

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392548** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.12.12

(22) Дата подачи заявки
2021.08.25

(51) Int. Cl. **C01B 32/205** (2017.01)
B01J 6/00 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C01B 32/215 (2017.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГРАФИТОВОГО ПОРОШКА**

(31) **63/177,705**

(32) **2021.04.21**

(33) **US**

(86) **PCT/NZ2021/050146**

(87) **WO 2022/225405 2022.10.27**

(71) Заявитель:

КАРБОНСКОЙП ЛИМИТЕД (NZ)

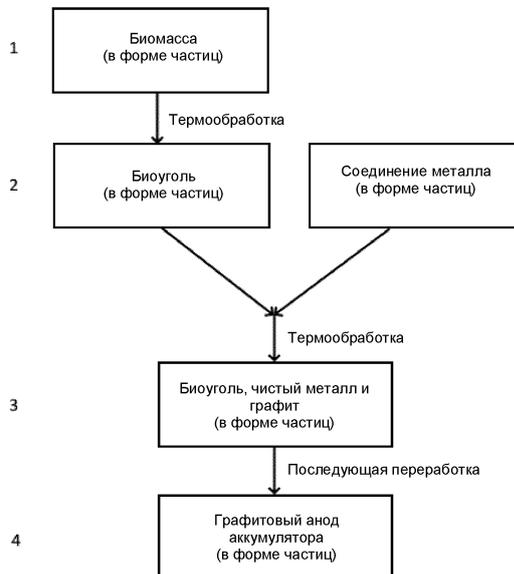
(72) Изобретатель:

Баденхорст Генрих (NZ)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к композиции для получения графитового порошка, пригодного для изготовления высокоэффективных анодов литий-ионных аккумуляторов и других областей применения. Композиция включает биоуголь, металл и графит. Биоуголь обычно получают в результате пиролиза древесной биомассы. Металл обычно представляет собой переходный металл, полученный в результате разложения и восстановления органического или неорганического соединения металла. Графит является высококристаллическим и имеет широкий спектр полиморфных форм или структур. Для получения рассматриваемой композиции смешивают необходимые прекурсоры (биоуголь и соединение металла) и подвергают их процедуре термообработки. Затем полученная четко определенная композиция может быть подвергнута другим стадиям последующей обработки с получением итогового графитового порошка. Полученный графитовый порошок имеет множество областей промышленного применения, в частности, но не ограничиваясь ими, в высокоэффективных анодах литий-ионных аккумуляторных батарей.



A1

202392548

202392548

A1

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГРАФИТОВОГО ПОРОШКА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к композиции, подходящей для получения графитового порошка, пригодного для изготовления высокоэффективных анодов литий-ионных аккумуляторов и других областей применения. Композиция содержит биоуголь, металл и графит.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0001] Литий-ионные аккумуляторы получили широкое распространение в обществе и используются во всем, начиная от портативного электронного оборудования и заканчивая электроинструментами и транспортными средствами на электрической тяге. Рост использования литий-ионных аккумуляторов способствовал исследованиям и разработкам в области новых и усовершенствованных конструкционных материалов для повышения их эксплуатационных показателей. Кроме того, некоторые компоненты литий-ионных аккумуляторов ограничены в поставках, и их дефицит будет только нарастать по мере роста спроса в связи с глобальным переходом к преимущественно электрической инфраструктуре от инфраструктуры на основе ископаемых топлив. По этой причине в обеспечение будущего устойчивого развития отрасли предпринимаются согласованные усилия по поиску наиболее подходящих альтернативных источников сырья из возобновляемых ресурсов. Одним из наиболее дефицитных компонентов литий-ионных батарей является графит.

[0002] Графит либо синтезируют из исходных материалов, получаемых из нефти, либо добывают из природных месторождений. Некоторые углеродные материалы, такие как кокс и мезофазный пек, можно трансформировать в графит простым нагреванием, и такие материалы называют графитизируемыми. Другие углеродные материалы, например, древесный или животный уголь и некоторые карбонизированные полимеры для облегчения их трансформации в графит требуют добавления и других компонентов [1,2]. Однако для их применения в литий-ионных батареях должны соблюдаться очень специфические требования. Только графитовые материалы с очень узким диапазоном свойств способны

обеспечить эксплуатационные показатели, важные для современных областей применения. Имеются бесчисленные возможности для получения смеси графита, катализатора и остаточного угля. Однако лишь небольшое число таких смесей дает в итоге композиции, подходящие для дальнейшей переработки в графит и
5 итогового применения в литий-ионных батареях.

[0003] В настоящем изобретении в частности раскрыта композиция, пригодная для производства графитового порошка, подходящего для использования в промышленных высокоэффективных литий-ионных батареях. В настоящем изобретении установлены требуемые диапазоны не только для
10 элементного состава, но и для относительных количеств различных аллотропных модификаций углерода. Кроме того, могут быть определены свойства, связанные со структурой и кристаллическим состоянием каждого из компонентов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0004] В настоящем изобретении предложена композиция, содержащая смесь биоугля, металла и графита. Эта смесь обладает набором уникальных свойств, которые позволяют перерабатывать ее в порошок для производства анодов высокоэффективных литий-ионных батарей. Указанная смесь также может быть переработана в графитовые порошки для применения и в других областях.
20 Также раскрыты способы получения предложенной композиции.

[0005] Согласно одному аспекту настоящего изобретения предложена композиция, содержащая смесь биоугля, металла и графита. В одном варианте реализации изобретения указанная смесь имеет (а) содержание графита примерно от 25 до 65 массовых процентов, (b) содержание металла примерно от 15 до 75
25 массовых процентов и (с) содержание биоугля от 1 до 35 массовых процентов.

[0006] В одном варианте реализации изобретения графит имеет межплоскостное расстояние d от примерно 0,3354 до примерно 0,3401 нм.

[0007] В одном варианте реализации изобретения электрохимическая емкость графита составляет по меньшей мере 200 мАч/г, более предпочтительно
30 электрохимическая емкость графита составляет более 300 мАч/г.

- [0008]** В одном варианте реализации изобретения удельная площадь поверхности графита составляет от примерно 0,2 до примерно 50 м²/г. Более предпочтительно удельная площадь поверхности графита составляет менее чем примерно 20 м²/г.
- 5 **[0009]** В одном варианте реализации изобретения графит показывает "кулоновскую" эффективность или эффективность первого цикла более 60%, предпочтительнее более 80%.
- [0010]** В одном варианте реализации изобретения графит содержится в смеси в форме частиц.
- 10 **[0011]** В одном варианте реализации изобретения металл содержится в смеси в форме частиц.
- [0012]** В одном варианте реализации изобретения биоуголь содержится в смеси в форме частиц.
- [0013]** В одном варианте реализации изобретения графит, металл и
15 биоуголь содержатся в смеси в форме частиц.
- [0014]** В одном варианте реализации изобретения указанная смесь представляет собой бинарную смесь, имеющую элементный состав, включающий примерно от 25 до 75 процентов углерода, представленного в виде биоугля и графита, и примерно от 75 до 25 процентов выбранного металла.
- 20 **[0015]** В одном варианте реализации изобретения содержащийся биоуголь произведен из древесной биомассы, нагретой до температур примерно от 200 до 1000 градусов Цельсия.
- [0016]** В одном варианте реализации изобретения металл представляет собой переходный металл. В одном варианте реализации изобретения переходный
25 металл выбран из хрома, циркония, молибдена, рутения, родия, палладия, серебра, кадмия, цинка, меди, никеля, кобальта, железа, марганца, хрома, ванадия или любой их комбинации.
- [0017]** В одном варианте реализации изобретения размеры частиц компонента, представляющего собой биоуголь, составляют менее чем примерно 1
30 миллиметр.

- [0018]** В одном варианте реализации изобретения размеры частиц компонента, представляющего собой металл, составляют менее чем примерно 1 миллиметр.
- [0019]** В одном варианте реализации изобретения размеры частиц компонента, представляющего собой графит, составляют менее чем примерно 1 миллиметр.
- [0020]** В одном варианте реализации изобретения размеры частиц всех компонентов составляют менее чем 1 миллиметр.
- [0021]** В одном варианте реализации изобретения общее содержание графитового углерода в смеси составляет более чем примерно 55 масс. %.
- [0022]** Согласно другому аспекту изобретения предложен способ производства описанной выше смеси, при этом способ включает следующие стадии:
- i) термическую обработку биомассы в форме частиц при температуре от 200 до 1000 градусов Цельсия с получением биоугля в форме частиц;
 - ii) объединение полученного биоугля с соединением металла, представленным в форме частиц, во влажном или сухом виде с получением прекурсорной смеси;
 - iii) нагревание указанной прекурсорной смеси до температур от примерно 400 до примерно 3000 градусов Цельсия в инертных условиях с получением графит-содержащей смеси;
 - iv) просеивание итоговой смеси до достижения размеров частиц менее чем примерно 1 мм и получение смеси, имеющей (a) содержание графита примерно от 25 до 65 масс. %, (b) содержание металла примерно от 15 до 75 масс. % и (c) содержание биоугля от 1 до 35 масс. %.
- [0023]** В одном варианте реализации изобретения указанную биомассу подвергают термической обработке в воде на стадии гидротермальной обработки.
- [0024]** В одном варианте реализации изобретения указанную биомассу подвергают термической обработке в инертных условиях на стадии сухого пиролиза.

- [0025] В одном варианте реализации изобретения указанная биомасса представляет собой лесохозяйственные отходы.
- [0026] В одном варианте реализации изобретения указанные лесохозяйственные отходы представляют собой опилки.
- 5 [0027] В одном варианте реализации изобретения указанная биомасса представляет собой древесную стружку или любой другой древесный материал.
- [0028] В одном варианте реализации изобретения частицы биомассы составляют менее чем примерно 10 мм. В одном варианте реализации изобретения частицы биомассы имеют размеры менее чем примерно 1 мм.
- 10 [0029] В одном варианте реализации изобретения размеры частиц графита, металла и биоугля после просеивания составляют менее чем примерно 1 миллиметр.
- [0030] В одном варианте реализации изобретения указанный способ включает (но не ограничивается ими) дополнительные стадии, такие как очистка
- 15 путем кислотного выщелачивания смеси (или другими средствами), промывку и фильтрование полученного образца графита до графита высокой чистоты. Дополнительные стадии могут включать уплотнение или сфероидизацию частиц и нанесение на них углеродного покрытия для дальнейшего повышения эксплуатационных характеристик.
- 20 [0031] Вышеуказанные и другие аспекты или преимущества настоящего изобретения будут понятны специалистам в данной области техники, ознакомившимся с подробным описанием, изображениями, результатами анализов и результатами эксплуатационных испытаний, представленными в настоящем описании.

25

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0032] На Фиг. 1 показана фотография микроволнового устройства, применяемого для выработки графитовых образцов, описанных в настоящем описании.

