



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119173473 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 20

(21) 申请号 202380031782.2

(22) 申请日 2023.04.03

(30) 优先权数据

2250425-2 2022.04.04 SE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/053332 2023.04.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/194867 EN 2023.10.12

(71) 申请人 斯道拉恩索公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 V·奥尔森 U·斯托克威尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 詹承斌

(51) Int.Cl.

C01B 32/05 (2017.01)

C07G 1/00 (2011.01)

C08H 7/00 (2011.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

用于从木质素制备碳的方法

(57) 摘要

本发明涉及包括以下步骤的用于制备碳的方法：提供具有少于200ppm的总金属含量的木质素以在从300°C和1500°C的范围中的一个或多个温度下进行热处理以获得碳。本发明还涉及具有在800ppm以下的总金属含量的碳；包含所述碳作为活性材料的用于二次电池的负极；以及所述碳在二次电池的负极中作为活性材料的用途。

1. 用于制备碳的方法,其中所述方法包括以下步骤:
 - i) 提供具有少于200ppm的总金属含量的木质素;
 - ii) 使所述木质素在从300°C和1500°C的范围中的一个或多个温度下经历热处理,其中所述热处理进行持续从30分钟至10小时的总时间,以获得碳。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤i)中提供的木质素具有少于15ppm的铁含量。
3. 根据权利要求1或2任一项所述的方法,其中步骤i)中提供的木质素具有少于10ppm的锰含量。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中步骤i)中提供的木质素具有少于17ppm的铝含量;少于16ppm的钙含量;少于10ppm的钾含量;少于42ppm的镁含量;以及少于30ppm的钠含量。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中步骤i)中提供的木质素为硫酸盐木质素。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的方法,其中所述木质素呈颗粒的形式提供并且其中木质素颗粒的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有少于0.2mm的直径。
7. 根据权利要求1-6所述的方法,其中步骤i)中提供的木质素通过包括以下的步骤的方法提供:
 - a) 提供呈固体形式的木质素;
 - b) 提供具有在6以下的pH的酸性水溶液;
 - c) 将所述木质素沉浸在所述酸性水溶液中持续至少15分钟,其中在沉浸期间酸性水溶液的温度在从40°C至100°C的范围中,以将金属从木质素移除至所述酸性水溶液,使得获得具有少于200ppm的总金属含量的纯化的木质素;
 - d) 将获得的纯化的木质素从所述酸性水溶液分离;以及
 - e) 任选地洗涤分离的纯化的木质素,其中木质素在所述方法的所有步骤期间保持呈固体形式。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述酸性水溶液中的酸的总量在从0.1至6重量%的范围中,基于沉浸在所述酸性水溶液中的木质素的干重计。
9. 根据权利要求7-8任一项所述的方法,其中所述酸性水溶液包含至少一种有机酸。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述至少一种有机酸选自甲酸和草酸。
11. 根据权利要求7-10任一项所述的方法,其中步骤d)中的分离使用过滤进行。
12. 根据权利要求7-11任一项所述的方法,其中步骤c-d和任选地e)重复至少一次。
13. 根据权利要求7-12任一项所述的方法,其中使分离的木质素经历用水溶液洗涤。
14. 根据权利要求7-13任一项所述的方法,其中所述方法包括干燥分离的并且任选地洗涤的木质素的额外的步骤。
15. 根据权利要求1-14任一项所述的方法,其中步骤ii)包括初步加热步骤,随后是最终加热步骤。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中初步加热步骤ii)在400°C和800°C之间的温度下进行持续至少30分钟。
17. 根据权利要求15或16任一项所述的方法,其中所述初步加热步骤在惰性气氛中进行。
18. 根据权利要求15-17任一项所述的方法,其中所述最终加热步骤在800°C和1500°C

之间的温度下进行持续至少30分钟。

19. 根据权利要求15-18任一项所述的方法, 其中所述最终加热步骤在惰性气氛中进行。

20. 根据权利要求1-19任一项所述的方法, 其中获得的碳具有少于800ppm的总金属含量。

21. 根据权利要求1-20任一项所述的方法, 其中获得的碳具有少于60ppm的铁含量。

22. 根据权利要求1-21任一项所述的方法, 其中获得的碳具有少于40ppm的锰含量。

23. 根据权利要求1-22任一项所述的方法, 其中获得的碳具有少于70ppm的铝含量; 少于60ppm的钙含量; 少于40ppm的钾含量; 少于170ppm的镁含量; 以及少于120ppm的钠含量。

24. 从木质素获得的碳, 其中所述碳具有少于800ppm的总金属含量。

25. 根据权利要求24所述的从木质素获得的碳, 其中所述碳具有少于60ppm的铁含量。

26. 根据权利要求24或25任一项所述的从木质素获得的碳, 其中所述碳具有少于40ppm的锰含量。

27. 根据权利要求24-26任一项所述的从木质素获得的碳, 其中所述碳具有少于70ppm的铝含量; 少于60ppm的钙含量; 少于40ppm的钾含量; 少于170ppm的镁含量; 以及少于120ppm的钠含量。

28. 用于非水性二次电池的负极, 其包含通过根据权利要求1-23任一项所述的方法可获得的碳作为活性材料。

29. 通过根据权利要求1-23任一项所述的方法可获得的碳在二次电池的负极中作为活性材料的用途。

用于从木质素制备碳的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于从木质素制备碳的方法,其中木质素具有少于200ppm的总金属含量。此外,本发明涉及从木质素获得的并且具有在800ppm以下的总金属含量的碳,所述碳适用于能量储存应用中,原因是低金属含量。

