(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130718
(43) 공개일자 2024년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/21 (2017.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/21 (2021.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023359
(22) 출원일자(국제) 2022년12월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/085668
(87) 국제공개번호 WO 2023/110903
국제공개일자 2023년06월22일
(30) 우선권주장
21214111.3 2021년12월13일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
라인 카본 비브이
벨기에 9060 젤자테 브레데카이 18
라인 카본 게르마니 게엠베하
독일 44579 카스트롭-라욱셀 케쿨레슈트라쎄 30
(72) 발명자
슈파어 미하엘
스위스 6500 벨린초나 비아 파르코 1에이
쿤트 크리스토퍼
독일 58452 비텐 비다이쉬트라쎄 33
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **배터리 전극 재료용 개선된 탄소질 코팅 재료**

(57) 요 약

본 발명은 1차 입자를 코팅하기 위한 코팅 재료에 관한 것으로, 상기 코팅 재료는 석유 유래 피치 생성물을 포함하고, 상기 피치 생성물은 용융 점도 인덱스 $\log_{10}(visc) \times 100/SPM$가 220℃에서 1.2 내지 3.0이고 240℃에서 1.0 내지 2.5이고, visc = 용융 점도(mPa.s)이고 SPM = 메틀러(Mettler) 연화점(℃)인 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 배터리 전극, 더욱 구체적으로 Li-이온 배터리를 제조에서 전극 재료의 1차 입자를 코팅하기 위한 상기 코팅 재료의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 코팅 재료로 제조된 코팅을 포함하는 배터리 전극에 관한 것이고, 또한 상기 코팅 재료로 제조된 코팅을 갖는 전극을 포함하는 배터리에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 언급된 석유 유래 피치 생성물을 수득하기 위한 프로세스에 관한 것으로, 상기 프로세스는 석유 유래 증류 잔류물을 수득하기 위한 석유 진공 증류 프로세스 단계를 포함한다. 또한 본 발명은 피치 생성물을 생성하기 위한 상기 프로세스를 포함하는 배터리 전극을 제조하기 위한 프로세스에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
클레스 요리스
벨기에 9130 페레브뢰크 리크스트라트 37
데누 브람
벨기에 8310 아세브룩 슈파렌스트라트 27
슈티게르트 옌스
독일 44149 도르트문트 카를스글뤽쉬트라쎄 25

명 세 서

청구범위

청구항 1

1차 입자를 코팅하기 위한 코팅 재료로서, 상기 코팅 재료는 석유 유래 피치 생성물을 포함하고, 상기 피치 생성물은 용융 점도 인덱스 $\log_{10}(visc)\times100/SPM$가 220℃에서 1.2 내지 3.0이고, 240℃에서 1.0 내지 2.5이고, visc = 용융 점도(mPa.s 단위)이고 SPM = 메틀러(Mettler) 연화점(℃ 단위)인 것을 특징으로 하는, 코팅 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 피치 생성물은 용융 점도가 220℃에서 100 내지 500 mPa.s이고, 240℃에서 50 내지 200 mPa.s이고 SPM은 110 내지 130℃인, 코팅 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 피치 생성물은 용융 점도가 220℃에서 500 내지 5000 mPa.s이고, 240℃에서 100 내지 1000 mPa.s이고 SPM은 140 내지 160℃인, 코팅 재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 피치 생성물은 용융 점도가 220℃에서 5000 내지 50000 mPa.s이고, 240℃에서 500 내지 10000이고 SPM은 170 내지 190℃인, 코팅 재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 피치 생성물은 코크스 수율이 적어도 35%(알칸(Alcan)인, 코팅 재료.

청구항 6

제1항에 있어서, 피치 생성물은 퀴놀린 불용성 함량 범위가 1 중량% 미만이고/이거나 톨루엔 불용성 함량이 40 중량% 미만인, 코팅 재료.

청구항 7

제1항에 있어서, 피치 생성물은 코크스 수율이 35% 내지 70%(알칸)이고, 퀴놀린 불용성 함량 범위가 1 중량% 미만인, 코팅 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 피치 생성물은 수지(SARA) 함량이 20% 미만인, 코팅 재료.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 피치 생성물은 B(a)P 함량이 5000 ppm 미만이고/이거나 16 EPA-PAH 총합이 7 중량% 미만인, 코팅 재료.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 피치 생성물은 석유 유래 증류 잔류물로 이루어진, 코팅 재료.

