(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119768366 A
(43)申请公布日 2025.04.04

(21)申请号 202380060199.4
(22)申请日 2023.08.17
(30)优先权数据
2230267-3 2022.08.17 SE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2023/058244 2023.08.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/038399 EN 2024.02.22
(71)申请人 斯道拉恩索公司
地址 芬兰赫尔辛基
(72)发明人 A·谢蒂 V·奥尔森 M·瓦赫特勒
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 李玉钢
(51)Int.Cl.
C01B 32/318(2017.01)
C01B 32/00(2017.01)
C01B 32/05(2017.01)
C07G 1/00(2011.01)
C08K 3/011(2018.01)
C08L 97/00(2006.01)
C09D 197/00(2006.01)
C10L 5/44(2006.01)
H01M 4/133(2010.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

用于从木质素生产碳材料的方法

(57)摘要

本发明涉及用于生产碳材料的方法,所述方法包括以下步骤:提供木质素,提供至少一种热固性树脂,使木质素与至少一种热固性树脂接触以获得木质素-热固性树脂材料,固化所述木质素-热固性树脂材料,并使固化的木质素-热固性树脂材料经历热处理以获得碳材料。获得的碳材料适合用作二次电池的负极中的活性材料。

CN 119768366 A

1.用于从木质素生产碳材料的方法,所述方法包括以下步骤:

a)提供木质素;

b)提供至少一种热固性树脂;

c)使木质素与所述至少一种热固性树脂接触以获得木质素-热固性树脂材料;

d)任选地干燥所述木质素-热固性树脂材料;

e)将木质素-热固性树脂材料或干燥的木质素-热固性树脂材料固化,以获得固化的木质素-热固性树脂材料;和

f)使固化的木质素-热固性树脂材料在从300℃至3000℃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在从30分钟至10小时的范围中的总时间,以获得碳材料。

2.根据权利要求1所述的方法,其中步骤a)中提供的木质素为硫酸盐木质素。

3.根据权利要求1-2任一项所述的方法,其中步骤a)中提供的木质素呈粉末、附聚的木质素、成形体、或液体溶液的形式。

4.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述至少一种热固性树脂选自:呋喃树脂,诸如聚糠醇,基于环氧的树脂,酚醛树脂,诸如胶木,乙烯基酯,三聚氰胺树脂和聚酰亚胺。

5.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述至少一种热固性树脂以固体形式和/或以液体形式提供。

6.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中木质素-热固性树脂材料中的热固性树脂的总量在从1至70重量%的范围中,基于木质素-热固性树脂材料的总干重计。

7.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中接触的步骤涉及用所述至少一种热固性树脂涂覆或浸渍木质素。

8.根据权利要求1-6任一项所述的方法,其中接触的步骤涉及将木质素和所述至少一种热固性树脂混合。

9.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中在接触的步骤期间存在溶剂。

10.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述方法包括在固化之前使木质素-热固性树脂材料成型的另外的步骤。

11.根据权利要求10所述的方法,其中使木质素-热固性树脂材料成型的步骤通过选自以下的至少一种方式进行:流延、压制、制粒、捏合、造粒、或挤出木质素-热固性树脂材料。

12.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中固化在从20℃至250℃的范围中的一个或多个温度下进行持续至少30分钟的总时间。

13.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中将酸性催化剂添加至步骤b)中提供的所述至少一种热固性树脂,并且其中步骤e)中的木质素-热固性树脂材料的固化通过酸性催化剂催化。

14.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述方法包括研磨固化的木质素-热固性树脂材料的另外的步骤。

15.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中步骤f)中的热处理包括初步加热步骤,随后是最终加热步骤。

16.根据权利要求15所述的方法,其中初步加热步骤在从400℃至800℃的范围中的一

个或多个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,其中初步加热步骤在惰性气氛下进行。

18.根据权利要求15-17任一项所述的方法,其中最终加热步骤在从800℃至3000℃的范围中的一个或多个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,其中最终加热步骤在惰性气氛下进行。

20.通过根据权利要求1-19任一项所述的方法可获得的碳材料。

21.包含通过根据权利要求1-19任一项所述的方法可获得的碳材料作为活性材料的用于二次电池的负极。

22.通过根据权利要求1-19任一项所述的方法可获得的碳材料在二次电池的负极中作为活性材料的用途。

用于从木质素生产碳材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于从木质素生产碳材料的方法,以及通过所述方法可获得的碳材料。所述方法涉及使木质素与热固性树脂接触。本发明进一步涉及包含所述碳材料作为活性材料的用于二次电池的负极。本发明进一步涉及所述碳材料在用于二次电池的负极中作为活性材料的用途。

