



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110536863 A

(43)申请公布日 2019.12.03

(21)申请号 201880019399.4

(22)申请日 2018.02.06

(30)优先权数据

62/456,152 2017.02.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/052914 2018.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/146080 EN 2018.08.16

(71)申请人 国家电气碳制品公司

地址 美国卡罗莱纳州

(72)发明人 R·巴塞尔 R·克拉克

A·哥斯河 D·米勒

(74)专利代理机构 北京市铸成律师事务所
11313

代理人 郝名悦 刘文娜

(51)Int.Cl.

C01B 25/00(2006.01)

C01B 32/312(2006.01)

C01B 32/00(2006.01)

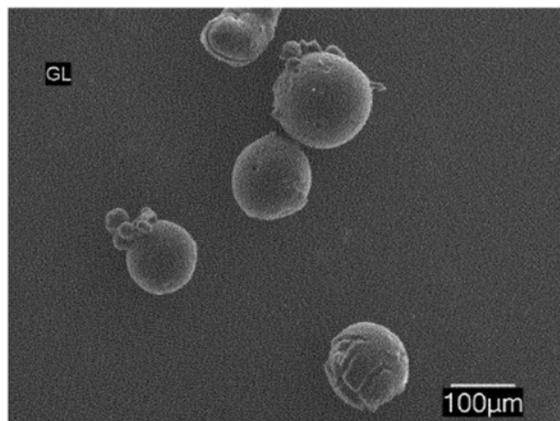
权利要求书3页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

碳粉末及其制备方法

(57)摘要

一种制备具有确定碳粒度分布的碳粉末的方法,包括如下步骤:-a)选择具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末,所述碳前体粉末由一种或多种可熔化碳前体的颗粒组成或包含一种或多种可熔化碳前体的颗粒;b)处理所述碳前体粉末以使所述碳前体的所述颗粒中的至少一些变圆,并从而产生圆形碳前体;以及c)使所述圆形碳前体碳化;其中所述确定的前体粒度分布使得在碳化时产生所述具有确定碳粒度分布的粉末。



1. 一种制备具有确定碳粒度分布的碳粉末的方法,所述方法包括以下步骤:-
 - a) 选择具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末,所述碳前体粉末由一种或多种可熔化碳前体的颗粒组成或包含一种或多种可熔化碳前体的颗粒;
 - b) 处理所述碳前体粉末以使所述碳前体的所述颗粒中的至少一些变圆,并从而产生圆形碳前体;以及
 - c) 使所述圆形碳前体碳化;其中所述确定的前体粒度分布使得在碳化时产生所述具有确定碳粒度分布的粉末。
2. 如权利要求1所述的方法,其中提供具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末的步骤包括以下步骤:-
 - a) 提供具有第一确定粒度分布的第一碳前体粉末;以及
 - b) 从所述碳前体粉末中选择具有比所述第一粒度分布窄的第二粒度分布的颗粒,以产生所述具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末。
3. 如权利要求2所述的方法,其中从所述碳前体粉末中选择的步骤包括筛分所述第一碳前体粉末。
4. 如权利要求2或权利要求3所述的方法,其中所述第一碳前体粉末包括喷射成形粉末。
5. 如权利要求2至4中任一项所述的方法,其中提供具有第一确定粒度分布的碳前体粉末的步骤包括碾磨初始碳前体粉末。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的方法,其中处理所述碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的所述步骤包括至少一个在温和条件下碾磨的步骤。
7. 如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中处理所述碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的所述步骤包括至少一个至少部分地使所述一种或多种可熔化碳前体的颗粒熔化的步骤。
8. 如权利要求1至7中任一项所述的方法,其中处理所述碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的所述步骤包括至少一个至少部分地热解所述碳前体粉末的一个或多个颗粒的步骤。
9. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其中处理所述碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的所述步骤包括至少一个其中所述碳前体粉末在悬浮于流体中的同时被加热的步骤。
10. 如权利要求9所述的方法,其中所述流体选自水、甘油、矿物油、二醇、醇、硅油和有机酸中的一种或多种。
11. 如权利要求9或权利要求10所述的方法,其中所述流体包含一种或多种表面活性剂和/或粘度调节剂。
12. 如权利要求9至11中任一项所述的方法,其中所述流体的温度在低于所述碳前体粉末的熔点50°C到刚好低于所述碳前体粉末的熔点的范围内。
13. 如权利要求9至12中任一项所述的方法,其中采用搅动保持所述碳前体悬浮在所述流体中。
14. 如权利要求1至13中任一项所述的方法,其中处理所述碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的所述步骤包括其中喷射所述碳前体粉末的步骤。

15. 如权利要求1至14中任一项所述的方法,其中处理所述碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的所述步骤包括湿磨球形化的步骤。

16. 如权利要求2至17中任一项所述的方法,其中将属于比所述第一粒度分布窄的所述第二粒度分布以外的颗粒重新熔化,并进行碾磨并用作至少所述第一碳前体粉末的一部分。

17. 如权利要求1至16中任一项所述的方法,其中所述一种或多种碳前体粉末包含一种或多种选自以下的组的前体:沥青、聚合物、糖、乙烯基酯、聚丙烯腈、聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙(聚酰胺)、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、糠醛、萘、纤维素、纤维素塑料和人造丝。

18. 如权利要求17所述的方法,其中使用一种或多种沥青,其中的至少一种沥青的熔点低于350°C。

19. 如权利要求18所述的方法,其中至少一种沥青的熔点在70-250°C的范围内。

20. 如权利要求1至19中任一项所述的方法,其中将细微粒材料添加到所述碳前体粉末中。

21. 如权利要求20所述的方法,其中在处理所述碳前体粉末以使所述碳前体的颗粒中的至少一些变圆之前或同时将所述细微粒材料添加到所述碳前体粉末中,从而减少所述碳前体的团聚。

22. 如权利要求20或权利要求21所述的方法,其中所述细微粒材料包含通过任一前述权利要求的方法制备的粉末的一部分,其粒度分布小于所述确定碳粒度分布。

23. 如权利要求1至22中任一项所述的方法,所述方法还包括其中在碳化之前使所述圆形碳前体稳定化以限制碳化期间的重新熔化的步骤。

24. 如权利要求23所述的方法,其中稳定化包括至少一个暴露于硝酸、空气、过氧化氢、臭氧和硫酸中的一种或多种的步骤。

25. 如权利要求23或权利要求24所述的方法,其中采用两个或更多个稳定化步骤。

26. 如权利要求1至25中任一项所述的方法,其中在碳化之后,所述碳化颗粒在进一步碳化和/或石墨化之前经历浸润、涂覆或真空沉积中的一个或多个步骤。

27. 如权利要求1至26中任一项所述的方法,所述方法包括另外的步骤,其中所述碳被活化以提供高表面积和孔隙率。

28. 如权利要求1至27中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤是或包括石墨化步骤。

29. 如权利要求1至28所述的方法,其中所述碳前体粉末还包含石墨化催化剂。

30. 如权利要求29所述的方法,其中所述石墨化催化剂包括硼、铝、钛、锰、铁、镍、钨以及它们的化学衍生物中的一种或多种。

31. 如权利要求1至30中任一项所述的方法,其中所述碳前体粉末还包含催化组分。

32. 如权利要求31所述的方法,其中所述催化组分包括铜、银、锡、铟、硅以及它们的化学衍生物中的一种或多种。

33. 如权利要求1至32中任一项所述的方法,其中所述碳前体粉末还包含一种或多种纳米材料。

34. 如权利要求33所述的方法,其中所述纳米材料包括纳米颗粒、纳米管、纳米碳、石墨烯、氧化石墨烯、衍生化石墨烯、纤维素、元素组分和粘土中的一种或多种。

35. 如权利要求1至34中任一项所述的方法,其中所述碳前体粉末还包含一种或多种影响所述稳定化和/或所述碳化步骤期间的结构的添加剂。

36. 如权利要求35所述的方法,其中所述一种或多种添加剂包括酚醛树脂、酯、糠醛、萘、硫、磺酸和有机催化剂中的一种或多种。

37. 如权利要求35或权利要求36所述的方法,所述方法还包括提取步骤以移除所述一种或多种添加剂中的至少一些。

38. 如权利要求1至37中任一项所述的方法,其中在碳化之后采用至少一个纯化步骤。

39. 如权利要求38所述的方法,其中在石墨化步骤之后进行所述至少一个纯化步骤中的至少一个。

40. 一种方法,所述方法包括如下步骤:将通过权利要求1至39中任一项所述的方法制备的具有确定碳粒度分布的两种或更多种碳粉末混合,以由所述两种或更多种碳粉末得到具有不同的确定碳粒度分布的碳粉末。

