(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-501879
(P2025-501879A)
(43)公表日　令和7年1月24日(2025.1.24)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C01B	*32/05 (2017.01)*	C01B	32/05		4G146
H01M	*4/587(2010.01)*	H01M	4/587		5H050
H01M	*4/36 (2006.01)*	H01M	4/36	C	
H01M	*4/133(2010.01)*	H01M	4/133		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全17頁）

(21)出願番号　特願2024-534677(P2024-534677)
(86)(22)出願日　令和5年1月24日(2023.1.24)
(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/EP2023/051685
(87)国際公開番号　WO2023/139288
(87)国際公開日　令和5年7月27日(2023.7.27)
(31)優先権主張番号　22152935.7
(32)優先日　令和4年1月24日(2022.1.24)
(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,CV,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
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】　改善された炭素前駆体材料

(57)【要約】
蒸留物からの蒸留残渣を含む炭素前駆体材料であって、上記蒸留物がコールタール及び／又は石油系原料、又はコールタール系及び／又は石油系ピッチの蒸留留分であり、上記蒸留残渣が７０～１２０℃Mettlerの間の軟化点を有する炭素前駆体材料が提供される。さらに、本発明は、電気アーク炉のための黒鉛電極及びアルミニウム製造のための炭素アノードの製造におけるバインダー及び／又は含浸材料としての炭素前駆体材料の使用、及び／又は電池電極の製造のための炭素被覆粒子のコーティング材料としての炭素前駆体材料の使用を提供する。さらに、本発明は、コールタール及び／又は石油系原料、又はコールタール系及び／又は石油系ピッチを提供するステップと、上記原料又は上記ピッチに対して第１の減圧蒸留プロセスを行い、それによって原料ベースの蒸留留分又はピッチベースの蒸留留分を得るステップと、続いて前記蒸留留分に対して第２の減圧蒸留プロセスを行い、それによって前記炭素前駆体材料である蒸留残渣を得るステップとを含む、炭素前駆体材料を得る方法を提供する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
蒸留物からの蒸留残渣を含む炭素前駆体材料であって、前記蒸留物が、コールタール及び／又は石油系原料、又はコールタール系及び／又は石油系ピッチの蒸留留分であり、前記蒸留残渣が、ＡＳＴＭ　Ｄ３１０４に準拠して測定して７０～１２０℃の間のMettler軟化点、及びＤＩＮ５１９０６によって測定して８重量％未満のトルエン不溶分（ＴＩ）を有する、炭素前駆体材料。
【請求項２】
前記蒸留残渣が、ＡＳＴＭ　Ｄ４７１５に準拠して測定して４０～６０％のAlcanコーキング値を有する、請求項１に記載の炭素前駆体材料。
【請求項３】
前記蒸留残渣が、ＤＩＮ　５１９０６によって測定して８重量％未満のトルエン不溶分（ＴＩ）、及びＤＩＮ　５１９２１に準拠して測定して２重量％未満のキノリン不溶分（ＱＩ）、及びＴＩ－ＱＩから計算して１１重量％未満のベータ樹脂含有量を有する、請求項１のいずれかによる炭素前駆体材料。
【請求項４】
前記蒸留留分が、３００～３７０℃の蒸留範囲の軽質アントラセン油、又は３５０～５５０℃の蒸留範囲のピレン油、又は３００℃～５５０℃の蒸留範囲の重質芳香族油である、請求項１～３のいずれか一項に記載の炭素前駆体材料。
【請求項５】
前記蒸留留分がピッチベースの蒸留留分であり、出発物質として使用される前記コールタール系ピッチが８０～１３０℃のMettler軟化点を有し、及び／又は出発物質として使用される前記石油系ピッチが８０～１３０℃のMettler軟化点を有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の炭素前駆体材料。
【請求項６】
１３０～３００℃のMettler軟化点を有するコールタール系及び／又は石油系ピッチをさらに含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の炭素前駆体材料。
【請求項７】
電池電極中に使用される炭素含有複合粒子の製造、電気アーク炉のための黒鉛電極及びアルミニウム製造のための炭素アノードの製造における、バインダー及び／又は含浸材料としての請求項１～６のいずれか一項に記載の炭素前駆体材料の使用。
【請求項８】
電池電極の製造のための炭素被覆粒子のためのコーティング材料としての請求項１～７のいずれか一項に記載の炭素前駆体材料の使用。
【請求項９】
請求項１～６のいずれか一項に記載の変換された炭素前駆体材料を含む電気アーク炉のための黒鉛電極又はアルミニウム製造のための炭素アノード。
【請求項１０】
請求項１～６のいずれか一項に記載の変換された炭素前駆体材料を含む電池電極。
【請求項１１】
請求項１０に記載の電極を含むリチウムイオン電池。
【請求項１２】
請求項１～６のいずれか一項に記載の炭素前駆体材料を得る方法であって：
－　コールタール及び／又は石油系原料、又はコールタール系及び／又は石油系ピッチを提供するステップと、
－　それぞれ原料ベースの蒸留留分又はピッチベースの蒸留留分を得るために適合させた第１の減圧蒸留プロセスを前記原料又は前記ピッチに対して行うステップと、
－　続いて、前記炭素前駆体材料である蒸留残渣を得るために適合させた第２の減圧蒸留プロセスを前記蒸留留分に対して行うステップと、
を含む、方法。

