



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108448077 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810135914.7

(22)申请日 2018.02.09

(71)申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

(72)发明人 霍开富 郭思广 高标 安威力
付继江 张旭明

(74)专利代理机构 武汉东喻专利代理事务所
(普通合伙) 42224

代理人 纪元

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

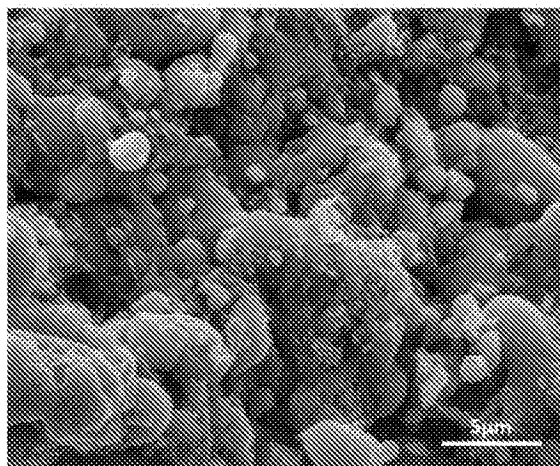
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法

(57)摘要

本发明属于无机材料制备技术领域,更具体地,涉及一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法。包括如下步骤:(1)将微米级的油页岩废渣进行预处理,预处理包括除杂和碳化处理,得到预处理后的油页岩废渣;(2)将预处理后的油页岩废渣、镁粉与熔盐混合均匀,置于密闭真空环境下,升温发生镁热还原反应,得到混合反应产物;(3)将步骤(2)所述混合反应产物进行酸洗得到Si/C复合材料。制备方法简单易行,产品纯度高,可大规模生产。



1. 一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 将微米级的油页岩废渣进行预处理,预处理包括除杂和碳化处理,得到预处理后的油页岩废渣;
 - (2) 将预处理后的油页岩废渣、镁粉与熔盐混合均匀,置于密闭真空环境下,升温发生镁热还原反应,得到混合反应产物;
 - (3) 将步骤(2)所述混合反应产物进行酸洗得到Si/C复合材料。
2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)具体包括如下子步骤:
 - (1-1) 将微米级的油页岩废渣在保护气氛下升温至 $550^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 活化后的油页岩废渣;
 - (1-2) 将所述活化后的油页岩废渣进行酸煮除杂,干燥后得到除杂后的油页岩废渣;
 - (1-3) 将所述除杂后的油页岩废渣在 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 碳化处理2~4h。
3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1-3)所述碳化温度为 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 。
4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述预处理后的油页岩废渣、镁粉与熔盐的质量比为1:(0.7~0.9):10。
5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述熔盐为镁的卤化物,优选为氯化镁、溴化镁或碘化镁中的一种或多种。
6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述密闭真空环境的真空度为 $-0.05\text{Mpa}\sim -0.1\text{Mpa}$ 。
7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)升温至 $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ 发生镁热还原反应。
8. 一种Si/C复合材料,其特征在于,按照如权利要求1~6任意一项所述的制备方法制备得到。
9. 一种如权利要求8所述的复合材料的应用,其特征在于,用于制备锂离子电池负极材料。

一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料制备技术领域,更具体地,涉及一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法。

背景技术

[0002] 硅是地壳中第二大含量(约为26.4%)的元素。它作为一种常见的半导体材料,已经成为现代高科技社会不可或缺的重要技术基础,单质硅在能源、半导体、有机硅以及冶金工业等方面有着广泛而重要的应用。目前成熟商业锂离子电池的负极材料主要为石墨类碳材料,但碳材料的理论储锂容量仅为372mAh/g,无法满足人们对高能量密度材料的需求。硅作为锂离子电池负极材料具有很高的理论容量(约4200mAh/g),十倍于商业用石墨烯的容量,在能量存储方面具有非常大的前景,但是硅负极材料脱嵌锂过程中体积膨胀较大(>300%),高的体积变化效应导致其较差的循环稳定性,另外纯硅的电子导电率较低,很难提升锂离子电池的大电流充放电能力。针对上述两方面问题的传统解决方案是:将硅与碳进行复合,进而制备出Si/C复合材料,利用碳作为硅粉在充放电过程中的缓冲骨架和导电桥梁。

[0003] 目前Si/C复合材料的制备方法主要有物理法和化学法,物理法主要包括机械球磨法、静电纺丝法等;化学法主要包括气相沉淀法、溶胶凝胶法、水热合成法等。但是目前这些制备Si/C复合材料的方法,不仅条件苛刻、成本昂贵,步骤复杂,而且污染严重、涉及很多有毒物质、对人危害性较大。例如文献“Scalable synthesis of silicon-nanolayer-embedded graphite for high-energy lithium-ion batteries”(Nature Energy,2016,1,16113)中将球形天然石墨(PG)放入炉中,以1.5L/min的速率通入硅烷(SiH₄)和乙炔(C₂H₂)气体,在900℃温度下完成化学气相沉积,制备得到Si/C复合材料,这种方法虽然步骤简单,但成本较高,且过程较难控制,不利于工业生产。以及奇瑞公司的“一种锂离子电池硅碳负极材料的制备方法”(CN101850959A)采用酚醛树脂混合纳米硅后进行水热处理,然后碳化制备硅碳复合材料。这种简单的碳包裹作用无法提高硅碳负极材料的振实密度以及无法保证优异的结构稳定性。

