(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0050894
(43) 공개일자 2025년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01) *C07G 1/00* (2011.01)
C08L 97/00 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C07G 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7006010
(22) 출원일자(국제) 2023년08월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월24일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2023/058244
(87) 국제공개번호 WO 2024/038399
국제공개일자 2024년02월22일
(30) 우선권주장
2230267-3 2022년08월17일 스웨덴(SE)

(71) 출원인
스토라 엔소 오와이제이
핀랜드 에프아이엔-00101 헬싱키 피엘 309
(72) 발명자
쉐티 아비섹
스웨덴 나카 13144 우글레바겐 3:1201
올손 빌헬름
스웨덴 타비 18331 14티알 나스비달스브 2
왓츨러 마리오
스웨덴 스트랑나스 64592 쿵스베르그 3
(74) 대리인
강명구

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **리그닌으로부터 탄소 재료를 생산하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄소 재료를 생산하는 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 다음 단계를 포함한다: 리그닌을 제공하고, 적어도 하나의 열경화성 수지를 제공하고, 리그닌을 적어도 하나의 열경화성 수지와 접촉시켜 리그닌-열경화성 수지 재료를 얻고, 리그닌-열경화성 수지 재료를 경화시키고, 경화된 리그닌-열경화성 수지 재료를 열처리하여 탄소 재료를 얻는 단계. 얻어진 탄소 재료는 2차 전지의 음극에서 활재로 사용하기에 적합하다.

(52) CPC특허분류
C08L 97/005 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리그닌으로부터 탄소 재료를 생산하는 방법으로서, 다음 단계를 포함하는 방법:

a) 리그닌을 제공하는 단계;

b) 적어도 하나의 열경화성 수지를 제공하는 단계;

c) 리그닌을 하나 이상의 열경화성 수지와 접촉시켜 리그닌-열경화성 수지 물질을 얻는 단계;

d) 선택적으로 리그닌-열경화성 수지 물질을 건조시키는 단계;

e) 리그닌-열경화성 수지 물질 또는 건조된 리그닌-열경화성 수지 물질을 경화시켜 경화된 리그닌-열경화성 수지 물질을 얻는 단계; 및

f) 경화된 리그닌-열경화성 수지 물질을 300° C 내지 3000° C 범위의 하나 이상의 온도에서 총 30분 내지 10시간 범위의 시간 동안 열처리하여 탄소 재료를 얻는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 크라프트 리그닌인 방법.

청구항 3

제 1-2항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 분말, 응집된 리그닌, 성형체 또는 액체 용액의 형태인 방법.

청구항 4

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 열경화성 수지는 다음의 그룹에서 선택되는 방법: 폴리푸르푸릴 알코올과 같은 푸란 수지, 에폭시 기반 수지, 베이클라이트와 같은 페놀 수지, 비닐 에스테르, 멜라민 수지 및 폴리이미드.

청구항 5

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 열경화성 수지는 고체 형태 및/또는 액체 형태로 제공되는 방법.

청구항 6

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 리그닌-열경화성 수지 재료의 열경화성 수지의 총량은 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 건조 중량을 기준으로 1중량% 내지 70중량%의 범위에 있는 방법.

청구항 7

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 접촉 단계는 리그닌을 적어도 하나의 열경화성 수지로 코팅하거나 함침시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1-6항 중 어느 한 항에 있어서, 접촉 단계는 리그닌과 적어도 하나의 열경화성 수지를 혼합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 9

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 접촉 단계 동안 용매가 존재하는 방법.

청구항 10

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 이 방법은 경화 전에 리그닌-열경화성 수지 물질을 형성하는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 리그닌-열경화성 수지 물질을 형성하는 단계는 리그닌-열경화성 수지 물질을 주조, 프레싱, 펠릿화, 반죽, 과립화 또는 압출하는 그룹에서 선택된 적어도 하나의 수단에 의해 수행하는 방법.

청구항 12

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 경화는 20° C 내지 250° C 범위의 하나 이상의 온도에서 총 시간 최소 30분 동안 수행하는 방법.

청구항 13

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 산성 촉매가 단계 b)에서 제공된 하나 이상의 열경화성 수지에 첨가되고, 단계 e)에서 리그닌-열경화성 수지 물질의 경화는 산성 촉매에 의해 촉진되는 방법.

청구항 14

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 경화된 리그닌-열경화성 수지 물질을 밀링하는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 f)의 열처리는 예비 가열 단계와 그 다음에 최종 가열 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 예비 가열 단계는 400° C 내지 800° C 범위의 하나 이상의 온도에서 최소 30분 동안 수행하는 방법.

청구항 17

제 15 또는 16항 중 어느 한 항에 있어서, 예비 가열 단계는 불활성 분위기에서 수행하는 방법.

청구항 18

제 15-17항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 가열 단계는 800° C 내지 3000° C 범위의 하나 이상의 온도에서 최소 30분 동안 수행하는 방법.

청구항 19

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 가열 단계가 불활성 분위기에서 수행되는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료.

청구항 21

청구항 1-19 중 하나에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료를 활재로 포함하는 2차 전지용 음극.

청구항 22

2차 전지의 음극에서 활재로서의 청구항 1-19 중 하나에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리그닌으로부터 탄소 재료를 생산하는 방법 및 이 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료에 관한 것이다. 이 방법은 리그닌을 열경화성 수지와 접촉시키는 것을 포함한다. 본 발명은 또한 상기 탄소 재료를 활재로 포함하는 2차 전지용 음극에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 탄소 재료를 2차 전지용 음극에서 활재로 사용하는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지와 같은 2차 전지는 여러 번 충전 및 방전할 수 있는 전기 전지이다. 리튬 이온 전지에서, 리튬 이온은 방전 중에 음극에서 전해질을 통해 양극으로 흐르고, 충전할 때 다시 돌아온다. 전형적으로, 리튬 화합물, 특히 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC) 또는 대안적으로 리튬 철 인산화물(LFP)과 같은 리튬 금속 산화물이 양극의 재료로 사용되며 탄소 농축 재료가 음극의 재료로 활용된다.

[0003] 흑연(천연 또는 합성 흑연)은 오늘날 대부분의 리튬 이온 전지에서 음극 재료로 사용된다. 흑연의 대안은 경질 탄소(비흑연화 비정질 탄소) 및 연질 탄소(흑연화 비정질 탄소)와 같은 비정질 탄소 재료인데, 이는 장거리 그래픽 규칙성이 부족하다. 비정질 탄소는 단독 활성 전극 물질로 사용되거나 흑연(및/또는 기타 활재)과의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0004] 비정질 탄소는 리그닌에서 추출할 수 있다. 리그닌은 목재 등의 주요 구성성분이자 지구상에서 가장 풍부한 탄소원 중 하나이다. 최근에는 펄프 제조과정에서 리그닌을 고순도, 고형화, 특수화된 형태로 추출하는 기술이 개발 및 상용화되면서, 현재 석유화학 산업에서 공급되는 주로 방향족 화학 전구체에 대한 재생 가능한 가능한 대체물로 상당한 주목을 받고 있다. 리그닌에서 파생된 비정질 탄소는 일반적으로 흑연화되지 않는 탄소, 즉 경질 탄소이다.