【請求項１３】
提供される前記コールタール系ピッチが８０～１３０℃のMettler軟化点を有し、及び／又は提供される前記石油系ピッチが８０～１３０℃のMettler軟化点を有し、得られる前記蒸留留分がピッチベースである、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記蒸留留分が原料ベースであり、３００～３７０℃の蒸留範囲の軽質アントラセン油である蒸留留分、又は３５０～５５０℃の蒸留範囲のピレン油である、又は３００℃～５５０℃の蒸留範囲の重質芳香族油である蒸留留分を得るために、前記第１の減圧蒸留プロセスを適合させる、請求項１２に記載の方法。
【請求項１５】
１３０～３００℃Mettlerの軟化点を有する石油系ピッチを前記蒸留残渣に加えるステップをさらに含む、請求項１２～１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
黒鉛電極又は炭素電極の製造方法であって：
－ コーティングされる多数の粒子を提供することと、
－ 請求項１～６のいずれか一項に記載の炭素前駆体材料を用いて前記粒子のコーティング及び／又は結合を行うことと、
－ さらに、黒鉛電極又は炭素電極を形成するための成形及び黒鉛化若しくは炭素化を行うこととを含む、
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、炭素前駆体材料に関する。
【０００２】
さらに、本発明は、そのような炭素前駆体材料の製造方法に関する。
【０００３】
特に、本発明は、一般に、炭素被覆粒子のためのコーティング材料として、又は電気アーク炉のための黒鉛電極、及びアルミニウム製造のための炭素アノードの製造におけるバインダー及び／又は含浸材料としての、このような炭素前駆体材料の使用に関する。
【０００４】
さらに、本発明は、このような炭素前駆体材料でできた粒子コーティングを有する電極材料を含む電極、特に電池電極に関する。
【背景技術】
【０００５】
背景
リチウムイオン電池中に使用される市販の負極材料は、従来、黒鉛をベースとしているが、酸化ケイ素、金属ケイ素、ケイ素合金、及び炭素若しくは黒鉛とケイ素、スズなどをベースとする材料との複合材料をベースとするものも増えている。
【０００６】
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ピッチ及び石油系ピッチを使用して炭素で被覆される。適切なコーティングを得るための多数の方法が知られている。典型的には、電極材料の粒子表面へのコーティングの塗布は、ピッチを有機溶媒中に溶解させること、又は粉砕した微細ピッチ粉末を水中に分散させることと、この溶液又は懸濁液を上記粒子と混合することと、混合物を乾燥させた後、それを不活性ガス雰囲気中６００℃～１３００℃の高温で熱処理することとによる、いずれかの湿式プロセスで行われる。また、微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。次に、混合物を、不活性ガス雰囲気中で加熱して、ピッチを溶融させて、最終的に高温で炭化され必要に応じて黒鉛化される表面層を形成する。