- [0033] На Фиг. 2a показан фотоснимок размещения тигля с образцом в микроволновом устройстве. На Фиг. 2b показан фотоснимок тигля с образцом при высокой температуре.
- 5 [0034] На Фиг. 3 показано изображение образца графита, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа в Примере 1.
- [0035] На Фиг. 4 показана рентгеновская дифрактограмма образца графита, полученного в Примере 1.
- [0036] На Фиг. 5 показан фотоснимок больших графитовых «сфер», полученных в Примере 1, которые были отделены в ходе просеивания.
- 10 [0037] На Фиг. 6 показано полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа изображение образца графита, выработанного в Примере 2.
- [0038] На Фиг. 7 показана рентгеновская дифрактограмма образца графита, выработанного в Примере 2.
- 15 [0039] На Фиг. 8 показано полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа изображение образца графита, выработанного в Примере 3.
- [0040] На Фиг. 9 показана рентгеновская дифрактограмма образца графита, выработанного в Примере 3.
- 20 [0041] На Фиг. 10 показана рентгеновская дифрактограмма образца графита, выработанного в Примере 4.
- [0042] На Фиг. 11 показан гранулометрический состав образца графита, упомянутого в Примере 4.
- [0043] На Фиг. 12 показано электрохимическое поведение образца графита, упомянутого в Примере 4.
- 25 [0044] На Фиг. 13 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов графита, выработанных в Примерах 5 и 6.
- [0045] На Фиг. 14 представлена схема технологического процесса, показывающая общую картину преобразование биомассы в графитовый анодный порошок для литий-ионных батарей.
- 30

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0046] В приведенном ниже описании представлены многочисленные иллюстративные примеры конфигураций, параметров и т.п. Однако следует
5 понимать, что подобное описание не имеет целью какое-либо ограничение объема настоящего изобретения, а приведено лишь для представления некоторых примерных вариантов его реализации.

[0047] Все ссылки, включая патенты и заявки на патент, цитируемые в настоящем описании, включены в настоящий документ посредством ссылки. Не
10 допускается, чтобы какая-либо ссылка представляет собой предшествующий уровень техники. Также и обсуждение какой-либо ссылки не означает допущения, что такая ссылка образует часть общеизвестных знаний в данной области техники, в Новой Зеландии или в любой другой стране.

Определения

[0048] В каждом случае, будь то в описаниях, вариантах реализации, примерах и формуле изобретения, термины «содержащий», «включающий» и т. д.
15 следует читать расширительно, без ограничения. Так, если контекст очевидно не требует иного, во всем описании и формуле изобретения слова «содержит», «содержащий» и т.п. следует толковать в инклюзивном смысле, а именно
20 противоположно эксклюзивному смыслу, т.е. в смысле «включая, но не ограничиваясь ими».

[0049] В контексте настоящей заявки артикли «а» и «an» применяют для обозначения одного или более чем одного (т.е. по меньшей мере одного)
грамматического объекта артикля. В качестве примера термин «элемент» («an
25 element») можно понимать как обозначение одного элемента или более чем одного элемента.

[0050] Термин «примерно» или «приблизительно» применяют для обозначения более широкого диапазона с центром при данном значении и, если
иное не очевидно из контекста, подразумевает более широкий диапазон вокруг
30 цифры самого младшего разряда, например, «примерно 1,1» подразумевает диапазон от 1,0 до 1,2. Если цифра самого младшего разряда не очевидна, то

- термин «примерно» подразумевает удвоение, например, «примерно X» подразумевает значение в диапазоне от $0,5X$ до $2X$, например, «примерно 100» подразумевает значение в диапазоне от 50 до 200. Кроме того, следует понимать, что все диапазоны, описанные в настоящем документе, охватывают все возможные поддиапазоны, входящие в них. Например, диапазон «менее 10» может включать в себя все возможные поддиапазоны между минимальным значением «ноль» и максимальным значением 10 (включительно), т.е. все возможные поддиапазоны с минимальным значением, равным или больше нуля, и максимальным значением, равным или меньше 10, например, от 1 до 4.
- 5
- 10 **[0051]** Если не указано иное, научно-технические термины и номенклатура, применяемые в настоящем документе, имеют те же значения, что и обычно понимаемые специалистом средней квалификации, имеющим касательство к настоящему изобретению.
- [0052]** Несмотря на то, что числовые диапазоны и параметры, задающие более широкий объем, являются приближениями, а численные значения, приведенные в конкретных неограничивающих примерах, даны с максимальной возможной степенью точности. Однако любое численное значение по своей сути содержит определенные погрешности, неизбежно возникающие согласно стандартному отклонению, определенному при их соответствующих пробных
- 15
- 20 замерах на момент написания этого документа. Кроме того, если из контекста не очевидно иное, численное значение, представленное в настоящем документе, имеет подразумеваемую точность, задаваемую первой значащей цифрой. Так, величина 1,105 подразумевает значение от 1,0 до 1,2, тогда как величина 110,5, представленная как $1,105 \times 10^2$, подразумевает значение от 100 до 120.
- 25 **[0053]** В контексте настоящей заявки термины «биоуголь» или «карбонизат» или «древесный/животный уголь» используются взаимозаменяемо и означают материал, полученный в результате термического разложения углеродсодержащего материала в инертной атмосфере.
- [0054]** В контексте настоящей заявки термин «аморфный» означает
- 30 материал, не имеющий дальнего или ближнего структурного упорядочения, в отличие от кристалла, который имеет расположение атомов в виде регулярной решетки, состоящей из повторений определенной элементарной ячейки.

5 [0055] В контексте настоящей заявки термин «аллотропные модификации» означает материалы с одинаковым элементным составом, такие как, например, чистый углерод, но с различными формами или конфигурациями атомов, например, алмаз в отличие от графита или аморфный биоуголь/растительный уголь в отличие от графита.

[0056] В контексте настоящей заявки термин «термически обработанный» означает любой процесс термической обработки, который применяют к биомассе при температуре, достаточной для создания биоугля, включая гидротермальный процесс и сухой пиролиз.

10 [0057] В контексте настоящей заявки термин «высокоэффективный» в отношении анодного порошка литий-ионной батареи означает порошок графита с межплоскостным расстоянием d в диапазоне от 0,3354 до 0,3401 нм, что дает электрохимическую емкость равную по меньшей мере 200 мАч/г и удельную площадь поверхности примерно от 0,2 до 50 м²/г, которые обеспечивают
15 «кулоновскую» эффективность или эффективность первого цикла более 60%.

Композиция из биоугля, металла и графита

[0058] Новая композиция, описанная в настоящей заявке, состоит из биоугля, металла и графита. Биоуголь обычно получают в результате пиролиза
20 древесной биомассы. Металл обычно представляет собой переходный металл, полученный в результате разложения и восстановления органического или неорганического соединения металла. Графит является высококристаллическим веществом и имеет широкий спектр полиморфных форм или структур. Для получения рассматриваемой композиции смешивают необходимые прекурсоры
25 (биоуголь и металлическое соединение) и подвергают их процедуре термообработки при температуре от 400 до 3000 градусов Цельсия со временами выдержки периодами от 60 секунд до 20 часов.

[0059] Как правило, биоуголь получают путем пиролиза исходного материала в виде биомассы, такой как древесная щепа, опилки, лесохозяйственные
30 остатки или отходы, или любого растительного сырья в инертной атмосфере, например, азота, при температурах от 200 до 1000 градусов Цельсия в течение периодов времени от нескольких секунд («быстрый» пиролиз) и вплоть до

нескольких часов. Как вариант, биомасса может быть преобразована в уголь посредством гидротермального процесса. В этом случае биомассу и воду можно поместить в автоклав с температурой примерно 360 градусов Цельсия и давлением примерно 200 бар на то же время, что и при пиролизе, с последующей сушкой. Во
5 всех случаях получаемый уголь состоит в основном из элементарного углерода с так называемым фиксированным углеродным содержанием, превышающим по меньшей мере 40%, но чаще всего превышающим 60%. Остальная часть состоит из набора гетероатомов, главным образом водорода, кислорода, азота и серы. Кроме того, уголь может содержать летучее вещество, определяемое как
10 углеводороды, алифатические или ароматические, которые имеют достаточно большую молекулярную массу, чтобы не испариться во время термической обработки. Точный состав будет зависеть от условий пиролиза и выбранного исходного материала биомассы. Этот материал обычно называют «незрелым» углем.

15 **[0060]** Любой из описанных биоугольных материалов может быть выбран для создания вышеупомянутой прекурсорной смеси. Можно даже напрямую использовать сырую биомассу, которая затем преобразуется в уголь во время процедуры термической обработки. После подвергания прекурсорной смеси (биоугля и соединения металла) указанной процедуре термообработки получают
20 уголь, измененный по двум направлениям. Во-первых, из него удалены практически все остаточные гетероатомы и летучие вещества, в результате чего получен материал, представляющий собой практически только углерод и имеющий фиксированное углеродное содержание свыше ~99%. Этот материал обычно называют «отожженным» или «полностью карбонизированным» углем.
25 Во-вторых, в нем в целом уменьшена масса углерода. Углерод действует в качестве восстановителя для органического или неорганического соединения металла, составляющего часть прекурсорной смеси.

[0061] Прекурсорное соединение металла может представлять собой любое из возможных бесчисленных органических или неорганических соединений
30 металла. Металл, образующий указанное соединение, предпочтительно представляет собой переходный металл, такой как, но не ограничиваясь ими, хром, цирконий, молибден, рутений, родий, палладий, серебро, кадмий, цинк, медь,

5 никель, кобальт, железо, марганец, хром, ванадий или любая их комбинация. Однако металлсодержащий компонент также может содержать непреходные металлы, такие как натрий, магний, калий, кальций, олово, свинец и другие. При термической обработке большинство органических и некоторые неорганические соединения металлов будут претерпевать разложение с образованием оксида металла. Однако это не является обязательным требованием, и единственное критически важное предварительное условие состоит в том, чтобы исходное соединение металла или образующиеся его промежуточные соединения во время процесса термообработки могли быть восстановлены до состояния элементарного металла. Восстановление обычно производят в инертной атмосфере в присутствии вышеупомянутого углеродного (угольного) компонента. Этот процесс приводит к уменьшению массы твердого вещества, а также к сокращению размеров частиц из-за потери неметаллических элементов, уходящих в виде газа, и более высокой плотности элементарного металла по сравнению с его соединением (в большинстве случаев).

[0062] Когда элементарный металл контактирует с источником углерода, таким как уголь, при температуре от 400 до 3000 градусов Цельсия в инертных условиях, происходит процесс каталитического преобразования углерода. Посредством этого «полностью карбонизированный» аморфный уголь постепенно преобразуется в высококристаллический графит. Таким образом происходит преобразование одной аллотропной модификации чистого углерода в другую. Степень и скорость формирования графита в значительной степени зависят от выбранного металла, но относительно нечувствительны к первоначальному выбору биомассы, главным образом потому, что она к этому моменту уже полностью карбонизирована. Точный механизм каталитической трансформации до сих пор неизвестен, но были выдвинуты две правдоподобные теории, а именно теория растворения-осаждения и теория образования-разложения карбидов. В первом случае углерод из источника растворяется в металле, а графит самопроизвольно осаждается из-за различий в их свободной энергии или уровне структурного упорядочения. В последнем случае формируется неустойчивый карбид металла, который самопроизвольно разлагается с образованием графита. Точный механизм образования графита не имеет касательства к предлагаемой композиции.