背景技术

[0002] 碳富集的材料可用于各种末端用途,诸如生物炭、活性炭和能量储存材料。当今大多碳富集的材料是从基于化石的前体生产的。

[0003] 将期望使用木质素作为基于化石的含有碳的材料的替代。木质素(芳族聚合物)为例如木材中的主要成分,并且为地球上仅次于纤维素的最丰富的碳来源。近年来,随着从制浆过程中提取高度纯化的、固体和特别(particularized,微粒)形式的木质素的技术的开发和商业化,作为目前源自于石化工业的主要的芳族化学前体的可能的可再生替代品,其引起了极大的关注。

[0004] 碳富集的材料的一种用途为作为二次电池诸如锂离子电池中的负极。石墨(天然或合成石墨)如今被惯常地作为大多锂离子电池中的负极的材料利用。石墨的替代为无定形碳材料,诸如硬碳(不可石墨化的无定形碳)和软碳(可石墨化的无定形碳),其缺乏长程石墨有序性。无定形碳可作为单一活性电极材料使用或与石墨(和/或其它活性材料)混合使用并且可源自木质素。源自木质素的无定形碳典型地为不可石墨化的,即硬碳。

[0005] 如今,木质素的最商业性关联的来源为硫酸盐(kraft)木质素。该木质素从硬木或软木通过硫酸盐工艺获得。使用例如膜过滤或超滤可将所述木质素从碱性黑液分离。LignoBoost为一种惯常的分离工艺并且描述在例如W02006031175A1中。在该工艺中,通过降低pH水平(通常地通过添加二氧化碳)将木质素从碱性黑液沉淀,并且随后过滤出。在下一步骤中在酸性条件下将木质素滤饼重新浆化(惯常地使用硫酸)并且进行洗涤。所述沉淀的洗涤的木质素可被直接使用或进一步干燥。

[0006] 黑液作为来自硫酸盐工艺的副产品容易可得,并且由此为成本高效的木质素来源。然而,由于黑液含有一定量的金属,所述金属大多源自木材和源自在制浆过程期间使用的蒸煮化学品,从黑液沉淀的木质素会也含有一定量的金属。一般地,木质素会包含相对高水平的钠和钾以及较低量的其它金属诸如铝、钙、铁、镁和锰。木质素可还包含微量的其它金属。

[0007] 在分离过程期间通过酸性洗涤步骤可将一些金属(诸如钠和钾)在很大程度上从沉淀的木质素移除。然而更难将其它金属诸如铁从沉淀的木质素移除。

[0008] 对于用于诸如能量储存应用的应用中的碳富集的材料,存在严格的纯度要求。因此重要的为用于制备旨在用于那些应用的碳的木质素的纯度水平充分地高。特别是,所述木质素的金属含量需要充分地低。存在于木质素中的任何金属会在碳化之后残留,并且由此还存在于碳富集的材料中。所述金属可例如干扰碳富集的材料的功能性,诸如电化学性质和长期循环性能。具体地,如果存在于涉及从木质素获得的碳富集的材料中,能量储存应

用中,过渡金属诸如铁和锰可对能量储存装置的长期稳定性具有消极的影响。认为这由在充电和放电期间过渡金属的沉淀导致,以及还由通过经由过渡金属催化进而反应的电解质的分解导致。

[0009] 此外,在木质素的碳化期间存在的金属可还催化导致获得的碳富集的材料的结构的改变的过程。当碳富集的材料旨在用于诸如能量储存装置和电容器的应用(其中碳结构对于实现装置的适当运作重要)中时,维持碳结构特别的重要。

[0010] 木质素可还通过不同的分级分离方法诸如有机溶剂工艺或水解木质素获得。然而与硫酸盐工艺相比,对于生产木质素而言有机溶剂工艺的商业利益较低。

[0011] 将金属从木质素移除的各种尝试已被进行。对于这些方法而言的共同点为其相当复杂,涉及许多额外的加工步骤;和/或其在金属移除效率方面不充分地高效导致不充分的纯度水平和/或长洗涤时间。

[0012] KR101451299 B1公开了这样的方法,其中将木质素重复地溶解和沉淀以获得具有低灰分含量的木质素。然而,需要许多额外的工艺步骤。

[0013] W02020013752 A1公开了将木质素溶解在酸性水性溶剂中的方法。通过相分离获得两相系统,其中一个相为富木质素相,并且另一相缺乏木质素并且包含从木质素提取的金属阳离子。然而需要许多额外的工艺步骤。

[0014] 由此,存在着针对用于制备碳的改善的方法的需要,所述碳具有充分地低的金属含量使得所述碳适用于能量储存应用中。此外,所述方法应为成本高效的并且与大规模制造相容。

发明内容

[0015] 本发明的目的为提供用于从木质素制备碳的改善的方法,该方法消除或减轻了现有技术方法的至少一些缺点。

[0016] 本发明的进一步目的为提供用于从木质素制备碳的方法,其中所述碳具有充分地低的金属含量使其适用于能量储存应用中,诸如二次电池诸如锂离子电池的负极中的硬碳活性材料。

