



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118234681 A

(43) 申请公布日 2024.06.21

(21) 申请号 202280075286.2

(22) 申请日 2022.11.14

(30) 优先权数据

102021130581.0 2021.11.23 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/081768 2022.11.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/094199 DE 2023.06.01

(71) 申请人 尼邦科恩迈尔特种石墨集团有限
责任公司

地址 德国

(72) 发明人 T·科恩迈尔 D·克莱恩

(74) 专利代理机构 深圳市百瑞专利商标事务所
(普通合伙) 44240

专利代理师 金辉

(51) Int.Cl.

C01B 32/05 (2006.01)

C01B 32/205 (2006.01)

C01B 32/97 (2006.01)

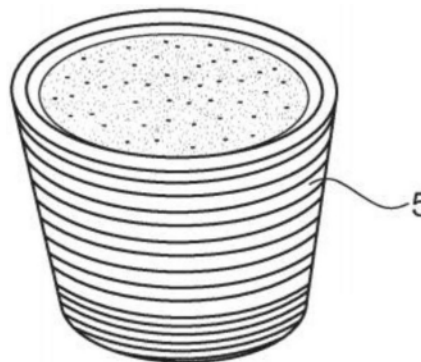
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

用于生产多孔碳或石墨的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于生产多孔碳或石墨的方法。本发明的目的是提供一种易于实施的方法,所述方法用于从可再生原材料经济地生产多孔碳或石墨,所述方法允许机械后加工以生产用作建筑元件、模具或容器的任何模制部件。该目的是通过以下实现:将粉碎干燥的或经干燥的小麦或大米淀粉填充到模具/容器(1)中作为压实的块体(2);压缩/压实模具/容器(1)中的块体(2);通过在氧化或惰性气氛中将窑中填充的模具/容器(1)中的块体(2)加热至170°C-450°C的第一温度水平来启动收缩过程;在延长的时间段内稳定经加热的块体(2);然后在保护气体下以加热斜坡进一步在窑中缓慢加热块体(2),至第二温度水平>1000°C进行碳化或至>2500°C进行石墨化,以形成尽可能压实的坯件(5);以及从模具/容器中取出压实的坯件(5)。



1. 一种用于简单地生产具有均匀和坚硬结构的多孔碳或石墨的方法,其特征在于:
 - 将粉碎干燥的或经干燥的小麦、玉米、大米或其他淀粉引入模具/容器(1)中,
 - 通过作用在块体(2)上的均匀或脉冲的压力作用来压缩/压实容器(1)中的块体(2),在模具/容器(1)中产生压实的块体(2),
 - 通过在氧化或惰性气氛中将窑中填充的模具/容器(1)中的压实的块体(2)在5°C的步长中加热至170°C-450°C的第一温度水平,启动收缩过程,进一步进行块体(2)的压缩/压实,
 - 在>1h的时间段内稳定经加热的块体(2),
 - 在保护气体下以~1°C/min的加热斜坡在窑中进一步缓慢加热块体(2),至第二温度水平>1000°C进行碳化或至>2500°C进行石墨化,以形成极其压实的坯件(5),以及
 - 从模具/容器中取出压实的坯件(5)。
2. 一种用于简单地生产具有均匀和坚硬结构的多孔碳或石墨的方法,其特征在于:
 - 将粉碎干燥的或经干燥的小麦、玉米、大米或其他淀粉引入模具/容器(1)中,
 - 通过作用在块体(2)上的均匀或脉冲的压力作用来压缩/压实容器(1)中的块体(2),产生压实的块体(2),
 - 通过将压实的块体(2)加热至约190°C的起始温度,然后在数小时内进行冷却过程,并将压实的块体(2)重新无级加热至210-230°C,启动收缩过程,进一步进行块体(2)的压缩/压实,
 - 在>1h的延长时间内稳定经加热的块体(2),
 - 在保护气体下以~1°C/min的加热斜坡在窑中进一步缓慢加热块体(2),至第二温度水平>1000°C进行碳化或至>2500°C进行石墨化,以形成极其压实的坯件(5),以及
 - 从模具/容器中取出压实的坯件(5)。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,将糖或油作为粘合剂混合到小麦或大米淀粉中。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,将另外的可石墨化材料混合到所述小麦或大米淀粉中,或混合到有糖或油(食用油)的混合物中。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所混合的另外的可石墨化材料是耐高温聚合物、炭黑、石墨粉、天然石墨和/或PVA(聚乙烯醇)粘合剂。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,将天然纤维材料与小麦或玉米淀粉或混合物混合,所述天然纤维材料例如棉花、纸浆、竹子、大麻等。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,填充到模具/容器(1)中的块体(2)的压缩/压实是通过产生作用在块体(2)上的均匀的压力,例如通过用重物对放置在块体(2)上的板进行额外负载;或通过振动或摇动模具/容器(1);或通过横向或从下方作用在块体(2)上的硬脉冲,例如通过撞击模具/容器(1)来进行的。
8. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,对于碳化,分阶段加热所述块体(2),其中在每50°C至100°C阶段插入~30至120分钟的暂停。
9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,使用稀有气体氦气、氖气、氩气、氪气、氙气或氡气作为保护气体。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述碳化/石墨化在>500毫巴的压力

