(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118510721 A
(43)申请公布日 2024.08.16

(21)申请号 202380016009.9
(22)申请日 2023.01.24
(30)优先权数据
22152935.7 2022.01.24 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/051685 2023.01.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/139288 EN 2023.07.27
(71)申请人 雨碳有限公司
地址 比利时泽尔扎特
申请人 雨碳德国有限公司
(72)发明人 M·斯帕尔 C·库恩特
J·克拉斯 B·德诺
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 郭辉
(51)Int.Cl.
C01B 32/05(2006.01)
H01M 4/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

改进的碳前体材料

(57)摘要

提供了一种碳前体材料,其包含来自馏出物的蒸馏残余物,所述馏出物为基于煤焦油和/或石油的原料的馏分、或基于煤焦油和/或基于石油的沥青的馏分,其中蒸馏残余物具有在70℃与120℃之间的梅特勒软化点。此外,本发明提供了碳前体材料作为粘合剂和/或浸渍材料在制造电弧炉用石墨电极和铝生产用碳阳极中的用途,和/或碳前体材料作为用于制造电池电极的碳涂覆的颗粒的涂层材料的用途。此外,本发明提供了一种用于获得碳前体材料的方法,该方法包括以下步骤:提供基于煤焦油和/或石油的原料、或基于煤焦油和/或基于石油的沥青,将原料或沥青暴露于第一真空蒸馏工艺中,由此获得基于原料的馏分或基于沥青的馏分,随后将所述馏分暴露于第二真空蒸馏工艺中,由此获得为所述碳前体材料的蒸馏残余物。

CN 118510721 A

1.一种碳前体材料,其包含来自馏出物的蒸馏残余物,所述馏出物为基于煤焦油和/或石油的原料的馏分、或基于煤焦油和/或基于石油的沥青的馏分,其中所述蒸馏残余物具有在70℃与120℃之间的如根据ASTM D3104测量的梅特勒软化点和按重量计小于8%的如通过DIN 51906测量的甲苯不溶物含量(TI)。

2.根据权利要求1所述的碳前体材料,其中,所述蒸馏残余物具有40%至60%的如根据ASTM D4715测量的Alcan焦化值。

3.根据权利要求1中任一项所述的碳前体材料,其中,所述蒸馏残余物具有按重量计小于8%的如通过DIN 51906测量的甲苯不溶物含量(TI)和按重量计小于2%的如根据DIN 51921测量的喹啉不溶物含量(QI)和按重量计小于11%的如由TI-QI计算的β-树脂含量。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的碳前体材料,其中,所述馏分是蒸馏范围为300℃至370℃的轻质蒽油、或者蒸馏范围为350℃至550℃的芘油、或者蒸馏范围为300℃至550℃的重质芳香族油。

5.根据权利要求1至3中任一项所述的碳前体材料,其中,所述馏分是基于沥青的馏分,其中用作起始材料的所述基于煤焦油的沥青具有80℃至130℃的梅特勒软化点和/或用作起始材料的所述基于石油的沥青具有80℃至130℃的梅特勒软化点。

6.根据上述权利要求中任一项所述的碳前体材料,其另外包含具有130℃至300℃的梅特勒软化点的基于煤焦油和/或基于石油的沥青。

7.根据上述权利要求中任一项所述的碳前体材料作为粘合剂和/或浸渍材料在制造电池电极中所用的含碳复合材料颗粒、制造电弧炉用石墨电极和铝生产用碳阳极中的用途。

8.根据上述权利要求中任一项所述的碳前体材料作为用于制造电池电极的碳涂覆的颗粒的涂层材料的用途。

9.一种电弧炉用石墨电极或铝生产用碳阳极,其包含转化的根据权利要求1至6中任一项所述的碳前体材料。

10.一种电池电极,其包含转化的根据权利要求1至6中任一项所述的碳前体材料。

11.一种锂离子电池,其包含根据权利要求10所述的电极。

12.一种用于获得根据权利要求1至6中任一项所述的碳前体材料的方法,所述方法包括以下步骤:

