种为常用于制造球泡灯(深圳市弘欣顺光电有限公司)的SMD 2835 LED (S-LED)。这两种LED均发白光, 构造类似, 均由支架、芯片、银胶、引线和封装树脂等部件组成, 如图1所示。S-LED可直接购得, 而L-LED则焊接在球泡灯的电路板上, 需要先将其拆解才能进行后续分析。通过将球泡灯的塑料灯罩、金属外壳、电路板和

电子元件等部件拆解, 拆解后的电路板放置在300℃的电热板上加热, 待焊接处的锡膏熔化后取下LED灯珠用于研究。

所用实验试剂包括盐酸、硫酸、硝酸、碳酸钠、丙酮、无水乙醇, 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂公司。实验用水为去离子水。

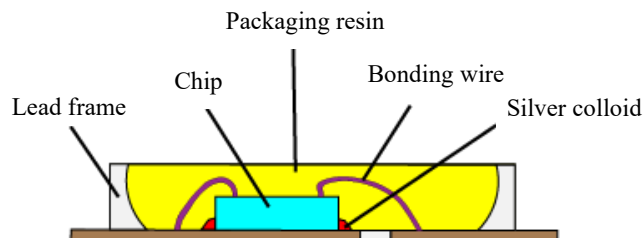


图1 LED灯珠结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of LED lamp bead structure

2.2 实验设备与分析仪器

GJ-2快速压紧制样粉碎机(长沙天创粉末技术有限公司), IKA A11 basic研磨粉碎机(德国IKA/艾卡), HH-1A磁力搅拌水浴锅(常州荣华仪器制造有限公司), AX124ZH/E电子天平[奥豪斯仪器(常州)有限公司], DB电热板(上海力辰邦西仪器科技有限公司), DHG-9070A电热鼓风干燥机(上海一恒科学仪器有限公司), YFX12/16Q-YC电阻炉(上海意丰电炉有限公司), JSM-6510LV扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社), INCA Feature X-Max 20能谱仪(EDS, 英国牛津仪器公司), Bruker D8 Advance X射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克公司), Nicolet6700傅里叶红外光谱仪(FTIR, 美国尼高力仪器公司), ICPS-7510 PLUS电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP, 日本岛津公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 LED的拆解和表征

LED灯珠由支架、芯片、引线等部件组成, 并通过封装树脂组装在一起, 封装树脂是由聚苯醚和聚苯乙烯混合物固化形成的透明塑料, 可通过极性溶剂溶解, 使各组件解离^[15]。丙酮作为极性溶剂能有效将LED灯珠的各组件进行分离^[15,16]。因此, 本研究采用丙酮剥离LED各组件, 并研究各组件的组成特性。剥离过程如下: 将50颗S-LED或从5个球泡灯拆解出的L-LED浸入丙酮中加热, 利用丙酮破坏LED的封装树脂, 使支架和芯片暴露出来, 采用手工将其剥离, 分别称量支架和芯片的质量, 并使用EDS分析其元素分布特性。由于被丙酮破坏的封装树脂难以收集, 因此, 通过LED总质量减去支架和芯片的质量计算封装树脂的质量。此外, 使用刀片从LED中剥离出部分封装树脂, 并使用傅立叶红外光谱

仪和EDS分析树脂的种类和元素分布特性。

LED中大部分金属可用王水溶解后定量分析,而Ga主要以Ga₂N难溶物的形式存在,难以被王水溶解。因此,本工作将LED与Na₂CO₃进行混合焙烧,将Ga₂N转化成NaGaO₂^[17],然后用王水溶解,分析Ga及其他金属元素的含量。为了防止AgCl沉淀的生成,使用HNO₃替代王水消解LED,以定量分析Ag的含量^[3]。LED消解温度、时间及酸的用量参考文献[3,18]中报道的实验条件。LED中Ga、Ag和其他金属元素定量分析的具体步骤如下:(1)将20颗S-LED或从2个球泡灯中拆卸的L-LED分别与Na₂CO₃按质量比为1:2混合后置于Al₂O₃坩埚中,在电阻炉中于1200℃下焙烧1 h;(2)将坩埚放入烧杯中,加入80 mL王水,并置于80℃的电热板上消解10 h;(3)将消解液定容后利用ICP分析Ga及其他金属元素含量。将两种LED破碎后使用80 mL浓硝酸,于80℃的电热板上消解30 min,定容后用ICP分析Ag含量。

2.3.2 LED的破碎-筛分

LED是由封装树脂、芯片、支架等部分所组成,各组件由树脂封装在一起。支架中的金属基板具有高强度和高韧性,不易破碎;而芯片和封装树脂易破碎。通过机械破碎可以使各组件初步分离^[19,20],因此,本研究采用机械破碎和筛分的方法对LED中有价元素进行分离,研究破碎时间对各组件分离程度的影响,分析筛分产品的质量组成、微观形貌和元素组成。具体实验过程如下:取22.6 g S-LED样品在研磨粉碎机中分别破碎15, 30, 45和75 s,观察组分的分离效果。随后,将破碎后的样品按粒度组成,用30和40目(550和380 μm)筛依次进行筛分。为了解不同粒度样品的形貌和元素分布特征,对

筛分产物进行SEM和EDS分析,并用ICP测定有价元素的含量。筛分样品的消解方法与LED样品的消解方法一致。

有价元素的回收率和富集倍数分别由公式(1)和(2)计算:

$$ER = \frac{c_r m_r}{c_0 m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$EE = \frac{c_r}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,ER和EE分别为有价元素的回收率和富集倍数, c_0 和 c_r 分别为LED样品和筛分产物中有价元素的含量, m_0 和 m_r 分别为LED样品和筛分产物的质量。

3 结果与讨论

3.1 有价元素在LED各组件的分布特性

3.1.1 LED的物相组成

LED灯珠通过振动磨样机磨碎后,使用X射线衍射仪分析其物相组成,结果如图2(a)所示。由图2(a)可知,S-LED支架的金属基板为黄铜(Cu, Zn)材料,支架的反射杯里含TiO₂^[21],封装树脂中的荧光粉主要成分为Y₃Al₅O₁₂,常掺杂Ce³⁺用作黄色荧光粉^[22]。S-LED的XRD图谱还表明其芯片衬底为SiC^[23]。L-LED[图2(b)]支架的金属基板为纯铜材料,支架的反射杯里也含有TiO₂,封装树脂中荧光粉主要成分为含Ga的绿色荧光粉(Y₃Al_{3.08}Ga_{1.92}O₁₂:Ce³⁺)^[24]。此外,L-LED的XRD图谱还显示了Sn元素的存在。Sn是锡膏的主要组分,其用途是将LED焊接在电路板上,这些Sn残留物是从球泡灯上拆卸LED时留下的。

