



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0008086
(43) 공개일자 2025년01월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01) *C01B 32/318* (2017.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C01B 32/318 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2024-7039859
- (22) 출원일자(국제) 2023년05월09일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년11월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2023/054776
- (87) 국제공개번호 WO 2023/218334
 국제공개일자 2023년11월16일
- (30) 우선권주장
 2230138-6 2022년05월09일 스웨덴(SE)

- (71) 출원인
 스토라 엔소 오와이제이
 핀란드 에프아이엔-00101 헬싱키 피엘 309
- (72) 발명자
 올슨 빌헬름
 스웨덴, 테비 18331 14티알, 네스비달스프 2
 와츠틀러 마리오
 스웨덴, 스트렝네스 64592, 쿡스버그 3
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 강명구

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 탄소 재료로부터 황을 제거하는 방법

(57) 요약

본 발명은, X선 회절을 사용하여 결정된 바와 같이, 황 함량이 0.8 중량% 미만, BET 비표면적이 20 m²/g 미만, 및 c축 방향에서의 평균 결정립 크기(Lc)가 10Å 미만인 탄소 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은: 황 함량이 1.0 내지 5.0 중량% 범위의 생물 기반 탄소 전구체를 제공하는 단계, 생물 기반 탄소 전구체를 불활성 대기에서 열처리하여 탄소 재료를 얻는 단계, 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 상기 탄소 재료를 탈황 처리하는 단계, 및 탄소 재료로부터 황을 제거하여 황 함량이 0.8 중량% 미만인 탄소 재료를 얻는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/04 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/58 (2019.01)
H01M 4/587 (2013.01)
C01P 2002/70 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

윌터 스테판

독일, 보쿰 44797, 운테름 슈릭 7비

도프라킨스카 카타르지나

스웨덴, 낙타 131 72, 엘지에이치 1504, 핀보다 카
즈베그 8

명세서

청구범위

청구항 1

X선 회절을 사용하여 결정된 바와 같이, 황 함량이 0.8 중량% 미만, BET 비표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, 및 c축 방향에서의 평균 결정립 크기(Lc)가 10 \AA 미만인 탄소 재료를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은:

- 생물 기반 탄소 전구체를 제공하는 단계를 포함하며, 여기서 생물 기반 탄소 전구체는 황 함량이 1.0 내지 5.0 중량% 범위에 있고;
- 생물 기반 탄소 전구체를 불활성 대기에서 500°C 내지 1500°C 범위의 하나 이상의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하며, 여기서 열처리는 총 0.5 내지 10 시간 동안 수행되어 탄소 재료를 얻고;
- 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 탄소 재료를 탈황 처리하는 단계를 포함하며, 여기서 탈황 처리는 800°C 내지 1300°C 범위의 하나 이상의 온도에서 총 10 분 내지 5 시간 동안 수행되어, 탄소 재료로부터 황을 제거하고 황 함량이 0.8 중량% 미만인 탄소 재료를 얻고;

여기서 탈황 처리는 선택적으로는 열처리 동안 적어도 부분적으로 수행될 수 있는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 생물 기반 탄소 전구체는 크라프트 리그닌인, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 크라프트 리그닌은 응집체의 적어도 80 중량%가 0.2 내지 5.0 mm 범위 내의 직경을 갖도록 입자 크기 분포를 갖는 응집 리그닌의 형태로 제공되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은, 추가로:

생물 기반 탄소 전구체를 산화 대기에서 적어도 30분의 시간 기간 동안 180°C 내지 250°C 범위의 온도로 예열하는 단계를 포함하며, 여기서 예열 단계는 열처리 전에 수행되는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은, 추가로:

탄소 재료를 분쇄하여 평균 입자 크기(D_{v50})가 $5 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 범위인 분쇄된 탄소 재료를 얻는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 탈황 처리는 제1 탈황 단계와 제2 탈황 단계를 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1 탈황 단계는 열처리 동안 수행되는, 방법.

청구항 8

제6항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 탈황 단계는 수소 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행되는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 제1 탈황 단계는 800°C 내지 1300°C 범위의 온도에서 10분 내지 3시간 범위의 시간 기간 동안 수행되는, 방법.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 탈황 단계는 열처리 후 별도의 단계에서 수행되는, 방법.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 탈황 단계는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행되는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 제2 탈황 단계는 800℃ 내지 1100℃ 범위 중 하나 이상의 온도에서 10분 내지 3시간 범위의 시간 기간 동안 수행되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 열처리는 제1 가열 단계를 포함하고, 그 다음에 최종 가열 단계가 이어지는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 가열 단계는 500℃ 내지 900℃ 범위 중 하나 이상의 온도에서 0.5시간 내지 5시간 범위의 시간 기간 동안 수행되는, 방법.

청구항 15

제13항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 가열 단계는 900℃ 내지 1500℃ 범위 중 하나 이상의 온도에서 10분 내지 3시간 범위의 시간 기간 동안 수행되는, 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 분쇄 단계는 제1 가열 단계 후에 또는 최종 가열 단계 후에 수행될 수 있는, 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 탈황 처리는 최종 가열 단계 중에 적어도 부분적으로 수행되는, 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 제1 탈황 단계는 최종 가열 단계 동안 수행되는, 방법.

청구항 19

비수용성 2차 전지의 음극용 탄소 재료로서, X선 회절을 사용하여 결정된 바와 같이, 탄소 재료는 황 함량이 1.0 내지 5.0 중량% 범위인 생물 기반 탄소 전구체로부터 유래되고, 탄소 재료는 황 함량이 0.8 중량% 미만이며, BET 비표면적이 20 m²/g 미만이고, c축 방향에서의 평균 결정립 크기(Lc)가 10 Å 미만인, 탄소 재료.

청구항 20

제19항에 있어서, 탄소 재료는 5 μm 내지 25 μm 범위의 평균 입자 크기(D_{v50})를 갖는, 탄소 재료.

청구항 21

제19항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 재료는 1.4 내지 2.1 g/cm³ 범위의 헬륨 참 밀도를 갖는, 탄소 재료.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 원소 분석에 의해 결정된 바와 같이, 탄소 재료는 0.01 미만의 수소 원자 대 탄소 원자(H/C) 비율을 갖는, 탄소 재료.

청구항 23

제19항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 원소 분석에 의해 결정된 바와 같이, 탄소 재료는 0.04 미만의 산소 원자 대 탄소 원자(O/C) 비율을 갖는, 탄소 재료.

청구항 24

제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, X선 회절로 결정된 바와 같이, 탄소 재료는 3.5Å 내지 4.0Å 범위의 평균 격자 간격(d_{002})을 갖는, 탄소 재료.

청구항 25

제19항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 생물 기반 탄소 전구체는 크라프트 리그린인, 탄소 재료.

청구항 26

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료 또는 활성 재료로서 제19항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 탄소 재료를 포함하는, 비수용성 2차 전지용 음극.

청구항 27

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료 또는 비수용성 2차 전지용 음극에서 활성 재료로서 제19항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 탄소 재료를 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황 함유 생물 기반 탄소 전구체로부터 황 함량이 낮은 탄소 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 황 함량이 낮은 탄소 재료; 활성 재료로서 상기 탄소 재료를 포함하는 비수용성 2차 전지용 음극; 및 상기 탄소 재료를 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로서 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리와 같은 2차 전지는 여러 번 충전 및 방전할 수 있는 전기 전지, 즉 충전식 배터리이다. 예를 들어, 리튬 이온 배터리는 오늘날 소비자용 전자 기기, 전기 자동차 및 고정형 에너지 저장 시스템에 일반적으로 사용된다. 리튬 이온 배터리는 높은 에너지 밀도, 높은 작동 전압, 낮은 자가 방전 및 낮은 유지 관리 요구 사항을 갖는다.