청구항 11

배터리 전극을 제조하기 위해 1차 입자를 코팅하기 위한 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 코팅 재료의 용도.

청구항 12

제11항에 있어서, 리튬 이온 배터리의 음극용 전극 재료 입자를 코팅 및/또는 결합하기 위한 용도.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 피치는 퀴놀린 불용성 함량 범위가 1 중량% 미만이고 톨루엔 불용성 함량이 5 중량% 미만인, 용매계 코팅 프로세스에서의 용도.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에서 사용되는 피치 생성물로 제조된 입자 코팅을 갖는 전극 재료를 포함하는 배터리 전극.

청구항 15

제14항에 따른 전극을 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 16

제1항 내지 제10항에 따른 코팅 재료에 포함되는 석유 유래 피치 생성물을 수득하기 위한 프로세스로서, 상기 프로세스는 석유 유래 증류 잔류물을 수득하기 위한 석유 진공 증류 프로세스 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 17

제16항에 있어서, 증류 프로세스 단계는 0.1 내지 250 mbar의 진공 레벨 및 200 내지 370℃의 온도에서 수행되는, 프로세스.

청구항 18

제16항 또는 제17항의 프로세스를 포함하는 배터리 전극을 제조하기 위한 프로세스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 1차 입자를 코팅하기 위한 석유 유래 피치 생성물을 포함하는 코팅 재료에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 흑연, 규소, 산화규소 또는 탄소질 입자 및 이의 복합재와 같은 전극 재료의 1차 입자를 탄소 표면층으로 코팅하기 위한 상기 코팅 재료의 용도에 관한 것이다. 이러한 탄소 코팅된 전극 재료는 배터리 전극, 더욱 구체적으로 Li-이온 배터리의 제조에 사용될 수 있다.

[0003] 또한, 본 발명은 이러한 코팅 재료로 제조된 입자 코팅을 갖는 전극 재료를 포함하는 배터리 전극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 리튬 이온 배터리에서 사용되는 상업적으로 공급된 음극 재료는 종래에 흑연을 기반으로 하지만 점차 산화규소, 금속 규소, 규소 합금, 및 규소, 주석 등을 기반으로 하는 재료와 탄소 또는 흑연의 복합재도 기반으로 하고 있다.

[0005] 이러한 음극 재료 중 다수는 콜타르 및 석유 기반 피치를 전구체로 사용하는 탄소 코팅 재료로 코팅된다. 적합한 코팅을 수득하기 위한 다수의 프로세스가 알려져 있다. 전형적으로 전극 재료 입자 표면에 코팅을 적용하는 것은 피치를 유기 용매에 용해하거나 분쇄된 미세 피치 분말을 물에 분산시키고, 용액 또는 현탁액을 입자와 혼합하고 혼합물을 건조시킨 후, 불활성가스 분위기에서 600℃ 내지 1300℃의 상승된 온도에서 열처리함으로써 습식 프로세스에서 행해진다. 또한, 미세하게 분쇄된 피치가 전극 재료 입자와 혼합되는 건조 코팅 프로세스가 사용된다. 그 다음 혼합물을 불활성 가스 분위기에서 가열하여 피치를 용융시키고 최종적으로 상승된 온도에서 탄화된 표면 탄소층을 형성하고, 필요에 따라 흑연화한다.

[0006] 해당 분야에 알려진 첫 번째 문제는 전극 입자의 표면 위에 종래의 탄소 코팅이 항상 균일하게 분포되는 것은 아니고, 그에 따라 필요한 입자 표면을 완전히 덮기 위해 상대적으로 많은 양, 즉 상대적으로 두꺼운 탄소 필름이 요구되어 BET 표면적, 배터리 전해질에 의해 습윤되는 전기화학적 활성 표면적 및 전해질에 대한 전극 재료의 반응성을 감소시키는 것이다. 낮은 표면적의 탄소 코팅은 전하 손실을 감소시키고 전지 안전성과 충전/방전

사이클 안정성을 개선함으로써 탄소 입자의 전기화학적 파라미터를 개선시킨다. 그러나 입자 표면에 형성된 탄소가 입자 코어에 비해 전극 재료의 가역 용량에 덜 기여하고 탄소층 두께도 리튬 이온의 벌크로의 삽입 속도에 영향을 주기 때문에 더 얇은 코팅이 바람직하다.

