

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21)

Anmeldenummer:

A 50132/2020

(22)

Anmeldetag:

21.02.2020

(43)

Veröffentlicht am:

15.06.2021

(51)

Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01G 11/34 (2013.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(56)

Entgegenhaltungen:

US 2019393504 A1

EP 3270447 A1

Zolin L. et al. "A simple route toward next-gen green energy storage concept by nanofibres-based self-supporting electrodes and a solid polymeric design" Carbon, 2016, 107, 811-822, 24. Juni 2016 [online], [abgerufen am 10.11.2020]. Abgerufen von EPOQUE: XPESP, <XP029644402> <doi:10.1016/j.carbon.2016.06.076>

(71)

Patentanmelder:

Papierholz Austria GmbH

9413 St. Gertraud (AT)

Technische Universität Graz

8010 Graz (AT)

(74)

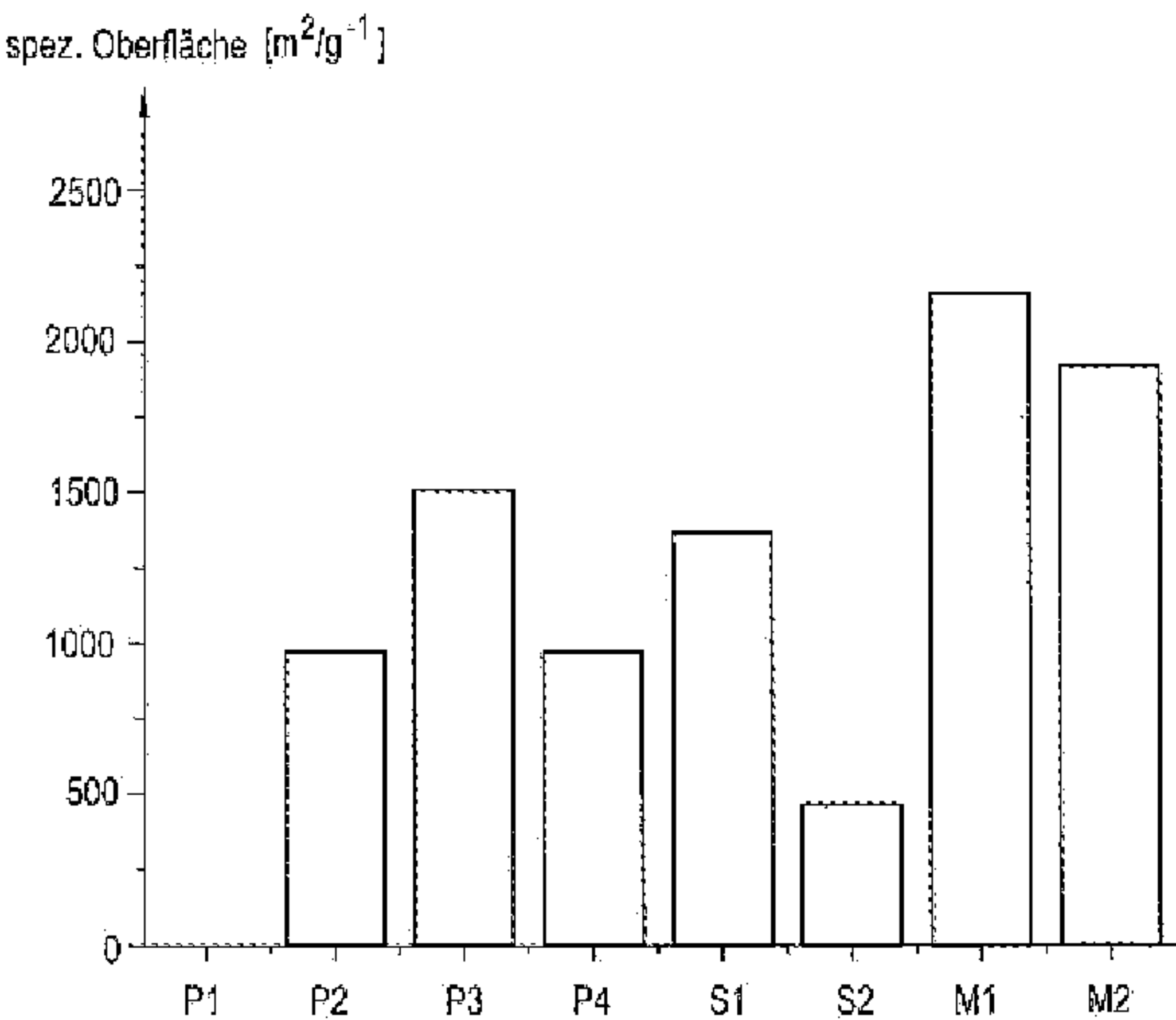
Vertreter:

Cunow Patentanwalts KG

1180 Wien (AT)

(54) Elektrisch leitfähiges Material, Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verwendung desselben

(57) Ein elektrisch leitfähiges Material, im Wesentlichen bestehend aus einem aufgekohlten biologischen Material auf Zellulosebasis sowie wenigstens einem Aktivierungsmittel, wobei das biologische Material auf Zellulosebasis aus einer Mischung enthaltend Feinstoffe im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffe im Nanometerbereich sowie wenigstens einen Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose, Zellulosefasern und Mischungen davon besteht, sowie wenigstens eine anorganische Base, gewählt aus der Gruppe NaOH, KOH, NaHCO₃, KHCO₃ und Na₂CO₃ enthalten ist, und wobei das biologische Material auf Zellulosebasis nach einem Aufkohlen eine hierarchische Porengrößenverteilung und eine spezifische Oberfläche zwischen 1600 m²g⁻¹ und 2500 m²g⁻¹, insbesondere etwa 2200 m²g⁻¹ aufweist, sowie Verfahren zur Herstellung desselben und Verwendung.



Sample	spez. Oberfläche [m ² g ⁻¹]
P1	0
P2	1000
P3	1500
P4	1000
S1	1400
S2	500
M1	2200
M2	1900

Fig. 1

Zusammenfassung:

Ein elektrisch leitfähiges Material, im Wesentlichen bestehend aus einem aufgekohlten biologischen Material auf Zellulosebasis sowie wenigstens einem Aktivierungsmittel, wobei das biologische Material auf Zellulosebasis aus einer Mischung enthaltend Feinstoffe im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffe im Nanometerbereich sowie wenigstens einen Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose, Zellulosefasern und Mischungen davon besteht, sowie wenigstens eine anorganische Base, gewählt aus der Gruppe NaOH, KOH, NaHCO₃, KHCO₃ und Na₂CO₃ enthalten ist, und wobei das biologische Material auf Zellulosebasis nach einem Aufkohlen eine hierarchische Porengrößenverteilung und eine spezifische Oberfläche zwischen 1600 m²g⁻¹ und 2500 m²g⁻¹, insbesondere etwa 2200 m²g⁻¹ aufweist, sowie Verfahren zur Herstellung desselben und Verwendung.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein elektrisch leitfähiges Material, im Wesentlichen bestehend aus einem aufgekohlten biologischen Material auf Zellulosebasis sowie wenigstens einem Aktivierungsmittel, ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Materials auf Zellulosebasis, bei welchem das aufgekohlte biologische Material auf Zellulosebasis einer Aktivierung unterzogen wird sowie eine Verwendung des elektrisch leitfähigen Materials.