[0003] 리튬 이온 배터리에서, 리튬 이온은 방전 시에 음극으로부터 전해질을 통해 양극으로 흐르고 충전 시에 다시 흐른다. 오늘날, 일반적으로 리튬 화합물, 특히, 리튬 전이 금속 산화물, 가령, 리튬 니켈 망간 코발트 산화물 또는 대안적으로 리튬 철 인산염이 양극 재료로 사용되고 탄소질 재료가 음극 재료로 사용된다.

[0004] 흑연(천연 또는 합성 흑연)은 오늘날 높은 에너지 밀도와 시간이 지나도 안정적인 충전/방전 성능으로 인해 대부분의 리튬 이온 배터리에서 음극 재료로서 사용된다. 흑연의 대안은 비정질 탄소 재료, 가령, 장거리 흑연 질서가 부족한 하드 카본(비흑연화 비정질 탄소) 및 소프트 카본(흑연화 비정질 탄소) 재료이다. 비정질 탄소는 유일한 활성 전극 재료로 사용되거나 흑연과 혼합하여 사용할 수 있다.

[0005] 하드 카본은 종종 빠른 충전 장치 및 고전력 시스템에 필요한 우수한 충전/방전 속도 성능을 갖는다. 하드 카본의 전기화학적 충전/방전은 ca 1.3 V 대 Li⁺/L 및 <0 V 대 Li⁺/Li 사이에서 발생하며, 전극 전위를 용량에 따라 그래프로 나타낼 때, 약 0.1 V 대 Li⁺/Li 위에는 꾸준히 경사진 전위 영역을 포함하고 이 값 아래에는 확장된 전위 평탄 영역을 포함한다. 하드 카본의 실제 용량은 흑연을 초과하여 500m Ah/g 이상의 값에 도달할 수 있다. 평균 전극 충전/방전 전위 대 Li⁺/Li는 흑연보다 하드 카본이 더 높다.

[0006] 흑연과 비정질 탄소는 둘 다 리튬 이온 배터리에 일반적으로 사용되는 전해질의 열역학적 안정 창 밖의 전위 범위에서 작동한다. 제1 충전 중에 전해질이 분해되고, 분해 생성물의 일부가 전극 표면에 보호 층, 소위 "고체

전해질 계면(Solid Electrolyte Interphase: SEI)"을 형성한다. SEI의 형성은 전하를 비가역적으로 소모하는데, 주로 제1 충전 중에 소모되어, 제1(몇 번) 사이클에서 비가역적 용량이 발생하고, 초기 쿨롱 효율이 낮아진다. SEI가 완전히 형성되면, 전해질 분해가 끝나고 가역적 사이클링이 가능해진다.

[0007] 다양한 생물 기반 재료가 2차 전지에 사용할 비정질 탄소를 제조하는 데 사용되어왔다. 예를 들어, US2018162733 A1은 코코넛 껍질로부터 유래된 탄소질 재료를 설명하고 US6143268 A는 셀룰로스나 자당과 같은 탄수화물로부터 유래된 탄소질 재료를 설명한다.

[0008] 비정질 탄소는 또한 W09746314 A1에 설명된 것처럼 리그닌으로부터 유래될 수 있다. 리그닌은 방향족 폴리머로, 예를 들어 목재의 주요 구성요소이며 지구상에서 가장 풍부한 탄소 공급원 중 하나이다. 최근 몇 년 동안, 펄프 제조 공정에서 고도로 정제되고, 고체이며, 입자화된 형태로 리그닌을 추출하는 기술이 개발되고 상용화되면서, 현재 석유화학 산업에서 공급되는 주로 방향족 화학 전구체에 대한 가능한 재생 가능한 대체품으로 상당한 주목을 받고 있다. 리그닌으로부터 유래된 비정질 탄소는 일반적으로 비흑연화성, 즉 하드 카본이다. 그러나, 리그닌으로부터 유래된 하드 카본은 지금까지 쿨롱 효율이 충분하지 않다는 문제가 있었다.

[0009] 오늘날, 가장 상업적으로 관련성 있는 리그닌의 공급원은 크라프트 리그닌이다. 이 리그닌은 크라프트 공정을 통해 경재 또는 연재로부터 얻는다. 리그닌은 예를 들어 막 또는 초여과를 사용하여 알칼리성 흑액으로부터 분리할 수 있다. LignoBoost는 일반적인 분리 공정 중 하나이며 예를 들어 W02006031175 A1에 설명되어 있다. 이 공정에서, 리그닌은 일반적으로 이산화탄소를 첨가하여 pH 수준을 낮추고, 알칼리성 흑액으로부터 침전시킨 다음, 여과된다. 리그닌 필터 케이크는 다음 단계에서 일반적으로 황산을 사용하여 산성 조건 하에서 재슬러리화하고 세척된다. 침전된 세척된 리그닌은 그대로 사용하거나 추가로 건조될 수 있다.

[0010] 크라프트 리그닌은 셀룰로스 및 리그닌 간의 화학적 연결을 끊는 것을 용이하게 하기 위해 조리 공정 중에 황화 나트륨과 같은 황 기반 시약을 사용하기 때문에 높은 수준의 황을 함유한다. 황은 크라프트 리그닌으로부터 유래된 탄소 농후 재료에도 남아, 탄소 농후 재료에서 일반적으로 1.0 중량% 이상의 높은 잔류 황 수준을 초래한다. 2차 전지에서 탄소 농후 재료를 사용할 때, 높은 황 함량은 전지 사이클 동안 부반응을 일으켜, 전지의 장기적인 성능과 전지 수명을 감소시킬 수 있다.

[0011] 세척을 통해 크라프트 리그닌으로부터 황을 제거하는 것은 리그닌의 황의 큰 부분, 일반적으로는 70% 이상이 탄소-황 결합을 통해 탄소에 공유 결합되어 있기 때문에 어렵다. 따라서, 리그닌으로부터 황을 제거하기 위해, 알칼리, 산화 또는 환원제와 같은 가혹한 화학적 처리가 필요하다. 이러한 화학적 처리는 비용이 많이 들 뿐만 아니라 리그닌 구조의 동시적 분해를 일으켜, 제조된 리그닌의 품질 관리에 문제가 발생할 수 있다. 이러한 리그닌을 탄소로 변환할 때, 생성된 탄소는 구조적 결합을 나타낼 수도 있어서, 이러한 탄소를 전지에 사용하기에 부적합할 수 있다.

[0012] 또 다른 옵션은 유기용매 리그닌과 같이 초기 황 함량이 낮은 리그닌을 사용하는 것이다. 그러나, 이러한 재료는 일반적으로 크라프트 리그닌보다 비싸기 때문에 탄소 재료의 산업적 제조를 위한 전구체로 사용하기에 덜 적합하다.

[0013] EP2831182 A2는 카본 블랙의 알칼리 처리에 의한 황 제거를 설명한다. 필요한 알칼리 화학 재료는 비싸고, 탄소 재료의 pH가 변경되어 추가 중화 단계가 필요할 수 있다. 또한, 탄소 재료의 구조가 손상될 수 있다.

[0014] 따라서, 황을 함유하는 생물 기반 탄소 전구체로부터 탄소 재료를 제조하는 개선된 방법이 필요하며, 여기서 획득된 탄소는 황 함량이 낮고 초기 쿨롱 효율이 충분히 높다.

발명의 내용

[0015] 본 발명의 목적은 에너지 저장 장치의 성능에 어떠한 부정적인 영향을 미치지 않고 에너지 저장 응용 분야에서 사용할 수 있을 만큼 황 함량이 충분히 낮은 생물 기반 탄소 전구체로부터 얻은 탄소 재료를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 탄소 재료로부터 황을 제거하는 방법을 제공하는 것이며, 여기서 탄소 재료는 생물 기반 탄소 전구체로부터 얻어진다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 탄소 재료로부터 황을 제거하는 방법을 제공하는 것이며, 상기 방법은 비용 효율적이고 대규모 제조와 호환된다.

[0018] 상기 언급된 목적과 본 발명에 비추어 당업자가 실현할 수 있는 다른 목적은 본 발명의 다양한 양태에 의해 달성된다.