[0017] 本发明的进一步目的为提供用于从木质素制备纯化的碳的方法,该方法与大规模制造相容。

[0018] 上文提及的目的以及本领域技术人员根据本发明会意识到的其它目的,通过本发明的各方面被实现。

[0019] 根据第一方面,本发明涉及用于制备碳的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0020] i) 提供具有少于200ppm的总金属含量的木质素;

[0021] ii) 使所述木质素在从300°C和1500°C的范围中的一个或多个温度下经历热处理,其中所述热处理进行持续从30分钟至10小时的总时间,以获得碳。

[0022] 根据第一方面的本发明的方法基于以下的出人意料的认识:通过具有少于200ppm的总金属含量的木质素的碳化可实现适用于能量储存应用中的碳。由于木质素中的金属含量低,从所述木质素获得的碳中的金属含量也低。特别是,所获得的碳中的铁和/或锰的含量低。

[0023] 所述具有少于200ppm的总金属含量的木质素优选地通过包括以下步骤的方法获

得:

[0024] a) 提供呈固体形式的木质素;

[0025] b) 提供具有在6以下的pH的酸性水溶液;

[0026] c) 将所述木质素沉浸在所述酸性水溶液中持续至少15分钟,其中在沉浸期间酸性水溶液的温度在从40°C至100°C的范围中,以将金属从木质素移除至酸性水溶液,使得获得所述具有少于200ppm的总金属含量的纯化的木质素;

[0027] d) 将获得的纯化的木质素从酸性水溶液分离;以及

[0028] e) 任选地洗涤分离的纯化的木质素

[0029] 其中木质素在所述方法的所有步骤期间保持呈固体形式。

[0030] 已出人意料地发现,通过将木质素在从40°C至100°C的范围中的温度下沉浸在酸性水溶液中持续至少15分钟,可将金属从木质素移除。这能够实现用于纯化木质素的方法,所述方法快速并且包括少的额外的方法步骤。所述方法由此与大规模制造相容。

[0031] 根据第二方面,本发明涉及从木质素获得的碳,其中所述碳具有少于400ppm的总金属含量。

[0032] 根据第二方面的碳可优选地用于能量应用中,诸如二次电池的负极中的活性材料。碳中金属的低含量提供了改善的电化学性质,诸如充电/放电容量和长期循环性能。

[0033] 根据第三方面,本发明涉及包含通过根据第一方面的方法可获得的碳作为活性材料的用于非水性二次电池的负极。

[0034] 根据第四方面,本发明涉及通过根据第一方面的方法可获得的碳在二次电池诸如锂离子电池的负极中作为活性材料的用途。

具体实施方式

[0035] 在整个本说明书术语“木质素”旨在指可用作用于制造碳材料的碳来源的任何种类的木质素。所述木质素的实例为但不限于从植物原材料诸如木材获得的木质素,例如软木木质素、硬木木质素和来自环状(annular)植物的木质素。木质素还可为化学性改性的。

[0036] 优选地,在被用于根据本发明的工艺中之前木质素已被纯化或分离。在被用于根据本发明的工艺中之前可将木质素从黑液分离并且任选地进一步纯化。纯化典型地使得木质素的纯度为至少90%、优选地至少95%、更优选地至少98%,基于木质素材料的干重计。由此,根据本发明的工艺使用的木质素材料优选地含有少于10%、优选地少于5%、更优选地少于2%杂质,诸如纤维素、碳水化合物和无机化合物,基于木质素材料的干重计。

[0037] 木质素可通过不同的分级分离方法诸如有机溶剂工艺或硫酸盐工艺获得。优选地,本发明的方法中使用的木质素为硫酸盐木质素,即通过硫酸盐工艺获得的木质素。优选地,所述硫酸盐木质素从硬木或软木获得,最优选地从软木获得。

[0038] 木质素可通过使用W02006031175 A1中公开的惯常地被称为LignoBoost工艺的工艺获得。典型地,该工艺涉及这样的步骤:通过酸化进行的木质素从碱性黑液的沉淀;沉淀的木质素的分离;和在酸性条件下至少一次重新浆化木质素。可将获得的木质素干燥和粉碎并且由此作为固体颗粒提供。通过这种方法获得的木质素典型地具有在从500ppm至5000ppm的范围中的总金属含量,主要地源自木材来源和在制浆过程期间添加的蒸煮化学品。获得的木质素的pH典型地在从3至4的范围中,并且硫含量为典型地约1-3重量%。

[0039] 根据第一方面的方法的步骤i) 涉及提供具有少于200ppm的总金属含量的木质素。如本文中使用的术语“总金属含量”指存在于木质素中的金属的总量。典型地,这些金属为钠、钾、镁、钙、铝、铁和锰。可还存在微量的其它金属。金属含量可通过使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)的无机元素分析确定。总金属含量通过总结所有单个金属的量确定。根据本发明的第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素具有少于200ppm、优选地少于150ppm和更优选地少于100ppm的总金属含量。

[0040] 根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素可还具有少于15ppm、优选地少于10ppm的铁含量。

[0041] 根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素可还具有少于10ppm、优选地少于6ppm的锰含量。

[0042] 根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素可还具有少于17ppm、或少于13ppm的铝含量;少于16ppm、或少于10ppm的钙含量;少于10ppm、或少于5ppm的钾含量;少于42ppm、或少于25ppm的镁含量;以及少于30ppm、或少于15ppm的钠含量。