[0005] 리그닌은 복잡한 화학 구조를 가지고 있으며, 이는 리그닌을 얻는 식물이나 나무의 종류와 같은 기원에 따라 크게 달라진다. 유리 전이 온도와 같은 리그닌의 특성은 화학 구조, 리그닌의 구성 및 존재하는 불순물에 따라 크게 달라진다. 특히 유칼립투스와 같은 경목에서 얻은 리그닌은 연목에서 얻은 리그닌보다 유리 전이 온도가 비교적 낮다.

[0006] 오늘날 가장 상업적으로 관련된 리그닌 공급원은 크라프트 공정을 통해 경목 또는 연목에서 얻은 크라프트 리그닌이다. 리그닌은 예를 들어 막 여과 또는 한외 여과를 사용하여 알칼리성 흑액에서 분리할 수 있다. 하나의 일반적인 분리 공정이 WO2006031175 A1에 설명되어 있다. 이 공정에서 리그닌은 알칼리성 흑액의 pH 수준을 낮추어 침전되고, 보통 이산화탄소를 첨가한 다음 여과된다. 리그닌 필터 케이크는 다음 단계에서 산성 조건 하에서 재슬러리화되고, 보통 황산을 사용하여 세척된다. 침전된 세척된 리그닌은 그대로 사용하거나 추가로 건조할 수 있다.

[0007] 탄소 농축 재료의 전구체로서 리그닌을 사용할 때의 한 가지 문제점은 리그닌을 미세 분말 형태로 직접 사용하는 것은 바람직하지 않은 열가소성 거동을 나타낼 뿐만 아니라 먼지가 형성되는 경향이 강하기 때문에 적합하지 않다는 것이다. 리그닌 분말을 탄소 농축 재료로 열 변환하는 동안 리그닌은 소성 변형/용융, 공격적인 팽윤 및 발포를 거친다. 이는 장비 치수 및 공정 처리량은 물론 중간 처리의 필요성 측면에서 산업 관련 규모에서 리그닌의 가공성을 심각하게 제한한다. 또한, 먼지 형성은 가공 중 먼지 폭발 위험을 증가시킨다.

[0008] 위에서 설명한 바람직하지 않은 열가소성 거동과 관련된 문제는 경목에서 얻은 리그닌과 같이 유리 전이 온도가 낮은 리그닌을 가공할 때 특히 두드러진다. 유리 전이 온도가 낮은 리그닌의 경우 용융, 연화 및 분해와 관련된 문제는 비교적 낮은 온도에서 시작된다.

[0009] 따라서 리그닌의 출처와 관계없이 리그닌에서 탄소 농축 재료를 생산하는 방법을 개선할 여지가 여전히 있다. 이 방법은 리그닌을 탄소 농축 재료로 전환할 때뿐만 아니라 가열 단계 중에 리그닌이 소성 변형 및 용융, 공격적인 팽윤 및 발포를 겪는 것을 방지해야 한다. 이 방법은 또한 리그닌 가공 중 먼지 형성을 피해야 한다. 또한, 대규모 제조에도 활용이 가능해야 한다.

발명의 내용

[0010] **발명의 요약**

[0011] 본 발명의 목적은 재생 가능한 탄소원의 사용을 허용하고 선행 기술 방법의 단점 중 적어도 일부를 제거하거나 완화하는 개선된 탄소 농축 재료 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 리그닌을 출발물질로 하여 리튬이온 전지와 같은 2차 전지 음극 활물질로서 사용하기에 적합한 개선된 탄소 농축 재료를 얻는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 리그닌의 기원에 관계없이 형상을 유지하면서 리그닌의 열처리를 통해 리그닌으로부터 탄소 농축 재료를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 분말 형태의 리그닌을 가공하는 동안 먼지가 형성되는 것을 방지하는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 확장성이 뛰어나 대규모 제조에 적합한, 리그닌으로부터 탄소 농축 재료를 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 위에서 언급된 목적뿐만 아니라 본 개시의 관점에서 당업자에 의해 실현될 다른 목적은 본 개시의 다양한 측면에 의해 달성된다.

[0017] 첫 번째 측면에 따르면, 본 발명은 리그닌으로부터 탄소 재료를 생산하는 방법에 관한 것이며, 이 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0018] a) 리그닌을 제공하는 단계;

[0019] b) 적어도 하나의 열경화성 수지를 제공하는 단계;

[0020] c) 리그닌을 하나 이상의 열경화성 수지와 접촉시켜 리그닌-열경화성 수지 물질을 얻는 단계;

[0021] d) 선택적으로 리그닌-열경화성 수지 물질을 건조시키는 단계;

[0022] e) 리그닌-열경화성 수지 물질 또는 건조된 리그닌-열경화성 수지 물질을 경화시켜 경화된 리그닌-열경화성 수지 물질을 얻는 단계; 및

[0023] f) 경화된 리그닌-열경화성 수지 물질을 300° C 내지 3000° C 범위의 하나 이상의 온도에서 총 30분 내지 10시간 범위의 시간 동안 열처리하여 탄소 재료를 얻는 단계.

[0024] 놀랍게도 리그닌을 열경화성 수지와 접촉시킴으로써 경화 후 용융/팽창 및 변형을 피하면서 형상을 유지한 채 열처리할 수 있는 리그닌-열경화성 수지 재료가 얻어진다는 것이 발견되었다. 리그닌 가공 중 발생하는 먼지 형성도 본 발명의 방법에 의해 감소된다. 리그닌을 열경화성 수지와 접촉시키는 것은 예를 들어 리그닌을 열경화성 수지로 코팅하거나 리그닌을 열경화성 수지와 혼합함으로써 수행될 수 있다. 따라서 리그닌-열경화성 수지 재료는 형상을 유지하면서 탄소 농축 재료로 전환될 수 있다. 놀랍게도 본 발명의 방법은 또한 경목로부터 얻은 리그닌과 같이 유리 전이 온도가 낮은 리그닌의 열 처리를 용이하게 한다.

[0025] 두 번째 측면에 따르면, 본 발명은 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료에 관한 것이다.

[0026] 놀랍게도 리그닌-열경화성 수지 재료를 열처리에 의해 탄소 강화 재료로 변환할 때, 열처리 동안 리그닌-열경화성 수지 재료의 형상이 유지된다는 것이 발견되었다. 생성된 탄소 재료는 예를 들어 에너지 저장 응용 분야, 예를 들어 2차 전지의 음극의 활재에 사용하기에 적합하다.

[0027] 세 번째 측면에 따르면, 본 발명은 활재로서 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료를 포함하는 2차 전지의 음극에 관한 것이다.

