(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0142480
(43) 공개일자 2024년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01B 32/05* (2017.01) *H01M 10/052* (2010.01)
*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
*H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C01B 32/05* (2017.08)
*H01M 10/052* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7028307
(22) 출원일자(국제) 2023년01월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/051685
(87) 국제공개번호 WO 2023/139288
국제공개일자 2023년07월27일
(30) 우선권주장
22152935.7 2022년01월24일
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
**스파르 미카엘**
벨기에 9060 젤자테 브레데카이 18
**쿤트 크리스토퍼**
독일 44579 카스트롭-라욱셀 케쿨레슈트라쎄 30
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**리앤목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 탄소 전구체 물질**

## (57) 요 약

증류물로부터 증류 잔류물을 포함하는 탄소 전구체 물질이 제공되며, 상기 증류물은 콜타르 및/또는 석유-기반 원료의 또는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치의 증류물 분획이고, 여기서, 증류 잔류물은 70 내지 120℃(메틀러)의 연화점을 갖는다. 또한, 본 발명은 전기 아크로(electric arc furnace)용 흑연 전극 및 알루미늄 생산용 탄소 애노드의 제조에서 결합제 및/또는 함침 물질로서의 탄소 전구체 물질의 용도, 및/또는 배터리 전극의 제조를 위한 탄소-코팅된 입자에 대한 코팅 물질로서의 탄소 전구체 물질의 용도를 제공한다. 또한, 본 발명은 탄소 전구체 물질을 수득하기 위한 프로세스로서, 콜타르 및/또는 석유-기반 원료, 또는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치를 제공하는 단계, 원료 또는 피치를 제1 진공 증류 프로세스에 노출시키고, 이에 의해 원료-기반 증류물 분획 또는 피치-기반 증류물 분획을 수득하는 단계, 후속하여 상기 증류물 분획을 제2 진공 증류 프로세스에 노출시키고, 이에 의해 상기 탄소 전구체 물질인 증류 잔류물을 수득하는 단계를 포함하는, 프로세스를 제공한다.

(52) CPC특허분류
***H01M 4/133*** (2013.01)
***H01M 4/583*** (2013.01)
***H01M 4/625*** (2013.01)
*Y02E 60/10* (2020.08)
(72) 발명자
**클라에스 요리스**
벨기에 9060 젤자테 브레데카이 18
**데누 브람**
벨기에 9060 젤자테 브레데카이 18

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

증류물로부터의 증류 잔류물을 포함하는 탄소 전구체 물질로서, 상기 증류물은 콜타르 및/또는 석유-기반 원료의, 또는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치의 증류물 분획이고, 상기 증류 잔류물은 ASTM D3104에 따라 측정된 70 내지 120℃의 메틀러 연화점(Mettler softening point) 및 DIN 51906에 의해 측정된 8 중량% 미만의 톨루엔 불용분 함량(TI)을 갖는, 탄소 전구체 물질.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 증류 잔류물이 ASTM D4715에 따라 측정된 40 내지 60%의 알칸(Alcan) 코킹 값을 갖는, 탄소 전구체 물질.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 증류 잔류물이 DIN 51906에 의해 측정된 8 중량% 미만의 톨루엔 불용분 함량(TI) 및 DIN 51921에 따라 측정된 2 중량% 미만의 퀴놀린 불용분 함량(QI) 및 TI-QI로부터 계산된 11 중량% 미만의 베타-수지 함량을 갖는, 탄소 전구체 물질.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 증류물 분획이 300 내지 370℃의 증류 범위를 갖는 경질 안트라센 오일, 또는 350 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 피렌 오일, 또는 300℃ 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 중질 방향족 오일인, 탄소 전구체 물질.

### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 증류물 분획이 피치-기반 증류물 분획이고, 출발 물질로서 사용되는 콜타르-기반 피치는 80 내지 130℃의 메틀러 연화점을 갖고/갖거나, 출발 물질로서 사용되는 석유-기반 피치는 80 내지 130℃의 메틀러 연화점을 갖는, 탄소 전구체 물질.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 130 내지 300℃의 메틀러 연화점을 갖는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치를 추가로 포함하는, 탄소 전구체 물질.

### 청구항 7

배터리 전극에 사용되는 탄소-함유 복합 입자의 제조에서, 전기 아크로(electric arc furnace)용 흑연 전극 및 알루미늄 생산용 탄소 애노드의 제조에서 결합제 및/또는 함침 물질로서의 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 탄소 전구체 물질의 용도.

### 청구항 8

배터리 전극의 제조를 위한 탄소 코팅된 입자에 대한 코팅 물질로서의 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 탄소 전구체 물질의 용도.