[0004] 因此,人们开始寻求一种既含二氧化硅又含碳的原料,可以简单的通过一步镁热反应直接得到硅碳复合材料。通过原位反应一步到位,过程更加简单,不需要额外的步骤,硅与碳结合的更加紧密契合。但是现有技术通常采用含有二氧化硅的生物质废弃物(稻壳、竹叶、芦苇等)为原料制备Si/C复合材料,用作锂离子电池时,不可避免地有碳化硅生成,而碳化硅容量很低(200~300mAh/g),表现为电化学惰性,极大的影响电池的电化学性能。目前采用的都是前期将碳除去然后通过后期修饰包裹碳来解决这个问题或者直接利用只含有二氧化硅的硅酸盐矿物来制备得到硅后再修饰包裹碳。例如文献“Synthesis of Ultrathin Si Nanosheets from Natural Clays for Lithium-Ion Battery Anodes”(ACS Nano 2016,10,2843-2851)中采用含硅的天然粘土为原料通过镁热法制备得到片状纳米硅,然后包裹一层石墨提高其导电性及稳定性。这种片状的硅碳复合材料虽然具有很

好的循环稳定性和容量,然而制备过程较为复杂,无法实现大规模生产。

[0005] 如何能够从生物质废弃物或者硅酸盐矿物中简单地利用镁热反应一步制备得到性能良好的硅碳复合材料是亟需解决的技术难题。

发明内容

[0006] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法,其目的在于通过以油页岩废渣作为原料,在真空密闭环境中,与熔盐和镁粉混合发生镁热反应,酸洗后得到Si/C复合材料,该复合材料可用作锂离子电池负极材料,由此解决现有技术Si/C复合材料制备工艺难以控制、成本较高、不利于工业生产等的技术问题。

[0007] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 将微米级的油页岩废渣进行预处理,预处理包括除杂和碳化处理,得到预处理后的油页岩废渣;

[0009] (2) 将预处理后的油页岩废渣、镁粉与熔盐混合均匀,置于密闭真空环境下,升温发生镁热还原反应,得到混合反应产物;

[0010] (3) 将步骤(2)所述混合反应产物进行酸洗得到Si/C复合材料。

[0011] 优选地,步骤(1)具体包括如下子步骤:

[0012] (1-1) 将微米级的油页岩废渣在保护气氛下升温至550℃~600℃活化后的油页岩废渣;

[0013] (1-2) 将所述活化后的油页岩废渣进行酸煮除杂,干燥后得到除杂后的油页岩废渣;

[0014] (1-3) 将所述除杂后的油页岩废渣在1000℃~1200℃碳化处理2~4h。

[0015] 优选地,步骤(1-3)所述碳化温度为1100℃~1250℃。

[0016] 优选地,预处理后的油页岩废渣、镁粉与熔盐的质量比为1:(0.7~0.9):10。

[0017] 优选地,预处理后的油页岩废渣、镁粉与熔盐的质量比为1:0.8:10。

[0018] 优选地,所述熔盐为镁的卤化物。

[0019] 优选地,所述熔盐为氯化镁、溴化镁或碘化镁中的一种或多种。

[0020] 优选地,所述密闭真空环境的真空度为-0.05Mpa~-0.1Mpa。

[0021] 优选地,升温至500~650℃发生镁热还原反应。

[0022] 按照本发明的另一个方面,提供了一种Si/C复合材料,按照所述的制备方法制备得到。

[0023] 按照本发明的另一个方面,提供了一种所述的复合材料的应用,用于制备锂离子电池负极材料。

[0024] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,能够取得下列有益效果:

[0025] (1) 本发明提出了一种以油页岩废渣为原料制备硅碳复合材料的方法,油页岩废渣中二氧化硅占60%左右,碳含量在20%左右,含有丰富的硅和碳资源;油页岩废渣原料来源广泛、成本低廉,同时也是提供了一种油页岩废渣的高附加值废物再利用方法;

[0026] (2) 本发明以油页岩废渣为原料制备硅碳复合材料的,首先对油页岩进行预处理,预处理以后的油页岩废渣与熔盐和镁粉混合,在密闭真空条件下升温发生镁热反应,酸洗后得到硅碳复合材料,本发明对整体工艺以及关键参数进行选择,各步骤相互协同,最终制备得到了纯度很高的Si/C复合材料,制备方法简单易行,产品纯度高,可大规模生产;

[0027] (3) 本发明在真空条件下进行镁热反应,大大降低了镁热反应的反应温度;同时使得镁蒸气扩散距离更长,镁热反应更加充分,避免了二氧化硅和碳反应生成碳化硅;

[0028] (4) 本发明能够顺利制备得到硅碳复合材料,一方面得益于制备工艺,另一方面也取决于油页岩废渣本身的结构特点,尤其是油页岩废渣中硅元素和碳元素本身的赋存形式和特点;

[0029] (5) 在制备过程中用氯化镁,溴化镁,碘化镁等镁的金属盐作为熔盐,由于这些熔盐的熔点也在600~750℃之间,一方面保证反应环境稳定,并作为吸热剂避免产物团聚烧结,另一方面由于这些镁盐熔融态下对镁粉有更好的溶解性以及对于反应物有更加好的润湿性,使得整个反应更宜进行,反应更充分,反应所需能量更低,整个反应更加安全;

[0030] (6) 本发明制备出的Si/C复合材料具有锂离子电池负极材料应有的优点:片状的微米硅可以有效的减弱体积膨胀的应力,缓解避免一定的容量衰减,可以防止固体电解质相界面界面膜(SEI膜)的破裂,还有利于电极材料反应是向内膨胀进而保证这个电极膜的厚度保持稳定,大大提高目前锂离子电池的安全性;此外,表面石墨化的碳的存在可以作为硅在充放电过程中的缓冲骨架和导电桥梁。