背景技术

[0002] 二次电池诸如锂离子电池是可多次充电和放电的电池,即其为可再充电的电池。在锂离子电池中,锂离子在放电期间从负极通过电解质流至正极,并在充电时流回。典型地,锂化合物特别是锂金属氧化物诸如锂镍锰钴氧化物(NMC)或替代地磷酸铁锂(LFP)被作为正极的材料利用,并且碳富集的材料被作为负极的材料利用。

[0003] 石墨(天然或合成石墨)如今被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。

[0004] 无定形碳可衍生自木质素。木质素是一种芳香族聚合物,其为例如木材中的主要成分并且为地球上最丰富的碳来源之一。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。衍生自木质素的无定形碳典型地为不可石墨化的,即硬碳。

[0005] 木质素具有复杂的化学结构,这主要地取决于其来源,诸如获得木质素的来源的植物或树木的类型。木质素的性质诸如其玻璃化转变温度根据化学结构、木质素的组成以及存在的任何杂质显著地变化。特别是,从硬木诸如桉树(Eucalyptus)获得的木质素比从软木获得的木质素具有相对更低的玻璃化转变温度。

[0006] 如今,木质素的最商业性关联的来源为硫酸盐(Kraft)木质素,其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木质素从碱性黑液分离。一种惯常的分离工艺描述在WO2006031175 A1中。在该工艺中,通过降低黑液的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。

[0007] 在使用木质素作为用于碳富集的材料的前体的情况下一个问题是,呈细粉末形式的木质素的直接使用是不合适的,因为其表现出不期望的热塑性行为以及针对粉尘形成的强趋势。在木质素粉末向碳富集的材料转化期间,木质素经历塑性变形/熔融、剧烈膨胀和起泡。从设备尺寸和工艺产量以及中间加工的需要的角度看,这严重限制了木质素在工业上相关规模中的可加工性。此外,粉尘形成增加了针对在加工期间粉尘爆炸的风险。

[0008] 上述关于不期望的热塑性行为的问题在加工具有低玻璃化转变温度的木质素诸

如从硬木获得的木质素时特别地明显。对于具有低玻璃化转变温度的木质素,涉及熔融、软化和分解的问题将在相对较低的温度下开始。

[0009] 因此,无论木质素的来源如何,仍然存在着对于改善用于从木质素生产碳富集的材料的方法的空间。所述方法应避免木质素在任何加热步骤期间以及在将木质素转化为碳富集的材料时经历塑性变形/熔融、剧烈膨胀和起泡。所述方法还应避免在木质素的加工期间的粉尘形成。此外,应可将所述方法用于大规模制造中。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供用于生产碳富集的材料的改善的方法,所述方法允许使用可再生的碳源,并且所述方法消除或减轻了现有方法的至少一些缺点。

[0011] 本发明的进一步目的是提供从木质素起始获得改善的碳富集的材料的方法,所述碳富集的材料适合用作二次电池诸如锂离子电池的负极中的活性材料。

[0012] 本发明的进一步目的是提供用于从木质素生产碳富集的材料的方法,无论木质素的来源如何,所述方法允许在保留形状的情况下木质素的热处理。

[0013] 本发明的进一步目的是提供用于避免在加工呈粉末形式的木质素期间粉尘形成的方法。

[0014] 本发明的进一步目的是提供用于从木质素生产碳富集的材料的方法,所述方法是可扩展的并且因此适用于大规模制造。

[0015] 上文提及的目的以及由本领域技术人员根据本公开内容将认识到的其它目的通过本公开内容的各个方面来实现。

[0016] 根据第一方面,本发明涉及用于从木质素生产碳材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0017] a)提供木质素;

[0018] b)提供至少一种热固性树脂;

[0019] c)使木质素与所述至少一种热固性树脂接触以获得木质素-热固性树脂材料;

[0020] d)任选地干燥所述木质素-热固性树脂材料;

[0021] e)将木质素-热固性树脂材料或干燥的木质素-热固性树脂材料进行固化,以获得固化的木质素-热固性树脂材料;和

[0022] f)使固化的木质素-热固性树脂材料在从300℃至3000℃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在从30分钟至10小时的范围中的总时间,以获得碳材料。

[0023] 令人惊讶地已发现,通过使木质素与热固性树脂接触,获得了木质素-热固性树脂材料,所述材料在固化之后可在保留形状的情况下进行热处理,避免了熔融/膨胀和变形。通过本发明的方法,还减少了木质素加工期间的粉尘形成。木质素与热固性树脂的接触可例如通过用热固性树脂涂覆木质素或通过将木质素与热固性树脂混合来进行。因此木质素-热固性树脂材料可转化为碳富集的材料,同时保留其形状。令人惊讶地,本发明的方法还有利于具有低玻璃化转变温度的木质素诸如从硬木获得的木质素的热加工。