- [0019] 제1 양태에 따르면, 본 발명은, X선 회절을 사용하여 결정된 바와 같이, 황 함량이 0.8 중량% 미만, BET 비표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, 및 c축 방향에서의 평균 결정립 크기(Lc)가 10 \AA 미만인 탄소 재료를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은:
- [0020] - 생물 기반 탄소 전구체를 제공하는 단계를 포함하며, 여기서 생물 기반 탄소 전구체는 황 함량이 1.0 내지 5.0 중량% 범위에 있고;
- [0021] - 생물 기반 탄소 전구체를 불활성 대기에서 500°C 내지 1500°C 범위의 하나 이상의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하며, 여기서 열처리는 총 0.5 내지 10 시간 동안 수행되어 탄소 재료를 얻고;
- [0022] - 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 탄소 재료를 탈황 처리하는 단계를 포함하며, 여기서 탈황 처리는 800°C 내지 1300°C 범위의 하나 이상의 온도에서 총 10 분 내지 5 시간 동안 수행되어, 탄소 재료로부터 황을 제거하고 황 함량이 0.8 중량% 미만인 탄소 재료를 얻고;
- [0023] 여기서 탈황 처리는 선택적으로는 열처리 동안 적어도 부분적으로 수행될 수 있다.
- [0024] 제1 양태에 따른 본 발명의 방법은, 황이 수소 함유 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행되는 탈황 처리에 의해 황 함유 생물 기반 탄소 전구체로부터 얻은 탄소 재료로부터 황을 제거할 수 있다는 놀라운 발견에 기초한다. 본 발명의 방법은 생물 기반 탄소 전구체로부터 황을 제거할 필요성을 회피하므로, 비용 효율적일 뿐만 아니라 확장 가능하다는 장점이 있어 대규모 탄소 제조 공정에서 사용할 수 있다. 또한, 생물 기반 탄소 전구체의 구조를 잠재적으로 손상시킬 수 있는 탈황 처리의 필요성이 본 발명의 방법에 의해 감소한다.
- [0025] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 비수용성 2차 전지의 음극용 탄소 재료에 관한 것으로, X선 회절을 사용하여 결정된 바와 같이, 탄소 재료는 황 함량이 1.0 내지 5.0 중량% 범위인 생물 기반 탄소 전구체로부터 유래되고, 탄소 재료는 황 함량이 0.8 중량% 미만이며, BET 비표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이고, c축 방향에서의 평균 결정립 크기(Lc)가 10 \AA 미만이다. 제2 양태에 따른 탄소 재료는 제1 양태에 따른 방법으로 얻을 수 있다.
- [0026] 제3 양태에 따르면, 본 발명은 제1의 양태에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료 또는 제2의 양태에 따른 탄소 재료를 활성 재료로서 포함하는 비수용성 2차 전지용 음극에 관한 것이다.
- [0027] 제4의 양태에 따르면, 본 발명은 제1의 양태에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료 또는 제2의 양태에 따른 탄소 재료를 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로서 사용하는 방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명에 따른 탄소 재료는 0.8 중량% 미만의 낮은 황 함량과 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 BET 비표면적 및 10 \AA 미만의 Lc 값을 갖는다. BET 비표면적 및 Lc에 대한 정해진 값과 함께 낮은 황 함량은 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로 사용하기에 적합한 탄소 재료를 생성한다. 본 발명에 따른 탄소 재료를 포함하는 비수용성 2차 전지는 충분히 높은 쿨롱 효율 및 우수한 장시간 사이클 성능과 같은 바람직한 특성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 제1 양태에 따른 방법은 생물 기반 탄소 전구체를 제공하는 단계를 포함하며, 여기서 생물 기반 탄소 전구체는 1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 3 중량%, 또는 1 내지 2 중량%의 범위의 황 함량을 갖는다. 한 실시예에서, 생물 기반 탄소 전구체는 적어도 1 중량%의 황 함량을 갖는다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "생물 기반 탄소 전구체"는 열처리에 의해 탄소 재료로 전환될 수 있는 황 함유 생물 기반 재료를 지칭한다. 생물 기반 탄소 전구체의 예로는 키가 큰 피치 오일 및 황 함유 리그닌, 가령, 예를 들어, 크라프트 리그닌 및 리그노설포네이트가 있다.
- [0030] 생물 기반 탄소 전구체 및 탄소 재료의 황 함량은 원소 분석, 가령, 유도 결합 플라즈마(ICP) 분광법, 유기 원소 분석(OEA) 및 X선 형광(XRF)을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0031] 바람직하게는, 생물 기반 탄소 전구체는 크라프트 리그닌, 즉 크라프트 공정을 통해 얻은 리그닌이다. 바람직하게는, 크라프트 리그닌은 경재 또는 연재, 가장 바람직하게는 연재료로부터 얻는다.
- [0032] 크라프트 리그닌은 일반적으로 LignoBoost 공정이라고 지칭되고 W02006031175 A1에 개시된 공정을 사용하여 얻을 수 있다. 일반적으로, 이 공정은 산성화에 의해 알칼리성 흑액으로부터 리그닌을 침전시키는 단계, 침전된 리그닌을 분리하는 단계, 및 적어도 한 번 산성 조건 하에서 리그닌을 재슬러리화하는 단계를 포함한다. 얻어진

리그닌은 건조되고 분쇄되어 고체 입자로 제공될 수 있다. 리그닌은 본 발명에 따른 방법에 사용되기 전에 추가로 정제될 수 있다. 정제는 일반적으로 리그닌 재료의 순도가 리그닌 재료의 건조 중량을 기준으로 적어도 90%, 바람직하게는 적어도 95%, 더 바람직하게는 적어도 98%가 되도록 한다. 따라서, 본 발명의 공정에 따라 사용되는 리그닌 재료는 리그닌 재료의 건조 중량을 기준으로 셀룰로오스 및 무기 구성요소와 같은 불순물을 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 더 바람직하게는 2% 미만으로 함유한다. 얻어진 리그닌의 황 함량은 일반적으로 1 내지 5 중량% 범위이다. 리그닌에 존재하는 황의 주요 부분은 황-탄소 결합을 통해 공유 결합된다.