41. 如权利要求1至40中任一项所述的方法,其中所述具有确定碳粒度分布的碳粉末具有这样的粒度分布:其中按体积计至少95%的所述粉末包含平均最大直径在5-50 μm 范围内的颗粒,其中至少90%的所述粉末具有在所述范围 \pm 所述平均值的40%以内的最大直径。

42. 如权利要求41所述的方法,其中所述具有确定碳粒度分布的碳粉末具有这样的粒度分布:其中按体积计至少95%的所述粉末包含最大直径在10-30 μm 范围内的颗粒,其中至少90%的所述粉末具有在所述范围 \pm 所述平均值的40%以内的最大直径。

43. 一种设备,其包括被配置成实现权利要求1至42中任一项所述的方法的一个或多个磨机、一个或多个筛子、一个或多个炉子以及一个或多个圆形化装置。

44. 一种可通过权利要求1至42中任一项所述的方法获得的材料,其是通过将一种或多种石墨化催化剂掺入到所述碳前体当中制成的不可石墨化碳(硬碳)和石墨碳材料的定制混合物。

45. 如权利要求44所述的材料,其中所述石墨化催化剂包括硼、铝、钛、锰、铁、镍、钛以及它们的化学衍生物和化合物中的一种或多种。

46. 一种可通过权利要求1至42中任一项所述的方法制得的材料,其中掺入添加剂,以在将所述材料用作锂离子电池、钠离子电池或镁离子电池中的阳极材料时改变碳/石墨催化表面和/或增加所述材料的可逆容量(相对于纯石墨)。

47. 如权利要求46所述的材料,其中所述添加剂包括氯化铝、碳黑、石墨粉末、铜和铜盐、银和银盐、锡、锑和硅以及它们的化学衍生物和化合物中的一种或多种。

48. 一种可通过权利要求1至42中任一项所述的方法获得的材料,其中所述碳前体粉末还包含一种或多种纳米材料。

49. 如权利要求48所述的材料,其中所述纳米材料包括纳米颗粒、纳米管、纳米碳、石墨烯、氧化石墨烯、衍生石墨烯、纤维素、元素组分和粘土中的一种或多种。

50. 一种可通过权利要求1至42中任一项所述的方法获得的材料,其中所述碳前体粉末还包含一种或多种影响所述稳定化和/或所述碳化步骤期间的结构的添加剂。

51. 如权利要求50所述的材料,其中所述一种或多种添加剂包括酚醛树脂、酯、糠醛、萘、硫、磺酸和有机催化剂中的一种或多种。

52. 一种电化学电池,所述电化学电池掺入了权利要求44至51中任一项所述的材料。

碳粉末及其制备方法

[0001] 本发明涉及制备具有确定粒度分布的圆形碳颗粒的方法和装置、涉及圆形碳颗粒以及涉及圆形碳颗粒的应用。

背景技术

[0002] 过去一直使用许多类型的碳来生产碳/石墨粉末。这类粉末通常但不仅仅用于催化和电化学应用,如用在电池中。碳/石墨粉末目前用作锂吸收材料,用在锂离子电池的电极中。本发明不限于任何特定用途,并且可延伸到其中具有确定粒度分布的碳颗粒受到关注的任何应用领域。

[0003] 制备锂离子电池或其它催化表面的问题之一是充填和包装问题。在锂离子电池应用中,使用非常易于充填且仍然具有良好的充电/放电特性的碳是有用的。为此,通常保持小的粉末表面积,而振实密度和压实密度理想地较高。在催化应用中,不同的标准可能适用。

[0004] 这意味着必须在严格的限制范围内恰当地调整为许多应用制备的碳材料的粒度以得到良好的性能。在一些应用中,这最好是采用两种不同的粒度来实现(Nagarajan, G.S., J.W. Van Zee和R.M. Spotnitz. 1998. J. Electrochem. Soc. 145 (3) : 771-779)。颗粒构型影响压实密度、振实密度和一般品质,例如吸收或催化性质。

[0005] 因此,碳粉末粒度对于适当制备可控孔隙率材料、电池中使用的材料和用于电容器及其它储能应用以及催化应用的碳产品来说至关重要。

[0006] 对于锂离子电池及其它电池应用来说,石墨颗粒面临着若干问题,包括它们的容量有限,并且它们容易被电解质剥落。在这种应用中,所谓的“硬碳”是优选的,并且对于一些应用来说,[钠离子和镁离子电池]可能是必要的。除了与硬碳相关的高容量(相对于石墨而言)之外,硬碳还允许在比石墨高的电压下运行一向更高的电压过渡是锂离子电池行业的明显趋势。

[0007] 本发明适用于制备硬碳,但也可用于制备石墨;或者甚至用于制备硬碳和石墨的混合物以按需调整容量和电压分布。

[0008] 在这里方便地介绍一下本说明书中使用的术语的一些定义。

[0009] 定义:-

[0010] “球形化”-使颗粒变圆并形成纵横比[最长轴:最短轴]小于10:1或小于5:1或小于3:1或小于2:1的过程。纵横比可表示为由冒号分开的两个数字或者表示为简单或十进制小数。

[0011] “纳米材料”-含有颗粒的材料,所述颗粒处于未结合状态或者作为聚集体或作为团聚物,且其中对于数量粒度分布中50%或更多的颗粒来说,一个或多个外部尺寸在1nm-100nm的粒度范围内。

[0012] “稳定化”-可借以对沥青或其它前体进行化学改性以使其在碳化时不会重新熔化的过程。这可被认为是使材料化学交联以保留结构特征,即可以锁定易于石墨化的沥青结构,或者可以锁定不会石墨化的沥青结构。这在常规上是用各向同性沥青纤维和中间相沥

青纤维完成的。

[0013] 大多数碳和石墨粉末是通过碾磨大块材料制成的。所使用的磨机各不相同,但都导致材料破碎和相继的粒度减小。所有的碾磨单元操作对于制备具有窄粒度分布且具有圆或圆形形状的颗粒来说仍然是不完美的方式。

[0014] 当碾磨碳时,可以重新调整粒度和重新碾磨碳,直到获得不大于最大所需粒度的颗粒。然而,对预成型碳进行碾磨和球形化(圆形化)的结果是形成比所需粒度小的颗粒,形状不规则的非圆形颗粒也是如此。这类颗粒成为废料,并且提高了生产/处理成本。

[0015] 此外,适当的粒度和纵横比对于圆形粉末的充填和性能来说非常重要。因此,通过合适的方式将用于许多应用的碳粉末球形化。

[0016] 或者,可以使颗粒在转化成碳之前变圆。目前用来使颗粒平滑并使它们大致为圆形的方法导致所产生的大部分物质包含小于理想的粒度范围的粉末。在许多这些应用中,所得碳中有30-70%可能比适当的粒度要小,或者不是恰当的球形形状。