[0024] 根据第二方面,本发明涉及通过根据第一方面的方法可获得的碳材料。

[0025] 令人惊讶地已发现,当将木质素-热固性树脂材料通过热处理转化为碳富集的材

料时,木质素-热固性树脂材料的形状在热处理期间被维持。所得的碳材料适用于例如能量储存应用中,诸如二次电池的负极中的活性材料。

[0026] 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材料作为活性材料的二次电池的负极。

[0027] 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材料在二次电池的负极中作为活性材料的用途。

具体实施方式

[0028] 根据第一方面的方法的步骤a)涉及提供木质素。在整个本公开内容,术语“木质素”旨在指可用作用于制造碳材料的碳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。此外,木质素可进行化学改性。

[0029] 优选地,木质素在用于根据本发明的工艺中之前已被纯化或分离。木质素在用于根据本发明的工艺中之前可从黑液分离并且任选地被进一步纯化。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。因此,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%的杂质诸如纤维素、碳水化合物和无机化合物,基于木质素材料的干重计。

[0030] 木质素可通过不同的提取方法获得,诸如有机溶剂工艺或硫酸盐工艺。优选地,本发明的方法中使用的木质素是硫酸盐木质素,即通过硫酸盐工艺获得的木质素。硫酸盐木质素可从硬木或软木获得。

[0031] 硫酸盐木质素作为来自通过硫酸盐工艺的浆生产的副产品,容易可得。从可持续性的角度来看,利用典型地除此以外将被丢弃的硫酸盐木质素是有益的。因此,通过利用硫酸盐木质素,能够实现更可持续的方法。硫酸盐木质素可通过众所周知的并确立的工艺呈工业规模提取,得到了具有一致的品质的木质素。因此硫酸盐木质素适用于大规模加工中,其中工艺的可重复性具有高度重要性。提取的硫酸盐木质素可易于进行化学改性或交联,其有利于进一步加工。

[0032] 木质素可通过WO2006031175 A1中公开的工艺获得,其惯常地称为LignoBoost工艺。典型地,该工艺涉及以下步骤:通过酸化进行的从碱性黑液的木质素的沉淀;沉淀的木质素的分离;和在酸性条件下至少一次将木质素重新浆化。可使获得的木质素干燥和粉碎,并因此作为固体颗粒提供。

[0033] 优选地,根据第一方面的方法的步骤a)中提供的木质素呈粉末、附聚的木质素、成形体、或液体溶液的形式。

[0034] 在一些实施方式中,步骤a)中提供的木质素呈粉末、附聚的木质素、或成形体的形式。在这样的实施方式中,步骤a)中提供的木质素优选地呈干形式。以干形式提供木质素是有利的,因为不需要后续的分离和干燥步骤,并且不需要溶剂。因此有利于加工。

[0035] 在一些实施方式中,步骤a)中提供的木质素呈粉末的形式。呈粉末形式的木质素的粒度分布可使得至少80重量%的颗粒具有小于0.2mm的直径。木质素粉末可还具有小于45重量%的水分含量。呈粉末形式的木质素例如从LignoBoost工艺容易可得,并且因此使用木质素粉末作为起始材料的方法不需要另外的加工步骤用于起始材料的制备。木质素粉

末还可以浆的形式提供,即将木质素粉末与溶剂优选地水混合。

[0036] 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。

[0037] 在一些实施方式中,步骤a)中提供的木质素呈附聚的木质素的形式。所述附聚的木质素可具有这样的粒度分布,其使得至少80重量%的附聚体具有在从0.2mm至5.0mm的范围内的直径。用于获得这样的附聚的木质素的一种方法描述在WO2020183383 A1中。

[0038] 简要地,将纯化的并且优选地干燥的木质素粉末压实,并将压实的木质素破碎以获得附聚的木质素。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。此处,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。适用于进行压实的设备是本领域中已知的。

[0039] 在破碎步骤中,使来自压实步骤的中间产物经历破碎或研磨,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。

[0040] 在破碎之后,使破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的直径的附聚体,可被移除和/或再流通回至破碎步骤。

[0041] 木质素的附聚得到了具有改善的热性质的附聚的木质素,诸如针对在加热期间熔融/起泡和变形的降低的趋势。通过附聚过程还降低了加工期间粉尘形成的趋势。因此,在以附聚的木质素形式提供木质素的实施方式中,木质素-热固性树脂材料在热加工期间保留其形状的能力通过呈附聚的形式的木质素和热固性树脂的存在的组合被改善。

[0042] 在一些实施方式中,步骤a)中提供的木质素呈成形体的形式。如本文中使用的术语“成形体”是指已通过木质素的热加工或流延而成型成为特定形状的固体木质素体。这样的成形体的非限制性实例为丸粒、粒料、片材、纤维、棒、条、片等。成形体的尺寸和大小没有限制。因此本发明的方法可应用于各种尺寸和形状的物体。