- [0033] 한 실시예에서, 크라프트 리그닌은 응집체의 적어도 80 중량%가 0.2 내지 5.0 mm 범위 내의 직경을 갖도록 입자 크기 분포를 갖는 응집 리그닌의 형태로 제공된다.
- [0034] 본 발명의 맥락에서, 입자의 직경은 입자가 구형이 아닌 경우 입자의 등가 구형 직경이다. 등가 구형 직경은 등가 부피의 구의 직경이다.
- [0035] 응집된 리그닌은 W02021250604 A1에 기술된 방법에 의해 얻을 수 있다. 간단히 말해, 이 방법은 리그닌 분말을 압축하고 압축된 리그닌을 분쇄하여 응집된 리그닌을 얻는 단계를 포함한다. 응집된 리그닌은 0.5 g/cm³ 내지 0.7 g/cm³, 바람직하게는 0.5 g/cm³ 내지 0.6 g/cm³ 범위의 벌크 밀도를 가질 수 있다.
- [0036] 리그닌의 압축은 롤 압축으로 수행하는 것이 바람직하다. 압축 단계에서, 중간 생성물이 생성된다. 여기서, 미세 리그닌 분말은 일반적으로 호퍼를 통해 공급되고 수평 또는 수직 공급 나사에 의해 압축 구역으로 이송되며, 여기서 재료는 정해진 간극이 있는 압축 롤러에 의해 플레이크로 압축된다. 공급 나사 속도를 제어함으로써, 압축 구역에서 압력이 발생하고 균일한 밀도를 가진 플레이크를 얻을 수 있다. 압축 구역에서 압력이 발생하는 것은 압축 롤의 회전 속도에 의해 모니터링 되고 제어될 수 있다. 분말이 롤러 사이로 끌려가면서, 재료의 밀도가 증가하고 분말이 플레이크 또는 리본으로 변환되는 nip 영역이라고 하는 곳으로 들어간다. 사용된 롤에는 캐비티가 있다. 롤 압축에 사용된 각각의 캐비티의 깊이는 0.1 mm 내지 10 mm, 바람직하게는 1 mm 내지 8 mm, 더 바람직하게는 1 mm 내지 5 mm 또는 1 mm 내지 3 mm이다. 압축 중에 가해지는 특정 압력은 압축에 사용된 장비에 따라 다를 수 있지만 1 kN/cm 내지 100 kN/cm 범위일 수 있다. 압축을 수행하는 데 적합한 장비는 해당 기술 분야에 알려져 있다.
- [0037] 분쇄 단계에서, 압축 단계로부터의 중간 생성물은 회전식 과립화기, 케이지 밀, 비터 밀, 해머 밀 또는 크러셔 밀 및/또는 이들의 조합에 의해 분쇄 또는 연마된다. 이 단계에서, 추가 중간 생성물이 생성된다.
- [0038] 분쇄 후에, 분쇄된 재료는 바람직하게는 체질(sieving) 단계를 거쳐 미세 재료를 제거한다. 또한, 직경이 5.0 mm보다 큰 응집물과 같은 큰 재료는 제거되고 및/또는 분쇄 단계로 다시 순환될 수 있다.
- [0039] 응집된 리그닌 형태로 크라프트 리그닌을 제공하는 것은 리그닌이 후속 열처리 중에 용융/팽창 및 치수 변화에 덜 취약하기 때문에 유리하다. 또한, 리그닌 분말을 응집체로 압축하여, 리그닌 분말을 취급하는 동안 발생하는 먼지 발생을 줄이므로, 가공 중에 먼지로 인해 발생할 수 있는 폭발과 같은 문제를 피할 수 있다.
- [0040] 한 실시예에서, 생물 기반 탄소 전구체는 추가로 첨가제를 포함한다. 결합제 또는 윤활제와 같은 모든 적합한 첨가제를 첨가하여 후속 가공을 용이하게 하고 생물 기반 탄소 전구체의 밀도 및 기계적 특성을 개선할 수 있다. 또한, 기능성 향상 첨가제와 같이 최종 탄소 재료의 특성에 영향을 미치는 첨가제를 첨가할 수 있다. 첨가제의 총량은 첨가제와 생물 기반 탄소 전구체의 총 건조 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 예를 들어 2 중량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 제1 양태에 따른 방법은 또한 생물 기반 탄소 전구체를 불활성 대기에서 500°C 내지 1500°C 범위 중 하나 이상의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하며, 여기서 열처리는 총 0.5시간 내지 10시간 동안 수행되어 탄소 재료를 얻는다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 용어 "탄소 재료"는 생물 기반 탄소 전구체로부터 얻은 비흑연화성 하드 카본 재료를 지칭한다. 탄소 재료는 본질적으로 탄소로 구성되어 적어도 90 중량%의 탄소, 또는 적어도 95%의 탄소, 또는 적어도 99%의 탄소를 포함한다.
- [0043] 본 명세서에서 사용되는 용어 "열처리"는 생물 기반 탄소 전구체를 하나 이상의 온도에서 충분한 시간 동안 가열하여 생물 기반 탄소 전구체의 탄소 함량을 증가시키고 생물 기반 탄소 전구체를 탄소 재료로 전환하는 공정을 지칭한다. 열처리 중의 온도에 따라, 목탄이나 하드 카본과 같은 다양한 유형의 탄소 재료를 얻을 수 있다. 하드 카본을 얻으려면, 열처리 중 어느 시점에서 충분히 높은 온도(예를 들어, 최소 1000°C)를 가해야 한다.

- [0044] 열처리는 생물 기반 탄소 전구체가 500℃ 내지 1500℃ 범위, 바람직하게는 600℃ 내지 1300℃ 범위의 온도로 가열되도록 수행된다. 열처리는 0.5 내지 10시간 범위의 기간 동안 수행되며, 즉 열처리에 사용된 장비 내부의 생물 기반 탄소 전구체의 체류 시간은 0.5 내지 10시간 범위이다.
- [0045] 열처리는 전체 열처리 동안 동일한 온도에서 수행되거나 온도를 단계적으로 증가시키거나 온도 구배를 사용하는 것과 같이 다양한 온도에서 수행될 수 있다. 열처리는 시작 온도로부터 목표 온도까지의 온도 램프(temperature ramp)를 포함할 수 있다. 가열 속도는 1 내지 100℃/분 일 수 있다. 예를 들어, 열처리는 생물 기반 탄소 전구체의 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. 모든 적합한 반응기를 사용할 수 있다. 열처리는 불활성 대기, 바람직하게는 질소 대기에서 수행된다.
- [0046] 바람직하게는, 열처리는 제1 가열 단계를 포함하고, 그 다음에 바람직하게는 최종 가열 단계가 이어진다. 제1 가열 단계는 바람직하게는 500℃ 내지 900℃ 범위, 예를 들어 500℃ 내지 700℃ 범위 중 하나 이상의 온도에서 0.5시간 내지 5시간 동안 수행된다. 제1 가열 단계 후에 얻은 제품의 BET 비표면적은 일반적으로 100 내지 700 m²/g 범위이다. BET 비표면적은 질소 가스를 사용하여 측정된다.
- [0047] 최종 가열 단계는 바람직하게는 900℃ 내지 1500℃ 범위, 가령, 예를 들어 1000℃ 내지 1300℃ 범위 중 하나 이상의 온도에서 10분 내지 3시간 동안 수행된다. 1000℃ 이상에서 수행된 최종 가열 단계 후에, 획득된 제품의 BET 비표면적은 일반적으로 50 m²/g 미만, 바람직하게는 20 m²/g 미만이다. BET 비표면적은 질소 가스를 사용하여 측정된다.
- [0048] 제1 가열 단계 및 최종 가열 단계는 개별 단계로 수행되거나 직접 순서대로 하나의 단일 단계로 수행될 수 있다. 제1 가열 단계 및 최종 가열 단계는 열처리에 대해 위에서 설명한 대로 하나 이상의 온도에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 가열 단계는 온도를 약 700℃로 높이는 것을 포함한다. 최종 가열 단계는 바람직하게는 1000℃ 내지 1300℃ 사이, 가령, 약 1000℃에서 수행된다.
- [0049] 열처리는 연속적으로 또는 배치 모드로 수행될 수 있다. 가열 단계는 당업계에 알려진 방법을 사용하여 수행될 수 있으며 질소 대기과 같은 불활성 대기에서 수행된다. 바람직하게는, 가열 단계는 회전로, 이동층(moving bed) 용광로, 푸셔 용광로 또는 회전 하스 용광로에서 수행된다. 제1 가열 단계 및 최종 가열 단계가 수행되는 경우, 이들은 동일한 용광로 또는 상이한 용광로에서 수행될 수 있다.
- [0050] 열처리 후에, 획득된 탄소 재료는 BET 비표면적이 20 m²/g 미만, 바람직하게는 15 m²/g 미만, 더욱 바람직하게는 10 m²/g 미만이다. 표면적은 질소 가스를 사용한 BET 방법을 사용하여 측정된다. 비수용성 2차 전지와 같은 에너지 저장 장치에 사용될 탄소 재료의 경우, 표면적이 약 20 m²/g보다 높지 않아야 하는데, 그렇지 않으면 전지 성능이 저하될 수 있기 때문이다. 예를 들어, 전해질과의 분해 반응이 발생할 수 있으며, 충전/방전 용량 유지가 감소할 수 있다. 낮은 표면적을 얻는 한 가지 방법은 열처리의 적어도 하나의 단계를 적어도 1000℃의 온도에서 수행하는 것이다.
- [0051] 열처리 후에 획득된 탄소 재료는, X선 회절을 사용하여 결정된 바와 같이, c축 방향에서의 평균 결정립 크기(Lc)가 10Å 미만, 바람직하게는 9.5Å 미만이다. Lc 값은 탄소의 흑연과 같은 영역에서 적층된 탄소 층의 평균 층 두께에 해당한다. 획득된 탄소 재료가 10Å 미만의 Lc 값을 갖는 것이 중요하며, 그에 따라 음극에서 탄소 재료를 활용하는 비수용성 2차 전지가 충전/방전 성능 및 낮은 저항과 같은 우수한 출력 특성을 갖게 된다. 한 실시예에서, 획득된 탄소 재료는 8Å 내지 10Å, 또는 8Å 내지 9.5Å 범위의 Lc 값을 갖는다. 정해진 범위 내의 Lc 값을 갖는 탄소 재료는 당업자가 알고 있듯이 열처리 중에 적절한 온도를 선택하여 얻을 수 있다.
- [0052] 획득된 탄소 재료는 1.4 내지 2.1 g/cm³ 범위의 헬륨 참 밀도를 가질 수 있다. 헬륨 참 밀도는 당업자에게 알려진 바와 같이 피크노미터를 사용하여 결정될 수 있다. 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로 사용될 때 탄소 재료의 도핑 및 탈도핑 용량이 감소하고 전지의 비가역 용량이 커질 수 있으므로 1.4 내지 2.1 g/cm³ 범위의 헬륨 참 밀도를 갖는 것이 중요하다. 탄소 재료의 밀도가 너무 낮으면 전극의 에너지 밀도도 감소할 수 있다.
- [0053] 획득된 탄소 재료는 원소 분석에 의해 결정된 바와 같이 수소 원자 대 탄소 원자(H/C) 비율이 0.01 미만, 바람직하게는 0.005 미만일 수 있다. H/C 비율이 0.01보다 높으면 탄소 재료가 사용되는 비수용성 2차 전지의 비가역 용량이 커질 수 있다. 탄소 구조의 방향족성이 증가하여 전기 저항을 낮추기 위해서는 낮은 H/C 비율이 바람

