(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/123371 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/205 (2017.01) *H01M 4/587* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/042056

(22) 国際出願日： 2017年11月22日(22.11.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-255705 2016年12月28日(28.12.2016) JP

(71) 出願人： 株式会社神戸製鋼所 (**KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)**) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目２番４号 Hyogo (JP). 国立大学法人九州大学(**KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION**) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号 Fukuoka (JP).

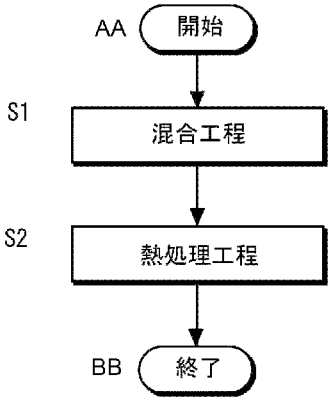
(72) 発明者： 濱口 眞基 (**HAMAGUCHI Maki**). 和田 祥平 (**WADA Shohei**). 井上 聡則 (**INOUE Toshinori**). 尹 聖昊(**YOON Seongho**). 宮脇 仁 (**MIYAWAKI Jin**). 中林 康治 (**NAKABAYASHI Koji**).

(74) 代理人： 天野 一規 (**AMANO Kazunori**); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町１丁目１番１８号 富士興業ビル６階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)： AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE

(54) 発明の名称： 黒鉛の製造方法



S1 Mixing step
S2 Heat-treating step
AA Start
BB End

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a method for producing a highly crystalline artificial graphite that is produced at a relatively low production cost. The method for producing graphite according to the present invention is characterized by comprising a step for mixing a graphite powder with an ashless coal and a step for heat-treating the mixture obtained in the mixing step, wherein the interplanar spacing of the 002 plane for the graphite powder, as measured by wide-angle X-ray diffraction, is not more than 3.38 Å. The content of the graphite powder in the mixture is preferably 5-50 mass%. The particle diameter of the graphite powder at a 90% cumulative mass is preferably not more than 50 μm. The graphite powder may contain a pulverized product obtained in the heat-treating step.

(57) 要約：本発明は、比較的製造コストが低く、かつ結晶性の高い人造黒鉛の製造方法を提供することを目的とする。本発明の黒鉛の製造方法は、無灰炭に黒鉛粉末を混合する工程と、上記混合工程で得られた混合物を熱処理する工程とを備え、上記黒鉛粉末のＸ線広角回折法による００２面の面間隔が３．３８Å以下であることを特徴とする。上記混合物における上記黒鉛粉末の含有量としては、５質量％以上５０質量％以下が好ましい。上記黒鉛粉末の質量累計９０％の粒子径としては、５０μｍ以下が好ましい。上記黒鉛粉末として上記熱処理工程で得られるものの粉砕物を含むとよい。

WO 2018/123371 A1

［続葉有］

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 黒鉛の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、黒鉛の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 黒鉛は、潤滑性、導電性、耐熱性、耐酸耐アルカリ性等に優れ、耐火物、製綱用保温材等の構造材料や、電極用ペースト、電池等の導電材料として有用である。特に近年では、黒鉛はリチウムイオン二次電池の負極活物質等として現代生活を支える重要な材料となっており、高い結晶性が要求されている。

[0003] このような黒鉛は、例えばピッチやコークス等の黒鉛化原料に必要に応じて界面活性剤、可塑剤等の添加剤を加え、２０００℃～２８００℃の高温で熱処理することにより製造される（特開２０１４－１９６２１１号公報参照）。

[0004] ピッチやコークスは、５～１０の芳香族環からなる縮合多環芳香族化合物の混合物であり、平面性が高い。上記従来の製造方法では、このピッチやコークスを黒鉛化原料として用いることで高い結晶性を有する人造黒鉛を得ている。しかし、ピッチやコークスは製造コストが高く、これらを用いて安価な人造黒鉛を提供することは難しい。これに対し、黒鉛化原料として安価に製造できる無灰炭を用いる方法が考えられる。しかし、無灰炭は３～４の芳香族環からなる化合物であり、ピッチやコークスに比べて平面性に劣る。このため、無灰炭にそのまま高温の熱処理を行っても結晶性の高い黒鉛を得ることは難しい。このように従来の黒鉛の製造方法では、安価に結晶性の高い人造黒鉛を製造することが難しい。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－１９６２１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、比較的製造コストが低く、かつ結晶性の高い人造黒鉛の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、安価に製造可能な無灰炭に結晶性の高い黒鉛粉末を混合して熱処理することで結晶性の高い人造黒鉛を得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、上記課題を解決するためになされた発明は、無灰炭に黒鉛粉末を混合する工程と、上記混合工程で得られた混合物を熱処理する工程とを備え、上記黒鉛粉末のＸ線広角回折法による００２面の面間隔が３．３８Å以下であることを特徴とする黒鉛の製造方法である。