【０００７】
当技術分野において周知の第１の問題は、従来の炭素コーティングは、必ずしも電極粒子の表面上に均一に分布するとは限らず、そのため、ＢＥＴ表面積を減少させ、電池電解質でぬれる電気化学的に活性な表面積を減少させ、電解質に対する電極材料の反応性を低下させるために必要な粒子表面の完全な被覆のために、比較的多量の、すなわち部分的に比較的厚い炭素の膜が必要となることである。低表面積の炭素コーティングにより、充電損失が減少し、セルの安全性が改善され、及び充電／放電サイクリング安定性が改善されることによって、電極粒子の電気化学的パラメーターが改善される。しかしながら、粒子表面に形成される炭素は、粒子コアよりも電極材料の可逆容量に対する寄与が少なく、炭素層の厚さは、リチウムイオンのバルク中への挿入速度にも影響を与えるので、より薄いコーティングが好ましい。なんらかの理論に言及するものではないが、粒子表面の良好なぬれ及び含浸を示すコーティング材料を使用する場合に、薄く均一なコーティングが期待される。
【０００８】
第２の問題は、コールタール及び石油化学的供給源から誘導される典型的なピッチは、炭素の小さな粒子を含有するが、形成されるコーティング層の品質に有害となる金属不純物も含有することである。これらの粒子不純物は、通常はキノリン不溶性物質（ＱＩ含有量）として測定され、これはピッチ品質の指標になる。良好な炭素膜品質を得るために、ＱＩ含有量は少なくなるべきである。さらに、鉄、銅、及び亜鉛のような一部の金属粒子不純物によって、リチウムイオンセルにおける安全性の問題が生じる。ＱＩ及びＴＩ値によって反映される不溶性成分は、特に、ピッチをＴＨＦ、トルエン、キシレン、又はヘキサンのような有機溶媒中に溶解させ次にその溶液を被覆される粒子状基材と混合する湿式コーティングプロセスの場合に不都合となる。
【０００９】
典型的な石油系供給源は、コールタールよりも粒子不純物が少なく、通常は微量金属含有量も少ないことが知られている。同時に、典型的なコールタール系製品は、コークス値、熱安定性、及び引火点がより高く、すなわち、不活性ガス雰囲気下での熱処理による前駆体の炭化後の炭素収率がより高く、高温において前駆体を処理する場合の安全性も改善される。これは、石油系供給源の場合、加熱中に芳香族コア構造から開裂しうる高度のアルキル残基を有する成分の分子構造と関連していることが多い。
【００１０】
さらに、温室効果ガスの放出を軽減するために溶鉱炉から離れていく鉄鋼生産の変化によって、コールタールピッチの原料としてのコールタールの有用性は、将来大幅に低下するであろうし、結果として高品質のコールタールの有用性も低下するであろう。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
以上を考慮して、本発明の目的は、新規炭素前駆体材料を提供することである。
【００１２】
さらに、本発明の目的は、電池電極を製造するための黒鉛粒子のコーティングのための新規コーティング材料を提供することである。
【００１３】
特に、本発明の目的は、薄いコーティング層が典型的には数十ナノメートルの厚さとなるための適切な特性を有するコーティング材料を提供することである。
【００１４】
本発明の別の目的は、電池電極を製造するための黒鉛粒子の表面において形成される炭素コーティング層の品質を向上させるコーティング材料を提供することである。
【００１５】
別の目的は、水ベースの電極製造プロセスにおける使用に適したピッチベースの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定性の問題を軽減し、特定の充電損失を減少させ、充電／放電サイクリング安定性を高めることである。
【００１７】
さらに、本発明の一般的な目的は、供給の安全保障を高めることができ、電池電極、特にＬｉ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求を満たす、コールタールピッチベースのコーティングの代替物を提供することである。
【００１８】
本発明の別の一般的な目的は、同様のコークス値及び軟化点、並びに電池電極、特にＬｉイオン電池の同様の加工及び性能が得られる、代替のピッチベースのコーティングを提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１９】
概要
本発明による第１の態様では、蒸留物からの蒸留残渣を含む炭素前駆体材料であって、上記蒸留物が、コールタール及び／又は石油系原料の蒸留留分、又はコールタール系若しくは石油系ピッチの蒸留留分であり、上記蒸留残渣が、７０～１２０℃Mettlerの間の軟化点と、１２％未満、好ましくは８％未満、より好ましくは５％未満のトルエン不溶分とを有する、炭素前駆体材料が提供される。
【００２０】
第２の態様では、本発明は、電気アーク炉のための黒鉛電極、及びアルミニウム製造のための炭素アノードの製造におけるバインダー及び／又は含浸材料として使用される上記炭素前駆体材料の使用を提供する。
【００２１】
第３の態様では、本発明は、電池電極の製造のための炭素被覆粒子のコーティング材料及び／又は結合剤としての上記炭素前駆体材料の使用を提供する。
【００２２】
本発明による第４の態様では、変換された炭素前駆体材料を含む電気アーク炉のための黒鉛電極、又はアルミニウム製造のための炭素アノードが提供される。
【００２３】
第５の態様では、変換された炭素前駆体材料を含む電池電極、及びそのような電極を含むリチウムイオン電池が提供される。
【００２４】
本発明による第６の態様では、炭素前駆体材料を得る方法であって：
－　コールタール及び／又は石油系原料、又はコールタール系及び／又は石油系ピッチを提供するステップと、
－　上記原料又は上記ピッチに対して第１の減圧蒸留プロセスを行い、それによって原料ベースの蒸留留分又はピッチベースの蒸留留分を得るステップと、
－　続いて、上記蒸留留分に対して第２の減圧蒸留プロセスを行い、それによって上記炭素前駆体材料である蒸留残渣を得るステップと、
を含む方法。
【発明を実施するための形態】
【００２５】
詳細な説明
本発明による第１の態様では、蒸留物からの蒸留残渣を含む炭素前駆体材料であって、上記蒸留物が、コールタール及び／又は石油系原料の蒸留留分、又はコールタール系及び／又は石油系ピッチの蒸留留分であり、上記蒸留残渣が、７０～１２０℃Mettlerの間、好ましくは８０～１００℃Mettlerの間の軟化点と、１２％未満、好ましくは８％未満、より好ましくは５％未満のトルエン不溶分とを有する、炭素前駆体材料が提供される。

