(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-546255
(P2024-546255A)
(43)公表日　令和6年12月19日(2024.12.19)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C09C	*1/00 (2006.01)*	C09C	1/00		4J002
H01M	*4/36 (2006.01)*	H01M	4/36	C	4J037
H01M	*4/587(2010.01)*	H01M	4/587		4J038
C08L	*95/00 (2006.01)*	C08L	95/00		5H050
C08K	*3/01 (2018.01)*	C08K	3/01		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全17頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-534700(P2024-534700)
(86)(22)出願日　令和4年12月13日(2022.12.13)
(85)翻訳文提出日　令和6年7月24日(2024.7.24)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/085668
(87)国際公開番号　WO2023/110903
(87)国際公開日　令和5年6月22日(2023.6.22)
(31)優先権主張番号　21214111.3
(32)優先日　令和3年12月13日(2021.12.13)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　523373669
レイン カーボン ビーブイ
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８
(71)出願人　520307687
レイン カーボン ジャーマニー ゲーエムベーハー
Ｒａｉｎ Ｃａｒｂｏｎ Ｇｅｒｍａｎｙ ＧｍｂＨ
ドイツ国 ４４５７９ カシュトロップ－ラウクセル ケクレシュトラーセ ３０
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電池電極材料用の改良された炭素質コーティング材料

(57)【要約】
本発明は、一次粒子をコーティングするためのコーティング材料であって、コーティング材料は石油由来ピッチ生成物を含み、前記ピッチ生成物は、２２０℃で１．２～３．０、及び、２４０℃で１．０～２．５の溶融粘度指数log_{10}（ｖｉｓｃ）＊１００／ＳＰＭ（ここで、ｖｉｓｃ＝溶融粘度（ｍＰａ．ｓ）及びＳＰＭ＝Mettler軟化点℃）を有することを特徴とするコーティング材料に関する。本発明はまた、電池電極、より具体的にはリチウムイオン電池の製造において電極材料の一次粒子をコーティングするための前記コーティング材料の使用に関する。本発明はさらに、前記コーティング材料製のコーティングを含む電池電極に関し、並びに、前記コーティング材料製のコーティングを有する電極を備える電池に関する。加えて、本発明は上記の石油由来ピッチ生成物を得るための方法に関し、前記方法は、石油由来蒸留残渣を得るための石油減圧蒸留プロセスステップを含む。さらに、本発明は、ピッチ生成物を生成するための前記方法を含む、電池電極の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
一次粒子をコーティングするためのコーティング材料であって、前記コーティング材料は石油由来ピッチ生成物を含み、前記ピッチ生成物は、２２０℃で１．２～３．０、及び、２４０℃で１．０～２．５の溶融粘度指数log_{10}（ｖｉｓｃ）＊１００／ＳＰＭ（ここで、ｖｉｓｃ＝溶融粘度（ｍＰａ．ｓ）及びＳＰＭ＝Mettler軟化点（℃））を有することを特徴とする、コーティング材料。
【請求項２】
前記ピッチ生成物は、２２０℃で１００～５００ｍＰａ．ｓ、及び、２４０℃で５０～２００ｍＰａ．ｓの溶融粘度を有し、一方で、１１０～１３０℃のＳＰＭを有する、請求項１に記載のコーティング材料。
【請求項３】
前記ピッチ生成物は、２２０℃で５００～５０００ｍＰａ．ｓ、及び、２４０℃で１００～１０００ｍＰａ．ｓの溶融粘度を有し、一方で、１４０～１６０℃のＳＰＭを有する、請求項１に記載のコーティング材料。
【請求項４】
前記ピッチ生成物は、２２０℃で５０００～５００００ｍＰａ．ｓ、及び、２４０℃で５００～１００００の溶融粘度を有し、一方で、１７０～１９０℃のＳＰＭを有する、請求項１に記載のコーティング材料。
【請求項５】
前記ピッチ生成物は、少なくとも３５％ Alcanのコークス収率を有する、請求項１に記載のコーティング材料。
【請求項６】
前記ピッチ生成物は、１重量％未満のキノリン不溶分含有量範囲、及び／又は、４０重量％未満のトルエン不溶分含有量を有する、請求項１に記載のコーティング材料。
【請求項７】
前記ピッチ生成物は、３５％～７０％ Alcanのコークス収率、及び、１重量％未満のキノリン不溶分含有量範囲を有する、請求項１に記載のコーティング材料。
【請求項８】
前記ピッチ生成物は２０％未満の樹脂含有量（ＳＡＲＡ）を有する、請求項１～７のいずれか一項に記載のコーティング材料。
【請求項９】
前記ピッチ生成物は、５０００ｐｐｍ未満のＢ（ａ）Ｐ含有量、及び／又は、７重量％未満の１６　ＥＰＡ－ＰＡＨ合計値を有する、請求項１～８のいずれか一項に記載のコーティング材料。
【請求項１０】
前記ピッチ生成物は石油由来蒸留残渣から構成される、請求項１～９のいずれか一項に記載のコーティング材料。
【請求項１１】
電池電極を製造するための一次粒子をコーティングするための、請求項１～１０のいずれか一項に記載のコーティング材料の使用。
【請求項１２】
リチウムイオン電池の負極用の電極材料粒子をコーティング及び／又は結合するための、請求項１１に記載の使用。
【請求項１３】
溶剤系コーティングプロセスにおける請求項１１又は１２に記載の使用であって、前記ピッチが、１重量％未満のキノリン不溶分含有量範囲、及び、５重量％未満のトルエン不溶分含有量を有する、使用。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか一項において使用されているピッチ生成物製の粒子コーティ