-提供基于煤焦油和/或石油的原料,或者基于煤焦油和/或基于石油的沥青,

-将所述原料或所述沥青暴露于第一真空蒸馏工艺中,所述工艺适用于分别获得基于原料的馏分或基于沥青的馏分,

-随后将所述馏分暴露于第二真空蒸馏工艺中,所述工艺适用于获得为所述碳前体材料的蒸馏残余物。

13.根据权利要求12所述的方法,其中,所提供的基于煤焦油的沥青具有80℃至130℃的梅特勒软化点,和/或其中所提供的基于石油的沥青具有80℃至130℃的梅特勒软化点,并且其中所获得的馏分是基于沥青的。

14.根据权利要求12所述的方法,其中,所述馏分是基于原料的,并且其中所述第一真空蒸馏工艺适用于获得是蒸馏范围为300℃至370℃的轻质蒽油的馏分,或者是蒸馏范围为350℃至550℃的芘油或蒸馏范围为300℃至550℃的重质芳香族油的馏分。

15.根据权利要求12至14中任一项所述的方法,其另外包括向所述蒸馏残余物中添加

具有130℃至300℃的梅特勒软化点的基于石油的沥青的步骤。

16.一种用于制造石墨或碳电极的方法,所述方法包括:

-提供许多待涂覆颗粒

-使用根据上述权利要求1至6中任一项所述的碳前体材料涂覆和/或粘合这些颗粒,

-进一步进行成型并且石墨化或碳化,以形成石墨或碳电极。

改进的碳前体材料

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及一种碳前体材料。

[0002] 此外,本发明涉及一种用于生产这种碳前体材料的方法。

[0003] 更具体地,本发明总体上涉及这种碳前体材料作为涂层材料用于碳涂覆的颗粒的用途,或作为粘合剂和/或浸渍材料在制造电弧炉用石墨电极和铝生产用碳阳极中的用途。

[0004] 此外,本发明涉及电极、更具体是电池电极,这些电极包括具有颗粒涂层的电极材料,该颗粒涂层由这种碳前体材料制成。

背景技术

[0005] 市场上供应的用于锂离子电池的负极材料常规地基于石墨,但也越来越多地基于以下:氧化硅,金属硅,硅合金,以及碳或石墨与基于硅、锡等材料的复合材料。

[0006] 这些负极材料中的许多种都涂覆有碳,使用基于煤焦油和石油的沥青作为前体。已知许多方法来获得合适的涂层。典型地,将涂层施用在电极材料颗粒表面以湿法通过以下步骤进行:将沥青溶解在有机溶剂中,或者将研磨的精细沥青粉末分散在水中,将溶液或悬浮液与颗粒混合,并干燥混合物,之后在惰性气体气氛中在600℃-1300℃的高温下对其进行热处理。还使用干涂方法,其中将精细研磨的沥青与电极材料颗粒混合。然后在惰性气体气氛中加热混合物,以使沥青熔融并形成表面层,最终在高温下将该表面层碳化并石墨化(如需要)。

[0007] 本领域中已知的第一个问题是,常规碳涂层并不总是均匀分布在电极颗粒表面,因此需要相对高量的碳,即需要部分相对厚的碳膜,以完全覆盖降低BET表面积、被电池电解质润湿的电化学活性表面积和电极材料对电解质的反应性所需要的颗粒表面。通过降低电荷损失、改进电池单元安全性和充电/放电循环稳定性,低表面积的碳涂层改进了电极颗粒的电化学参数。然而,由于在颗粒表面处形成的碳相比于颗粒核对电极材料的可逆容量的贡献较小,并且由于碳层的厚度还影响锂离子插入本体的速率,因此较薄的涂层是优选的。在不参考任何理论的情况下,当使用示出对颗粒表面的良好润湿和浸渍的涂层材料时,预期薄的均匀的涂层。

[0008] 第二个问题是源自煤焦油和石化来源的典型沥青含有小颗粒的碳,还含有对所形成的涂层的品质不利的金属杂质。这些颗粒杂质通常以喹啉不溶物(QI含量)的形式测量,这是沥青品质的指示。要获得良好的碳膜品质,QI含量应该是低的。此外,一些金属颗粒杂质(像铁、铜和锌)引起锂离子电池单元的安全性问题。由QI和TI值反映的不溶成分特别对湿涂方法来说是不利的,湿涂方法中沥青溶解在有机溶剂(像THF、甲苯、二甲苯或已烷)中,然后将溶液与待涂覆的微粒基材混合。