In Zeiten des raschen Klimawandels und der Änderung unserer Umwelt ist es ein wesentliches Bedürfnis bzw. ein Muss, Energiequellen von nicht erneuerbaren, fossilen Energiequellen zu grünen Alternativen, wie Sonnenenergie, Windenergie, und dgl. zu ändern, um den zukünftigen Energiebedarf decken zu können und die Umweltbelastung durch Abgase so weit als möglich herabzusetzen. Bezüglich erneuerbarer Energien ist es jedoch ein Muss, dass entsprechend leistungsfähige Energiespeichervorrichtungen zur Verfügung stehen, da z.B. Sonnenenergie nur zu bestimmten Stunden des Tags anfallen kann sowie die Energie aus der Meeres-tide bzw. aus Wind nicht immer in gleichmäßiger Höhe und Menge bzw. nur zyklischen Intervallen zur Verfügung steht. Bei den entsprechenden Energiespeichervorrichtungen haben hierbei wieder aufladbare Batterien ebenso wie Superkondensatoren in den letzten Jahren eine gewaltige Entwicklung durchgemacht und haben sich als wesentliche Teile des täglichen Lebens etabliert und insbesondere auch als Energiespeicher eine große Bedeutung erlangt. Um jedoch vollständig in das tägliche Leben oder eine Energielandschaft, die im Wesentlichen auf erneuerbare Energie setzt und eine möglichst günstige CO₂ Bilanz aufweist, eingepasst zu werden, müssen sie sowohl ökonomisch als auch ökologisch verbessert werden und insbesondere müssen auch in Batterien bzw. Superkondensatoren erneuerbare Komponenten soweit wie möglich eingesetzt werden. Es ist allgemein bekannt, dass Kohlenstoff eine wesentliche Komponente von elektrochemischen Vorrichtungen darstellt. Zum Ersatz dieses Kohlenstoffs kann beispielsweise versucht werden, organische Abfallstoffe, wie z.B. Abfallstoffe und Nebenströme aus der Zellstoff- und der Papierindustrie heranzuziehen, welche auf Holz basieren und welches Holz einen nachwachsenden Rohstoff darstellt, der insbesondere auch einen hohen Kohlenstoffgehalt aufweist. Da die Papier- und Zellstoffherstellung in weiten Bereichen derart optimiert ist, dass ausgewählte Stoffe aus dem einzelnen Produktionsschritt in den Prozess rückgeführt und weiter verarbeitet werden, richtet sich das Augenmerk der Fachleute auf jene ausgewählten Stoffe, welche in dem Prozess nicht oder nur mehr schwer integrierbar sind, da sie die weitere Verarbeitung stören bzw. das gewünschte Produkt nachteilig beeinflussen würden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Nebenströme, enthaltend Lignin, Zellulosefaserfragmente und dgl. von Interesse. Diese Zellulosefaserfragmente, welche in der Fachsprache auch als Feinstoffe bezeichnet werden und Zelluloseteilchen mit einer Größe im µm-Bereich bis nm-Bereich darstellen, sind in den Papier- und Zellstoffverfahren in unterschiedlichen Mengen vorhanden. Diese Feinstoffe werden durch mechanische oder chemische Behandlung in dem Zelluloseaufbereitungsverfahren gebildet und können aufgrund ihrer Größe, Herkunft und dgl.

unterschieden werden. Ein Teil dieser Feinstoffe sind für die Papierherstellung von Interesse, da sie die Papiereigenschaften verbessern, ein anderer Teil, die sogenannten primären Feinstoffe sind bei der Papier- bzw. Zellstoffherstellung eher nachteilig.

Es besteht daher ein Bedürfnis, sowohl beim Papier- und Zellstoffverfahren als auch insgesamt diese biologischen Materialien auf Zellulosebasis derart einer Weiterverwendung zuzuführen, dass hoch kohlenstoffhaltige Materialien gebildet werden, die einen besseren ökologischen Fußabdruck aufweisen, als derzeit eingesetzte hoch kohlenstoffhaltige Materialien und insbesondere für die Erzeugung bzw. Speicherung von erneuerbarer Energie eingesetzt werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Erfindung im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass das biologische Material auf Zellulosebasis aus einer Mischung enthaltend Feinstoffe im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffe im Nanometerbereich sowie wenigstens einen Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose, Zellulosefasern und Mischungen davon besteht, dass wenigstens eine anorganische Base, gewählt aus der Gruppe NaOH, KOH, NaHCO₃, KHCO₃ und Na₂CO₃ enthalten ist, und dass das biologische Material auf Zellulosebasis nach einem Aufkohlen eine hierarchische Porengrößenverteilung und eine spezifische Oberfläche zwischen 1600 m²g⁻¹ und 2500 m²g⁻¹, insbesondere etwa 2200 m²g⁻¹ aufweist. Dadurch, dass das biologische Material auf Zellulosebasis aus einer Mischung enthaltend Feinstoffe im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffe im Nanometerbereich und wenigstens einen Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nanofibrillierter Zellulose, Zellulosefasern oder Mischungen davon besteht, gelingt es, eine Mischung aus zellulosischen Materialien mit unterschiedlichsten Größen der Partikel zu erhalten, welche nach ihrer Umsetzung in ein elektrisch leitfähiges Material in der Lage sind, ein Material mit hierarchischer Porengrößenverteilung zur Verfügung zu stellen, mit welcher hierarchischen Porengrößenverteilung es überraschenderweise gelungen ist, elektrisch leitfähige Materialien zur Verfügung zu stellen, welche als Elektrodenmaterialien in Energiespeichermedien, wie Batterien oder Superkondensatoren dienen können und beispielsweise spezifische Kapazitäten im Bereich von etwa 160 F^g bei einer Beladung mit 0,5 mg.cm⁻² des elektrisch leitfähigen Materials mit organischen Elektrolyten erreichen können und im Einsatz als Batterien oder dgl. mehr als 4.000 Zyklen erreicht werden können. Als Superkondensatoren werden hierbei Kondensatoren bezeichnet, welche eine hohe Energieleistung für eine relativ kurze Zeit zur Verfügung stellen und trotzdem für eine Vielzahl von Zyklen, insbesondere mehrere Tausend Zyklen einsetzbar sind.

