(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118401614 A
(43)申请公布日 2024.07.26

(21)申请号 202280081850.1
(22)申请日 2022.12.07
(30)优先权数据
2151514-3 2021.12.10 SE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/061879 2022.12.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/105438 EN 2023.06.15
(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 S·瓦尔特
M·瓦赫特勒 M·林德斯特罗姆
(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.
C08L 97/00(2006.01)
B01F 23/60(2006.01)
C01B 32/318(2006.01)
C10B 53/00(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

由木质素-碳复合材料产生颗粒状碳-碳复合材料的方法

(57)摘要

本发明涉及用于产生热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的方法。该方法涉及以下步骤:提供包含木质素和至少一种碳添加剂的附聚的木质素-碳复合材料;以及加热附聚的木质素-碳复合材料,以获得热稳定的附聚的木质素-碳复合材料。本发明还涉及颗粒状碳-碳复合材料,该颗粒状碳-碳复合材料通过对热稳定的附聚的木质素-碳复合材料进行热处理获得。

CN 118401614 A

1.用于产生热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

a)提供附聚的木质素-碳复合材料,所述附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm范围内的直径,并且其中所述附聚的木质素-碳复合材料包含木质素以及至少一种碳添加剂;

b)将所述附聚的木质素-碳复合材料加热到140至250℃范围内的温度至少30分钟的时段,以便获得热稳定的附聚的木质素-碳复合材料。

2.根据权利要求1所述的方法,其中在步骤a)中使用的所述附聚的木质素-碳复合材料通过包括以下步骤的方法产生:

i)提供粉末形式的木质素,其中所述粉末形式的木质素的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有小于0.2mm的直径和小于45重量%的含水量;

ii)提供至少一种粉末形式的碳添加剂;其中所述粉末形式的碳添加剂的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有小于0.1mm的直径;

iii)使所述木质素粉末、所述至少一种碳添加剂粉末,以及任选地至少一种添加剂混合,以便获得木质素-碳混合物;

iv)压实步骤iii)中获得的所述木质素-碳混合物,以便获得木质素-碳复合材料;

v)压碎步骤iv)中获得的所述木质素-碳复合材料,以便获得附聚的木质素-碳复合材料;

vi)任选地对步骤v)中获得的所述附聚的木质素-碳复合材料过筛,以便移除粒径低于100μm的颗粒,从而获得附聚的木质素-碳复合材料,所述附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm范围内的直径。

3.根据权利要求2所述的方法,其中步骤iii)中的所述混合通过干混执行。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤a)中提供的所述附聚的木质素-碳复合材料具有0.5至0.7g/cm^{3}范围内的堆积密度。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述附聚的木质素-碳复合材料中的所述至少一种碳添加剂的量在基于所述附聚的木质素-碳复合材料的干重计0.1至60重量%的范围内。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述碳添加剂选自:石墨、石墨烯、碳纳米管、木炭、生物炭、硬碳、软碳、炭黑、碳纤维以及导电碳。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述木质素是硫酸盐木质素。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤b)中所述附聚的木质素-碳复合材料的加热是通过首先将所述附聚的木质素-碳复合材料加热到140至175℃范围内的温度至少15分钟的时段并随后将所述附聚的木质素-碳复合材料加热到175至250℃范围内的温度至少15分钟来执行的。

9.热稳定的附聚的木质素-碳复合材料,其粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm范围内的直径,并且其中所述热稳定的附聚的木质素-碳复合材料包含木质素以及至少一种碳添加剂。

10.根据权利要求9所述的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料,其中所述热稳定的附聚的木质素-碳复合材料中的所述至少一种碳添加剂的量在基于所述热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的干重计0.1至60重量%的范围内。

11.根据权利要求9或10中任一项所述的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料,其中所述碳添加剂选自:石墨、石墨烯、碳纳米管、木炭、生物炭、硬碳、软碳、炭黑、碳纤维以及导电碳。

12.根据权利要求9-11中任一项所述的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料,其中所述木质素是硫酸盐木质素。

13.根据权利要求9-12中任一项所述的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料,其中所述热稳定的附聚的木质素-碳复合材料具有0.5至0.7g/cm^3范围内的堆积密度。

14.用于产生颗粒状碳-碳复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

1)提供可通过根据权利要求1-8中任一项所述的方法获得的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料;

2)使所述热稳定的附聚的木质素-碳复合材料在300℃至1500℃范围内的一个或多个温度下经受热处理,其中所述热处理进行30分钟至10小时范围内的总时间,以便获得颗粒状碳-碳复合材料。

15.根据权利要求14所述的方法,其中步骤2)包括初步加热步骤,继之以最终加热步骤。

16.根据权利要求15所述的方法,其中所述初步加热步骤在400至800℃的温度下进行至少30分钟。

17.根据权利要求15或16中任一项所述的方法,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中任一项所述的方法,其中所述最终加热步骤在800℃至1500℃的温度下进行至少30分钟。

19.根据权利要求15-18中任一项所述的方法,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14-19中任一项所述的方法,其中所述方法包括粉碎所述颗粒状碳-碳复合材料以便获得碳-碳复合材料粉末的额外步骤。