下进行。

11. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于, 使用聚四氟乙烯的模具/容器(1)和/或在引入所述块体之前, 用布(4)在所述模具/容器(1)做衬里。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法, 其特征在于, 将根据本发明生产的石墨的坯件(5)在30毫巴的压力下, 在有SiO的供应和氩气作为载气的情况下, 在 $>1200^{\circ}\text{C}$ 的温度下的窑中转化为SiC。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其特征在于, 在约 1520°C 的温度下进行向SiC的转化。

用于生产多孔碳或石墨的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产具有均匀和坚硬结构的多孔碳或石墨的方法,该方法适用于生产成型件的机械加工。

背景技术

[0002] 碳材料通常通过研磨焦炭、炭黑或石墨,直到达到具有所需粒度的颗粒或粉末来生产。这些颗粒不能通过简单的压缩成型来重塑,因此颗粒与合适的粘合剂(如热塑性塑料)混合。随后将该混合物均化,并通过压缩成型将其制成所需形状。相应生产的成型件(也称为粉末压坯)最后在高温下在合适的气氛下在窑中碳化/石墨化。

[0003] 在碳化/石墨化之后,可以进行机械加工以生产碳或石墨组分。

[0004] 应当理解,由于所使用的起始材料是相当昂贵的,所描述的生产操作是非常精细的。

[0005] CN 113 620 272A公开了一种用于生产石墨电池电极的方法,其中淀粉和炭黑首先以规定的比例机械且均匀地相互混合。随后将混合物填充到坩埚中,并在200-600°C的隔焰窑中稳定3-8小时。最后,在800-1600°C的氮气气氛中碳化混合物,在1-3小时内生成炭黑基碳微球,然后冷却至室温。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的是提供一种易于实现的方法,该方法用于从可再生原材料经济地生产具有均匀和坚硬结构的多孔碳或石墨,该方法允许随后的机械加工以生产用作建筑元件、铸造模具或容器的任何所需的成型件,该成型件可以以简单的方式转化为SiC成型件。

[0007] 本发明的目的是通过以下的方法步骤实现的:

[0008] -将粉碎干燥的或经干燥的小麦、玉米、大米或其他淀粉引入模具/容器中,

[0009] -通过作用在块体上的均匀或脉冲的压力作用来压缩/压实容器中的块体,在模具/容器中产生压实的块体,

[0010] -通过在氧化或惰性气氛中将窑中填充的模具/容器中的压实的块体在5°C的步长中缓慢加热至170°C-450°C的第一温度水平,启动收缩过程,进一步进行块体的压缩/压实,

[0011] -在>1h的延长时间内稳定坯件,

[0012] -在保护气体下以~1°C/min的加热斜坡在窑中进一步缓慢加热坯件,至第二温度水平>1000°C进行碳化或至>2500°C进行石墨化,以形成极其压实的坯件,以及

[0013] -从模具/容器中取出压实的坯件。

[0014] 本发明的目的还通过以下的方法步骤来实现:

[0015] -将粉碎干燥的或经干燥的小麦、玉米、大米或其他淀粉引入模具/容器中,

[0016] -通过作用在块体上的均匀或脉冲的压力作用来压缩/压实容器中的块体,在模具/容器中产生压实的块体,

- [0017] -通过将压实的块体加热至约190°C的起始温度,然后在数小时内进行冷却过程,并将压实的块体重新无级加热至210-230°C,启动收缩过程,进一步进行块体的压缩/压实,
- [0018] -在>1h的延长时间内稳定经加热的块体,
- [0019] -在保护气体下以~1°C/min的加热斜坡在窑中进一步缓慢加热块体,至第二温度水平>1000°C进行碳化或至>2500°C进行石墨化,以形成极其压实的坯件,以及
- [0020] -从模具/容器中取出压实的坯件。
- [0021] 缓慢加热至第一温度水平优选在5°C的步长进行,步长之间的等待时间为约8小时。
- [0022] 小麦、玉米或大米淀粉也可以与作为粘合剂的糖或植物油混合。
- [0023] 在另一种配置中,将小麦或大米淀粉的混合物与糖或油(食用油)和/或作为另外的外来物质的另外的可石墨化材料混合。
- [0024] 候选的可石墨化材料包括例如耐高温聚合物、炭黑、石墨粉、天然石墨和/或PVA(聚乙烯醇)粘合剂。
- [0025] 最后,还可以混合天然纤维材料,例如棉花、纸浆、竹子、大麻等。
- [0026] 在本发明的延续中,填充到模具/容器中的块体的压缩/压实是通过产生作用在块体上的均匀的压力,例如通过用重物对放置在块体上的板进行额外负载;或通过振动(例如,用振动板或其他振动设备)或摇动模具/容器;或通过横向或从下方作用在块体上的硬脉冲,例如通过撞击模具/容器来进行的,以得到压实的成型件。
- [0027] 通过在顶部负载重物,也可以在加热期间进行块体的压缩/压实。
- [0028] 碳化/石墨化的加热斜坡应为~1°C/min或更低,并且在每50°C至100°C阶段应插入~30至120分钟的暂停,使材料松弛,同时使气体(例如空气或水蒸气)扩散出去,而不会损坏结构。
- [0029] 加热斜坡和加热阶段的具体选择也取决于该过程期间的压力,因此可以在更高的压力下整体更快地进行加热。
- [0030] 候选的保护气体包括稀有气体氦气、氖气、氩气、氪气和氙气。
- [0031] 优选在>500毫巴的压力下进行碳化/石墨化。
- [0032] 优选使用聚四氟乙烯(最高达不超过250°C的温度)或其他合适材料的模具/容器,以便于容易地取出模具;另一种可能是在引入块体之前用布在模具/容器做衬里。
- [0033] 根据本发明生产的石墨的坯件5可以在30毫巴的压力下,在有SiO₂的供应和氩气作为载气的情况下,在>1200°C的温度下的窑中容易地转化为SiC,优选温度为约1520°C。

附图说明

- [0034] 下面使用示例性实施例更详细地阐述本发明。在相关的附图中,
- [0035] 图1a示出了填充有小麦淀粉和外来物质的混合物的模具/容器;
- [0036] 图1b示出了碳化后的填充的容器;
- [0037] 图2示出了用布衬里的容器;
- [0038] 图3示出了第一次加热至250°C后,小麦淀粉、作为外来物质的糖和食用油产生的碳化块体;
- [0039] 图4示出了在1600°C下3小时后的坯件,其中以1°C/min的加热斜坡加热,在200°C、

400°C和500°C下每次保持120分钟;和

[0040] 图5示出了根据图4的坯件在两侧(外侧和内侧)车削后完成为成型件。

具体实施方式

[0041] 本发明的方法最初包括以下步骤:

[0042] 将粉碎/颗粒状干燥的或经干燥的小麦或大米淀粉作为压实的块体2引入模具/容器1中,然后在模具/容器1中进行块体2的压实步骤(图1a)。为此,填充到模具/容器1中的块体2通过产生作用在块体2上的均匀压力,例如通过用重物对放置在块体2上的板进行额外负载;或通过振动(例如,用振动板或其他振动设备)或摇动模具/容器;或通过横向或从下方作用在块体2上的硬脉冲,例如通过撞击模具/容器1而被压实,以得到压实的块体2。