[0017] 也可通过在形成废物的制备结束时进行球形化或在碳化之前制备团聚颗粒来实现合适球形颗粒的制备。

[0018] 涂覆和团聚技术是已知的(US 3891574;US 4371454;US 7148285B2;US 5480626)。虽然有可能获得较小的颗粒以及重新制备具有适当粒度范围的团聚材料,但这种技术存在问题。这不仅会导致步骤更多,团聚的过程可导致颗粒具有较高的表面积,原因是颗粒的空隙体积会与诸如酚类物质、聚合物、沥青、糖以及将颗粒粘在一起的其它化学物质的材料粘在一起,而且往往会膨胀并导致高于所得颗粒的可取表面积。此外,因为在使用期间微粒可能受挤压,所以可能会存在强度方面的问题。这种挤压可能会压碎团聚的颗粒,导致松弛膨胀及其它问题。

[0019] 在过去,用来控制碳/石墨颗粒的粒度和形状的其他方法是制备中间相球体,提取剩余的沥青,并且分离这些球体,之后进行稳定化、碳化和石墨化。这些球体在沥青熬制期间自然形成。这些中间相球体被部分氧化,因此比周围的沥青更耐氧化和熔化,并且更不易溶解。实际上,它们的结构被固定,并且熔化受抑制。制备这种圆形颗粒的技术在专利文献(EP0456278B1、EP1296892A4、US4045368、US4273675等)中是已知的。在一些期刊文章和论文中也对这些技术进行了综述(Zhou, Changjun. 2007. The effect of additives and processing conditions on properties of sintered mesocarbon microbeads. Dissertation Notre Dame, IN; Norfolk, C. 等人, 2004. Carbon 42 (1) :11-19; Chang, Y. 等人, 1999. Carbon 37 (8) :1285-1297; Korai, Y. 等人, 1997. Carbon 35 (10-11) : 1503-1515; Wang, Y. 等人, 1999. Carbon 37 (2) :307-314; Park, S.H. 2001. Carbon 2 (2) :99-104)。

[0020] 大部分技术集中于通过合适的熬制和溶剂/溶质选择使具有适当粒度的球体生长,接着提取未氧化的沥青,借此可分离沥青颗粒以用于进一步的氧化和稳定化。当这样做时,由于形成孔隙率,这往往导致颗粒具有较高的表面积。根据这些方法使用中间相球体,具有恰当粒度的圆碳粉末的产率太低,导致这些产品的价格非常昂贵,这是因为具有适当粒度的颗粒产率较低,并且溶剂和加工成本较高。

[0021] 制备圆形颗粒的第二种已知方法是通过模具挤出沥青或合适的可碳化材料,将其切割成各种长度,并将切割但熔化的颗粒在其有时间球形化之后冷却(US 4371454、US

7781370)。这种方法昂贵,并且难以应用于非常小的粒度。

[0022] 已经有许多也通过模制或分散来制备球形碳颗粒的尝试。这些也是许多专利的主题(US 3909449;US 3953345;US 4025689;美国申请2010/0311852A1;美国申请2012/0286216A1;EP1743870A1)。这些技术可允许制备众多具有从纳米到毫米粒度的颗粒。然而,这些方法是昂贵的,并且产生具有变化的粒度、取向平面、表面性质和催化活性的颗粒。具有不适当粒度的颗粒是难以利用的,并且不能被回收。

[0023] 也提出过制备气凝胶作为制备圆碳颗粒的方法(US5898564)。

发明内容

[0024] 发明人已经认识到,通过使具有适当粒度分布的碳前体圆形化,使得其在碳化时达到所需的碳粒度分布,可以避免大量浪费。

[0025] 因此,本发明包括制备具有确定碳粒度分布的碳粉末的方法,所述方法包括如下步骤:-

[0026] a) 选择具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末,所述碳前体粉末由可熔化碳前体的颗粒组成或包含可熔化碳前体的颗粒;

[0027] b) 处理所述碳前体粉末以使所述碳前体的所述颗粒中的至少一些变圆,并从而产生圆形碳前体;以及

[0028] c) 使所述圆形碳前体碳化;

[0029] 其中所述确定的前体粒度分布使得在碳化时产生所述具有确定碳粒度分布的粉末。

[0030] 提供具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末的步骤可例如包括如下步骤:-

[0031] a) 提供具有第一确定粒度分布的第一碳前体粉末;以及

[0032] b) 从所述碳前体粉末中选择具有比所述第一粒度分布窄的第二粒度分布的颗粒,以产生所述具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末。

[0033] 并且可例如包括筛分所述第一碳前体粉末。

[0034] 提供具有第一确定粒度分布的碳前体粉末的步骤可包括碾磨初始碳前体粉末。

[0035] 处理具有特定粒度的碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的步骤可例如包括一个或多个选自以下的组的步骤:-

[0036] 在温和条件下碾磨;

[0037] 使所述可熔化碳前体的颗粒至少部分地熔化。

[0038] 处理所述碳前体粉末以使所述颗粒中的至少一些变圆的步骤可例如包括其中将所述碳前体粉末悬浮在流体中的步骤。这一步骤可包括湿磨球形化。

[0039] 所产生的碳颗粒或圆形碳前体颗粒优选具有小于2.0;或小于1.8;或小于1.6;或小于1.4;或小于1.2;或小于1.1的纵横比。

[0040] 圆形化处理优选使碳颗粒或碳前体颗粒的纵横比减少至少20%;或至少40%;或至少60%;或至少80%。

[0041] 在权利要求中对本公开进行了进一步阐述,并且仅通过举例方式在以下非限制性描述中并参考附图进行了进一步的描述,其中:-

[0042] 图1公开了根据本发明的非限制性实施方案的方法的流程图

[0043] 图2显示根据本发明通过圆形化制成的球形化碳

[0044] 图3显示非球形化碳

[0045] 图4显示根据本发明的实施方案通过在甘油中圆形化制成的球形化碳

[0046] 在图1中概述了制备具有特定粒度且为圆形的碳/石墨的工艺。在所示的方法中,选择进入制备步骤2的碳前体1,所述碳前体在该步骤中可以被压碎,并如下所述与任选成分和再加工材料混合。然后碳前体转到碾磨步骤3和筛分步骤4,得到具有确定碳前体粒度分布的碳前体粉末。如在下面进一步讨论的那样,不属于确定碳前体粒度分布以内的颗粒在制备步骤2中被送回以进行再加工。

[0047] 确实属于确定碳前体粒度分布以内的颗粒转入圆形化步骤5,并从那里转入进一步的筛分步骤6。不属于确定碳前体粒度分布以内的颗粒被送回制备步骤2,在那里它们被重新熔化并压碎。

[0048] 确实属于确定碳前体粒度分布以内的颗粒转入稳定化步骤7,并从那里转入碳化步骤8。

[0049] 可提供任选的石墨化步骤9。

[0050] 碳化或石墨化颗粒转到最终的筛分步骤10。符合所需碳粒度分布(其可与如下所述的确定碳前体粒度分布相同或不同)的碳化或石墨化颗粒作为最终产物转入11,其可原样使用,或者根据需要与其它材料共混。

[0051] 可在步骤12中将符合所需碳粒度分布的碳化或石墨化颗粒再加工[例如通过碾磨和筛分]并转入制备步骤2,以掺入到可熔化成分的前体粉末当中。

[0052] 可在制备步骤中掺入可选成分13,并且可在稳定化或碳化步骤中掺入可选成分14。

[0053] 这些步骤中的几个步骤是可选的,根据所用原材料和所寻求产品的性质而定,下面提供进一步的细节。

[0054] 碳前体的配制。本发明的典型工艺将始于选择具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末。具有确定的前体粒度分布的碳前体粉末可以是所购买的具有适当粒度分布的产品,但通常将以购买的产品开始,所述购买的产品将被碾磨并筛分(碾磨步骤3和筛分步骤4)。