附图说明

[0031] 图1为本发明实施例1制备得到的Si/C的扫描电镜图。

[0032] 图2为本发明实施例1制备得到的Si/C的XRD图谱。

[0033] 图3为本发明实施例1制备得到的Si/C的透射电镜图。

[0034] 图4为本发明实施例1制备得到的Si/C的电化学循环性能图。

[0035] 图5为本发明实施例1制备得到的Si/C的热重图。

[0036] 图6为对比例1制备得到的产物的XRD图谱。

[0037] 图7为对比例2制备得到的产物的扫描电镜图。

具体实施方式

[0038] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0039] 本发明提供了一种以油页岩废渣为原料制备Si/C复合材料的方法,包括如下步骤:

[0040] (1) 将微米级的油页岩废渣进行预处理,预处理包括除杂和碳化处理,得到预处理后的油页岩废渣;具体为:

[0041] (1-1) 将微米级的油页岩废渣在保护气氛下升温至550℃~600℃活化后的油页岩废渣;

[0042] (1-2) 将所述活化后的油页岩废渣进行酸煮除杂,干燥后得到除杂后的油页岩废渣;

[0043] (1-3) 将所述除杂后的油页岩废渣在保护气体气氛下在1000~1200℃保温2~4h,保护气体可以为氩气、氮气等惰性气体。1300℃以上会生成SiC。

[0044] 最初的油页岩废渣取自于油页岩蒸馏完页岩油剩余的废渣,尺寸为几厘米不等的块状渣料。通过机械破碎和球磨将其尺寸降低至微米级,以确保反应充分进行。本发明硅碳复合材料的制备方法适用于高硅含量及含有碳的油页岩废渣。油页岩灰渣的活化即为脱去高岭石中铝氧八面体中的羟基,使岭石中的Al的配位数从6变为4或者5,同时原来有序结构的高岭石变成原子排列不规则,呈现热力学介稳状态,无序结构的偏高岭石。温度过高时,粘土矿物形成半熔体,活化的气孔被重新封住,以至于难以提取出其中的Si团。因此,活化温度选择550~600℃。活化的目的是使得油页岩废渣层间打开,打开以后进行酸煮除杂,酸煮可以采用浓度为1~3mol/L的硫酸或盐酸,以除去油页岩废渣中的钙、镁等杂质,除杂后进行碳化处理使油页岩废渣中的碳石墨化。碳化温度范围1000~1200℃保温2~4h为宜,实验发现碳化温度在1000~1100℃时,得到的二氧化硅/碳复合物为块状,而碳化温度在1100℃附近时二氧化硅开始出现球状,而1200℃作用基本均为球状产物,即碳化温度在1100~1250℃时得到的为均匀的球状颗粒二氧化硅/碳复合物(文献资料表明高纯无定型SiO₂约在1200℃时开始晶化,在1300℃时全部转化为方石英,其质量损失在7.19%,体积收缩率达到82.5%)。球状结构更加稳定,在镁热结束后仍能有一定程度的保持,使得最终产物硅碳复合材料呈现出一定程度的球状,可以缓解硅的膨胀粉化的问题,而且实验发现球状Si/C复合材料比块状Si/C复合材料用作电池材料时性能更优异,球状的复合材料用作电池材料时具有更高的容量和更高的稳定性。但是本发明碳化温度不能高于1200℃,温度过高时硅和碳会发生反应生成碳化硅。因此本发明的碳化温度为1000~1200℃,优选为1100~1250℃,进一步优选为1200℃。

[0045] 以上预处理步骤不可调换顺序,也不可省略,否则直接影响最终硅碳复合材料用于锂离子电池负极材料时的性能。

[0046] (2) 将预处理后的油页岩废渣、镁粉与熔盐按照质量比1:0.8(0.7~0.9):10,优选为1:0.8:10。混合均匀,置于密闭真空环境下,升温至500~650℃发生镁热还原反应,得到混合反应产物;其中熔盐为镁的卤化物,优选为氯化镁、溴化镁或碘化镁中的一种或多种;密闭真空环境的真空度为-0.05Mpa~-0.1Mpa。油页岩废渣、镁粉与熔盐混合后置于密闭的反应器中,抽真空至-0.05Mpa~-0.1Mpa。进行镁热反应,发生反应 $\text{SiO}_2+2\text{Mg}=2\text{MgO}+2\text{Si}$ 。一定真空度下的镁热反应很关键,其直接决定了是否会产生碳化硅副产物。以SiO₂/C为前驱物进行镁热反应何时能生成硅碳,何时能生成碳化硅仍然是一个未解决的科学问题。由于平均自由程(λ)对压力(P)($\lambda \approx T/P$)的依赖性,在平缓的真空状态下平均自由程被显著放大。在(-0.1Mpa)压力下计算的Mg蒸汽的 λ 是在一个标准大气压(0.1Mpa)的7600倍。因此,在本发明温和的真空条件下,油页岩废渣颗粒可以被Mg蒸气更快速和均匀地包围。镁在油页岩表面的均匀供应也将极大地降低了完成反应所需镁的平均扩散长度(以及随后的扩散时间)。为了加速反应动力学,一些以前的研究试图将还原温度提高到800℃以上,这可以增加Mg的气相和固态扩散率。然而,由于不可避免的烧结效应,在如此高的温度下的还原过程明显增加了最终的Si粒度,导致难以维持超细粒径和高孔隙率。因此本发明采用真空条件,控