21.可通过根据权利要求14-19中任一项所述的方法获得的颗粒状碳-碳复合材料。

22.可通过根据权利要求20所述的方法获得的碳-碳复合材料粉末。

23.用于非水二次电池的负极,其包含可通过根据权利要求20所述的方法获得的碳-碳复合材料粉末作为活性材料。

24.可通过根据权利要求20所述的方法获得的碳-碳复合材料粉末在非水二次电池的负极中作为活性材料的用途。

由木质素-碳复合材料产生颗粒状碳-碳复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于产生热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的方法。本发明还涉及热稳定的木质素-碳复合材料。另外,本发明涉及用于产生颗粒状碳-碳复合材料的方法以及可由该方法获得的颗粒状碳-碳复合材料,其中颗粒状碳-碳复合材料由所述热稳定的附聚的木质素-碳复合材料制备。此外,本发明涉及可由所述颗粒状碳-碳复合材料获得的碳-碳复合材料粉末,以及用于非水二次电池的负极,该负极包含所述碳-碳复合材料粉末作为活性材料。本发明还涉及所述碳-碳复合材料粉末在非水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(如锂离子电池)是可以多次充电和放电的电池,即,它们是可再充电电池。在锂离子电池中,锂离子在放电期间从负极通过电解质流向正极,且在充电时返回。典型地,锂化合物,特别是锂金属氧化物,如锂镍锰钴氧化物(NMC)或替代地磷酸铁锂(LFP),被用作正极的材料,并且富碳材料被用作负极的材料。

[0003] 目前,石墨(天然或合成石墨)被用作大多数锂离子电池中的负极材料。石墨的替代品是无定形碳材料,如硬碳(不可石墨化无定形碳)和软碳(可石墨化无定形碳),它们缺乏石墨长程有序性。无定形碳可以作为唯一的活性电极材料或者以与石墨(和/或其它活性材料)的混合物使用。

[0004] 无定形碳可以衍生自木质素。木质素是芳族聚合物,其为例如木材中的主要成分并且是地球上最丰富的碳源之一。近年来,随着从制浆工艺中以高度纯化的固体和特定(particularized)形式提取木质素的技术的发展和商业化,其作为目前来源于石化工业的主要芳族化学前体的一种可能的可再生替代物引起了广泛关注。衍生自木质素的无定形碳典型地是不可石墨化的,即,硬碳。

[0005] 目前,最具商业价值的木质素来源是通过硫酸盐(kraft)法由硬木或软木获得的硫酸盐(Kraft)木质素。可以使用例如膜或超滤从碱性黑液中分离木质素。一种常见的分离方法描述于WO2006031175 A1中。在该方法中,通过添加酸从碱性黑液中沉淀出木质素,然后过滤出。木质素滤饼在下一步骤中在酸性条件下再浆化并洗涤,然后干燥并粉碎。

[0006] 使用木质素作为富碳材料的前体的一个问题在于,直接使用细粉末形式的木质素是不合适的,因为它表现出不期望的热塑性行为。在木质素粉末热转化为富碳材料期间,木质素经历塑性变形/熔融、剧烈溶胀和发泡。这严重限制了木质素就设备尺寸和工艺生产量以及中间体处理的需求而言在工业相关规模上的可加工性。

[0007] 无机添加剂(如金属盐)已被用来部分地减少木质素在热处理期间的熔融/溶胀行为。然而,这些金属盐也致使碳结构在碳化期间催化活化,并且为了从最终富碳材料中移除金属盐,需要昂贵的后纯化方案。

[0008] US6099990 A描述了一种制造碳材料的方法,该方法涉及以下步骤:使木质素粉末与盐混合,然后将该混合物以涉及碳化步骤的若干步骤加热。

[0009] 因此,由木质素产生富碳材料的方法仍然有改善的空间。该方法应当避免木质素在加热期间以及当木质素转化为富碳材料时经历塑性变形和熔融、剧烈溶胀和发泡。此外,应当可以在大规模制造中使用该方法。

发明内容

[0010] 本发明的一个目的是提供一种用于产生富碳材料的改善的方法,该方法允许使用可再生碳源,并且该方法消除或减轻了现有技术方法的至少一些缺点。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种从木质素起始来获得改善的富碳材料的方法,该富碳材料适合用作二次电池(如锂离子电池)的负极中的活性材料。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种由木质素产生富碳材料的方法,该方法允许木质素的热处理,同时保持形状和尺寸。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种用于改善木质素的机械和热可加工性的方法。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种由木质素产生富碳材料的方法,该方法是可扩展的并因此适用于大规模制造。

[0015] 以上所提及的目的以及如技术人员根据本公开内容所认识到的其它目的通过本公开内容的各个方面得以实现。

[0016] 根据第一方面,本发明涉及用于产生热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的方法:

[0017] a)提供附聚的木质素-碳复合材料,该附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm范围内的直径,并且其中所述附聚的木质素-碳复合材料包含木质素以及至少一种碳添加剂;

[0018] b)将附聚的木质素-碳复合材料加热到140至250℃范围内的温度至少30分钟的时段,以获得热稳定的附聚的木质素-碳复合材料。

[0019] 已令人惊奇地发现,经历附聚成宏观颗粒且已热稳定化的木质素能够以保持的形状和尺寸被热处理,从而避免熔融/溶胀和变形。

[0020] 还已令人惊奇地发现,附聚的木质素的机械和热可加工性通过添加至少一种碳添加剂得到改善。所述至少一种碳添加剂被分散在木质素基质中,从而形成附聚的木质素-碳复合材料。碳添加剂通过减少加热时的熔融/溶胀行为来改善附聚的木质素-碳复合材料的抗热性,这继而改善了工业规模上的可加工性。通过将热稳定化与碳添加剂的添加相结合,木质素的可加工性得到进一步改善。

[0021] 根据第二方面,本发明涉及一种热稳定的附聚的木质素-碳复合材料,该热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm范围内的直径,并且其中热稳定的附聚的木质素-碳复合材料中的碳是至少一种碳添加剂的形式。第二方面的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料可以通过根据第一方面的方法来获得。

[0022] 根据第三方面,本发明涉及一种用于产生颗粒状碳-碳复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0023] 1)提供可通过根据第一方面的方法获得的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料;