[0009] 已知的是,相比于煤焦油,典型的基于石油的来源具有更低含量的颗粒杂质,通常其微量金属含量也较低。同时,典型基于煤焦油的产品的焦炭值、热稳定性和闪点较高,即在惰性气体气氛下通过热处理使前体碳化后,碳产率会高,并且在高温下加工前体时的安全性也更提高。这通常与成分的分子结构有关,在基于石油的来源的情况下,分子结构具有

较多的烷基部分,这些烷基部分在加热过程中可以从芳香族核结构上裂解出来。

[0010] 此外,随着钢铁生产变得逐渐减少使用高炉以减少温室气体的排放,作为煤焦油沥青原料的煤焦油的可用性今后将显著减少,并且因此高品质煤焦油的可用性也将减少。

[0011] 鉴于上述情况,本发明的目的是提供一种新型碳前体材料。

[0012] 此外,本发明的目的是提供一种用于涂覆石墨颗粒以制造电池电极的新型涂层材料。

[0013] 更具体地,本发明的目的是提供一种涂层材料,该材料具有产生厚度典型地为几十纳米的薄涂层的适当特征。

[0014] 本发明的另一目的是提供一种涂层材料,该材料提高在用于制造电池电极的石墨颗粒表面处形成的碳涂层的品质。

[0015] 另一目的是提供一种基于沥青的碳涂层,该涂层适用于基于水的电极制造方法。

[0016] 另一目的是减少锂离子电池单元中的安全性问题和比电荷损失,以及提高充电/放电循环稳定性。

[0017] 此外,本发明的总体目的是提供一种基于煤焦油沥青的涂层的替代品,该替代品允许提高供应安全性并且满足在电池电极(特别是Li离子电池)制造中用作烃涂层材料的必要要求。

[0018] 本发明的另一总体目的是提供一种基于沥青的涂层的替代品,该替代品产生类似的焦炭值和软化点、以及类似的电池电极(特别是Li离子电池)的加工和性能。

发明内容

[0019] 在根据本发明的第一方面,提供了一种碳前体材料,该材料包含来自馏出物的蒸馏残余物,所述馏出物为基于煤焦油和/或石油的原料的馏分、或者基于煤焦油或基于石油的沥青的馏分,其中该蒸馏残余物具有在70℃与120℃之间的梅特勒(Mettler)软化点和小于12%、优选小于8%、并且更优选小于5%的甲苯不溶物含量。

[0020] 在第二方面,本发明提供了该碳前体材料在电弧炉用石墨电极和铝生产用碳阳极的制造中用作粘合剂和/或浸渍材料的用途。

[0021] 在第三方面,本发明提供了该碳前体材料作为用于制造电池电极的碳涂覆的颗粒的涂层材料和/或粘合材料的用途。

[0022] 在根据本发明的第四方面,提供了一种电弧炉用石墨电极或铝生产用碳阳极,其包含转化的碳前体材料。

[0023] 在第五方面,提供了一种包含转化的碳前体材料的电池电极,以及包含这种电极的锂离子电池。

[0024] 在根据本发明的第六方面,一种用于获得碳前体材料的方法,该方法包括以下步骤:

-提供基于煤焦油和/或石油的原料,或者基于煤焦油和/或基于石油的沥青,

-将原料或沥青暴露于第一真空蒸馏工艺中,由此获得基于原料的馏分或基于沥青的馏分,

-随后将所述馏分暴露于第二真空蒸馏工艺中,由此获得为所述碳前体材料的蒸馏残余物。

具体实施方式

[0025] 在根据本发明的第一方面,提供了一种碳前体材料,该材料包含来自馏出物的蒸馏残余物,所述馏出物为基于煤焦油和/或石油的原料的馏分、或者基于煤焦油和/或基于石油的沥青的馏分,其中该蒸馏残余物具有在70℃与120℃(梅特勒)、优选在80℃与100℃(梅特勒)之间的软化点和小于12%、优选小于8%、并且更优选小于5%的甲苯不溶物含量。