직하다. 열처리 중에 사용되는 온도는 H/C 비율을 제어하는 데 사용할 수 있다.

- [0054] 획득된 탄소 재료는 원소 분석에 의해 결정된 바와 같이 0.04 미만, 바람직하게는 0.035 미만의 산소 원자 대 탄소 원자(O/C) 비율을 가질 수 있다. O/C 비율이 0.04보다 높으면 탄소 재료가 사용되는 비수용성 2차 전지의 비가역 용량이 커질 수 있다. 전기 저항을 낮추고 초기 쿨롱 효율을 높이기 위해서는 낮은 O/C 비율이 바람직하다.
- [0055] 일반적으로 H/C와 O/C의 비율이 낮은 것이 바람직한데, 이는 생물 기반 탄소 전구체의 상당 부분이 탄소로 전환되었음을 나타내기 때문이다. 남은 수소와 산소는, 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로서 상기 획득된 탄소 재료를 사용할 때 원치 않는 반응을 발생시켜 전지 성능을 저하시킬 수 있다. 수소와 산소와 같은 헤테로 원자가 존재하면 탄소 재료의 흑연과 같은 영역에서 흑연 평면을 방해하여 탄소 재료의 전기화학적 특성에 영향을 미치는 결함을 일으킬 수도 있다.
- [0056] 유기 원소 분석(OEA)과 같은 상이한 원소 분석 방법을 사용하여 H/C 비율과 O/C 비율을 결정할 수 있다.
- [0057] 획득된 탄소 재료는, X선 회절로 결정된 바와 같이, 평균 격자 간격(d_{002})이 3.5Å 내지 4.0Å 범위, 바람직하게는 3.6Å 내지 3.9Å 범위일 수 있다. d_{002} 값은 탄소 재료의 흑연과 같은 영역에서 탄소 층 사이의 거리에 해당한다. 정해진 범위 내의 d_{002} 값을 가짐으로써, 탄소 재료는 특히 용량과 관련하여 우수한 성능을 가진 전지를 구성하는 데 사용될 수 있다. 리튬과 같은 이온 및 나트륨과 같은 더 큰 이온의 삽입을 위해 충분히 큰 d_{002} 값이 필요하다.
- [0058] 제1 양태에 따른 방법은 또한 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 획득된 탄소 재료를 탈황 처리하는 단계를 더 포함하며, 여기서 탈황 처리는 800°C 내지 1200°C 범위, 바람직하게는 900°C 내지 1100°C 범위의 하나 이상의 온도에서 10분 내지 5시간, 바람직하게는 30분 내지 3시간의 총 시간 동안 수행되어, 탄소 재료로부터 황을 제거하고 황 함량이 0.8 중량% 미만인 탄소 재료를 얻는다.
- [0059] 본 명세서에서 사용되는 용어 "탈황 처리"는 탄소 재료로부터 황을 제거하여 탄소 재료에 존재하는 황의 총량을 줄이는 가스 처리를 지칭한다.
- [0060] 본 명세서에서 사용되는 용어 "불활성 대기"는 산소가 고갈된 대기를 지칭한다. 바람직하게는, 불활성 대기의 산소 함량은 1 부피% 미만, 예를 들어 0.1 부피% 미만이다. 한 실시예에서, 탈황 처리 동안의 불활성 대기는 질소와 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스로 구성된다.
- [0061] 탈황 처리는 탈황 처리 전체에 걸쳐 동일한 온도에서 수행될 수 있거나, 예를 들어 온도를 단계적으로 증가시키거나 온도 구배를 사용하는 것과 같이 다양한 온도에서 수행될 수 있다. 탈황 처리는 시작 온도로부터 목표 온도까지의 온도 램프를 포함할 수 있다. 가열 속도는 1 내지 100°C/분일 수 있다. 예를 들어, 탈황 처리에는 황 제거에 필요한 목표 온도에 도달하기 전에 그 사이에 온도 램프가 있는, 여러 중간 온도가 포함될 수 있다.
- [0062] 탈황 처리가 총 10분 내지 5시간 동안 수행된다. 이 경우 총 시간 기간은 탄소 재료가 반응기 내부의 적어도 하나의 탄소 함유 가스 및/또는 수소 가스와 접촉하는 총 시간 또는 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스가 반응기에 공급되는 총 시간을 지칭한다.
- [0063] 탈황 처리는 수소 가스와 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 모두 사용하거나, 수소 가스만 사용하거나, 적어도 하나의 탄소 함유 가스만 사용하여 수행될 수 있다. 한 실시예에서, 탈황 처리는 수소 가스와 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 적어도 부분적으로 동시에 사용하여 수행된다. 한 실시예에서, 탈황 처리는 수소 가스를 사용하여 수행되고, 그 후 적어도 하나의 탄소 함유 가스가 추가되어 수행된다. 한 실시예에서, 탈황 처리는 먼저 수소 가스를 사용하여 수행되고, 그 다음에 별도의 단계로 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 사용하여 수행된다.
- [0064] 한 실시예에서, 탈황 처리 동안 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 총량은 5 내지 30 부피% 범위이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "총량"은 탈황 처리에 사용되는 반응기 내부에 존재하는 수소 가스의 양과 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 양의 합을 지칭한다. 한 실시예에서, 탈황 처리는 70 내지 95 부피% 범위의 질소와 5 내지 30 부피% 범위의 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행된다. 한 실시예에서, 탈황 처리는 70 내지 95 부피% 범위의 질소와 5 내지 30 부피% 범위의 수소 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행된다. 한 실시예에서, 탈황 처리는 80 내지 95 부피% 범위의 질소와 5 내지 20 부피% 범위의 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행된다. 한 실시예에서, 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 농도는 탈황 처리 전체 동안 동일하게 유지된다. 한 실시예에서, 수소

가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 농도는 탈황 처리 동안 가변적이며, 탈황 처리 동안 농도가 증가하거나 감소한다. 수소 가스 또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스는 불활성 gas와 함께 반응기에 공급되거나 별도의 흐름으로 공급될 수 있다. 바람직하게는, 수소 가스 또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스는 공급 제어를 개선하기 위해 별도의 흐름으로 공급된다. 수소 가스 또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스는 별도의 흐름으로 공급될 때에도 질소와 같은 불활성 gas와 혼합되는 것이 바람직하다.