[0043] 在一些实施方式中,步骤a)中提供的木质素呈液体溶液的形式。木质素可在任何合适的(一种或多种)溶剂中溶解以形成液体溶液,使得液体溶液包含溶解的木质素和至少一种溶剂。溶剂可为例如碱性水溶液,极性质子溶剂,诸如二甲基亚砜或二甲基色胺,或极性非质子溶剂,诸如醇或胺。木质素可还溶解在聚合物熔体中。液体溶液中的木质素的量优选地在从10至95重量%的范围中,诸如从10至70重量%或从10至50重量%或从10至30重量%,基于液体溶液的总重量计。通过以液体溶液的形式提供木质素,可有利于随后与热固性树脂接触,特别是在以液体形式提供热固性树脂的实施方式中。在一些实施方式中,液体溶液包含多于一种的溶剂。

[0044] 根据第一方面的方法的步骤b)涉及提供至少一种热固性树脂。如本文中使用的术

语“热固性树脂”是指通过固化不可逆地硬化的树脂。术语“热固性树脂”不旨在覆盖热固性树脂的前体,而仅覆盖通过一种或多种前体的反应获得的树脂。

[0045] 热固性树脂的类型没有特别限制,并且任何合适的热固性树脂都可用于根据本发明的方法中。在一些实施方式中,至少一种热固性树脂可选自:呋喃树脂,诸如聚糠醇,基于环氧的树脂,酚醛树脂,诸如胶木,乙烯基酯,三聚氰胺树脂和聚酰亚胺。优选地,热固性树脂为呋喃树脂,诸如聚糠醇。

[0046] 优选地,所述至少一种热固性树脂以固体形式和/或以液体形式提供。例如,如果提供多于一种热固性树脂,则一种可呈固体形式且一种可呈液体形式。

[0047] 在一些实施方式中,所述至少一种热固性树脂以液体形式提供。任选地,呈液体形式的热固性树脂可使用溶剂稀释。如果热固性树脂具有高粘度,则优选地进行液体热固性树脂的稀释,以有利于后续接触步骤。在使木质素与热固性树脂接触之后,通过以液体形式提供热固性树脂,针对在木质素的加工期间的粉尘形成的趋势被降低并且有利于处理。

[0048] 在一些实施方式中,所述至少一种热固性树脂以固体形式提供,诸如以粉末的形式。通过以固体形式提供热固性树脂,有利于将热固性树脂与木质素粉末混合的过程。从成本角度来看干混合是有利的,因为不需要溶剂,并且因为需要较少的工艺步骤,因为不需要木质素和/或热固性树脂的分离和干燥。

[0049] 在一些实施方式中,步骤b)中提供一种热固性树脂。在一些实施方式中,步骤b)中提供多于一种热固性树脂,诸如两种不同类型的热固性树脂,或三种不同类型的热固性树脂。不同类型的热固性树脂可还呈不同的形式,诸如至少一种呈液体形式且至少一种呈固体形式。

[0050] 根据第一方面的方法的步骤c)涉及使木质素与所述至少一种热固性树脂接触以获得木质素-热固性树脂材料。如本文中使用的术语“木质素-热固性树脂材料”是指包含木质素和至少一种热固性树脂二者的材料。木质素-热固性树脂材料可任选地包含至少一种添加剂。木质素可例如涂覆有或浸渍有热固性树脂,或者木质素和热固性树脂可形成混合物。

[0051] 本发明的木质素-热固性树脂材料是包含木质素和至少一种热固性树脂的复合物材料。木质素与热固性树脂接触,并且不与热固性树脂的前体接触。因此,本发明的木质素-热固性树脂材料不是基于木质素的热固性树脂。例如如果木质素与热固性树脂的前体反应,将获得这样的基于木质素的热固性树脂。在本发明中,木质素不通过与热固性树脂接触而改性,并且木质素的主要聚合物结构没有变化。

[0052] 在一种实施方式中,木质素-热固性树脂材料中的热固性树脂的总量在从1重量%至70重量%,诸如从1重量%至50重量%,或从1重量%至20重量%,或从1重量%至10重量%的范围中,基于木质素-热固性树脂材料的总干重计。通过“热固性树脂的总量”意指木质素-热固性树脂材料中存在的所有热固性树脂的总量。

[0053] 在优选的实施方式中,木质素-热固性树脂材料中的热固性树脂总量在从1重量%至20重量%、或从1重量%至10重量%、或从1重量%至5重量%的范围中,基于木质素-热固性树脂材料的总重量计。有利的为形成包含低量的热固性树脂的木质素-热固性树脂材料,因为在这种情形中所述材料主要地包含来自可再生资源的材料,能够实现更可持续的方法。木质素的成本还典型地低于热固性树脂的成本。基于木质素-热固性树脂材料的总重量