Um insbesondere die gewünschte hierarchische Porengrößenverteilung in den auf Mikro- und Nanogröße basierenden biologischen Materialien zu erreichen, ist es erforderlich, die kohlenstoffhaltigen organischen Materialien auf Zellulosebasis zu aktivieren, welches Aktivieren

gemäß der Erfindung mit einer anorganischen Base durchgeführt wird. Nach einem Aufkohlen einer derartigen Grundmischung gelingt es, ein elektrisch leitfähiges Material zur Verfügung zu stellen, welches beispielsweise als leitfähiger Zusatz in Batterien oder Akkumulatoren dienen kann oder aber als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren. Derartige elektrisch leitfähige Materialien, welche für Elektroden in Superkondensatoren Verwendung finden, wurden auch in der Vergangenheit schon hergestellt, wobei auch diese teilweise auf biologischen Materialien basierten, jedoch erreichten diese Materialien im Unterschied zu den aktivierten und aufgekohlten, elektrisch leitfähigen Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung höhere Kapazitäten, bei jedoch deutlich niedrigeren Spannungen und auch die erreichbare Zyklenzahl war gegenüber Batterien oder Superkondensatoren, welche unter Verwendung des elektrisch leitfähigen Materials der Erfindung hergestellt wurden, deutlich herabgesetzt.

Eine besonders hohe spezifische Oberfläche und auch eine besonders gute hierarchische Porengrößenverteilung kann erzielt werden, wenn, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, die Mischung aus Feinstoffen im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffen im Nanometerbereich und 10 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% von wenigstens einem Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose besteht. Das Einmischen von 30 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% von wenigstens einem Material aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose oder nano-fibrillierter Zellulose ermöglicht es, elektrisch leitfähige Materialien zur Verfügung zu stellen, die besonders hohe spezifische Oberflächen von beispielsweise über $1.800 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ aufweisen. Indem die zu den Feinstoffen zugemischten Substanzen Größen im Nanometerbereich aufweisen und sich in den Löchern der Feinstoffe ansammeln und dadurch eine hierarchische Struktur mit unterschiedlichen Längen der Fasern, insbesondere Zellulosefasern ausbilden, die darüber hinaus auch noch eine unterschiedliche Steifheit aufweisen konnte in überraschender Weise diese extrem hohe spezifische Oberfläche könnte dadurch erreicht werden. Nach Aktivierung zeigen diese Strukturen darüber hinaus eine breitere Porengrößenverteilung als nur auf einer Komponente basierende Materialien und somit auch eine höhere spezifische Oberfläche als die Feinstoffe alleine.

Besonders bevorzugt ist es hierbei, die Menge an zuzusetzenden, natürlich vorkommenden und/oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristallen, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose oder dgl. so zu wählen, dass das gebildete, elektrisch leitfähige Material eine hoch poröse Oberfläche mit einer hierarchischen Porengrößenverteilung und Porenvolumina in der Größenordnung zwischen 0,8 und 200 nm aufweist.

Ein elektrisch leitfähiges Material mit einer besonders hohen Leitfähigkeit, welches bei einem Einsatz in beispielsweise Batterien, Akkumulatoren oder Superkondensatoren Zyklenzahlen von über 4.000 zur Verfügung stellen kann, ist hierbei eines basierend auf primären

Feinstoffen, dem etwa 50 Gew.-% natürlich vorkommende und/oder synthetisch hergestellte Zellulosenanokristalle zugesetzt sind.

Ein elektrisch leitfähiges Material, das einerseits durch die Verwendung von ausgewählten Stoffen aus der Papierindustrie bzw. Zellstoffindustrie hergestellt wird und andererseits eine sehr hohe spezifische Oberfläche bei gleichzeitiger hierarchischer Porengrößenverteilung zur Verfügung stellen kann, basiert vorzugsweise auf in biologischen Materialien auf Zellulosebasis enthaltenen Feinstoffen aus der Papier- und/oder Zellstoffherstellung und insbesondere mechanischen oder chemischen Feinstoffen, vorzugsweise primäre Feinstoffen.

Die vorliegende Erfindung zielt weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen Materials auf Zellulosebasis ab, bei welchem biologisches Material auf Zellulosebasis einer Aktivierung und Aufkohlung unterzogen wird.

Ein derartiges Verfahren ist im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:

- a. Abziehen von Feinstoffen aus einer Zellstoffsuspension,
- b. Vermischen der Feinstoffe mit 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 50 Gew.-% mit wenigstens einem Bestandteil aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose und nano-fibrillierter Zellulose und gegebenenfalls Trocknen der erhaltenen Mischung,
- c. Vorverkohlen der Mischung in einem Röhrenofen unter Schutzgasatmosphäre und Anwenden eines kontinuierlichen Temperaturgradienten bis zum Erreichen einer Grenztemperatur von $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- d. Halten der Mischung bei der Grenztemperatur für einen Zeitraum zwischen 50 min und 2 Stunden,
- e. Aktivieren der vorverkohlten Mischung durch Vermischen mit einer anorganischen Base und gegebenenfalls Vermahlen der Mischung,
- f. Verkohlen der Mischung in einer Schutzgasatmosphäre durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere von $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Halten der Mischung auf dieser Temperatur für einen Zeitraum von mehr als 1,5 Stunden,
- g. Abkühlen lassen der Mischung und gegebenenfalls mahlen derselben,
- h. Neutralisieren der erhaltenen Mischung durch Zusatz einer anorganischen Mineralsäure und Waschen derselben mit Wasser,
- i. Trocknen eines so erhaltenen Pulvers und gegebenenfalls entgasen desselben, derart, dass ein elektrisch leitfähiges Material mit einer spezifischen Oberfläche zwischen $1600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $2500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, insbesondere etwa $2200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ erhalten wird.

Mit einem derartigen Verfahren, insbesondere bei der definierten spezifischen Verfahrensführung gelingt es, elektrisch leitfähige Materialien zu erhalten, welche durch eine extrem hohe spezifische Oberfläche und gleichzeitig einer hierarchischen Porengrößenverteilung er-

reicht werden. Hierbei ist es die Hauptaufgabe dieser Verfahrensführung, die spezifische Oberfläche des elektrisch leitfähigen Materials so weit als möglich zu erhöhen. Dies gelingt im Wesentlichen dadurch, dass bereits die spezifische Oberfläche der Einsatzmaterialien möglichst weit erhöht wird. Hierzu werden Feinstoffe mit 10 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 50 Gew.-% von wenigstens einem Bestandteil gewählt aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, miko-fibrillierter Zellulose oder nano-fibrillierter Zellulose vermischt und die erhaltene Mischung einer Vorverkohlung in einer Schutzgasatmosphäre unterworfen. Es erübrigt sich festzuhalten, dass die Mischung entweder getrocknet oder ungetrocknet in dieser Vorverkohlung eingesetzt werden kann. Sollte die Mischung getrocknet eingesetzt werden, wird das Trocknen beispielsweise durch Lyophilisieren durchgeführt. Im Falle eines Einsatzes einer nicht getrockneten Mischung muss die Vorverkohlung möglichst langsam geführt werden, dass ein langsames Abdampfen der in den eingesetzten Ausgangsmaterialien enthaltenen Feuchtigkeit sichergestellt wird.