### 청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 전환된 탄소 전구체 물질을 포함하는, 전기 아크로용 흑연 전극 또는 알루미늄 생산용 탄소 애노드.

### 청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 전환된 탄소 전구체 물질을 포함하는 배터리 전극.

**청구항 11**

제10항에 따른 전극을 포함하는 리튬-이온 배터리.

**청구항 12**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 탄소 전구체 물질을 수득하기 위한 프로세스로서,

- 콜타르 및/또는 석유-기반 원료, 또는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치를 제공하는 단계,

- 원료 또는 피치를, 각각 원료-기반 증류물 분획 또는 피치-기반 증류물 분획을 수득하기에 적합한 제1 진공 증류 프로세스에 노출시키는 단계,

- 후속하여, 상기 증류물 분획을 상기 탄소 전구체 물질인 증류 잔류물을 수득하기에 적합한 제2 진공 증류 프로세스에 노출시키는 단계를 포함하는, 프로세스.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 제공된 콜타르-기반 피치가 80 내지 130℃의 메틀러 연화점을 갖고/갖거나 제공된 석유-기반 피치가 80 내지 130℃의 메틀러 연화점을 갖고, 수득된 증류물 분획이 피치-기반인, 프로세스.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 증류물 분획이 원료-기반이고, 제1 진공 증류 프로세스가 300 내지 370℃의 증류 범위를 갖는 경질 안트라센 오일인 증류물 분획, 또는 350 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 피렌 오일인 증류물 분획, 또는 300℃ 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 중질 방향족 오일을 수득하기에 적합한, 프로세스.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 증류 잔류물에 130 내지 300℃(메틀러)의 연화점을 갖는 석유-기반 피치를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 프로세스.

**청구항 16**

흑연 또는 탄소 전극을 제조하기 위한 프로세스로서,

- 코팅될 다수의 입자를 제공하는 단계,

- 상기 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 탄소 전구체 물질을 사용하여 입자를 코팅 및/또는 결합시키는 단계,

- 흑연 또는 탄소 전극을 형성하기 위해 추가로 성형 및 흑연화 또는 탄화시키는 단계를 포함하는, 프로세스.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 일반적으로 탄소 전구체 물질에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 이러한 탄소 전구체 물질을 생산하기 위한 프로세스에 관한 것이다.

[0003] 더욱 구체적으로, 본 발명은 일반적으로 탄소 코팅된 입자에 대한 코팅 물질로서, 또는 전기 아크로(electric arc furnace)용 흑연 전극 및 알루미늄 생산용 탄소 애노드의 제조에서 결합제 및/또는 함침 물질로서의 이러한 탄소 전구체 물질의 용도에 관한 것이다.

[0004] 또한, 본 발명은 이러한 탄소 전구체 물질로 제조된 입자 코팅을 갖는 전극 물질을 포함하는 전극, 더욱 구체적으로 배터리 전극에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0005] 리튬-이온 배터리에 사용되는 상업적으로 공급되는 음극 물질은 통상적으로 흑연을 기반으로 하지만, 점점 더 실리콘 옥사이드, 금속 실리콘, 실리콘 합금, 및 탄소 또는 흑연과 실리콘, 주석 등을 기반으로 하는 물질의 복합체도 기반으로 한다.

[0006] 이러한 많은 음극 물질은 전구체로서 콜타르- 및 석유-기반 피치를 사용하여 탄소로 코팅된다. 적합한 코팅을 수득하기 위한 다수의 프로세스가 공지되어 있다. 전형적으로, 전극 물질 입자 표면에 코팅을 적용하는 것은 피치를 유기 용매에 용해시키거나 밀링된 미세 피치 분말을 물에 분산시키고, 용액 또는 현탁액을 입자와 혼합하고, 이를 불활성 가스 분위기에서 600℃ 내지 1300℃의 상승된 온도에서 열처리하기 전에 혼합물을 건조시킴으로써 습식 프로세스로 수행된다. 또한, 미세하게 밀링된 피치가 전극 물질 입자와 혼합되는 건식-코팅 프로세스가 사용된다. 이어서, 혼합물은 불활성 가스 분위기에서 가열되어 피치를 용융시키고, 표층을 형성하며, 이는 마지막으로 상승된 온도에서 탄화되고 필요한 경우, 흑연화된다.

[0007] 당 분야에 공지된 첫 번째 문제는 통상적인 탄소 코팅이 전극 입자 표면에 걸쳐 항상 균질하게 분포되어 있지 않고, 그에 따라 BET 표면적, 배터리 전해질에 의해 습윤화된 전기화학적 활성 표면적, 및 전해질에 대한 전극 물질의 반응성을 감소시키는 데 필요한 입자 표면을 완전히 덮기 위해 상대적으로 높은 양, 즉, 부분적으로 상대적으로 두꺼운 탄소 막이 필요하다는 것이다. 낮은 표면적 탄소 코팅은 전하 손실을 감소시킴으로써 전극 입자의 전기화학적 파라미터를 개선시켜, 셀 안전성 및 충전/방전 사이클링 안정성을 개선시킨다. 그러나, 입자 표면에 형성된 탄소가 입자 코어에 비해 전극 물질의 가역적 용량에 덜 기여하고, 탄소 층의 두께가 또한 벌크 내로의 리튬 이온의 삽입률에 영향을 미치기 때문에, 더 얇은 코팅이 바람직하다. 어떠한 이론도 언급하지 않지만, 입자 표면의 양호한 습윤 및 함침을 나타내는 코팅 물질을 사용하는 경우 얇은 균질한 코팅이 예상된다.