[0026] 这种碳前体材料特别适合于用薄层碳涂覆电极材料,因为该碳前体材料包含源自蒸馏煤焦油沥青或石油沥青的馏分的残余物,因此该残余物基本上不含固体精细颗粒,使得喹啉不溶物含量低于2%、并且优选低于1%。此外,这种残余物典型地具有低的痕量金属含量。低软化点和适配的熔体粘度,连同大量的芳香族成分(由沥青质和树脂含量表征)允许改进颗粒表面的润湿和浸渍,并且在热处理期间产生光滑且均匀的碳涂层。

[0027] 高焦化值允许以高产率形成碳层,这限制碳化过程中形成的挥发性物质的量,并且达到高碳产率。受限的挥发性物质的量降低了涂层的孔隙率,这进而限制了BET比表面积(BET SSA)的减少。

[0028] 碳前体的高芳香族含量改进了碳形态和最终涂层的密度。以这种方式,用少量的碳和碳前体以薄层厚度实现均匀涂层和完全表面覆盖。这导致在石墨化条件下容易石墨化的碳形态。

[0029] 高闪点和熔融态下的低粘度可能使得碳前体材料还适合于在液态下直接涂覆或直接粘合并涂覆颗粒。在此情况下,新生产的碳前体材料可以直接喷洒在待涂覆或者待团聚并涂覆的颗粒上,同时通过强力混合机或流化床对这些颗粒进行流化。可替代地,可以通过将熔融碳前体材料与颗粒强力混合、例如通过强力混合单元对碳前体材料进行分散。

[0030] 在本发明的实施例中,蒸馏残余物具有小于12%、优选小于8%、并且更优选小于5%的甲苯不溶物含量,和/或小于2%、优选小于1%的喹啉不溶物含量和/或小于12%的β-树脂含量,和/或10%至30%的氮气下的TGA(1000℃下在氮气(N_2)中、按%计的残余物)。优选地,蒸馏残余物具有小于8%的甲苯不溶物含量,和小于2%的喹啉不溶物含量和小于12%的β-树脂含量。甚至更优选地,碳前体可以具有小于5%的甲苯不溶物含量、小于1%的喹啉不溶物含量和小于5%的β-树脂含量,这可以提高其在基于溶剂的涂覆方法中作为用于石墨颗粒的涂层材料的适用性,因为较低的甲苯不溶物含量提高溶解度。

[0031] 在本发明的实施例中,馏分可以具有在1.00至1.3g/cm3之间的如根据DIN51757测量的密度、在50与7000mPas之间的如根据DIN53019测量的80℃下的粘度、和在40℃与70℃之间的如根据DIN51920测量的软化点。

[0032] 在根据本发明的具体实施例中,馏分是蒽油和/或芘油和/或重质芳香族油,优选蒸馏范围为300℃至370℃的轻质蒽油馏分、或者蒸馏范围为350℃至550℃的芘油、或者蒸馏范围为300℃至550℃的重质芳香族油。使用这种高沸点馏出物,在蒸馏之前的反应步骤中的进一步处理可以进一步提高第二次蒸馏中的残余物产率。

[0033] 在另一个具体实施例中,馏分是基于沥青的馏分,其中用作起始材料的基于煤焦油的沥青具有80℃至130℃(梅特勒)的软化点和/或用作起始材料的基于石油的沥青具有80℃至130℃(梅特勒)的软化点。

[0034] 在另一个根据本发明的实施例中,碳前体材料可以另外包含具有130℃至300℃梅特勒软化点的基于煤焦油和/或基于石油的沥青。在此情况下,碳前体材料可以是蒸馏残余

物和具有130℃至300℃梅特勒软化点的基于煤焦油和/或基于石油的沥青的混合物。考虑到颗粒涂覆应用,高于120℃的软化点可以允许对碳前体进行干燥并研磨成用于干燥颗粒涂覆过程中的精细颗粒。

[0035] 优选地,碳前体材料可以具有140℃下小于5000mPa.s的熔体粘度。这种低熔体粘度增强了颗粒表面的润湿和浸渍,使得碳薄膜均匀分布在颗粒表面。表面润湿和浸渍的增强产生对几何颗粒表面、还有微孔和介孔以及典型地可以在颗粒表面上发现的粗糙的良好覆盖。