[0028] 네 번째 측면에 따르면, 본 발명은 활재로서 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료의 사용에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] **상세한 설명**

[0030] 첫 번째 측면에 따른 방법의 단계 a)는 리그닌을 제공하는 것을 포함한다. 본 공개문 전체에서 "리그닌"이라는 용어는 탄소 재료를 만드는 탄소원으로 사용될 수 있는 모든 종류의 리그닌을 지칭하는 것으로 의도된다. 상기 리그닌의 예는 목재, 예를 들어 침엽수 리그닌, 경목 리그닌 및 환형 식물로부터의 리그닌과 같은 식물성 원료로부터 얻은 리그닌이 포함되지만 이에 국한되지는 않는다. 또한 리그닌은 화학적으로 변형될 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 리그닌은 본 발명에 따른 방법에 사용되기 전에 정제되거나 분리된다. 리그닌은 흑액으로부터 분리될 수 있고 임의로 본 발명에 따른 방법에 사용되기 전에 추가로 정제될 수 있다. 정제는 일반적으로 리그닌

재료의 건조 중량을 기준으로 리그닌의 순도가 최소 90%, 바람직하게는 최소 95%, 더 바람직하게는 최소 98%가 되도록 한다. 따라서, 본 발명의 공정에 따라 사용되는 리그닌 물질은 바람직하게는 리그닌 물질의 건조 중량을 기준으로 셀룰로스, 탄수화물 및 무기 화합물과 같은 불순물을 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 더 바람직하게는 2% 미만 함유한다.

[0032] 리그닌은 유기용매 공정 또는 크라프트 공정과 같은 다양한 추출 방법을 통해 얻을 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 사용되는 리그닌은 크라프트 리그닌, 즉 크라프트 공정을 통해 얻은 리그닌이다. 크라프트 리그닌은 경목 또는 연목로부터 얻을 수 있다.

[0033] 크라프트 리그닌은 크라프트 공정에 의한 펄프 생산의 부산물로 쉽게 구할 수 있다. 일반적으로 폐기되는 크라프트 리그닌을 활용하는 것은 지속 가능성 관점에서 유익하다. 따라서 크라프트 리그닌을 활용함으로써 보다 지속 가능한 방법이 가능해진다. 크라프트 리그닌은 잘 알려지고 확립된 공정을 통해 산업적 규모로 추출하여 일관된 품질의 리그닌을 얻을 수 있다. 따라서 크라프트 리그닌은 공정의 반복성이 매우 중요한 대규모 처리에 사용하기에 적합하다. 추출된 크라프트 리그닌은 화학적으로 쉽게 변형되거나 가교되어 추가 처리가 용이해진다.

[0034] 리그닌은 일반적으로 LignoBoost 공정이라고 하는 WO2006031175 A1에 공개된 공정을 통해 얻을 수 있다. 일반적으로 이 공정에는 다음 단계가 포함된다: 산성화에 의해 알칼리성 흑액에서 리그닌을 침전시키고, 침전된 리그닌을 분리하고, 산성 조건에서 리그닌을 최소 한 번 재슬러리화하는 단계. 얻어진 리그닌을 건조시키고 분쇄하여 고체 입자로 제공할 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 제1 측면에 따른 방법의 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 분말, 응집된 리그닌, 성형체 또는 액체 용액의 형태이다.

[0036] 일부 구체예에서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 분말, 응집된 리그닌 또는 성형체의 형태이다. 이러한 구체예에서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 바람직하게는 건조 형태이다. 건조 형태로 리그닌을 제공하는 것은 후속적인 분리 및 건조 단계가 필요 없고 용매가 필요 없기 때문에 유리하다. 따라서 가공이 용이해진다.

[0037] 일부 구체예에서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 분말 형태이다. 분말 형태의 리그닌의 입자 크기 분포는 입자의 최소 80중량%가 0.2mm 미만의 직경을 갖도록 할 수 있다. 리그닌 분말은 또한 45중량% 미만의 수분 함량을 가질 수 있다. 분말 형태의 리그닌은 예를 들어, LignoBoost 공정으로부터 쉽게 얻을 수 있고, 따라서 리그닌 분말을 출발 물질로 사용하는 방법은 출발 물질을 제조하기 위한 추가 처리 단계가 필요하지 않다. 리그닌 분말은 또한 슬러리 형태로 제공될 수 있다. 즉, 리그닌 분말은 용매, 바람직하게는 물과 혼합된다.

[0038] 본 발명의 맥락에서, 입자가 구형이 아닌 경우 입자의 직경은 입자의 등가 구형 직경이다. 등가 구면 직경은 등가 부피의 구 직경이다.

[0039] 일부 구체예에서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 응집된 리그닌의 형태이다. 응집된 리그닌은 응집물의 최소 80중량%가 0.2mm에서 5.0mm 범위 내의 직경을 갖도록 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 이러한 응집된 리그닌을 얻는 한 가지 방법은 WO2020183383 A1에 기술되어 있다.

[0040] 간단히 말해서, 정제되고 바람직하게는 건조된 리그닌 분말을 압축하고, 압축된 리그닌을 분쇄하여 응집된 리그닌을 얻는다. 리그닌의 압축은 바람직하게는 롤 압축에 의해 수행된다. 압축 단계에서 중간 생성물이 생성된다. 여기에서 미세 리그닌 분말은 일반적으로 호퍼를 통해 공급되고 수평 또는 수직 공급 나사를 통해 압축 영역으로 운반되며 여기서 재료는 정의된 간격으로 압축 롤러에 의해 플레이크로 압축된다. 공급 스크류 속도, 다짐 구역의 압력 발달을 제어함으로써 균일한 밀도의 플레이크를 얻을 수 있다. 압축 영역에서의 압력 발달은 바람직하게는 압축 롤의 회전 속도에 의해 모니터링 및 제어될 수 있다. 분말이 롤러 사이로 끌리면 닙 영역이라고 하는 곳으로 들어가고 여기서 재료의 밀도가 증가하고 분말이 플레이크 또는 리본으로 변환된다. 사용된 롤에는 공동이 있다. 롤 압축에 사용되는 각 공동의 깊이는 0.1 mm 내지 10 mm, 바람직하게는 1 mm 내지 8 mm, 보다 바람직하게는 1 mm 내지 5 mm 또는 1 mm 내지 3 mm이다. 압축시 가해지는 비압력은 압축에 사용되는 장비에 따라 다를 수 있으나 1 kN/cm 내지 100 kN/cm 범위일 수 있다. 압축을 수행하기에 적합한 장비는 당업계에 공지되어 있다.

[0041] 분쇄 단계에서, 압축 단계로부터의 중간 생성물은 예를 들어 회전식 제립기, 케이지 밀, 비터 밀, 해머 밀 또는 분쇄기 밀 및/또는 이들의 조합에 의해 분쇄 또는 연마된다. 이 단계에서 추가 중간 생성물이 생성된다.

[0042] 분쇄 후, 분쇄된 재료는 체질 단계를 거쳐 미세한 물질을 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 직경이 5.0 mm보다 큰 응집체와 같은 큰 재료는 제거 및/또는 파쇄 단계로 다시 재순환될 수 있다.