[0024] 2)使热稳定的附聚的木质素-碳复合材料在300℃至1500℃范围内的一个或多个温度下经受热处理,其中热处理进行30分钟至10小时范围内的总时间,以获得颗粒状碳-碳复合材料。

[0025] 已令人惊奇地发现,通过提供已经热稳定的附聚的木质素-碳复合材料形式的木质素而利于由木质素产生富碳材料,因为热稳定的附聚的木质素-碳复合材料在进一步处理成富碳材料期间将保持其尺寸完整性。

[0026] 通过适当的选择所述至少一种碳添加剂,在例如粒度和量方面,木质素-碳复合材料的可加工性以及所得的富碳材料(即,颗粒状碳-碳复合材料)的功能可以得到微调。

[0027] 可用根据第三方面的方法获得的颗粒状碳-碳复合材料也可用于如活性炭和生物炭的应用中。

[0028] 根据第四方面,本发明涉及一种可通过根据第三方面的方法获得的颗粒状碳-碳复合材料。

[0029] 根据第五方面,本发明涉及一种碳-碳复合材料粉末,该碳-碳复合材料粉末可通过使由根据第三方面的方法获得的颗粒状碳-碳复合材料粉碎来获得。

[0030] 根据第六方面,本发明涉及一种用于非水二次电池的负极,该负极包含根据第五方面的碳-碳复合材料粉末。

[0031] 根据第七方面,本发明还涉及根据第五方面的碳-碳复合材料粉末在非水二次电池的负极中作为活性材料的用途。

具体实施方式

[0032] 根据本发明的第一方面的方法的步骤a)涉及提供附聚的木质素-碳复合材料,该附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm,优选地0.5mm至2.0mm范围内的直径,并且其中所述附聚的木质素-碳复合材料包含木质素以及至少一种碳添加剂。

[0033] 在本发明的上下文中,如果颗粒不为球形,则颗粒的直径是颗粒的等效球直径。等效球直径是等效体积的球体的直径。

[0034] 通过提供附聚形式的木质素-碳复合材料,实现了更密实且硬质的材料。硬质颗粒在后续处理期间是有利的,因为它们可在处理期间抵抗物理冲击。此外,在附聚的复合材料中,复合材料内颗粒之间的相互作用得到增强,因为颗粒彼此紧密靠近地存在。

[0035] 在根据第一方面的方法的一个实施方案中,附聚的木质素-碳复合材料的堆积(bulk)密度在0.4至0.7g/cm^3,优选地0.5至0.7g/cm^{3}的范围内。

[0036] 如本文所用,术语“木质素”是指可被用作制备富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如木材获得的木质素,例如软木木质素、硬木木质素,以及来自一年生(annular)植物的木质素。而且,木质素可经化学改性。

[0037] 优选地,该木质素在用于根据本公开内容的方法中之前已经被纯化或分离。木质素可从黑液中分离,并且任选地在用于根据本公开内容的方法中之前进一步纯化。纯化典型地使得木质素的纯度为至少90%,优选地至少95%。因此,根据本公开内容的方法使用的木质素优选地含有小于10%,更优选地小于5%的杂质,如例如纤维素、灰分、和/或水分。

[0038] 优选地,木质素含有小于1%的灰分,更优选地小于0.5%的灰分。

[0039] 可通过不同的分级方法,如有机溶剂法或硫酸盐法来获得木质素。例如,可通过使用WO2006031175 A1中所公开的方法来获得木质素。

[0040] 优选地,根据本发明的第一方面的方法中使用的木质素是硫酸盐木质素,即,通过

硫酸盐法获得的木质素。优选地,硫酸盐木质素由硬木或软木,最优选地软木获得。

[0041] 如本文在例如“木质素-碳复合材料”和“碳-碳复合材料”等短语中所用,术语“碳”是指源自任何类型的碳添加剂的碳,该碳添加剂在木质素处理为富碳材料期间添加,并且与木质素一起形成复合材料。碳可以源自于可在衍生自木质素的富碳材料中用作功能增强材料的任何类型的碳添加剂。该术语还涵盖源自任何类型的碳添加剂的碳,这些碳添加剂可用于形成木质素-碳复合材料,并且在从木质素-碳复合材料起始制备富碳材料时,为复合材料提供改善的热和机械可加工性。

[0042] 如本文所用,术语“碳添加剂”涵盖碳质材料,如:石墨、石墨烯、碳纳米管、木炭、生物炭、硬碳、软碳、炭黑、碳纤维以及导电碳。碳添加剂中的碳含量为至少80重量%,如至少90重量%或至少95重量%。如本文所用,术语“碳添加剂”并不是指碳原子本身。

[0043] 如本文在例如“附聚的木质素-碳复合材料”和“热稳定的附聚的木质素-碳复合材料”等短语中所用,术语“木质素-碳复合材料”是指包含木质素和一种或多种碳添加剂的复合材料,例如,包含木质素和石墨的复合材料、包含木质素和硬碳的复合材料、或包含木质素、石墨和硬碳的复合材料。术语“木质素-碳复合材料”还指基本上只包含木质素和一种或多种碳添加剂的材料,使得基于木质素-碳复合材料的干重计,木质素-碳复合材料的至少95重量%、或至少98重量%由木质素和一种或多种碳添加剂组成。木质素-碳复合材料也可任选地包含少量,如小于5重量%、或小于2重量%的至少一种添加剂。在木质素-碳复合材料中,所述一种或多种碳添加剂均匀地分散在木质素基质内。