[0036] 在本发明的实施例中,可以使用包含按重量计至少75%、优选高于85%的如通过SARA方法(根据ASTM D2007的粘土凝胶吸收色谱法)测量的浓度的沥青质的碳前体材料,使得焦炭值相应地增加。沥青确保了电极材料表面有致密(低孔隙率)均匀的碳涂层,降低了对电解质的表面反应性和电极材料与电池电解质直接接触的表面积,并且此外确保了电池单元电极中电极材料具有良好的电导率和颗粒接触。

[0037] 在另一个根据本发明的实施例中,碳前体材料可以具有小于9000ppm的B[a]P含量,和/或低于9%的16EPA-PAH(根据US环境保护局(EPA)的多环芳香族烃)总和。相比于源自纯煤焦油的沥青,足够低的B[a]P含量和/或16EPA-PAH总和显然导致环境友好性提高。

[0038] 在另外的实施例中,碳前体材料可以具有至少40%(ALCAN)、或更优选至少50%(ALCAN)的焦炭产率。随着碳前体材料在碳化过程期间转化为碳,由于在碳化过程期间形成较少挥发物,所以足够高的焦炭产率允许避免所得石墨颗粒的高孔隙率。可以形成致密的碳层,其形态有利于在电极颗粒表面处形成有效的固体电解质界面。此外,除了与电池单元的电解质直接接触的电化学活性电极表面积之外,颗粒表面处形成的碳膜的性质和品质也影响电荷损失。

[0039] 在实施例中,碳前体材料可以具有40%-60%的根据ALCAN方法(DIN 51905)的焦炭产率和在10%与30%之间的氮气下的TGA残余物,这导致颗粒表面的改进的润湿和浸渍。这种高碳产率和组成可以形成致密的碳层,其形态有利于在电极颗粒表面处形成有效的固体电解质界面。此外,碳前体可能合适与高熔点石油沥青混合,并且添加影响有利碳形态的补充成分。

[0040] 在另外的实施例中,碳前体材料可以具有至少240℃、优选至少260℃的闪点,这允许根据热混合过程中可能需要的安全性要求来加工沥青。

[0041] 在具体实施例中,碳前体材料可以仅包含如贯穿本文所述的蒸馏残余物。

[0042] 在本发明的另一个具体实施例中,碳前体材料可以具有高于120℃(梅特勒)的软化点。考虑到颗粒涂覆应用,高于120℃的软化点可以允许将碳前体研磨成用于干燥颗粒涂覆过程中的精细颗粒。在此情况下,碳前体材料可以是蒸馏残余物和具有130℃至300℃梅特勒软化点的基于煤焦油和/或基于石油的沥青的混合物。蒸馏残余物与沥青的比可以为3:1至1:4、优选2:1至1:2、并且甚至更优选1:1至1:2。

[0043] 在本发明的具体实施例中,碳前体材料可以用于用碳表面层涂覆和/或粘合电极材料(像石墨、硅、氧化硅、或其含碳复合材料)的颗粒,由此获得含碳的粉状材料或粉末。

[0044] 碳前体材料的使用以低的前体量在电池电极、特别是锂离子电池负极中所用的电极材料颗粒的表面处形成薄且均匀的碳涂层。

[0045] 在根据本发明的一个方面,提供了一种电池电极,该电池电极包含用作颗粒的碳

涂层的转化的碳前体材料。对于BET SSA为6m^2/g且平均粒度为15微米的用作电极中的电极材料的球形天然石墨而言,这种碳涂层在7wt.%的沥青量下可以使BET比表面积减少至少40%。含有涂覆的天然石墨(BET 3m^2/g)的电极的库伦效率可以提高超过90%。

[0046] 此外,本发明提供了如贯穿本文所述的碳前体材料作为粘合剂和/或浸渍材料在制造电池电极中所用的聚集的含碳复合材料颗粒中、在制造电弧炉用石墨电极和铝生产用碳阳极中的用途。