ングを有する電極材料を含む電池電極。
【請求項１５】
請求項１４に記載の電極を備える、リチウムイオン電池。
【請求項１６】
請求項１～１０のいずれか一項に記載のコーティング材料に含まれる石油由来ピッチ生成物を得るための方法であって、石油由来蒸留残渣を得るための石油減圧蒸留プロセスステップを含む、方法。
【請求項１７】
前記蒸留プロセスステップは、０．１～２５０ｍｂａｒの減圧レベル、及び、２００～３７０℃の温度で行われる、請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
請求項１６又は１７に記載の方法を含む、電池電極の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
技術分野
本発明は一般に、一次粒子をコーティングするための石油由来ピッチ生成物を含むコーティング材料に関する。
【０００２】
さらに、本発明は、黒鉛、ケイ素、酸化ケイ素又は炭素質粒子及びこれらの複合体等の電極材料の炭素表面層を有する一次粒子をコーティングするために用いられる前記コーティング材料の使用に関する。これらの炭素でコーティングされた電極材料は、電池電極、より具体的にはリチウムイオン電池の製造で使用可能である。
【０００３】
加えて、本発明は、このようなコーティング材料製の粒子コーティングを有する電極材料を含む電池電極に関する。
【背景技術】
【０００４】
背景
リチウムイオン電池において用いられる市販の負極材料は、従来では黒鉛系のものであるが、酸化ケイ素、金属ケイ素、ケイ素合金、並びに、炭素又は黒鉛と、ケイ素、錫及びその他に基づく材料との複合体にもますます基づくこととなっている。
【０００５】
これらの負極材料の多くは、前駆体としてコールタール系及び石油系ピッチを用いる炭素コーティング材料でコーティングされている。好適なコーティングを得るための多数のプロセスが公知である。典型的には、電極材料粒子表面に対するコーティングの適用は、ピッチを有機溶剤中に溶解するか、又は、粉砕した微細なピッチ粉末を水中に分散し、溶液又は懸濁液を粒子と混合し、及び、混合物を乾燥させ、その後、これを不活性ガス雰囲気下に６００℃～１３００℃の高温で熱処理することによる湿式プロセスで行われる。また、微細に粉砕したピッチを電極材料粒子と混合する乾式コーティングプロセスが用いられる。次いで、混合物を不活性ガス雰囲気下で加熱することでピッチを溶融して表面炭素層を形成し、これが、最終的に高温で炭化され、必要に応じて、黒鉛化される。
【０００６】
当技術分野において公知である第１の問題は、従来の炭素コーティングは電極粒子表面上に常に均質に分布している訳ではなく、ＢＥＴ表面積、電池電解質により湿潤化される電気化学的に活性な表面積、及び、電解質に対する電極材料の反応性を低減するために必要な粒子表面を完全に覆うために、比較的多量、すなわち、比較的厚い炭素膜が必要とされることである。低表面積炭素コーティングは、電荷損失を低減して、セルの安全性、及び、充電／放電サイクルの安定性を向上することにより、炭素粒子の電気化学的パラメータを向上させる。しかしながら、粒子表面に形成された炭素は、粒子コアと比して電極材