[0044] 附聚的木质素-碳复合材料中的碳是至少一种碳添加剂的形式。在一些实施方案中,附聚的木质素-碳复合材料中所述至少一种碳添加剂的量在基于附聚的木质素-碳复合材料的干重计0.1至60重量%、或0.1至30重量%、或0.1至10重量%的范围内。在一些实施方案中,附聚的木质素-碳复合材料中所述至少一种碳添加剂的量在基于附聚的木质素-碳复合材料的干重计10至60重量%、或10至40重量%、或20至40重量%的范围内。所述至少一种碳添加剂的量可取决于碳添加剂的类型以及其在复合材料中的期望功能。对于某些碳添加剂,如碳纳米管和石墨烯,附聚的木质素-碳复合材料中碳添加剂的量优选地为小的,如在基于附聚的木质素-碳复合材料的干重计0.1至5重量%的范围内。对于其它碳添加剂,如石墨,附聚的木质素-碳复合材料中碳添加剂的量的适用范围可为大的,如基于附聚的木质素-碳复合材料的干重计0.1至60重量%。

[0045] 在一些实施方案中,附聚的木质素-碳复合材料中木质素的量在基于附聚的木质素-碳复合材料的干重计40-99.9重量%的范围内。

[0046] 在一个实施方案中,所述至少一种碳添加剂选自石墨、石墨烯、碳纳米管、木炭、生物炭、硬碳、软碳、炭黑、碳纤维以及导电碳。

[0047] 在一些实施方案中,所利用的每种碳添加剂选自:石墨、石墨烯、碳纳米管、木炭、生物炭、硬碳、软碳、炭黑、碳纤维以及导电碳。

[0048] 在一些实施方案中,仅一种碳添加剂存在于附聚的木质素-碳复合材料中。优选地,碳添加剂选自:石墨、木炭、硬碳或软碳。

[0049] 在一些实施方案中,超过一种碳添加剂存在于附聚的木质素-碳复合材料中。在使用两种碳添加剂的优选的实施方案中,碳添加剂为石墨和硬碳。

[0050] 在一些实施方案中,碳添加剂为导电碳,如导电炭黑、导电石墨、导电石墨烯或导

电碳纳米管。导电碳可为仅有的碳添加剂,或者它可与至少一种其它碳添加剂一起存在。

[0051] 已发现如在附聚的木质素-碳复合材料中,碳添加剂与木质素一起使用改善了木质素的机械和热可加工性。附聚的木质素-碳复合材料通过减少加热时的熔融/溶胀行为而具有改善的抗热性,这改善了工业规模上的可加工性。

[0052] 如本文所用,术语“附聚的木质素-碳复合材料”是指宏观颗粒,该宏观颗粒继而包含木质素和至少一种碳添加剂的成簇的较小颗粒。

[0053] 在根据第一方面的方法的优选的实施方案中,在本发明方法的步骤a)中使用的附聚的木质素-碳复合材料通过包括以下步骤的方法产生:

[0054] i)提供粉末形式的木质素,其中粉末形式的木质素的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有小于0.2mm的直径和小于45重量%的含水量;

[0055] ii)提供至少一种粉末形式的碳添加剂;其中粉末形式的碳添加剂的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有小于0.1mm的直径;

[0056] iii)使木质素粉末、所述至少一种碳添加剂粉末,以及任选地至少一种添加剂混合,以便获得木质素-碳混合物;

[0057] iv)压实步骤iii)中获得的木质素-碳混合物,以便获得木质素-碳复合材料;

[0058] v)压碎步骤iv)中获得的木质素-碳复合材料,以便获得附聚的木质素-碳复合材料;

[0059] vi)任选地对步骤v)中获得的附聚的木质素-碳复合材料过筛,以便移除粒径低于100μm的颗粒,从而获得附聚的木质素-碳复合材料,该附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm范围内的直径。

[0060] 步骤i)中所提供的粉末形式的木质素优选地在与所述至少一种碳添加剂混合之前干燥。木质素粉末的干燥通过本领域已知的方法和设备进行。步骤i)中使用的粉末形式的木质素具有小于45重量%的含水量。优选地,在与根据本发明的所述至少一种碳添加剂混合之前,木质素的含水量小于25重量%,优选地小于10重量%,更优选地小于8重量%。在一个实施方案中,在与根据本发明的所述至少一种碳添加剂混合之前,木质素的含水量为至少1重量%,如至少5重量%。干燥期间的温度优选地在80℃至160℃的范围内,更优选地在100℃至120℃的范围内。

[0061] 干燥后获得的木质素粉末具有1μm至2mm范围内的宽粒度分布,其显著倾向于微米范围,意味着相当大比例的颗粒具有1至200μm范围的直径。木质素粉末优选地具有0.3g/cm^{3}至0.4g/cm^{3}范围内的堆积密度。

[0062] 步骤ii)中所提供的所述至少一种碳添加剂为粉末形式。所述至少一种碳添加剂优选地在与木质素混合之前干燥。优选地,碳添加剂具有小于20重量%,优选地小于10重量%,更优选地小于5重量%的含水量。在一个实施方案中,碳添加剂具有具有0至20重量%,如0至10重量%或0至5重量%范围内的含水量。在一个实施方案中,碳添加剂具有具有0.1至20重量%,如0.1至10重量%或0.1至5重量%范围内的含水量。

[0063] 步骤ii)中所提供的所述至少一种碳添加剂优选地具有比木质素更小的粒度。优选地,所述至少一种粉末形式的碳添加剂的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有小于0.1mm的直径。在一个实施方案中,所述至少一种粉末形式的碳添加剂的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有5nm至20μm范围内的直径。

[0064] 在一些实施方案中,利用一种碳添加剂,即,提供至少一种碳添加剂的步骤包括提供一种碳添加剂。在一些实施方案中,利用多于一种碳添加剂,即,提供至少一种碳添加剂的步骤包括提供两种、三种、四种或更多种碳添加剂。每种碳添加剂可选自以上所提及的碳添加剂。