[0055] 碳前体粉末包含一种或多种可熔化石前体[例如沥青或聚合物]。可将可熔化石前体重新熔化并添加另外的元素。虽然许多聚合物及其它材料可用作前体,但通常沥青是最便宜的可熔化石前体。如下面所讨论的那样,碳前体粉末也可包括不可熔化的组分,例如不可熔化的前体和碳粉末。可将再加工的碳回掺到混合物当中。

[0056] 可使用来自煤或石油的沥青,并且它们可从在室温下为液体变化到在高于350°C下熔化。在室温下为固体的沥青(例如熔点高于30°C或高于50°C)是优选的,因为其可以在无需专门冷却的情况下进行碾磨。虽然可使用精制沥青,但各向同性和中间相沥青较方便。虽然通常使用未改性的沥青,但对于一些产品来说,可使用具有萘和蒽的沥青。优选的沥青可包括熔点在110°C与300°C之间的经过碾磨且具有特定粒度的沥青。大多数软化点在230-280°C范围内的沥青被认为是中间相的。

[0057] 在此阶段中可添加可选成分13。催化石墨化的材料的实例有金属和硼、铝、钛、钒、锰、铁、镍、硅的化合物、碳化硅以及在燃烧时释放硅的其它硅化合物。优选的添加剂包括元素或化合形式的铝、硼、硅、锡或钛中的一种或多种。氟化氢和三氟化硼(也可被回收)也一

一直被用作石墨化催化剂。石墨化催化材料的合适添加可用于制备定制的硬碳和石墨碳混合物的材料,该材料与纯石墨材料相比在电压分布和可逆容量提高方面都有优点,并且与作为锂离子电池中的活性材料的硬碳材料相比具有不可逆容量降低的优点。在诸如钠离子和镁离子电池类似电池内部将有类似的性能优点。其它添加剂也有助于提高碳/石墨催化表面的性能,例如氯化铝(作为催化剂添加)、碳黑、石墨粉末、铜或铜盐(用于增加容量)、银和银盐、锡、锑和硅。当用作锂离子电池、钠离子电池或镁离子电池中的阳极材料时,这些添加剂中的一些也将会增加材料的可逆容量。最佳的材料将取决于碳/石墨的最终用途,并且不局限于此清单。

[0058] 为了改变稳定材料的性质,可以使酚醛树脂、酯、糠醛、萘及许多其它成分与沥青共混。这些物质中的一些可能需要在球形化之后进行提取,并且会影响最终产物的表面积。

[0059] 可将预成型石墨或其它碳的再加工物掺入到沥青当中。这些微粒应优选为颗粒的优选最终粒度的至多五分之一。这样可产生能通过将多个表面和孔结构形成到材料当中来提高催化活性的混合取向。这些不同表面的界面也可成为活性增强的区域。

[0060] 最近发现添加纳米材料和结构(诸如基于碳及其它元素的纳米材料)有助于改进碳的性质。石墨烯片是这样的一种纳米材料,其可以被添加到前体中以改进表面性质。此外,硫、磺酸及多种其它成分可充当加工助剂,并影响最终的物理和化学性质。[例如US5607770中列出的化学物质交联沥青以制成硬碳]。

[0061] 碳前体中也可包括不可熔化的碳前体[例如纤维素的]。

[0062] 调整碳前体的粒度。如上所述,通过碾磨并筛分以合理的碳产率碳化成可用前体的沥青或其它材料来制备恰当粒度范围的微粒。与制备球形化颗粒的其它方法不同,本发明以可通过筛分及其它适当的粒度分离方法[例如喷射筛分或任何其它合适的方法]制备的具有适当粒度的碳前体颗粒开始。

[0063] 如果颗粒粒度不恰当,则可以将超出规格的可熔化碳前体颗粒熔化并重新碾磨。这使得有可能首先得到非常高产量的恰当粒度范围的颗粒。一旦获得恰当粒度范围的颗粒,则可以采用温和的碾磨设备对它们进行球形化或使它们变圆,并将超出规格的细粒重新熔化并重新使用。或者,可以在溶液或通过其它合适的方法(包括湿法球形化)对它们进行球形化。

[0064] 不可熔化的碳前体没有这种优点,但可将超出规格的颗粒与可熔化的前体组合作为原料重新使用。

[0065] 基础颗粒的球形化。可按两种主要方式之一进一步加工这种具有特定粒度的可熔化碳前体颗粒。可在溶液中使起始颗粒变圆或者将起始颗粒干磨或湿磨,以将其球形化,之后将其稳定化。因为沥青仍易于熔化,所以可将来自碾磨的小于粒度范围的细粒熔化并重新碾磨。对于湿磨,可将颗粒的浆料放入溶液当中并进行泵送。泵送工艺可使颗粒随着时间的推移圆形成。这也可通过适当的在线混合来辅助,借助在线混合颗粒撞击硬表面或彼此撞击。针磨机或乳化磨机特别适用于此目的。桨式磨机或变速磨机适用于干磨。已有许多不同的磨机适用于此步骤。

[0066] 或者,可以在溶液中将颗粒球形化。这通常是通过如下方式完成的,即将颗粒悬浮在溶液中,伴随混合并加热到刚好低于熔化温度,以使颗粒变圆。如果颗粒被加热过多或过久,则颗粒将会团聚成不可用的团块。如果颗粒未被加热足够长的时间或者在没有搅拌的

情况下加热,则它们将不会变成球形。适用的条件将根据前体的性质而变化。

[0067] 在溶液中圆形化依赖于选取恰当的溶剂体系。沥青和溶剂需要匹配。理想情况下,溶剂应该是足够粘性的,以有助于保持颗粒分开。

[0068] 虽然非常轻微的沥青溶解度有助于防止沥青聚结,但优选地,溶剂体系不会在接近用于使颗粒变圆的温度下沸腾。颗粒在溶液中的浓度应优选较低(例如在0.5-2重量%范围内,例如1%)。如果颗粒在溶液中太浓,则它们有聚结倾向。

[0069] 在圆形化与导致结块之间存在着时间温度关系,这取决于变圆的沥青或聚合物的具体特性。优选伴随搅动将颗粒分散,因为在此过程中颗粒可能会沉降或到达液体的表面并团聚。

[0070] 添加不可熔化的材料(例如碳黑、再加工物、石墨及其它非常小的颗粒)可有助于防止前体在融化和变圆时团聚。这种方法可产生如下的碳,所述碳包括带有石墨化程度比芯高的表面的壳结构或内部有更多石墨化区域的非石墨壳。这一方法有可能提供独特的催化性质,但这尚未得到证实

[0071] 已经考虑了许多溶剂。就价格及环境影响而言,水当然是最理想的溶剂。

[0072] 然而,除了80°C或更低熔点的颗粒的球形化之外,水是不适用的。一旦溶剂接近其沸点,表面性质就发生变化,并且团聚倾向增加。当使用水时,表面活性剂如吐温80、吐温20、Triton X-100或聚山梨醇酯80是有帮助的。特别有帮助的是使用有机硅表面活性剂,如Silwet 77。

[0073] 对于较高熔点的沥青,已证明使用甘油是成功的。其可溶于水,并且可以很容易地洗掉。由于其具有高粘度,因此颗粒不会像在水中那样团聚。通常,在低于熔点40°C至5°C下使用甘油。如果我们加热到低于熔点3-5°C,则必须迅速终止反应,因为团聚更成问题。可通过添加冷的溶剂以快速降温并使沥青颗粒硬化来实现终止。一旦冷却的沥青冷却下来,即可使用筛子将其过滤,并且将大部分甘油重新使用。