- [0063]** В зависимости от выбранной температуры термообработки и времени выдержки в графит будет преобразовано различное количество угля. В целом предлагаемая новая композиция может быть определена с точки зрения ее элементного состава. Учитывая тот факт, что биоугольный компонент полностью карбонизирован до содержания углерода более ~99%, а графит также является аллотропной формой чистого углерода, предложенная композиция представляет собой бинарную смесь с элементным составом из 25-75 процентов углерода и остальной частью из выбранного чистого металла (когда не используется сплав металла).
- 5
- [0064]** Во втором случае углерод может быть разделен на две его аллотропные формы, а именно остаточный уголь и образовавшийся графит. Относительное количество графита (в виде процентной доли от присутствующего углерода) может составлять от примерно 55 до примерно 99,9 масс. %, при этом остаточный уголь составляет от примерно 45 до примерно 0,1 масс. %. Для графитовых материалов этот процент также известен как «общий графитовый углерод» или «TGC».
- 10
- [0065]** В то время как идеальная модельная структура графитового кристалла хорошо известна, реальные графитовые материалы редко достигают такого кристаллического совершенства. Ключевым показателем кристаллического несовершенства является так называемое «межплоскостное расстояние d » или межслойное расстояние графеновых слоев, составляющих графитовую структуру. В работе Rosalind Franklin [3] было определено межслойное расстояние для неграфитовых (т.е. аморфных) форм углерода как 0,3440 нм, при этом графит имеет межслойное расстояние равное 0,3354 нм. Реальные графитовые материалы имеют промежуточные значения. В зависимости от выбранных условий и выбранного металлического прекурсора получаемое значение межплоскостного расстояния d будет варьироваться. Для рассматриваемой новой композиции требуемое межплоскостное расстояние d может быть задано в пределах 0,3354 - 0,3401 нм.
- 15
- 20
- 25
- [0066]** Помимо элементного состава и аллотропной формы каждого компонента предложенная новая композиция может быть дополнительно определена с точки зрения структуры каждого компонента. В ходе процедуры
- 30

термической обработки частицы металла имеют тенденцию к агломерации и увеличению в размерах. Для предложенной композиции необходимо, чтобы они оставались ниже определенного критического значения. Более мелкие частицы лучше подходят для последующей стадии очистки из-за их более высокой удельной площади поверхности. Так в целом размеры частиц всех компонентов в смеси должны быть менее 1 миллиметра.

[0067] Однако иногда при определенных условиях могут формироваться небольшие количества очень крупных частиц металла, достигая в некоторых предельных случаях нескольких сантиметров. Это может определяться такими факторами, как неэффективный контроль атмосферы, выбор скорости нагрева, геометрии системы и т.д. Эти крупные частицы составляют лишь очень небольшую часть смеси (<10 масс. % металлического компонента). Для их удаления всю композицию после процесса термообработки можно фракционировать или просеять до размера частиц 1 мм или менее. Если композиция включает эти аномальные образования, ее все еще можно считать подпадающей под определение предложенной композиции, поскольку они составляют лишь незначительную долю от ее общего гранулометрического состава.

[0068] Изложенное ниже описание способа получения вышеупомянутой смеси представлено лишь с иллюстративными и описательными целями. Это описание не является исчерпывающим и никак не ограничивает указанный способ описанной точной формой. В свете настоящего раскрытия возможны самые разные модификации и вариации, которые также могут возникать и в ходе практической реализации этих способов.

[0069] Выбранные биоуголь и соединение металла при необходимости могут быть размолоты для их более равномерного объемного распределения. Затем эти два прекурсора (биоуголь и металлический компонент) смешивают в соотношении от примерно 0,1 до примерно 10 масс./масс. Это можно сделать как во влажных, так и в сухих условиях. Смесь нагревают до температуры от 400 до 3000 градусов Цельсия в электронагревательной, обжиговой или сушильной печи, автоклавном реакторе или аналогичном устройстве. Нагрев можно производить с помощью резистивных электронагревателей, микроволновых или индукционных

СВЧ излучателей. Однако выбранная методика нагрева должна обеспечивать однородность прогрева всей массы материала, чтобы гарантировать достаточную конверсию и постоянство качества продукта по всему его объему. Так методики поверхностного нагрева с применением, например, лазеров или электромагнитных волн с ограниченным проникновением внутрь образца исключены. Такие методики не позволят достичь высокого общего содержания графитового углерода в углеродном компоненте (TGC >55 масс. %), обусловленного в настоящем документе в качестве требования к данной композиции. Смесь выдерживают в течение периодов времени от 1 минуты до 20 часов в инертной атмосфере. По истечении этого времени смесь охлаждают, извлекают из печи и просеивают до размера частиц менее 1 миллиметра с получением указанной смеси с желаемыми свойствами.

[0070] Вышеупомянутые свойства смеси являются желательными для достижения конечного набора физических свойств и эксплуатационных характеристик, позволяющих использовать полученный графит в качестве высокоэффективного анодного материала в литий-ионных батареях. Указанную композицию можно дополнительно обрабатывать, чтобы получить возможность провести измерения некоторых из этих свойств. Одним таким шагом является удаление металлического компонента. Для быстроты удаления с помощью кислотного выщелачивания принимают в расчет относительное количество и размер частиц металла. Более мелкие частицы (<1 мм) обеспечивают более эффективное действие кислоты, в то время как выбранный диапазон массовой загрузки металла от 25 до 75 масс. % гарантирует, что время выщелачивания не станет чрезмерным. Очень высокая чистота, превышающая 99,5 масс. % углерода, может быть достигнута в течение нескольких часов. При уменьшении содержания металла также возможно быстрое выщелачивание, но конверсия в графит будет недостаточной, что ухудшит другие свойства анода батареи.

[0071] Например, приоритетной спецификацией для высокоэффективного анодного материала литий-ионной батареи является его достижимая электрохимическая емкость. В научной литературе [4,5] убедительно показано, что уменьшение межплоскостного расстояния d приводит к уменьшению электрохимической емкости. Термообработанные угли показывают более низкую

емкость, чем графит [6], и, таким образом, чем выше TGC, тем выше достигаемая емкость. Высококристаллический графит высокой чистоты, произведенный из смеси (TGC >55 масс. %), может достигать значений электрохимической емкости свыше 200 мАч/г и вплоть до 372 мАч/г, тем самым удовлетворяя требованиям, установленным для литий-ионных батарей.

[0072] Второй критически важной спецификацией для высокоэффективных анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах является их так называемая «эффективность первого цикла» или «кулоновская эффективность». Было продемонстрировано, что «кулоновская эффективность» напрямую коррелирует с удельной площадью поверхности графитового порошка [5]. Удельная площадь поверхности зависит от широкого спектра факторов, включая выбор источника биомассы. Структура и свойственная пористость, присутствующие в структуре биомассы, будут в значительной степени сохраняться на протяжении всего процесса вплоть до формирования графита, присутствующего в смеси. Желательным для достижения приемлемой «кулоновской эффективности» является диапазон площади поверхности графита от 0,2 до 50 м²/г или менее. Графит высокой чистоты и высокой плотности, полученный из предложенной новой композиции, достиг «кулоновской эффективности» свыше 60% и вплоть до 99%, тем самым удовлетворяя требованиям, установленным для литий-ионных батарей.

ПРИМЕРЫ

[0073] Примеры, описанные в настоящем документе, приведены для целей иллюстрации конкретных вариантов реализации изобретения и не предназначены для какого-либо ограничения объема изобретения. Хотя приведенные здесь примеры были взяты для описания способа, понятно, что такая степень детализации предназначена исключительно для этой цели, и специалисты в данной области техники могут вносить в нее изменения, не выходя за рамки сущности и объема всего заявленного способа.

[0074] Микроволновая лабораторная установка, которую применяли для получения этих образцов, может быть описана следующим образом. Сконструированное по специальному заказу микроволновое устройство

применяли для нагрева образцов до температур порядка 2000°C с максимальной потребляемой мощностью 3 кВт. Компоновка устройства показана на Фиг. 1. Микроволновый генератор подает питание на устройство через волноводный автоматический тюнер WR340, окно из ПТФЭ и пассивный элемент связи.

5 Микроволновый генератор представляет собой источник на базе YJ1600 (Sairem) с частотой 2,45 ГГц. Образец помещают в тигель и располагают в устройстве, обычно на «стойке» или подставке, на заданной высоте для получения определенного распределения излучения (см. Фиг. 2а). Установку герметизируют и продувают с помощью газообразного азота (чистота 99,9%) с высокой скоростью

10 потока в течение приблизительно 1 часа для создания инертной атмосферы, а затем для ее поддержания применяют более низкую скорость продувки. После этого постепенно подают мощность со скоростью 30 Вт/мин, чтобы дать образцу медленнее нагреваться и быстрее достигать устойчивого состояния при желаемой конечной мощности. Чтобы достичь желаемой температуры, выбирают настройку

15 постоянной мощности («Steady Power»). Затем в течение определенного времени удерживают конечный уровень мощности в зависимости от желаемого результата. В этот момент образец начинает светиться красным цветом, и температуру на поверхности тигля можно измерить с помощью ручного пирометра через смотровое стекло, как показано на Фиг. 2б. Показания пирометра

20 продемонстрировали высокий уровень флуктуации и неопределенности, и, таким образом, в представленных ниже примерах приводится полоса температур. Затем мощность поддерживали на постоянном уровне в течение заданного периода времени, после чего генератор выключали, и полученный образец смеси оставляли охладиться, после чего извлекали.

25

Пример 1

[0075] Опилки (50 г) из сосны (*pinus radiata*) гидротермально обрабатывали деионизированной водой при температуре 360 градусов Цельсия в течение 20 минут в автоклаве. Образцу давали остыть и затем фильтровали на

30 воронке Бюхнера, после чего полученный древесный уголь сушили в обычном сушильном шкафу. Сухой древесный уголь (17,5 г) с содержанием углерода примерно 80% объединяли с 9,4 г ацетата марганца (тетрагидрата). Полученную

смесь помещали в тигель и переносили в микроволновое устройство. Инертные условия устанавливали с помощью газообразного азота, как это описано выше, а мощность постепенно увеличивали со скоростью приблизительно 30 Вт/мин до уровня 1,9 кВт. Температура, согласно измерениям, составляла 1700-1900 градусов Цельсия. Мощность поддерживали на постоянном уровне в течение примерно 5-10 минут, после чего электропитание микроволнового устройства отключали и получали итоговую смесь. После охлаждения образец просеивали до размеров частиц менее 1 мм для удаления некоторых крупных частиц металла в смеси, после чего можно рассчитать состав смеси, как это показано в Таблице 1. Затем его выщелачивали посредством 500 мл концентрированной соляной кислоты в течение ночи, затем промывали деионизированной водой и фильтровали на воронке Бюхнера с получением итогового графита. Полученный графит анализировали посредством рентгеновской дифракции (XRD) (на дифрактометре Bruker D8 Advance с применением параллельно-лучевой геометрии с фокусирующим зеркалом Гебеля для К-альфа излучения кобальта, высотой 1 мм, средневзвешенная длина волны 1,709026 ангстрем) и электронной микроскопии (SEM) с использованием полевого эмиссионного микроскопа со сверхвысоким разрешением Zeiss Ultra Plus 55 FEGSEM, оснащенного внутрилинзовой системой детектирования, работающей при ускоряющем напряжении от 1 до 10 кВ. Брали рабочее расстояние от 1 до 5 мм, и порошки слегка наносили на углеродную ленту без какой-либо дополнительной подготовки образца. На Фиг. 4 приведены полученные спектры рентгеновской дифракции, которые показывают значение межплоскостного расстояния d равное 0,3355 нм. Кроме того, поскольку нет других пиков, кроме пиков графита, можно сделать вывод, что образец имеет чистоту графита (углерода) свыше 90 масс. %. Более того, поскольку в спектрах рентгеновской дифракции при малых углах 2θ отсутствует широкий пик низкой интенсивности, соответствующий аморфному углероду, можно сделать вывод, что графитом не является менее 20% углерода. Были определены характеристики образца полученного графита, и было установлено, что он имеет удельную площадь поверхности 26,8 м²/г. Структура образовавшегося графита представлена на Фиг. 3, где показан объемистый хлопьевидный анизотропный материал с высокоупорядоченными кристаллами графита. В результате этого эксперимента в

смеси образовалось некоторое количество крупных металлических частиц, примеры которых показаны на Фиг. 5.