【００２６】
この炭素前駆体材料は、特に、炭素の薄層を有する電極材料のコーティングに適しており、その理由は、これは、コールタールピッチ又は石油ピッチの蒸留から誘導される蒸留留分の残渣を含み、したがって固体微粒子を実質的に含まず、結果としてキノリン不溶分が２％未満、好ましくは１％未満となるからである。さらに、このような残渣は、典型的には微量金属含有量が少ない。低軟化点及び適合させた溶融粘度と、アスファルテン及び樹脂含有量によって特徴づけられる芳香族成分が多いこととの組み合わせによって、粒子表面のぬれ及び含浸を改善することができ、熱処理中に平滑で均一な炭素コーティングを得ることができる。
【００２７】
高いコーキング値によって、炭素層を高い収率で形成することができ、炭化プロセスで形成される揮発性物質の量が限定され、高い炭素収率が実現される。揮発性物質の量が限定されることで、コーティングの多孔度が低下し、次にこれによってＢＥＴ比表面積（ＢＥＴ　ＳＳＡ）の減少が制限される。
【００２８】
炭素前駆体の高い芳香族含有量によって、最終コーティング層の炭素の形態及び密度が改善される。このようにして、少ない量の炭素及び炭素前駆体を用いて、薄い層厚さにおいて均一なコーティング及び完全な表面被覆が実現される。これによって、黒鉛化条件下で容易に黒鉛化する炭素の形態が得られる。
【００２９】
溶融状態において高引火点及び低粘度であるため、炭素前駆体材料は、液体状態での粒子の直接コーティング又は直接結合及びコーティングにも適切となる。この場合、強力ミキサー又は流動床によって粒子を流動化させながら、新しく製造した炭素前駆体材料を、粒子中に直接吹き付けて、コーティング、又は凝集及びコーティングを行うことができる。或いは、例えば強力混合ユニットによって、溶融した炭素前駆体材料と粒子とを激しく混合することによって、炭素前駆体材料を分散させることができる。
【００３０】
本発明の一実施形態では、蒸留残渣は、１２％未満、好ましくは８％未満、より好ましくは５％未満のトルエン不溶分、及び／又は２％未満、好ましくは１％未満のキノリン不溶分、及び／又は１２％未満のベータ樹脂含有量、及び／又は１０～３０％の窒素下でのＴＧＡ（窒素N_2中１０００℃における残渣、単位％）を有する。好ましくは、蒸留残渣は、８％未満のトルエン不溶分、及び２％未満のキノリン不溶分、及び１２％未満のベータ樹脂含有量を有する。さらにより好ましくは、炭素前駆体は、５％未満のトルエン不溶分、１％未満のキノリン不溶分、及び５％未満のベータ樹脂含有量を有することができ、これによって、トルエン不溶分が少ないと溶解性が改善されるので、溶媒ベースのコーティングプロセスにおける黒鉛粒子のコーティング材料としてのその適用性が向上しうる。
【００３１】
本発明の一実施形態では、蒸留留分は、ＤＩＮ５１７５７に準拠して測定して１．００～１．３ｇ／ｃｍ３の間の密度、ＤＩＮ５３０１９に準拠して測定して５０～７０００ｍＰａｓの間の８０℃における粘度、及びＤＩＮ５１９２０に準拠して測定して４０～７０℃の間の軟化点を有することができる。
【００３２】
本発明による特定の一実施形態では、蒸留留分は、アントラセン油及び／又はピレン油及び／又は重質芳香族油であり、好ましくは３００～３７０℃の蒸留範囲の軽質アントラセン油蒸留留分、又は３５０～５５０℃の蒸留範囲のピレン油、又は３００℃～５５０℃の蒸留範囲の重質芳香族油である。このような高沸点蒸留物を用いて、蒸留前の反応ステップにおけるさらなる処理によって、第２の蒸留中の残渣の収率をさらに増加させることができた。
【００３３】
別の特定の一実施形態では、蒸留留分はピッチベースの蒸留留分であり、ここで、出発

物質として使用されるコールタール系ピッチは８０～１３０℃Mettlerの軟化点を有し、及び／又は出発物質として使用される石油系ピッチは８０～１３０℃Mettlerの軟化点を有する。