料の可逆容量に対する寄与が低く、炭素層の厚さもまたバルクへのリチウムイオンの挿入速度に影響を及ぼすため、より薄いコーティングが好ましい。

【０００７】

第２の問題は、コールタール及び石油化学的供給源に由来の典型的なピッチは、小さな炭素粒子だけではなく、形成されるコーティング層の品質に悪影響を与える金属不純物をも含有することである。これらの粒子不純物は通常、ピッチ品質の指標であるキノリン不溶性物質（ＱＩ含有量）として測定される。良好な炭素膜品質を得るためには、ＱＩ含有量は低くあるべきである。加えて、鉄、銅及び亜鉛等、いくつかの種類の金属粒子不純物は、リチウムイオンセルにおける安全性の問題を引き起こす。ＱＩ及びＴＩ値に反映される不溶性の構成成分は、コーティングされる基材との混合の前に、ＴＨＦ、トルエン、キシレン又はヘキサン等の有機溶剤にピッチが溶解される湿式コーティングプロセスにおいて特に不利である。コーティング材料に係るＱＩ及びＴＩに対する特定の要件は、湿式コーティングプロセスに関連する。

【０００８】

第３の問題は、乾式又は湿式混合プロセスにおける電極粒子におけるコールタールピッチからのコーティングと、その後の、高温、不活性ガス雰囲気下における炭素化とに基づく典型的な表面コーティングプロセスでは、疎水性粒子表面がもたらされることである。この疎水性によって、水系の電極製造プロセスにおけるバインダの使用に関連してさらなる問題がもたらされてしまう。この問題を解決するために、欧州特許出願公開第３１７７６５１（Ａ１）号には、非黒鉛炭素のコーティング及びその後の酸化が提案されている。

【０００９】

特にコールタールピッチに係る他の問題は、発ガン性で、健康及び環境に有害な、ベンゾ［ａ］ピレン、Ｂ［ａ］Ｐ等、いくつかの多環芳香族炭化水素（ＰＡＨ）が含有されていることである。

【００１０】

加えて、温室効果ガスの排出を低減するための高炉離れを伴う製鉄における変化によって、コールタールピッチの原料としてのコールタールの入手可能性は将来的に著しく低下することとなり、その結果、高品質のコールタールの入手可能性も低下することとなる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

上記に鑑みて、本発明は、典型的には数十ナノメートルの厚さの薄いコーティング層をもたらすために適切な特徴を有する、一次粒子をコーティングするためのコーティング材料であって、ピッチ生成物を含む材料を提供することを目的とする。

【００１２】

さらに、本発明はまた、電池電極の製造のための一次粒子をコーティングするためのコーティング材料であって、典型的には数十ナノメートルの厚さである薄いコーティング層をもたらすために適切な特徴を有する前記コーティング材料の使用を目的とする。

【００１３】

いかなる理論にも言及することなく、粒子表面の良好な濡れ特性及び含浸特性を示すコーティング材料では、薄い均質なコーティングが想定される。これは、ピッチの溶融状態での組成及び好適な粘度によって調整が可能である。