[0007] 두 번째 문제는 콜타르 및 석유화학 원료로부터 유래된 전형적인 피치는 작은 탄소 입자를 포함할 뿐만 아니라 형성된 코팅층의 품질에 해로운 금속 불순물도 포함한다는 것이다. 이러한 입자 불순물은 일반적으로 피치 품질의 지표인 퀴놀린 불용성 물질(matter)(QI 함량)로 측정된다. 좋은 탄소 필름 품질을 수득하기 위해서는 QI 함량이 낮아야 한다. 또한 철, 구리, 및 아연과 같은 일부 금속 입자 불순물은 리튬 이온 전지에서 안전성 문제를 야기한다. QI 및 TI 값에 의해 반영되는 불용성 구성 성분은 코팅될 기판 내에 혼합되기 전에 피치가 THF, 톨루엔, 자일렌 또는 헥산과 같은 유기 용매에 용해되는 습식 코팅 프로세스에 대해 특히 불리하다. 코팅 재료에 대한 QI 및 TI의 특정 요구 사항은 습식 코팅 프로세스에 관한 것이다.

[0008] 세 번째 문제는 건식 또는 습식 혼합 프로세스에서 전극 입자에 콜타르 피치를 코팅하고 이어서 불활성 가스 분위기에서 상승된 온도에서 탄화되는 것에 기초하는 일반적인 표면 코팅 프로세스가 소수성 입자 표면을 초래한다는 것이다. 이 소수성은 수계 전극 제조 프로세스에서 바인더를 사용하는 것과 관련하여 추가의 문제를 야기한다. 이 문제를 해결하기 위해 EP3177651(A1)은 비흑연성 탄소 코팅 및 후속 산화를 제안한다.

[0009] 특히 콜타르 피치의 또 다른 문제는 벤조[a]피렌, B[a]P와 같이 발암성이고 건강과 환경에 유해한 일부 다환방향족(polyaromatic) 탄화수소(PAH)를 포함한다는 것이다.

[0010] 또한, 온실가스 배출을 감소시키기 위해 용광로로부터 벗어난 철강 생산의 변화에 따라 콜타르 피치에 대한 원료로서 콜타르의 가용성은 향후 유의하게 감소할 것이며 결과적으로 고품질 콜타르의 가용성도 유의하게 감소할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 위에 제시한 바와 같이, 본 발명의 목적은 1차 입자를 코팅하기 위한 코팅 재료를 제공하는 것으로, 이 재료는 전형적으로 수십 나노미터 두께의 얇은 코팅층을 생성하기에 적합한 특성을 갖는 피치 생성물을 포함한다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 배터리 전극을 제조하기 위해 1차 입자를 코팅하기 위한 코팅 재료를 사용하는 것으로, 상기 코팅 재료는 전형적으로 수십 나노미터 두께의 얇은 코팅층을 초래하기에 적합한 특성을 갖는다.

[0013] 어떠한 이론도 언급하지 않고, 입자 표면의 우수한 습윤 및 함침 특성을 나타내는 코팅 재료를 갖는 얇고 균일한 코팅이 예상된다. 이는 피치의 용융 상태에서의 조성 및 적합한 점도에 의해 조정될 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 피치 생성물을 배터리 전극 제조용 1차 입자의 표면에 형성된 탄소 코팅층의 품질을 향상시키는 코팅 재료로 사용하는 것이다.

[0015] 또 다른 목적은 수계 전극 제조 프로세스에 적합한 피치계 탄소 코팅을 제공하는 것이다.

[0016] 추가의 목적은 리튬 이온 전지의 안전 문제와 비전하 손실(specific charge loss)을 감소시키는 것뿐만 아니라 충전/방전 사이클 안정성을 증가시키는 것이다.