Таблица 1 – Пример 1 - Состав смеси

Компонент	Масса (г)	Выход углерода (%) (расч.) после восстановления	Углерод (г)	Содержание металла в ацетате Mn (%)	Металл (г)	Углерод (%)	Металл (%)
Сухой древесный уголь	17,5	55%	9,625			82%	
Ацетат Mn	9,4			22%	2,1		18%

5

Исходя из результатов рентгеновской дифракции можно предположить, что 80% углерода является графитом, и, таким образом, предложенная композиция может быть представлена как смесь, имеющая:

- (a) содержание графита - примерно 66 масс. %,
- 10 (b) содержание металла - примерно 18 масс. %, и
- (c) содержание биоугля - примерно 16 масс. %.

Пример 2

[0076] Сосновые (*pinus radiata*) опилки (50 г) подвергали гидротермальной
 15 обработке деионизированной водой при температуре 360 градусов Цельсия в течение 20 минут в автоклаве. Образцу давали остыть и затем фильтровали на воронке Бюхнера, после чего полученный древесный уголь сушили в обычном сушильном шкафу. Сухой древесный уголь (10,1 г) с содержанием углерода примерно 80% объединяли с 8,2 г ацетата марганца (тетрагидрата). Полученную
 20 смесь помещали в тигель и переносили в микроволновое устройство. Создавали инертные условия, и мощность постепенно повышали со скоростью примерно 30 Вт/мин вплоть до 1,3 кВт. Температура, согласно измерениям, составляла 1400-1600 градусов Цельсия. Уровень мощности поддерживали постоянным в течение примерно 5-10 минут, после чего электропитание отключали. После охлаждения
 25 образец просеивали до размеров частиц менее 1 мм, после чего можно было рассчитать состав смеси, как это показано в Таблице 2. Затем образец

выщелачивали посредством 500 мл соляной кислоты в течение ночи, после чего промывали деионизированной водой и фильтровали на воронке Бюхнера. Полученный графит анализировали посредством рентгеновской дифракции (XRD) (на дифрактометре Bruker D8 Advance с применением параллельно-лучевой геометрии с фокусирующим зеркалом Гебеля К-альфа излучения кобальта высотой 1 мм, средневзвешенная длина волны 1,709026 ангстрем) и электронной микроскопии (SEM) с использованием полевого эмиссионного микроскопа со сверхвысоким разрешением Zeiss Ultra Plus 55 FEGSEM, оснащенного внутрилинзовой системой детектирования, работающей при ускоряющем напряжении от 1 до 10 кВ. Брали рабочее расстояние от 1 до 5 мм, и порошки слегка наносили на углеродную ленту без какой-либо дополнительной подготовки образца. На Фиг. 7 приведены полученные спектры рентгеновской дифракции, которые показывают значение межплоскостного расстояния d равное 0,3392 нм. Кроме того, поскольку нет других пиков, кроме пиков графита, можно сделать вывод, что образец имеет чистоту графита (углерода) свыше 90 масс. %. Более того, поскольку в спектрах рентгеновской дифракции при малых углах 2θ отсутствует широкий пик низкой интенсивности, соответствующий аморфному углероду, можно сделать вывод, что графитом не является менее 20% углерода. Были определены характеристики образца полученного графита, и было установлено, что он имеет удельную площадь поверхности 74,0 м²/г. Структура образовавшегося графита приведена на Фиг. 6, где показан материал с меньшими, случайно ориентированными кристаллитами и более изотропной структурой.

Таблица 2 – Пример 2 - Состав смеси

Компонент	Масса (г)	Выход углерода (%) (расч.) после восстановления	Углерод (г)	Содержание металла в ацетате Mn (%)	Металл (г)	Углерод (%)	Металл (%)
Сухой древесный уголь	10,1	55%	5,555			75%	
Ацетат Mn	8,2			22%	1,8		25%

25

Исходя из результатов рентгеновской дифракции можно предположить, что 80% углерода является графитом, и, таким образом, предложенная композиция может быть представлена как смесь, имеющая:

- (a) содержание графита - примерно 60 масс. %,
- 5 (b) содержание металла - примерно 25 масс. %, и
- (c) содержание биоугля - примерно 15 масс. %.

Пример 3

[0077] Сосновые (*pinus radiata*) опилки (50 г) подвергали гидротермальной обработке чистой водой при температуре 360 градусов Цельсия в течение 20 минут в автоклаве. Образцу давали остыть и затем фильтровали на воронке Бюхнера, после чего полученный древесный уголь сушили в обычном сушильном шкафу. Сухой древесный уголь (26,7 г) с содержанием углерода примерно 80% объединяли с 16,2 г ацетата марганца (тетрагидрата). Полученную смесь помещали в тигель и переносили в микроволновое устройство. Создавали инертные условия, и мощность постепенно повышали со скоростью примерно 30 Вт/мин вплоть до 1,3 кВт. Температура, согласно измерениям, составляла 1400-1600 градусов Цельсия. Уровень мощности поддерживали постоянным в течение примерно 30-40 минут, после чего электропитание отключали. После охлаждения образец просеивали до размеров частиц менее 1 мм, после чего можно было рассчитать состав смеси, как это показано в Таблице 3. Затем образец выщелачивали посредством 500 мл соляной кислоты в течение ночи, после чего промывали деионизированной водой и фильтровали на воронке Бюхнера. Полученный графит анализировали посредством рентгеновской дифракции (XRD) (на дифрактометре Bruker D8 Advance с применением параллельно-лучевой геометрии с фокусирующим зеркалом Гебеля К-альфа излучения кобальта высотой 1 мм, средневзвешенная длина волны 1,709026 ангстрем) и электронной микроскопии (SEM) с использованием полевого эмиссионного микроскопа со сверхвысоким разрешением Zeiss Ultra Plus 55 FEGSEM, оснащенного внутрилинзовой системой детектирования, работающей при ускоряющем напряжении от 1 до 10 кВ. Брали рабочее расстояние от 1 до 5 мм, и порошки слегка наносили на углеродную ленту без какой-либо дополнительной подготовки образца. На Фиг. 9 приведены полученные спектры рентгеновской дифракции, которые показывают значение

межплоскостного расстояния d равное 0,3360 нм. Кроме того, поскольку нет других пиков, кроме пиков графита, можно сделать вывод, что образец имеет чистоту графита (углерода) свыше 90 масс. %. Были определены характеристики образца полученного графита, и было установлено, что он имеет удельную площадь поверхности 50,2 м²/г. Более того, поскольку в спектрах рентгеновской дифракции при малых углах 2θ отсутствует широкий пик низкой интенсивности, соответствующий аморфному углероду, можно сделать вывод, что графитом не является менее 20% углерода. Структура образовавшегося графита приведена на Фиг. 8, где показаны частицы с промежуточными размерами от хлопьевидных до меньших, случайно ориентированные кристаллиты и более изотропная структура.

Таблица 3 – Пример 3 - Состав смеси

Компонент	Масса (г)	Выход углерода (%) (расч.) после восстановления	Углерод (г)	Содержание металла в ацетате Mn (%)	Металл (г)	Углерод (%)	Металл (%)
Сухой древесный уголь	26,7	55%	14,685			80%	
Ацетат Mn	16,2			22%	3,6		20%

Исходя из результатов рентгеновской дифракции можно предположить, что 80% углерода является графитом, и, таким образом, предложенная композиция может быть представлена как смесь, имеющая:

- (a) содержание графита - примерно 64 масс. %,
- (b) содержание металла - примерно 20 масс. %, и
- (c) содержание биоугля - примерно 16 масс. %.

Пример 4

[0078] Образцы графита, полученные в результате нескольких тестовых прогонов в условиях, аналогичных описанным в Примерах 1-3, объединяли и перемешивали, в результате чего получали один большой образец для испытаний в аккумуляторных батареях. Полученный смешанный образец анализировали посредством рентгеновской дифракции, и было установлено, что он имеет

межплоскостное расстояние d равно примерно 0,3378 нм, как это показано на Фиг. 10. По данным измерений его удельная площадь поверхности составляла 52,85 м²/г. Проверили гранулометрический состав образца, и было установлено, что материал имеет средний размер частиц 29,22 мкм, как это показано на Фиг. 11.

5 Рабочие показатели литий-ионной батареи проверяли следующим образом: графит наносили в виде покрытия на медную фольгу с помощью подходящего связующего. После высушивания нарезали круглые диски с помощью просечки и киянки. Эти диски объединяли с дисками из фольги металлического лития, формируя плоские круглые электрохимические ячейки (элементы) аккумулятора

10 типа «таблетка». Затем в них в инертных условиях вводили органический электролит, состоящий из LiPF₆ и этиленкарбоната. Аккумуляторный элемент запаивали и тестировали с помощью потенциостата. После тестирования в таблеточных аккумуляторах CR2016 электрохимические данные собирали и анализировали вручную. На Фиг. 12 показаны первые циклы заряда-разряда при

15 C/20 (где C - теоретическая емкость графита, составляющая 372 мАч/г) и постоянной силе тока. Удельная емкость, полученная из первого цикла разряда для графита CarbonScare в полуэлементе, составляет 410,87 мАч/г, в то время как емкость заряда составляет 275 мАч/г. Это дает эффективность первого цикла или «кулоновскую» эффективность порядка 66,46%, и, таким образом, графит

20 проявляет свойства, подходящие для использования в литий-ионных батареях.