Bei einer derartigen Vorverkohlung gemäß der vorliegenden Erfindung gelingt es, eine spezifische Oberfläche des Ausgangsmaterials auf Werte von etwa $1.000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ bzw. $1.400 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ zu erhöhen.

Um die spezifische Oberfläche der elektrisch leitfähigen Mischung noch weiter zu erhöhen, wird in der Folge eine Aktivierung der vorverkohlten Mischung mit einer anorganischen Base, insbesondere gewählt aus der Gruppe NaOH , KOH , NaHCO_3 , KHCO_3 und Na_2CO_3 durchgeführt. Hierzu wird das vorverkohlte Material in einem Mischer mit dem gewählten Aktivierungsmittel vermischt. Nach Aktivierung der vorverkohlten Mischung wird diese nunmehr auf Temperaturen zwischen 600°C und 900°C erhitzt und für einen Zeitraum von mehr als 1,5 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, wobei hier ein Verkohlen stattfindet. Vorzugsweise wird die Temperatur im Bereich von etwa 800°C bzw. $800^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$ gewählt und zur vollständigen Verkohlung der vorverkohlten aktivierten Einsatzmaterialien für wenigstens eineinhalb Stunden gehalten. Bei einer derartigen Verfahrensführung gelingt es, die spezifische Oberfläche der elektrisch leitfähigen Mischung auf Werte von über $2.000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ zu erhöhen, was damit erklärt werden kann, dass diejenigen Bestandteile des elektrisch leitfähigen Materials, welche ursprünglich Größen im Nanometerbereich hatten, sich in den Löchern der größeren Bestandteile übermäßig akkumulieren, wodurch einerseits eine große spezifische Oberfläche ausgebildet wird und andererseits eine Porengrößenverteilung erhalten werden kann, wobei die Porenvolumina in der Größenordnung zwischen 0,8 und 200 nm liegen. Schließlich gelingt es mit einer derartigen Verfahrensführung, insbesondere natürliche oder synthetische Zellulosenanokristalle, die steifer als die anderen auf Zellulose basierenden Ausgangsmaterialien sind, in das Gerüst aus den eine größere Größe aufweisenden zellulosischen Materialien einzulagern und so eine hierarchische Struktur zu erhalten, welche nur eine geringe Flexibilität aufweist.

und/oder beispielsweise nach einer Verarbeitung zu Elektroden in der Lage ist, selbst ohne Träger sich nicht zu verwerfen bzw. zu verformen.

Um basische Bestandteile aus dem hergestellten elektrisch leitfähigen Material zu entfernen bzw. das Material nach der Aufkohlung zu neutralisieren, wird dieses vorzugsweise mit Säure gewaschen und nachfolgend noch einmal getrocknet.

Als besonders günstig hat sich eine Verfahrensführung erwiesen, bei welcher das Vorverkohlen mit einem Temperaturgradienten zwischen 5 °C/min und 8°C/min, vorzugsweise etwa 6 °C/min durchgeführt wird, da mit einer derartigen Verfahrensführung einerseits ein rasches Vorverkohlen erreicht wird und andererseits gleichzeitig das Verfahren so langsam stattfinden, dass sich möglichst viele große Poren ausbilden können oder auch Restfeuchtigkeit entfernt werden kann.

Indem die Verfahrensführung so gewählt wird, dass sämtliche Verkohlungschritte, und zwar sowohl der Vorverkohlungs-schritt als auch der Hauptverkohlungs-schritt in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, werden unerwünschte Nebenreaktionen während dem Verkohlen mit Sicherheit hintangehalten. Selbstverständlich kann das Verfahren hierbei so geführt werden, dass das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene, elektrisch leitfähige Material nach seiner Herstellung auf eine gewünschte Korngröße vermahlen wird, um es in der Folge beispielsweise gemeinsam mit einem organischen Trägermaterial weiterverarbeiten zu können. Hierbei wird wenigstens ein Mahlschritt durchgeführt und das elektrisch leitfähige Material wird auf eine Korngröße von 0,1 bis 60 µm vermahlen oder es wird nach jeder Hitzebehandlung des biologischen Materials ein Mahlschritt durchgeführt und das elektrisch leitfähige Material so vermahlen, dass es vor seiner Weiterverarbeitung eine Korngröße von 0,1 bis 60 µm aufweist.

Mit der oben geschilderten Verfahrensführung gelingt es nunmehr überraschend, elektrisch leitfähige Materialien zu erhalten, welche nicht nur eine extrem hohe spezifische Oberfläche aufweisen, sondern auch eine hierarchische Struktur und eine Größenverteilung der Porenvolumina zwischen 0,8 und 200 nm aufweisen. Dieses überraschende Ergebnis kann im Wesentlichen dadurch erklärt werden, dass die morphologische Transformation des Materials während der durchgeführten Schritte erfolgt. Die Überprüfung hat ergeben, dass die Vorverkohlung zu einem Material führt, das eine Struktur mit einer Vielzahl von Mikro- und Mesoporen aufweist, wobei diese Mikro- und Mesoporen durch die Aktivierung mit anorganischen Basen und die nachfolgende Verkohlung deutlich reduziert werden, was beispielsweise darin erkannt werden kann, dass nach einer Aktivierung mit beispielsweise KOH Poren in der Größenordnung von 10 bis 200 nm vorliegen und nach einer Verkohlung die Porengröße weiter auf einen Bereich zwischen 0,8 und 150 nm gesunken ist.

Ein derartiges elektrisch leitfähiges Material kann nunmehr überraschendenweise nicht nur für Batterien und Akkumulatoren, insbesondere als leitfähiger Zusatz in Batterien und Akku-

mulatoren verwendet werden, sondern insbesondere als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren verwendet werden, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht.

Die Erfindung zielt daher weiterhin auf die Verwendung des elektrisch leitfähigen Materials zur Herstellung von in wiederaufladbaren Batterien oder Superkondensatoren einsetzbaren Elektroden ab, für welche das elektrisch leitfähige Material gemeinsam mit Ruß und/oder Kohlenstoff in einem chemisch inerten Material, wie Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen oder Styrolbutadienkautschuk-Carboxymethylzellulose mit einem Lösungsmittel gelöst und die Lösung nach Homogenisieren auf einen Träger aufgebracht, getrocknet und als Elektrode in wiederaufladbaren Batterien und/oder Kondensatoren, insbesondere Superkondensatoren mit organischen Elektrolyten eingesetzt wird. Bei einer derartigen Verwendung hat sich gezeigt, dass spezifische Kapazitäten im Bereich von $110 \text{ F}^\circ\text{g}^{-1}$ für etwa $165 \text{ F}^\circ\text{g}^{-1}$ in organischen Elektrolyten erzielt werden können. Es hat sich überdies hierbei herausgestellt, dass insbesondere elektrisch leitfähige Materialien, welche zusätzlich zu den Feinstoffen aus der Zellulose- bzw. Papierherstellung etwa 50 Gew.-% an natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristallen enthielten, die höchsten spezifischen Kapazitäten zur Verfügung stellten.