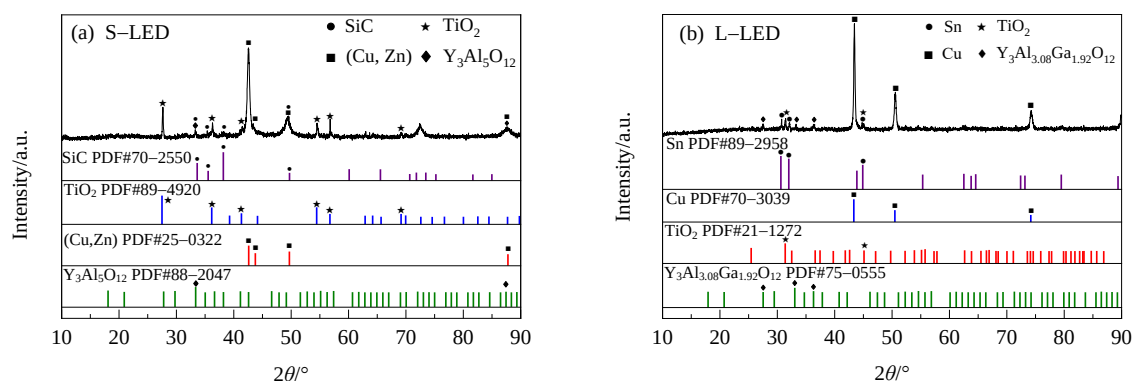


图2 (a) S-LED和(b) L-LED的XRD谱图
Fig.2 XRD patterns of (a) S-LED and (b) L-LED

3.1.2 LED的质量组成

采用丙酮溶解和手工拆解的方式,将两种LED灯珠

拆解为支架、封装树脂和芯片三部分,各组件的质量及其占比如表1所示。由表可知,L-LED与S-LED的质

量都主要集中于铜支架,其次是封装树脂,芯片质量所占比例最小。由于两种 LED 的组成和结构不同,各组件的质量占比略有不同。值得注意的是,每个 L-LED 灯珠含有 2~3 个芯片,平均每个芯片质量仅为 0.14 mg;而每个 S-LED 灯珠仅含 1 个芯片,平均芯片质量为 0.25 mg,这说明两种芯片的结构差异较大。

表 1 S-LED 和 L-LED 的质量组成
Table 1 Mass composition of S-LED and L-LED

Material	S-LED (50 samples)			L-LED (55 samples from 5 bulb lamps)		
	Total mass/g	Average mass/g	Mass fraction/%	Total mass/g	Average mass/g	Mass fraction/%
LED	0.7506	0.0150	—	1.1306	0.0206	—
Lead frames	0.6328	0.0127	84.31	0.9762	0.0178	86.34
Chips	0.0124	2.5×10^{-4}	1.65	0.0187	3.4×10^{-4}	1.66
Packaging resins	0.1054	0.0021	14.04	0.1357	0.0025	12.00

3.1.3 LED 灯珠各组件中的元素分布

为了确定有价元素在 LED 各组件中的分布,将两种 LED 在丙酮溶液中于 50℃ 下加热,以破坏表面的封装树脂。随后采用能谱仪对残存的支架和芯片部分进行面扫描分析,面扫描结果如图 3 所示。在两种 LED 表面检测到 Si 元素,是残留封装树脂的有机硅成分。元素 Ti 主要存在于支架的反射杯中,结合 XRD 分析结果, Ti 主要

以 TiO_2 的形式存在。支架的金属基板表面主要分布有 Ag 和 Cu 元素, Ag 金属层是支架的表层,用以提高光的反射率,并为芯片附着在支架上提供良好的附着力^[24,25]。如图 3(a)和 3(b)中红色椭圆线圈出的区域所示,封装树脂被剥离后,可观察到芯片与金属基板间的键合线。两个 LED 的键合线均为 Ag 材质。稀散元素 Ga 主要分布在芯片上,说明两种 LED 的芯片均为 GaN 基材料。