- [0065] 대안의 실시예에서, 탈황 처리 동안 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 총량은 5 내지 60 부피% 범위, 예를 들어 20 내지 45 부피% 범위 또는 30 내지 40 부피% 범위이다. 예를 들어, 탈황 처리는 60 내지 70 부피% 범위의 질소와 30 내지 40 부피% 범위의 수소 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행될 수 있다.
- [0066] 본 명세서에서 사용되는 용어 "탄소 함유 가스"는 가스 형태이거나 gas로 휘발될 수 있는 임의의 탄소 함유 화합물을 지칭한다. 한 실시예에서, 적어도 하나의 탄소 함유 가스는 일반 구조 C_xH_y 를 갖고, 바람직하게는 탄소 원자의 수는 1 내지 4의 범위이고, 수소 원자의 수는 2 내지 8의 범위이다. 한 실시예에서, 적어도 하나의 탄소 함유 가스는 메탄, 에탄, 프로판, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌 및 메틸아세틸렌 중 적어도 하나로부터 선택된다. 바람직한 실시예에서, 적어도 하나의 탄소 함유 가스는 아세틸렌 및 에틸렌으로부터 선택된다. 당업자가 알고 있듯이, 탈황 단계 동안의 온도는 사용된 탄소 함유 가스의 유형에 따라 조정되어야 할 수 있다.
- [0067] 일부 실시예에서, 탈황 처리에는 오직 탄소 함유 가스 하나만 사용한다. 바람직한 실시예에서, 탄소 함유 가스는 아세틸렌 또는 에틸렌으로부터 선택된다.
- [0068] 일부 실시예에서, 탈황 처리에는 둘 이상의 탄소 함유 가스를 사용한다. 두 개의 탄소 함유 가스를 사용하는 바람직한 실시예에서, 탄소 함유 가스는 아세틸렌 및 에틸렌이다.
- [0069] 일부 실시예에서, 수소 gas와 하나의 탄소 함유 gas가 탈황 처리에 사용된다. 수소 gas와 탄소 함유 가스를 모두 사용하는 바람직한 실시예에서, 탄소 함유 가스는 메탄 또는 에탄으로부터 선택된다.
- [0070] 적어도 하나의 탄소 함유 gas가 탈황 처리에 사용되는 실시예에서, 탈황 처리로 인해 탄소 재료가 탄소 코팅으로 코팅될 수도 있다. 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 농도 및 온도와 같은 매개변수에 따라, 코팅이 얻어지거나 얻어지지 않는다. 일반적으로, 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 고농도와 고온이 탄소 재료에 탄소 코팅을 증착하는 데 필요하다. 탄소 코팅된 탄소 재료가 필요한 경우, 탄소 함유 가스를 사용하는 탈황 처리는, 적어도 부분적으로, 화학적 기상 증착(CVD) 처리 동안과 같은 코팅 단계 동안 수행될 수 있다.
- [0071] 한 실시예에서, 탈황 처리는 열처리 중에 적어도 부분적으로 수행된다. 한 실시예에서, 전체 탈황 처리는 열처리 중에 수행된다. 한 실시예에서, 탈황 처리는 최종 가열 단계 중에 적어도 부분적으로 수행된다. 열처리 중에 탈황 처리의 적어도 일부를 수행함으로써, 더 적은 가열 단계가 필요하므로 더 효율적인 공정이 달성된다.
- [0072] 탈황 처리는 열처리 중에 완전히 수행되는 경우, 열처리의 총 시간은 탈황의 총 시간보다 길 수 있다. 바람직하게는, 탈황 처리는 (수소 가스 또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 공급함으로써) 온도가 적어도 800°C에 도달했을 때 시작된다. 열처리는 탈황 처리가 중단된 후에도 계속될 수 있다.
- [0073] 한 실시예에서, 전체 탈황 처리는 열처리 후에 수행된다. 이 실시예에서 탈황 처리는 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 적용하기 전에 불활성 대기에서 탄소를 0.5 내지 2시간 동안 적어도 800°C의 온도로 가열하는 것으로 시작할 수 있다. 이러한 가열은 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 gas로 처리하기 시작할 때 탄소 재료가 충분한 온도를 갖도록 보장한다. 탄소 재료는 또한 탈황 처리 후에 불활성 대기에서 냉각될 수 있다.
- [0074] 한 실시예에서, 탈황 처리는 제1 탈황 단계와 제2 탈황 단계를 포함한다. 제1 또는 제2 탈황 단계 중 하나 또는 둘 모두는 열처리 동안 적어도 부분적으로 수행될 수 있다. 탈황 처리 동안 사용된 가스의 온도, 시간 및 농도 및 조성과 같은 매개변수는 동일하거나 상이한 탈황 단계들 사이에서 가변적일 수 있다. 이러한 매개변수를 최적화함으로써, 탄소 재료로부터 황을 보다 효율적으로 제거할 수 있다. 탈황 처리를 두 단계로 수행함으로써, 황을 보다 효율적으로 제거할 수 있다.
- [0075] 제1 및 제2 탈황 단계는 개별 단계로 수행되거나 직접 순서대로 하나의 단일 단계로 수행될 수 있다. 제1 가열 단계 및 최종 가열 단계 동안의 온도는 탈황 처리에 대해 위에서 설명한 바와 같이 동일하거나 가변적일 수 있다.
- [0076] 한 실시예에서, 제1 탈황 단계는 열처리 동안 수행된다. 한 실시예에서, 제1 탈황 단계는 수소 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행된다. 제1 탈황 단계에서 수소 gas의 양은 5 내지 30 부피% 범위일 수 있다. 제1 탈황 단

계는 800℃ 내지 1300℃ 범위의 온도에서 10분 내지 3시간 범위의 총 시간 동안 수행될 수 있다. 한 실시예에서, 제1 탈황 단계는 최종 가열 단계 동안 수행된다. 최종 가열 단계 동안 제1 탈황 단계를 수행함으로써, 공정 단계의 수가 감소함에 따라 보다 효율적인 공정이 달성된다. 탈황 처리에 대해 위에서 논의한 바와 같이, 최종 가열 단계의 총 시간은 제1 탈황 단계의 총 시간보다 길 수 있다.

[0077] 한 실시예에서, 제2 탈황 단계는 열처리 후 별도의 단계에서 수행된다. 이 실시예에서 제2 탈황 단계는 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 적용하기 전에 불활성 대기에서 탄소를 0.5 내지 2시간 동안 적어도 800℃의 온도로 가열하는 것으로 시작할 수 있다. 이러한 가열은 수소 가스 및/또는 적어도 하나의 탄소 함유 가스로 처리하기 시작할 때 탄소 재료가 충분한 온도를 갖도록 보장한다. 탄소 재료는 또한 제2 탈황 단계 후에 불활성 대기에서 냉각될 수 있다.

[0078] 한 실시예에서, 제2 탈황 단계는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행된다. 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 양은 5 내지 20 부피% 범위일 수 있다. 제2 탈황 단계는 800℃ 내지 1100℃ 범위의 온도에서 10분 내지 3시간의 총 시간 동안 수행될 수 있다. 제2 탈황은 탄소 재료의 CVD 코팅 동안 수행될 수 있다. 두 개의 탈황 단계를 수행함으로써, 보다 효율적인 황 제거가 달성될 수 있다.

[0079] 한 실시예에서, 탈황 처리는 수소 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행되고 최종 가열 단계 동안 수행되는 제1 탈황 단계와, 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행되고 열처리 후, 바람직하게는 CVD 코팅 동안 수행되는 제2 탈황 단계를 포함한다. 수소 가스를 포함하는 대기에서 제1 탈황 단계를 수행함으로써, 황 제거가 더 효율적일수록 온도와 시간을 최적화할 수 있다. 수소 가스와 적어도 하나의 탄소 함유 가스의 상이한 특성으로 인해, 상이한 대기에서 최적화된 황 제거에 적합한 상이한 온도와 시간이 있다. 따라서 일부 실시예에서는 제1 단계에서 수소 가스를 사용하고 제2 단계에서 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 사용하는 두 단계로 탈황 처리를 수행하는 것이 유리하다. 또한, 제2 단계에서 탄소 함유 가스만 공급함으로써, 과도한 그을음 형성이 방지된다.