[0009] 当該黒鉛の製造方法で用いる黒鉛粉末は、Ｘ線広角回折法による００２面の面間隔が３．３８Å以下であり、結晶性が高い。当該黒鉛の製造方法では、熱処理工程においてこの結晶性の高い黒鉛粉末を核として無灰炭の黒鉛化が進むと考えられる。このため、無灰炭の結晶性が改善されつつ黒鉛化が進み、結晶性の高い人造黒鉛が得られる。また、当該黒鉛の製造方法は、安価な無灰炭を黒鉛化原料とするため、製造コストが比較的低い。

[0010] 上記混合物における上記黒鉛粉末の含有量としては、５質量％以上５０質量％以下が好ましい。上記黒鉛粉末の含有量を上記範囲内とすることで、製造される黒鉛の結晶性を維持しつつ、製造コストをさらに低減できる。

[0011] 上記黒鉛粉末の質量累計９０％の粒子径（Ｄ９０粒子径）としては、５０μｍ以下が好ましい。上記黒鉛粉末のＤ９０粒子径を上記上限以下とすることで、結晶性をさらに高めることができる。

[0012] 上記黒鉛粉末が、上記熱処理工程で得られるものの粉砕物を含むとよい。このように上記黒鉛粉末に上記熱処理工程で得られるものの粉砕物を含ませることで、黒鉛粉末の製造に必要なコストを低減できるので、黒鉛の製造コ

ストをさらに低減できる。

[0013] ここで、無灰炭（ハイパーコール、ＨＰＣ）とは、石炭を改質した改質炭の一種であり、溶剤を用いて石炭から灰分と非溶解性成分とを可能な限り除去した改質炭である。しかしながら、無灰炭の流動性や膨張性を著しく損ねない範囲で、無灰炭は灰分を含んでもよい。一般に石炭は７質量％以上２０質量％以下の灰分を含むが、無灰炭においては２質量％程度、場合によっては５％質量程度の灰分を含んでもよい。なお、「灰分」とは、ＪＩＳ－Ｍ８８１２：２００４に準拠して測定される値を意味する。

[0014] また、「質量累計９０％の粒子径」とは、全粒子をＪＩＳ－Ｚ８８０１－１：２００６に規定される金属製網篩で篩分けした際に、粒子全体の９０質量％の粒子が篩を通過できる篩の目開きの値を意味する。

発明の効果

[0015] 以上説明したように、本発明の黒鉛の製造方法を用いることで、比較的製造コストが低く、かつ結晶性の高い人造黒鉛が製造できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態の黒鉛の製造方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係る黒鉛の製造方法の実施形態について詳説する。

[0018] 当該黒鉛の製造方法は、図１に示すように、混合工程Ｓ１と、熱処理工程Ｓ２とを備える。

[0019] ＜無灰炭＞

当該黒鉛の製造方法では、黒鉛化原料として無灰炭を用いる。この無灰炭は、各種公知の製造方法で得ることができ、例えば石炭の溶剤抽出物から溶剤を除去することによって得ることができる。この溶剤抽出により無灰炭を得る製造方法は、例えばスラリー加熱工程、分離工程、及び無灰炭回収工程を備える。

[0020] （スラリー加熱工程）

スラリー加熱工程では、石炭と溶剤とを混合してスラリーを調製し、加熱

処理して溶剤に石炭の可溶成分（溶剤可溶成分）を抽出する。

[0021] 無灰炭の原料石炭の種類は特に限定されず、例えば瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭、亜炭等の各種公知の石炭を使用できる。これらの中でも、無灰炭の抽出率の高い瀝青炭や、より安価な低品位炭（亜瀝青炭や褐炭）が好適に用いられる。