[0043] 리그닌의 응집은 용융/발포 및 가열 중 변형에 대한 감소된 경향과 같은 향상된 열적 특성을 갖는 응집된 리그닌을 초래한다. 가공 중 먼지 형성 경향도 응집 공정에 의해 감소된다. 따라서 리그닌이 응집된 리그닌의 형태로 제공되는 구체예에서, 리그닌-열경화성 수지 재료가 열 가공 중에 형상을 유지하는 능력은 응집된 형태의 리그닌과 열경화성 수지의 존재의 조합에 의해 개선된다.

[0044] 일부 구체예에서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 성형체 형태이다. 본원에서 사용되는 용어 "성형체"는 리그닌의 열 가공 또는 주조에 의해 특정 형상으로 형성된 고체 리그닌체를 말한다. 이러한 성형체의 비제한적 예는 펠릿, 과립, 시트, 섬유, 막대, 막대, 정제 등이다. 성형체의 크기 및 치수는 제한되지 않는다. 따라서 이 창의적인 방법은 다양한 크기와 형상의 물체에 적용될 수 있다.

[0045] 일부 구체예에서, 단계 a)에서 제공된 리그닌은 액체 용액의 형태이다. 리그닌은 액체 용액을 형성하기 위해 임의의 적합한 용매에 용해될 수 있으며, 액체 용액은 용해된 리그닌과 하나 이상의 용매를 포함한다. 용매는 예를 들어 알칼리성 수용액, 디메틸 설폭사이드 또는 디메틸트립타민과 같은 극성 프로틱 용매, 또는 알코올 또는 아민과 같은 극성 비프로틱 용매일 수 있다. 리그닌은 또한 폴리머 용융물 내에 용해될 수 있다. 액체 용액의 리그닌 양은 바람직하게는 액체 용액의 총 중량을 기준으로 10 내지 95중량%, 예를 들어 10 내지 70중량%, 또는 10 내지 50중량% 또는 10 내지 30중량%의 범위이다. 액체 용액의 형태로 리그닌을 제공함으로써, 특히 열경화성 수지가 액체 형태로 제공되는 구체예에서 열경화성 수지와의 후속 접촉이 용이해질 수 있다. 일부 구체예에서, 액체 용액은 두 개 이상의 용매를 포함한다.

[0046] 제1 측면에 따른 방법의 단계 b)는 적어도 하나의 열경화성 수지를 제공하는 것을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "열경화성 수지"는 경화에 의해 비가역적으로 경화되는 수지를 말한다. 용어 "열경화성 수지"는 열경화성 수지의 전구체를 포함하는 것이 아니라, 하나 또는 여러 전구체의 반응에 의해 얻어진 수지만을 포함한다.

[0047] 열경화성 수지의 유형은 특별히 제한되지 않으며, 임의의 적합한 열경화성 수지를 본 발명에 따른 방법에 사용할 수 있다. 일부 구체예에서, 적어도 하나의 열경화성 수지는 다음의 그룹에서 선택될 수 있다: 폴리푸르푸릴 알코올과 같은 푸란 수지, 에폭시 기반 수지, 베이클라이트와 같은 페놀 수지, 비닐 에스테르, 멜라민 수지 및 폴리이미드. 바람직하게는, 열경화성 수지는 폴리푸르푸릴 알코올과 같은 푸란 수지이다.

[0048] 바람직하게는, 적어도 하나의 열경화성 수지는 고체 형태 및/또는 액체 형태로 제공된다. 예를 들어, 두 개 이상의 열경화성 수지가 제공되는 경우, 하나는 고체 형태이고 다른 하나는 액체 형태일 수 있다.

[0049] 일부 구체예에서, 적어도 하나의 열경화성 수지는 액체 형태로 제공된다. 선택적으로,, 액체 형태의 열경화성 수지는 용매를 사용하여 희석될 수 있다. 액체 열경화성 수지의 희석은 후속 접촉 단계를 용이하게 하기 위해 열경화성 수지가 높은 점도를 갖는 경우 바람직하게 수행된다. 리그닌을 열경화성 수지와 접촉시킨 후, 액체 형태의 열경화성 수지를 제공함으로써, 리그닌의 처리 동안 먼지 형성 경향이 감소되고 취급이 용이해진다.

[0050] 일부 구체예에서, 적어도 하나의 열경화성 수지는 분말 형태와 같은 고체 형태로 제공된다. 열경화성 수지를 고체 형태로 제공함으로써, 열경화성 수지를 리그닌 분말과 혼합하는 공정이 용이해진다. 건조 혼합은 용매가 필요하지 않고, 리그닌 및/또는 열경화성 수지의 분리 및 건조가 필요하지 않기 때문에 필요한 공정 단계가 적기 때문에 비용 측면에서 유리하다.

[0051] 일부 구체예에서, 단계 b)에서 하나의 열경화성 수지가 제공된다. 일부 구체예에서, 단계 b)에서 두 개 이상의 열경화성 수지가 제공되는데, 예를 들어 두 가지 다른 유형의 열경화성 수지 또는 세 가지 다른 유형의 열경화성 수지이다. 다른 유형의 열경화성 수지는 또한 다른 형태일 수 있는데, 예를 들어 적어도 하나는 액체 형태이고 적어도 하나는 고체 형태이다.

[0052] 제1 측면에 따른 방법의 단계 c)는 리그닌을 적어도 하나의 열경화성 수지와 접촉시켜 리그닌-열경화성 수지 재료를 얻는 것을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "리그닌-열경화성 수지 재료"는 리그닌과 적어도 하나의 열경화성 수지를 모두 포함하는 재료를 말한다. 리그닌-열경화성 수지 재료는 선택적으로 적어도 하나의 첨가제를 포함할 수 있다. 리그닌은 예를 들어 열경화성 수지로 코팅되거나 함침될 수 있거나, 리그닌과 열경화성 수지는 혼합물을 형성할 수 있다.

[0053] 본 발명의 리그닌-열경화성 수지 재료는 리그닌과 적어도 하나의 열경화성 수지를 포함하는 복합 재료이다. 리그닌은 열경화성 수지와 접촉되고, 열경화성 수지의 전구체와는 접촉되지 않는다. 따라서 본 발명의 리그닌-열경화성 수지 재료는 리그닌 기반 열경화성 수지가 아니다. 이러한 리그닌 기반 열경화성 수지는 예를 들어 리그닌이 열경화성 수지의 전구체와 반응하면 얻어질 것이다. 본 발명에서, 리그닌은 열경화성 수지와 접촉함으로써

변형되지 않으며, 리그닌의 주요 중합체 구조에 변화가 없다.

[0054] 한 구체예에서, 리그닌-열경화성 수지 재료의 열경화성 수지의 총량은 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 건조 중량을 기준으로 1중량% 내지 70중량%, 예를 들어 1중량% 내지 50중량%, 또는 1중량% 내지 20중량%, 또는 1중량% 내지 10중량%의 범위에 있다. "열경화성 수지의 총량"이란 리그닌-열경화성 수지 재료에 존재하는 모든 열경화성 수지의 총량을 의미한다.