[0080] 탈황 처리는 연속적으로 또는 배치 모드로 수행될 수 있다. 모든 적합한 반응기를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 탈황 처리는 회전로, 이동층 용광로, 유동층, 푸셔 용광로 또는 회전 하스 용광로에서 수행된다. 제1 탈황 단계와 제2 탈황 단계가 수행되는 경우, 이들은 동일한 용광로 또는 상이한 용광로에서 수행될 수 있다.

[0081] 탈황 처리에 의해 탄소 재료로부터 황이 제거된다. 탈황 처리로 인해 황화수소 또는 이황화탄소 또는 기타 휘발성 황 화합물이 형성된다고 믿어진다. 이러한 화합물은 휘발성으로 인해 탄소에 남지 않을 것이다. 탈황 처리 후, 획득된 탄소는 황 함량이 0.8 중량% 미만, 가령, 예를 들어 0.7 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만 또는 0.3 중량% 미만이다. 한 실시예에서, 획득된 탄소는 0 내지 0.8 중량%, 가령, 예를 들어 0 내지 0.7 중량%, 또는 0 내지 0.5 중량%, 또는 0 내지 0.3 중량%의 범위의 황 함량을 갖는다. 한 실시예에서, 획득된 탄소는 0.01 내지 0.8 중량%, 가령, 예를 들어 0.01 내지 0.7 중량%, 또는 0.01 내지 0.5 중량%, 또는 0.01 내지 0.3 중량%의 범위의 황 함량을 갖는다. 한 실시예에서, 획득된 탄소는 0.1 내지 0.8 중량%, 가령, 예를 들어 0.1 내지 0.7 중량%, 또는 0.1 내지 0.5 중량%, 또는 0.1 내지 0.3 중량%의 범위의 황 함량을 갖는다.

[0082] 한 실시예에서, 탈황 처리는 적어도 하나의 탄소 함유 가스를 포함하는 불활성 대기에서 수행되는 경우, 탈황 처리 후 획득된 탄소 재료는 BET 비표면적(질소 가스로 측정)이 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이고 헬륨 참 밀도가 1.4 내지 $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위이다. 한 실시예에서, 탄소 함유 가스는 탈황 처리 동안 사용되지 않고, 탄소 재료는 대신 BET 비표면적(질소 가스로 측정)이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이고 헬륨 참 밀도는 1.4 내지 $2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위이다. 탈황 처리 동안 어떤 가스를 사용하는 간에, 탈황 처리는 일반적으로 Lc 값, d_{002} 값 또는 H/C 비율에 큰 영향을 미치지 않는다. 탈황 처리 후, 이러한 매개변수는 따라서 열처리 후에 획득된 탄소 재료에 대해 정해지는 것과 동일한 범위 내에 유지된다. O/C 비율은 일반적으로 탈황 처리에 의해 다소 낮아지며, 특히 적어도 하나의 탄소 함유 가스가 탈황 처리에 사용되는 경우에 O/C 비율이 낮아진다.

[0083] 한 실시예에서, 본 발명의 제1 양태에 따른 방법은 생물 기반 탄소 전구체를 산화 대기에서 적어도 0.5 시간 기간 동안 180℃ 내지 250℃ 범위의 온도로 예열하는 추가 단계를 포함하며, 여기서 예열은 열처리 전에 수행된다.

[0084] 예열은 생물 기반 탄소 전구체가 180℃ 내지 250℃, 바람직하게는 180℃ 내지 230℃ 범위의 온도로 가열되도록 수행된다. 예열은 적어도 30분 동안 수행되며, 즉 예열에 사용된 장비 내부의 생물 기반 탄소 전구체의 체류 시간은 적어도 30분이다. 한 실시예에서, 예열은 적어도 1 시간 또는 적어도 1.5 시간 동안 수행된다. 바람직하게

는, 예열은 12 시간 미만 또는 6 시간 미만 동안 수행된다. 예열은 전체 예열 단계에 걸쳐 동일한 온도에서 수행될 수 있거나 온도를 단계적으로 증가시키거나 온도 구배를 사용하는 것과 같이 다양한 온도에서 수행될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 예열은 생물 기반 탄소 전구체가 먼저 140°C 내지 175°C 범위의 온도로 적어도 15분 동안 가열되고, 이어서 175°C 내지 250°C 범위의 온도로 적어도 15분 동안 가열되도록 수행된다.

- [0085] 생물 기반 탄소 전구체를 예열하는 단계는 연속적으로 또는 배치 모드로 수행될 수 있다. 예열은 해당 기술 분야에 공지된 방법을 사용하여 수행될 수 있으며, 공기와 같은 산화 대기에서 수행된다. 예열 중에 사용되는 낮은 온도로 인해 산소가 필요하다. 바람직하게는, 예열은 회전로, 이동층 용광로 또는 회전 하스 용광로에서 수행된다.
- [0086] 생물 기반 탄소 전구체가 리그닌인 실시예에서, 리그닌의 열 안정성은 예열 단계를 수행함으로써 개선되어, 열적으로 안정화된 리그닌이 얻어진다. 특히, 후속 열처리 동안 용융/팽창을 피하고 형태와 치수를 유지하는 측면에 있어서, 리그닌의 가공성은 예열 단계에 의해 개선된다.
- [0087] 한 실시예에서, 상기 방법은 또한 탄소 재료를 분쇄하여 평균 입자 크기(D_{v50})가 5 μm 내지 25 μm , 바람직하게는 7 내지 15 μm 범위인 분쇄된 탄소 재료를 얻는 단계를 더 포함한다. 비수용성 2차 전지의 음극에서의 활성 재료로서 탄소 재료를 사용하는 경우, 평균 입자 크기가 너무 크지 않은 것이 중요한데, 그렇지 않으면 충전 및 방전이 너무 느릴 수 있기 때문이다. 반면에, 평균 입자 크기가 너무 작으면 표면적이 증가할 것이다. 이는 용량 및 전해질과의 반응성과 같은 전지 특성에 부정적인 영향을 미친다. 평균 입자 크기(D_{v50})는 예를 들어 레이저 회절을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0088] 분쇄는 당업계에 알려진 모든 방법으로 수행할 수 있다. 일부 예로는 커팅 밀, 블레이드 믹서, 볼 밀, 임팩트 밀, 해머 밀 및/또는 제트 밀이 있다. 선택적으로는, 분류 및/또는 체질에 의한 미세/거친 입자 선택이 분쇄 후에 수행될 수 있다.
- [0089] 열처리가 제1 가열 단계와 최종 가열 단계를 포함하는 실시 예에서, 분쇄 단계는 제1 가열 단계 후에 또는 최종 가열 단계 후에 수행될 수 있다. 분쇄는 탈황 처리 전 또는 탈황 처리 후에 수행될 수 있다.
- [0090] 열처리 및 탈황 후, 획득된 탄소 재료는 예를 들어 화학적 기상 증착(CVD)에 의한 탄소 코팅, 피치 코팅, 열 및/또는 화학적 정제(탈황 제외), 추가 열처리, 입자 크기 조정 및 예를 들어 전기화학적 성능을 더욱 개선하기 위한 다른 전극 재료와의 블렌딩과 같은 추가 처리를 거칠 수 있다.
- [0091] 제1 양태에 따른 방법에 의해 획득된 탄소 재료는 리튬 이온 배터리와 같은 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로 사용되는 것이 바람직하다. 음극에서 활성 재료로 사용되는 탄소 재료의 낮은 황 함량으로 인해, 비수용성 2차 전지의 장기 성능과 수명이 개선된다. 또한, 쿨롱 효율이 충분히 높다.
- [0092] 제1 양태에 따른 방법에 의해 획득된 탄소 재료가 음극을 제조하는 데 사용될 때, 이러한 음극을 형성하기 위한 임의의 적합한 방법이 활용될 수 있다. 음극의 형성에서, 탄소 농후 재료는 추가 성분과 함께 처리될 수 있다. 이러한 추가 성분에는 예를 들어, 탄소 재료를 전극으로 형성하기 위한 하나 이상의 결합제, 전도성 재료, 가령, 카본 블랙, 탄소 나노튜브 또는 금속 분말 및/또는 추가 Li 저장 재료, 가령, 흑연 또는 리튬을 포함할 수 있다. 예를 들어, 결합제는 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 카르복시메틸 셀룰로오스, 천연 부타디엔 고무, 합성 부타디엔 고무, 폴리아크릴레이트, 폴리(아크릴산), 알긴산염 등 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있지만, 이들에 국한되지는 않는다. 선택적으로는, 용매, 가령, 예를 들어, 1-메틸-2-피롤리돈, 1-에틸-2-피롤리돈, 물 또는 아세톤이 처리 중에 활용된다.
- [0093] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 비수용성 2차 전지의 음극용 탄소 재료에 관한 것으로, X선 회절을 사용하여 결정된 바와 같이, 탄소 재료는 황 함량이 1.0 내지 5.0 중량% 범위인 생물 기반 탄소 전구체로부터 유래되고, 탄소 재료는 황 함량이 0.8 중량% 미만이며, BET 비표면적이 20 m^2/g 미만이고, c축 방향에서의 평균 결정립 크기 (L_c)가 10 Å 미만이다. 제2 양태에 따른 탄소 재료는 제1 양태에 따른 방법으로 얻을 수 있다. 제2 양태에 따른 탄소 재료는 황 함량이 낮기 때문에 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로 사용하기에 적합하다. 제2 양태에 따른 탄소 재료는 제1 양태를 참조하여 위에서 설명한 바와 같이 추가로 정의될 수 있다.
- [0094] 제3 양태에 따르면, 본 발명은 제1의 양태에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료 또는 제2의 양태에 따른 탄소 재료를 활성 재료로서 포함하는 비수용성 2차 전지용 음극에 관한 것이다. 제3 양태에 따른 음극은 제1 양태를 참조하여 위에서 설명한 바와 같이 추가로 정의될 수 있다.