计的低量的热固性树脂(诸如从1重量%至5重量%)将充分地改善材料的热性质,以避免在热处理期间木质素的熔融/膨胀。

[0054] 在一些实施方式中,(一种或多种)热固性树脂可衍生自可再生资源。在这样的实施方式中,木质素-热固性树脂材料可为完全可再生的。

[0055] 所述木质素-热固性树脂材料包含从30至99重量%,或从50至99重量%,或从80至99重量%,或从90至99重量%的木质素,基于木质素-热固性树脂材料的总重量计。优选地,所述木质素-热固性树脂材料包含从80至99重量%,或从90至99重量%,或从95至99重量%的木质素,基于木质素-热固性树脂材料的总重量计。

[0056] 所述木质素-热固性树脂材料可仅包含木质素和热固性树脂,或可包含木质素、热固性树脂、和至少一种添加剂。所述至少一种添加剂的量典型地是少的,诸如在5重量%以下,或2重量%以下,基于木质素-热固性树脂材料的总重量计。

[0057] 如本文中使用的术语"使.....接触"是指将木质素和至少一种热固性树脂互相紧密靠近的过程,诸如通过涂覆或混合进行。在一些实施方式中,在接触步骤中在木质素和所述至少一种热固性树脂之间没有或基本上没有化学反应发生。在其它实施方式中,在接触步骤中在热固性树脂和木质素的反应性位点之间可发生一些化学反应。

[0058] 在本发明的优选的实施方式中,木质素-热固性树脂材料包含从80至99重量%、或从90至99重量%、或从95至99重量%的木质素,基于木质素-热固性树脂材料的总重量计。在这样的实施方式中,在接触步骤中木质素的量总是比热固性树脂的量显著地高。因此,如果在热固性树脂和木质素之间发生一些化学反应,则在木质素-热固性树脂材料内仅小部分的木质素将反应,而大部分的木质素将通过接触步骤而保持不改变。

[0059] 在一些实施方式中,接触的步骤涉及用所述至少一种热固性树脂涂覆或浸渍木质素。在这样的实施方式中,热固性树脂优选地呈液体形式且木质素优选地呈固体形式,即呈粉末的形式、呈附聚的木质素的形式或呈成形体的形式。可使用由本领域技术人员已知的任何合适的方法,例如喷洒涂覆或浸涂。通过用热固性树脂涂覆或浸渍木质素,在固体木质素上获得热固性树脂的外层。在固化之后,这为固体木质素提供了硬的保护层,其减少了粉尘的形成,以及由于在后续的热处理期间表面的熔融/软化而导致的针对固体木质素的单个颗粒粘在一起的任何趋势。

[0060] 在一些实施方式中,接触涉及将木质素和所述至少一种热固性树脂混合。在这样的实施方式中,热固性树脂可呈液体或固体的形式,并且木质素可呈粉末的形式、呈附聚的木质素的形式、呈成形体的形式或呈液体溶液的形式。可使用由本领域技术人员已知的任何方法来进行混合。可使用干混合和湿混合方法二者。合适的方法的一种实例为立式混合器,诸如以分批或连续模式进行的桨式、螺杆式或螺带式混合器。混合过程可以低、中或高剪切冲击模式进行。

[0061] 在至少一种热固性树脂以液体的形式提供并且木质素以干形式提供的实施方式中,木质素在热固性树脂中不溶解或仅溶解至较小程度。

[0062] 在一些实施方式中,在接触的步骤期间存在溶剂。溶剂的存在可有利于木质素与热固性树脂之间的接触,并且还可有利于进一步的加工步骤,诸如木质素-热固性树脂材料的形成(成型)。可使用针对热固性树脂而言任何合适的溶剂,诸如水、四氢呋喃或二氯甲烷。溶剂可在接触之前添加,诸如添加至热固性树脂,或在接触期间添加,诸如在混合期间

添加。在以液体溶液的形式提供木质素的实施方式中,可将溶剂添加至包含溶解的木质素的液体溶液。

[0063] 木质素-热固性树脂材料可任选地包含添加剂。可添加任何合适的添加剂诸如粘合剂或润滑剂,以有利于任何后续的成型或附聚过程和/或改善木质素-热固性树脂材料的密度和机械性质。此外,可添加对最终碳材料的性质具有影响的添加剂,诸如功能增强添加剂。(一种或多种)添加剂的总量优选地小于5重量%,诸如小于2重量%,基于添加剂和木质素-热固性树脂材料的总干重计。在一种实施方式中,将添加剂在木质素-热固性树脂材料的固化之前添加至木质素-热固性树脂材料。还可将添加剂在使木质素与热固性树脂接触之前添加至木质素和/或添加至热固性树脂。