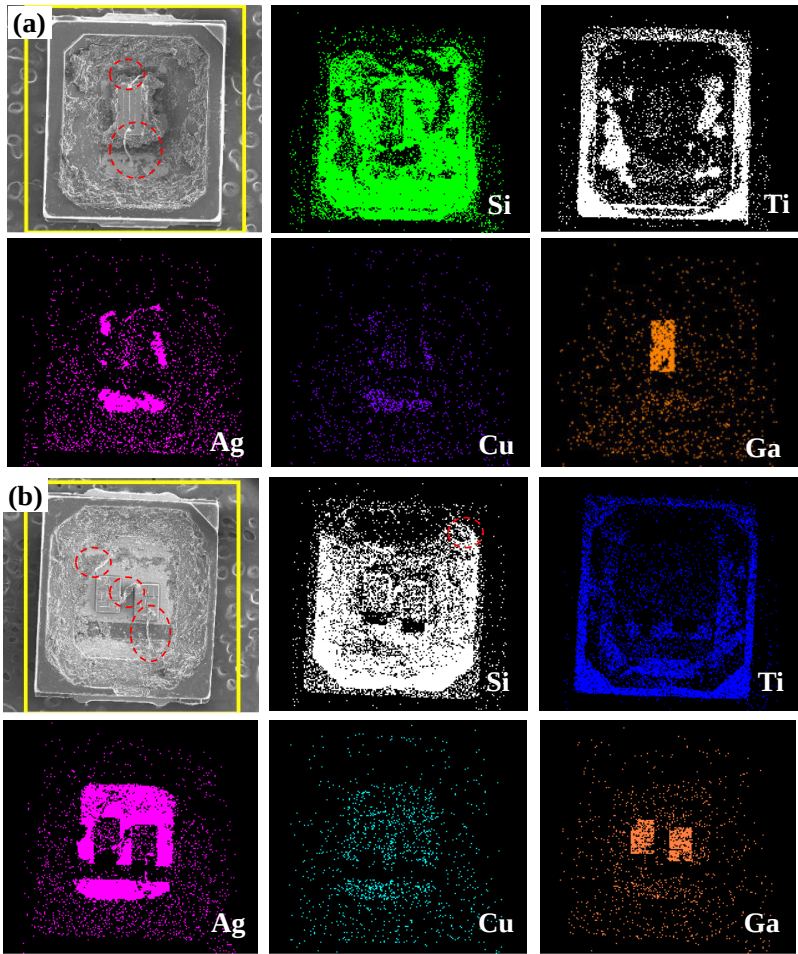


图 3 (a) S-LED 和 (b) L-LED 的面扫描图
Fig.3 EDS map images of (a) S-LED and (b) L-LED

为了进一步分析LED各组件中有价元素分布情况,将两种LED拆分成封装树脂、铜支架和芯片三部分。采用SEM和EDS对LED各组件的形貌和元素组成进行分析,结果如图4、表2和3所示。由于有机硅树脂中的荧光粉等物质在制造过程中会发生沉降,所以选择封装树脂的横截面[图4(a1)和4(b1)]进行元素分析。EDS结果显示,除了C, O, Si等主要元素外,S-LED的封装树脂中还检测到Al, Ca, Ce, Eu等元素(表2),而L-LED的封装树脂则含有Al, Ga, Eu等元素(表3)。根据图2中XRD

的分析结果,S-LED中的Al和Ce元素可能是黄色荧光粉($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$)的成分,而Ca和Eu元素可能是红色荧光粉的成分^[26]。由于LED的白光是由芯片和多种荧光粉共同作用产生的,所以封装树脂中可能会存在不同种类的荧光粉。L-LED中的Al和Ga元素是绿色荧光粉($\text{Y}_3\text{Al}_{3.08}\text{Ga}_{1.92}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$)的成分(图2),而Eu元素可能是红色荧光粉的成分^[27]。然而,在封装树脂的EDS分析中没有检测到Y元素的存在,这可能是因为Si元素的谱峰对Y元素的检测存在干扰所致。

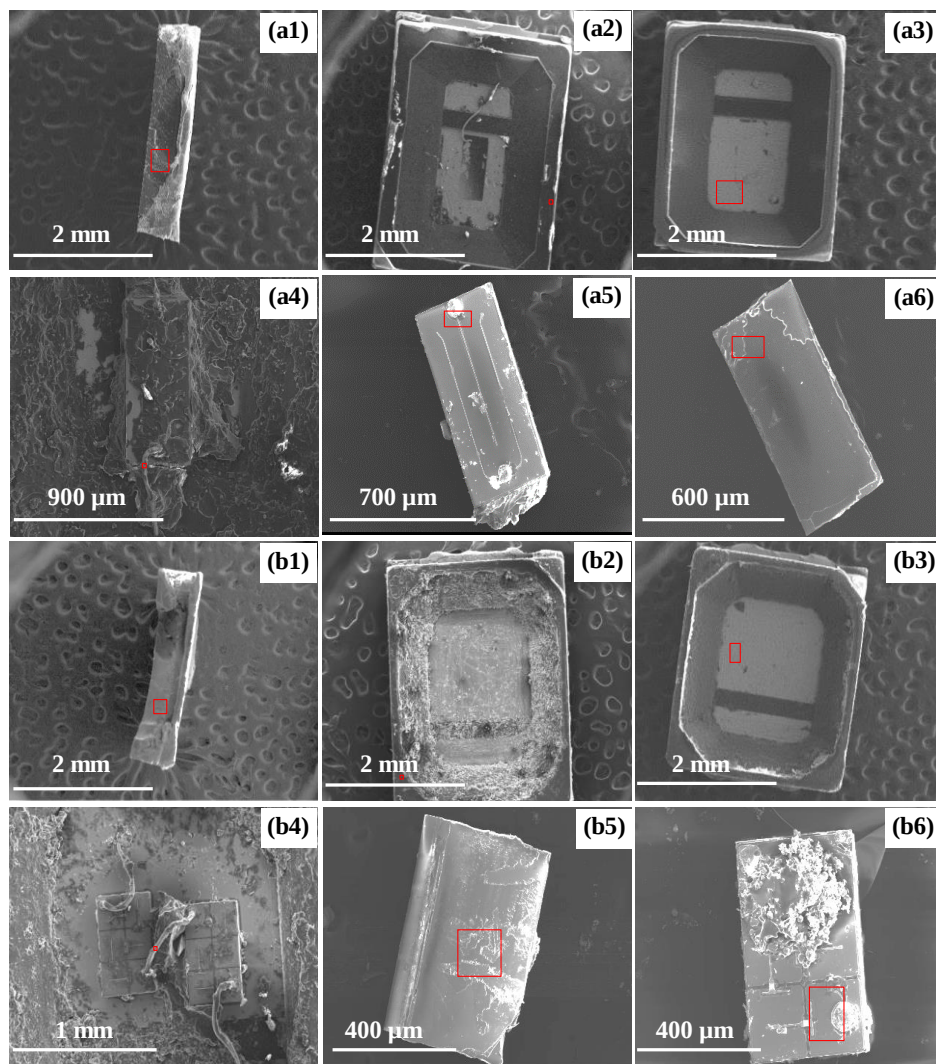


图4 S-LED (a1~a6)和L-LED (b1~b6)组分的SEM图: (a1, b1) 封装树脂; (a2, a3, b2, b3) 支架; (a4, b4) 引线; (a5, a6, b5, b6) 芯片

Fig.4 SEM images of the components of S-LED (a1~a6) and L-LED (b1~b6): (a1, b1) packaging resin; (a2, a3, b2, b3) lead frame; (a4, b4) bonding wire; (a5, a6, b5, b6) chip

两种LED支架反射杯中的C, O和Si元素是树脂的主要成分,而Ca和Ti元素则是树脂的添加剂。从图2的XRD结果可以看出,元素Ti以 TiO_2 的形式存在,元素Ca可能是玻璃纤维的成分(含 CaO)。在支架反射杯的制造

中,常使用 TiO_2 和玻璃纤维作为添加剂^[21]。两种LED支架的金属基板均含有Cu, Ag, Ni, W和Fe元素。支架的金属基板一般由Cu, Ni, Ag等金属层组成,每层金属还掺杂一些其他金属以提高性能。Cu层用于导电以及将