Пример 5

[0079] Сосновые (*pinus radiata*) опилки (~10 г) объединяли с примерно 17,6 г ацетата марганца (тетрагидрата). Полученную смесь помещали в тигель и

25 нагревали в обычной электронагревательной печи (RD WEBB Aircooled Vacuum Furnace, model RD-G). Инертные условия создавали путем продувки газообразным аргоном (>99,9%), и температуру повышали с линейной скоростью 10 градусов в минуту. Конечную температуру устанавливали на 1750 градусов Цельсия. Температуру поддерживали постоянной в течение 180 минут, после чего печь

30 выключали. После охлаждения образец просеивали до размеров частиц менее 1 мм, после чего можно было рассчитать состав смеси, как это показано в Таблице 4. Затем образец выщелачивали посредством 500 мл соляной кислоты в течение

ночи, после чего промывали деионизированной водой и фильтровали на воронке Бюхнера. Полученный графит анализировали посредством рентгеновской дифракции (XRD) (на дифрактометре Bruker D8 Advance с применением параллельно-лучевой геометрии с фокусирующим зеркалом Гебеля К-альфа излучения кобальта высотой 1 мм, средневзвешенная длина волны 1,709026 5 ангстрем). На Фиг. 13 приведены полученные спектры рентгеновской дифракции, которые показывают значение межплоскостного расстояния d равное 0,3358 нм. Кроме того, поскольку нет других пиков, кроме пиков графита, можно сделать вывод, что образец имеет чистоту графита (углерода) свыше 90 масс. %. Исходя из 10 выявленной корреляции между межплоскостным расстоянием d и разрядной мощностью [5], этот материал можно оценить как имеющий электрохимическую емкость равную примерно 351 мАч/г. Более того, поскольку в спектрах рентгеновской дифракции при малых углах 2θ отсутствует широкий пик низкой интенсивности, соответствующий аморфному углероду, можно сделать вывод, что 15 графитом не является менее 20% углерода. Были определены характеристики образца полученного графита, и было установлено, что он имеет неожиданно низкую удельную площадь поверхности равную 5,439 м²/г. Исходя из выявленной корреляции между «кулоновской эффективностью» и удельной площадью поверхности [5], этот материал можно оценить как имеющий «кулоновскую 20 эффективность» равную примерно 85%.

Таблица 4 – Пример 5 - Состав смеси

Компонент	Масса (г)	Выход углерода (%) (расч.) после восстановления	Углерод (г)	Содержание металла в ацетате Mn (%)	Металл (г)	Углерод (%)	Металл (%)
Опилки	10	20%	2			34%	
Ацетат Mn	17,6			22%	3,9		66%

Исходя из результатов рентгеновской дифракции, можно предположить, что 80% 25 углерода является графитом, и, таким образом, предложенная композиция может быть представлена как смесь, имеющая:

- (a) содержание графита - примерно 27 масс. %,
- (b) содержание металла - примерно 66 масс. %, и

(с) содержание биоугля - примерно 7 масс. %.

Пример 6

[0080] Пиролизированный древесный уголь из древесины лиственных пород (~10 г), полученный от компании Solid Energy (Новая Зеландия), размалывали и просеивали до размеров частиц менее 200 микрон. Этот уголь с содержанием углерода примерно 70% объединяли с примерно 6,6 г оксида марганца. Полученную смесь помещали в тигель и нагревали в обычной электронагревательной печи (RD WEBB Aircooled Vacuum Furnace, model RD-G). Инертные условия создавали путем продувки газообразным аргоном (>99,9%), и температуру повышали с линейной скоростью 10 градусов в минуту. Конечную температуру устанавливали на 1750 градусов Цельсия. Температуру поддерживали постоянной в течение 180 минут, после чего печь выключали. После охлаждения образец просеивали до размеров частиц менее 1 мм, после чего можно было рассчитать состав смеси, как это показано в Таблице 5. Затем образец выщелачивали посредством 500 мл соляной кислоты в течение ночи, после чего промывали деионизированной водой и фильтровали на воронке Бюхнера. Полученный графит анализировали посредством рентгеновской дифракции (XRD) (на дифрактометре Bruker D8 Advance с применением параллельно-лучевой геометрии с фокусирующим зеркалом Гебеля К-альфа излучения кобальта высотой 1 мм, средневзвешенная длина волны 1,709026 ангстрем). На Фиг. 13 приведены спектры рентгеновской дифракции, полученные для данного образца, которые показывают значение межплоскостного расстояния d равное 0,3362 нм. Кроме того, поскольку нет других пиков, кроме пиков графита, можно сделать вывод, что образец имеет чистоту графита (углерода) свыше 90 масс. %. Исходя из выявленной корреляции между межплоскостным расстоянием d и разрядной мощностью [5], этот материал можно оценить как имеющий электрохимическую емкость равную примерно 346 мАч/г. Более того, поскольку в спектрах рентгеновской дифракции при малых углах 2θ отсутствует широкий пик низкой интенсивности, соответствующий аморфному углероду, можно сделать вывод, что графитом не является менее 20% углерода. Были определены характеристики образца полученного графита, и было установлено, что он имеет исключительно

низкую удельную площадь поверхности равную всего лишь 0,204 м²/г. Исходя из выявленной корреляции между «кулоновской эффективностью» и удельной площадью поверхности [5], этот материал можно оценить как имеющий «кулоновскую эффективность» равную примерно 96%.

5

Таблица 5 – Пример 6 - Состав смеси

Компонент	Масса (г)	Выход углерода (%) (расч.) после восстановления	Углерод (г)	Содержание металла в оксиде Mn (%)	Металл (г)	Углерод (%)	Металл (%)
Сухой древесный уголь	10	80%	8			66%	
Оксид Mn	6,6			63%	4,2		34%

Исходя из результатов рентгеновской дифракции, можно предположить, что 80% углерода является графитом, и, таким образом, предложенная композиция может
10 быть представлена как смесь, имеющая:

- (a) содержание графита - примерно 53 масс. %,
- (b) содержание металла - примерно 34 масс. %, и
- (c) содержание биоугля - примерно 13 масс. %.

[0081] На Фиг. 14 представлена принципиальная схема всего процесса, в
15 котором биомассу в форме частиц (1) перерабатывают в графитовый порошок (4), подходящий для использования в анодах аккумуляторных батарей. Биомассу (1) преобразуют в биоуголь (2) в форме частиц. Затем биоуголь (2) объединяют с металлом в форме частиц и подвергают термообработке с образованием заявленной композиции (3). Затем заявленную композицию (3) биоугля, графита
20 и металла применяют для получения графитового порошка (4). Графитовый порошок (4) получают путем переработки смеси (3) согласно описанию, приведенному выше в разделе «Примеры».

[0082] Как можно видеть из примеров и на Фиг. 14, так можно получать графитовый порошок, имеющий свойства, подходящие для его применения в
25 качестве высокоэффективного анодного порошка для литий-ионных аккумуляторных батарей. Благодаря уникальной исходной точке процесса,

полученный анодный порошок по сравнению с обычным природным и синтетическим графитом был признан уникальным с точки зрения его структуры и эксплуатационных характеристик. Вследствие этого получаемый графитовый порошок обладает примечательным набором эксплуатационных характеристик и способен превосходить как природный, так и синтетический графит в отдельных областях применения литий-ионных аккумуляторов. Кроме того, получаемый согласно настоящему описанию графит является единственным материалом с отрицательными выбросами CO₂ (углеродным следом). Это делает его производство экологически чистым.

10

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mochida, I., Ohtsubo, R., Takeshita, K. and Marsh, H., 1980. Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides (Каталитическая графитизация неграфитизируемого углерода оксидами хрома и марганца). *Carbon*, 18(2), pp. 117-123.
- [2] Ōya, A., Yamashita, R. and Ōtani, S., 1979. Catalytic graphitization of carbons by borons (Каталитическая графитизация углей бором). *Fuel*, 58(7), pp. 495-500.
- [3] Franklin, R.E., 1951. The structure of graphitic carbons (Структура графитированных углеродов). *Acta crystallographica*, 4(3), pp. 253-261.
- 20 [4] Tatsumi, K., Iwashita, N., Sakaebe, H., Shioyama, H., Higuchi, S., Mabuchi, A. и Fujimoto, H., 1995. The influence of the graphitic structure on the electrochemical characteristics for the anode of secondary lithium batteries (Влияние графитовой структуры на электрохимические характеристики, подходящие для анода вторичных литиевых батарей). *Journal of the Electrochemical Society*, 142(3), p. 716.
- 25 [5] Nishida, T., 2009. Trends in carbon material as an anode in lithium-ion battery. In *Lithium-ion batteries* (Тенденции в применении углеродных материалов в качестве анода в литий-ионном аккумуляторе. В литий-ионных аккумуляторах) (pp. 329-341). Springer, New York, NY.
- [6] Dahn, J.R., Zheng, T., Liu, Y. and Xue, J.S., 1995. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials (Механизмы введения лития в углеродистые материалы). *Science*, 270(5236), pp. 590-593.
- 30

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 1 Композиция, содержащая смесь биоугля, металла и графита с (а)
содержанием графита примерно от 25 до 65 массовых процентов, (b)
5 содержанием металла примерно от 15 до 75 массовых процентов и (с)
содержанием биоугля от 1 до 35 массовых процентов.
- 2 Композиция по п. 1, в которой указанный графит имеет значение
межплоскостного расстояния d от примерно 0,3354 до примерно 0,3401 нм.
- 3 Композиция по п. 1, в которой электрохимическая емкость указанного
10 графита составляет по меньшей мере 200 мАч/г.
- 4 Композиция по п. 1, в которой электрохимическая емкость указанного
графита составляет по меньшей мере 300 мАч/г.
- 5 Композиция по п. 1, в которой удельная площадь поверхности указанного
графита составляет примерно от 0,2 до 50 м²/г.
- 15 6 Композиция по п. 1, в которой удельная площадь поверхности указанного
графита составляет примерно от 0,5 до 20 м²/г.
- 7 Композиция по п. 1, в которой указанный графит демонстрирует
«кулоновскую» эффективность или эффективность первого цикла более
60%.
- 20 8 Композиция по п. 1, в которой указанный графит демонстрирует
«кулоновскую» эффективность или эффективность первого цикла более
80%.
- 9 Композиция по любому из пп. 1-8, в которой графит находится в смеси в
форме частиц.
- 25 10 Композиция по любому из пп. 1-9, в которой металл находится в смеси в
форме частиц.
- 11 Композиция по любому из пп. 1-10, где биоуголь находится смеси в форме
частиц.
- 12 Композиция по любому из пп. 1-8, в которой указанные графит, металл и
30 биоуголь все находятся в форме частиц.

- 13 Композиция по любому из пп. 1-12, в которой указанная смесь представляет собой бинарную смесь, имеющую элементный состав примерно 25-75 процентов углерода, представленного в виде биоугля и графита, и примерно 75-25 процентов выбранного металла.
- 5 14 Композиция по любому из пп. 1-13, в которой содержащийся биоуголь получают из древесной биомассы, нагреваемой до температур примерно от 200 до 1000 градусов Цельсия.
- 15 Композиция по любому из пп. 1-14, в которой указанный металл представляет собой переходный металл.
- 10 16 Композиция по п. 15, в которой указанный переходный металл выбран из хрома, циркония, молибдена, рутения, родия, палладия, серебра, кадмия, цинка, меди, никеля, кобальта, железа, марганца, хрома, ванадия или любой их комбинации.
- 15 17 Композиция по любому из пп. 1-16, в которой размеры частиц компонента, представляющего собой биоуголь, составляют менее чем примерно 1 миллиметр.
- 18 Композиция по любому из пп. 1-17, в которой размеры частиц компонента, представляющего собой металл, составляют менее чем примерно 1 миллиметр.
- 20 19 Композиция по любому из пп. 1-18, в которой размеры частиц компонента, представляющего собой графит, составляют менее чем примерно 1 миллиметр.
- 20 Композиция по любому из пп. 1-16, в которой размеры частиц всех компонентов составляют менее 1 миллиметра.
- 25 21 Композиция по любому из пп. 1-20, в которой указанная смесь имеет общее содержание графитового углерода более чем примерно 55 масс. %.
- 22 Порошок графита, полученный из смеси по любому из пп. 1-21.
- 23 Высокоэффективный анодный порошок для литий-ионных аккумуляторов, полученный из смеси по любому из пп. 1-21.