【００１４】

本発明は、電池電極の製造のための一次粒子の表面に形成される炭素コーティング層の品質を高めるコーティング材料としてのピッチ生成物の使用を他の目的とする。

【００１５】

他の目的は、水系電極製造プロセスに好適であるピッチ系炭素コーティングを提供することである。

【００１６】

さらなる目的は、リチウムイオンセルにおける安全性の問題及び比電荷損失を低減し、

並びに、充電／放電サイクルの安定性を高めることである。
【００１７】
本発明はさらに、供給が確実に保証され、及び、電池電極、特にリチウムイオン電池の製造における炭化水素コーティング材料としての使用に必要な要件を満たす、コールタールピッチ系コーティングの代替物を提供することを全般的な目的とする。
【００１８】
本発明は、同様のコークス値及び軟化点をもたらすと共に、電池電極、特にリチウムイオン電池の同様の処理及び性能をもたらす、代替的なピッチ系コーティングを提供することを他の全般的な目的とする。
【００１９】
本発明は、より環境に優しいコールタールピッチ系コーティングの代替物を提供することをさらなる全般的な目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００２０】
概要
第１の態様において、本発明は、一次粒子をコーティングするためのコーティング材料であって、石油由来ピッチ生成物を含む材料を提供し、ここで、前記ピッチ生成物は、２２０℃で１．２～３．０、及び、２４０℃で１．０～２．５の溶融粘度指数$\log_{10}$（ｖｉｓｃ）＊１００／ＳＰＭ（ここで、ｖｉｓｃ＝溶融粘度（ｍＰａ．ｓ）及びＳＰＭ＝軟化点Mettler（℃））を有することを特徴とする。
【００２１】
特に、本発明は、電極、及び、特に電池電極の製造のための一次粒子をコーティングするための前記コーティング材料の使用を提供する。
【００２２】
本発明に係る第２の態様において、前記ピッチ生成物製のコーティングを含む電池電極が提供される。
【００２３】
本発明に係る第３の態様において、前記ピッチ生成物製のコーティングを有する電極を備える電池が提供される。
【００２４】
本発明に係る第４の態様において、第１の態様において既述である使用のための石油由来ピッチ生成物を得るためのプロセスが提供され、前記プロセスは、石油由来蒸留残渣を得るための石油減圧蒸留プロセスステップを含む。
【００２５】
本発明に係る第５の態様において、ピッチ生成物を生成するための前記プロセスを含む、電池電極を製造するためのプロセスが提供される。
【発明を実施するための形態】
【００２６】
詳細な説明
第１の態様において、本発明は、一次粒子をコーティングするためのコーティング材料であって、一次粒子用のコーティング材料として石油由来ピッチ生成物を含む材料を提供するものであり、前記ピッチ生成物は、２２０℃で１．２～３．０、及び、２４０℃で１．０～２．５の溶融粘度指数$\log_{10}$（ｖｉｓｃ）＊１００／ＳＰＭ（ここで、ｖｉｓｃ＝溶融粘度（ｍＰａ．ｓ）及びＳＰＭ＝Mettler軟化点℃）を有することを特徴とする。
【００２７】
本発明に関連して、一次粒子は、炭素、黒鉛、ケイ素、金属ケイ素、ケイ素合金、酸化ケイ素、金属、炭素質粒子及び複合体、若しくは、いずれかのこれらの組み合わせの粒子、又は、電池電極材料の製造に好適ないずれかの種類の一次粒子を含む。
【００２８】

より好ましくは、前記ピッチ生成物は、２２０℃で１．８～２．５、及び、２４０℃で１．５～２．１の溶融粘度指数log_{10}（ｖｉｓｃ）＊１００／ＳＰＭ（ここで、ｖｉｓｃ＝溶融粘度（ｍＰａ．ｓ）及びＳＰＭ＝Mettler軟化点℃）を有する。

【００２９】

さらにより好ましくは、前記ピッチ生成物は、２２０℃で２．０～２．５、及び、２４０℃で１．７～２．１の溶融粘度指数log_{10}（ｖｉｓｃ）＊１００／ＳＰＭ（ここで、ｖｉｓｃ＝溶融粘度（ｍＰａ．ｓ）及びＳＰＭ＝Mettler軟化点℃）を有する。

【００３０】

このようなコーティング材料を炭素前駆体生成物として使用することによって、少ない前駆体の量で、炭素の薄く均質なコーティング層が電極材料粒子の表面に形成される。炭素のこのような薄く及び均質なコーティング層の形成を可能とすることは、電池電極、特にリチウムイオン電池の負極の製造において特に重要である。

【００３１】

本発明の一実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、２２０℃で１００～５００、好ましくは１５０～４００ｍＰａ．ｓ、及び、２４０℃で５０～２００、好ましくは７５～１５０ｍＰａ．ｓの溶融粘度を有し、一方で、１１０～１３０℃のＳＰＭを有する。

【００３２】

本発明の他の実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、２２０℃で、５００～５０００、好ましくは１０００～３０００ｍＰａ．ｓ、及び、２４０℃で、１００～１０００、好ましくは４００～９００ｍＰａ．ｓの溶融粘度を有し、一方で、１４０～１６０℃のＳＰＭを有する。

【００３３】

本発明のさらに他の実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、２２０℃で５０００～５００００、好ましくは１００００～３５０００ｍＰａ．ｓ、及び、２４０℃で５００～１００００、好ましくは２０００～７０００ｍＰａ．ｓの溶融粘度を有し、一方で、１７０～１９０℃のＳＰＭを有する。

【００３４】

調整した溶融粘度は粒子表面の濡れ性及び含浸性を高め、これにより、炭素の薄膜を粒子表面に均質に分布させることが可能である。高い表面濡れ性及び含浸性により、幾何学的な粒子表面だけではなく、粒子表面に通常見られるミクロ－及びメソ細孔、並びに、凹凸も良好に被覆される。