表 2 S-LED 各组件的 EDS 分析结果
Table 2 Results of EDS analysis for S-LED

Analysis area	Elements and contents
(a1) Cross section of the packaging resin	55.96wt% C, 39.03wt% O, 0.1wt% Al, 4.17wt% Si, 0.08wt% Ca, 0.35wt% Ce, 0.31wt% Eu
(a2) Reflection cup of the lead frame	61.09wt% C, 31.78wt% O, 0.37wt% Si, 0.01wt% Ca, 6.75wt% Ti
(a3) Metal substrate of the lead frame	10.93wt% C, 0.12wt% Fe, 5.78wt% Ni, 0.36wt% Cu, 8.67wt% Zn, 73.80wt% Ag, 0.31wt% W
(a4) Bonding wire	0.36wt% Cu, 99.64wt% Ag
(a5) The back side of chip	59.04wt% C, 0.17wt% Al, 29.72wt% Si, 9.96wt% Ti, 1.10wt% Ag
(a6) The front side of chip	19.25wt% C, 19.46wt% N, 0.35wt% Al, 4.27wt% Si, 47.46wt% Ga, 9.21wt% Ag

表 3 L-LED 各组件的 EDS 分析结果
Table 3 Results of EDS analysis for L-LED

Analysis area	Elements and contents
(b1) Cross section of the packaging resin	53.04wt% C, 40.14wt% O, 0.37wt% Al, 6.05wt% Si, 0.13wt% Ga, 0.28wt% Eu
(b2) Reflection cup of the lead frame	49.89wt% C, 36.88wt% O, 1.08wt% Si, 0.17wt% Ca, 11.97wt% Ti
(b3) Metal substrate of the lead frame	12.39wt% C, 0.12wt% Fe, 0.34wt% Ni, 2.66wt% Cu, 82.46wt% Ag, 2.02wt% W
(b4) Bonding wire	16.10wt% Cu, 83.90wt% Ag
(b5) The back side of chip	36.91wt% C, 0.13wt% Al, 34.76wt% Si, 26.19wt% Ti, 2.00wt% Ag
(b6) The front side of chip	21.84wt% C, 26.06wt% N, 0.11wt% Al, 4.82wt% Si, 36.58wt% Ga, 10.06wt% Ag

器件运行过程中产生的热量导出,该部分的 Cu 可以是纯铜材质(Cu 含量>99%),也可以是黄铜材质(铜锌合金)。Ni 层用于提高金属基板的耐蚀性和耐磨性^[28]。Ag 层不仅可以提高光线的反射率,进而增强亮度,还能提供良好的黏合性,便于将芯片固定在铜支架上^[25,29]。由于 Ag 层位于金属基板的表层,因此能谱分析结果显示 Ag 元素含量较高。此外,由于 S-LED 支架的金属基板为黄铜材质,因此在其金属基板中检测到金属 Zn 的存在。

芯片背面检测到 Si 和 C 元素的存在,表明芯片的衬底为 SiC 材料,这与 XRD 的分析结果相一致。LED 芯片中含有的主要元素为 Ga, Ag, Al, Ti 和 N 等。元素 N 的存在表明 Ga 以 GaN 的形式存在。芯片正面的 Ag 为表面透明导电层,背面的 Ag 为残留银胶。芯片上的 Al 和

Ti 元素可能以 AlN 或 TiN 的形式存在。AlN 和 TiN 用作缓冲层或掩膜层,以减轻 GaN 在非均质衬底上直接生长所产生的裂纹或弯曲等问题^[30-34]。

3.1.4 封装树脂的类型

采用傅立叶红外光谱仪对两种 LED 封装树脂进行分析。如图 5 所示,两种 LED 的封装树脂在吸收峰位置上表现出高度一致性,表明它们属于同种类型的树脂。具体而言,3429/3426 cm^{-1} 附近的吸收峰属于 Si-OH 基团^[35];2958/2956, 2910/2908, 1259 和 785 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si-CH₃ 基团^[35,36];在 1961, 1892 和 1824 cm^{-1} 处的小吸收峰归因于苯基的伸缩振动^[36,37];在 1595 和 1431 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Si-C₆H₅ 结构中 C-C 键的伸缩振动所引起的^[36];在 1000~1130 cm^{-1} 处的宽而强的吸收峰是有机硅树脂特有的吸收峰,这与 Si-O-Si 结构中 Si-O 键

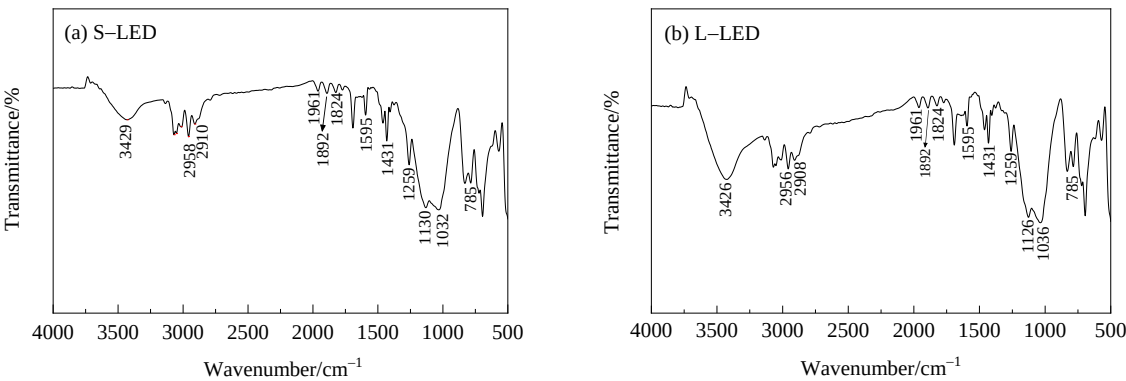


图 5 封装树脂的傅立叶变换红外光谱: (a) S-LED; (b) L-LED
Fig.5 Fourier transform infrared spectroscopies of package resins: (a) S-LED; (b) L-LED