[0043] 在替代的实施方式中,根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素可具有在从0至200ppm诸如从0.1至200ppm的范围中、优选地在从0至150ppm诸如从0.1至150ppm的范围中、和更优选地在从0至100ppm诸如从0.1至100ppm的范围中的总金属含量。

[0044] 在替代的实施方式中,根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素可具有在从0至15ppm、或从0至10ppm、或从0.1至15ppm、或从0.1至10ppm的范围中的铁含量。

[0045] 在替代的实施方式中,根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素可具有在从0至10ppm、或从0至6ppm、或从0.1至10ppm、或从0.1至6ppm的范围中的锰含量。

[0046] 在替代的实施方式中,步骤i) 中提供的可具有在从0至17ppm、或从0至13ppm的范围中的铝含量;在从0至16ppm、或从0至10ppm的范围中的钙含量;在从0至10ppm、或从0至5ppm的范围中的钾含量;在从0至42ppm、或从0至25ppm的范围中的镁含量;以及在从0至30ppm、或从0至15ppm的范围中的钠含量。

[0047] 在替代的实施方式中,步骤i) 中提供的木质素可具有在从0.1至17ppm、或从0.1至13ppm的范围中的铝含量;在从0.1至16ppm、或从0.1至10ppm的范围中的钙含量;在从0.1至10ppm、或从0.1至5ppm的范围中的钾含量;在从0.1至42ppm、或从0.1至25ppm的范围中的镁含量;以及在从0.1至30ppm、或从0.1至15ppm的范围中的钠含量。

[0048] 根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素可还具有少于80ppm、诸如在从0至80ppm、或从0.1至80ppm的范围中的硅含量。

[0049] 根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素呈固体形式,即其不呈溶解的状态。优选地,根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的木质素呈颗粒物形式,诸如呈粉末的形式。木质素颗粒的粒度分布为优选地使得至少80重量%的颗粒具有少于0.2mm的直径。在本发明的上下文中,如果颗粒不为球形,颗粒的直径为颗粒的等效球形直径。所述等效球形直径为等效体积的球体的直径。

[0050] 根据第一方面的方法的步骤i) 中提供的具有少于200ppm的总金属含量的木质素优选地通过包括以下步骤的用于纯化木质素的方法获得:

[0051] a) 提供呈固体形式的木质素;

[0052] b) 提供具有在6以下的pH的酸性水溶液;

[0053] c) 将所述木质素沉浸在所述酸性水溶液中持续至少15分钟,其中在沉浸期间酸性水溶液的温度在从40°C至100°C的范围中,以将金属从木质素移除至酸性水溶液,使得获得所述具有少于200ppm的总金属含量的纯化的木质素;

[0054] d) 将获得的纯化的木质素从酸性水溶液分离;以及

[0055] e) 任选地洗涤分离的纯化的木质素

[0056] 其中木质素在所述方法的所有步骤期间保持呈固体形式。

[0057] 用于纯化木质素的方法的步骤a)中提供的木质素呈固体形式,即其不呈溶解的状态。木质素可呈干粉末的形式提供。替代地,木质素可为湿的或在浆料或悬浮液中提供。木质素还可作为从木质素分离过程获得的粉碎的木质素饼提供。在用于纯化木质素的方法中的任意的步骤期间木质素不溶解,但是保持呈固体形式。

[0058] 替代地,在根据本发明的方法的步骤期间,木质素可小程度地溶解,使得仅固体木质素的小碎片溶解。由此,木质素会保持主要地呈固态。任意溶解的木质素会在分离步骤期间被移除并且从过程中丢弃。

[0059] 用于纯化木质素的方法的步骤a)中提供的木质素可具有至少500ppm、优选地至少600ppm和更优选地至少700ppm的总金属含量。在另一实施方式中,用于纯化木质素的方法的步骤a)中提供的木质素具有在从500ppm至5000ppm的范围中、优选地在从600ppm至3000ppm、和更优选地在从700ppm至1500ppm的范围中的总金属含量。

[0060] 在替代的实施方式中,用于纯化木质素的方法的步骤a)中提供的木质素可具有至少18ppm或至少19ppm的铝含量;至少18ppm或至少19ppm的钙含量;至少16ppm或至少17ppm的铁含量;至少30ppm或至少50ppm的钾含量;至少45ppm或至少48ppm的镁含量;至少11ppm或至少12ppm的锰含量;以及至少400ppm或至少650ppm的钠含量。

[0061] 在替代的实施方式中,用于纯化木质素的方法的步骤a)中提供的木质素可具有在从18至25ppm、优选地从19至23ppm的范围中的铝含量;在从18至40ppm、优选地从19至25ppm的范围中的钙含量;在从16至30ppm、优选地从17至22ppm的范围中的铁含量;在从30至90ppm、优选地从50至70ppm的范围中的钾含量;在从45至55ppm、优选地从48至53ppm的范围中的镁含量;在从11至30ppm、优选地从11至16ppm的范围中的锰含量;以及在从400ppm至2000ppm、优选地从650至1000ppm的范围中的钠含量。