[0055] 바람직한 구체예에서, 리그닌-열경화성 수지 재료의 열경화성 수지의 총량은 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%, 또는 1중량% 내지 10중량%, 또는 1중량% 내지 5중량%의 범위에 있다. 열경화성 수지를 적게 포함하는 리그닌-열경화성 수지 재료를 형성하는 것이 유리한데, 그 이유는 이 경우 재료가 주로 재생 가능한 자원에서 얻은 재료로 구성되어 더 지속 가능한 방법을 가능하게 하기 때문이다. 리그닌의 비용도 일반적으로 열경화성 수지의 비용보다 낮다. 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 중량을 기준으로 1중량%에서 5중량%와 같이 적은 양의 열경화성 수지를 사용하면 재료의 열적 특성이 충분히 개선되어 열처리 중에 리그닌의 용융/팽창을 피할 수 있다.

[0056] 일부 구체예에서, 열경화성 수지는 재생 가능한 공급원에서 유래될 수 있다. 이러한 구체예에서, 리그닌-열경화성 수지 재료는 전적으로 재생 가능할 수 있다.

[0057] 리그닌-열경화성 수지 재료는 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 중량을 기준으로 30 내지 99중량%, 또는 50 내지 99중량%, 또는 80 내지 99중량%, 또는 90 내지 99중량%의 리그닌을 포함한다. 바람직하게는, 리그닌-열경화성 수지 재료는 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 중량을 기준으로 80 내지 99중량%, 또는 90 내지 99중량%, 또는 95 내지 99중량%의 리그닌을 포함한다.

[0058] 리그닌-열경화성 수지 재료는 리그닌과 열경화성 수지만을 포함할 수도 있고, 리그닌, 열경화성 수지 및 적어도 하나의 첨가제를 포함할 수도 있다. 적어도 하나의 첨가제의 양은 일반적으로 리그닌 열경화성 수지 재료의 총 중량을 기준으로 5중량% 미만, 또는 2중량% 미만과 같이 적다.

[0059] 본 명세서에서 사용되는 용어 "접촉"은 리그닌과 적어도 하나의 열경화성 수지를 코팅 또는 혼합과 같이 서로 가까이 두는 공정을 말한다. 일부 구체예에서, 접촉 단계에서 리그닌과 적어도 하나의 열경화성 수지 사이에 화학 반응이 전혀 일어나지 않거나, 본질적으로 전혀 일어나지 않는다. 다른 구체예에서, 접촉 단계에서 열경화성 수지와 리그닌의 반응 부위 사이에 일부 화학 반응이 일어날 수 있다.

[0060] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 리그닌-열경화성 수지 재료는 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 중량을 기준으로 80 내지 99중량%, 또는 90 내지 99중량%, 또는 95 내지 99중량%의 리그닌을 포함한다. 이러한 구체예에서, 리그닌의 양은 항상 접촉 단계에서 열경화성 수지의 양보다 상당히 높다. 따라서 열경화성 수지와 리그닌 사이에 어떤 화학 반응이 일어나면 리그닌-열경화성 수지 물질 내 리그닌의 소량만이 반응하고 리그닌의 대부분은 접촉 단계에 의해 변화되지 않은 채로 남게 된다.

[0061] 일부 구체예에서, 접촉 단계는 리그닌을 하나 이상의 열경화성 수지로 코팅하거나 함침시키는 것을 포함한다. 이러한 구체예에서, 열경화성 수지는 바람직하게는 액체 형태이고, 리그닌은 바람직하게는 고체 형태, 즉 분말 형태, 응집된 리그닌 형태 또는 성형체 형태이다. 당업자가 알고 있는 모든 적합한 방법, 예를 들어 분무 코팅 또는 딥 코팅을 사용할 수 있다. 리그닌을 열경화성 수지로 코팅하거나 함침시킴으로써, 고체 리그닌에 열경화성 수지의 외층을 얻는다. 경화 후, 이는 고체 리그닌에 단단하고 보호적인 층을 제공하여 먼지 형성을 줄이고 후속 열처리 동안 표면의 용융/연화로 인해 고체 리그닌의 개별 입자가 서로 달라붙는 경향을 줄인다.

[0062] 일부 구체예에서, 접촉은 리그닌과 하나 이상의 열경화성 수지를 혼합하는 것을 포함한다. 이러한 구체예에서, 열경화성 수지는 액체 또는 고체 형태일 수 있고, 리그닌은 분말 형태, 응집된 리그닌 형태, 성형체 형태 또는 액체 용액 형태일 수 있다. 혼합은 당업자가 알고 있는 임의의 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 건식 혼합 및 습식 혼합 방법을 모두 사용할 수 있다. 적합한 방법의 한 예는 배치식 또는 연속 모드의 패들, 스크류 또는 리본-스크류 혼합기와 같은 수직 혼합기이다. 저, 중, 고전단 충격 모드. 혼합 공정은 저전단, 중전단 또는 고전단 충격 모드에서 수행될 수 있다.

[0063] 적어도 하나의 열경화성 수지가 액체 형태로 제공되고 리그닌이 건조 형태로 제공되는 구체예 에서, 리그닌은 열경화성 수지에 용해되지 않거나, 미미한 정도로만 용해된다.

[0064] 일부 구체예에서, 접촉 단계 동안 용매가 존재한다. 용매의 존재는 리그닌과 열경화성 수지 사이의 접촉을 용이하게 할 수 있으며, 또한 리그닌-열경화성 수지 재료의 형성과 같은 추가 처리 단계를 용이하게 할 수 있다. 열

경화성 수지에 적합한 용매, 예를 들어 물, 테트라히드로푸란 또는 디클로로메탄을 사용할 수 있다. 용매는 접촉 전에, 예를 들어 열경화성 수지에, 또는 접촉 중에, 예를 들어 혼합 중에 첨가될 수 있다. 리그닌이 액체 용액 형태로 제공되는 구체예에서, 용매는 용해된 리그닌을 포함하는 액체 용액에 첨가될 수 있다.

[0065] 리그닌-열경화성 수지 재료는 선택적으로 첨가제를 포함할 수 있다. 결합제 또는 윤활제와 같은 모든 적합한 첨가제는 이후의 성형 또는 응집 공정을 용이하게 하고/하거나 리그닌-열경화성 수지 재료의 밀도 및 기계적 특성을 개선하기 위해 첨가될 수 있다. 또한, 기능성 향상 첨가제와 같이 최종 탄소 재료의 특성에 영향을 미치는 첨가제를 첨가할 수 있다. 첨가제의 총량은 첨가제와 리그닌-열경화성 수지 재료의 총 건조 중량을 기준으로 바람직하게는 5중량% 미만, 예를 들어 2중량% 미만이다. 한 구체예에서,첨가제는 리그닌-열경화성 수지 재료의 경화 전에 리그닌-열경화성 수지 재료에 첨가된다. 첨가제는 또한 리그닌을 열경화성 수지와 접촉시키기 전에 리그닌 및/또는 열경화성 수지에 첨가될 수 있다.