[0074] 如果不希望蒸馏溶剂并重新使用,则可以对载有甘油的微粒进行水洗。

[0075] 可向甘油中添加其它多元醇、酸和醇以在最初洗去大部分甘油,并在较低温度下真空蒸馏掉。或者,可使用水来彻底洗涤产物。

[0076] 起作用的优选溶剂包括但不限于以下化学类别:-醇、有机酸、多元醇、水、甘油、两性离子化合物、胺、聚合液体(包括包含诸如黄原胶、褐藻胶、瓜尔胶的增稠剂、表面活性剂、增积剂等的液体)。

[0077] 每种沥青和前体是不同的。关键要选取不明显溶解所选沥青的溶剂。其次溶剂应有些粘性,并且沸点应比圆形化的温度高至少20°C,且优选高40°C。如果有一些团聚的话,则中等高的剪切混合机可破碎团聚物,从而可重新分离圆形沥青颗粒。然而,如果在过高温下将反应物加热过久,则沥青将会完全团聚,并且必须作为再加工物进行重新熔化和碾磨。

[0078] 制备具有特定粒度且为圆形的颗粒的替代方式涉及喷射熔化碳前体或碳前体在溶剂中的溶液,所述颗粒如果粒度不恰当的话可以被重新熔化/回收。

[0079] 可以使用喷射干燥器以及流化床或塔以制备具有适当粒度的喷射成形微粒。在此实施方案中,制备沥青或其它可熔化前体并通过喷嘴/模具喷射。在微粒接触之前,它们都固化并变圆成颗粒。将这些颗粒与经过碾磨且变圆的颗粒类似地根据粒度进行分级,以移

除太大或太小的颗粒。粒度恰当的颗粒将被稳定化。所需范围以外的颗粒将通过重新熔化被回收以消除废料。通过此途径可避免单独的碾磨步骤。

[0080] 稳定化出于本申请的目的被定义为如下的工艺：沥青或其它前体由此可被化学改性，使得其在碳化时不会重新熔化。本领域的一些技术人员称此为热固性。

[0081] 此步骤的目的是众所周知的，并且是在碳化成碳之前在沥青纤维的制备中实施的。这可锁定形成石墨的倾向。

[0082] 附着在前体颗粒上的氧或其它取代基抑制熔化，并使得有可能将稳定化的烃加热并转化成碳。

[0083] 在此步骤期间，控制温度，使得在颗粒被氧化和注入之前没有熔化。众所周知有许多化合物可以做到这一点，包括过氧化物、过硫酸盐、焦硫酸盐、高氯酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、硫、硫酸氢盐、亚硫酸氢盐、氨基磺酸盐和硝酸盐。特别受欢迎的工艺包括使用硝酸、硫酸、空气、过氧化氢、一氧化二氮和臭氧，这是由于它们的成本低。

[0084] 为了稳定较低熔点的圆形颗粒，建议进行硝酸氧化，接着进行空气氧化。然而，对于较高熔点的前体来说，空气或硝酸通常是优选的。

[0085] 如果此步骤未充分完成，则产物将会粘在一起并凝结成团块。如果此步骤做得适当的话，产物将根本不会粘住或者仅非常轻微地粘住。美国专利4275051及许多其它参考文献解释了此工艺。

[0086] 在用空气进行稳定化时，搅动或确保空气均匀地接触颗粒的所有部分是有用的。否则，将不能够发生先决条件氧化。这可能导致颗粒粘住或凝结。

[0087] 因此，通常的空气或臭氧稳定化方法包括通过翻滚、流化喷射或提升气体柱来搅动颗粒。优选的方法是缓慢搅动，诸如滚筒加热器或回转煅烧炉。

[0088] 对于空气氧化，温度应优选为170℃至250℃。例如，这可通过以下方式来实现：将温度保持在170℃长达40小时；或者以10℃/小时将温度从170℃升高到250℃。

[0089] 当采用硝酸氧化时，浓度和时间取决于前体沥青或其它可熔化前体。时间和温度可以变化，但室温或低于室温的氧化温度是优选的。为了将氧化程度降低到对随后的碳化步骤来说是关键的程度，较低的硝酸浓度是优选的，且时间较短。更优选的是在室温的温度下，使用10-30%的硝酸溶液，持续5-15分钟，这取决于起始沥青的特性。这样得到用于锂离子电池应用的表面积较低的优选产品。对于需要较高表面积的催化应用来说，可利用比锂离子电池应用更高的硝酸浓度、更长的时间和更高的温度。当然，添加催化剂可降低实现相同氧化程度所需的硝酸水平。这些催化剂是本领域众所周知的，并且可包括强路易斯酸(Lewis acid)或诸如硫酸、盐酸、磷酸、磺酸等的酸。

[0090] 在一些情况下，氧化后可在同一容器中进行碳化。在其中碳在稳定化期间水合的其它情况下，理想的是在碳化之前将产物干燥，或者移除至少大部分水分。多段加热干燥可使干燥和碳化步骤在一件设备中完成。所需的稳定化性质和程度将因前体而异。

[0091] 可能需要多个稳定化步骤来确保颗粒在进一步加工期间不会团聚。这可意味着可能需要通过两种不同的方法使低熔点沥青稳定化，诸如进行硝酸氧化，接着进行空气氧化。本发明涵盖任何众所周知或将来会开发出来的将前体转化为在碳化步骤期间抗熔化的颗粒的化学物质。

[0092] 碳化。碳化需要加热到将碳前体转化为碳的温度。通常这包括加热到600℃与1200

℃之间的温度,该温度取决于所需的性质。为了最小化表面积,如果不需要单独的石墨化步骤,则可能需要加热到高达1700℃。

[0093] 在此工艺期间,可以快速地将材料加热到在稳定化期间所见的温度。通常,可将产物放入匣钵中或者用氮气吹扫以防止在碳化期间发生空气氧化。升温速率将会极大地影响密度和表面积。对于一般性质来说,在170℃与400℃之间将采用20℃/小时的攀升速率。对于表面积较小的颗粒来说,5-10℃/小时的较慢攀升速率是有利的。对于密度较小且表面积较大的产物来说,可采用20-50℃/小时的攀升速率。一旦到400℃,通常可采用50℃/小时的攀升速率,直到600-1300℃。对于许多应用来说,碳化的粉末就足够了。

[0094] 可碾磨碳化后过大(例如通过团聚)或过小(例如通过机械破坏)的颗粒,并将其作为再加工物掺入到沥青当中。

[0095] 可在同一步骤中直接使诸如由天然聚合物如纤维素粉末以及热固性塑料制成的一些颗粒变圆并进行碳化。在纤维素的情况下,可通过在矿物油、甘油、硅油及其它高沸点溶剂/溶液中直接加热伴随搅动将它们碳化。如果这是伴随搅动完成的话,则将会同时使所得微粒变圆并碳化。

[0096] 碳化后步骤。一旦制成了碳粉末,则可进行许多可能的改性以向碳材料中引入结构和官能性。对于一些催化用途来说,可浸润材料以使产物致密化或者在产物上进行涂覆。这些涂层可包含例如沥青及其它材料,诸如聚合物、糖、酯等。

[0097] 可应用于碳的另一种工艺是活化,借助该活化可引入催化活性的孔和区域。正常活化反应是使用空气、二氧化碳、蒸汽、氢氧化钾和氢氧化钠完成的。许多化学物质可导致活化,包括空气不适当地进入产物。