Hierbei hat es sich weiterhin als bevorzugt erwiesen, dass die elektrisch leitfähigen Materialien als Elektroden, insbesondere als frei stehende Elektroden ausgebildet werden, mit einer Beladung von $0,3$ bis 10 mg/cm^2 , insbesondere etwa 6 mg/cm^2 . Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass das elektrisch leitfähige Material gemäß der vorliegenden Anmeldung, das in Superkondensatoren und/oder Batterien bzw. Akkumulatoren verwendet werden kann, abweichend von den biologischen Materialien, welche im Stand der Technik für derartigen Anwendungen verwendet worden sind, insbesondere mit organischen Elektrolyten einsetzbar ist, wobei der organische Elektrolyt Tetraethylammoniumtetrafluorborat in Acetonitril oder Propylenkarbonat eingesetzt werden kann. Bei einer derartigen Verwendung gelingt es, abweichend von herkömmlichen elektrisch leitfähigen Materialien, leitfähige Zusatzstoffe bzw. Elektrodenmaterialien zur Verfügung zu stellen, die eine extrem hohe spezifische Oberfläche und eine hierarchische Porengrößenverteilung aufweisen und zusätzlich abweichend von bis dato verwendeten biologischen Materialien mit organischen Elektrolyten zum Einsatz gelangen können. Derartige Superkondensatoren bzw. Batterien können hierbei eine hohe Leistung für eine relativ kurze Zeit zur Verfügung stellen und könnten beispielsweise zur Betätigung von Notausgängen oder ihren Backup-Systemen, für Mobiltelefone oder Laptops und dgl. zum Einsatz gelangen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in der Zeichnung und den nachfolgenden Beispielen dargestellten Ausführungen erläutert. In dieser zeigen:

Fig. 1 ein Blockdiagramm von verschiedenen elektrisch leitfähigen Materialien auf Zellulosebasis gemäß der vorliegenden Erfindung sowie gemäß dem Stand der Technik im Vergleich.

Aus Fig. 1 kann ersehen werden, dass die spezifische Oberfläche der elektrisch leitfähigen Materialien insbesondere durch Zusatz von natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristallen oder durch Vermahlen erhöht werden konnte, wobei die höchsten Werte für die spezifische Oberfläche bei einer Mischung aus 50 % primären Feinstoffen und 50 % natürlich vorkommenden bzw. oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristallen sowie einem Vermahlen des Produkts erhalten wurden (M1). Als mögliche Erklärung kann hierfür angegeben werden, dass sich die nanokristalline Zellulose im Bereich der Hohlräume der primären Feinstoffe sammelt, wodurch eine hierarchische Struktur mit unterschiedlichen Längen der einzelnen Teilchen mit ebenso unterschiedlicher Steifheit der individuellen Komponenten ausgebildet wird, ohne dass gleichzeitig die Porengröße verändert wurde. Nach ihrer Aktivierung weisen diese Produkte eine andere Porengrößenverteilung als die vorverkohlten Feinstoffe auf. Wenn 90 % natürlich vorkommende Zellulosenanokristalle zugesetzt werden (M2), ist es nicht mehr möglich, diese natürlich vorkommenden Zellulosenanokristalle in das vorverkohlte Produkt zu integrieren, so dass die spezifische Oberfläche wiederum sinkt. Es stellt sich somit heraus, dass ein elektrisch leitfähiges Material, welches aus Feinstoffen und natürlich oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristallen besteht und überdies aktiviert und vermahlen wurde, die größten spezifische Oberflächen ermöglicht.

Beispiel 1: Herstellung eines elektrisch leitfähigen Materials auf Zellulosebasis

A) Aus einer Zellstoffherstellung wird eine primäre Feinstoffe enthaltende Suspension mittels Druckfiltration abgezogen. 100 g dieser Suspension mit einem Gehalt von 4,1 Gew.-%en primären Feinstoffen werden lyophilisiert und anschließend in einen Röhrenofen unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingebracht und schrittweise unter Anwendung eines Temperaturgradienten von 5 °C/min bis auf eine Grenztemperatur von $400\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ erhitzt und eine Stunde bei dieser Grenztemperatur gehalten. Das hierbei erhaltene vorverkohlte Produkt wurde auf Raumtemperatur ($25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$) abgekühlt und in einem Verhältnis von 1 Teil (Gewichtsteil) vorverkohlte primäre Feinstoffe mit 3 Gewichtsteilen NaHCO_3 vermischt und in einer Mühle homogenisiert. Das hergestellte Gemisch wurde in einem Röhrenofen unter einer AR Schutzgasatmosphäre auf 800 °C erhitzt und für 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Ende des Erhitzen wird auf Raumtemperatur abgekühlt, gemahlen und wässriger HCl (1m) gespült und schließlich im Vakuum bei $40\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde in Fig. 1 als P2 bezeichnet.

Indem wie oben vorgegangen wurde, jedoch der Aktivierungsschritt mit NaHCO_3 nicht durchgeführt wurde, wurde das Vergleichsprodukt P1 in Fig. 1 aus primären Feinstoffen erhalten.

Wenn anstelle von NaHCO_3 KOH zur Aktivierung verwendet wird und zusätzlich das vorverkohlte Produkt vermahlen wird, wird das Produkt P3 in Fig. 1 erhalten. Bei Aktivierung mit KOH und ohne Vermahlen wird das elektrisch leitfähige Material P4 erhalten.

Die spezifische Oberfläche des erhaltenen Produkts wurde bestimmt, indem das Produkt mit Stickstoff bei 120 °C entgast wurde und die Stickstoffadsorption/Desorptionsisothermen auf einem TriStar II, Micrometrics Ltd, Aachen, Germany Gerät mittels Langmuir-Gleichung berechnet wurden.

In analoger Weise wie in dem obigen Beispiel A) wurden die Mehrzahl von weiteren Versuchen durchgeführt, wobei im Folgenden nur die Abweichungen von dem unter A) beschriebenen Verfahren angegeben werden.

B) 400 g der Suspension von sekundären Feinstoffen enthaltend 1 Gew.-% Feinstoffe wurde, wie in Beispiel A) beschrieben, behandelt, mit dem Unterschied, dass das Vorverkohlen für eine Zeit von 1 Stunde und 10 min durchgeführt wurde, das Verkohlen bei einer Temperatur von 850 °C für eine Zeit von 2 Stunden durchgeführt wurde und die Aktivierung des vorverkohlten Produkts mit 3 Gewichtsteilen KOH und einem Gewichtsteil vorverkohltes Produkt durchgeführt. Das erhaltene Produkt ist in Fig. 1 als S2 bezeichnet.