[0017] 또한, 본 발명의 일반적인 목적은 배터리 전극, 특히 Li-이온 배터리의 제조에서 탄화수소 코팅 재료로 사용하기 위해 필요한 요구 사항을 충족하고 증가된 공급 안정성을 가능하게 하는 콜타르 피치계 코팅의 대안을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 일반적인 목적은 배터리 전극, 특히 Li-이온 배터리의 유사한 코크스 값 및 연화점, 그리고 유사한 처리 및 성능을 초래하는 대안적인 피치계 코팅을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 추가적인 일반적인 목적은 보다 환경 친화적인 콜타르 피치계 코팅의 대안을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 제1 양태에서, 본 발명은 1차 입자를 코팅하기 위한 코팅 재료를 제공하며, 상기 재료는 석유 유래 피치 생성물을 포함하고, 상기 피치 생성물은 용융 점도 인덱스 $\log_{10}(visc)\times100/SPM$가 220℃에서 1.2 내지 3.0이고, 240℃에서 1.0 내지 2.5이고, visc = 용융 점도(mPa.s)이고 SPM = 연화점 메틀러(Mettler)(℃ 단위)인 것을 특징

으로 한다.

[0021] 구체적으로, 본 발명은 전극 및 구체적으로 배터리 전극을 제조하기 위해 1차 입자를 코팅하기 위한 상기 코팅 재료의 용도를 제공한다.

[0022] 본 발명에 따른 제2 양태에서, 상기 피치 생성물로 제조된 코팅을 포함하는 배터리 전극이 제공된다.

[0023] 본 발명에 따른 제3 양태에서, 상기 피치 생성물로 제조된 코팅을 갖는 전극을 포함하는 배터리가 제공된다.

[0024] 본 발명에 따른 제4 양태에서, 제1 양태에 언급된 용도를 위해 석유 유래 피치 생성물을 수득하기 위한 프로세스가 제공되고, 상기 프로세스는 석유 유래 증류 잔류물을 수득하기 위한 석유 진공 증류 프로세스 단계를 포함한다.

[0025] 본 발명에 따른 제5 양태에서, 피치 생성물을 생성하기 위한 상기 프로세스를 포함하는 배터리 전극을 제조하기 위한 프로세스가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 제1 양태에서, 본 발명은 1차 입자를 코팅하기 위한 코팅 재료를 제공하는 것으로, 상기 재료는 1차 입자용 코팅 재료로서 석유 유래 피치 생성물을 포함하고, 상기 피치 생성물은 용융 점도 인덱스 $\log_{10}(visc)\times100/SPM$가 220℃에서 1.2 내지 3.0 및 240℃에서 1.0 내지 2.5이고, visc = 용융 점도(mPa.s)이고 SPM = 메틀러 연화점(℃)이다.

[0027] 본 발명의 맥락에서, 1차 입자는 탄소, 흑연, 규소, 금속 규소, 규소 합금, 산화규소, 금속, 탄소질 입자 및 복합재, 또는 이들의 임의의 조합의 입자, 또는 배터리 전극 재료의 제조에 적합한 임의의 유형의 1차 입자를 포함한다.

[0028] 더 바람직하게는, 상기 피치 생성물은 용융 점도 인덱스 $\log_{10}(visc)\times100/SPM$가 220℃에서 1.8 내지 2.5 및 240℃에서 1.5 내지 2.1이고, visc = 용융 점도(mPa.s)이고 SPM = 메틀러 연화점(℃)이다.

[0029] 더욱 더 바람직하게는, 상기 피치 생성물은 용융 점도 인덱스 $\log_{10}(visc)\times100/SPM$가 220℃에서 2.0 내지 2.5 및 240℃에서 1.7 내지 2.1이고, visc = 용융 점도(mPa.s)이고 SPM = 메틀러 연화점(℃)이다.

[0030] 탄소 전구체 생성물로서의 이러한 코팅 재료의 사용은 낮은 전구체 양으로 전극 재료 입자의 표면에 얇고 균일한 탄소 코팅 층을 형성한다. 이러한 얇고 균일한 탄소 코팅 층을 형성할 수 있는 것은 배터리 전극, 특히 리튬 이온 배터리의 음극 제조에서 매우 중요하다.

[0031] 본 발명의 일 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 용융 점도가 220℃에서 100 내지 500 mPa.s이고, 바람직하게는 150 내지 400 mPa.s이고, 240℃에서 50 내지 200 mPa.s이고, 바람직하게는 75 및 150 mPa.s이고, SPM은 110 내지 130℃이다.