【００３４】

本発明による別の一実施形態では、炭素前駆体材料は、１３０～３００℃Mettlerの軟化点を有するコールタール系及び／又は石油系ピッチをさらに含むことができる。この場合、炭素前駆体材料は、蒸留残渣と、１３０～３００℃Mettlerの軟化点を有するコールタール系及び／又は石油系ピッチとの混合物であってよい。粒子コーティング用途を考慮すると、軟化点が１２０℃よりも高い場合、炭素前駆体を乾燥させて、乾式粒子コーティングプロセスに使用される微粒子まで粉砕することができる。

【００３５】

好ましくは、炭素前駆体材料は、１４０℃において５０００mＰａ．ｓ未満の溶融粘度を有することができる。このように低い溶融粘度によって、粒子表面のぬれ及び含浸が向上し、これによって粒子表面において均一に分布する炭素の薄膜が実現される。表面のぬれ及び含浸の向上によって、幾何学的粒子表面の良好な被覆率だけでなく、マイクロポア及びメソポアの良好な被覆率も得られ、典型的には粒子表面において見ることができる粗さも得られる。

【００３６】

本発明の一実施形態では、ＳＡＲＡ法（ＡＳＴＭ　Ｄ２００７に準拠した粘土ゲル吸収クロマトグラフィー法Clay-Gel Absorption Chromatographic Method）によって測定して少なくとも７５％、好ましくは８５重量％を超えるアスファルテンの少なくともの濃度を有する炭素前駆体材料を使用することができ、それによってそれぞれのコークス値を増加させることができる。上記ピッチによって、電極材料表面の緻密（低多孔度）で均一な炭素コーティングが保証され、電解質に対する表面反応性も低下し、電池電解質に直接接触する電極材料の表面積が減少し、さらに、電池セル電極中の電極材料の良好な電気伝導性及び粒子接触も得られる。

【００３７】

本発明による別の一実施形態では、炭素前駆体材料は、Ｂ［ａ］Ｐ含有量が９０００ｐｐｍ未満、及び／又は米国環境保護庁（US Environmental Protection Agency）（ＥＰＡ）に準拠した１６　ＥＰＡ－ＰＡＨ　ｓｕｍ（多環式芳香族炭化水素（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon））が９％未満となりうる。十分小さいＢ［ａ］Ｐ含有量及び／又は１６　ＥＰＡ－ＰＡＨ　ｕｍは、純コールタール由来のピッチと比較して環境への優しさが改善されることは明らかである。

【００３８】

さらなる一実施形態では、炭素前駆体材料は、少なくとも４０％ALCAN、又はより好ましくは少なくとも５０％ALCANのコークス収率を有することができる。炭化プロセス中に炭素前駆体材料は炭素に変換されるので、十分高いコークス収率であれば、炭化プロセス中に形成される揮発分がより少ないために、得られる黒鉛粒子の多孔度が高くなることを回避できる。電極粒子表面における固体電解質中間相の形成に有利な形態で緻密な炭素層を形成することができる。さらに、粒子表面において形成される炭素膜の性質及び品質は、電気化学的に活性な電極表面積が電池セルの電解質に直接接触することに加えて、充電損失にも影響を与える。

【００３９】

一実施形態では、炭素前駆体材料は、ALCAN方法（ＤＩＮ　５１９０５）に準拠して４０～６０％のコークス収率、及び窒素下で１０～３０％の間のＴＧＡ残渣を有することができ、それによって粒子表面のぬれ及び含浸を改善することができる。高い炭素収率及び組成によって、電極粒子表面において有効な固体電解質中間相の形成に有利な形態で緻密な炭素層を形成することができる。さらに、炭素前駆体は、高融点石油ピッチと混合して、有利な炭素形態に影響を与える補足的成分を加えるのに適切となりうる。

【００４０】

さらなる一実施形態では、炭素前駆体材料は、少なくとも２４０℃、好ましくは少なくとも２６０℃の引火点を有することができ、高温混合プロセスに必要となりうるので、安全要求に準拠してピッチを加工することができる。

【００４１】

特定の一実施形態では、炭素前駆体材料は、本明細書全体にわたって記載されるように蒸留残渣のみを含むことができる。

【００４２】

本発明の別の特定の一実施形態では、炭素前駆体材料は１２０℃Mettlerを超える軟化点を有することができる。粒子コーティング用途を考慮すると、１２０℃を超える軟化点であれば、乾式粒子コーティングプロセスに使用される微粒子まで炭素前駆体を粉砕することができる。この場合、炭素前駆体材料は、蒸留残渣と、１３０～３００℃Mettlerの軟化点を有するコールタール系及び／又は石油系ピッチとの混合物であってよい。蒸留残渣対ピッチの比率は、３：１～１：４、好ましくは２：１～１：２、さらにより好ましくは１：１～１：２であってよい。