[0022] 上記溶剤としては、石炭を溶解するものであれば特に限定されず、例えば石炭由来の２環芳香族化合物が好適に用いられる。この２環芳香族化合物は、基本的な構造が石炭の構造分子と類似していることから石炭との親和性が高く、比較的高い抽出率を得ることができる。石炭由来の２環芳香族化合物としては、例えば石炭を乾留してコークスを製造する際の副生油の蒸留油であるメチルナフタレン油、ナフタレン油等を挙げることができる。

[0023] 上記スラリー中の無水炭基準での石炭濃度の下限としては、１０質量％が好ましく、１３質量％がより好ましい。一方、上記石炭濃度の上限としては、２５質量％が好ましく、２０質量％がより好ましい。上記石炭濃度が上記下限未満であると、溶剤可溶成分の溶出量がスラリー処理量に対して少なくなるため、無灰炭の製造効率が低下するおそれがある。逆に、上記石炭濃度が上記上限を超えると、溶剤中で上記溶剤可溶成分が飽和し易いため、上記溶剤可溶成分の溶出率が低下するおそれがある。

[0024] スラリーの加熱条件としては、特に限定されず、例えば３５０℃以上４７０℃以下の温度、１ＭＰａ以上２ＭＰａ以下の圧力で１０分以上６０分以下の加熱時間とすることができる。

[0025]（分離工程）

分離工程では、スラリー加熱工程後の上記スラリーを、溶剤可溶成分を含む液体分及び溶剤不溶成分を含む固形分に分離する。なお、溶剤不溶成分は、抽出用溶剤に不溶な灰分と不溶石炭とを主として含み、これらに加え抽出用溶剤をさらに含む抽出残分をいう。

[0026] 上記スラリーを液体分と固体分とに分離する方法としては、特に限定されず、濾過法、遠心分離法、重力沈降法等の公知の分離方法を採用できる。こ

れらの中でも、流体の連続処理が可能であり、低コストで大量処理にも適している重力沈降法が好ましい。重力沈降法では、重力沈降槽の上部に溶剤に抽出された石炭成分を含む液体分である上澄液が分離され、重力沈降槽の下部に固体分として溶剤に不溶な灰分と石炭成分とを含む固形分濃縮液が分離される。

[0027] （無灰炭回収工程）

無灰炭回収工程では、上記分離工程で得たスラリーの液体分から溶剤を分離して灰分の極めて低い無灰炭を回収する。

[0028] スラリーの液体分から溶剤を分離する方法は特に限定されず、一般的な蒸留法や蒸発法（例えばスプレードライ法）等を用いることができる。この溶剤の分離により、上記液体分から無灰炭が得られる。なお、分離回収された溶剤はスラリー加熱工程の溶剤として循環使用することができる。

[0029] ＜混合工程＞

混合工程Ｓ１では、無灰炭に黒鉛粉末を混合する。

[0030] 上記黒鉛粉末は、Ｘ線広角回折法による００２面の面間隔（ｄ００２）が３．３８Å以下であり、結晶性が高い。当該黒鉛の製造方法では、この結晶性の高い黒鉛粉末を混合することで、熱処理工程Ｓ２で無灰炭の結晶化が改善され、結晶性の高い黒鉛を得ることができる。この無灰炭の結晶化が改善される理由は必ずしも明らかではないが、結晶性の高い黒鉛粉末を核として無灰炭の黒鉛化が進むこと、及び無灰炭を黒鉛化する過程で生じ易い膨張や収縮による結晶の歪みの発生を結晶性の高い黒鉛粉末が抑止することによると考えられる。

[0031] 上記黒鉛粉末は、結晶性の高い、すなわちｄ００２が３．３８Å以下である黒鉛であれば特に限定されず、例えば天然黒鉛や、ピッチやコークス等を高温処理して得られる人造黒鉛、当該黒鉛の製造方法により製造された黒鉛を挙げることができる。

[0032] 中でも上記黒鉛粉末として当該黒鉛の製造方法により製造された黒鉛、つまり後述する熱処理工程で得られるもの、の粉砕物を含むとよい。当該黒鉛

の製造方法により製造される黒鉛は結晶性が高いので、上記黒鉛粉末として用いることができる。この黒鉛を黒鉛粉末として用いることで、一度、天然黒鉛や、ピッチやコークス等を高温処理して得られる人造黒鉛といった高価な黒鉛を使用して黒鉛を製造すると、以降の製造では上述のような高価な黒鉛を使用する必要がない。従って、上記黒鉛粉末として当該黒鉛の製造方法により製造された黒鉛を粉砕して用いることで、黒鉛粉末の製造に必要なコストを低減できるので、黒鉛の製造コストをさらに低減できる。