[0032] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 용융 점도가 220℃에서 500 내지 5000 mPa.s이고, 바람직하게는 1000 내지 3000 mPa.s이고, 240℃에서 100 내지 1000 mPa.s이고, 바람직하게는 400 내지 900 mPa.s이고, SPM은 140 내지 160℃이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 구현에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 용융 점도가 220℃에서 5000 내지 50000 mPa.s이고, 바람직하게는 10000 내지 35000 mPa.s이고, 240℃에서 500 내지 10000 mPa.s이고, 바람직하게는 2000 내지 7000 mPa.s이고 SPM은 170 내지 190℃이다.

[0034] 조정된 용융 점도는 입자 표면의 습윤 및 함침을 향상시키고, 그에 따라 입자 표면에 균일하게 분포된 얇은 탄소 필름이 달성된다. 향상된 표면 습윤 및 함침으로 인해 기하학적 입자 표면뿐만 아니라 미세 및 중간 기공, 그리고 전형적으로 입자 표면에서 발견될 수 있는 거칠기의 양호한 커버리지를 초래할 수 있다.

[0035] 본 명세서 전반에 걸쳐 설명된 용도는 배터리 전극용 콜타르 피치계 코팅의 용도의 대안으로서 제공되며, 배터리 제조 산업의 요구 사항을 충족하고 풍부한 가용성의 이점을 갖는다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 석유 유래 피치 생성물은 SARA 방법(ASTM D2007에 따른 점토-겔 흡수 크로마토그래피 방법)에 의해 측정된 적어도 70%, 또는 적어도 75% 또는 적어도 80%의 아스팔텐(asphaltene) 농도를 포함할 수 있으며, 이는 각각 코크스 값의 증가를 초래한다. 피치 생성물은 전극 재료 표

면의 조밀한(낮은 다공성) 균일한 탄소 코팅을 보장하여 전해질에 대한 표면 반응성을 낮추고 전극 재료의 표면적이 배터리 전해질과 직접 접촉할 뿐만 아니라 배터리 전지 전극에서 전극 재료의 양호한 전기 전도도 및 입자 접촉을 보장한다.

[0037] 본 발명에 따른 일 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 수지(SARA) 함량이 20% 미만일 수 있으며, 이는 높은 코크스 수율에 기여할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 또 다른 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 B(a)P 함량이 5000 ppm 미만 미만, 또는 심지어 3000 ppm 미만, 또는 심지어 2000 ppm 미만이고/이거나 16 EPA-PAH 총합(미국 환경 보호청(EPA)에 따른 다환 방향족 탄화수소)이 7 중량% 미만, 또는 심지어 5% 미만일 수 있다. 충분히 낮은 B(a)P 함량 및/또는 16 EPA-PAH 총합은 순수한 콜타르 유래 피치 생성물과 비교하여 명백히 개선된 환경 친화성을 초래한다.

[0039] 추가 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 코크스 수율이 110 내지 185℃의 메틀러 연화점에서 적어도 35%(알칸(Alcan)) 또는 적어도 45%(알칸), 또는 적어도 50%(알칸), 또는 적어도 55%(알칸)일 수 있다. 코팅 재료가 탄화 프로세스 동안 탄소로 전환됨에 따라, 충분히 높은 코크스 수율은 탄화 프로세스 동안 형성되는 더 적은 휘발성 물질로 인해 생성되는 흑연 입자에서의 높은 다공성의 회피를 가능하게 한다. 유동층 또는 회전로(rotary kiln)에서 400 내지 1000℃의 온도에서 공기 중에서의 후속 처리를 사용하여 탄소 표면의 친수성을 증가시키고, 이에 의해 수계 전극 제조 프로세스에서 탄소 코팅 전극 재료의 처리를 개선할 수 있다. 전극 입자 표면에서 효율적인 고체 전해질 계면의 형성에 유리한 형태로 조밀한 탄소 층이 형성될 수 있다. 또한, 입자 표면에 형성되는 탄소 필름의 특성과 품질도 전하 손실에 영향을 미치며, 전기화학적 활성 전극 표면적이 배터리 전지의 전해질과 직접 접촉하는 것에도 영향을 미친다.

[0040] 추가의 구현에서, 코팅 재료에 포함되는 피치 생성물은 적어도 200℃, 바람직하게는 적어도 220℃의 인화점을 가질 수 있으며, 이를 통해 뜨거운 혼합 프로세스에서 요구될 수 있는 안전 요구 사항에 따라 피치 생성물을 처리하는 것을 가능하게 한다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 메틀러 연화점이 110 내지 190℃일 수 있고, 이는 배터리 전극의 제조에서의 목표 범위이다.