[0008] 두 번째 문제는 콜타르 및 석유화학 공급원으로부터 유래된 전형적인 피치가 작은 탄소 입자뿐만 아니라 형성된 코팅 층의 품질에 유해한 금속 불순물을 함유한다는 것이다. 이러한 입자 불순물은 일반적으로 피치 품질에 대한 지표인 퀴놀린 불용성 물질(matter)(QI 함량)로서 측정된다. 우수한 탄소 막 품질을 수득하기 위해, QI 함량은 낮아야 한다. 또한, 철, 구리, 및 아연과 같은 일부 금속 입자 불순물은 리튬-이온 셀에서 안전성 문제를 야기한다. QI 및 TI 값에 의해 반영되는 불용성 구성성분은 특히 용액이 코팅될 미립자 기재와 혼합되기 전에 피치가 THF, 톨루엔, 크실렌 또는 헥산과 같은 유기 용매에 용해되는 습식 코팅 프로세스에 불리하다.

[0009] 전형적인 석유-기반 공급원은 일반적으로 또한 더 낮은 미량 금속 함량을 동반하는 콜타르에 비해 입자 불순물이 더 낮은 것으로 알려져 있다. 동시에, 전형적인 콜타르-기반 생성물은 더 높은 코크스 값, 열적 안정성, 및 인화점을 가지며, 즉, 불활성 가스 분위기 하에서 열처리에 의한 전구체의 탄화 후 탄소 수율은 더 높고, 상승된 온도에서 전구체를 가공할 때 안전성이 또한 개선된다. 이는 종종 석유-기반 공급원의 경우에 가열 동안 방향족 코어 구조로부터 절단될 수 있는 더 높은 정도의 알킬 잔기를 갖는 구성성분의 분자 구조와 관련이 있다.

[0010] 또한, 온실 가스의 방출을 감소시키기 위해 용광로(blast furnace)로부터 벗어나는 철강 생산의 변화와 함께, 콜타르 피치에 대한 원료로서 콜타르의 이용 가능성은 향후 유의하게 감소할 것이고, 결과적으로 또한 고품질의 콜타르의 이용 가능성이 유의하게 감소할 것이다.

[0011] 상기를 감안할 때, 본 발명의 목적은 신규한 탄소 전구체 물질을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 배터리 전극의 제조를 위한 흑연 입자 코팅용 신규한 코팅 물질을 제공하는 것이다.

[0013] 더욱 구체적으로, 본 발명의 목적은 전형적으로 수십 나노미터 두께의 얇은 코팅 층을 생성하기에 적절한 특성을 갖는 코팅 물질을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 배터리 전극의 제조를 위해 흑연 입자의 표면에 형성된 탄소 코팅 층의 품질을 향상시키는 코팅 물질을 제공하는 것이다.

[0015] 또 다른 목적은 물-기반 전극 제조 프로세스에 사용하기에 적합한 피치-기반 탄소 코팅을 제공하는 것이다.

[0016] 추가의 목적은 리튬-이온 셀에서 안전성 문제 및 특정 전하 손실을 감소시킬 뿐만 아니라 충전/방전 사이클링 안정성을 증가시키는 것이다.

[0017] 또한, 본 발명의 일반적인 목적은 증가된 공급 보장을 가능하게 하고 배터리 전극, 특히 Li-이온 배터리의 제조에서 탄화수소 코팅 물질로서 사용하기 위한 필요한 요건을 충족하는 콜타르 피치-기반 코팅에 대한 대체물을 제공하는 것이다.

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

## *발명의 내용*

[0019] 본 발명에 따른 제1 양태에서, 증류물로부터의 증류 잔류물을 포함하는 탄소 전구체 물질이 제공되며, 상기 증류물은 콜타르 및/또는 석유-기반 원료의, 또는 콜타르-기반 또는 석유-기반 피치의 증류물 분획이고, 증류 잔류물은 70 내지 120℃(메틀러)의 연화점, 및 12% 미만, 바람직하게는 8% 미만, 및 더욱 바람직하게는 5% 미만의 톨루엔 불용분 함량을 갖는다.