[0098] 另外,可使用卤素纯化或用酸及其它化学物质洗涤来纯化碳。

[0099] 可选的石墨化/纯化。石墨化对粉末的许多特性有很大影响。最重要的是,石墨化可将这些粉末的表面积从2-500m²/g降低到小于1m²/g。此加热步骤也可增加压实密度,尽管其通常不会极大地影响圆形颗粒的振实密度。

[0100] 另外,加热到石墨化温度通常会消除大部分的第一次循环容量损失。这些特性对于它们在诸如锂离子电池阳极的一些应用中的用途来说非常重要。此步骤还可减少污染物,因为在高达3200℃温度下的石墨化期间,许多元素将会升华。特定的最高石墨化温度可极大地影响性质,但可能会增加产品的成本。

实施例

[0101] 实施例1。

[0102] 甘油球形化。

[0103] 在此实施例中,将预先调整粒度在400目与500目之间的110℃软化点煤沥青颗粒在甘油中加热到50℃与60℃之间,同时使用搅拌器以300RPM搅动。当产物达到50℃时,没有发现球形化。参见图3。

[0104] 在60℃下,颗粒被很好地球形化,并且通过在20℃下添加50%甘油来终止圆形化[参见图4]。

[0105] 产生的大部分颗粒也在400目与500目之间。然而,然后通过筛分移除一些小颗粒以及一些较大的团聚颗粒,以得到圆形碳前体的具有特定粒度的粉末。

[0106] 关键要采用足够的搅动以防止颗粒团聚,但所需的搅动程度将因材料而异。

[0107] 将此产物通过200目筛网过滤,然后用水洗涤。然后使用稀释至50%的浓硝酸将产物稳定化。将产物在硝酸中和室温下保持过夜。次日,伴随搅拌以30℃/小时升温,直至其达到沸腾,并在沸腾下保持10分钟。将产物过滤,用水洗涤,并在120℃下干燥3小时。将产物放入匣钵中,并以20℃/分钟加热到400℃的温度,然后以50℃/分钟加热到1000℃的温度。然后将产物冷却并从匣钵中取出。此样品如图2中所示为球形,并且可原样使用,或者通过石墨化温度进行加工。

[0108] 实施例2。

[0109] 使用搅拌器以300RPM搅动mp为110℃的沥青(在甘油中的1%沥青(200-300目))。我们在80℃下没有发现任何球形化。球形化在100℃下开始,并且通过添加在20℃下的50%甘油使颗粒硬化来终止反应。(此反应依赖于时间和温度,因为我们可通过将80℃保持10分钟使产物在该温度下球形化。)将此产物通过200目筛网过滤,然后用水洗涤。然后使用稀释至50%的浓硝酸将产物稳定化。将产物在硝酸中和室温下保持过夜。次日,伴随搅拌以30℃/小时升温,直至其达到沸腾,并在沸腾下保持10分钟。将产物过滤,用水洗涤,并在120℃下干燥3小时。为了进一步将材料空气氧化,将材料在170℃下空气氧化40小时。将产物放入匣钵中,并以20℃/分钟加热到400℃的温度,然后以50℃/分钟加热到1000℃的温度。然后将产物冷却并从匣钵中取出。产生的样品颗粒如图2中所示为球形,并且可原样使用,或者通过石墨化温度进行加工。

[0110] 实施例3。

[0111] 使用搅拌器以300RPM搅动mp为240℃的沥青(在甘油中的1%沥青(100-200目))。在80℃下没注意到有球形化,并且在每次5℃升温后通过显微镜进行评估直至达到210℃为止。球形化在220℃下开始,并且通过添加在20℃下的50%甘油使颗粒硬化来终止反应。(此反应依赖于时间和温度,因为我们可通过将80℃保持10分钟使产物在该温度下球形化。)将此产物通过200目筛网过滤,然后用水洗涤。然后使用稀释至35%的浓硝酸将产物稳定化。将产物在硝酸中和室温下保持过夜。次日,伴随搅拌以30℃/小时升温,直至其达到沸腾,并在沸腾下保持10分钟。将产物过滤,用水洗涤,并在120℃下干燥3小时。为了进一步将材料空气氧化,我们将材料在170℃下空气氧化40小时。将产物放入匣钵中,并以20℃/分钟加热到400℃的温度,然后以50℃/分钟加热到1000℃的温度。然后将产物冷却并从匣钵中取出。此样品如图2中所示为球形,并且可原样使用,或者通过石墨化温度进行加工。

[0112] 实施例4。

[0113] 使用搅拌器以300RPM搅动mp为110℃的沥青(在甲酸中的1%沥青(60-100目))。(类似成功地使用了其它有机酸和多元醇)。球形化在100℃下开始,并且通过添加在20℃下的50%甲酸使颗粒硬化来终止反应。(此反应依赖于时间和温度,因为我们可通过将80℃保持10分钟或在更高的温度下保持仅一分钟使产物在所述温度下球形化。)将此产物通过200目筛网过滤,然后用水洗涤。然后使用稀释至50%的浓硝酸将产物稳定化。将产物在硝酸中和室温下保持过夜。次日,伴随搅拌以30℃/小时升温,直至其达到沸腾,并在沸腾下保持10分钟。将产物过滤,用水洗涤,并在120℃下干燥3小时。为了进一步将材料空气氧化,我们将材料在170℃下空气氧化40小时。将产物放入匣钵中,并以20℃/分钟加热到400℃的温度,然后以50℃/分钟加热到1000℃的温度。然后将产物冷却并从匣钵中取出。此样品如图2中

所示为球形,并且可原样使用,或者通过石墨化温度进行加工。

[0114] 实施例5。

[0115] 碾磨mp为240℃的沥青并进行机械球形化。通过筛分移除粒度不符的颗粒。伴随在35%硝酸中混合将产物在室温下氧化15分钟。氧化的时间和温度取决于沥青。通过真空过滤移除硝酸(虽然也可采用别的合适方法)并用水洗涤。将氧化的沥青在120℃下干燥。将产物放入匣钵中,并以20℃/分钟加热到400℃的温度,然后以50℃/分钟加热到1000℃的温度。然后将产物冷却并从匣钵中取出。此样品为球形,并且可原样使用,或者通过石墨化温度进行加工。

[0116] 实施例6。

[0117] 我们对以250RPM搅动的于矿物油中的MP为250℃的沥青颗粒(100-200目)(在重质矿物油中的1%沥青)进行加热。在225℃下,沥青颗粒经5分钟球形化。通过伴随持续搅拌添加20℃的50%矿物油来终止反应。20分钟后,切断搅拌,将产物通过200目筛网过滤,并用己烷洗涤。通过过滤移除己烷,并将圆形沥青在120℃下干燥4小时。伴随搅动将干燥的沥青在170℃下空气氧化40小时。在这段时间结束时,将产物放入匣钵中,并以20℃/分钟加热到400℃的温度,然后以50℃/分钟加热到1000℃的温度。然后将产物冷却并从匣钵中取出。此样品如图2中所示为球形,并且可原样使用,或者通过石墨化温度进行加工。

[0118] 实施例7。

[0119] 伴随搅动将MP为250℃的沥青颗粒(200-300目)在170℃下直接空气氧化40小时。在这段时间结束时,将产物放入匣钵中,并以20℃/分钟加热到400℃的温度,然后以50℃/分钟加热到1000℃的温度。然后将产物冷却并从匣钵中取出。此样品如图2中所示为球形,并且可原样使用,或者通过石墨化温度进行加工。

[0120] 实施例8。

[0121] 可以使用在未圆形化的情况下被筛分的磨圆和粗研颗粒作为圆形化的起始材料。我们发现多种干混方法缓慢地使颗粒变圆。干法球形化在碳工业中是众所周知的,并且可采用桨式混合机、空气喷磨方法乃至干磨机(其中可严密控制速度和进料速率以及温度以避免加热)来完成。在任何圆形化步骤结束时,还需要重新筛分材料以移除细粒。可采用多种稳定化方案(包括如实施例6中所述的简单空气氧化和碳化)将来自干法圆形化的样品稳定化。