的伸缩振动有关^[38]。基于以上分析可以推断,两种 LED 的封装树脂为含羟基的苯基甲基有机硅树脂。

3.1.5 LED 中有价元素的含量分析

经强酸消解处理后,采用 ICP 对两种 LED 灯珠中的有价元素含量进行测定。表 4 列出了测试结果,并与文献中报道的数据^[3,18]进行对比。由表可知,S-LED 中所含的主要金属元素为 Cu、Ca 和 Zn,L-LED 所含的主要金属元素为 Cu 和 Ca。两种 LED 中 Cu 和 Zn 元素含量存在差异,主要原因支架的金属基板材质不同。其中,S-LED 的支架由黄铜制成,L-LED 的支架则采用纯铜材料,这使得 L-LED 中的 Cu 含量高于 S-LED。此外,L-LED 中的 Cu 含量略高于文献报道的数据,这可能与金属基板的尺寸和其他金属层含量的差异有关。Ni、W 和 Fe 元素主要存在于支架的金属基板中,由于金属基板结构不同,这三种元素在两种 LED 中的含量也有所不同,而 Ni 和 Fe 的含量与文献报道的数据较为接近^[3]。Ag 主要存在于金属基板的表层、银胶和引线中。由于 L-LED 的芯片数量较多,需使用更多的银胶将芯片连接到支架上,因此 L-LED 中 Ag 的含量相对较高。两种 LED 中的 Ga 含量接近文献报道的最高值,且 L-LED 中 Ga 含量相对高于 S-LED,这主要是由 Ga 的来源不同所致。具体来说,Ga 元素仅存在于 S-LED 的芯片中,而在 L-LED 中,Ga 元素不仅存在于芯片中,还在其荧光粉中有所分布。两种 LED 的 Y 含量均在文献报道的范围内(0.29wt%~0.68wt%)。由于形成白光的荧光粉种类不同,Y 含量也存在一定差异。

3.2 有价元素的预富集与分离

以上的分析结果表明,LED 支架的金属基板中含有 Cu、Zn、Ni 和 Ag 等金属元素,芯片中含有稀散金属 Ga、

表 4 两种 LED 中有价元素含量
Table 4 Content of metal elements in the two kinds of LED

Metallic element	Content/wt%				
	S-LED	L-LED	Reference [18]	Reference [3]	
				Tubular lamps	Bulb lamps
Cu	37.24	73.68	65.03	59.029	54.647
Ti	5.64	1.70	—	0.058	0.019
W	0.28	0.06	—	—	—
Ni	0.19	0.27	—	0.082	0.183
Fe	0.08	1.15	—	0.480	0.741
Ag	0.23	0.52	0.12	0.718	0.482
Ga	0.38	0.49	0.17	0.084	0.381
Y	0.66	0.44	0.36	0.290	0.683
Zn	16.32	0.15	—	—	—
Mg	0.46	0.23	—	—	—
Ca	16.69	16.22	—	—	—

而封装树脂中则含有稀土元素 Y、Ce 和 Eu 等,这些组件通过树脂封装在一起。金属基板具有高强度和韧性,不易破碎,而芯片和封装树脂易破碎,因此,可通过破碎和筛选的方法将金属基板从芯片和封装树脂中分离,从而使 Cu、Zn、Ni、Ag 等元素在大粒度产物中富集,而 Ga、Y、Ce 等元素被分离富集于小粒度的产物中。

由于 L-LED 和 S-LED 结构相似,所以选择 S-LED 作为研究对象,以探讨破碎时间对 LED 各组件分离效果的影响。将一定数量的 S-LED 样品在研磨机中分别破碎 15、30、45 和 75 s,以观察 LED 各组件的分离程度。如图 6 所示,当破碎时间为 15 s 时,仍有大量金属基板未与封装树脂分离,芯片大部分被包裹在封装树脂中[图 6(a)],组件的分离效果不理想。当破碎时间为 30 s 时,金属基板、芯片和树脂基本分离,但仍有少量芯片被封装树脂包裹[图 6(b)]。当破碎时间超过 45 s 时,金属基板、

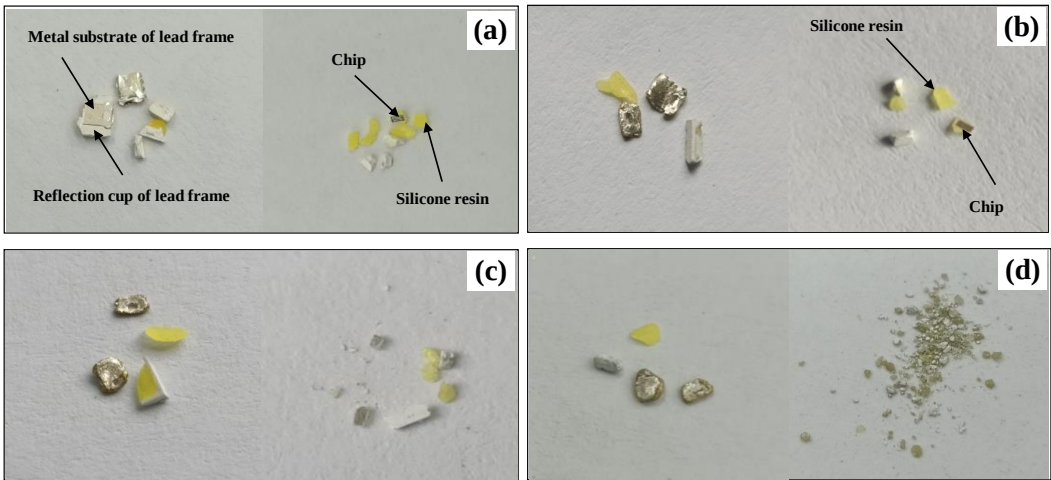


图 6 不同破碎时间下的破碎产物: (a) 15 s; (b) 30 s; (c) 45 s; (d) 75 s
Fig.6 The crushed products under different crushing times: (a) 15 s; (b) 30 s; (c) 45 s; (d) 75 s

芯片和树脂实现了完全分离。

为了深入探究破碎后不同粒度产品的形貌和元素分布特征,将破碎后的样品依次用 30 和 40 目筛进行筛分,并对筛分后的产品进行 SEM 和 EDS 分析,结果如图 7 所示。粒径大于 0.6 mm 的筛分产物主要由金属基板和较大的树脂颗粒构成[图 7(a1)和图 7(b1)]。当破碎时间为 30 s 时,金属基板表面仅与树脂部分分离,在金属基板表面检测到 Ca, Si, Ga 和 Ce 等元素,这些元素主要存在于树脂和芯片中。当破碎时间为 75 s 时,金属基板与树脂完全分离,金属基板表面主要由 Cu, Zn, Ag, Ni 和

W 等元素组成。粒度为 0.45~0.6 mm 的筛分产品由中等尺寸的树脂和树脂包裹的芯片构成[图 7(a2)和图 7(b2)]。延长破碎时间有助于树脂和芯片的进一步分离。破碎 30 s 后,芯片仍被较大的树脂颗粒包裹;破碎 75 s 后,大部分芯片被分离,只有少量树脂残留在芯片边缘。粒度小于 0.45 mm 的筛分产品由芯片和小的树脂颗粒组成[图 7(a3)和图 7(b3)]。总体而言,在充分破碎后,金属基板和极少量树脂构成了粒径大于 0.6 mm 的筛分产品,而绝大多数的芯片和树脂形成了粒径为 0.45~0.6 mm 和粒径小于 0.45 mm 的筛分产品。