[0033] 上記黒鉛粉末のＤ９０粒子径の上限としては、５０μｍが好ましく、４０μｍがより好ましい。上記黒鉛粉末のＤ９０粒子径が上記上限を超えると、無灰炭の黒鉛化を進めるために必要な核の数を確保する際、無灰炭と黒鉛粉末との混合物における黒鉛粉末の含有量が大きくなり過ぎ、製造コストの低減効果が不十分となるおそれがある。一方、上記黒鉛粉末のＤ９０粒子径の下限は特に限定されないが、１μｍが好ましく、１０μｍがより好ましい。上記黒鉛粉末のＤ９０粒子径が上記下限未満であると、上記黒鉛粉末が結晶性を高める核として十分に機能せず、無灰炭を黒鉛化する際の結晶性向上効果が十分に得られないおそれがある。

[0034] 無灰炭と黒鉛粉末との混合物における上記黒鉛粉末の含有量の下限としては、５質量％が好ましく、１５質量％がより好ましく、２５質量％がさらに好ましい。一方、上記黒鉛粉末の含有量の上限としては、５０質量％が好ましく、４０質量％がより好ましく、３５質量％がさらに好ましい。上記黒鉛粉末の含有量が上記下限未満であると、無灰炭を黒鉛化する際の結晶性向上効果が十分に得られないおそれがある。逆に、上記黒鉛粉末の含有量が上記上限を超えると、黒鉛粉末の増量に対して得られる結晶性向上効果が小さくなり、費用対効果が不十分となるおそれがある。

[0035] なお、無灰炭と黒鉛粉末と混合には、リボンミキサー、万能ミキサー等の公知の装置を用いることができる。

[0036] ＜熱処理工程＞

熱処理工程Ｓ２では、上記混合工程で得られた混合物を熱処理する。この

熱処理工程Ｓ２は、公知の黒鉛化炉を用いて行うことができる。また、この熱処理工程Ｓ２は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うとよい。

[0037] 上記熱処理工程Ｓ２は、炭素化工程と、黒鉛化工程とを備える。以下、各工程について説明する。

[0038] （炭素化工程）

上記炭素化工程では、上記混合物を加熱することで揮発成分を除き、また脱水、熱分解を促進し、次工程の黒鉛化工程で得られる黒鉛の結晶性を高める。

[0039] 上記炭素化工程における加熱温度の下限としては、５００℃が好ましく、７００℃がより好ましい。一方、上記炭素化工程における加熱温度の上限としては、１５００℃が好ましく、１０００℃がより好ましい。上記炭素化工程における加熱温度が上記下限未満であると、黒鉛の結晶性向上効果が十分に得られないおそれがある。逆に、上記炭素化工程における加熱温度が上記上限を超えると、炭素化工程の段階で黒鉛化が進行し、黒鉛の結晶性が十分に高められないおそれがある。

[0040] 上記炭素化工程における加熱時間は、加熱温度等にもよるが、例えば０．５時間以上１０時間以下とできる。上記加熱時間が上記下限未満であると、黒鉛の結晶性向上効果が十分に得られないおそれがある。逆に。上記加熱時間が上記上限を超えると、加熱時間の増加に対して得られる結晶性向上効果が小さくなり、費用対効果が不十分となるおそれがある。

[0041] （黒鉛化工程）

上記黒鉛化工程では、上記炭素化工程後の混合物を高温で熱処理することで、黒鉛を得る。

[0042] 上記黒鉛化工程における加熱温度の下限としては、２０００℃が好ましく、２５００℃がより好ましい。一方、上記黒鉛化工程における加熱温度の上限としては、３５００℃が好ましく、３０００℃がより好ましい。上記黒鉛化工程における加熱温度が上記下限未満であると、結晶性の高い黒鉛が得られないおそれがある。逆に、上記黒鉛化工程における加熱温度が上記上限を

超えると、加熱温度の上昇に対して得られる結晶性向上効果が小さくなり、費用対効果が不十分となるおそれがある。

[0043] 上記黒鉛化工程における加熱時間は、加熱温度等にもよるが、例えば０．５時間以上１０時間以下とできる。上記加熱時間が上記下限未満であると、黒鉛化が不十分となるおそれがある。逆に、上記加熱時間が上記上限を超えると、加熱時間の増加に対して黒鉛化がそれ以上進行し難くなり、費用対効果が不十分となるおそれがある。