[0122] 实施例9。

[0123] 也可采用液体磨料圆形化。在此方法中,持续长时间段泵送或搅动溶液中的颗粒。这可用泵、均化器、搅拌器或者泵送通过在线混合器或泵送到冲击板上来完成。通过恰当地设定压力、流速和剪切力,有可能使颗粒变圆。这种方法特别适用于在碳化之前进行圆形化之后使用诸如硝酸或硫酸的液体稳定化方法的情况。也可将由空气制备的臭氧在溶液中鼓泡以使这些沥青颗粒稳定化。

[0124] 实施例10。

[0125] 可在喷射干燥器中通过喷射或粉末干燥对沥青的具有特定粒度的颗粒进行空气稳定化和部分碳化。在此实施例中,我们将颗粒引入到流化提升喷射干燥器/流化干燥器的顶部,在同一步骤中稳定化和部分碳化。在此实施例中,将100目的MP为110℃的沥青颗粒引入到喷射干燥器当中,并在收集时进行稳定化。这种工艺可使熔化的颗粒变圆,并且如果引

入纤维素粉末的话,则会发生由热解产物的形成导致的圆形化。

[0126] 实施例11。

[0127] 将浓度为1%的具有特定粒度的纤维素颗粒(100目)放入到矿物油当中。在以200RPM进行搅动期间,纤维素颗粒在矿物油内变圆并部分碳化。这是通过以40℃/小时将温度升高到300℃来完成的。在加工结束后,可以将颗粒取出,通过真空蒸馏干燥,或者用合适的溶剂洗涤,并进行最终的碳化工工艺,得到具有恰当粒度的碳粉末。

[0128] 目标分布

[0129] 用于锂离子电池阳极的典型分布将是例如15 μm 和20 μm 的d50居中的紧密分布。例如:-

[0130] • 对于15 μm 的d50,合适的分布将是d10为6至9 μm ;d50为13至17 μm ,且d90<35 μm ;

[0131] • 对于20的d50,合适的分布将是d10为10至13 μm ;d50为18至22 μm ;d90<35 μm 。

[0132] 总之,具有多种特性的球形化(圆形)碳是可取的,这部分是因为它们会恰当地充填。

[0133] 然而,通过其它报道的方法难以廉价地制备球形碳。这不仅是因为原料的固有成本,而且还因为在事实上,大多数球形碳(诸如通过中间相球体生长和分离制成的那些)无法在紧密的粒度范围内制备出来,这意味着它们在被制备出来后必须根据粒度进行分离。

[0134] 机械球形化方法也有不足,因为这些方法也导致具有所需粒度和形状的产品的产率低。

[0135] 为了改进这些方法,本发明以具有确定粒度分布的前体开始,所述前体在碳化时产生具有确定粒度分布的碳粉末,并且使用含有(例如沥青或其它可熔化聚合物/原料的)可熔化前体颗粒的前体。在制备所需产物之前使前体变圆。

[0136] 本技术的优点是可将具有不恰当粒度的颗粒重新熔化并碾磨以形成新原料。这种回收能力减少了产品损失量,并且提高了生产效率。

[0137] 也摒除了在碾磨碳或石墨之后进行球形化的昂贵步骤。

[0138] 碳粉末的这些用途中的一些要求碳具有高表面积,而其它则要求非常低的总表面积但开放的催化表面,由此反应物和产物可高效地转移并反应。

[0139] 本发明涵盖的途径和方法可包括:-

[0140] • 一种方法,包括:-

[0141] ◦混合沥青和硫;

[0142] ◦冷却混合物;

[0143] ◦碾磨并回收,得到高产率的具有适当粒度的颗粒(粗颗粒送回磨机,细颗粒重新熔化、冷却并送回磨机)

[0144] ◦在硅油或不作为沥青的溶剂的其它高温液体中球形化并碳化。

[0145] • 一种方法,包括通过控制碳化期间挥发物释放的速率来控制孔隙率。这可实现碳在致密结构或泡沫状结构之间变化。

[0146] • 使用添加剂如碳化硅(如上所提及)作为非常细的颗粒混入到沥青当中,使得如果碳化颗粒经受高温的话,在硬碳内可形成小的高石墨化区域。这可产生具有小的高石墨化区域的主要是硬碳的颗粒。

[0147] 可将本发明的具有确定粒度分布的圆形碳颗粒共混,得到进一步确定的分布。例

如,可将具有窄但粗略确定的粒度分布的碳与具有窄但精细确定的粒度分布的碳共混,使得当进行充填时,后者的较小颗粒可占据另一者的较大颗粒之间的间隙。

[0148] 虽然上文已经讨论了对于锂离子电池应用的适用性,但这类碳有益的其它应用包括(但不限于):-

[0149] • 超级电容器;

[0150] • 钠离子电池;

[0151] • 镁离子电池;