[0020] 제2 양태에서, 본 발명은 전기 아크로용 흑연 전극 및 알루미늄 생산용 탄소 애노드의 제조에서 결합제 및/또는 함침 물질로서 사용되는 탄소 전구체 물질의 용도를 제공한다.

[0021] 제3 양태에서, 본 발명은 배터리 전극의 제조를 위한 탄소-코팅된 입자에 대한 코팅 물질 및/또는 결합 물질로서의 탄소 전구체 물질의 용도를 제공한다.

[0022] 본 발명에 따른 제4 양태에서, 전환된 탄소 전구체 물질을 포함하는 전기 아크로용 흑연 전극 또는 알루미늄 생산용 탄소 애노드가 제공된다.

[0023] 제5 양태에서, 전환된 탄소 전구체 물질을 포함하는 배터리 전극뿐만 아니라 이러한 전극을 포함하는 리튬-이온 배터리가 제공된다.

[0024] 본 발명에 따른 제6 양태에서, 탄소 전구체 물질을 수득하기 위한 프로세스는

[0025] - 콜타르 및/또는 석유-기반 원료, 또는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치를 제공하는 단계,

[0026] - 원료 또는 피치를 제1 진공 증류 프로세스에 노출시키고, 이에 의해 원료-기반 증류물 분획 또는 피치-기반 증류물 분획을 수득하는 단계,

[0027] - 후속하여 상기 증류물 분획을 제2 진공 증류 프로세스에 노출시키고, 이에 의해 상기 탄소 전구체 물질인 증류 잔류물을 수득하는 단계를 포함한다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0028] 본 발명에 따른 제1 양태에서, 증류물로부터의 증류 잔류물을 포함하는 탄소 전구체 물질이 제공되며, 상기 증류물은 콜타르 및/또는 석유-기반 원료의, 또는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치의 증류물 분획이고, 증류 잔류물은 70 내지 120℃(메틀러)의 연화점, 바람직하게는 80 내지 100℃(메틀러)의 연화점, 및 12% 미만, 바람직하게는 8% 미만, 및 더욱 바람직하게는 5% 미만의 톨루엔 불용분 함량을 갖는다.

[0029] 이러한 탄소 전구체 물질은 특히 얇은 탄소 층을 갖는 전극 물질의 코팅에 적합한데, 이는 콜타르 피치 또는 석유 피치의 증류로부터 유래된 증류물 분획의 잔류물을 포함하고, 이에 따라, 고체 미세 입자가 실질적으로 존재하지 않고, 2% 미만, 및 바람직하게는 1% 미만의 퀴놀린 불용분 함량을 초래하기 때문이다. 또한, 이러한 잔류물은 전형적으로 낮은 미량 금속 함량을 갖는다. 아스팔텐 및 수지 함량을 특징으로 하는 많은 수의 방향족 구성성분과 조합된 낮은 연화점 및 적합한 용융 점도는 입자 표면의 개선된 습윤 및 함침을 가능하게 하고, 열처리 동안 매끄럽고 균질한 탄소 코팅을 생성시킨다.

[0030] 높은 코킹 값은 탄소 층을 높은 수율로 형성하여 탄화 프로세스에서 형성되는 휘발성 물질의 양을 제한하고 높은 탄소 수율에 도달하게 한다. 제한된 양의 휘발성 물질은 코팅의 다공도를 감소시키고, 이는 결과적으로 BET 비표면적(BET SSA)의 감소를 제한한다.

[0031] 탄소 전구체의 높은 방향족 함량은 최종 코팅 층의 탄소 형태 및 밀도를 개선시킨다. 이러한 방식으로, 적은 양의 탄소 및 탄소 전구체로 얇은 층 두께에서 균질한 코팅 및 완전한 표면 커버리지(coverage)가 달성된다. 이는 흑연화 조건 하에 용이하게 흑연화되는 탄소 형태를 초래한다.

[0032] 용융 상태에서 높은 인화점 및 낮은 점도는 탄소 전구체 물질을 또한 직접 코팅 또는 직접 결합 및 액체 상태의 입자의 코팅에 적합하게 할 수 있다. 이러한 경우에, 새로 생성된 탄소 전구체 물질은 입자가 인텐시브 믹서(intensive mixer) 또는 유동층에 의해 유동화되는 동안 코팅되거나 응집되고 코팅될 입자에 직접 분무될 수 있다. 대안적으로, 탄소 전구체 물질은 예를 들어, 인텐시브 혼합 유닛(intensive mixing unit)에 의해, 용융된 탄소 전구체 물질과 입자의 인텐시브 혼합에 의해 분산될 수 있다.