【００４３】

本発明の特定の一実施形態では、炭素前駆体材料は、黒鉛、ケイ素、酸化ケイ素、又はそれらの炭素質複合材料のような電極材料の粒子に炭素表面層のコーティング及び／又は結合を形成するために使用することができ、それによって炭素質粉末材料又は粉末を得ることができる。

【００４４】

上記の炭素前駆体材料を使用することで、少ない前駆体量で、電池電極中、特にリチウムイオン電池の負極中に使用される電極材料粒子の表面に、薄く均一な炭素のコーティング層が形成される。

【００４５】

本発明による一態様では、粒子の炭素コーティングとして使用される変換された炭素前駆体材料を含む電池電極が提供される。このような炭素コーティングによって、電極中の電極材料として使用される６m^2／ｇのＢＥＴ　ＳＳＡ及び１５ミクロンの平均粒度を有する球状の天然黒鉛に対して、７重量％のピッチ量でＢＥＴ比表面積を少なくとも４０％減少させることができる。被覆された天然黒鉛（ＢＥＴ　３m^2／ｇ）を含む電極のクーロン効率は、９０％を超えるまで増加させることができる。

【００４６】

さらに、本発明は、電池電極中に使用される凝集炭素含有複合粒子の製造、電気アーク炉のための黒鉛電極、及びアルミニウム製造のための炭素アノードの製造におけるバインダー及び／又は含浸材料としての、本明細書全体にわたって記載される炭素前駆体材料の使用を提供する。

【００４７】

本発明によると、本明細書全体にわたって記載される炭素前駆体材料を得る方法であって：

－　コールタール及び／又は石油系原料、又はコールタール系の及び／又は石油系ピッチを提供するステップと、

－　それぞれ原料ベースの蒸留留分又はピッチベースの蒸留留分を得るために適合させた第１の減圧蒸留プロセスを上記原料又は上記ピッチに対して行うステップと、

－　続いて、上記炭素前駆体材料である蒸留残渣を得るために適合させた第２の減圧蒸留プロセスを前記蒸留留分に対して行うステップと、

を含む方法が提供される。

【００４８】

第１の減圧蒸留プロセスは、２００～３８０℃の間の温度において０．０５～２５０ｍｂａｒの間の圧力で行うことができる。

【００４９】

蒸留物から蒸留残渣を得るために適合させた第２の減圧蒸留プロセスは、２５０～３３

０℃の間の温度において０．１～２０ｍｂａｒの間の圧力で行うことができる。
【００５０】
本発明の一実施形態では、ＤＩＮ　５１９０６によって測定して１２重量％未満のトルエン不溶分、及び／又はＤＩＮ　５１９２１に準拠して測定して２重量％未満のキノリン不溶分を有する蒸留残渣を得るために、第１及び第２の減圧蒸留プロセスを適合させる。
【００５１】
本発明の別の一実施形態では、ＡＳＴＭ　Ｄ３１０４に準拠して測定して７０～１２０℃の間のMettler軟化点、及びＡＳＴＭ　Ｄ４７１５に準拠して測定して４０～６０％のAlcanコーキング値を有する蒸留残渣を得るために、第１の及び第２の減圧蒸留プロセスを適合させる。
【００５２】
本発明の一実施形態では、蒸留留分は、ＤＩＮ５１７５７に準拠して測定して１．００～１．３ｇ／ｃｍ3の間の密度、ＤＩＮ５３０１９に準拠して測定して５０～７０００ｍＰａｓの間の８０℃における粘度、及びＤＩＮ５１９２０に準拠して測定して４０～７０℃の間の軟化点を有することができる。
【００５３】
本発明の特定の一実施形態では、蒸留留分はピッチベースの蒸留留分であり、ここで、出発物質として使用されるコールタール系ピッチは８０～１３０℃Mettlerの軟化点を有し、及び／又は出発物質として使用される石油系ピッチは８０～１３０℃Mettlerの軟化点を有し、これによって、第２の減圧蒸留ステップ後に８０～１２０℃Mettlerの軟化点を有する蒸留残渣が得られる。この場合、第１の減圧蒸留プロセスは、２８０～３８０℃の間の温度において、０．０５～３０ｍｂａｒの圧力で行うことができる。
【００５４】
本発明による方法の好ましい一実施形態では、コールタールの減圧蒸留によって８０～１３０℃のMettler軟化点を有するコールタール系ピッチが得られる。
【００５５】
好ましくは、例えば熱分解燃料油、芳香族分解残油（aromatic cracker bottom oil）、又は流動接触分解デカント油（fluid catalytic cracker decant oil）、ガス油、又はその他の重質芳香族石油系ストリームのような石油系材料の減圧蒸留によって、８０～１３０℃の軟化点を有する石油系ピッチが得られる。
【００５６】
本発明の別の特定の一実施形態では、蒸留留分は原料ベースであり、３００～３７０℃の蒸留範囲の軽質アントラセン油である蒸留留分、又は３５０～５５０℃の蒸留範囲のピレン油、若しくは３００℃～５５０℃の蒸留範囲の重質芳香族油である蒸留留分が得られるように、第１の減圧蒸留プロセスを適合させる。この場合、第１の減圧蒸留プロセスは、２００～３８０℃の間の温度において、５０～２５０ｍｂａｒの間の圧力で行うことができる。
【００５７】
本発明による一実施形態では、約１２０℃を超える軟化点に到達させるために、蒸留残渣は溶融状態で石油系又はコールタール系ピッチと混合することができ、それによって乾式粒子コーティングプロセスに使用される微粒子までの粉砕が可能となる。特に、蒸留残渣は、１３０～３００℃Mettlerの軟化点を有する石油系ピッチと混合することができる。
【００５８】
蒸留残渣の収率を増加させることを目的とする本発明によるさらなる一実施形態では、第２の減圧蒸留プロセスを行う前に、蒸留留分は、２５０℃を超え、好ましくは３００℃を超え、好ましくは３５０℃を超える温度において空気中で熱処理することができる。熱反応によって、重合及び縮合反応が開始し、これは、有機化酸化物、酸素、三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、アルミニウム塩、酸性ゼオライト、又は超酸のような触媒の存在下でさらに加速させることができる。