- 24 Способ получения композиции по любому из пп. 1-23, включающий следующие стадии:
- i) термическая обработка биомассы в форме частиц при температуре от 200 до 1000 градусов Цельсия с получением биоугля в форме частиц;
 - 5 ii) объединение полученного биоугля с соединением металла, представленным в форме частиц, во влажном или сухом виде с получением прекурсорной смеси;
 - 10 iii) нагревание указанной прекурсорной смеси до температур от примерно 400 до примерно 3000 градусов Цельсия в инертных условиях с получением графит-содержащей смеси;
 - iv) просеивание итоговой смеси до достижения размеров частиц менее чем примерно 1 мм с получением смеси, имеющей (а) содержание графита примерно от 25 до 65 масс. %, (b) содержание металла примерно от 15 до 75 масс. % и (с) содержание биоугля от 1 до 35 масс. %.
- 15 25 Способ по п. 24, отличающийся тем, что указанную биомассу подвергают термической обработке в воде на стадии гидротермальной обработки.
- 26 Способ по п. 24, отличающийся тем, что указанную биомассу подвергают термической обработке в инертных условиях на стадии сухого пиролиза.
- 27 Способ по любому из пп. 24-26, отличающийся тем, что указанная биомасса представляет собой лесохозяйственные отходы.
- 20 28 Способ по любому из пп. 24-26, отличающийся тем, что указанная биомасса представляет собой опилки, стружку или другой древесный материал.
- 29 Способ по любому из пп. 24-28, отличающийся тем, что частицы биомассы составляют менее чем примерно 10 мм.
- 25 30 Способ по любому из пп. 24-28, отличающийся тем, что частицы биомассы составляют менее чем примерно 1 мм.
- 31 Способ по любому из пп. 24-30, который включает одну или более стадии, выбранную из следующего:
- (а) очистка;
 - 30 (b) промывка и фильтрование полученного графита;

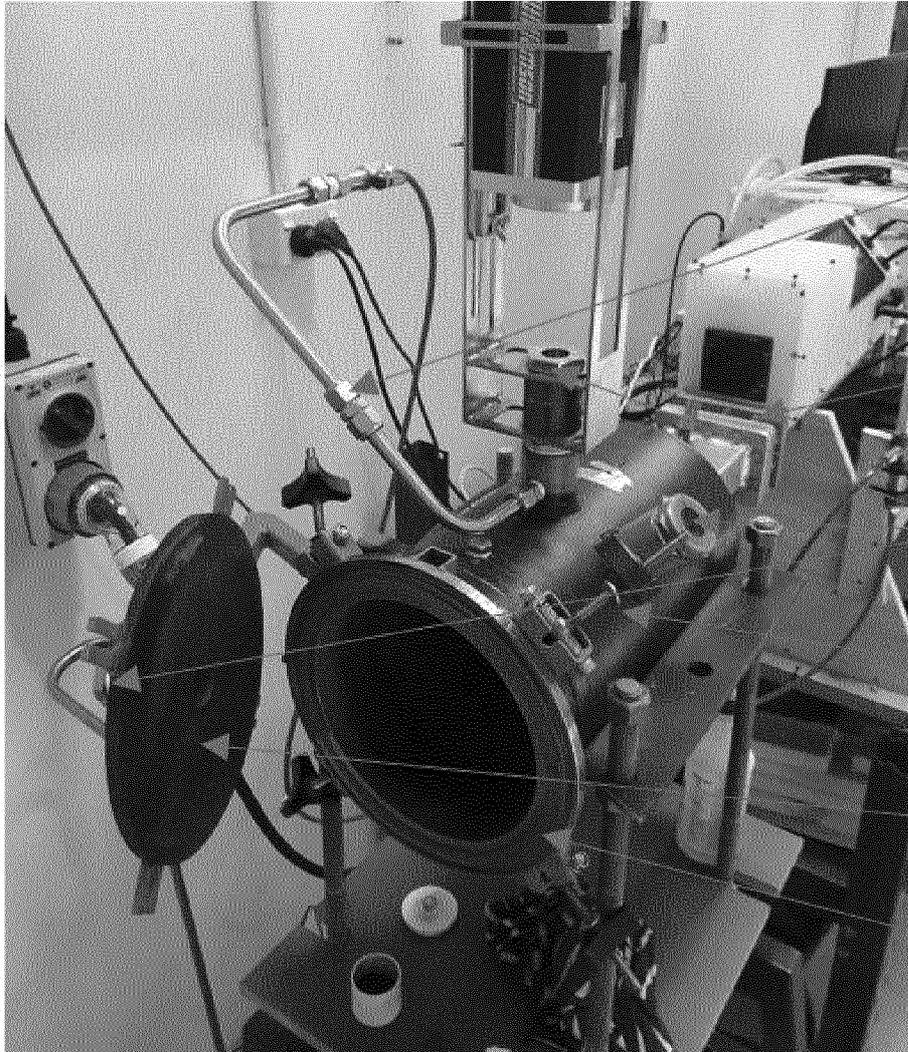
(с) уплотнение и

(d) нанесение углеродного покрытия.

- 32 Способ по п. 31, отличающийся тем, что на стадии очистки применяют кислотное выщелачивание.
- 5 33 Способ по п. 31 или п. 32, отличающийся тем, что на стадии уплотнения применяют сфероидизацию.
- 34 Графитовый порошок, полученный способом по любому из пп. 24-33.
- 35 Порошок для высокоэффективных анодов литий-ионных аккумуляторных батарей, полученный способом по любому из пп. 24-33.

10

ФИГ. 1



Впускные патрубки
для газа

Ввод для волновода
с окном из ПТФЭ

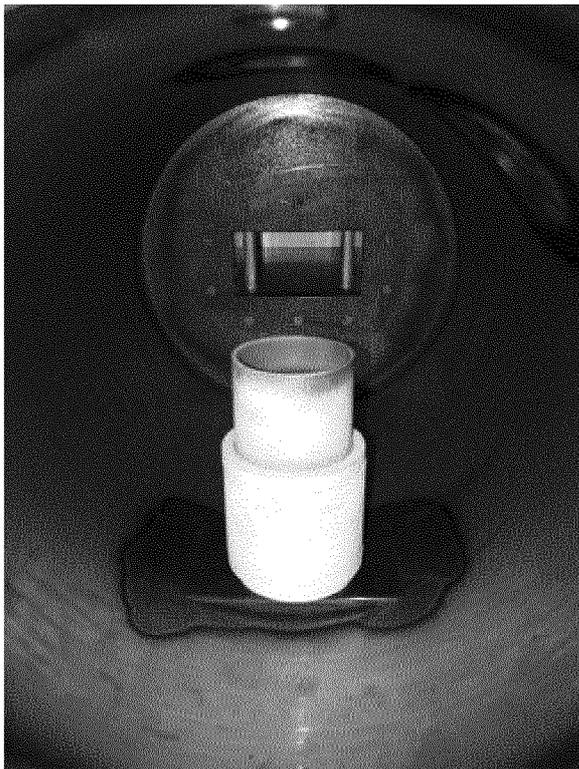
Отверстия со
смотровыми стеклами

Резонансная полость

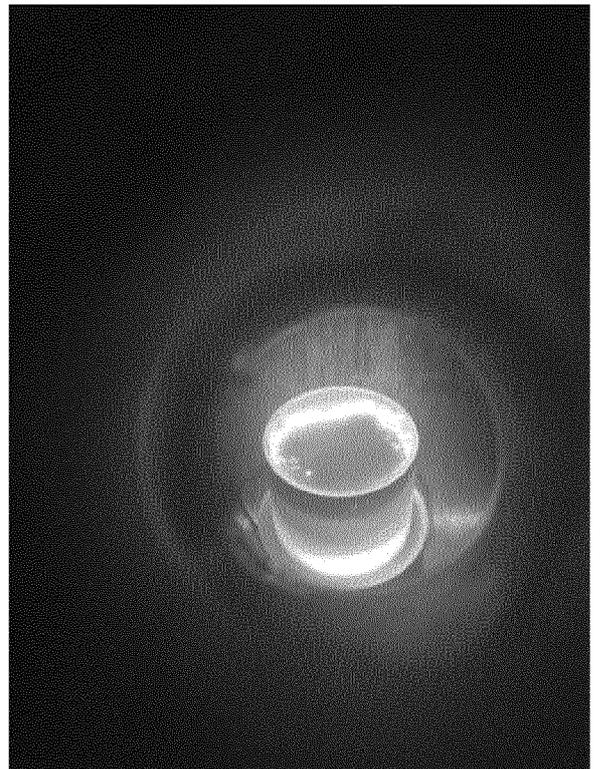
Навесная дверца

Дверной фланец с
уплотнениями

ФИГ. 2

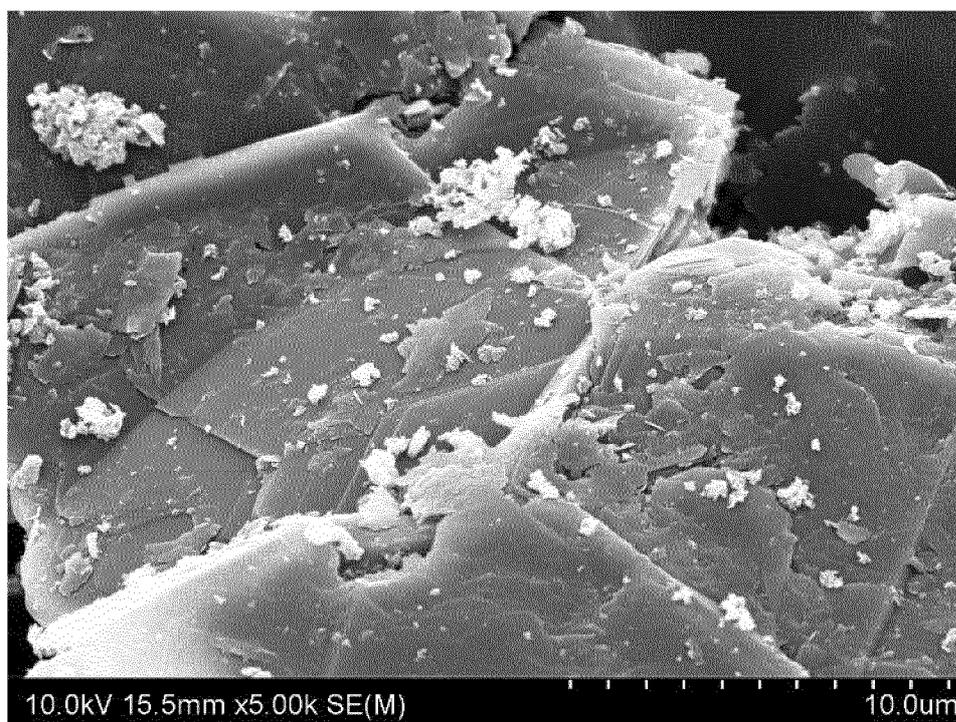


(a)