[0033] 본 발명의 구현예에서, 증류 잔류물은 12% 미만, 바람직하게는 8% 미만, 및 더욱 바람직하게는 5% 미만의 톨루엔 불용분 함량 및/또는 2% 미만, 바람직하게는 1% 미만의 퀴놀린 불용분 함량 및/또는 12% 미만의 베타-수지 함량, 및/또는 10 내지 30%의 질소 하의 TGA(질소, $N_2$ 중 1000℃에서의 잔류물, %)를 갖는다. 바람직하게는, 증류 잔류물은 8% 미만의 톨루엔 불용분 함량, 및 2% 미만의 퀴놀린 불용분 함량 및 12% 미만의 베타-수지 함량을

갖는다. 더욱 더 바람직하게는, 탄소 전구체는 5% 미만의 톨루엔 불용분 함량, 1% 미만의 퀴놀린 불용분 함량 및 5% 미만의 베타-수지 함량을 가질 수 있으며, 이는, 낮은 톨루엔 불용분 함량이 용해도(solvability)를 개선시키기 때문에, 용매-기반 코팅 프로세스에서 흑연 입자에 대한 코팅 물질로서 이의 적용성을 향상시킬 수 있다.

[0034] 본 발명의 구현예에서, 증류물 분획은 DIN51757에 따라 측정된 1.00 내지 1.3 g/cm3의 밀도, DIN53019에 따라 측정된 50 내지 7000 mPas의 80℃에서의 점도, 및 DIN51920에 따라 측정된 40 내지 70℃의 연화점을 가질 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 특정 구현예에서, 증류물 분획은 안트라센 오일 및/또는 피렌 오일 및/또는 중질 방향족 오일, 바람직하게는 300 내지 370℃의 증류 범위를 갖는 경질 안트라센 오일 증류물 분획, 또는 350 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 피렌 오일, 또는 300℃ 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 중질 방향족 오일이다. 이러한 고비점 증류물을 사용하여, 증류 전 반응 단계에서의 추가 처리는 제2 증류에서 잔류물에 대한 수율을 추가로 증가시킬 수 있다.

[0036] 또 다른 특정 구현예에서, 증류물 분획은 피치-기반 증류물 분획이고, 출발 물질로서 사용되는 콜타르-기반 피치는 80 내지 130℃(메틀러)의 연화점을 갖고/갖거나 출발 물질로서 사용되는 석유-기반 피치는 80 내지 130℃(메틀러)의 연화점을 갖는다.

[0037] 본 발명에 따른 또 다른 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 130 내지 300℃(메틀러)의 연화점을 갖는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 경우, 탄소 전구체 물질은 증류 잔류물과 130 내지 300℃(메틀러)의 연화점을 갖는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치의 혼합물일 수 있다. 입자 코팅 적용에 비추어, 120℃ 초과의 연화점은 탄소 전구체가 건식 입자 코팅 프로세스에서 사용되는 미세 입자로 건조 및 밀링되게 할 수 있다.

[0038] 바람직하게는, 탄소 전구체 물질은 140℃에서 5000 mPa.s 미만의 용융 점도를 가질 수 있다. 이러한 낮은 용융 점도는 입자 표면의 습윤 및 함침을 향상시키고, 그에 따라 입자 표면에 균질하게 분포된 탄소의 박막이 달성된다. 향상된 표면 습윤 및 함침은 기하학적 입자 표면뿐만 아니라 마이크로 및 메조공극의 우수한 커버리지뿐만 아니라 입자 표면에서 통상적으로 발견될 수 있는 거칠기를 초래한다.

[0039] 본 발명의 구현예에서, SARA 방법(ASTM D2007에 따른 클레이-겔 흡수 크로마토그래피 방법)에 의해 측정된 적어도 75 중량%, 바람직하게는 85 중량% 초과의 농도의 아스팔텐을 포함하는 탄소 전구체 물질이 사용될 수 있으며, 이는 각각 코크스 값의 증가를 초래한다. 피치는 전극 물질 표면의 조밀한(낮은 다공도) 균질한 탄소 코팅을 보장하여 전해질에 대한 표면 반응성뿐만 아니라 배터리 전해질과 직접 접촉하는 전극 물질의 표면적을 낮추고 또한 배터리 셀 전극에서 전극 물질의 전기 전도도 및 입자 접촉을 양호하게 한다.

[0040] 본 발명에 따른 또 다른 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 9000 ppm 미만의 B[a]P 함량 및/또는 9% 미만의 16 EPA-PAH 총합(미국 환경 보호국(EPA)에 따른 폴리사이클릭 방향족 탄화수소)을 가질 수 있다. 충분히 낮은 B[a]P 함량 및/또는 16 EPA-PAH 총합은 순수한 콜타르 유래된 피치와 비교하여 분명히 개선된 환경 친화성을 초래한다.