【００３５】

本明細書全体に記載されている使用は、電池製造産業に係る要件を満たすと共に十分な入手可能性という利点を有する、電池電極用のコールタールピッチ系コーティングの使用の代替として提供されている。

【００３６】

本発明の一実施形態において、コーティング材料に含まれる石油由来ピッチ生成物は、ＳＡＲＡ法（ＡＳＴＭ　Ｄ２００７に準拠したクレイ－ゲル吸収クロマトグラフィ法）による測定で少なくとも７０％又は少なくとも７５％又は少なくとも８０％のアスファルテンの濃度を含み得、結果として、それぞれコークス値が増加する。このピッチ生成物により、電極材料表面の緻密（孔隙率）で均質な炭素コーティングが確保されて、電解質に対する表面反応性及び電池電解質と直接接触する電極材料の表面積が低減され、さらに、電池セル電極における電極材料の良好な電気伝導性及び粒子接触が得られる。

【００３７】

本発明に係る一実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、高いコークス収率に寄与し得る２０％未満の樹脂含有量（ＳＡＲＡ）を有し得る。

【００３８】

本発明に係る他の実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、５０００ｐｐｍ未満、若しくは、さらには３０００ｐｐｍ未満、若しくは、さらには２００

０ｐｐｍ未満のＢ（ａ）Ｐ含有量、及び／又は、７重量％未満、若しくは、さらには５重量％未満の１６　ＥＰＡ－ＰＡＨ合計値（米国環境保護庁（ＥＰＡ）による多環芳香族炭化水素）を有し得る。十分に低いＢ（ａ）Ｐ含有量、及び／又は、１６　ＥＰＡ－ＰＡＨ合計値により、純粋なコールタール由来のピッチ生成物と比して環境に対する優しさが明らかに向上することとなる。

【００３９】

さらなる実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、１１０～１８５℃のMettler軟化点で、少なくとも３５％Alcan、又は、少なくとも４５％Alcan、又は、少なくとも５０％Alcan、又は、少なくとも５５％Alcanのコークス収率を有し得る。炭素化プロセス中にコーティング材料が炭素に転換されるため、十分に高いコークス収率により、炭素化プロセスの最中に形成される揮発物が少ないために、得られる黒鉛粒子における高い孔隙率を避けることが可能となる。空気中における、４００～１０００℃の温度での流動床又は回転炉中における後処理を用いて、炭素表面の親水性を高め、これにより、水系電極製造プロセスにおいて炭素コーティングされた電極材料の処理を改善し得る。緻密な炭素層は、電極粒子表面における効率的な固体電解質界面相の形成に有利な形態学を伴って形成され得る。加えて、粒子表面で形成される炭素膜の性質及び品質は、電池セルの電解質と直接接触する電気化学的に活性な電極表面積に加えて、電荷損失にも影響を及ぼす。

【００４０】

さらなる実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、少なくとも２００℃、好ましくは少なくとも２２０℃の引火点を有し得、これにより、高温混合プロセスにおいて要求され得る安全性要件に従ってピッチ生成物を処理することが可能となる。

【００４１】

本発明の一実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、電池電極の製造における目標範囲である、１１０～１９０℃のMettler軟化点を有し得る。

【００４２】

本発明によれば、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、１重量％未満のキノリン不溶分含有量範囲、及び／又は、４０重量％未満又は２０重量％未満のトルエン不溶分含有量を有し得る。好ましくは、ピッチ生成物は、１重量％未満のキノリン不溶分含有量範囲、及び、５重量％未満のトルエン不溶分含有量を有し得、これにより、トルエン不溶分含有量が低いことで溶解性が向上するために、溶剤系コーティングプロセスにおける一次粒子用のコーティング材料としての適用性が高まり得る。

【００４３】

本発明に係る好ましい実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、２２０℃で５００～５００００ｍＰａ．ｓの溶融粘度、３５％～７０％Alcanのコークス収率、及び、１％重量未満のキノリン不溶分含有量範囲を有し得る。