[0152] • 用于含氟聚合物[例如PTFE]的填料。

[0153] 简言之,需要具有受控粒度分布的碳的任何应用均可受益于本发明。

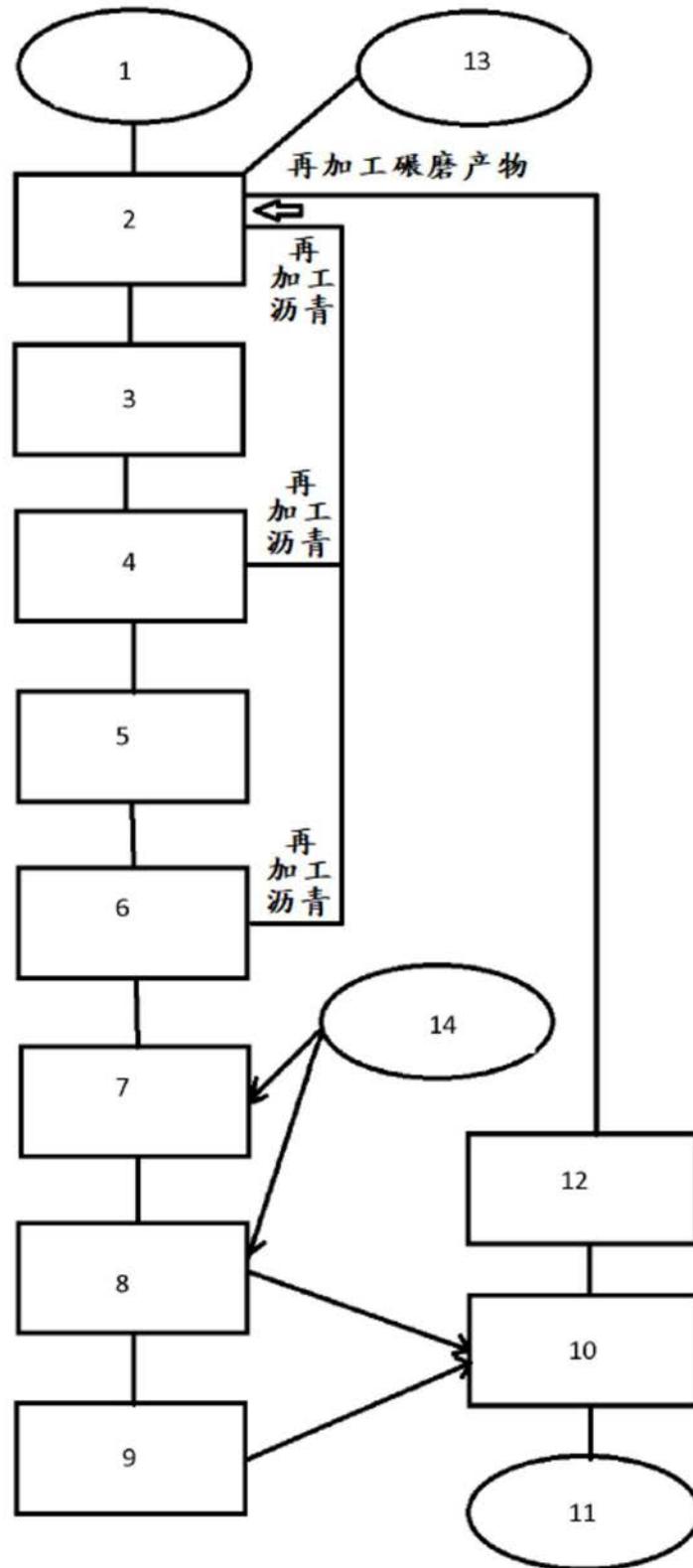


图1制备具有特定粒度且为圆形的前体以制备碳/石墨。

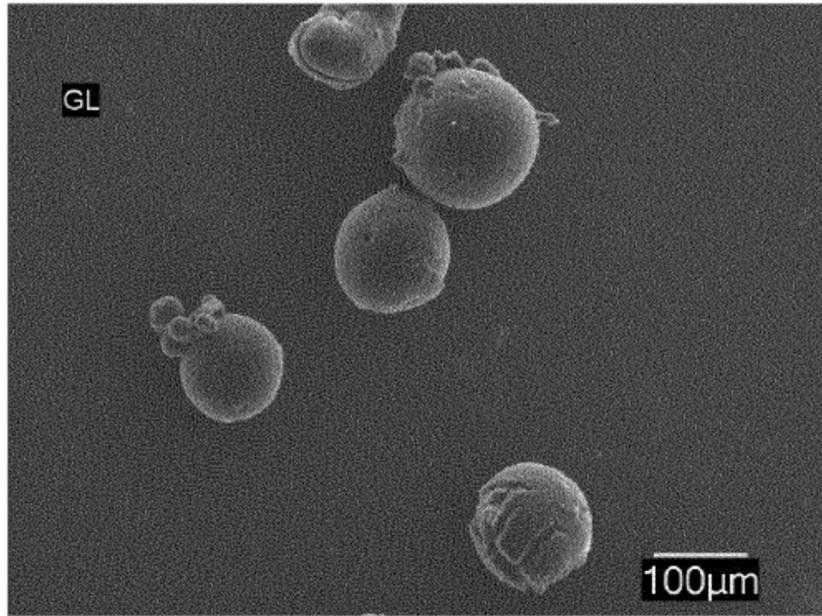


图2

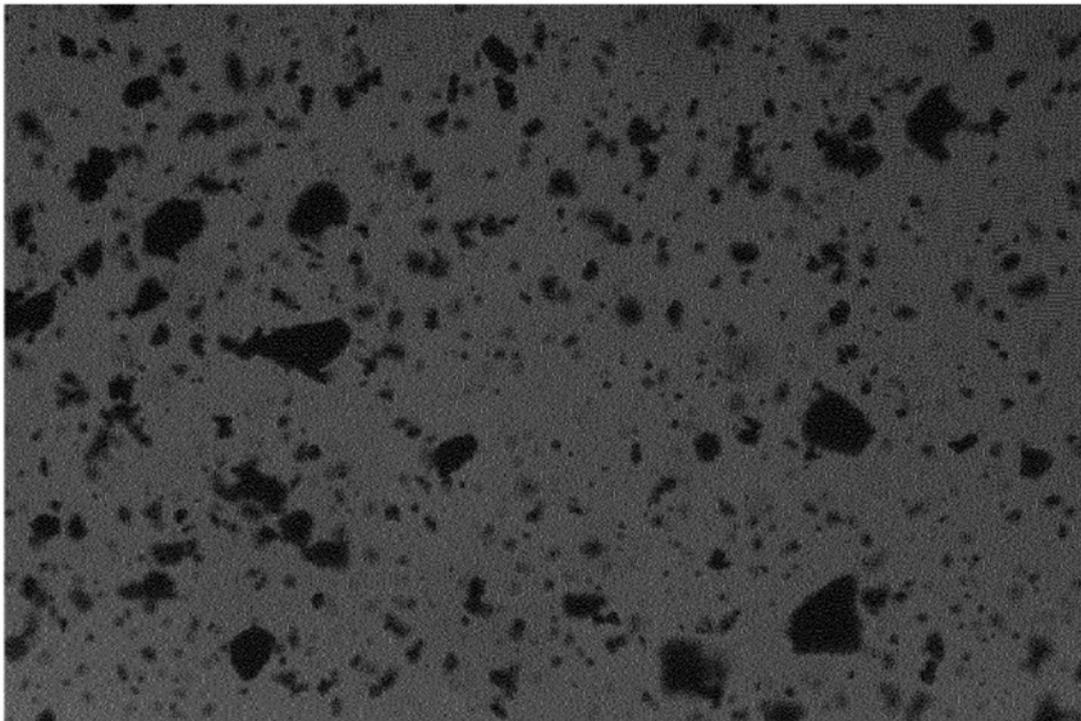


图3

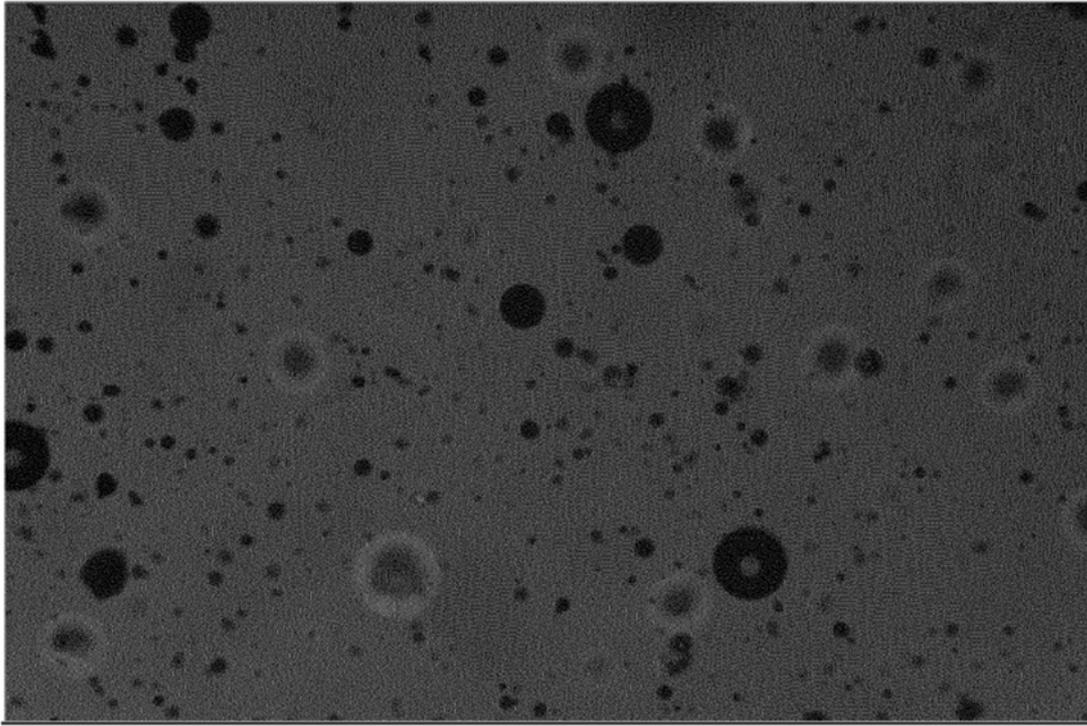


图4