Wenn wie in B) beschrieben vorgegangen wird, jedoch das vorverkohlte Produkt nach Aktivieren mit KOH vermahlen wird, wird das Produkt S1 in Fig. 1 erhalten.

C) 100 g einer 4,1 Gew.-% primäre Feinstoffe enthaltenden Suspension wurden vor der Lyophilisierung 50 Gew.-% natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Zellulosenanokristalle zugesetzt und die Mischung wie in A) beschrieben weiterverarbeitet. Zusätzlich dazu, dass die Aktivierung mit KOH erfolgt und zwar mit 2 Teilen der vorverkohlten Mischung und 5 Teilen KOH, das Verkohlen für 1 Stunden 40 min durchgeführt wurde, wurde die vorverkohlte Mischung nach Zusatz von KOH vermahlen, was zu Produkt M1 in Fig. 1 führt.

D) 100 g einer 4,1 Gew.-% primäre Feinstoffe enthaltenden Suspension wurden vor der Lyophilisierung 90 Gew.-% natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Zellulosenanokristalle zugesetzt und die Mischung wie in A) beschrieben weiterverarbeitet. Der Unterschied, dass die Aktivierung mit KOH erfolgte und zwar mit 1 Teil der vorverkohlten Mischung und 3 Teilen KOH, ein Vermahlen der Mischung durchgeführt wurde und das Verkohlen für 2 Stunden 10 min durchgeführt wird. Das erhaltene Produkt ist in Fig. 1 mit M2 bezeichnet.

Aus Fig. 1 ist eindeutig ersichtlich, dass insbesondere Produkte, die aktiviert und vermahlen wurden, und welchen zusätzlich noch natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Zellulosenanokristalle zugesetzt wurden, spezifische Oberflächen von weit über 1.500 m²/g⁻¹ aufweisen.

Beispiel 2: Elektrochemische Leistung von gemäß der Erfindung hergestellten Materialien bzw. einem Vergleichsmaterial

Zum Überprüfen der elektrochemischen Leistung der gemäß dem Verfahren hergestellten Materialien wurden metrische Superkondensatoren mit einer Drei-Elektroden-Konfiguration zusammengebaut, wobei die eingesetzten Elektroden eine unterschiedliche Beladung von ent-

weder 3,5 oder 0,5 mg/cm² mit den in Beispiel 1 beschriebenen elektrisch leitfähigen Materialien P3, M1 und M2 aufwiesen.

Elektrochemische Doppelschicht-Kondensatoren sind die derzeit bekanntesten Superkondensatoren. Bei diesen werden üblicherweise Kohlenstoffe eingesetzt, die eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen und als organische Elektrolyten werden üblicherweise Acetonitril oder Polypropylencarbonat eingesetzt. Diese Materialien werden auch in den vorliegenden Versuchen verwendet. Wenn, wie beschrieben, herkömmliche Kohlenstoffe mit entweder 3,5 oder 0,5 mg/cm² des elektrisch leitfähigen Materials der vorliegenden Erfindung beladen wurden, zeigen die so hergestellten Elektroden eine zyklische Voltametrie im üblichen Bereich mit einer spezifischen rechteckigen Form.

Schließlich wurde die Stabilität der Zyklen überprüft, indem mehr als 5.000 Zyklen bei ungefähr 0,5 A·g⁻¹ durchgeführt wurden. Hier zeigt es sich, dass alle drei getesteten elektrisch leitfähigen Materialien P3, M1 und M2 die Zyklenzahl von 4.000 problemlos überstanden haben und dass sämtliche Materialien im Verlauf der Zyklen einen geringen Widerstandsanstieg zeigten. Am Ende von 4.000 Zyklen zeigte die Probe M1 bei einer Beladung von 0,5 mg/cm², dass Kapazität nur geringfügig angestiegen ist. Geringer war der Anstieg bei einer Beladung mit 3,5 mg/cm². Schließlich wurde noch die spezifische Energie der Superkondensatoren, die mit den elektrisch leitfähigen Materialien gemäß der Erfindung hergestellt wurden, überprüft, indem Ragone Plots für die Materialien P3, M1 und M2 aufgenommen wurden.

Diese Ragone Plots zeigten, dass insbesondere die spezifische Energie der Produkte M1 und M2, d.h. jene Produkte, die auch natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Zellulosenanokristalle enthielten, deutlich über den in der Literatur berichteten Werten für vergleichbare Materialien lagen. So betrugen die höchsten in der Literatur berichteten Werte, wenn die spezifische Kapazität von 221 F·g⁻¹ angewandt wurde bei 1 A·g⁻¹ und eine spezifische Energie von -50 Wh·kg⁻¹ in einem organischen Elektrolyten führte zu einer spezifischen Leistung von 10.000 W·kg⁻¹. Wenn nun 10.000 W·kg⁻¹ als Referenzwert verwendet wird, zeigten insbesondere die Produkte M1 und M2 bei einer Beladung mit 0,5 mg/cm² an elektrisch leitfähigem Material gemäß der Erfindung eine spezifische Energie von 103 Wh·kg⁻¹ bei einer spezifischen Leistung von 10.000 W·kg⁻¹. Produkte, die mit 3,5 mg/cm² an leitfähigem Material gemäß der Erfindung beladen wurden, zeigten nur einen geringen Unterschied in der spezifischen Energie bei einer spezifischen Leistung von 10.000 W·kg⁻¹ von etwa 55 bis 60 Wh·kg⁻¹. Diese Werte übersteigen die in der Literatur berichteten Werte signifikant, so dass zusammenfassend ausgeführt werden kann, dass die aktivierten Feinstoffe, die natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Zellulosenanokristalle enthalten und zusätzlich aktiviert und verkohlen wurden, höhere spezifische Energien aufweisen als jene ohne Zellulosenanokristalle. Dies wird auf die Anwesenheit der größeren spezifischen Oberfläche, Kapazität und die Leitfähigkeit zurückgeführt. Bei einer Beladung mit natürlich vorkommenden oder synthetisch

hergestellten Zellulosenanokristallen werden die spezifische Energie und die Leitung von Superkondensatoren besser.

Es erübrigt sich von selbst festzuhalten, dass die durchgeführten Messungen jedem beliebigen Verfahren, das derartige Messergebnisse liefern kann, durchgeführt werden können, dass jedoch bei Einsatz einer Mischung gemäß der Erfindung bestehend aus Zellulosenanokristallen und den aktivierten, verkohlten und gegebenenfalls auch vermahlenden Feinstoffen gemäß der Erfindung sehr hohe spezifische Oberflächenbereiche von über 2.200 m²/g erreicht werden können, sondern auch elektrochemische Leistungen Materialien in Anwesenheit von beispielsweise organischen Elektrolyten unerwartet hoch sind und in dieser Form in keiner Weise voraussagbar waren.