制合适的镁热反应温度,既可以加速镁蒸气的扩散,使反应更加充分,又可以避免提高镁热温度使得Si的纳米颗粒烧结团聚。

[0047] (3) 将步骤(2)所述混合反应产物进行酸洗除去镁热反应的产物中的氧化镁、少量的硅化镁和二氧化硅,得到Si/C复合材料。

[0048] 该Si/C复合材料,可用作锂离子电池负极材料,具有锂离子电池负极材料应有的优点:球状的微米硅可以有效的减弱体积膨胀的应力,缓解避免一定的容量衰减,可以防止固体电解质相界面界面膜(SEI膜)的破裂,还有利于电极材料反应是向内膨胀进而保证这个电极膜的厚度保持稳定,大大提高目前锂离子电池的安全性;此外,表面石墨化的碳的存在可以作为硅在充放电过程中的缓冲骨架和导电桥梁。

[0049] 由于油页岩中灰分主要成分是二氧化硅占60%左右,同时通过前期研究发现其碳含量在20%左右,这为Si/C复合材料的原位合成提供了很好的前提和基础。我们选择在真空下(100pa)进行镁热还原反应,一方面很好的降低了反应温度,另一方面有利于镁蒸汽的扩散使得反应更加充分。相对于在保护气氛下进行镁热反应,真空镁热反应产物更纯,减少了副产物SiC的生成,可以得到纯度较高的Si/C复合材料。

[0050] 值得注意的是,由于镁热还原过程中会放出大量的热,使材料局部温度达到1700℃以上,进而使得前驱物纳米颗粒团聚成块体,难以保持原始形貌,最终得到的产物也是团聚在一起的大块材料。例如专利“用稻壳生产纳米硅的方法”(CN104030290A)中在没有熔盐存在的情况下制备得到的纳米硅就存在严重的团聚现象。熔盐法可有效解决团聚问题,目前熔盐主要采用NaCl、KCl等非镁的熔盐体系,然而这些熔盐并不能很好的促进镁热反应,反应过程中熔融态的还原剂金属镁无法与这些熔盐很好的浸润互溶,导致镁与反应物无法充分的接触反应,因而需要更长的反应时间和更多镁的量,而且产物纯度不高会出现多种晶型的碳化硅。本专利方法用氯化镁(MgCl₂)、溴化镁(MgBr₂)和碘化镁(MgI₂)等作为熔盐通过熔化吸热将反应温度控制在800℃以下,使整个反应在相对温和的条件下充分进行,使反应所需要的能量更低并能解决纳米颗粒团聚烧结。

[0051] 本发明中用到的是化石原料油页岩废渣,相对于其他含硅矿物质来说来源丰富且简单易得,由于油页岩废渣特别的微观结构,尤其是其中硅和碳的赋存形式,决定了其在本发明的制备方法,比如采用真空镁热还原反应能够得到Si/C复合材料,而非碳化硅产物。本发明在实验中也尝试采用了其他的含有硅和碳的废料按照相同的制备工艺反应,但是均不能得到如本发明所述的硅碳复合材料。因此,本发明能够顺利制备得到硅碳复合材料,一方面得益于制备工艺,另一方面也取决于油页岩废渣本身的结构特点。本发明的采用油页岩废渣制备硅碳复合材料也实现了更大的附加值利用,制备的Si/C具有纯度较高、比表面积小、颗粒均匀等特点,可以应用于锂离子电池负极材料领域。

[0052] 以下为实施例:

[0053] 实施例1

[0054] (1) 将100g油页岩矿物先简单的用去离子水反复清洗后干燥;将清洗后的油页岩破碎研磨成粉末,进一步通过机械球磨的方法将其加工到微米级,具体尺寸范围为10~20μm。

[0055] (2) 将10g球磨好的油页岩放入管式炉中在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到550℃保温2h,对油页岩废渣进行活化,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0056] (3) 将活化后的油页岩粉末放入带有冷凝回流装置的1L圆底烧瓶中,并加入质量分数为33%的硫酸,在搅拌加热至90℃的条件下酸煮3h,等待烧瓶冷却至70℃,将液体倒出抽滤,洗成中性后放入真空干燥机内干燥。

[0057] (4) 将5g干燥后样品放入管式炉中,在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到1200℃保温2h,进行碳化处理,待产物随炉冷却至室温后取出。

[0058] (5) 将油页岩粉末、镁粉、熔盐按照质量比为1:0.7:10的比例混合均匀,然后将混合物放入管式炉中,将管式炉抽至真空(100pa),以5℃/min的升温速度加热到650℃保温3h,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0059] (6) 将所得产物分别在盐酸、氢氟酸中清洗,反复清洗抽滤后干燥得到Si/C颗粒。

[0060] 由图1的扫描电镜图可知,本实施例制备得到的硅属于微米级别的Si/C嵌入结合的Si/C复合材料,为均匀球状颗粒;由图2的XRD衍射图谱可知,在28.4°、47.3°和56.1°的三强峰与硅(JCPDS No.27-1402)的三强峰相对应,仅有少量碳化硅杂峰且峰强很弱对电池性能影响不大;由图3的透射电镜图可知,本实施例制备得到的硅,具有优异的孔道结构且整体结构没有破坏;图4所示硅碳复合材料优异的电化学循环稳定性循环200次仍有较高的容量750mA h/g,首次库伦效率为79%,表现出突出的循环稳定性。因此本发明可在工业上大规模生产和应用。图5是本实施例制备得到的Si/C的热重图,看出其中碳含量占40%左右,其余为硅。

[0061] 实施例2

[0062] (1) 将100g油页岩矿物先简单的用去离子水反复清洗后干燥;将清洗后的油页岩破碎研磨成粉末,进一步通过机械球磨的方法将其加工到微米级,具体尺寸范围为10~20μm。