[0043] 或者,可以将粘合剂混合到小麦或玉米淀粉中。

[0044] 用于生产混合物的特别合适的粘合剂是糖或油,例如食用油。

[0045] 小麦或大米淀粉块体2也可以与糖或油(食用油)和/或另外的可石墨化材料混合。

[0046] 候选的另外的可石墨化材料包括例如耐高温聚合物、炭黑、石墨粉、天然石墨和/或PVA(聚乙烯醇)粘合剂。

[0047] 最后,还可以混合天然纤维材料,例如棉花、纸浆、竹子、大麻等。

[0048] 随后,通过在氧化或惰性气氛中或在 $>170^{\circ}\text{C}$ 将窑中填充的模具/容器1中的压实的块体或经压实的块体2加热至 170°C - 450°C 的第一温度水平,并在较长时间内稳定模具/容器1中的块体2,启动收缩过程。在这种情况下,根据块体2的量,在 >1 小时的时间段内进行稳定。图1b示出了在第一次热处理后的至少部分碳化的块体3,图3示出了从模具/容器1中取出后的至少部分碳化的块体3的不同视图。

[0049] 或者,收缩过程也可以通过将压实的块体2快速加热至约 190°C 的起始温度,然后在数小时内进行冷却过程,并将压实的块体重新缓慢无级加热至 210 - 230°C 来启动。

[0050] 在最好的情况下,收缩过程可以通过在 $\sim 180^{\circ}\text{C}$ 和 230°C 分阶段缓慢加热来启动。

[0051] 模具/容器1可以由耐温塑料聚合物或其他材料组成,以允许经稳定的块体3容易地被取出;另一种可能是在引入块体之前用布4在模具/容器1做衬里(图2)。

[0052] 在接下来的步骤中,在保护气体下以加热斜坡在窑中加热至少部分碳化的块体3,至第二温度水平 $>1000^{\circ}\text{C}$ 进行碳化或至 $>2500^{\circ}\text{C}$ 进行石墨化,以形成极其压实的坯件5,之后可以从模具/容器1中取出坯件5。候选的保护气体包括稀有气体氦气、氖气、氩气、氪气、氙气和氡气。原则上,也可以使用 N_2 。

[0053] 应理解,坯件5也可以在碳化/石墨化之前从模具/容器1中取出,并在窑中进行热处理。

[0054] 例如,用于坯件5的碳化或石墨化的加热斜坡应为 $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或更低,并在每 50°C 至 100°C 阶段应插入 ~ 30 至 120 分钟的暂停,使材料松弛,同时使气体(例如空气或水蒸气)扩散出去,而不会损坏结构。优选在 >500 毫巴的压力下进行碳化/石墨化。

[0055] 应理解,根据坯件的质量,也可能出现不同的斜面。

[0056] 图4示出了在 1600°C 的最终温度下经过约3小时的热处理后的坯件5,其中加热斜率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 200°C 、 300°C 、 400°C 和 500°C 下每次保持120分钟。

[0057] 图5示出了根据图4的坯件5,在通过车削对两侧(外侧和内侧)进行机械加工后,完

成为成型件6。

[0058] 根据本发明生产的石墨的坯件5也可以容易地转化为SiC。可以在 $>1200^{\circ}\text{C}$ 的温度下的窑中以常规方式进行向SiC的转化,其中有SiO的供应和氩气作为载气,压力为30毫巴。此操作的优选温度为 1520°C 。也可以在高压下(例如950毫巴)进行向SiC的转化。当时所使用的压力对转化的均匀性和速率有影响。