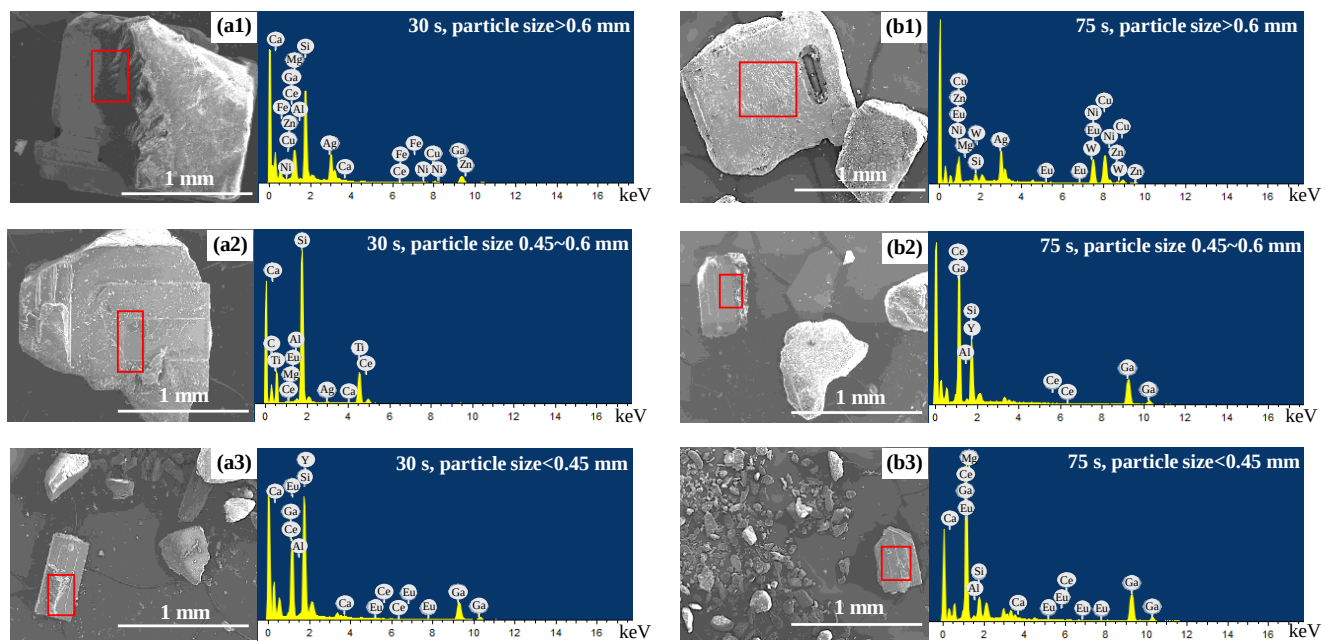


图7 破碎(a) 30 和(b) 75 s 后不同粒度筛分产品的 SEM 和 EDS 图
Fig.7 SEM and EDS images of screening products after crushing for (a) 30 and (b) 75 s

破碎 30 和 75 s 后不同粒度筛分产品的质量比例见表 5。当破碎时间由 30 s 延长至 75 s,粒径大于 0.6 mm 的产品(主要成分为金属基板)的质量比例由 74.36wt% 降至 66.71wt%。这是由于延长破碎时间有利于金属基板与树脂的分离,从而降低了大颗粒产品中的树脂含量。与此同时,小粒度产品(主要为芯片和小块树脂)的质量占比随破碎时间的延长而增加。此外,物料损失量也呈现随破碎时间增加而上升的趋势。

根据式(1)和(2)计算得到不同粒度筛分产品中有价元素的回收率和富集倍数,结果如表 6 和 7 所示。Cu, Zn, Ni, W 等元素作为金属基板的主要成分,主要存在于大粒度(>0.6 mm)筛分产物中。破碎 30 s 后(表 6),上述元素回收率达到 90% 以上。随着金属基板和树脂的有效分离,这些元素大粒度产物中的含量有所增加,富集倍数达 1.2 以上。由于少量树脂仍未与金属基板完全分

表 5 破碎 30 和 75 s 后不同筛分产品的质量占比
Table 5 The mass proportion of screening products after crushing for 30 and 75 s

Particle size	Mass proportion/wt%	
	Crushing time 30 s	Crushing time 75 s
>0.6 mm	74.36	66.71
0.45~0.6 mm	14.80	18.21
<0.45 mm	10.84	15.08
Loss ratio	0.35	0.80

离,大粒度产物中可检测到少量 Ga, Y 和 Ce 元素,其回收率约为 17%~28%。Ga, Y 和 Ce 等元素主要存在于芯片和树脂中。经破碎后,这些元素大部分富集于中小粒度(0.45~0.6 mm 和 <0.45 mm 两级粒度)产物中,富集倍数为 2.0~3.6,回收率为 66%~75%。当破碎时间延长至 75 s 时(表 7),金属基板与树脂进一步分离,Cu, Zn, Ni, W 和 Ag 的富集倍数略有提高。然而,随着破碎时间的

延长,由于物料的损失和金属基板的磨损增加,使得这些元素的回收率有所下降。破碎时间增加使得中小粒度产品的质量增加,因此,中小粒度产品中 Ga, Y, Ce 的回收率得到提升,回收率可达 63%~79%。李商略^[39]将 LED 灯珠焙烧处理后,再将产物研磨、筛分,使得 Cu, Ni 和 Zn 等元素富集于粒度大于 0.6 mm 的大粒级物料中,富集倍数达到 1.4~1.9 倍,而 Ga 和 Ag 等元素富集于粒度小于 0.6 mm 的小粒级物料中,富集倍数可达 11.1~15.9 倍。经破碎-筛分处理后,Cu, Ni 和 Zn 等元素的富集倍数略低于文献中报道的数据,主要原因在于文献采用人

工研磨的方法破碎 LED 灯珠,相较机械破碎产生的物料损失显著更少;Ga 和 Ag 等元素的富集倍数则远低于文献数据,这是因为文献中的 LED 经焙烧处理后,大部分树脂成分烧失,导致小粒级物料总质量大幅降低。小粒级物料主要由树脂和芯片组成,且树脂质量占比远高于芯片,因此,随着物料总质量显著降低,其中的有价元素得以富集。然而,前期实验中发现,热处理虽然能显著提升 Ga 等元素的富集倍数,但会导致小粒级物料质量损失大幅增加,从而使得 Ga, Y 和 Ce 等元素的回收率显著降低。