[0064] 在一些实施方式中,根据第一方面的方法包括在固化之前使获得的木质素-热固性树脂材料成型的另外的步骤。成型可通过选自以下的至少一种方式进行:流延、压制、制粒、捏合、造粒、和挤出木质素-热固性树脂材料。成型的木质素-热固性树脂材料的尺寸和形状根据用于成型的方式而变化。步骤b)中提供的所述至少一种热固性树脂的类型、量和形式可根据用于使木质素-热固性树脂材料成型的方式进行选择。成型方式可还影响热固性树脂的选择。通过在溶剂的存在下进行步骤c)中的接触,可有利于木质素-热固性树脂材料的后续的成型。通过使木质素-热固性树脂材料成型,可有利于后续的加工。根据工艺中使用的炉的类型,不同形状的木质素-热固性树脂材料为优选的。对于旋转炉小颗粒料或丸粒为有用的。对于分批生产炉,优选的为木质素-热固性树脂材料呈圆柱体或砖块的形状。

[0065] 在一些实施方式中,成型的木质素-热固性树脂材料可在后续加工步骤之前被破碎或研磨,以减小成型的木质素-热固性树脂材料的尺寸。成型的木质素-热固性树脂材料的破碎或研磨优选地在使用诸如流延、压制或捏合的成型方式时进行,其得到了木质素-热固性树脂材料的大的连贯的块(pieces)的形成。为了有利于进一步加工成为碳材料,优选地将大的块破碎或研磨。破碎或研磨可在木质素-热固性树脂材料的固化之后进行,或者在木质素-热固性树脂材料的部分固化之后进行。如果破碎或研磨在部分固化之后进行,则可在破碎或研磨之后进行另外的固化。破碎或研磨可使用由本领域技术人员已知的任何合适的方式进行。

[0066] 根据第一方面的方法的步骤d)涉及任选地干燥获得的木质素-热固性树脂材料。干燥可在室温下和/或在升高的温度下进行。干燥可使用由本领域技术人员已知的任何合适的方式进行。干燥可在环境压力、减压或真空下进行。在一些实施方式中,干燥在室温下进行持续至少10小时。在一些实施方式中,干燥在60℃以下诸如在从30℃至60℃的范围中的一个或多个温度下进行持续在从5分钟至10小时的范围中的时间段。在干燥之后,木质素-热固性树脂材料的干含量为至少50重量%,诸如至少70重量%,或至少80重量%。干燥步骤在热固性树脂已用溶剂稀释的实施方式中具有特别的重要性,以除去溶剂。

[0067] 根据第一方面的方法的步骤e)涉及固化木质素-热固性树脂材料或干燥的木质素-热固性树脂材料,以获得固化的木质素-热固性树脂材料。固化可在室温下和/或在升高的温度下进行。通过提高温度,固化变得更快。针对固化需要的温度还取决于热固性树脂的类型。

[0068] 在一些实施方式中,固化在从20℃至250℃,诸如从20℃至200℃、或从20℃至150℃、或从50℃至150℃的范围中的一个或多个温度下进行持续至少30分钟的时间段,即木质

素-热固性树脂材料在用于固化的设备内部的停留时间为至少30分钟。用于固化的总时间优选地小于24小时。在固化期间,所述至少一种热固性树脂的不可逆的硬化发生。在固化之后,获得在后续热处理期间不改变其形状的木质素-热固性树脂材料。此外,将热固性树脂添加至木质素降低了在加热期间的木质素的熔融/膨胀行为。

[0069] 在优选的实施方式中,固化在从20℃至150℃或50℃至150℃的范围中的一个或多个温度下进行持续至少30分钟的总时间。在这样的实施方式中,木质素不表现出或仅表现出轻微的熔融/膨胀行为。

[0070] 在木质素涂覆有或浸渍有所述至少一种热固性树脂的实施方式中,本发明人认为,在固化之后硬化的热固性树脂会将木质素保留在木质素-热固性树脂材料内,使得木质素的熔融/膨胀在木质素将通常地表现出熔融/膨胀行为的温度下的任何后续的热处理期间被防止。

[0071] 在将木质素与所述至少一种热固性树脂混合的实施方式中,认为热固性树脂的基质(matrix)可在固化之后形成,其中木质素包含在基质内,使得木质素的熔融/膨胀在木质素将通常地表现出熔融/膨胀行为的温度下的任何后续的热处理期间被防止。

[0072] 在一些实施方式中,木质素可在固化期间与热固性树脂反应。在其它实施方式中,在固化期间发生的仅有的反应在热固性树脂内。在一些实施方式中,在固化期间将存在木质素聚合物链之间的反应。因此,在固化期间在热固性树脂内将发生交联反应,并且可还发生热固性树脂和木质素之间和/或不同木质素聚合物链之间的交联反应。木质素和热固性树脂之间以及不同木质素聚合物链之间的交联反应将减少在木质素将通常地表现出熔融/膨胀行为的温度下的任何后续的加热步骤期间的木质素的熔融/膨胀行为。热固性树脂内的交联可产生物理限制,其防止了木质素的熔融/膨胀。