【００４４】

本発明によれば、コーティング材料は、ピッチ生成物に加えて、他の石油由来又はコールタール由来成分を含んでいてもよい。

【００４５】

特定の実施形態において、コーティング材料は、ピッチ生成物のみから構成されていてもよい。

【００４６】

特定の実施形態において、本発明のコーティング材料は石油由来成分のみから構成されており、すなわち、いずれのコールタール由来成分も含んでいない。

【００４７】

特定の実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、石油由来成分のみから構成されている。

【００４８】

特定の実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、石油由来蒸留残渣から構成されている。

【００４９】

他の特定の実施形態において、コーティング材料に含まれるピッチ生成物は、いずれのコールタール由来成分も含まない。

【００５０】

本発明に係る第２の態様において、前記ピッチ生成物製のコーティングを含む電池電極が提供される。このようなコーティングでは、電極において電極材料として用いられる６m^2／ｇのＢＥＴ　ＳＳＡ及び１５ミクロンの平均粒径を有する球状天然黒鉛に対して、５重量％のピッチ量でＢＥＴ表面積を少なくとも４０％低減させ得る。コーティングされた天然黒鉛（ＢＥＴ　３m^2／ｇ）のクーロン効率は９０％を超えて増加し得る。

【００５１】

本発明に係る第３の態様において、本発明によれば、前記コーティング材料製のコーティングを有する電極を備える電池が提供される。特に、リチウムイオンセル性能は、特に、低い比電荷損失及び高いクーロン効率、良好なエネルギー及び電力密度及び比エネルギー及び粉末、並びに、セルのサイクル安定性等好影響を受ける可能性がある。

【００５２】

本発明に係る第４の態様において、本発明のコーティング材料に含まれる石油由来ピッチを得るためのプロセスであって、前記プロセスは、石油由来蒸留残渣を得るための石油減圧蒸留プロセスステップを含む。

【００５３】

本発明に係るプロセスの利点は、ＳＡＲＡにより測定されるアスファルテンの量を、公知のコールタール系電池電極コーティング前駆体と比して同様のレベルに維持させ得ることである。加えて、他のピッチ特性は、公知のコールタールコーティング前駆体と比して低下し得ない。

【００５４】

追加の利点は、このようなプロセスは、ピッチ生成物のコークス値を、例えば１１０～１９０℃のMettler軟化点といった目標軟化点で、例えば少なくとも４０％　ＡＬＣＡＮといった高いレベルで維持可能とし得ることである。

【００５５】

本発明に係るプロセスによるピッチ生成物の生成とは対照的に、従来のコールタールピッチコーティング前駆体は、常圧及びより高い温度での蒸留によって、場合により、その後に送風が行われることで生成される。常圧での蒸留によりもたらされる、これらの生成物の欠点は、クラック及び中間相形成の原因となる、高いプロセス温度による高い中間相及びトルエン不溶分含有量である。他の欠点は、低いコークス収率、高い揮発物含有量、並びに、含浸及び結合特性を低下させると共にピッチの処理性を悪化させる高い粘度、並びに、電極製造プロセスにおいて安全性の問題を引き起こす低い引火点である。

【００５６】

常圧での蒸留に係るさらなる欠点は、石油タールの蒸留は反応性であるため、大気圧での蒸留に必要な温度によって加熱チャンバ及びカラム内において固体炭素成分への転換が既に開始されてしまい、ピッチ生成中における過剰なファウリング速度につながる可能性があり、結果として、プラントの信頼性の問題がもたらされてしまうことである。

【００５７】

本発明の一実施形態において、蒸留プロセスステップは、０．１～４００ｍｂａｒ、好ましくは０．１～２５０ｍｂａｒの減圧レベル、及び、２００～４００℃、好ましくは２８０～３７０℃の温度で行われる。

【００５８】

本発明に係るプロセスにより、ピッチ中の低い二次キノリン不溶分量に係る潜在的な中間相の形成の厳密な制御及び防止が可能となり、粒子表面に薄く均質なコーティングがもたらされる。

【００５９】
加えて、本発明に係るプロセスでは、従来の常圧蒸留と比してより低い温度でピッチ生成物の必要な軟化点及び粘度が達成されることで高レベルの信頼性が得られ、従って、より良好なプラント信頼性がもたらされる。減圧蒸留プロセスで用いられる蒸留温度が低いことで、プラントのファウリング及び定期的な操業停止につながる中間相及びコークス形成等の分解反応が回避される。
【００６０】
さらに、本発明のプロセスにより、高品質及び信頼性を有し、低粘度で十分に高いコークス値及び低い１６　ＥＰＡ　ＰＡＨ含有量を示す、電池電極に用いられるピッチ生成物がもたらされ得る。得られるバインダの１６　ＥＰＡ　ＰＡＨレベルは純粋なコールタール由来の生成物よりも低く、より環境に優しい材料がもたらされる。
【実施例】
【００６１】
実施例１～６：
以下の表１は、本発明の一実施形態に係るコーティング材料に含まれる石油由来ピッチ生成物及び特性の例を示す。
【００６２】