- [0095] 제4 양태에 따르면, 본 발명은 제1의 양태에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 탄소 재료 또는 제2의 양태에 따른 탄소 재료를 비수용성 2차 전지의 음극에서 활성 재료로서 사용하는 방법에 관한 것이다. 제4 양태에 따른 음극은 제1 양태를 참조하여 위에서 설명한 바와 같이 추가로 정의될 수 있다.
- [0096] **실시예**
- [0097] 실시예 1
- [0098] LignoBoost 공정에서 얻은 2 중량%의 황 함량을 갖는 크라프트 리그닌 분말을 열처리하여 탄소 재료를 얻었다. 열처리를 수행하여 질소 대기에서 먼저 500°C에서 가열한 다음 최종 온도 1000°C까지 증가시켰다. 획득된 탄소 재료를 제트 밀을 사용하여 평균 입자 크기가 15 μm가 되도록 분쇄하기 전에 실온으로 냉각시켰다. 탈황 처리를 수행하여 회전로에서 질소 대기에서 1050°C에서 1시간 동안 초기 가열한 다음 온도를 900°C로 낮추고 대기를 25 부피% 아세틸렌(및 75 부피% 질소)으로 변경하였다. 가열을 2시간 동안 유지하였고 그 후 가스 대기를 질소로 전환하고 탄소 재료를 실온으로 냉각시켰다.
- [0099] 실시예 2
- [0100] LignoBoost 공정에서 얻은 2 중량%의 황 함량을 갖는 크라프트 리그닌 분말을 열처리하여 탄소 재료를 얻었다. 열처리를 먼저 500°C에서 수행한 다음 질소 대기에서 최종 온도를 1000°C까지 증가시켰다. 획득된 탄소 재료를 제트 밀을 사용하여 평균 입자 크기가 10 μm가 되도록 분쇄하기 전에 실온으로 냉각시켰다. 탈황 처리를 5% 수소 가스를 포함하는 질소 대기에서 유동층 반응기에서 900°C에서 2시간 동안 수행하였다. 탈황 후에, 탄소 재료를 질소 대기 하에서 실온으로 냉각시켰다.
- [0101] 실시예 3
- [0102] LignoBoost 공정에서 얻은 2 중량%의 황 함량을 갖는 크라프트 리그닌 분말을 열처리하여 탄소 재료를 얻었다. 열처리를 먼저 500°C에서 수행하였다. 획득된 탄소 재료를 제트 밀을 사용하여 평균 입자 크기가 10 μm가 되도록 분쇄하기 전에 실온으로 냉각시켰다. 탈황 처리를 40% 수소 가스를 포함하는 질소 대기에서 1050°C에서 2시간 동안 회전로 반응기에서 수행하였다. 탈황 후에, 탄소 재료를 질소 대기 하에서 실온으로 냉각시켰다.
- [0103] 실시예 4 - 비교
- [0104] 탄소 재료를 위에 기술된 실시예 1에 설명된 대로 생성시켰지만, 탈황 처리는 생략되었다.
- [0105] 실시예 1-4에서 획득된 탄소 재료를 분석하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. BET 비표면적을 질소를 사용하여 결정하였다. 참 밀도를 피크노미터를 사용하여 헬륨으로 측정하였다. 황 함량, H/C 비율 및 O/C 비율을 플래시 연소를 사용하여 유기 원소 분석을 사용하여 결정하였다. Lc 값 및 d₀₀₂ 값을 광각 X선 회절을 사용하여 결정하였다.
- [0106] 실시예 5
- [0107] 이 실시예에서, 전극을 실시예 1, 2 및 4에서 획득된 탄소 재료 분말로부터 제조하였다. 전극을 다음과 같이 제조하였다: 82 중량% 탄소 분말을 1-메틸-2-피롤리돈에 용해된 8 중량% 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 결합제와 혼합하고, 이 혼합물을 닥터 블레이드 공정에 의해 Cu 호일에 코팅하고, 건조시켰다. 전해질로서 에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트(중량 기준 1:1)에 용해된 1M LiPF₆ 및 유리 섬유 분리막을 사용하여, 실험실형 3전극 셀을 탄소 전극으로부터 제조하였는데, 각각의 셀은 탄소 전극, Li 금속 카운터 전극 및 Li 금속 기준 전극을 포함한다. 셀을 74.4 mA/g(AM)의 특정 전류를 사용하여 0 mV 대 Li/Li⁺ 및 1.5 V 대 Li/Li⁺ 사이로 정전류로 충전 및 방전시켰는데, 여기서 g(AM)은 전극의 활성 재료 질량을 나타낸다. 충전 및 방전 용량과 초기 쿨롱 효율을 평가하였다. 실시예 1, 2 및 4로부터 획득된 탄소 재료에 대한 결과는 표 1에 요약되어 있다.

[0108] 표 1

실 시 예	D _{V50} (μm)	표면적 (m^2/g)	He 참 밀도 (g/cm^3)	황 함량 (중량%)	H/C	O/C	D ₀₀₂ (Å)	Lc (Å)	충전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	쿨롱 효율 (%)
1	15	1.1	1.47	0.17	0.0028	0.012	3.7	9.0	354	289	82
2	10	ND	ND	0.59	0.004	ND	ND	ND	636	430	67
3	10	ND	ND	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	12	ND	2.02	0.97	0.004	0.033	3.7	9.1	635	401	63

[0109]

[0110]

본 발명의 상기 상세한 설명을 고려하면, 다른 수정예 및 변형예가 해당 분야의 숙련자에게 명백해질 것이다. 그러나, 이러한 상이한 수정예 및 변형예는 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고도 이루어질 수 있다는 것이 명백해야 한다.