表 6 破碎 30 s 后不同粒度的筛分产品中有价元素的含量、回收率和富集倍数

Table 6 Contents, recovery ratios, and enrichment factors of valuable element in different particle size products after crushing for 30 s

Element	Particle size>0.6 mm			Particle size 0.45~0.6 mm			Particle size<0.45 mm		
	Content/wt%	Recovery ratio/%	Enrichment factor	Content/wt%	Recovery ratio/%	Enrichment factor	Content/wt%	Recovery ratio/%	Enrichment factor
Cu	47.28	94.09	1.27	—	—	—	—	—	—
Zn	21.00	95.34	1.29	—	—	—	—	—	—
Ni	0.23	91.04	1.21	—	—	—	—	—	—
W	0.35	90.53	1.25	—	—	—	—	—	—
Ag	0.28	89.75	1.22	—	—	—	—	—	—
Ga	0.09	17.31	0.24	0.93	36.08	2.45	1.35	38.26	3.55
Y	0.19	21.19	0.29	1.44	32.09	2.18	2.17	35.55	3.29
Ce	0.01	27.17	0.33	0.06	29.99	2.00	0.10	36.07	3.33

表 7 破碎 75 s 后不同粒度的筛分产品中有价元素的含量、回收率和富集倍数

Table 7 Contents, recovery ratios, and enrichment factors of valuable element in different particle size products after crushing for 75 s

Element	Particle size>0.6 mm			Particle size 0.45~0.6 mm			Particle size<0.45 mm		
	Content/wt%	Recovery ratio/%	Enrichment factor	Content/wt%	Recovery ratio/%	Enrichment factor	Content/wt%	Recovery ratio/%	Enrichment factor
Cu	51.25	91.11	1.38	—	—	—	—	—	—
Zn	21.99	89.18	1.35	—	—	—	—	—	—
Ni	0.24	85.91	1.26	—	—	—	—	—	—
W	0.36	84.60	1.29	—	—	—	—	—	—
Ag	0.29	81.88	1.26	—	—	—	—	—	—
Ga	0.03	5.39	0.08	0.80	37.88	2.11	1.04	40.96	2.74
Y	0.12	12.42	0.18	1.14	30.98	1.73	1.63	36.89	2.47
Ce	0.01	15.45	0.33	0.04	25.26	1.33	0.08	37.90	2.67

本研究通过机械破碎与筛分的方法实现了 LED 组件的有效分离,使 Cu, Zn, Ni, W 和 Ag 等元素富集于粒径大于 0.6 mm 的筛分产物中,Ga, Y 和 Ce 等元素则富集于粒径小于 0.6 mm 的筛分产物。文献报道显示,采用热处理结合破碎、筛选等物理方法可实现 LED 中有价元素的预富集分离^[8,39]。但本研究发现,LED 经热处理后,在后续机械破碎筛分过程中细颗粒物料损失显著,导致 Ga, Y 和 Ce 元素回收率较低。因此,本研究采用直接破碎法分离 LED 组件,有效降低了物料损失,提升了有价元素回收率,实现了有价元素的预分离富集。

4 结 论

本研究对球泡灯中的 LED 灯珠(L-LED)和 SMD 2835 LED (S-LED)进行了表征和分析,研究了两种 LED 灯珠的质量组成、物相组成、封装树脂种类及有价金属的分布与含量。在此基础上,提出采用破碎-筛分工艺从 LED 灯珠中预分离富集 Cu, Zn, Ni, Ag, W, Ga, Y 和 Ce 等有价金属元素,得到以下结论:

(1) LED 灯珠主要由支架、封装树脂和芯片组成,不同组件的元素组成存在显著差异。L-LED 和 S-LED 支架的金属基板分别为纯铜和黄铜材质。两种 LED 的金

属基板均含有Ag, Ni, W和Fe金属层,这些金属元素在两种LED中的含量略有不同。支架的反射杯由树脂、TiO₂和CaO添加剂组成。两种LED的封装树脂均为含羟基的苯基甲基有机硅树脂。其中,L-LED的荧光粉主要成分为Y₃Al_{3.08}Ga_{1.92}O₁₂:Ce³⁺,而S-LED的荧光粉主要成分为Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺。芯片的衬底为SiC材料,芯片的主要组成部分为掺杂Al和Ti的GaN基材料。

(2) 两种LED中有价元素的分布基本相同。封装树脂中存在稀土元素Y, Ce和Eu,支架的金属基板中含有Cu, Zn, Ni, W和Ag等金属元素。对于L-LED, 稀散元素Ga分布于封装树脂和芯片中,而对于S-LED, Ga仅存在于芯片中。

(3) 采用机械破碎-筛分方法可实现LED组件的有效分离及有价元素的预富集。经破碎-筛分后,Cu, Zn, Ni, W等元素富集于粒度大于0.6 mm的筛分产物中,元素回收率达到90%以上,但随破碎时间的延长,回收率略有下降。Ga, Y, Ce元素则在粒径小于0.6 mm的中小粒度的筛分产物中富集,回收率可达63%~79%。