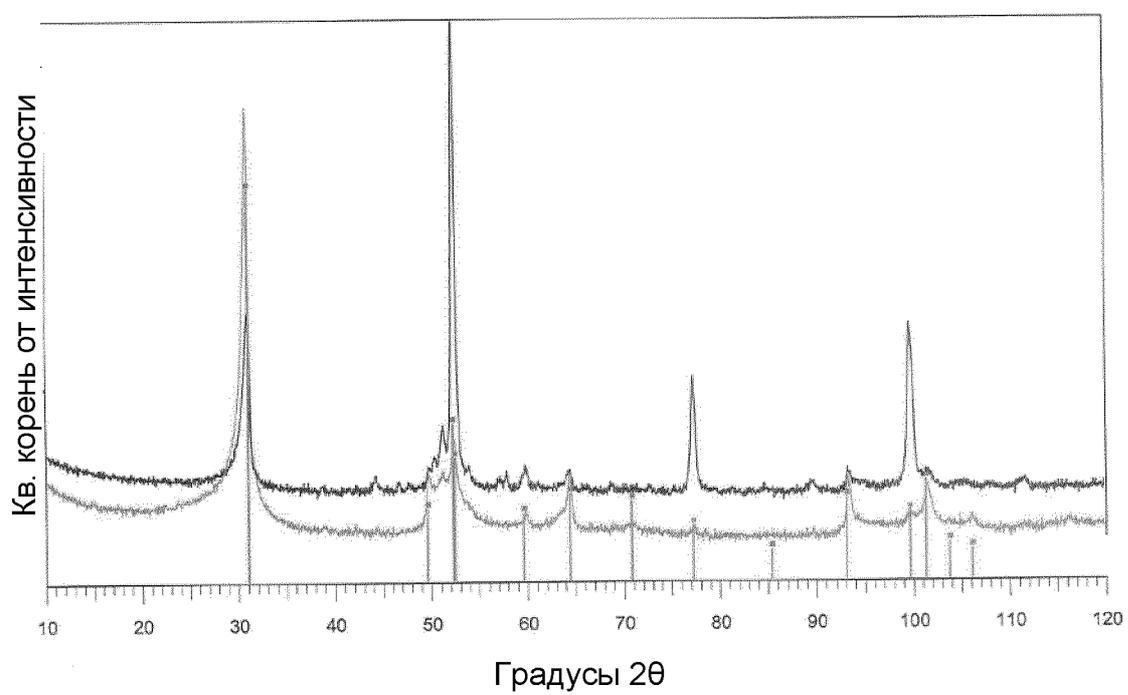


(b)