[0047] 根据本发明,提供了一种用于获得如贯穿本文所述的碳前体材料的方法,该方法包括以下步骤:

-提供基于煤焦油和/或石油的原料,或者基于煤焦油和/或基于石油的沥青,

-将所述原料或所述沥青暴露于第一真空蒸馏工艺中,所述工艺适用于分别获得基于原料的馏分或基于沥青的馏分,

-随后将所述馏分暴露于第二真空蒸馏工艺中,该工艺适用于获得为所述碳前体材料的蒸馏残余物。

[0048] 第一真空蒸馏工艺可以在200℃-380℃之间的温度下、在0.05-250毫巴之间的压力下发生。

[0049] 适用于从馏出物获得蒸馏残余物的第二真空蒸馏工艺可以在250℃-330℃之间的温度下、在0.1-20毫巴之间的压力下发生。

[0050] 在本发明的实施例中,第一和第二真空蒸馏工艺适用于获得具有按重量计小于12%的如通过DIN 51906测量的甲苯不溶物含量和/或按重量计小于2%的如根据DIN 51921测量的喹啉不溶物含量的蒸馏残余物。

[0051] 在本发明的另一个实施例中,第一和第二真空蒸馏工艺适用于获得具有在70℃与120℃之间的如根据ASTM D3104测量的梅特勒软化点和为40%至60%的如根据ASTM D4715测量的Alcan焦化值的蒸馏残余物。

[0052] 在本发明的实施例中,馏分可以具有在1.00至1.3g/cm3之间的如根据DIN51757测量的密度、在50与7000mPas之间的如根据DIN53019测量的80℃下的粘度、和在40℃与70℃之间的如根据DIN51920测量的软化点。

[0053] 在本发明的具体实施例中,馏分是基于沥青的馏分,其中用作起始材料的基于煤焦油的沥青具有80℃至130℃(梅特勒)的软化点和/或用作起始材料的基于石油的沥青具有80℃至130℃(梅特勒)的软化点,由此在第二真空蒸馏步骤后产生具有80℃至120℃(梅特勒)软化点的蒸馏残余物。在此情况下,第一真空蒸馏工艺可以在280℃-380℃之间的温度下、在0.05-30毫巴之间的压力下发生。

[0054] 在根据本发明的方法的优选实施例中,梅特勒软化点为80℃-130℃的基于煤焦油的沥青是通过对煤焦油进行真空蒸馏获得的。

[0055] 优选地,软化点为80℃-130℃的基于石油的沥青是通过对基于石油的材料进行真空蒸馏获得的,基于石油的材料例如像热解燃料油、芳香族裂化器底油、或流体催化裂化器滗析油、瓦斯油或其他重质芳香族的基于石油的流。

[0056] 在本发明的另一个具体实施例中,馏分是基于原料的,并且第一真空蒸馏工艺适用于获得是蒸馏范围为300℃至370℃的轻质蒽油的馏分,或者是蒸馏范围为350℃至550℃的芘油或蒸馏范围为300℃至550℃的重质芳香族油的馏分。在此情况下,第一真空蒸馏工

艺可以在200℃-380℃之间的温度下、在50-250毫巴之间的压力下发生。

[0057] 在根据本发明的实施例中,蒸馏残余物可以在熔融态下与基于石油或煤焦油的沥青混合,以达到高于约120℃的软化点,由此可以将其研磨成用于干燥颗粒涂覆方法中的精细颗粒。更具体地,蒸馏残余物可以与具有130℃至300℃梅特勒软化点的基于石油的沥青混合。

[0058] 在根据本发明的目标在于提高蒸馏残余物产率的另外的实施例中,在暴露于第二真空蒸馏工艺之前,可以在高于250℃、优选高于300℃、优选高于350℃的温度下在空气中对馏分进行热处理。热反应引发聚合和缩合反应,在像有机过氧化物、氧气、三氯化铝、三氟化硼、铝盐、酸性沸石或超强酸等催化剂的存在下,这些反应可以进一步加快。

[0059] 如贯穿本文所述的方法可以是电池电极的制造的一部分、或者可以是电弧炉用石墨电极或铝生产用碳阳极的制造的一部分。所述方法可以包括提供许多待涂覆的颗粒,使用碳前体材料来涂覆和/或粘合这些颗粒,进一步进行成型并且石墨化或碳化,以形成石墨或碳电极。