[0042] 본 발명에 따르면, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 퀴놀린 불용성 함량 범위가 1 중량% 미만이고/이거나 톨루엔 불용성 함량이 40 중량% 미만이거나 20 중량% 미만일 수 있다. 바람직하게는, 피치 생성물은 퀴놀린 불용성 함량 범위가 1 중량% 미만이고 톨루엔 불용성 함량이 5 중량% 미만일 수 있으며, 이는 용매계 코팅 프로세스에서 1차 입자용 코팅 재료로서의 이의 적용성을 향상시킬 수 있는데, 이는 톨루엔 불용성 함량이 낮을수록 용해성이 개선되기 때문이다.

[0043] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 용융 점도가 220℃에서 500 내지 50000 mPa.s이고, 코크스 수율이 35 내지 70%(알칸)이고, 퀴놀린 불용성 함량 범위가 1중량% 미만일 수 있다.

[0044] 본 발명에 따르면, 코팅 재료는 피치 생성물 외에 다른 석유 유래 성분 또는 콜타르 유래 성분을 포함할 수 있다.

[0045] 특정 구현예에서, 코팅 재료는 피치 생성물만으로 이루어질 수 있다.

[0046] 특정 구현예에서, 본 발명의 코팅 재료는 석유 유래 성분만으로 이루어지고, 즉 임의의 콜타르 유래 성분을 포함하지 않는다.

[0047] 특정 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 석유 유래 성분만으로 이루어진다.

[0048] 특정 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 석유 유래 증류 잔류물로 이루어진다.

[0049] 또 다른 특정 구현예에서, 코팅 재료에 포함된 피치 생성물은 임의의 콜타르 유래 성분을 포함하지 않는다.

[0050] 본 발명에 따른 제2 양태에서, 상기 피치 생성물로 제조된 코팅을 포함하는 배터리 전극이 제공된다. 이러한 코팅은 전극에서 전극 재료로 사용되는 6 ㎡/g의 BET SSA 및 15 미크론의 평균 입자 크기를 갖는 구형 천연 흑연의 경우 5 중량%의 피치 양에서 적어도 40%의 BET 표면적 감소를 초래할 수 있다. 코팅된 천연 흑연(BET 3 ㎡/g)의 쿨롱 효율은 90% 초과로 증가할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 제3 양태에서, 본 발명에 따르면, 상기 코팅 재료로 제조된 코팅을 갖는 전극을 포함하는 배터리가 제공된다. 특히, 리튬 이온 전지 성능은 긍정적으로 영향을 받을 수 있고, 즉, 전지의 비전하 손실이 낮고

쿨롱 효율이 높으며, 에너지 및 전력 밀도 및 비에너지 및 분말, 및 사이클 안정성이 우수하다.

[0052] 본 발명에 따른 제4 양태에서는, 본 발명의 코팅 재료에 포함된 석유 유래 피치를 수득하기 위한 프로세스로서, 상기 프로세스는 석유 유래 증류 잔류물을 수득하기 위한 석유 진공 증류 프로세스 단계를 포함한다.

[0053] 본 발명에 따른 프로세스의 이점은 SARA에 의해 측정된 아스팔텐의 양을 알려진 콜타르계 배터리 전극 코팅 전구체와 비교하여 유사한 수준으로 유지하는 것을 가능하게 할 수 있다는 것이다. 또한, 다른 피치 특성은 알려진 콜타르 코팅 전구체와 비교하여 저하되지 않을 수 있다.

[0054] 추가적인 이점은 이러한 프로세스가 피치 생성물의 코크스 값을 높은 수준, 예를 들어, 목표 연화점, 예를 들어, 메틀러 연화점 110 내지 190℃에서 적어도 40%(알칸)으로 유지하는 것을 초래할 수 있다는 것이다.