[0065] 在步骤iii)中,使粉末形式的木质素与所述至少一种粉末形式的碳添加剂以及任选地至少一种添加剂混合,以便获得木质素-碳混合物。

[0066] 混合通过如本领域已知的方法和设备执行。合适方法的一个实例是立式混合器,如间歇或连续模式的桨式混合器、螺旋式混合器或带状叶片螺旋式混合器。混合过程可以以低、中或高剪切冲击模式进行。

[0067] 在一些实施方案中,至少一种添加剂可在混合期间或之前添加。可添加任何合适的添加剂,如粘结剂或润滑剂,以利于后续压实过程,并改善所获得的木质素-碳复合材料的密度和机械特性。此外,还可添加对最终材料的特性有影响的添加剂,如功能增强添加剂。一种或多种添加剂的总量优选地为如基于木质素-碳粉末混合物的总干重计小于5重量%,如0至5重量%、或0.1至5重量%,或小于2重量%,如0至2重量%、或0.1至2重量%。

[0068] 在一些实施方案中,混合在至少1分钟、或至少10分钟、或至少15分钟的期间执行。在一些实施方案中,混合在1至60分钟、或1至30分钟、或1至10分钟的范围内执行。所述至少一种碳添加剂在木质素内的分散通过增加混合时间来改善。

[0069] 在一些实施方案中,混合在至少100rpm,如至少200rpm或至少300rpm的混合速度下执行。在一些实施方案中,混合速度在100至3000rpm、或100至1500rpm、或100至1000rpm的范围内。所述至少一种碳添加剂在木质素内的分散通过增加混合速度来改善。

[0070] 在混合期间,混合物的温度可能会因摩擦而升高。在一个实施方案中,混合期间粉末的温度维持在20至100℃的范围内。该温度可以借助于对用于混合的设备加热或冷却来维持。

[0071] 如上所提及,所述至少一种碳添加剂在木质素基质内的分散通过足够的混合时间、合适的混合速度以及合适的混合温度来改善,使得实现所述至少一种碳添加剂在木质素基质内的均匀分布。木质素-碳粉末混合物中的均匀分散确保了压实后所形成的附聚物中也均匀分散。

[0072] 在一个实施方案中,混合通过干混执行。如本文所用,术语“干混”是指均处于干燥状态的组分的混合过程,即,不存在于分散体或浆料或任何其它类型的溶液中。各组分可在混合期间具有小于10重量%的含水量。在一个优选的实施方案中,在混合步骤期间,木质素和碳添加剂均呈干粉形式。因此,所获得的木质素-碳混合物呈干粉形式。

[0073] 在一个实施方案中,在研磨一种或多种粉末的同时,执行木质素粉末与所述至少一种粉末形式的碳添加剂的混合,以便减小粉末颗粒的粒度。研磨可以通过如冲击研磨、锤磨、球磨和喷射研磨的方法执行。在一个实施方案中,粉末的研磨在紧临混合前执行。通过经由干混执行混合,获得了木质素粉末和所述至少一种碳添加剂粉末的简单混合过程。干混步骤易于与后续处理步骤整合在一起。

[0074] 木质素粉末和所述至少一种粉末形式的碳添加剂的混合可以使用本领域已知的任何合适的设备执行。例如,如果期望特别高水平的混合,可以使用适用于机械化学处理、或杂混的高冲击干混机。

[0075] 附聚的木质素-碳复合材料中所述至少一种碳添加剂的均匀分布将确保在由附聚的木质素-碳复合材料获得的颗粒状碳-碳复合材料中也均匀分布。颗粒状碳-碳复合材料的良好功能通过碳添加剂的均匀分布来实现。

[0076] 在一个实施方案中,木质素-碳粉末混合物的堆积密度在0.3至0.5g/cm^3的范围内。

[0077] 在步骤iv)中,压实木质素-碳粉末混合物,以获得木质素-碳复合材料。木质素-碳粉末混合物的压实优选地通过辊压实进行。木质素-碳粉末混合物的辊压实可以通过辊压实机来实现以将木质素-碳粉末混合物压制成复合材料。

[0078] 在压实步骤中,生成了压实的木质素-碳复合材料。此处,细木质素-碳粉末混合物通常通过料斗进料,并借助于水平或竖直进料螺杆输送到压实区中,在该处通过具有限定间隙的压实辊将材料压实成薄片。通过控制进料螺杆速度,压实区中的压力增长,可获得具有均匀密度的薄片。压实区中的压力增长可以优选地通过压实辊的旋转速度来监测和控制。当粉末在辊之间拖曳时,其进入称作辊隙区域的地方,在其中材料的密度增加并且粉末转换成薄片或带状物。所使用的辊具有腔。用于辊压实的各腔的深度为0.1mm至10mm,优选地1mm至8mm,更优选地1mm至5mm或1mm至3mm。在压实期间施加的特定挤压力可取决于用于压实的设备而变化,但可在1kN/cm至100kN/cm的范围内。适于进行压实的设备是本领域已知的。

[0079] 在一个优选的实施方案中,木质素-碳粉末混合物的温度在压实过程期间保持在150℃以下,如100℃以下。

[0080] 在辊压实的一个实施方案中,辊构造使得第一辊在这种构造中具有环形边缘(annual rim),使得辊隙区域中的木质素-碳粉末混合物沿辊表面在轴向上被密封。

[0081] 在一个实施方案中,辊构造使得辊隙区域沿辊表面在轴向上用固定板密封。与完全柱形压辊相比,通过确保辊隙区域被密封,辊的轴向端部处的木质素-碳粉末损失最小化。