[0073] 除了热固性树脂的交联之外,固化期间发生的反应取决于例如温度和使用的热固性树脂的类型。

[0074] 在一些实施方式中,固化在整个固化步骤使用相同的温度进行。例如,固化可在室温下进行持续至少30分钟的总时间。

[0075] 在一些实施方式中,固化在不同温度下进行,诸如使用逐步增加温度或使用温度梯度进行。在一些实施方式中,固化在不同温度下以多个步骤进行。温度可通过温度斜坡或梯度从一个步骤增加到后续步骤。例如,固化可通过以下进行:将木质素-热固性树脂材料加热至在从20℃至250℃,诸如从20℃至200℃、或20℃至150℃、或50℃至150℃的范围中的第一温度,随后加热至在从20℃至250℃,诸如从20℃至200℃、或20℃至150℃、或50℃至150℃等的第二温度,并在每个选定的温度下保持持续一定量的时间诸如在从10分钟至3小时的范围中。通过在不同温度下以多个步骤进行固化,实现了固化的木质素-热固性树脂材料的改善的交联。此外,在固化期间木质素-热固性树脂材料的裂化的风险由于固化过程可以更受控的方式进行而被降低。

[0076] 在一些实施方式中,固化之后直接进行热处理。例如,固化可首先在从20℃至250℃,诸如从20℃至200℃、或20℃至150℃、或50℃至150℃的范围中的一个或多个温度下进行,并且温度可随后增加至热处理期间采用的温度。温度方面的增加可为逐步的或可包括温度斜坡。因此在一些实施方式中固化可在与后续热处理相同的反应器中进行。

[0077] 在一些实施方式中,将酸性催化剂添加至在步骤b)中提供的所述至少一种热固性

树脂材料,并且步骤e)中的木质素-热固性树脂材料的固化通过酸性催化剂催化。酸性催化剂可选自硫酸、马来酸酐或p-甲苯磺酸。使用催化剂的固化可在室温下和/或在升高的温度下进行。固化在升高的温度下更快。

[0078] 固化可使用催化剂和升高的温度二者来实现,或者仅通过催化剂,或者仅通过升高的温度来实现。

[0079] 如果木质素-热固性树脂材料在升高的温度下固化之前未干燥,则干燥可与固化同时发生。

[0080] 优选地,方法包括研磨固化的木质素-热固性树脂材料的另外的步骤。进行研磨使得平均粒度减小。研磨可还在固化的木质素-热固性树脂材料的热处理之后获得的碳材料上进行。研磨可通过诸如冲击研磨、锤磨、球磨和喷射研磨的方法进行。任选地,可在研磨之后通过分类和/或筛分进行细/粗颗粒选择。

[0081] 根据第一方面的方法可涉及多个研磨步骤。例如,如果木质素-热固性树脂材料已成型成为大的连贯的块,则破碎或研磨的第一步骤之后可为后续的研磨步骤。研磨还在固化之后和热处理之后都可进行。

[0082] 根据第一方面的方法的步骤f)涉及使固化的木质素-热固性树脂材料经历在从300℃至3000℃的范围中的一个或多个温度下的热处理。所述热处理进行持续在从30分钟至10小时的范围中的总时间,即木质素-热固性树脂材料在用于热处理的设备内部的停留时间在从30分钟至10小时的范围中,以获得碳材料。

[0083] 如本文中使用的术语“热处理”是指在一个或多个温度下加热木质素-热固性树脂材料的过程且持续充分量的时间,使得木质素-热固性树脂材料的碳含量增加,并使得木质素-热固性树脂材料转化为碳材料。根据热处理期间的温度,不同类型的碳材料诸如木炭或硬碳可从木质素-热固性树脂材料获得。

[0084] 本文中使用的术语“碳材料”和“碳富集的材料”二者均表示主要地诸如至少80重量%、或至少90重量%、或至少95重量%由碳组成并通过有机化合物的碳化获得的材料。

[0085] 热处理可在整个热处理在相同温度下进行或可在不同的温度下进行,诸如逐步增加温度或使用温度梯度进行。热处理可包括从起始温度到目标温度的温度斜坡。加热速率可为1-100℃/min。例如,在达到针对木质素-热固性树脂材料的碳化需要的目标温度之前,热处理可涉及多个中间温度,在其之间具有温度斜坡。热处理可作为分批工艺或连续工艺进行。可使用任何合适的反应器,诸如回转窑、移动床炉、推杆炉或回转底炉。热处理优选地在惰性气氛,优选地氮气气氛下进行。

[0086] 优选地,热处理包括初步加热步骤,优选地随后是最终加热步骤。初步加热步骤优选地在从300℃至800℃,诸如从500℃至700℃的范围中的一个或多个温度下进行。初步加热步骤优选地在惰性气氛,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分钟且优选地少于10小时。在初步加热步骤之后获得的碳材料的表面积典型地在从300至700m^2/g的范围中,其是根据BET使用氮气气体测量的。