ФИГ. 3



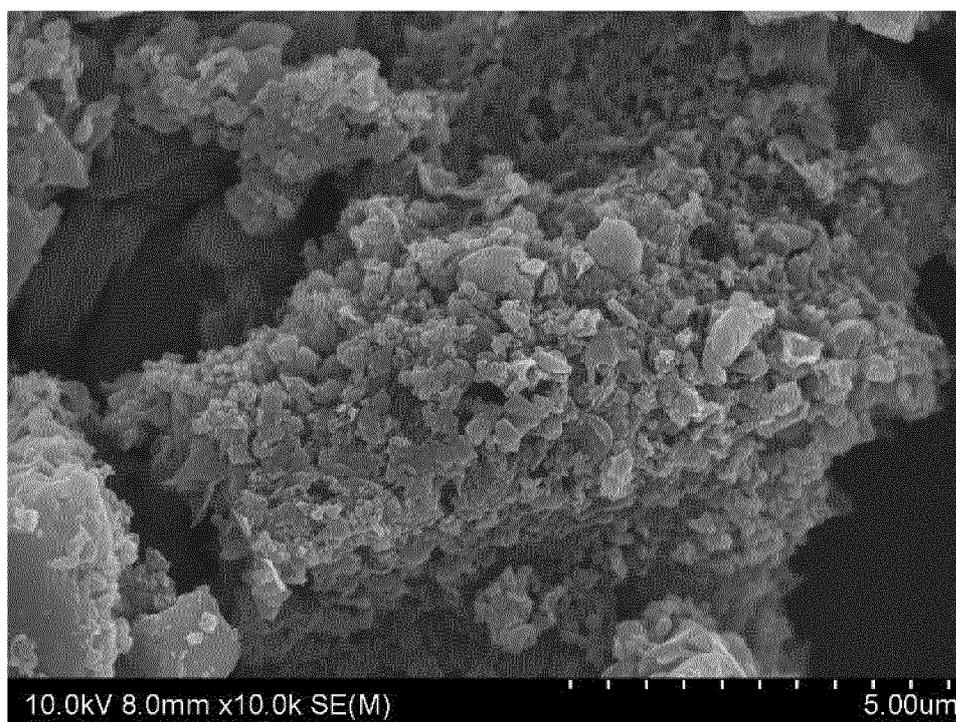
ФИГ. 4



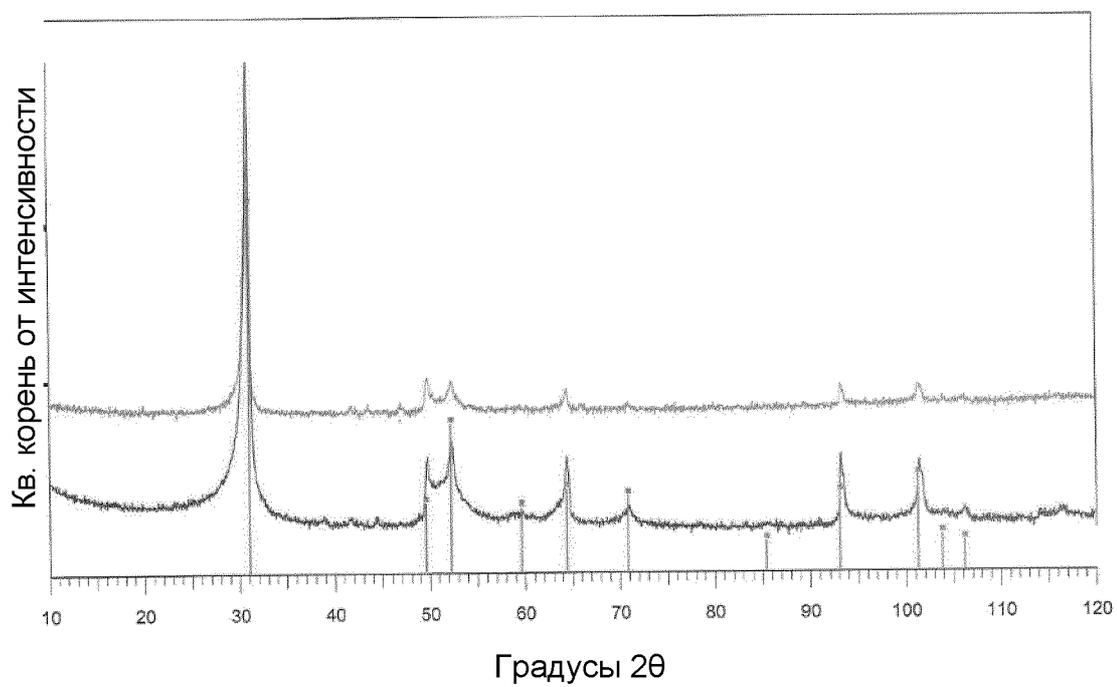
ФИГ. 5



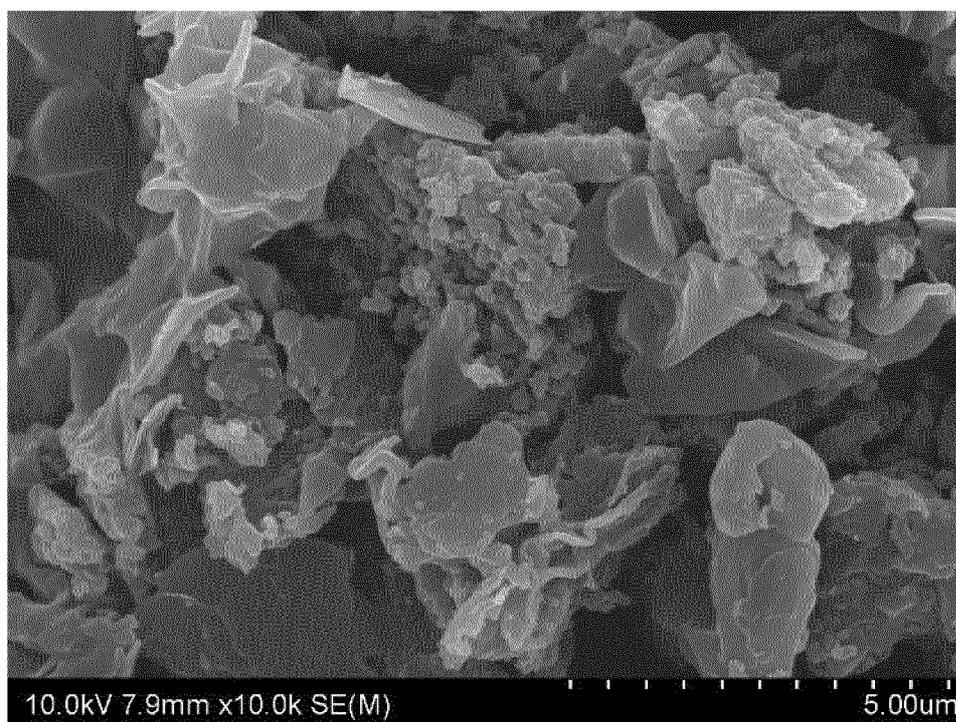
ФИГ. 6



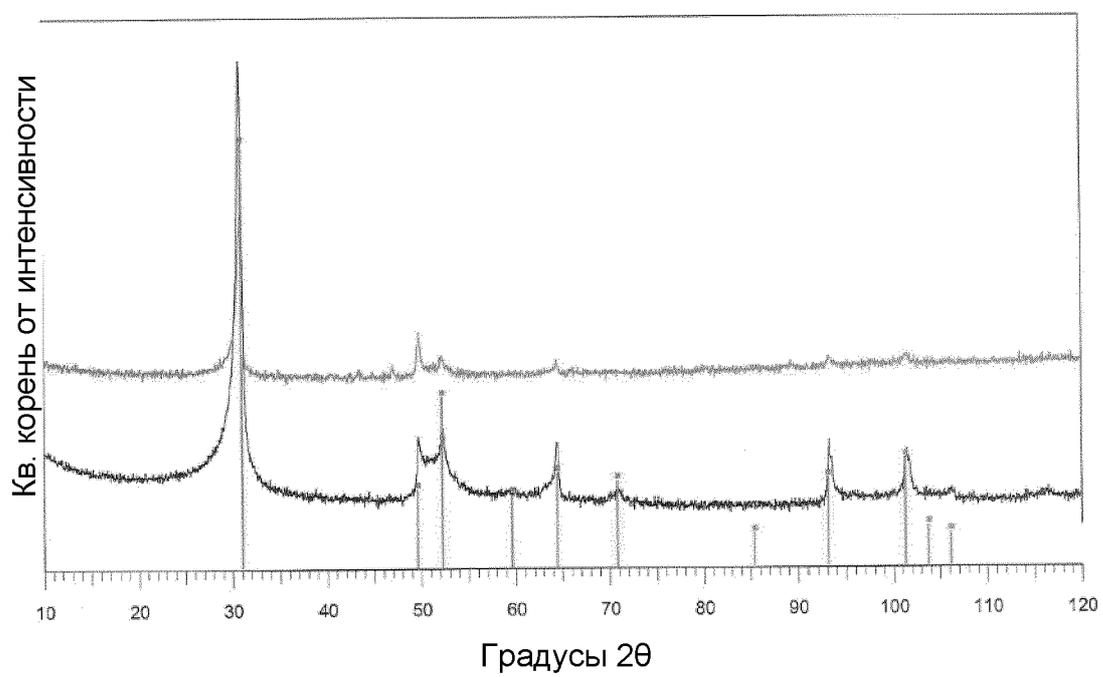
ФИГ. 7



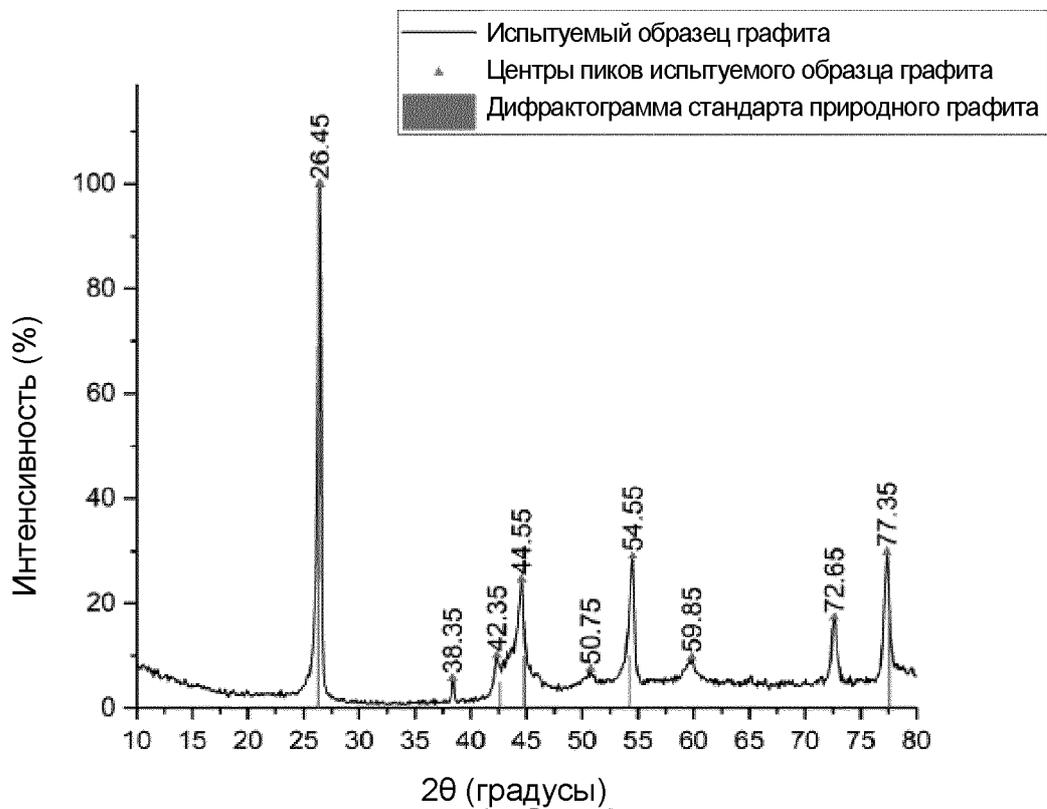
ФИГ. 8



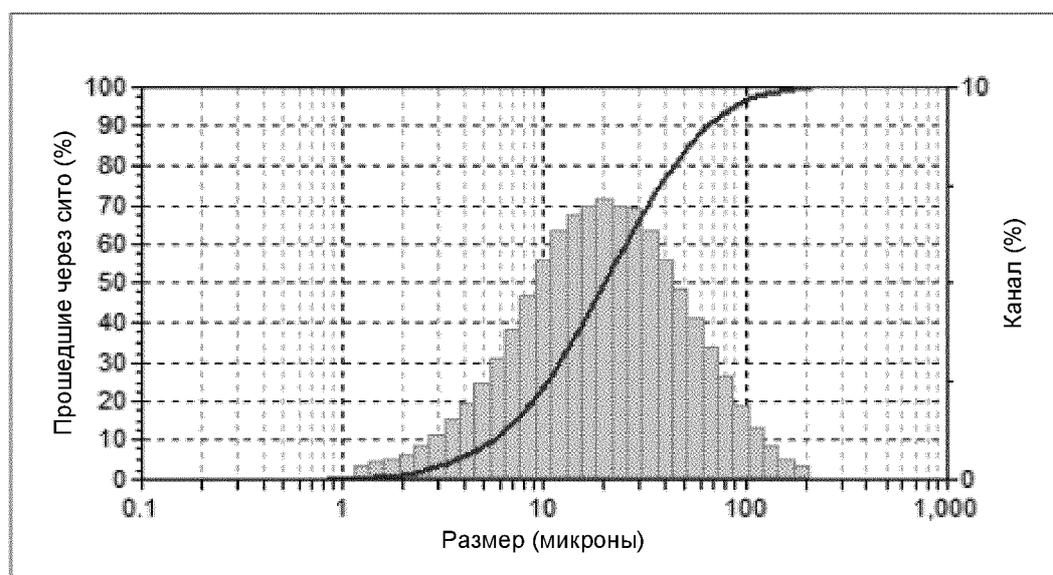
ФИГ. 9



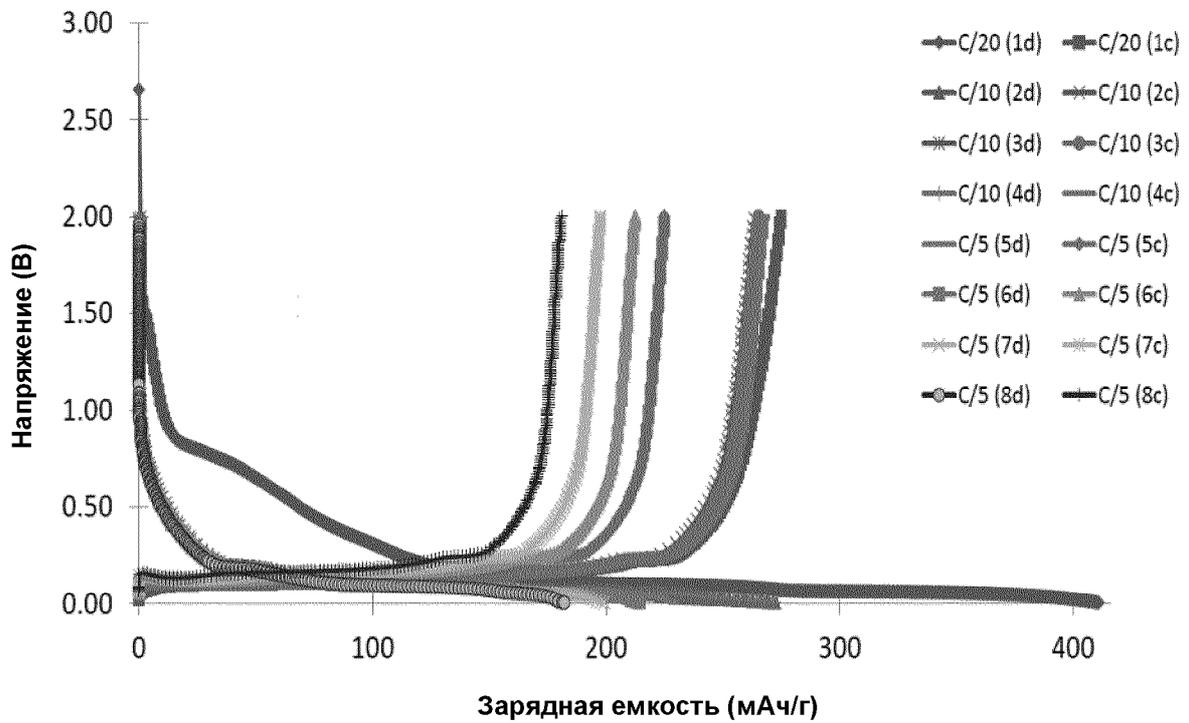
ФИГ. 10



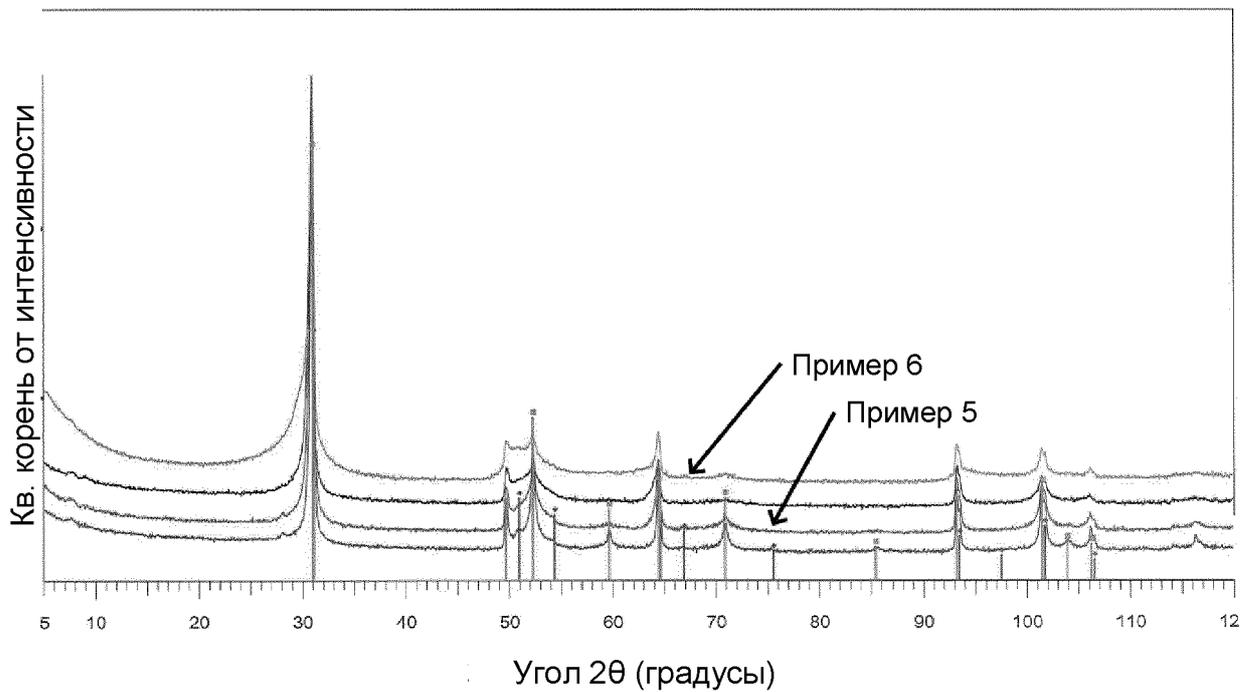
ФИГ. 11



ФИГ. 12



ФИГ. 13



ФИГ. 14