[0044] ＜黒鉛＞

当該黒鉛の製造方法により製造される黒鉛は、結晶性が高い。上記黒鉛のＸ線広角回折法による００２面の面間隔（ｄ００２）の上限としては、３．３８Åが好ましく、３．３７Åがより好ましい。上記ｄ００２が上記上限を超えると、リチウムイオン二次電池の負極活物質等に利用できないおそれがある。一方、ｄ００２の下限は特に限定されないが、例えば黒鉛の理論値である３．３５４Åとできる。なお、ｄ００２は、例えば混合工程Ｓ１において混合する黒鉛粉末の含有量を変更することで調整できる。

[0045] 上記黒鉛のラマン分光スペクトルで測定される１３００～１４００ｃｍ$^{-1}$の範囲にあるピーク強度（ダイヤモンド状炭素のピーク強度I_D）と、１５８０～１６２０ｃｍ$^{-1}$の範囲にあるピーク強度（黒鉛状炭素のピーク強度I_G）との強度比I_D/I_G（Ｒ値）の上限としては、０．２が好ましく、０．１５がより好ましい。上記Ｒ値が上記上限を超えると、結晶性が不十分となり、リチウムイオン二次電池の負極活物質等に利用できないおそれがある。一方、上記Ｒ値の下限は特に限定されず、低いほどよいが、一般に０．０５である。なお、このＲ値は小さいほど結晶性が高いことを示している。また、Ｒ値は、例えば混合工程Ｓ１において混合する黒鉛粉末の含有量を変更することで調整できる。

[0046] ＜利点＞

当該黒鉛の製造方法で用いる黒鉛粉末は、Ｘ線広角回折法による００２面の面間隔が３．３８Å以下であり、結晶性が高い。当該黒鉛の製造方法では

、熱処理工程Ｓ２においてこの結晶性の高い黒鉛粉末を核として無灰炭の黒鉛化が進むと考えられる。このため、無灰炭の結晶性が改善されつつ黒鉛化が進み、結晶性の高い人造黒鉛が得られる。また、当該黒鉛の製造方法は、安価な無灰炭を黒鉛化原料とするため、製造コストが比較的低い。

[0047] ［その他の実施形態］

なお、本発明の黒鉛の製造方法は、上記実施形態に限定されるものではない。

[0048] 上記実施形態では、熱処理工程が炭素化工程と黒鉛化工程とを備える場合を説明したが、炭素化工程は必須の工程ではなく、省略することができる。炭素化工程を省略しても黒鉛化工程のみにより黒鉛を製造することができる。

[0049] また、上記黒鉛化工程の前に粉砕工程を設け、混合物の粉砕を行ってもよい。黒鉛は用途に応じて所定の大きさに粉砕して用いられるが、黒鉛化工程後に粉砕を行うと結晶構造に歪が導入され易いため、予め粉砕を行ってから黒鉛化工程を行うことで黒鉛の結晶性を維持できる。粉砕を行う場合の粉砕後の平均粒子径の上限としては、黒鉛の用途にも依存するが、１００μｍが好ましく、５０μｍがより好ましい。

実施例

[0050] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0051] ＜黒鉛の製造＞

黒鉛化原料として、石炭の溶剤抽出物から溶剤を除去する方法により無灰炭を製造した。無灰炭は、原料石炭としてインドネシア産の亜瀝青炭を用いたもの、及びオーストラリア産の瀝青炭を用いたものの２種類を用意した。

[0052] 準備した２種類の無灰炭それぞれについて、黒鉛粉末を表１に示す含有量で混合した混合物をそれぞれ準備した。上記黒鉛粉末には、市販の天然黒鉛（日本黒鉛社の「ＳＰ－２０」、ｄ００２＝３．３６Å）をＤ９０粒子径が５０μｍ以下となるように粉砕したものを用いた。なお、表１中でＮｏ．１