【表１】

表 1

ピッチ生成物 パラメータ	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
SP, Mettler (^{0}C)	120	149.3	152.2	180.2	185	152.3
TI (wt.%)	8	0.7	13.9	18.8	1.3	15.5
QI (wt.%)	<1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	0.2
Beta-樹脂 (wt. %)	<8	0.7	13.9	18.3	1.3	15.3
コークス値, ALCAN (wt.%)	42	40.9	44.6	58.8	45.7	47.9
灰分 (wt.%)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
B[a]P 含有量 (ppm)	1530	896	935	931	638	1232
16 EPA-PAH 合計値 (wt.%)	4	1.63	2.25	0.99	0.65	1.59
アスファルテン (SARA) (wt %)	81.8	76	79.8	95.1	90.7	n.a.
樹脂(SARA) (wt.%)	11.4	19.3	15.8	3.7	6.4	n.a.
引火点(小規模) (^{0}C)	220-230	240-250	230-240	280-290	285-295	n.a.
溶融粘度(visc) (mPa s) -220 ^{0}C -240 ^{0}C	 279 126	 1546 503	 2850 835	 10500 2590	 32580 6317	 1977 599
溶融粘度指数 -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

【００６３】

表２は、実施例３及び４のピッチ生成物から構成されるコーティング材料によるコーティング、並びに、その後の１１００℃での炭素化により得られたコーティングされた天然黒鉛材料の性能をさらに示す。

【００６４】

【表２】
表 2:

特性　炭素コーティングされた天然黒鉛	実施例 3	実施例 4	
BET SSA ($m^2 g^{-1}$)			
炭素量			
0 %	6.0	6.0	
5 %	3.0	2.5	
7 %	2.6	2.0	
8 %	2.3		
クーロン効率 初回の充電/放電 (%)			
炭素量			
5 %	90.5	92.4	
7 %	94.5	94.3	

【００６５】
以下の表は、本明細書において用いられる生成物パラメータの分析手法の概要を提供する。
【００６６】

【表３】

分析	単位	規格/方法
軟化点, Mettler (SPM)	^{0}C	ASTM D3104
キノリン不溶性物質, QI	% (重量基準)	DIN 51921
トルエン不溶性物質, TI	% (重量基準)	DIN 51906
Beta-樹脂	% (重量基準)	算出 TI-QI
コークス収率(値), Alcan	% (重量基準)	ASTM D4715
灰分(900 ^{0}C)	% (重量基準)	ASTM D2415
ベンゾ[a]ピレン含有量	ppm	ISO 18287
16 EPA-PAH 合計値	% (重量基準)	ISO 18287
引火点(小規模平衡)	°C	ISO 3679
動的溶融粘度 160 ^{0}C, 180 ^{0}C, 200 ^{0}C, 220 ^{0}C, 240 ^{0}C, 260 ^{0}C, 280 ^{0}C の温度で計測	mPa · s	ASTM D5018
SARA (最終生成物)		ASTM D2007
-アスファルテン	% (重量基準)	
-樹脂	% (重量基準)	
BET 比表面積 (BET SSA)	$m^2 g^{-1}$	ISO 9277, ASTM C1069

【００６７】

実施例７：

－　コーティングされた天然黒鉛サンプルの調製：

球状天然黒鉛を、高せん断ミキサ中にて室温で５分間、本明細書全体に記載の石油由来ピッチ生成物から得たピッチ粉末と共に混合し、約３～５μｍの平均粒径に粉砕した。混合物を、窒素雰囲気下に１１００℃で５時間、１００℃／ｈの加熱速度で熱処理した。