[0062] 用于纯化木质素的方法的步骤b)涉及提供具有在6以下的pH的酸性水溶液。如本文中使用的术语“酸性水溶液”指具有在7以下的pH的任何类型的水溶液。用于纯化木质素的方法的步骤b)中的酸性水溶液可通过将至少一种酸添加至水溶液提供。用于纯化木质素的方法的步骤b)中提供的酸性水溶液的pH具有在6以下、优选地在5以下和更优选地在4以下的pH。在替代的实施方式中,酸性水溶液的pH可在7以下。在又一替代的实施方式中,酸性水溶液的pH可在从1至6、优选地从2至5、和更优选地从1至4的范围中。

[0063] 可在酸已被添加之后将木质素添加至水溶液。替代地,可在添加酸之前将木质素添加至水溶液。或在酸和木质素的添加之前或在酸和木质素的添加之后将水溶液加热。在一个实施方式中,将酸添加至加热的水溶液,将木质素随后添加至所述加热的水溶液。在另一实施方式中,将木质素添加至酸性水溶液,随后将其加热。在又另一实施方式中,将酸添加至包含木质素的水溶液。在该实施方式中,或在酸的添加之前或在酸的添加之后将水溶液加热。在优选的实施方式中,将木质素添加至加热的水溶液,并且将酸随后添加至包含木

质素的水溶液。

[0064] 用于纯化木质素的方法的步骤b)中提供的酸性水溶液包含至少一种酸使得酸性水溶液的pH在7以下、或在6以下、或在5以下或在4以下。在一个优选的实施方式中,酸性水溶液包含至少一种有机酸。有机酸可为羧酸并且可为单质子、双质子或三质子。在优选的实施方式中,对于至少一个酸性基团而言有机酸具有等于或小于4.75的pKa值。有机酸可选自乙酸、柠檬酸、甲酸和草酸中的至少一种。优选地,酸性水溶液包含选自甲酸和草酸的至少一种有机酸。已发现使用有机酸在沉浸步骤期间进一步降低木质素中的金属含量。与含有硫、氮和/或磷的酸相比,有机酸诸如甲酸和草酸便宜、容易处理、具有低毒性并且通常地较不受限于某些废弃物处理法规。

[0065] 在替代的实施方式中,酸性水溶液包含至少一种无机酸诸如硫酸、盐酸或磷酸。

[0066] 酸性水溶液可还包含多于一种酸,诸如两种或更多种有机酸或无机酸的组合。酸性水溶液可还包含有机酸和无机酸的组合。在一个实施方式中,酸性水溶液包含甲酸和草酸两者。

[0067] 在一个实施方式中,酸性水溶液中的酸的总量可在从0.1至6重量%、优选地从0.5至5重量%的范围中,基于添加至酸性水溶液的木质素的总干重计。如本文中使用的术语“酸的总量”指添加至酸性水溶液的浓酸的总量。增加酸的量可增加金属从木质素的移除。然而从工艺的角度避免使用大量的酸为有益的,同时对于成本原因而言和由于有利于废弃物处理而言。通过增加酸性水溶液中的酸的量还可引发可降解木质素的副反应。

[0068] 酸性水溶液可进一步包含一种或多种添加剂。添加剂可为分散剂,诸如甘油或脂肪酸。添加剂可还为氧化剂诸如过氧化氢或EDTA。其它添加剂包括离子交换剂诸如铵盐诸如乙酸铵和硫酸铵。酸性水溶液中的添加剂可增强从木质素移除金属的效果。

[0069] 用于纯化木质素的方法的步骤c)涉及将木质素颗粒沉浸在酸性水溶液中持续至少15分钟,其中在沉浸期间酸性水溶液的温度在从40°C至100°C的范围中,以将金属从木质素移除至酸性水溶液使得获得所述纯化的木质素。

[0070] 如本文中使用的术语“沉浸”指将呈固体形式的木质素(诸如呈木质素颗粒的形式)与酸性水溶液接触持续一定时间段的工艺。在用于纯化木质素的方法的沉浸步骤期间,木质素的整个表面区域与酸性水溶液接触,意味着木质素完全地浸入在酸性水溶液中。

[0071] 将木质素沉浸在从40°C至100°C诸如从50°C至90°C或从60°C至80°C的范围中的温度下的酸性水溶液中。在一个实施方式中,将木质素沉浸在从40°C至110°C诸如从80°C至100°C的范围中的温度下的酸性水溶液中。可使用本领域中技术人员已知的任何合适的方式加热酸性水溶液。在整个沉浸步骤期间将温度保持在限定的范围中。通过加热酸性水溶液提高了金属移除效率。然而如果使用太高的温度,木质素可受损或降解。

[0072] 步骤c)中的沉浸时间为至少15分钟、优选地至少30分钟、或甚至更优选地至少1小时。在替代的实施方式中,沉浸时间在从15分钟至6小时的范围中、优选地在从30分钟至5小时的范围中、或甚至更优选地在从1小时至4小时的范围中。通过增加沉浸时间可提高金属移除效率。然而,为了能够实现可容易地扩大规模的成本高效的方法,具有相对短的沉浸时间为重要的。但是,对于从木质素充分移除金属而言沉浸时间必须足够长。