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähiges Material, im Wesentlichen bestehend aus einem aufgekohlten biologischen Material auf Zellulosebasis sowie wenigstens einem Aktivierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das biologische Material auf Zellulosebasis aus einer Mischung enthaltend Feinstoffe im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffe im Nanometerbereich sowie wenigstens einen Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose, Zellulosefasern und Mischungen davon besteht, dass wenigstens eine anorganische Base, gewählt aus der Gruppe NaOH, KOH, NaHCO₃, KHCO₃ und Na₂CO₃ enthalten ist, und dass das biologische Material auf Zellulosebasis nach einem Aufkohlen eine hierarchische Porengrößenverteilung und eine spezifische Oberfläche zwischen 1600 m²g⁻¹ und 2500 m²g⁻¹, insbesondere etwa 2200 m²g⁻¹ aufweist.

2. Elektrisch leitfähiges Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Feinstoffen im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffen im Nanometerbereich und 10 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% von wenigstens einem Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose besteht.

3. Elektrisch leitfähiges Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in dem biologischen Material auf Zellulosebasis enthaltenen Feinstoffe aus der Papier- und/oder Zellstoffherstellung stammen und insbesondere mechanische oder chemische Feinstoffe vorzugsweise primäre Feinstoffe sind.

4. Elektrisch leitfähiges Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass homogenisierte, vorverkohlte, aktivierte Feinstoffe in dem elektrischen leitfähigen Material enthalten sind.

5. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Materials auf Zellulosebasis, bei welchem biologisches Material auf Zellulosebasis einer Aktivierung und Aufkohlung unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:

- a. Abziehen von Feinstoffen aus einer Zellstoffsuspension,
- b. Vermischen der Feinstoffe mit 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 50 Gew.-% mit wenigstens einem Bestandteil aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose und nano-fibrillierter Zellulose und gegebenenfalls Trocknen der erhaltenen Mischung,
- c. Vorverkohlen der Mischung in einem Röhrenofen unter Schutzgasatmosphäre und Anwenden eines kontinuierlichen Temperaturgradienten bis zum Erreichen einer Grenztemperatur von 400 °C ± 30 °C,

d. Halten der Mischung bei der Grenztemperatur für einen Zeitraum zwischen 50 min und 2 Stunden,

e. Aktivieren der vorverkohlten Mischung durch Vermischen mit einer anorganischen Base und gegebenenfalls Vermahlen der Mischung,

f. Verkohlen der Mischung in einer Schutzgasatmosphäre durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 600 °C und 900 °C, insbesondere von 800 °C $\pm$ 30 °C und Halten der Mischung auf dieser Temperatur für einen Zeitraum von mehr als 1,5 Stunden,

g. Abkühlen lassen der Mischung und gegebenenfalls mahlen derselben,

h. Neutralisieren der erhaltenen Mischung durch Zusatz einer anorganischen Mineralsäure und Waschen derselben mit Wasser,

i. Trocknen eines so erhaltenen Pulvers und gegebenenfalls entgasen desselben, derart, dass ein elektrisch leitfähiges Material mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 1600 m²g⁻¹ und 2500 m²g⁻¹, insbesondere etwa 2200 m²g⁻¹ erhalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen der Mischung von Schritt b) durch Lyophilisieren durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgradient zwischen 5 °C/min und 8 °C/min, insbesondere 6 °C/min gewählt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorverkohlen und das Verkohlen in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Mahlschritt durchgeführt wird und dass das elektrisch leitfähige Material auf eine Korngröße von 0,1 bis 60 µm vermahlen wird oder dass nach jeder Hitzebehandlung des biologischen Materials ein Mahlschritt durchgeführt wird und das elektrisch leitfähige Material auf eine Korngröße von 0,1 bis 60 µm vermahlen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung mit einer anorganischen Base gewählt aus der Gruppe NaOH, KOH, NaHCO₃, KHCO₃ und Na₂CO₃ durchgeführt wird.

11. Verwendung des elektrisch leitfähigen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von in wiederaufladbaren Batterien oder Superkondensatoren einsetzbaren Elektroden für welche das elektrisch leitfähige Material gemeinsam mit Ruß und/oder Kohlenstoff in einem chemisch inerten Material, wie Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen oder Styrolbutadienkautschuk-Carboxymethylzellulose, mit einem Lösungsmittel gelöst und die Lösung nach Homogenisieren auf einen Träger aufgebracht, getrocknet und als Elektrode in wiederaufladbaren Batterien und/oder Kondensatoren, insbesondere Superkondensatoren mit organischen Elektrolyten eingesetzt wird.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden als frei stehende Elektroden ausgebildet werden mit einer Beladung von 0,3 bis 10 mg/cm², insbesondere etwa 6 mg/cm².

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als organischer Elektrolyt Tetraethylammoniumtetrafluorborat in Acetonitril eingesetzt wird.

Wien, 21. Februar 2020

Papierholz Austria GmbH
Technische Universität Graz
durch:
CUNOW Patentanwälte KG