[0087] 最终加热步骤优选地在从800℃至3000℃的范围中的一个或多个温度下进行。最终加热步骤优选地在惰性气氛,优选地氮气气氛下进行。最终加热步骤的持续时间为至少为30分钟且优选地少于10小时。在1000℃或更高温度下进行最终加热步骤之后,获得的碳材料的表面积典型地为50m^2/g或更小。

[0088] 初步加热步骤和最终加热步骤可作为离散步骤或作为以直接顺序进行的单个步骤进行。初步加热步骤和最终加热步骤可涉及在一个或多个温度下加热,如上文针对热处理所讨论的。例如,初步加热在约300℃下开始且随后将温度增加至约500℃。最终加热步骤优选地在900℃和1300℃之间,例如在约1000℃下进行。

[0089] 初步加热步骤和最终加热步骤可作为分批工艺或作为连续工艺进行。可使用任何合适的反应器,诸如回转窑、移动床炉、推杆炉或回转底炉。初步加热步骤和最终加热步骤可在相同的反应器中或单独的反应器中进行。

[0090] 如果进行研磨,则其可在初步加热步骤和最终加热步骤之间进行,或者在最终加热步骤之后进行。

[0091] 在热处理之后,获得的碳可经历进一步加工,诸如例如通过化学气相沉积(CVD)进行碳涂覆、沥青涂覆、热和/或化学纯化、进一步的(一种或多种)热处理、粒度调整以及与其它电极材料的共混以例如进一步改善其电化学性能。

[0092] 根据第二方面,本发明涉及通过根据第一方面的方法可获得的碳材料。通过根据第一方面的方法可获得的碳材料适用于例如能量储存应用中,诸如二次电池的负极中的活性材料。根据第二方面的碳材料可根据上文关于第一方面阐述的进一步定义。

[0093] 通过根据第一方面的方法可获得的碳材料优选地用作非水二次电池诸如锂离子电池的负极中的活性材料。当用于生产这样的负极时,可利用任何合适的方法来形成这样的负极。在负极的形成中,碳富集的材料可与其它组分一起加工。这样的其它组分可包括例如一种或多种粘合剂以使碳富集的材料成型成为电极,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、聚(丙烯酸)、海藻酸盐等,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。

[0094] 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材料作为活性材料的二次电池的负极。根据第三方面的负极的碳材料可根据上文关于第一方面阐述的进一步定义。

[0095] 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材料在二次电池的负极中作为活性材料的用途。第四方面的碳材料可根据上文关于第一方面阐述的进一步定义。

[0096] 实施例

[0097] 实施例1

[0098] 将从LignoBoost工艺获得的软木或硬木木质素粉末与液体聚糠醇混合,以获得混合物。添加的聚糠醇的量为10重量%,基于木质素的干重计。将水(25重量%,基于聚糠醇的量计)添加至混合物以形成面团状材料。将面团状材料流延或制粒成为较小的物体,将其在室温下干燥持续12小时。在干燥之后,以逐步的顺序进行固化,其中将材料在50℃下加热持续1小时,在70℃下持续1小时,在90℃下持续1小时,并在150℃下持续1小时。材料在固化过程期间逐渐变暗。在固化之后,将较小的物体破碎并研磨成在从0.5mm至2mm的范围中的粒度。在破碎和研磨之后,将材料在惰性气氛下在从500℃至1400℃的范围中的温度下碳化。对于从硬木和软木获得的木质素二者,在热处理期间均未观察到熔融、熔合或膨胀,并且材

料在碳化之后保留其形状。

[0099] 实施例2

[0100] 将从LignoBoost工艺获得的软木或硬木木质素粉末与胶木粉末或冷冻和粉碎的聚糠醇混合,以获得混合物。添加的树脂(例如胶木或聚糠醇)的量为10重量%,基于木质素的干重计。获得两种粉末(例如木质素和树脂)的均质的混合物。将粉末混合物压制成为大的块体或丸粒。在压制之后,以逐步的顺序进行固化,其中将材料在50℃下加热持续1小时,在70℃下持续1小时,在90℃下持续1小时,并在150℃下持续1小时。材料在固化过程期间逐渐变暗。在固化之后,将块体或丸粒破碎并研磨成在从0.5mm至2mm的范围中的粒度。在破碎和研磨之后,将材料在惰性气氛下在从500℃至1400℃的范围中的温度下碳化。对于从硬木和软木获得的木质素二者,在热处理期间均未观察到熔融、熔合或膨胀,并且材料在碳化之后保留其形状。

[0101] 实施例3-对比

[0102] 将从LignoBoost工艺获得的软木或硬木木质素粉末在惰性气氛下在从500℃至1400℃的范围中的温度下碳化。木质素粉末在碳化期间熔融并发泡,并且在碳化之后获得单个的泡沫状固体块体。

[0103] 鉴于本发明的上文的详细描述,其它修改和变化将对本领域技术人员变得明晰。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。