[0073] 优选地,在沉浸期间搅拌酸性水溶液。可使用如本领域中技术人员已知的任何合适的搅拌方式。

[0074] 在沉浸步骤期间,将金属从木质素移除至酸性水溶液,使得获得纯化的木质素。如本文中使用的术语“纯化的木质素”指基本上仅包含木质素的木质素,诸如基于木质素材料的干重计至少99重量%的木质素和基于木质素材料的干重计少于1重量%的其它组分诸如纤维素、碳水化合物和无机化合物。特别是,纯化的木质素包含减少的量的金属使得所述纯化的木质素具有少于200ppm、优选地少于150ppm和更优选地少于100ppm的总金属含量。如上文提及的,木质素在沉浸步骤期间不溶解,其意味着金属被从固体木质素移除并且不从溶解的木质素移除。由此,所述获得的纯化的木质素还呈固体形式,诸如呈颗粒的形式。

[0075] 用于纯化木质素的方法的步骤d)涉及将具有少于200ppm的总金属含量的获得的纯化的木质素从酸性水溶液分离。所述纯化的木质素在分离期间呈固体形式。如本文中使用的术语“分离”指将木质素从酸性水溶液分离的工艺。

[0076] 在优选的实施方式中,分离通过过滤进行。替代地,分离可通过离心或沉降或本领域中技术人员已知的任何其它合适的方式进行。由于纯化的木质素从酸性水溶液分离,在分离步骤期间酸性水溶液和木质素的pH会与在沉浸步骤期间的pH相同。由此,在分离纯化的木质素的步骤期间,水酸性溶液的pH在6以下、优选地在5以下、或更优选地在4以下。在一个实施方式中,水酸性溶液的pH可在从1至7、优选地从2至6、更优选地从2至5、和最优选地从2至4的范围中。

[0077] 在用于纯化木质素的方法的一个实施方式中,沉浸和分离的步骤重复至少一次。在该实施方式中在第二次分离步骤之前,将分离的木质素第二次沉浸在酸性水溶液中。在沉浸步骤期间的酸性水溶液的pH和温度和时间如上文讨论的选择。在重复沉浸和分离步骤的实施方式中,参数诸如在沉浸期间的pH、温度和时间可在所有不同的沉浸步骤中相同或其可在不同的沉浸步骤之间变化。在一个实施方式中,在两个沉浸步骤期间使用相同的参数。在一个实施方式中,第二次沉浸步骤中的pH可比第一次沉浸步骤中的pH更低。在另一实施方式中,第二次沉浸步骤中的沉浸时间可比第一次沉浸步骤中的沉浸时间更短。在又另一实施方式中,第一次沉浸步骤中的温度可比第二次沉浸步骤中的温度更高。总沉浸时间为针对单个步骤的沉浸时间的和。分离优选地在每个沉浸步骤之后通过过滤进行。通过增加额外的沉浸步骤和通过优化每个步骤的参数诸如时间、温度和pH,可进一步减少木质素的金属含量。

[0078] 用于纯化木质素的方法的步骤e)涉及任选地洗涤分离的纯化的木质素。在一个实施方式中,使用水性洗涤溶液洗涤分离的纯化的木质素。水性洗涤溶液优选地为水。在一个实施方式中,用水洗涤分离的纯化的木质素直到用于洗涤的水的pH变为中性。

[0079] 用于纯化木质素的方法可包括干燥分离的和任选地洗涤的纯化的木质素的额外的步骤。在分离步骤之后或在任选的洗涤步骤之后干燥具有在200ppm以下的金属含量的获得的纯化的木质素。纯化的木质素的干燥通过本领域中已知的方法和设备进行。在干燥期间温度优选地在从60°C至160°C的范围中、更优选地在从100°C至120°C的范围中。干燥可在减压或真空下进行。优选地,在干燥之后纯化的木质素的水分含量少于10重量%、优选地少于5重量%。

[0080] 在沉浸步骤期间,可还将其它无机杂质诸如硅从木质素移除至酸性水溶液。由此,在根据第一方面的方法的一个实施方式中,在沉浸步骤中还将硅从木质素移除至酸性水溶液;并且获得的纯化的木质素具有少于80ppm诸如在从0至80ppm、或从0.1至80ppm的范围中

的硅含量。

[0081] 在热处理之前可将所述获得的纯化的木质素任选地进一步处理。这些进一步处理步骤可涉及进一步洗涤步骤和加热步骤。一种任选的处理涉及将呈粉末形式的纯化的木质素压实为木质素聚结体,可将所述木质素聚结体随后热稳定化使得获得热稳定化的聚结的木质素。用于获得这样的热稳定化的聚结的木质素的一种方法描述在W02021250604 A1中。

[0082] 简要地,将纯化的并且优选地干燥的木质素粉末压实,并将压实的木质素粉碎以获得聚结的木质素。木质素的压实优选地通过辊压实进行。在压实步骤中生成中间产物。本文,细木质素粉末通常地通过进料斗进料并且通过水平或竖直的进料螺杆输送到压实区域中,在所述压实区域通过带有限定的间隙的压实辊将材料压实成为薄片。通过控制进料螺杆速度、压实区域中的压力发展,可获得具有均一密度的薄片。压实区域中的压力发展可优选地被监控并且通过压实辊的旋转速度控制。随着粉末在辊之间被拖拽,其进入被称为辊隙区域(nip area)的区域,在所述辊隙区域材料的密度增加,并且粉末转化成为薄片或带状物。使用的辊具有空腔。辊压实中使用的每个空腔的深度为从0.1mm至10mm、优选地从1mm至8mm、更优选地从1mm至5mm或从1mm至3mm。在压实期间施加的具体的压力可变化,取决于用于压实的设备,但是可在从1kN/cm至100kN/cm的范围中。合适用于进行压实的设备是本领域中已知的。