[0055] 본 발명에 따른 프로세스로 피치 생성물을 생성하는 것과 대조적으로, 종래의 콜타르 피치 코팅 전구체는 주변 압력 및 고온에서 증류하여 생성되며, 어떤 경우에는 공기 분사가 뒤따른다. 주변 압력 증류로부터 생성된 이러한 생성물의 단점은 높은 처리 온도로 인해 메조상(mesophase) 및 톨루엔 불용성 함량이 높아 균열 및 메조상 형성을 초래한다는 것이다. 다른 단점으로는 코크스 수율이 낮고, 휘발성 물질 함량이 높고, 점도가 높아 피치의 함침 및 바인더 특성과 처리가 저하되고, 인화점이 낮아 전극 제조 프로세스에서 안전 문제가 발생한다는 점이다.

[0056] 주변 압력에서의 증류의 추가적인 단점은 석유 타르의 증류가 반응성이기 때문에 대기압에서 증류하는 데 필요한 온도에서 이미 가열 챔버 및 컬럼에서 고체 탄소 성분으로의 전환을 시작하여 잠재적으로 피치 생산 동안 과도한 파울링 율(fouling rate)을 야기하여 플랜트의 신뢰성 문제를 초래한다는 것이다.

[0057] 본 발명의 일 구현예에서, 증류 프로세스 단계는 0.1 내지 400 mbar, 바람직하게는 0.1 내지 250 mbar의 진공 수준에서, 그리고 200 내지 400℃, 바람직하게는 280 내지 370℃의 온도에서 수행된다.

[0058] 본 발명에 따른 프로세스는 입자 표면에서 얇고 균일한 코팅을 야기하는 피치 내의 낮은 2차 퀴놀린 불용성 양에 대한 잠재적 메조상 형성의 엄격한 제어 및 방지를 가능하게 한다.

[0059] 또한, 본 발명에 따른 프로세스는 종래의 주변 압력 증류에 비해 더 낮은 온도에서 피치 생성물의 필요한 연화점 및 점도에 도달함으로써 높은 수준의 신뢰성을 제공하고, 따라서 더 나은 플랜트 신뢰성으로 이어진다. 진공 증류 프로세스에서 사용되는 더 낮은 증류 온도는 메조상 및 코크스 형성과 같은 분해 반응을 회피하고, 플랜트 파울링 및 정기적인 정지(shutdown)로 이어진다.

[0060] 또한, 본 발명의 프로세스는 배터리 전극에 사용하기에 충분히 높은 코킹 값과 낮은 점도에서 낮은 16 EPA PAH 함량을 나타내는 높은 품질과 신뢰성을 갖는 피치 생성물을 생성할 수 있다. 생성된 바인더의 16 EPA PAH 수준은 순수한 콜타르 유래 생성물보다 낮아 더욱 환경 친화적인 재료가 생성된다.

[0061] 실시예 1 내지 6

[0062] 하기 표 1은 본 발명의 구현예에 따른 코팅 재료에 포함된 석유 유래 피치 생성물 및 특성의 실시예를 나타낸다.

[0063] [표 1]

[0064]

피치 생성물 파라미터	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
SP, 메틀러 (°C 단위)	120	149.3	152.2	180.2	185	152.3
TI (중량% 단위)	8	0.7	13.9	18.8	1.3	15.5
QI (중량% 단위)	<1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	0.2
베타-수지 (중량% 단위)	<8	0.7	13.9	18.3	1.3	15.3
코크스 값, 알칸 (중량% 단위)	42	40.9	44.6	58.8	45.7	47.9
회분 (중량% 단위)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
B[a]P 함량 (ppm 단위)	1530	896	935	931	638	1232
16 EPA-PAH 총합 (중량% 단위)	4	1.63	2.25	0.99	0.65	1.59

아스팔텐(SARA) (중량% 단위)	81.8	76	79.8	95.1	90.7	n.a.
수지(SARA) (중량% 단위)	11.4	19.3	15.8	3.7	6.4	n.a.
인화점(소규모) (^{0}C 단위)	220-230	240-250	230-240	280-290	285-295	n.a.
용융 점도(visc) (mPa s 단위) -220 ^{0}C -240 ^{0}C	 279 126	 1546 503	 2850 835	 10500 2590	 32580 6317	 1977 599
용융 점도 인덱스 -220 ^{0}C -240 ^{0}C	 2.04 1.75	 2.14 1.81	 2.27 1.92	 2.23 1.89	 2.44 2.05	 2.16 1.82

[0065]

[0066] 표 2는 실시예 3 및 4의 피치 생성물로 이루어진 코팅 재료로 코팅하고 이어서 1100℃에서 탄화함으로써 수득된 코팅된 천연 흑연 재료의 성능을 추가로 예시한다.