[0082] 在压实期间,在材料经由机械压力压制在一起时,形成了木质素-碳复合材料。所述至少一种碳添加剂和木质素的分散得到了改善,因为相应粉末的颗粒被压制成彼此紧密靠近。已发现,所述至少一种碳添加剂可以通过减少木质素颗粒之间的内摩擦而有利于压实过程。

[0083] 由于机械力诱导的初级颗粒重排和塑性变形,压实还可用于增强复合材料中木质素颗粒与碳添加剂颗粒之间的相互作用。压实将进一步用于确保在混合步骤中所实现的均匀分布得以维持,直到木质素-碳复合材料可被进一步稳定化,即,通过热稳定步骤。

[0084] 可以在不添加添加剂的情况下对木质素-碳粉末混合物进行压实。替代地,其可以在还包含少量(如小于5重量%,如基于木质素-碳粉末混合物的总干重计)的至少一种添加剂的木质素-碳粉末混合物上进行。

[0085] 在压实之后,优选地进行压碎。在压碎步骤中,使来自压实步骤的压实的木质素-碳复合材料经受压碎或碾磨,如借助于旋转式制粒机、笼式磨机、冲击式磨机、锤磨机或破碎机和/或它们的组合。在该步骤期间,在压实的木质素-碳复合材料被分离成附聚物时,生成了附聚的木质素-碳复合材料。

[0086] 在压碎之后,压碎的材料优选地经受过筛步骤,以除去细粒材料。此外,可将大的

材料(如直径大于5.0mm的附聚物)移除并且/或者再循环回到压碎步骤。

[0087] 在过筛步骤中,来自压碎步骤的附聚的木质素-碳复合材料借助于物理分级(如过筛,也称为筛分)进行筛分,以获得产物,其为具有由该步骤中的筛或筛网的孔隙度设定的限定粒度分布的附聚的木质素-碳复合材料。筛或筛网被选择成使得直径低于100(或500)μm的大多数颗粒通过筛网并且被丢弃,并优选地返回到压实步骤,而直径高于100(或500)μm的大多数颗粒被保留并且经受根据本发明的方法的后续加热步骤。过筛可在超过一个步骤中进行,即,过筛可进行成使得来自压碎步骤的压碎材料相继经过超过一个筛网或筛。

[0088] 在压实过程期间,随着材料紧密地压制在一起,材料的堆积密度增加。在一个实施方案中,附聚的木质素-碳复合材料的堆积密度在0.5至0.7g/cm^{3}的范围内。由于在制备附聚的木质素-碳复合材料期间木质素-碳粉末混合物的压实,木质素-碳粉末混合物的堆积密度将随着压力施加到粉末而增加。这意味着附聚的木质素-碳复合材料将具有比木质素-碳粉末混合物更高的堆积密度。更密实的材料在后续处理成富碳材料期间可能是有益的,因为已发现附聚的木质素-碳复合材料保持其形状和尺寸而不熔融或溶胀。附聚的木质素-碳复合材料也在压实后具有相对较高的硬度。硬质颗粒在后续处理期间是有利的,因为它们可在处理期间抵抗物理冲击。如上所讨论,碳添加剂还将改善木质素的机械和热可加工性。碳添加剂还可以通过减少颗粒内摩擦来增强附聚的木质素-碳复合材料的稳定性。

[0089] 附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有0.2mm至5.0mm范围内的直径。优选地,粒度分布使得至少90重量%,更优选地至少95重量%的颗粒具有0.2mm至5.0mm范围内的直径。更优选地,至少90重量%,更优选地至少95重量%的颗粒具有0.5mm至2mm范围内的直径。

[0090] 在一个实施方案中,根据第一方面的方法的步骤a)中所提供的附聚的木质素-碳复合材料包含基于附聚的木质素-碳复合材料的干重计40至99.9重量%的木质素、0.1至60重量%的至少一种碳添加剂,以及0至5重量%的至少一种添加剂。

[0091] 根据本发明的第一方面的方法的步骤b)涉及将附聚的木质素-碳复合材料加热到140至250℃范围内的温度至少30分钟的时段,以便获得热稳定的附聚的木质素-碳复合材料。

[0092] 如本文所用,术语“热稳定化”是指在低于材料碳化所需温度的温度下加热附聚的木质素-碳复合材料的过程。通过执行热稳定化,附聚的木质素-碳复合材料能够以保持的形状和尺寸被热处理,从而避免熔融/溶胀和变形。

[0093] 通过热稳定化,附聚的木质素-碳复合材料的外表面被稳定化,使得其变得硬质并且可保持其形状和尺寸。附聚物的内部也将经受加热,这将软化/熔融木质素并且有利于碳在木质素基质内的分散。

[0094] 热稳定的附聚的木质素-碳复合材料优选地具有0.5g/cm^{3}至0.7g/cm^{3}范围内的堆积密度。热稳定化可能导致附聚的木质素-碳复合材料的堆积密度的略微增加或减小。然而,在热稳定化之前,堆积密度优选地保持在与附聚的木质素-碳复合材料相同的范围内。

[0095] 加热附聚的木质素-碳复合材料以产生热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的步骤可连续地或以分批模式进行。加热可使用本领域已知的方法进行,并且可在空气存在下或者完全或部分地在惰性气体下进行。优选地,加热在回转窑、移动床炉或转底炉中进行。