[0083] 在粉碎步骤中,使来自压实步骤的中间产物经历粉碎或研磨,诸如通过旋转式造粒机、笼式磨机(cage mill)、打浆机磨机、锤磨机或粉碎机磨机和/或其组合。在该步骤期间,生成进一步的中间产物。

[0084] 在粉碎之后,使粉碎的材料优选地经历筛分步骤,以移除细材料。此外,大材料诸如具有大于5.0mm的直径的聚结体,可被移除和/或再流通回至粉碎步骤。

[0085] 聚结的木质素可还通过热处理被热稳定化。为了产生热稳定化的聚结的木质素的加热在使得将所述聚结的木质素加热至在从140至250°C、优选地从180至230°C的范围中的温度下进行。所述加热进行持续至少1.5小时,即聚结的木质素在用于加热的设备中的停留时间为至少1.5小时。优选地,加热进行持续少于12小时。加热可在整个加热步骤始终在相同温度下进行或可在变化的温度下进行,诸如温度的逐步增加或使用温度梯度。更优选地,进行加热使得将所述聚结的木质素首先加热至从140至175°C的温度持续至少一小时的时段,并且随后加热至从175至250°C的温度持续至少一小时。

[0086] 通过进行诸如聚结和热稳定化的处理,在随后的热处理期间木质素会较不易于熔化/膨胀和尺寸方面的变化。

[0087] 在根据本发明的第一方面的方法的步骤ii)中,使具有少于200ppm的金属含量的木质素在从300°C至1500°C的范围中的一个或多个温度下经历热处理,其中热处理进行持续从30分钟至10小时的总时间,以获得碳材料。

[0088] 如本文中使用的术语“热处理”指在一个或多个温度下加热木质素并且持续充分的时间使得所述木质素转化为碳的工艺。取决于在热处理期间的温度,可从木质素获得不同类型的碳,诸如木炭或硬碳。

[0089] 优选地,所述热处理包括初步加热步骤,优选地随后是最终加热步骤。所述初步加热步骤优选地在300和800°C之间诸如在500和700°C之间的温度下在惰性气氛、优选地氮气气氛下进行。初步加热步骤的持续时间为至少30分钟并且优选地少于10小时。初步加热步

骤和最终加热步骤可作为离散步骤或作为直接顺序的一次单个步骤进行。在初步加热步骤之后获得的产物的表面积典型地在从300至700m²/g的范围中,根据使用氮气的BET测量。

[0090] 最终加热步骤优选地在800°C和1500°C之间的温度下在惰性气氛、优选地氮气气氛下进行。最终加热步骤的持续时间为至少30分钟并且优选地少于10小时。在最终加热步骤在1000°C或更高温度下进行之后,获得的产物的表面积典型地为50m²/g或更小。

[0091] 优选地,热处理逐步进行。优选地,初步加热在约300°C下开始并且随后增加至约500°C。最终加热步骤优选地在900°C和1300°C之间诸如在约1000°C下进行。

[0092] 存在于木质素中的任何金属会还在向碳的转化之后残留,并且由此存在于获得的碳中。木质素的重量可通过向碳的转化减少,然而存在的任何金属的重量不在任何显著的程度受到热处理的影响。由此,与木质素(碳从所述木质素获得)中的总金属含量相比,碳中通过重量测量的总金属含量可增加。在一个实施方式中,所述获得的碳具有少于800ppm诸如少于600ppm、或少于400ppm、或少于200ppm的总金属含量。

[0093] 碳中的金属可不仅源自木质素起始材料,可还由于在木质素向碳的转化的过程期间的污染。

[0094] 在一个实施方式中,所述获得的碳具有在从0至800ppm诸如从0.1至800ppm的范围中、或在从0至600ppm诸如从0.1至600ppm的范围中、或在从0至400ppm诸如从0.1至400ppm的范围中、或从0至200ppm诸如从0.1至200ppm的范围中的总金属含量。

[0095] 在一个实施方式中,所述获得的碳具有少于60ppm诸如少于40ppm或少于25ppm的铁含量。在一个实施方式中,所述获得的碳具有在从0至60ppm诸如从0至40ppm或从0至25ppm的范围中的铁含量。在一个实施方式中,所述获得的碳具有在从0.1至60ppm诸如从0.1至40ppm或从0.1至25ppm的范围中的铁含量。具有这样的低含量的铁对于用作二次电池的负极中的活性材料为有利的,因为高含量的铁会对电化学的性质诸如长期循环性能具有消极影响。

[0096] 在一个实施方式中,所述获得的碳具有少于40ppm诸如少于30ppm或少于20ppm的锰含量。在一个实施方式中,所述获得的碳具有在从0至40ppm诸如从0至30ppm或从0至20ppm的范围中的锰含量。在一个实施方式中,所述获得的碳具有在从0.1至40ppm诸如从0.1至30ppm或从0.1至20ppm的范围中的锰含量。具有这样的低含量的锰对于用作二次电池的负极中的活性材料为有利的,因为高含量的锰会对电化学的性质诸如长期循环性能具有消极影响。

[0097] 在一个实施方式中,所述获得的碳具有少于70ppm诸如少于50ppm或少于30ppm的铝含量;少于60ppm诸如少于50ppm或少于30ppm的钙含量;少于40ppm诸如少于30ppm或少于20ppm的钾含量;少于170ppm诸如少于130ppm或少于90ppm的镁含量;以及少于120ppm诸如少于90ppm或少于60ppm的钠含量。