【００６８】

－　炭素－コーティングされた天然黒鉛材料の電気化学的テスト：

黒鉛サンプルを水中のカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）の溶液中に分散させ、次

いで、ＳＢＲラテックスバインダ材料を添加して、９６重量％黒鉛、２重量％ＣＭＣ及び２重量％ＳＢＲの最終組成を達成した。水性スラリーをドクターブレード法により銅箔上に塗布し、得られたコーティングされた箔を１２０℃で乾燥させた。乾燥したシートをロールプレスし、次いで、直径１７ｍｍの最終的な電極をこのシートから打ち抜いた。約８．５ｍｇ／ｃｍ^{2}の質量負荷、約１．６５ｇ／ｃｍ^{3}の密度、及び、約７０μｍの厚さを有する電極を１００℃で減圧乾燥し、リチウムコインハーフセルで、１Ｍ　ＬｉＰＦ$_{6}$　ＥＣ／ＤＥＣ（重量基準で１：１）電解質及び多孔性ポリプロピレンセパレータを使用してテストした。電極の初回のクーロン効率及び可逆比電荷を、ハーフセルを０．１ＣでＬｉ／Ｌｉ＋に対して５ｍＶまで放電し、セルを電流が０．７ｍＡに低下するまでこの電位に維持し、次いで、セルをＬｉ／Ｌｉ＋に対して１．５Ｖに充電し、セル電流が０．７ｍＡに低下するまでこの電位で維持することにより計測した。最初の充電／放電サイクルのクーロン効率を、可逆比荷電／（可逆比荷電＋不可逆比荷電）＝実測したｍＡｈ（初回の充電）／実測したｍＡｈ（初回の放電）からパーセントで算出した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/085668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B32/21 C10C3/06 H01M4/583
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B H01M C10H C10C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004 047350 A (NIPPON CARBON CO LTD) 12 February 2004 (2004-02-12) paragraphs [0018] - [0021] examples 1,2 machine translation -----	1-18
A	CN 106 531 979 A (SHANGHAI SHANSHAN TECH CO LTD; HUAWEI TECH CO LTD) 22 March 2017 (2017-03-22) claims 1-6 machine translation -----	1-18
A	CN 111 232 971 A (GUANGDONG EAST ISLANG NEW ENERGY LTD BY SHARE LTD ET AL.) 5 June 2020 (2020-06-05) claims 1-10 machine translation -----	1-18
	-/--	

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 March 2023	21/03/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gerwann, Jochen

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/085668

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 363 446 A2 (KOPPERS DELAWARE INC [US]) 7 September 2011 (2011-09-07) claim 1 paragraphs [0042], [0085]	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/085668

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004047350 A	12-02-2004	NONE	
CN 106531979 A	22-03-2017	NONE	
CN 111232971 A	05-06-2020	NONE	
EP 2363446 A2	07-09-2011	AU 2002305517 A1	25-11-2002
		CA 2357237 A1	11-11-2002
		CA 2446789 A1	21-11-2002
		DE 10138657 A1	28-11-2002
		EP 1401960 A2	31-03-2004
		EP 2363446 A2	07-09-2011
		EP 2363619 A2	07-09-2011
		JP 2002338967 A	27-11-2002
		JP 2004526658 A	02-09-2004
		JP 2005325364 A	24-11-2005
		US 2002185411 A1	12-12-2002
		US 2004168612 A1	02-09-2004
		US 2005081752 A1	21-04-2005
		US 2005263436 A1	01-12-2005
		US 2006230982 A1	19-10-2006
		WO 02092728 A2	21-11-2002
		ZA 200308434 B	26-10-2005
		ZA 200506071 B	29-03-2006

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		テーマコード（参考）
C09C 3/10 (2006.01)		C09C	3/10	
C09D 195/00 (2006.01)		C09D	195/00	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100117189
弁理士 江口 昭彦
(74)代理人 100134120
弁理士 内藤 和彦
(72)発明者 スパール，マイケル
スイス国，ベリンツォナ ６５００ ヴィア パルコ １エー
(72)発明者 クント，クリストファー
ドイツ国，ウィッテン ５８４５２ ワイディーストラーセ ３３
(72)発明者 クラーズ，ジョリス
ベルギー国，フェレブルク ９１３０ レイクストラート ３７
(72)発明者 デヌー，ブラム
ベルギー国，アッセブルク ８３１０ スパレンストラート ２７
(72)発明者 スティエガート，ジェンス
ドイツ国，ドルトムント ４４１４９ カールスグリュックシュトラーセ ２５

Ｆターム（参考） 4J002 AG001 DA016 DA026 DA066 DB006 DC006 DJ006 DJ016 FD010 FD116 GQ00 GQ02
4J037 AA02 CC04 EE03 EE26 EE28 EE29 FF11
4J038 BA241 HA036 KA15 KA20 MA14 MA15 PB09
5H050 AA07 AA15 BA17 CB08