[0066] 일부 구체예에서, 제1 측면에 따른 방법은 경화 전에 획득된 리그닌-열경화성 수지 재료를 형성하는 추가 단계를 포함한다. 형성은 리그닌-열경화성 수지 재료를 주조, 압착, 펠릿화, 반죽, 과립화 및 압출하는 그룹에서 선택된 적어도 하나의 수단에 의해 수행될 수 있다. 형성된 리그닌-열경화성 수지 재료의 크기 및 형상은 형성에 사용된 수단에 따라 다르다. 단계 b)에서 제공되는 적어도 하나의 열경화성 수지의 유형, 양 및 형태는 리그닌-열경화성 수지 재료를 형성하는 데 사용된 수단에 따라 선택될 수 있다. 형성 수단은 또한 열경화성 수지의 선택에 영향을 미칠 수 있다. 용매의 존재 하에 단계 c)에서 접촉을 수행함으로써, 이후의 리그닌-열경화성 수지 재료의 형성이 용이해질 수 있다. 리그닌-열경화성 수지 재료를 형성함으로써, 이후의 가공이 용이해질 수 있다. 공정에 사용된 용광로의 유형에 따라, 리그닌-열경화성 수지 재료의 다른 형상이 바람직하다. 회전로의 경우 작은 과립이나 펠릿이 유용하다. 배치 생산로의 경우 리그닌-열경화성 수지 재료가 원통형이나 벽돌 형상인 것이 바람직하다.

[0067] 일부 구체예에서, 형성된 리그닌-열경화성 수지 재료는 후속 처리 단계 전에 분쇄되거나 밀링되어 형성된 리그닌-열경화성 수지 재료의 크기를 줄일 수 있다. 형성된 리그닌-열경화성 수지 재료의 분쇄 또는 밀링은 주조, 압착 또는 반죽과 같은 형성 수단이 사용될 때 바람직하게 수행되어, 리그닌-열경화성 수지 재료의 큰 응집성 조각이 형성된다. 탄소 재료로의 추가 처리를 용이하게 하기 위해, 큰 조각은 바람직하게 분쇄 또는 밀링된다. 분쇄 또는 밀링은 리그닌-열경화성 수지 재료의 경화 후 또는 리그닌-열경화성 수지 재료의 부분 경화 후에 수행될 수 있다. 부분 경화 후에 분쇄 또는 밀링이 수행되는 경우, 분쇄 또는 밀링 후에 추가 경화가 수행될 수 있다. 분쇄 또는 밀링은 해당 분야의 숙련자가 알고 있는 모든 적합한 수단을 사용하여 수행될 수 있다.

[0068] 첫 번째 측면에 따른 방법의 d) 단계는 선택적으로 획득된 리그닌-열경화성 수지 물질을 건조하는 것을 포함한다. 건조는 실온 및/또는 고온에서 수행될 수 있다. 건조는 당업자가 알고 있는 임의의 적합한 수단을 사용하여 수행될 수 있다. 건조는 주변 압력, 감압 또는 진공 하에서 수행될 수 있다. 일부 구체예에서, 건조는 실온에서 최소 10시간 동안 수행된다. 일부 구체예에서, 건조는 60° C 미만의 하나 이상의 온도, 예를 들어 30° C 내지 60° C 범위에서 5분 내지 10시간 범위의 시간 동안 수행된다. 건조 후, 리그닌-열경화성 수지 물질의 건조 함량은 최소 50중량%, 예를 들어 최소 70중량% 또는 최소 80중량%이다. 건조 단계는 용매를 제거하기 위해 열경화성 수지를 용매로 희석한 구체예 에서 특히 중요하다.

[0069] 제1 측면에 따른 방법의 단계 e)는 리그닌-열경화성 수지 재료 또는 건조된 리그닌-열경화성 수지 재료를 경화시켜 경화된 리그닌-열경화성 수지 재료를 얻는 것을 포함한다. 경화는 실온 및/또는 고온에서 수행될 수 있다. 온도를 높이면 경화가 더 빨라진다. 경화에 필요한 온도는 또한 열경화성 수지의 유형에 따라 달라진다.

[0070] 일부 구체예에서, 경화는 20° C 내지 250° C, 예를 들어 20° C 내지 200° C, 또는 20° C 내지 150° C, 또는 50° C 내지 150° C의 범위의 하나 이상의 온도에서 총 시간 최소 30분 동안 수행된다. 즉, 경화에 사용된 장비 내부의 리그닌-열경화성 수지 재료의 체류 시간은 최소 30분이다. 경화를 위한 총 시간은 바람직하게는 24시간 미만이다. 경화하는 동안 적어도 하나의 열경화성 수지의 비가역적 경화가 발생한다. 경화 후, 후속 열처리 동안 형상이 변하지 않는 리그닌-열경화성 수지 재료가 얻어진다. 또한, 리그닌에 열경화성 수지를 첨가하면 가열하는 동안 리그닌의 용융/팽창 거동이 감소한다.

[0071] 바람직한 구체예에서 경화는 20° C~150° C 또는 50° C~150° C 범위의 하나 이상의 온도에서 총 시간 최소 30분 동안 수행된다. 이러한 구체예에서,리그닌은 용융/팽창 거동을 전혀 나타내지 않거나, 경미한 용융/팽창 거동만 나타낸다.

[0072] 리그닌이 적어도 하나의 열경화성 수지로 코팅되거나 함침되는 구체예 에서, 본 발명자들은 경화 후 경화된 열

경화성 수지가 리그닌-열경화성 수지 재료 내에 리그닌을 유지하여 리그닌이 일반적으로 용융/팽창 거동을 나타내는 온도에서 후속 열처리하는 동안 리그닌의 용융/팽창이 방지된다고 생각된다.

[0073] 리그닌이 적어도 하나의 열경화성 수지와 혼합되는 구체예에서, 열경화성 수지의 매트릭스는 경화 후에 형성될 수 있으며, 리그닌이 매트릭스 내에 포함되어 리그닌이 일반적으로 용융/팽창 거동을 나타내는 온도에서 후속 열처리하는 동안 리그닌의 용융/팽창이 방지된다고 생각된다.

[0074] 일부 구체예에서,리그닌은 경화 중에 열경화성 수지와 반응할 수 있다. 다른 구체예에서, 경화 중에 발생하는 유일한 반응은 열경화성 수지 내에서 발생한다. 일부 구체예에서, 경화 중에 리그닌 폴리머 사슬 사이에 반응이 있을 것이다. 따라서, 경화 중에 열경화성 수지 내에서 가교 반응이 발생하고, 열경화성 수지와 리그닌 사이 및/또는 다른 리그닌 폴리머 사슬 사이에 가교 반응이 있을 수도 있다. 리그닌과 열경화성 수지 사이 및 다른 리그닌 폴리머 사슬 사이의 가교 반응은 리그닌이 일반적으로 용융/팽창 거동을 나타내는 온도에서 후속 가열 단계 동안 리그닌의 용융/팽창 거동을 감소시킬 것이다. 열경화성 수지 내의 가교는 리그닌의 용융/팽창을 방지하는 물리적 제한을 생성할 수 있다.

[0075] 열경화성 수지의 가교 외에 경화 중에 발생하는 반응은 예를 들어 온도 및 사용된 열경화성 수지의 유형에 따라 달라진다.