[0063] (2) 将10g球磨油页岩放入管式炉中在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到600℃保温3h,对油页岩废渣进行活化,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0064] (3) 将活化后的油页岩粉末放入带有冷凝回流装置的1L圆底烧瓶中,并加入浓度为3mol/L的盐酸,在搅拌加热至90℃的条件下酸煮3h,等待烧瓶冷却至70℃,将液体倒出抽滤,洗成中性后放入真空干燥机内干燥。

[0065] (4) 将5g干燥后样品放入管式炉中,在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到1200℃保温2h,进行碳化处理,待产物随炉冷却至室温后取出。

[0066] (5) 将油页岩粉末、镁粉、熔盐按照质量比为1:0.7:10的比例混合均匀,然后将混合物放入管式炉中,将管式炉抽至真空(100pa),以5℃/min的升温速度加热到650℃保温3h,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0067] (6) 将所得产物分别在盐酸、氢氟酸中清洗,反复清洗抽滤后干燥得到Si/C颗粒。

[0068] 本实例制备得到的硅碳复合材料为均匀球状颗粒,硅产率为73.3%,硅碳复合材料尺寸在1~10μm,碳含量35%左右,其余为硅。

[0069] 实施例3

[0070] (1) 将100g油页岩矿物先简单的用去离子水反复清洗后干燥;将清洗后的油页岩破碎研磨成粉末,进一步通过机械球磨的方法将其加工到微米级,具体尺寸范围为10~20μm。

[0071] (2) 将10g球磨好的油页岩放入管式炉中在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速

度加热到650℃保温4h,对油页岩废渣进行活化,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0072] (3) 将活化后的油页岩粉末放入带有冷凝回流装置的1L圆底烧瓶中,并加入质量分数为33%的硫酸,在搅拌加热至90℃的条件下酸煮3h,等待烧瓶冷却至70℃,将液体倒出抽滤,洗成中性后放入真空干燥机内干燥。

[0073] (4) 将5g干燥后样品放入管式炉中,在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到1000℃保温2h,进行碳化处理,待产物随炉冷却至室温后取出。

[0074] (5) 将油页岩粉末、镁粉、熔盐按照质量比为1:0.8:10的比例混合均匀,然后将混合物放入管式炉中,将管式炉抽至真空(100pa),以5℃/min的升温速度加热到650℃保温3h,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0075] (6) 将所得产物分别在盐酸、氢氟酸中清洗,反复清洗抽滤后干燥得到Si/C颗粒。

[0076] 本实例制备得到的硅碳复合材料,硅含量在70.4%左右,碳含量38%左右,其余为硅。此时硅不在呈现均匀球状颗粒,而是为尺寸在1~10μm的块状。

[0077] 实施例4

[0078] (1) 将100g油页岩矿物先简单的用去离子水反复清洗后干燥;将清洗后的油页岩破碎研磨成粉末,进一步通过机械球磨的方法将其加工到微米级,具体尺寸范围为10~20μm。

[0079] (2) 将10g球磨好的油页岩放入管式炉中在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到550℃保温2h,对油页岩废渣进行活化,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0080] (3) 将活化后的油页岩粉末放入带有冷凝回流装置的1L圆底烧瓶中,并加入质量分数为33%的硫酸,在搅拌加热至90℃的条件下酸煮3h,等待烧瓶冷却至70℃,将液体倒出抽滤,洗成中性后放入真空干燥机内干燥。

[0081] (4) 将5g干燥后样品放入管式炉中,在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到1100℃保温3h,进行碳化处理,待产物随炉冷却至室温后取出。

[0082] (5) 将油页岩粉末、镁粉、熔盐按照质量比为1:0.9:10的比例混合均匀,然后将混合物放入管式炉中,将管式炉抽至真空(100pa),以5℃/min的升温速度加热到550℃保温3h,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0083] (6) 将所得产物分别在盐酸、氢氟酸中清洗,反复清洗抽滤后干燥得到Si/C颗粒。

[0084] 本实例制备得到的硅碳复合材料,硅含量在68.5%左右,碳含为35%左右,其余为硅。此时硅不再呈现均匀球状颗粒,而是为尺寸在1~10μm的块状。

[0085] 对比例1

[0086] (1) 将100g油页岩矿物先简单的用去离子水反复清洗后干燥;将清洗后的油页岩破碎研磨成粉末,进一步通过机械球磨的方法将其加工到微米级,具体尺寸范围为10~40μm。

[0087] (2) 将10g球磨好的油页岩放入管式炉中在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到550℃保温2h,对油页岩废渣进行活化,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0088] (3) 将活化后的油页岩粉末放入带有冷凝回流装置的1L圆底烧瓶中,并加入质量分数为33%的硫酸,在搅拌加热至90℃的条件下酸煮3h,等待烧瓶冷却至70℃,将液体倒出抽滤,洗成中性后放入真空干燥机内干燥。

[0089] (4) 将5g干燥后样品放入管式炉中,在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加

热到1200℃保温2h,进行碳化处理,待产物随炉冷却至室温后取出。

[0090] (5) 将油页岩粉末、镁粉、熔盐按照质量比为1:0.7:10的比例混合均匀,然后将混合物放入管式炉中,通入氩气,在氩气保护气氛条件下以5℃/min的升温速度加热到650℃保温3h,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0091] (6) 将所得产物分别在盐酸、氢氟酸中清洗,反复清洗抽滤后干燥得到Si/C颗粒。