[0096] 用于产生热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的加热被进行成使得附聚的木质

素-碳复合材料被加热到140至250℃,优选地180至230℃范围内的温度。加热进行至少30分钟,即,附聚的木质素-碳复合材料在用于加热的设备内的停留时间为至少30分钟。在一个实施方案中,加热进行至少1小时、或至少1.5小时。优选地,加热进行少于12小时。加热可在整个加热阶段在相同的温度下进行,或者可在变化的温度下进行,如逐步升高温度或者使用温度梯度。更优选地,加热被进行成使得首先将附聚的木质素-碳复合材料加热到140至175℃范围内的温度至少15分钟的时段,随后加热到175至250℃范围内的温度至少15分钟。

[0097] 热稳定的附聚的木质素-碳复合材料包含木质素、至少一种碳添加剂以及任选地至少一种添加剂。与加热以获得热稳定的材料之前的附聚的木质素-碳复合材料相比,在加热期间可能存在较小的重量损失。重量损失典型地达到小于15重量%,并且主要是由于加热期间木质素分解所致的水分蒸发和挥发物损失。

[0098] 通过在热稳定化过程期间控制和最优化参数(如温度和时间),可获得在后续处理期间保持其形状和尺寸而不熔合或溶胀的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料。所述方法与例如使用回转窑的连续生产的典型工艺要求具有优异的相容性,这是由于附聚的木质素-碳复合材料的机械稳定性和相对短的停留时间。这对于实现用于产生富碳材料的经济的大型工业规模工艺特别重要。

[0099] 根据第二方面,本发明涉及一种热稳定的附聚的木质素-碳复合材料,该热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的粒度分布使得至少80重量%的附聚物具有0.2mm至5.0mm范围内的直径,并且其中热稳定的附聚的木质素-碳复合材料包含木质素以及至少一种碳添加剂。根据第二方面的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料可以通过根据第一方面的方法来获得。根据第二方面的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料可以如上关于第一方面所阐述来进一步定义。

[0100] 在根据本发明的第三方面的方法中,对根据本发明的第一方面的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料进行热处理,以获得颗粒状碳-碳复合材料。

[0101] 根据第三方面的方法的步骤1)涉及提供可通过根据第一方面的方法获得的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料。

[0102] 通过提供热稳定的附聚的木质素-碳复合材料形式的木质素-碳复合材料,实现了在后续热处理期间将保持其形状和尺寸从而避免熔融/溶胀和变形的材料。

[0103] 根据第三方面的方法的步骤2)涉及使热稳定的附聚的木质素-碳复合材料在300℃至1500℃范围内的一个或多个温度下经受热处理,其中热处理进行30分钟至10小时范围内的总时间,以便获得颗粒状碳-碳复合材料。

[0104] 如本文所用,术语“热处理”是指将热稳定的附聚的木质素-碳复合材料在一个或多个温度下加热足够的时间以使得木质素转化为碳的过程。取决于热处理期间的温度,可以从木质素-碳复合材料中的木质素获得不同类型的碳,如木炭或硬碳。

[0105] 如本文在例如“颗粒状碳-碳复合材料”和“碳-碳复合材料粉末”等短语中所用,术语“碳-碳复合材料”是指包含至少两种不同碳材料的复合材料,一种衍生自木质素,而另一种为碳添加剂。碳-碳复合材料通过对本文所述的热稳定的附聚的木质素-碳复合材料进行热处理来获得。

[0106] 如上所述,在热处理期间,热稳定的附聚的木质素-碳复合材料中的木质素将转化为碳。因此,获得了碳-碳复合材料。基于碳-碳复合材料的干重计,碳-碳复合材料的总碳含

量(即,来自碳添加剂和来自木质素衍生的碳这两者的贡献)优选地为至少90重量%、或至少95重量%。在一个实施方案中,碳-碳复合材料包含硬碳(衍生自木质素)以及石墨(作为碳添加剂)。在一个实施方案中,碳-碳复合材料包含木炭(衍生自木质素)以及石墨(作为碳添加剂)。在另一个实施方案中,碳-碳复合材料包含硬碳(衍生自木质素)以及硬碳(作为碳添加剂),即,复合材料包含两种可区分的硬碳材料。

[0107] 所述至少一种碳添加剂也可通过热处理而改变。可能的改变涉及从一种类型的碳向另一种转化(如从木炭向硬碳)、晶体结构和分子结构的变化。因此,在热稳定的木质素-碳复合材料中的木质素部分的热处理期间所形成的硬碳可能在热处理后不同于作为碳添加剂提供的硬碳。

[0108] 优选地,热处理包含初步加热步骤,优选地继之以最终加热步骤。初步加热步骤优选地在300至800℃,如500至700℃的温度下进行。初步加热步骤优选地在惰性气氛下,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,并优选地小于10小时。初步和最终加热步骤可以作为离散步骤或者作为直接顺序的单一步骤进行。在初步加热步骤后所获得的产物的表面积典型地在使用氮气作为BET所测量的300至700m^2/g的范围内。

[0109] 最终加热步骤优选地在800℃至1500℃的温度下进行。最终加热步骤优选地在惰性气氛下,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,并优选地少于10小时。

[0110] 优选地,热处理逐步进行。优选地,初步加热以约300℃开始,并随后升高至约500℃。最终加热步骤优选地在900℃至1300℃,如在约1000℃下进行。在1000℃或更高下进行的最终加热步骤之后,所获得的产物的表面积典型地为10m^2/g或更小。

[0111] 经热处理的材料(即,步骤2)产物的颗粒状碳-碳复合材料)优选地具有0.2g/cm^3至0.7g/cm^3范围内的堆积密度。如果热稳定的附聚的木质素-碳复合材料中木质素的量相对较高,则与热处理前热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的堆积密度相比,所获得的颗粒状碳-碳复合材料的堆积密度降低,这主要归因于热处理期间木质素的质量损失。相反,如果热稳定的附聚的木质素-碳复合材料中所述至少一种碳添加剂的量相对较高,则所获得的颗粒状碳-碳复合材料的堆积密度将不会降低太多,这是因为所述至少一种碳添加剂中的质量损失不太显著。因此,颗粒状碳-碳复合材料的堆积密度很大程度上取决于热稳定的附聚的木质素-碳复合材料中碳添加剂的量。