[0076] 일부 구체예에서, 경화는 전체 경화 단계 동안 동일한 온도를 사용하여 수행된다. 예를 들어, 경화는 실온에서 최소 30분의 총 시간 동안 수행될 수 있다.

[0077] 일부 구체예에서, 경화는 온도를 단계적으로 증가시키거나 온도 구배를 사용하는 것과 같이 다양한 온도에서 수행된다. 일부 구체예에서, 경화는 서로 다른 온도에서 여러 단계로 수행된다. 온도는 온도 램프 또는 구배에 의해 한 단계에서 다음 단계로 증가될 수 있다. 예를 들어, 경화는 리그닌-열경화성 수지 재료를 20° C~250° C, 예를 들어 20° C~200° C, 또는 20° C~150° C, 또는 50° C~150° C의 범위의 첫 번째 온도로 가열한 다음, 20° C~250° C, 예를 들어 20° C~200° C, 또는 20° C~150° C, 또는 50° C~150° C 등의 범위의 두 번째 온도로 가열하고, 각 선택된 온도에서 일정 시간, 예를 들어 10분~3시간 동안 유지함으로써 수행할 수 있다. 여러 단계로 다른 온도에서 경화를 수행함으로써 경화된 리그닌-열경화성 수지 재료의 개선된 가교가 달성된다. 더불어, 경화 과정을 보다 통제된 방식으로 진행할 수 있으므로, 경화 중에 리그닌 열경화성 수지 재료가 균열될 위험이 감소한다.

[0078] 일부 구체예에서, 경화는 열처리에 바로 이어진다. 예를 들어, 경화는 먼저 20° C~250° C, 예를 들어 20° C~200° C, 또는 20° C~150° C, 또는 50° C~150° C의 범위의 하나 이상의 온도에서 수행될 수 있으며, 그런 다음 온도는 열처리 동안 사용된 온도로 증가될 수 있다. 온도의 증가는 단계적일 수 있거나 온도 램프를 포함할 수 있다. 따라서 일부 구체예에서 경화는 후속 열처리와 동일한 반응기에서 수행될 수 있다.

[0079] 일부 구체예에서, 산성 촉매가 단계 b)에서 제공된 적어도 하나의 열경화성 수지 재료에 첨가되고, 단계 e)에서 리그닌-열경화성 수지 재료의 경화는 산성 촉매에 의해 촉매된다. 산성 촉매는 황산, 말레산 무수물 또는 p-톨루엔 설폰산에서 선택될 수 있다. 촉매를 사용한 경화는 실온 및/또는 고온에서 수행할 수 있다. 경화는 고온에서 더 빠르다.

[0080] 경화는 촉매와 고온을 모두 사용하거나 촉매만 사용하거나 고온만 사용하여 달성할 수 있다.

[0081] 리그닌-열경화성 수지 재료가 고온에서 경화되기 전에 건조되지 않은 경우 건조는 경화와 동시에 발생할 수 있다.

[0082] 바람직하게는, 이 방법은 경화된 리그닌-열경화성 수지 재료를 밀링하는 추가 단계를 포함한다. 밀링은 평균 입자 크기가 감소되도록 수행된다. 경화된 리그닌-열경화성 수지 재료의 열처리 후 얻은 탄소 재료에 대해서도 밀링을 수행할 수 있다. 밀링은 임팩트 밀링, 해머 밀링, 볼 밀링, 제트 밀링 등의 방법으로 수행할 수 있다. 선택적으로, 분류 및/또는 체질에 의한 미세/거친 입자 선택이 밀링 후에 수행될 수 있다.

[0083] 첫 번째 측면에 따른 방법은 여러 밀링 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 리그닌-열경화성 수지 재료가 큰 응집성 조각으로 형성되었다면, 분쇄 또는 밀링의 첫 번째 단계가 후속 밀링 단계가 이어질 수 있다. 밀링은 경화 후와 열처리 후에 모두 수행될 수도 있다.

[0084] 제1 측면에 따른 방법의 단계 f)는 경화된 리그닌-열경화성 수지 재료를 300° C 내지 3000° C 범위의 하나 이상의 온도에서 열처리하는 것을 포함한다. 열처리는 30분 내지 10시간 범위의 총 시간 동안 수행되며, 즉 열처리에 사용된 장비 내부의 리그닌-열경화성 수지 재료의 체류 시간은 30분 내지 10시간 범위 내에 있어서 탄소 재

료를 얻는다.

[0085] 본원에서 사용되는 용어 "열처리"는 리그닌-열경화성 수지 재료를 하나 이상의 온도에서 충분한 시간 동안 가열하여 리그닌-열경화성 수지 재료의 탄소 함량을 증가시키고 리그닌-열경화성 수지 재료를 탄소 재료로 전환하는 공정을 말한다. 열처리 중 온도에 따라 리그닌-열경화성 수지 물질로부터 목탄이나 경질 탄소 등 다양한 유형의 탄소 재료를 얻을 수 있다.

[0086] 용어 "탄소 재료" 및 "탄소 강화 물질"은 모두 여기에서 적어도 80중량%, 또는 적어도 90중량%, 또는 적어도 95중량%의 탄소로 구성되고 유기 화합물의 탄화에 의해 얻어진 물질을 나타내는 데 사용된다.

[0087] 열처리는 전체 열처리에 걸쳐 동일한 온도에서 수행될 수 있거나 온도의 단계적 증가 또는 온도 구배를 사용하는 것과 같이 다양한 온도에서 수행될 수 있다. 열처리는 시작 온도에서 목표 온도까지의 온도 램프를 포함할 수 있다. 가열 속도는 1-100° C/분일 수 있다. 예를 들어, 열처리는 리그닌-열경화성 수지 물질의 탄화에 필요한 목표 온도에 도달하기 전에 그 사이에 온도 램프가 있는 여러 중간 온도를 포함할 수 있다. 열처리는 배치 공정 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 회전로, 이동층 용광로, 푸셔 용광로 또는 회전 하스 용광로와 같은 모든 적합한 반응기를 사용할 수 있다. 열처리는 불활성 분위기, 바람직하게는 질소 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0088] 바람직하게는, 열처리는 예비 가열 단계, 바람직하게는 최종 가열 단계를 포함한다. 예비 가열 단계는 바람직하게는 300 내지 800℃, 예컨대 500 내지 700℃의 범위내 하나 이상의 온도에서 수행된다. 예비 가열 단계는 바람직하게는 불활성 분위기, 바람직하게는 질소 분위기 하에서 수행된다. 예비 가열 단계의 지속시간은 30분 이상, 바람직하게는 10시간 미만이다. 예비 가열 단계 후에 얻어진 탄소 재료의 표면적은 일반적으로 질소 가스를 사용하여 BET로 측정할 때 300 내지 700m^2/g 범위이다.

[0089] 최종 가열 단계는 바람직하게는 800° C에서 3000° C 범위의 하나 이상의 온도에서 수행된다. 최종 가열 단계는 바람직하게는 불활성 분위기, 바람직하게는 질소 분위기에서 수행된다. 최종 가열 단계의 지속 시간은 30분 이상, 바람직하게는 10시간 미만이다. 1000° C 이상에서 수행된 최종 가열 단계 후, 얻어진 탄소 재료의 표면적은 일반적으로 50m^2/g 이하이다.