【００５９】
本明細書全体にわたって記載される方法は、電池電極の製造の一部であってよいし、又は電気アーク炉のための黒鉛電極、若しくはアルミニウム製造のための炭素アノードの製造の一部であってよい。上記方法は、コーティングされる多数の粒子を提供することと、炭素前駆体材料を用いて粒子のコーティング及び／又は結合を行うことと、さらに、黒鉛電極又は炭素電極を形成するための成形及び黒鉛化若しくは炭素化を行うこととを含むことができる。
【００６０】
本発明による方法の利点は、ＳＡＲＡによって測定される炭素コーティング前駆体のアスファルテン量を、周知のコールタール系電池電極コーティング前駆体と同様のレベルに維持できることである。さらに、別のピッチの性質は、周知のコールタールコーティング前駆体と比較して低下しない場合がある。同時に、上記生成物のレオロジー、ぬれ、及び含浸特性のために、炭素の薄層による粒子のコーティングのための炭素前駆体として、又は電気アーク炉中の鉄鋼生産のための電極本体の製造のための含浸前駆体としての使用に理想的となる。
【００６１】
さらなる利点は、このような方法によって、炭素前駆体材料のコークス値を、高いレベルで維持することができ、例えば、７０～１２０℃Mettlerの軟化点において少なくとも４０％ALCAN、又は１００℃Mettlerを超える軟化点において少なくとも５０％に維持することができることである。
【００６２】
本発明の一実施形態では、第１及び／又は第２の減圧蒸留プロセスステップは、０．１～４００ｍｂａｒの間、好ましくは０．１～２５０ｍｂａｒの間の真空レベル、及び２００～４００℃の間、好ましくは２８０～３７０℃の間の温度で行われる。
【００６３】
本発明による方法によって、１２％未満のトルエン不溶分、２％未満のキノリン不溶分、及び１２％未満のベータ樹脂含有量、又はさらには５％未満のトルエン不溶分、１％未満のキノリン不溶分、及び５％未満のベータ樹脂含有量を有する蒸留残渣を得ることができる。
【００６４】
本発明による方法によって、蒸留残渣中の少ない二次キノリン不溶分量によって、粒子表面に薄く均一なコーティングを形成するための潜在的な中間相形成の厳格な制御及び防止が可能となる。
【００６５】
以下の表は、本発明の一実施形態による炭素前駆体材料配合物の２つの例、すなわち、（ｉ）本明細書全体にわたって記載される蒸留物残渣のみを含む炭素前駆体材料、及び（ｉｉ）４５．５％の蒸留物残渣と５４．５％の石油系ピッチとを含む炭素前駆体材料を示している。
【００６６】

【表１】

			蒸留物 残渣	45.5%の蒸留物 残渣 + 54.5% 石油系ピッチ
SPM	DIN 51920	[℃]	87.7	147.6
TI	DIN 51906	[%]	3.5	17.3
QI	DIN 51921	[%]	0.92	0.8
ベータ樹脂		[%]	2.58	16.5
ALCAN	DIN 51905	[%]	48.9	58.5
灰分	DIN 51922	[%]	0.02	0.01
SARA分析	ASTM D2007			
アスファルテン		[%]	87.9	90.2
樹脂		[%]	11.5	8.1
ベンゾ[a]ピレン 含有量		[ppm]	8223	3638
16 EPA-PAH sum		[%]	8.7	3.9
動的溶融粘度	DIN 53019	[mPa.s]	CC27	CC27