[0092] 本实例其他条件不变,在非真空条件下制备得到的硅碳复合材料,图6为该对比比例制得的复合材料XRD图谱,XRD结果显示有明显的碳化硅峰形成,证明生成了一定量的碳化硅,对性能影响很大。

[0093] 对比例2

[0094] (1) 将100g稻壳先简单的用去离子水反复清洗后干燥;将清洗后的油页岩破碎研磨成粉末,进一步通过机械球磨的方法将其加工到微米级,具体尺寸范围为1~10μm。

[0095] (2) 将10g球磨好的稻壳粉末放入管式炉中在氩气的保护气氛下以5℃/min的升温速度加热到550℃保温2h,对稻壳粉末进行活化,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0096] (3) 将活化后的油页岩粉末放入带有冷凝回流装置的1L圆底烧瓶中,并加入质量分数为33%的硫酸,在搅拌加热至90℃的条件下酸煮3h,等待烧瓶冷却至70℃,将液体倒出抽滤,洗成中性后放入真空干燥机内干燥。

[0097] (4) 将5g干燥后样品放入管式炉中,将管式炉抽至真空(100pa),以5℃/min的升温速度加热到1200℃保温2h,进行碳化处理,待产物随炉冷却至室温后取出。

[0098] (5) 将稻壳粉末、镁粉、熔盐按照质量比为1:0.7:10的比例混合均匀,然后将混合物放入管式炉中,升温速度加热到650℃保温3h,待产物随炉冷却至室温后取出;

[0099] (6) 将所得产物分别在盐酸、氢氟酸中清洗,反复清洗抽滤后干燥得到Si/C颗粒。

[0100] 本实例采用稻壳制备得到的硅碳复合材料,扫描电镜图片如图7所示,其中碳含量占42.6%,含有10%左右的碳化硅生成,且镁热结束后样品未酸洗前含有大量的二氧化硅未参与反应,导致硅产率只有40.3%;说明稻壳中硅和碳的赋存状态与本发明油页岩硅和碳的赋存状态有很大的区别,同样的方法条件下采用稻壳作为硅碳原料不能得到如本发明采用油页岩废渣作为原料时得到的硅碳复合材料。