[0090] 예비 가열 단계와 최종 가열 단계는 별개의 단계로 또는 직접적인 순서로 하나의 단일 단계로 수행될 수 있다. 예비 및 최종 가열 단계는 열처리에 대해 위에서 설명한 대로 하나 이상의 온도에서 가열하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 예비 가열은 약 300° C에서 시작하여 온도가 약 500° C로 증가한다. 최종 가열 단계는 바람직하게는 약 1000° C와 같이 900° C와 1300° C 사이에서 수행된다.

[0091] 예비 및 최종 가열 단계는 배치 공정 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 회전로, 이동층 용광로, 푸셔 용광로 또는 회전 하스 용광로와 같은 모든 적합한 반응기를 사용할 수 있다. 예비 가열 단계와 최종 가열 단계는 동일한 반응기 또는 별도의 반응기에서 수행될 수 있다.

[0092] 밀링이 수행되는 경우, 예비 가열 단계와 최종 가열 단계 사이 또는 최종 가열 단계 후에 수행될 수 있다.

[0093] 열처리 후, 얻어진 탄소는 추가 처리를 거칠 수 있는데, 예를 들어 화학 기상 증착(CVD)에 의한 탄소 코팅, 피치 코팅, 열 및/또는 화학 정제, 추가 열처리(들), 입자 크기 조정, 다른 전극 재료와의 블렌딩을 통해 예를 들어 전기화학적 성능을 더욱 개선할 수 있다.

[0094] 두 번째 측면에 따르면, 본 발명은 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료에 관한 것이다. 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료는 예를 들어 에너지 저장 응용 분야, 예를 들어 2차 전지의 음극에 있는 활재에 사용하기에 적합하다. 두 번째 측면에 따른 탄소 재료는 첫 번째 측면을 참조하여 위에서 설명한 대로 추가로 정의될 수 있다.

[0095] 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료는 리튬 이온 전지와 같은 비수용성 2차 전지의 음극에서 활재로 바람직하게 사용된다. 그러한 음극을 제조하는데 사용될 때, 그러한 음극을 형성하기 위한 임의의 적합한 방법이 활용될 수 있다. 음극의 형성에서, 탄소 농축 재료는 추가 구성요소와 함께 처리될 수 있다. 이러한 추가 구성요소는 예를 들어 탄소 농축 재료를 전극으로 형성하기 위한 하나 이상의 결합제, 카본 블랙, 탄소 나노튜브 또는 금속 분말과 같은 전도성 재료, 및/또는 흑연 또는 리튬과 같은 추가 Li 저장 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 결합제는 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 카르복시메틸셀룰로오스, 천연 부타디엔 고무, 합성 부타디엔 고무, 폴리아크릴레이트, 폴리(아크릴산), 알기네이트 등 또는 이들

의 조합으로부터으로부터 선택될 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 선택적으로, 예를 들어 1-메틸-2-피롤리돈, 1-에틸-2-피롤리돈, 물 또는 아세톤과 같은 용매가 처리 중에 사용된다.

[0096] 세 번째 측면에 따르면, 본 발명은 활재로서 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료를 포함하는 2차 전지의 음극에 관한 것이다. 제3 측면에 따른 음극의 탄소 재료는 제1 측면을 참조하여 상기에 기술된 바와 같이 추가로 정의될 수 있다.

[0097] 네 번째 측면에 따르면, 본 발명은 활재로서 첫 번째 측면에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료의 사용에 관한 것이다. 제4 측면의 탄소 재료는 제1 측면을 참조하여 상기에 기술된 바와 같이 추가로 정의될 수 있다.

[0098] **실시예**

[0099] 실시예 1

[0100] LignoBoost 공정에서 얻은 연목 또는 경목 리그닌 분말을 액체 폴리푸르푸릴 알코올과 혼합하여 혼합물을 얻었다. 첨가된 폴리푸르푸릴 알코올의 양은 리그닌의 건조 중량을 기준으로 10중량%였다. 물(폴리푸르푸릴 알코올의 양을 기준으로 25중량%)을 혼합물에 첨가하여 반죽과 같은 물질을 형성했다. 반죽과 같은 물질을 주조하거나 펠릿화하여 더 작은 물체로 만들고, 이를 실온에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조 후, 재료를 50° C에서 1시간, 70° C에서 1시간, 90° C에서 1시간, 150° C에서 1시간 가열하는 단계적 순서로 경화를 수행했다. 재료는 경화 과정 동안 점차 어두워졌다. 경화 후, 더 작은 물체는 0.5㎜에서 2㎜ 범위의 입자 크기로 분쇄하고 밀링했다. 분쇄 및 밀링 후, 재료를 불활성 분위기에서 500° C에서 1400° C 범위의 온도에서 탄화시켰다. 경목과 연목에서 얻은 리그닌 모두 열처리 동안 용융, 융합 또는 팽창이 관찰되지 않았으며 재료는 탄화 후에도 형상을 유지했다.

[0101] 실시예 2

[0102] LignoBoost 공정에서 얻은 침엽수 또는 경엽수 리그닌 분말을 베이클라이트(bakelite) 분말 또는 동결 및 분쇄된 폴리푸르푸릴 알코올과 혼합하여 혼합물을 얻었다. 수지(예: 베이클라이트 또는 폴리푸르푸릴 알코올)의 첨가량은 리그닌의 건조 중량을 기준으로 10중량%였다. 두 분말(예: 리그닌과 수지)의 균질한 혼합물을 얻었다. 분말 혼합물을 큰 물체 또는 펠릿으로 압축했다. 압축 후, 재료를 50° C에서 1시간, 70° C에서 1시간, 90° C에서 1시간, 150° C에서 1시간 가열하는 단계적 순서로 경화를 수행했다. 재료는 경화 과정 동안 점차 어두워졌다. 경화 후, 큰 물체 또는 펠릿을 0.5㎜에서 2㎜ 범위의 입자 크기로 분쇄하고 밀링했다. 분쇄 및 밀링 후, 재료를 불활성 분위기에서 500° C에서 1400° C 범위의 온도에서 탄화시켰다. 경목과 연목에서 얻은 리그닌 모두 열처리 동안 용융, 융합 또는 팽창이 관찰되지 않았으며 재료는 탄화 후에도 형상을 유지했다.

[0103] 예 3 - 비교

[0104] LignoBoost 공정에서 얻은 연목 또는 경목 리그닌 분말을 불활성 분위기에서 500° C에서 1400° C 범위의 온도에서 탄화시켰다. 리그닌 분말은 탄화 중에 용융되고 발포되었으며, 탄화 후 단일 거품과 같은 고체 바디가 얻어졌다.

[0105] 본 발명의 상기 상세한 설명을 고려하여, 다른 수정 및 변형이 당업자에게 자명할 것이다. 그러나, 그러한 다른 수정 및 변경이 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 수행될 수 있음이 명백해야 한다.