【００６７】

【表２】

120 ℃			2592	
140 ℃			339	
160 ℃			86	
180 ℃			33	20140
200 ℃			17	3400
220 ℃				841
240 ℃				282
260 ℃				120
重量減	TGA	[%]		
150 ℃			0.1	0.0
230 ℃			0.3	0.2
270 ℃			0.6	0.5
360 ℃			13.4	7.6
440 ℃			75.1	39.6
520 ℃			82.4	58.7
600 ℃			82.7	59.9
750 ℃			83.3	60.8
900 ℃			83.6	61.2
1000 ℃			83.9	61.5

【００６８】

以下の表は、本明細書において使用される生成物パラメーターの分析手順の概要を示している。

【００６９】

【表３】

分析	単位	規格/方法
軟化点、Mettler	^{0}C	ASTM D3104
キノリン不溶性物質、QI	(重量)%	DIN 51921
トルエン不溶性物質、TI	(重量)%	DIN 51906
ベータ樹脂	(重量)%	TI-QIの計算
コークス収率(値)、ALCAN	(重量)%	ASTM D4715
灰分(900 ℃)	(重量)%	ASTM D2415
ベンゾ[a]ピレン含有量	ppm	ISO 18287
16 EPA-PAH sum	(重量)%	ISO 18287
引火点(小規模平衡)	℃	ISO 3679
120 ℃-260℃の温度における動的溶融粘度	mPa.s	ASTM D5018
SARA (最終点)		ASTM D2007
-アスファルテン	(重量)%	
-樹脂	(重量)%	

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/051685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B32/05 H01M4/00
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

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 262 043 A (BOENIGK WINFRIED [DE] ET AL) 16 November 1993 (1993-11-16) claims 1-19; examples 1-7	1,2,4-16
X	EP 0 957 150 A1 (CARBOCHIMICA S P A [IT]) 17 November 1999 (1999-11-17) claims 1-19; examples 1-6	1-3,5-11
X	WO 2009/142807 A2 (GRAFTECH INT HOLDINGS INC [US]; MILLER DOUGLAS J [US] ET AL.) 26 November 2009 (2009-11-26) paragraph [0044] - paragraph [0049]; claims 1-12	1,3-5, 7-11

-/--

[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
4 May 2023	16/05/2023

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	Sevillano Rodriguez

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/051685

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DOSHLOV O I ET AL: "Producing anode binders by compounding", COKE AND CHEMISTRY, ALLERTON PRESS, NEW YORK, US, vol. 58, no. 1, 14 April 2015 (2015-04-14), pages 32-38, XP035482330, ISSN: 1068-364X, DOI: 10.3103/S1068364X15010020 [retrieved on 2015-04-14] page 32, left-hand column, paragraph 3 - page 34, right-hand column, paragraph 8 page 35, left-hand column, paragraph 1 - page 37, right-hand column, paragraph 6 -----	7-11,16

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/051685

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5262043 A	16-11-1993	AT 110765 T	15-09-1994
		DE 4112955 A1	22-10-1992
		DK 0510315 T3	03-10-1994
		EP 0510315 A1	28-10-1992
		ES 2034934 T1	16-04-1993
		GR 920300121 T1	16-03-1993
		JP 3105997 B2	06-11-2000
		JP H05125366 A	21-05-1993
		US 5262043 A	16-11-1993
EP 0957150 A1	17-11-1999	NONE	
WO 2009142807 A2	26-11-2009	BR PI0912780 A2	13-10-2015
		CN 102037099 A	27-04-2011
		DK 2285936 T3	06-08-2018
		EP 2285936 A2	23-02-2011
		ES 2674374 T3	29-06-2018
		JP 2011521072 A	21-07-2011
		PL 2285936 T3	31-08-2018
		TR 201807928 T4	21-06-2018
		US 2009288983 A1	26-11-2009
		WO 2009142807 A2	26-11-2009

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

フロントページの続き

,MC,ME,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,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,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
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８
(72)発明者　クント，クリストファー
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
(72)発明者　クラーズ，ジョリス
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８
(72)発明者　デヌー，ブラム
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８

Ｆターム（参考）　4G146　AA01 AB01 AC25A AC25B AD23 AD24 BA22 BA24 BB08 BC32B BC38B
5H050　AA07 AA19 BA17 CB02 CB07 CB11 EA08 FA18 HA01 HA14