[0101] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

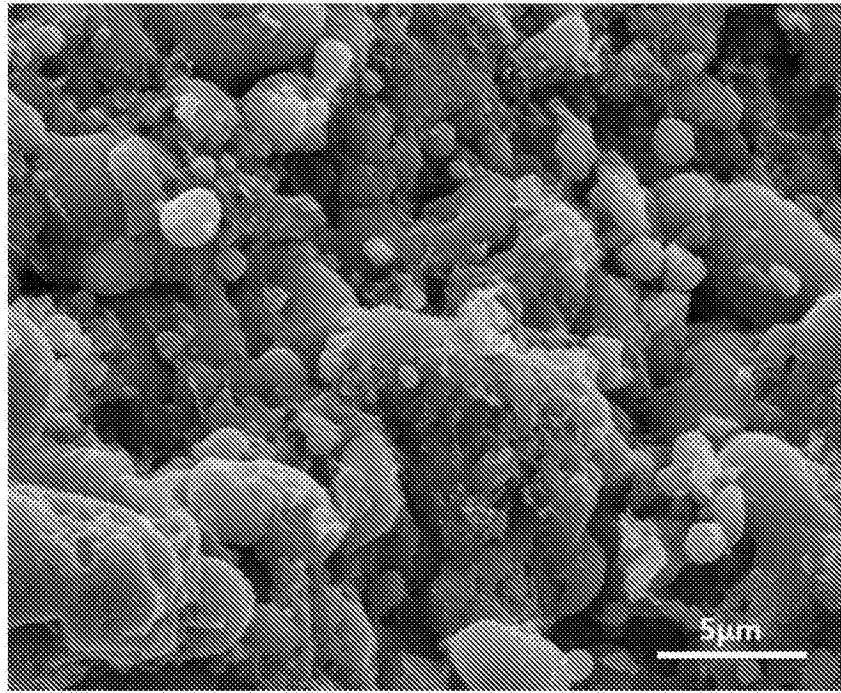


图1

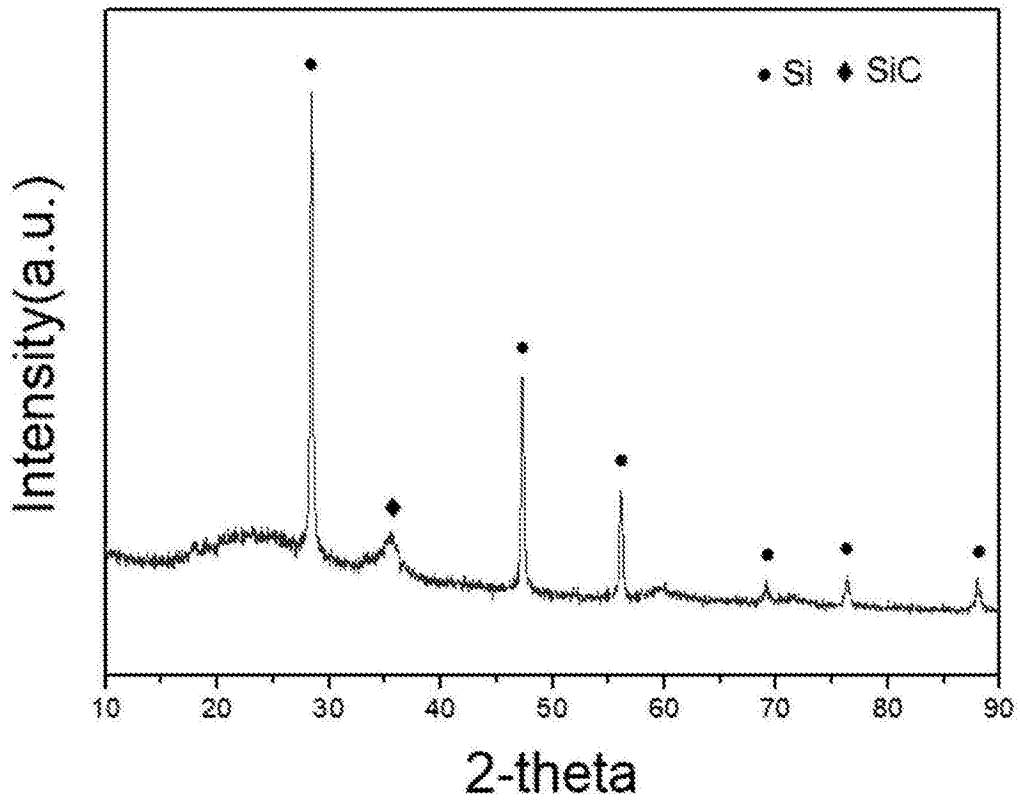


图2

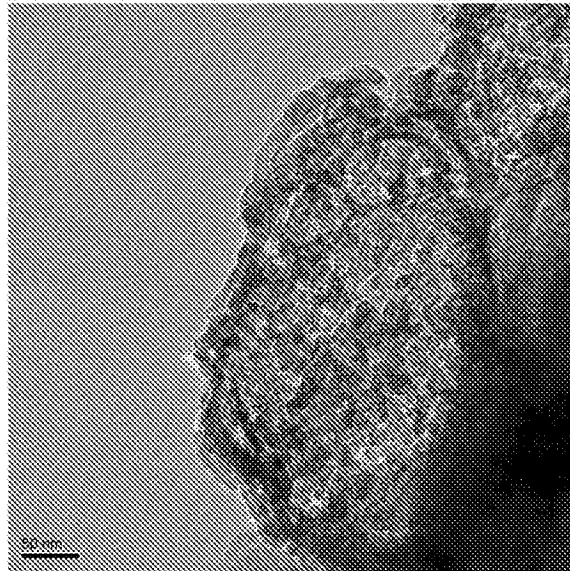