[0041] 추가 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 적어도 40%(알칸(Alcan)), 또는 더욱 바람직하게는 적어도 50%(알칸)의 코크스 수율을 가질 수 있다. 탄소 전구체 물질이 탄화 프로세스 동안 탄소로 전환됨에 따라, 충분히 높은 코크스 수율은 탄화 프로세스 동안 형성된 더 적은 휘발성 물질로 인해 생성된 흑연 입자에서 높은 다공도를 회피할 수 있게 한다. 조밀한 탄소 층은 전극 입자 표면에서 효율적인 고체 전해질 계면의 형성에 유리한 형태로 형성될 수 있다. 또한, 입자 표면에 형성된 탄소 막의 성질 및 품질은 배터리 셀의 전해질과 직접 접촉하는 전기화학적 활성 전극 표면적 외에 전하 손실에도 영향을 미친다.

[0042] 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 알칸 방법(DIN 51905)에 따라 40 내지 60%의 코크스 수율 및 10 내지 30%의 질소 하에서의 TGA 잔류물을 가질 수 있어, 입자 표면의 개선된 습윤 및 함침을 야기할 수 있다. 높은 탄소 수율 및 조성은 전극 입자 표면에서 효율적인 고체 전해질 계면의 형성에 유리한 형태를 갖는 조밀한 탄소 층을 형성할 수 있다. 또한, 탄소 전구체는 고 용융 석유 피치와 혼합되고 유리한 탄소 형태에 영향을 미치는 상보적 구성성분을 첨가하는 데 적합할 수 있다.

[0043] 추가 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 적어도 240℃, 바람직하게는 적어도 260℃의 인화점을 가질 수 있어, 고온 혼합 프로세스에서 요구될 수 있는 바와 같은 안전 요건에 따라 피치를 가공하는 것을 허용한다.

[0044] 특정 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 본 명세서 전체에 걸쳐 기재된 바와 같이 증류 잔류물만을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 또 다른 특정 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 120℃(메틀러) 초과의 연화점을 가질 수 있다. 입자 코팅 적용에 비추어, 120℃(메틀러) 초과의 연화점은 탄소 전구체가 건조 입자 코팅 프로세스에서 사용되는 미세 입자로 밀링되게 할 수 있다. 이러한 경우, 탄소 전구체 물질은 증류 잔류물과 130 내지 300℃(메틀러)의 연화점을 갖는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치의 혼합물일 수 있다. 증류 잔류물 대 피치의 비는 3:1 내지 1:4, 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 및 더욱 더 바람직하게는 1:1 내지 1:2일 수 있다.

[0046] 본 발명의 특정 구현예에서, 탄소 전구체 물질은 흑연, 실리콘, 실리콘 옥사이드, 또는 이들의 탄소 함유 복합체와 같은 전극 물질의 입자를 탄소 표면 층으로 코팅 및/또는 결합시키고, 이에 의해 탄소질 분말형 물질 또는 분말을 수득하는 데 사용될 수 있다.

[0047] 탄소 전구체 물질의 사용은 낮은 전구체 양으로, 배터리 전극, 특히 리튬-이온 배터리의 음극에 사용되는 전극 물질 입자의 표면에 탄소의 얇고 균질한 코팅 층을 형성한다.

[0048] 본 발명에 따른 양태에서, 입자의 탄소 코팅으로서 사용되는 전환된 탄소 전구체 물질을 포함하는 배터리 전극이 제공된다. 이러한 탄소 코팅은 6 $m^2$/g의 BET SSA 및 전극에서 전극 물질로서 사용되는 15 미크론의 평균 입자 크기를 갖는 구형 천연 흑연에 대해 7 중량%의 피치 양에서 적어도 40%의 BET 비표면적 감소를 야기할 수 있다. 코팅된 천연 흑연(BET 3 $m^2$/g)을 함유하는 전극의 쿨롱 효율은 90% 넘게 증가할 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명은 배터리 전극에 사용되는 응집된 탄소-함유 복합 입자의 제조에서, 전기 아크로용 흑연 전극 및 알루미늄 생산용 탄소 애노드의 제조에서 결합제 및/또는 함침 물질로서 본 명세서 전체에 걸쳐 기재된 바와 같은 탄소 전구체 물질의 용도를 제공한다.

[0050] 본 발명에 따르면, 하기 단계를 포함하는, 본 명세서 전반에 걸쳐 기재된 바와 같은 탄소 전구체 물질을 수득하기 위한 프로세스가 제공된다:

[0051] - 콜타르 및/또는 석유-기반 원료, 또는 콜타르-기반 및/또는 석유-기반 피치를 제공하는 단계,

[0052] - 원료 또는 피치를 각각 원료-기반 증류물 분획 또는 피치-기반 증류물 분획을 수득하기에 적합한 제1 진공 증류 프로세스에 노출시키는 단계,

[0053] - 후속하여, 상기 증류물 분획을 상기 탄소 전구체 물질인 증류 잔류물을 수득하기에 적합한 제2 진공 증류 프로세스에 노출시키는 단계.