参考文献

- [1] 刘张强, 张宏宇, 张宪鑫. 我国绿色照明产业发展现状及建议[J]. 节能与环保, 2024, 6: 20-26.
- [2] Tian X, Xie J L, Hu L, et al. Waste LEDs in China: generation estimation and potential recycling benefits [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 187: 106640.
- [3] Cenci M P, Dal Berto F C, Schneider E L, et al. Assessment of LED lamps components and materials for a recycling perspective [J]. Waste Management, 2020, 107: 285-293.
- [4] 方升. LED行业含镓固体废弃物资源化的基础研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2019: 1-7.
- [5] Fang S. Fundamental research on gallium-containing solid waste recycling in LED industry [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, 2019: 1-7.
- [6] Rebello R Z, Lima M T W D C, Yamane L H, et al. Characterization of end-of-life LED lamps for the recovery of precious metals and rare earth elements [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 153: 104557.
- [7] Murakami H, Nishihama S, Yoshizuka K. Separation and recovery of gold from waste LED using ion exchange method [J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 194-198.
- [8] Annoni R, Lange L C, Amaral M C S, et al. Light emitting diode waste: potential of metals concentration and acid reuse via the integration of leaching and membrane processes [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 246: 119057.
- [9] Zhan L, Xia F F, Ye Q Y, et al. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 299: 388-394.
- [10] Li S L, Zhu Y J, Zhuang X N, et al. Research progress on environment risks and recycling of waste LED [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(12): 149-156.
- [11] Chen G G, Liu X K, Li Z T, et al. Failure-mechanism analysis for vertical high-power LEDs under external pressure [J]. Microelectronics Reliability, 2015, 55: 2671-2677.
- [12] Zhou J Z, Zhu N W, Liu H R, et al. Recovery of gallium from waste light emitting diodes by oxalic acidic leaching [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 146: 366-372.
- [13] Vinh J T, De Oliveira R P, Coleti J L, et al. Characterization of end-of-life LEDs: mapping critical, valuable and hazardous elements in different devices [J]. Waste Management, 2022, 151: 113-122.
- [14] Alim M A, Abdullah M Z, Aziz M S A, et al. Die attachment, wire bonding, and encapsulation process in LED packaging: a review [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 329: 112817.
- [15] Chang M H, Das D, Varde P V, et al. Light emitting diodes reliability review [J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52: 762-782.
- [16] Maarefvand M, Sheibani S, Rashchi F. Recovery of gallium from waste LEDs by oxidation and subsequent leaching [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105230.
- [17] Zhu P, Ma Y, Wang Y J, et al. Separation and recovery of materials from the waste light emitting diode (LED) modules by solvent method [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2020, 22: 1184-1195.
- [18] Swain B, Mishra C, Lee C G, et al. Valorization of GaN based metal-organic chemical vapor deposition dust a semiconductor power device industry waste through mechanochemical oxidation and leaching: a sustainable green process [J]. Environmental Research, 2015, 140: 704-713.
- [19] Cenci M P, Dal Berto F C, Camargo P S S, et al. Separation and concentration of valuable and critical materials from wasted LEDs by physical processes [J]. Waste Management, 2021, 120: 136-145.
- [20] 王铭华, 孟博, 郭庆杰, 等. 电子废弃物资源化处理现状 [J]. 中国粉体技术, 2007, 13(1): 33-37.
- [21] Wang M H, Meng B, Guo Q J, et al. Current status of waste electrical and electronic equipments reutilization [J]. China Powder Science and Technology, 2007, 13(1): 33-37.
- [22] 刘旸, 刘静欣, 郭学益. 电子废弃物处理技术研究进展 [J]. 金属材料与冶金工程, 2014, 42(2): 44-49.
- [23] Liu Y, Liu J X, Guo X Y. Progress of electronic waste treatment [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2014, 42(2): 44-49.
- [24] 蒋智强, 杨汇鑫, 李闻达, 等. 复配抗氧剂对PCT基LED反射支架材料耐变色性能的影响 [J]. 塑料工业, 2019, 47(4): 131-134.
- [25] Jiang Z Q, Yang H X, Li W D, et al. Effect of compound antioxidants on the anti-discoloration property of LED reflector material based on PCT [J]. China Plastics Industry, 2019, 47(4): 131-134.
- [26] He M T, Jia J N, Zhao J J, et al. Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: a review [J]. Ceramics International, 2021, 47: 2963-2980.
- [27] Hamidnia M, Luo Y, Wang X D. Application of micro/nano technology for thermal management of high power LED packaging—a review [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 145: 637-651.
- [28] Peng Y, Sun Q L, Liu J X, et al. Fabrication of stacked color converter for high-power WLEDs with ultra-high color rendering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 850: 156811.
- [29] Shih Y C, Kim G, You J P, et al. Optical interaction between LED

- backside reflectors and die attach adhesives [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(13): 1446–1449.
- [26] Wang R F, Zhou L Y, Wang Y L. Luminescent properties of $\text{MMgP}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ (M=Ca, Sr, Ba) phosphor [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(11): 1045–1048.
- [27] Shao B H, Lü Q Y, Ma X X, et al. A potential red-emitting phosphor $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ for WLEDs with excellent thermal stability, color purity and high quantum efficiency [J]. Journal of Luminescence, 2022, 247: 118912.
- [28] Niranatlumpong P, Koiprasert H. Improved corrosion resistance of thermally sprayed coating via surface grinding and electroplating techniques [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 737–743.
- [29] Liu X G, Lü Z C, Liu S. Low thermal-resistance silicon-based substrate for light-emitting diode packaging [J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2015, 5(10): 1387–1392.
- [30] Zhang Y M, Wang J F, Cai D M, et al. Progress on GaN single crystal substrate grown by hydride vapor phase epitaxy [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2020, 49(11): 1970–1983.
- [31] Jinno D, Otsuki S, Sugimori S, et al. Characterization and optimization of sputtered AlN buffer layer on R-plane sapphire substrate to improve the crystalline quality of nonpolar a-plane GaN [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 480: 90–95.
- [32] Ataşer T, Demir D, Bilgili A K, et al. Mosaic defects of AlN buffer layers in GaN/AlN/4H-SiC epitaxial structure [J]. Journal of Polytechnic, 2020, 24(2): 511–516.
- [33] Moram M A, Kappers M J, Barber Z H, et al. Growth of low dislocation density GaN using transition metal nitride masking layers [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 298: 268–271.
- [34] Uchida Y, Ito K, Tsukimoto S, et al. Epitaxial growth of GaN layers on metallic TiN buffer layers [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(10): 1806–1811.
- [35] Yang Z Z, Han S, Zhang R, et al. Effects of silphenylene units on the thermal stability of silicone resins [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(12): 2145–2151.
- [36] Xie J, Sun H J, Zhang X Z, et al. Carborane-containing solvent-free liquid silicone resin: synthesis, characterization, and high-temperature adhesive properties [J]. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2015, 190(3): 277–291.
- [37] Tian H, Ma Q S. Effects of exterior gas pressure on the structure and properties of highly porous SiOC ceramics derived from silicone resin [J]. Materials Letters, 2012, 66: 13–15.
- [38] Wu C B, Jin Y H, Li W, et al. Synthesis and characterization of a silicone resin with silphenylene units in Si–O–Si backbones II [J]. High Performance Polymers, 2010, 22(8): 959–973.
- [39] 李商略. 废LED器件中有价元素资源潜力分析与回收技术研究 [D]. 上海: 上海第二工业大学, 2021: 25–37.
- Li S L. Resource potential analysis and recycling technology research of valuable metals in waste LED devices [D]. Shanghai: Shanghai Second Polytechnic University, 2021: 25–37.