[0067] [표 2]

탄소 코팅된 천연 흑연의 특성	실시예 3	실시예 4	
BET SSA (m^2 g^{-1} 단위) 탄소량 0 % 5 % 7 % 8 %	 6.0 3.0 2.6 2.3	 6.0 2.5 2.0	
첫번째 충전/방전 클롱 효율 (% 단위) 탄소량 5 % 7 %	 90.5 94.5	 92.4 94.3	

[0068]

[0069] 하기 표는 본 명세서에서 사용된 생성물 파라미터의 분석적 절차의 개요를 제공한다.

분석	단위	표준/방법
연화점, 메틀러(SPM)	^{0}C	ASTM D3104
퀴놀린 불용성 물질, QI	% (중량 기준)	DIN 51921
톨루엔 불용성 물질, TI	% (중량 기준)	DIN 51906
베타-수지	% (중량 기준)	계산 TI-QI
코크스 수율(값), 알칸	% (중량 기준)	ASTM D4715
회분(900 ^{0}C)	% (중량 기준)	ASTM D2415
벤조[a]피렌 함량	ppm	ISO 18287
16 EPA-PAH 총합	% (중량 기준)	ISO 18287
인화점(소규모 평형)	°C	ISO 3679
160 ^{0}C, 180 ^{0}C, 200 ^{0}C, 220 ^{0}C, 240 ^{0}C, 260 ^{0}C, 280 ^{0}C의 온도에서 측정된 동적 용융 점도	mPa · s	ASTM D5018
SARA(최종 생성물)		ASTM D2007
-아스팔텐	% (중량 기준)	
-수지	% (중량 기준)	
BET 비표면적(BET SSA)	$m^2 g^{-1}$	ISO 9277, ASTM C1069

[0070]

[0071] 실시예 7:

[0072] - 코팅된 천연 흑연 샘플의 제조:

[0073] 구형 천연 흑연을 본 명세서 전반에 걸쳐 기재된 석유 유래 피치 생성물로부터 수득된 피치 분말과 5분 동안 실온에서 강력 믹서에서 혼합하고 약 3 내지 5 ㎛의 평균 입자 크기로 분쇄했다. 혼합물을 1100℃에서 5 시간 동안 질소 분위기에서 열처리하였으며, 가열 속도는 100℃/시간이다.

[0074] - 탄소 코팅된 천연 흑연 재료의 전기화학적 테스트:

[0075] 흑연 샘플을 물에서 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)의 용액에 분산시키고 SBR 라텍스 바인더 재료를 첨가하여 96 중량% 흑연, 2 중량% CMC, 및 2 중량% SBR의 최종 조성을 달성하였다. 수성 슬러리를 닥터 블레이드 방법에 의해 구리 호일에 증착시키고 생성된 코팅된 호일을 120℃에서 건조시켰다. 건조된 시트를 롤 프레스한 다음 직경 17 mm의 최종 전극을 시트 밖으로 펀칭하였다. 약 8.5 mg/cm^{2}의 질량 부하, 약 1.65 g/cm^{3}의 밀도, 및 약 70 ㎛의 두께를 갖는 전극을 100℃에서 진공 건조하고 1 M $LiPF_6$ EC/DEC (중량 기준 1:1) 전해질 및 다공성 폴리프로필렌 세퍼레이터를 사용해서 리튬 코인 반전지에서 테스트하였다. 전극의 첫번째 사이클 쿨롱 효율 및 가역적 비전하는 0.1 C 내지 5 mV 대 Li/Li+에서 반전지를 방전하고 이 전지를 전류가 0.7 mA까지 감소할 때까지 이 전

위에서 유지함으로써 측정한 다음, 전지를 1.5 V 대 Li/Li+로 충전하고 전지 전류가 0.7 mA까지 감소할 때까지 이 전위에서 유지하였다. 첫번째 충전/방전 사이클의 쿨롱 효율은 가역적인 비전하/(가역적인 비전하+비가역적인 비전하)=측정된 mAh(첫번째 충전 사이클)/측정된 mAh(첫번째 방전 사이클)(% 단위)로부터 계산하였다.