[0054] 제1 진공 증류 프로세스는 0.05 내지 250 mbar의 압력에서 200 내지 380℃의 온도에서 일어날 수 있다.

[0055] 증류물로부터 증류 잔류물을 수득하기에 적합한 제2 진공 증류 프로세스는 0.1 내지 20 mbar의 압력에서 250 내지 330℃의 온도에서 일어날 수 있다.

[0056] 본 발명의 구현예에서, 제1 진공 증류 프로세스 및 제2 진공 증류 프로세스는 DIN 51906에 의해 측정된 12 중량% 미만의 톨루엔 불용분 함량 및/또는 DIN 51921에 따라 측정된 2 중량% 미만의 퀴놀린 불용분 함량을 갖는 증류 잔류물을 수득하기에 적합하다.

[0057] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 제1 진공 증류 프로세스 및 제2 진공 증류 프로세스는 ASTM D3104에 따라 측정된 70 내지 120℃의 메틀러 연화점(Mettler softening point) 및 ASTM D4715에 따라 측정된 40 내지 60%의 알칸 코킹 값을 갖는 증류 잔류물을 수득하기에 적합하다.

[0058] 본 발명의 구현예에서, 증류물 분획은 DIN51757에 따라 측정된 1.00 내지 1.3 g/cm3의 밀도, DIN53019에 따라 측정된 50 내지 7000 mPas의 80℃에서의 점도, 및 DIN51920에 따라 측정된 40 내지 70℃의 연화점을 가질 수 있다.

[0059] 본 발명의 특정 구현예에서, 증류물 분획은 피치-기반 증류물 분획이고, 출발 물질로서 사용되는 콜타르-기반 피치는 80 내지 130℃(메틀러)의 연화점을 갖고/갖거나 출발 물질로서 사용되는 석유-기반 피치는 80 내지 130℃(메틀러)의 연화점을 갖고, 이에 의해 제2 진공 증류 단계 후 80 내지 120℃(메틀러)의 연화점을 갖는 증류 잔류물을 생성한다. 이러한 경우, 제1 진공 증류 프로세스는 0.05 내지 30 mbar의 압력에서 280 내지 380℃의 온도에서 일어날 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 프로세스의 바람직한 구현예에서, 80 내지 130℃의 메틀러 연화점을 갖는 콜타르-기반 피치는 콜타르의 진공 증류에 의해 수득된다.

[0061] 바람직하게는, 80 내지 130℃의 연화점을 갖는 석유-기반 피치는, 예를 들어, 열분해 연료유, 방향족 크래커 잔유(bottom oil), 또는 유체 촉매적 크래커 디캔트 오일, 가스 오일 또는 다른 중질 방향족 석유-기반 스트림과 같은 석유-기반 물질의 진공 증류에 의해 수득된다.

[0062] 본 발명의 또 다른 특정 구현예에서, 증류물 분획은 원료-기반이고, 제1 진공 증류 프로세스는 300 내지 370℃의 증류 범위를 갖는 경질 안트라센 오일인 증류물 분획, 또는 350 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 피렌 오일인 증류물 분획, 또는 300℃ 내지 550℃의 증류 범위를 갖는 중질 방향족 오일을 수득하기 위해 적합화된다. 이러한 경우, 제1 진공 증류 프로세스는 50 내지 250 mbar의 압력에서 200 내지 380℃의 온도에서 일어날 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 구현예에서, 증류 잔류물은 용융 상태에서 석유 또는 콜타르-기반 피치와 혼합되어 약 120℃ 초과의 연화점에 도달할 수 있고, 이에 의해 이를 건식 입자 코팅 프로세스에 사용되는 미세 입자로 밀링시킬 수 있다. 더욱 구체적으로, 증류 잔류물은 130 내지 300℃(메틀러)의 연화점을 갖는 석유-기반 피치와 혼합될 수 있다.

[0064] 증류 잔류물의 수율을 증가시키는 것을 목표로 하는 본 발명에 따른 추가의 구현예에서, 증류물 분획은 제2 진공 증류 프로세스에 노출되기 전에 공기 중에서 250℃ 초과, 바람직하게는 300℃ 초과, 바람직하게는 350℃ 초과의 온도에서 열 처리될 수 있다. 열 반응은 유기 퍼옥사이드, 산소, 알루미늄 트리클로라이드, 보론 트리플루오라이드, 알루미늄 염, 산성 제올라이트, 또는 초산(superacid)과 같은 촉매의 존재 하에 추가로 가속화될 수 있는 중합 및 축합 반응을 개시한다.