[0060] 根据本发明的方法的益处是,该方法可以允许将碳涂层前体的沥青质的量(如通过SARA测量)保持在与已知的基于煤焦油的电池电极涂层前体相比类似的水平。此外,与已知的煤焦油涂层前体相比,其他沥青特性可以不降低。同时,所述产品的流变、润湿和浸渍特性使得该产品理想地用作碳前体用于用碳薄层涂覆颗粒,或用作浸渍前体用于在电弧炉中制造钢铁生产用电极体。

[0061] 另外的益处是,这种方法可以使碳前体材料的焦炭值保持在高水平,例如,在70℃-120℃(梅特勒)的软化点下为至少40%(ALCAN),或者在高于100℃(梅特勒)的软化点下为至少50%。

[0062] 在本发明的实施例中,第一和/或第二真空蒸馏工艺步骤在0.1与400毫巴之间、优选0.1与250毫巴之间的真空度下,并且在200℃与400℃之间、优选280℃与370℃之间的温度下进行。

[0063] 根据本发明的方法可以产生具有小于12%的甲苯不溶物含量、小于2%的喹啉不溶物含量和小于12%的β-树脂含量的蒸馏残余物,或者甚至小于5%的甲苯不溶物含量、小于1%的喹啉不溶物含量和小于5%的β-树脂含量的蒸馏残余物。

[0064] 根据本发明的方法允许严格控制并防止由于蒸馏残余物中少量次要喹啉不溶物而可能形成的中间相,从而在颗粒表面处形成薄的均匀的涂层。

[0065] 下表说明了根据本发明实施例的碳前体材料配制品的两个实例,即(i)仅含有如贯穿本文所述的馏出物残余物的碳前体材料,以及(ii)含有45.5%的馏出物残余物和54.5%的基于石油的沥青的碳前体材料:

			馏出物残余物	45.5%的馏出物残余物 +54.5%的基于石油的沥青
SPM	DIN 51920	[°C]	87.7	147.6
TI	DIN 51906	[%]	3.5	17.3
QI	DIN 51921	[%]	0.92	0.8
β-树脂		[%]	2.58	16.5
ALCAN	DIN 51905	[%]	48.9	58.5
灰分	DIN 51922	[%]	0.02	0.01
SARA 分析	ASTM D2007			
沥青质		[%]	87.9	90.2
树脂		[%]	11.5	8.1
苯并[a]芘的含量		[ppm]	8223	3638
16 EPA-PAH 总和		[%]	8.7	3.9
动态熔体粘度	DIN 53019	[mPa.s]	CC27	CC27
120 °C			2592	
140 °C			339	
160 °C			86	
180 °C			33	20140
200 °C			17	3400
220 °C				841
240 °C				282
260 °C				120
重量损失	TGA	[%]		
150 °C			0.1	0.0
230 °C			0.3	0.2
270 °C			0.6	0.5
360 °C			13.4	7.6
440 °C			75.1	39.6
520 °C			82.4	58.7
600 °C			82.7	59.9
750 °C			83.3	60.8
900 °C			83.6	61.2
1000 °C			83.9	61.5

[0066] 下表提供了如本文中使用的产物参数分析程序的概述：

分析	单位	规范/方法
软化点，梅特勒	°C	ASTM D3104
喹啉不溶物，QI	%（按重量计）	DIN 51921
甲苯不溶物，TI	%（按重量计）	DIN 51906
β-树脂	%（按重量计）	计算 TI-QI
焦炭产率（值），ALCAN	%（按重量计）	ASTM D4715
灰分（900°C）	%（按重量计）	ASTM D2415
苯并[a]芘的含量	ppm	ISO 18287
16 EPA-PAH 总和	%（按重量计）	ISO 18287
闪点（小规模平衡）	°C	ISO 3679
动态熔体粘度 在 120°C-260°C 的温度下	mPa.s	ASTM D5018
SARA（最终产品）		ASTM D2007
-沥青质	%（按重量计）	
-树脂	%（按重量计）	