图3

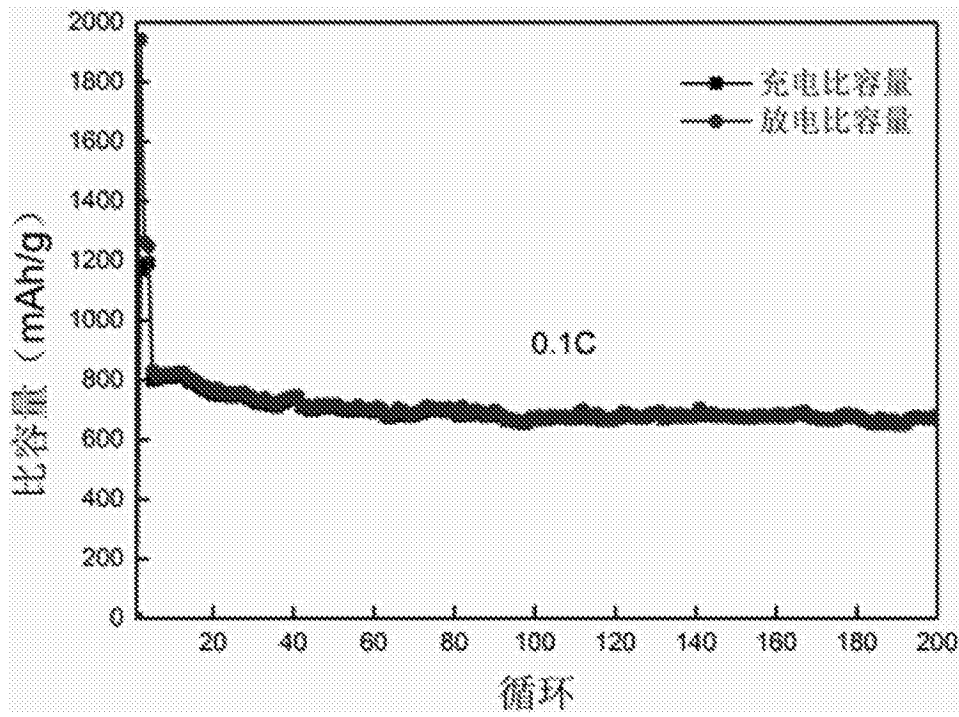


图4

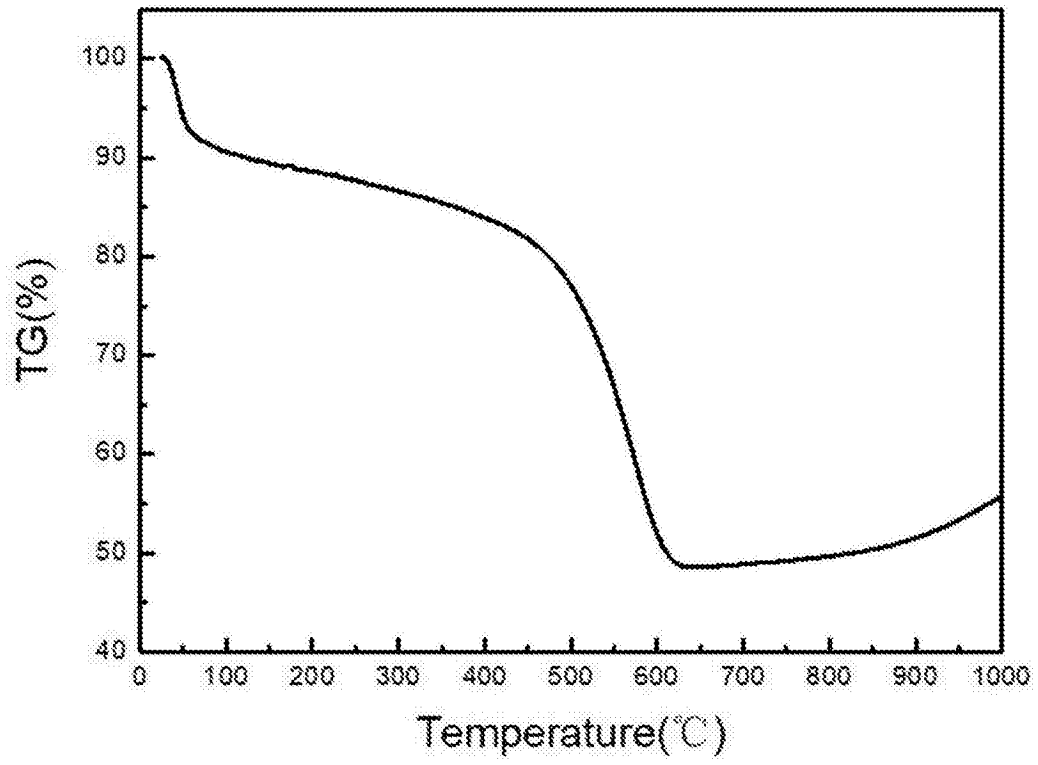


图5

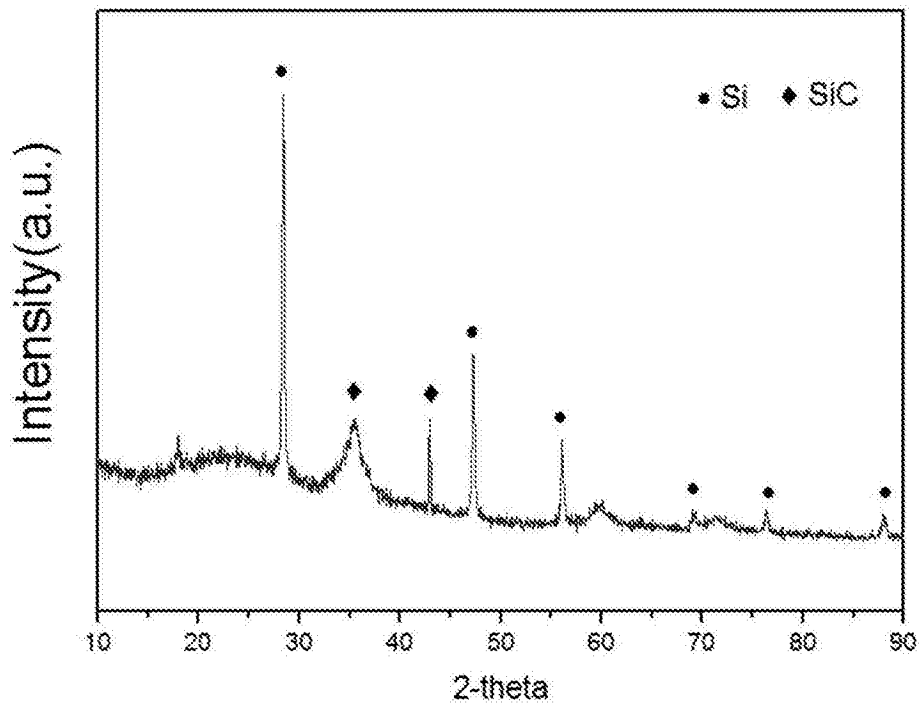


图6

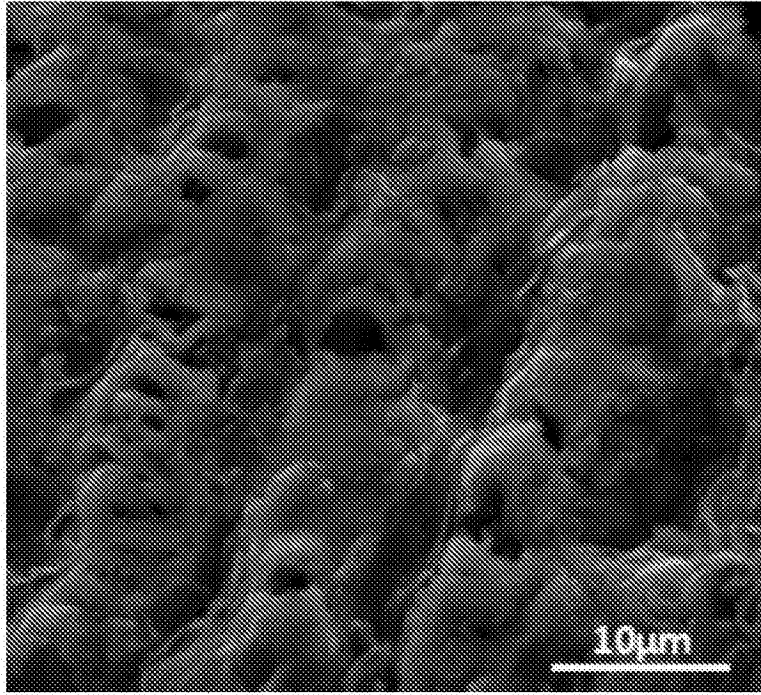


图7