[0065] 본 명세서 전반에 걸쳐 기재된 바와 같은 프로세스는 배터리 전극의 제조의 일부일 수 있거나, 전기 아크로용 흑연 전극 또는 알루미늄 생산용 탄소 애노드의 제조의 일부일 수 있다. 상기 프로세스는 코팅될 다수의 입자를 제공하는 단계, 탄소 전구체 물질을 사용하여 입자를 코팅 및/또는 결합시키는 단계, 흑연 또는 탄소 전극을 형성하기 위해 추가로 성형 및 흑연화 또는 탄화하는 단계를 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명에 따른 프로세스의 이점은 공지된 콜타르-기반 배터리 전극 코팅 전구체와 비교하여 유사한 수준으로 SARA에 의해 측정한 경우 탄소 코팅 전구체의 아스팔텐의 양을 유지하게 할 수 있다는 것이다. 또한, 다른 피치 특성은 공지된 콜타르 코팅 전구체와 비교하여 저하되지 않을 수 있다. 동시에, 상기 생성물의 레올로지, 습윤, 및 함침 특성은 탄소의 얇은 층을 갖는 입자의 코팅을 위한 탄소 전구체로서 또는 전기 아크로에서의 철강 생산을 위한 전극 바디(electrode body)의 제조를 위한 함침 전구체로서 사용하기에 이상적이다.

[0067] 추가적인 이점은 이러한 프로세스에 의해 탄소 전구체 물질의 코크스 값이 높은 수준, 예를 들어, 70 내지 120℃(메틀러)의 연화점에서 적어도 40%(알칸)으로, 또는 100℃(메틀러) 초과의 연화점에서 적어도 50%로 유지될 수 있다는 것이다.

[0068] 본 발명의 구현예에서, 제1 및/또는 제2 진공 증류 프로세스 단계는 0.1 내지 400 mbar, 바람직하게는 0.1 내지 250 mbar의 진공 수준에서, 및 200 내지 400℃, 바람직하게는 280 내지 370℃의 온도에서 수행된다.

[0069] 본 발명에 따른 프로세스는 12% 미만의 톨루엔 불용분 함량, 2% 미만의 퀴놀린 불용분 함량 및 12% 미만의 베타-수지 함량, 또는 심지어 5% 미만의 톨루엔 불용분 함량, 1% 미만의 퀴놀린 불용분 함량 및 5% 미만의 베타-수지 함량을 갖는 증류 잔류물을 생성할 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 프로세스는 입자 표면에서 얇은 균질한 코팅을 야기하는 증류 잔류물에서 낮은 이차 퀴놀린 불용분 양에 대한 잠재적인 메조상 형성의 엄격한 제어 및 예방을 가능하게 한다.

[0071] 하기 표는 본 발명의 구현예에 따른 탄소 전구체 물질 제형의 두 가지 예, 즉 (i) 본 명세서 전체에 걸쳐 기재된 바와 같은 증류물 잔류물만을 함유하는 탄소 전구체 물질 및 (ii) 45.5% 증류물 잔류물 및 54.5% 석유-기반 피치를 함유하는 탄소 전구체 물질을 예시한다:

[0072]

| | | | 증류물 잔류물 | 45.5% 증류물 잔류물 + 54.5% 석유-기반 피치 |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| SPM | DIN 51920 | [°C] | 87.7 | 147.6 |
| TI | DIN 51906 | [%] | 3.5 | 17.3 |
| QI | DIN 51921 | [%] | 0.92 | 0.8 |
| 베타-수지 | | [%] | 2.58 | 16.5 |
| 알칸 | DIN 51905 | [%] | 48.9 | 58.5 |
| 회분 | DIN 51922 | [%] | 0.02 | 0.01 |
| SARA 분석 | ASTM D2007 | | | |
| 아스팔텐 | | [%] | 87.9 | 90.2 |
| 수지 | | [%] | 11.5 | 8.1 |
| 벤조[a]피렌 함량 | | [ppm] | 8223 | 3638 |
| 16 EPA-PAH 총합 | | [%] | 8.7 | 3.9 |
| 동적 용융 점도 | DIN 53019 | [mPa.s] | CC27 | CC27 |

[0073]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 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 |
| 중량 손실 | 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 |

[0074] 하기 표는 본 명세서에서 사용되는 생성물 파라미터의 분석 절차의 개요를 제공한다:

[0075]

| 분석 | 단위 | 표준/방법 |
|---|---|---|
| 연화점, 메틀러 | $^{0}$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 |

[0076]

| | | |
|---|---|---|
| 벤조[a]피렌 함량 | ppm | ISO 18287 |
| 16 EPA-PAH 총합 | % (중량 기준) | ISO 18287 |
| 인화점(소규모 평형) | °C | ISO 3679 |
| 120 $^{0}$C-260 $^{0}$C 의 온도에서의 동적 용융 점도 | mPa.s | ASTM D5018 |
| SARA(최종 생성물) | | ASTM D2007 |
| -아스팔텐 | % (중량 기준) | |
| -수지 | % (중량 기준) | |