[0059] 原则上,当在窑中碳化/石墨化时,也可以额外地供应含碳气体,从而额外地压实成型件6。

[0060] 用于生产多孔碳或石墨的方法

[0061] 附图标记列表

[0062] 1 模具/容器

[0063] 2 压实的块体

[0064] 3 碳化的块体

[0065] 4 布

[0066] 5 坯件

[0067] 6 成型件

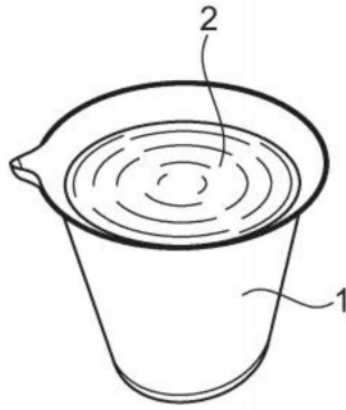


图1a

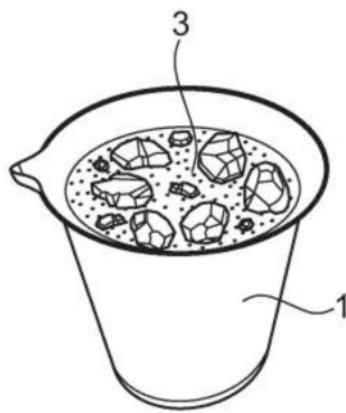


图1b

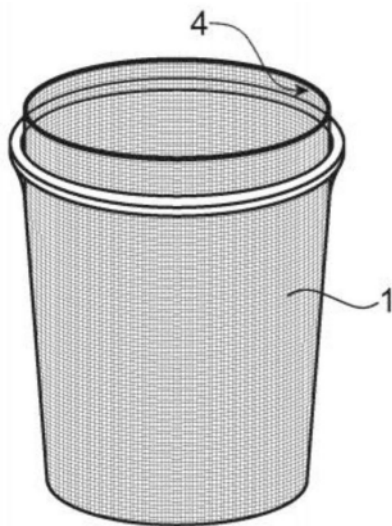


图2

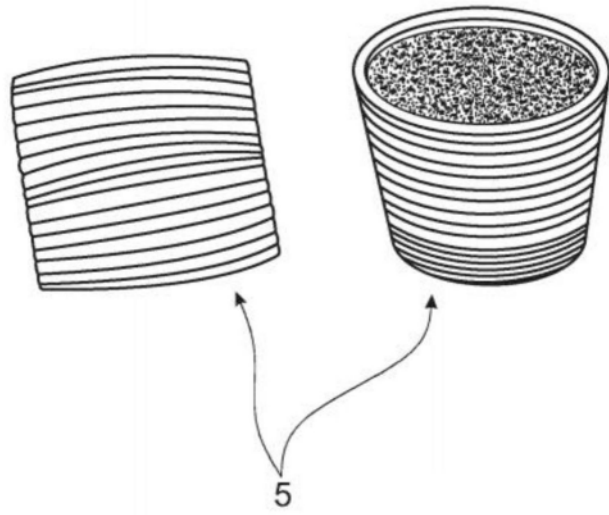


图3

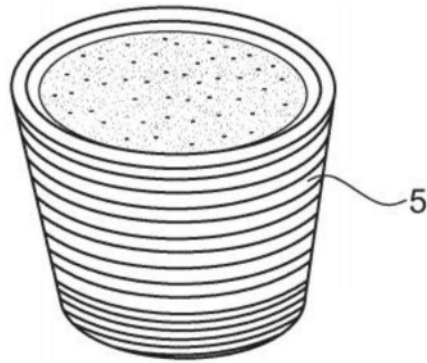


图4

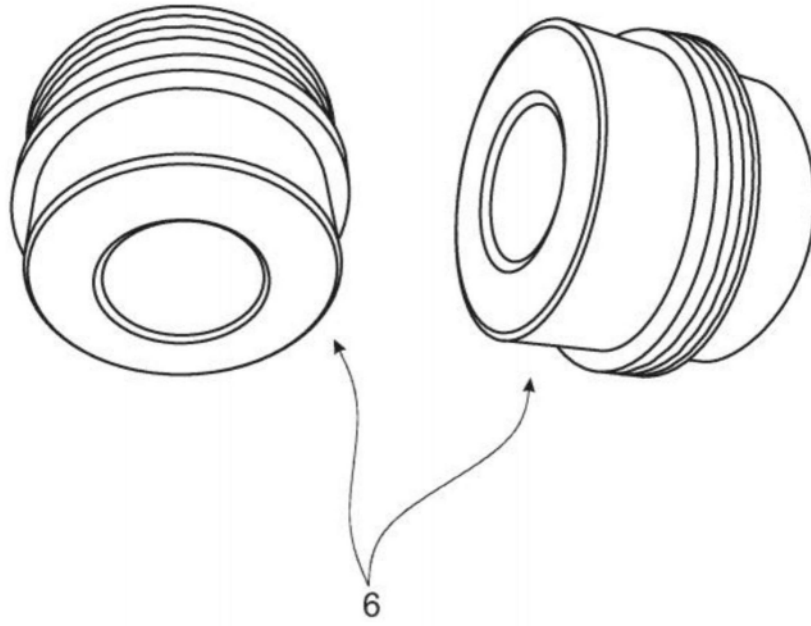


图5