[0112] 由于附聚的木质素-碳复合材料的形状和尺寸在热处理期间得以保持,颗粒状碳-碳复合材料优选地具有使得使得至少80重量%的颗粒料具有0.2mm至5.0mm范围内的直径的粒度分布。

[0113] 经热处理的材料(即,根据第三方面的方法中的步骤2)的产物颗粒状碳-碳复合材料)可用作例如生物碳质,或者用作活性炭的前体。

[0114] 在一个实施方案中,该方法包括粉碎颗粒状碳-碳复合材料以便获得碳-碳复合材料的额外步骤。粉碎可以例如使用剪切磨、叶片式混合器、冲击磨机、球磨机、锤磨机和/或喷射磨机通过任何合适的方法执行。任选地,通过分级和/或过筛进行的细/粗颗粒选择可以在粉碎后执行。

[0115] 可执行碳-碳复合材料的粉碎和任选的细/粗颗粒选择,以便获得包含平均粒度(D_v50)在5至25μm范围内(如由例如激光衍射所测量)的粉末颗粒的碳-碳复合材料粉末。

[0116] 在一个实施方案中,执行超过一个粉碎或压碎步骤。此外,碳-碳复合材料粉末可以经受处理,如涂覆或进一步热处理。

[0117] 根据第四方面,本发明涉及一种可通过根据第三方面的方法获得的颗粒状碳-碳复合材料。根据第四方面的颗粒状碳-碳复合材料可以如上关于第三方面所阐述来进一步定义。

[0118] 可用根据第三方面的方法获得的颗粒状碳-碳复合材料也可用于如活性炭和生物炭的应用中。

[0119] 根据第五方面,本发明涉及一种碳-碳复合材料粉末,该碳-碳复合材料粉末可通过使由根据第三方面的方法获得的颗粒状碳-碳复合材料粉碎来获得。碳-碳复合材料粉末可以如上关于第一方面所阐述来进一步定义。

[0120] 根据第六方面,本发明涉及一种用于非水二次电池的负极,该负极包含根据第五方面的碳-碳复合材料粉末作为活性材料。

[0121] 根据第三方面的方法获得的碳-碳复合材料粉末优选地在非水二次电池(如锂离子电池)的负极中用作活性材料。当用于生产这样的负极时,可以利用任何适用于形成这样的负极的方法。在负极的形成中,富碳材料可以与另外的组分一起处理。这些另外的组分可以包括例如一种或多种使富碳材料形成电极的粘结剂,导电材料,如炭黑、碳纳米管或金属粉末,和/或另外的Li储存材料,如石墨或锂。例如,粘结剂可以选自但不限于聚(偏二氟乙烯)、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)、藻酸盐等,或它们的组合。任选地,在处理期间利用溶剂,如例如1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、水、或丙酮。

[0122] 根据第七方面,本发明还涉及根据第五方面的碳-碳复合材料粉末在非水二次电池的负极中作为活性材料的用途。

[0123] 实施例

[0124] 实施例1

[0125] 使用锥形螺旋式混合器(200RPM,15分钟),将来自LignoBoost工艺的木质素粉末与5、10或20重量%的平均粒度为6μm的硬碳形式的碳添加剂混合在一起。不添加额外的添加剂。然后,使用实验室压实机(Lab Compactor)在50kN下借助于辊压实来压实混合物,以获得复合材料,随后使用薄片压碎机将该复合材料压碎,并筛分成粒度分布为0.5至1.5mm的颗粒料。附聚的木质素-碳复合材料的堆积密度为:0.55g/cm^3(5重量%碳添加剂);0.56g/cm^3(10重量%碳添加剂);以及0.54g/cm^3(20重量%碳添加剂)。

[0126] 附聚的木质素-碳复合材料通过在空气中在回转窑内加热至235℃保持2小时被进一步热稳定化。在该过程期间,附聚的木质素未表现出任何熔融行为并且保持其原始形状。发现各个附聚物未熔合在一起并保持自由流动。材料在处理期间逐渐变黑,直到其完全变黑并且没有气味。热稳定的附聚的木质素-碳复合材料的堆积密度为:0.63g/cm^3(5重量%碳添加剂);0.62g/cm^3(10重量%碳添加剂);以及0.61g/cm^3(20重量%碳添加剂)。

[0127] 这种热稳定的附聚的木质素-碳复合材料随后在惰性气氛下于500℃被热处理1小时,以碳化该材料。与碳化前热稳定的附聚的木质素-碳复合材料相比,这产生了没有任何颗粒料熔融或熔合且具有保持的形状/尺寸的颗粒状碳-碳复合材料。所获得的颗粒状碳-碳复合材料的堆积密度为:0.47g/cm^3(5重量%碳添加剂);0.47g/cm^3(10重量%碳添加剂);

以及0.58g/cm^3(20重量%碳添加剂)。

[0128] 实施例2——比较例

[0129] 在本实验中,进行常规木质素粉末的热转化。木质素粉末并未与碳添加剂附聚在一起。

[0130] 将来自LignoBoost工艺的木质素粉末加热至200℃最多至12小时。在加热之后,发现木质素已经熔融/熔合成没有气味的固体黑色饼。

[0131] 鉴于本发明的以上具体实施方式,其它修改和变型对于本领域的技术人员将变得显而易见。然而,显而易见的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以实现这样的其它修改和变型。