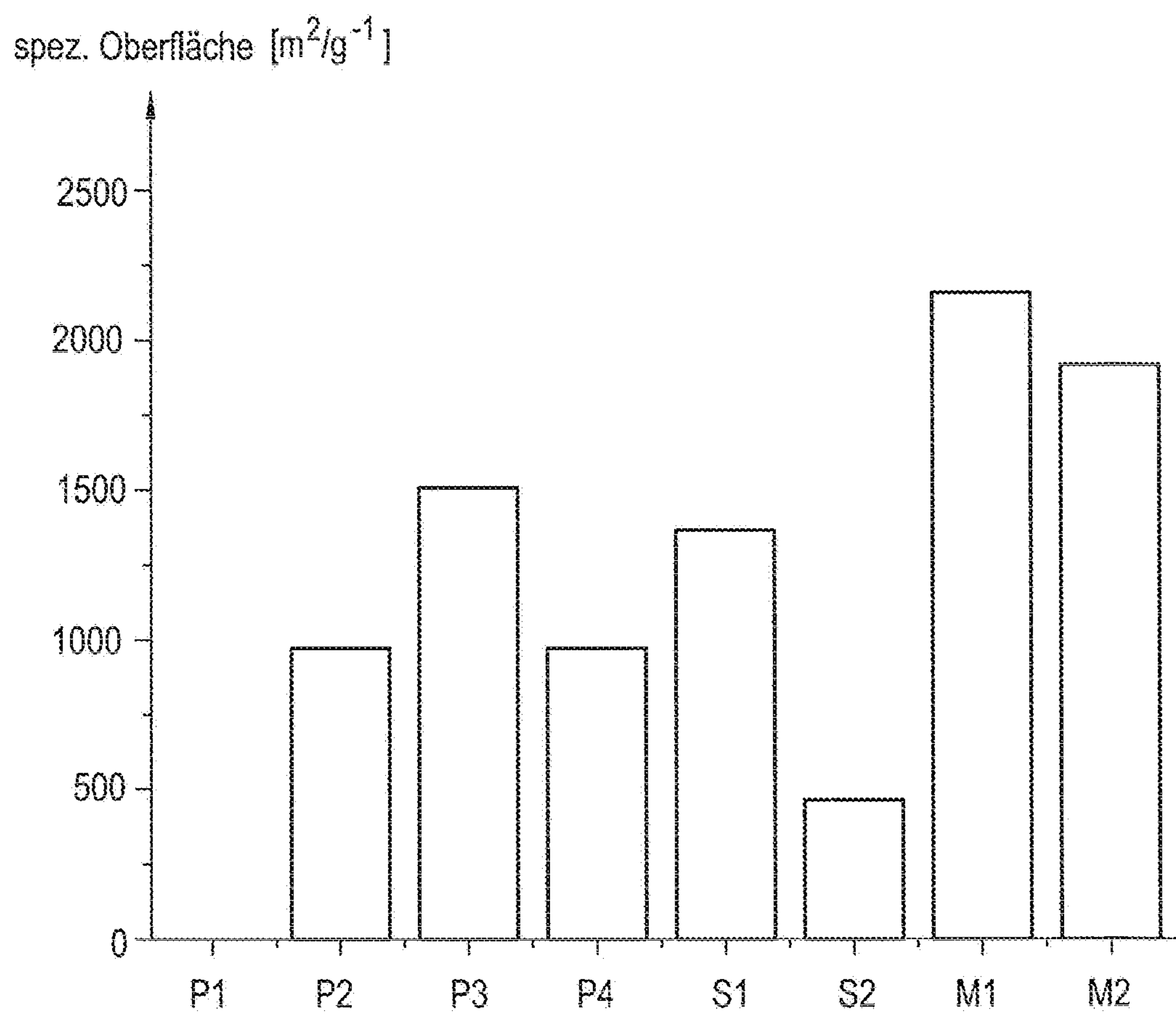


Fig. 1

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähiges Material, im Wesentlichen bestehend aus einem aufgekohlten biologischen Material auf Zellulosebasis sowie wenigstens einem Aktivierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das biologische Material auf Zellulosebasis aus einer Mischung enthaltend Feinstoffe im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffe im Nanometerbereich sowie wenigstens einen Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose, Zellulosefasern und Mischungen davon besteht, dass wenigstens eine anorganische Base, gewählt aus der Gruppe NaOH, KOH, NaHCO₃, KHCO₃ und Na₂CO₃ enthalten ist, und dass das biologische Material auf Zellulosebasis nach einem Aufkohlen eine hierarchische Porengrößenverteilung und eine spezifische Oberfläche zwischen 1600 m²g⁻¹ und 2500 m²g⁻¹, insbesondere etwa 2200 m²g⁻¹ aufweist.

2. Elektrisch leitfähiges Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Feinstoffen im Mikrometerbereich und/oder Feinstoffen im Nanometerbereich und 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 50 Gew.-% von wenigstens einem Stoff aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose, nano-fibrillierter Zellulose besteht.

3. Elektrisch leitfähiges Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in dem biologischen Material auf Zellulosebasis enthaltenen Feinstoffe aus der Papier- und/oder Zellstoffherstellung stammen und insbesondere mechanische oder chemische Feinstoffe vorzugsweise primäre Feinstoffe sind.

4. Elektrisch leitfähiges Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass homogenisierte, vorverkohlte, aktivierte Feinstoffe in dem elektrischen leitfähigen Material enthalten sind.

5. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Materials auf Zellulosebasis, bei welchem biologisches Material auf Zellulosebasis einer Aktivierung und Aufkohlung unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:

- a. Abziehen von Feinstoffen aus einer Zellstoffsuspension,
- b. Vermischen der Feinstoffe mit 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 50 Gew.-% mit wenigstens einem Bestandteil aus der Gruppe der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosenanokristalle, mikro-fibrillierter Zellulose und nano-fibrillierter Zellulose und gegebenenfalls Trocknen der erhaltenen Mischung,
- c. Vorverkohlen der Mischung in einem Röhrenofen unter Schutzgasatmosphäre und Anwenden eines kontinuierlichen Temperaturgradienten bis zum Erreichen einer Grenztemperatur von 400 °C ± 30 °C,

d. Halten der Mischung bei der Grenztemperatur für einen Zeitraum zwischen 50 min und 2 Stunden,

e. Aktivieren der vorverkohlten Mischung durch Vermischen mit einer anorganischen Base und gegebenenfalls Vermahlen der Mischung,

f. Verkohlen der Mischung in einer Schutzgasatmosphäre durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 600 °C und 900 °C, insbesondere von 800 °C $\pm$ 30 °C und Halten der Mischung auf dieser Temperatur für einen Zeitraum von mehr als 1,5 Stunden,

g. Abkühlen lassen der Mischung und gegebenenfalls mahlen derselben,

h. Neutralisieren der erhaltenen Mischung durch Zusatz einer anorganischen Mineralsäure und Waschen derselben mit Wasser,

i. Trocknen eines so erhaltenen Pulvers und gegebenenfalls entgasen desselben, derart, dass ein elektrisch leitfähiges Material mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 1600 m²g⁻¹ und 2500 m²g⁻¹, insbesondere etwa 2200 m²g⁻¹ erhalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen der Mischung von Schritt b) durch Lyophilisieren durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgradient zwischen 5 °C/min und 8 °C/min, insbesondere 6 °C/min gewählt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorverkohlen und das Verkohlen in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Mahlschritt durchgeführt wird und dass das elektrisch leitfähige Material auf eine Korngröße von 0,1 bis 60 µm vermahlen wird oder dass nach jeder Hitzebehandlung des biologischen Materials ein Mahlschritt durchgeführt wird und das elektrisch leitfähige Material auf eine Korngröße von 0,1 bis 60 µm vermahlen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung mit einer anorganischen Base gewählt aus der Gruppe NaOH, KOH, NaHCO₃, KHCO₃ und Na₂CO₃ durchgeführt wird.

11. Verwendung des elektrisch leitfähigen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von in wiederaufladbaren Batterien oder Superkondensatoren einsetzbaren Elektroden für welche das elektrisch leitfähige Material gemeinsam mit Ruß und/oder Kohlenstoff in einem chemisch inerten Material, wie Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen oder Styrolbutadienkautschuk-Carboxymethylzellulose, mit einem Lösungsmittel gelöst und die Lösung nach Homogenisieren auf einen Träger aufgebracht, getrocknet und als Elektrode in wiederaufladbaren Batterien und/oder Kondensatoren, insbesondere Superkondensatoren mit organischen Elektrolyten eingesetzt wird.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden als frei stehende Elektroden ausgebildet werden mit einer Beladung von 0,3 bis 10 mg/cm², insbesondere etwa 6 mg/cm².

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als organischer Elektrolyt Tetraethylammoniumtetrafluorborat in Acetonitril eingesetzt wird.

Wien, 18. Jänner 2021

Papierholz Austria GmbH
Technische Universität Graz
durch:
CUNOW Patentanwalts KG