[0098] 在一个实施方式中,所述获得的碳具有在从0至70ppm诸如从0至50ppm或从0至30ppm的范围中的铝含量;在从0至60ppm诸如从0至50ppm或从0至30ppm的范围中的钙含量;在从0至40ppm诸如从0至30ppm或从0至20ppm的范围中的钾含量;在从0至170ppm诸如从0至130ppm或从0至90ppm的范围中的镁含量;以及在从0至120ppm诸如从0至90ppm或从0至60ppm的范围中的钠含量。

[0099] 在一个实施方式中,所述获得的碳可具有在从0.1至70ppm诸如从0.1至50ppm或从

0.1至30ppm的范围中的铝含量;在从0.1至60ppm诸如从0.1至50ppm或从0.1至30ppm的范围中的钙含量;在从0.1至40ppm诸如从0.1至30ppm或从0.1至20ppm的范围中的钾含量;在从0.1至170ppm诸如从0.1至130ppm或从0.1至90ppm的范围中的镁含量;以及从0.1至120ppm诸如从0.1至90ppm或从0.1至60ppm的范围中钠含量。

[0100] 所述获得的碳可具有少于320ppm诸如少于240ppm、或少于160ppm的硅含量。

[0101] 可使所述获得的碳材料经历其它处理诸如破碎、分类、涂覆 (coating, 包覆) 和进一步热处理。

[0102] 根据第二方面,本发明涉及具有少于800ppm诸如少于600ppm、或少于400ppm、或少于200ppm的总金属含量的碳。该碳通过根据第一方面的方法获得。由于所述碳的低金属含量,其适用于能量储存应用诸如二次电池的负极中的活性材料中。根据第二方面的碳可如上文关于第一方面阐述的进一步限定。

[0103] 根据第三方面,本发明涉及包含通过根据第一方面的方法可获得的碳作为活性材料的用于非水性二次电池的负极。根据第三方面的碳可如上文关于第一方面阐述的进一步限定。

[0104] 根据第四方面,本发明涉及通过根据第一方面的方法可获得的碳在二次电池诸如锂离子电池的负极中作为活性材料的用途。根据第四方面的碳可如上文关于第一方面阐述的进一步限定。

[0105] 通过根据第一方面的方法获得的碳优选地作为活性材料用于非水性二次电池诸如锂离子电池的负极中。在负极中使用之前,将所述碳破碎至3-20 μ m的平均粒度。当用于制备这样的负极时,可利用任何合适的方法以形成这样的负极。在负极的形成中,可将碳与其它组分一起处理。这样的其它组分可包括例如一种或多种粘合剂以将碳形成成为电极,导电材料诸如炭黑、碳纳米管或金属粉末,和/或其它Li储存材料诸如石墨或锂。例如,粘合剂可选自但不限于聚(偏氟乙烯)、聚(四氟乙烯)、羧甲基纤维素、天然丁二烯橡胶、合成丁二烯橡胶、聚丙烯酸酯(盐)、聚(丙烯酸)、藻酸盐(酯)等,或选自其组合。任选地,在加工期间利用溶剂诸如例如1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、水或丙酮。

[0106] 实施例

[0107] 碳化的样品中的无机物诸如铝、钙、铁、钾、镁、锰、钠和硅的含量用ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry,电感耦合等离子体发射光谱法)评价。碳样品用过氧化氢氧化,并且随后在微波炉中用硝酸进行湿消化。无机物的含量通过ICP-OES进行量化。通过总结单个金属的含量计算总金属含量。

[0108] 实施例1

[0109] 将来自LignoBoost工艺的硫酸盐木质素粉末添加至加热的水(60°C)。在其之后将(5重量%,基于添加至水的木质素的干重计)的草酸添加并将混合物在60°C的维持的温度下搅拌持续4小时的时间段。随后将混合物过滤,并且将木质素收集。再一次重复上文的洗涤过程,在其之后将木质素收集并且在60°C下干燥低至在5重量%以下的水分含量。

[0110] 将洗涤的木质素粉末通过辊压实聚结成为具有0.5-1.5mm的粒度分布的颗粒。在旋转式窑中在空气下将聚结的木质素缓慢地加热至最高达230°C持续2h的时间段以获得热稳定化的聚结的木质素。在惰性气氛下在旋转式窑中将所述热稳定化的聚结的木质素随后加热至最高达500°C持续2h的时间段以碳化木质素并且获得碳材料。

[0111] 测量针对木质素起始材料(样品0)、在酸中洗涤之后(样品1)、和在碳化之后(样品2)的无机物的含量,并且来自ICP分析的结果总结在表1中。通过酸洗涤程序降低了无机物的含量。在比较样品1和2时无机物的含量增加,原因是在木质素向碳的转化时的重量损失。

[0112] 表1:无机物的含量。“金属”指总金属含量。

样品 (编号)	金属 (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
0	3209	22	21	24	190	74	16	2862	69
1	126	12	20	11	4	41	8	30	31
2	290	40	40	30	<10	60	<10	100	70

[0114] 鉴于本发明的上文具体描述,对于本领域技术人员其它修改和变化会变得明晰。然而应为明晰的为,在不脱离本发明的精神和范围的情况下可实现这样的其它修改和变化。