、及びＮｏ．５は含有量０質量％、すなわち黒鉛粉末を混合していない。

[0053] 次に、上記混合物をそれぞれ８００℃で１時間の炭素化を行い、さらに２８００℃で１時間の黒鉛化を行い、Ｎｏ．１～Ｎｏ．８の黒鉛を得た。

[0054] ＜評価＞

上記Ｎｏ．１～Ｎｏ．８の黒鉛について、Ｘ線広角回折法による００２面の面間隔（ｄ００２）、及びラマン分光スペクトルで測定されるダイヤモンド状炭素のピーク強度Ｉ$_D$と黒鉛状炭素のピーク強度Ｉ$_G$との強度比Ｉ$_D$／Ｉ$_G$（Ｒ値）を測定した。結果を表１に示す。

[0055] [表1]

	石炭種	黒鉛粉末含有量（質量%）	d002（Å）	R（I_D/I_G）
No.1	亜瀝青炭	0	3.414	0.28
No.2		10	3.371	0.17
No.3		30	3.366	0.13
No.4		50	3.366	0.15
No.5	瀝青炭	0	3.388	0.22
No.6		10	3.378	0.16
No.7		30	3.366	0.14
No.8		50	3.366	0.12

[0056] 表１から、黒鉛粉末を混合して製造したＮｏ．２～Ｎｏ．４及びＮｏ．６～Ｎｏ．８の黒鉛は、黒鉛粉末を混合しないで製造したＮｏ．１及びＮｏ．５の黒鉛よりも結晶性が高い。つまり、黒鉛粉末を混合して製造することにより黒鉛の結晶性を高められることが分かる。

[0057] さらに詳細に見ると、原料石炭として亜瀝青炭を用いた場合も瀝青炭を用いた場合も、黒鉛粉末の含有量を３０質量％としたＮｏ．３及びＮｏ．７付近で黒鉛粉末を混合することによる黒鉛の結晶性の改善効果が飽和している。つまり、黒鉛粉末の含有量を２５質量％以上３５質量％以下とすることで、製造コストを低減しつつ、結晶性の高い黒鉛を得られることが分かる。

産業上の利用可能性

[0058] 以上説明したように、本発明の黒鉛の製造方法を用いることで、比較的製

造コストが低く、かつ結晶性の高い人造黒鉛が製造できる。従って、本発明の黒鉛の製造方法により製造された黒鉛は、リチウムイオン二次電池の負極活物質等の材料として好適に用いることができる。

符号の説明

[0059] Ｓ１　混合工程

Ｓ２　熱処理工程

請求の範囲

[請求項1] 無灰炭に黒鉛粉末を混合する工程と、

上記混合工程で得られた混合物を熱処理する工程と

を備え、

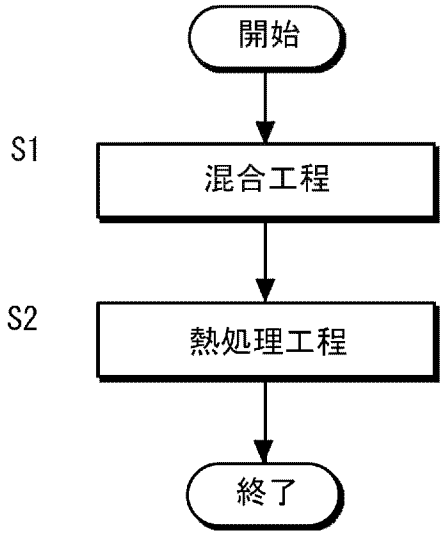
上記黒鉛粉末のＸ線広角回折法による００２面の面間隔が３．３８Å以下であることを特徴とする黒鉛の製造方法。

[請求項2] 上記混合物における上記黒鉛粉末の含有量が５質量％以上５０質量％以下である請求項１に記載の黒鉛の製造方法。

[請求項3] 上記黒鉛粉末の質量累計９０％の粒子径が５０μｍ以下である請求項１又は請求項２に記載の黒鉛の製造方法。

[請求項4] 上記黒鉛粉末が、上記熱処理工程で得られるものの粉砕物を含む請求項１又は請求項２に記載の黒鉛の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/042056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01B32/205(2017.01)i, H01M4/587(2010.01)i

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)
Int.Cl. C01B32/00-32/991, H01M4/587

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII), Science Direct, Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102930919 A (PU, F. Z.) 13 February 2013, paragraph [0018] (Family: none)	1-4
A	WO 2015/178386 A1 (KOBE STEEL, LTD.) 26 November 2015, claims & US 2017/0096340 A1 & CA 2948164 A1 & CN 106414322 A	1-4
A	HAMAGUCHI M. et al., Prebaked anode from coal extract (2) - effects of the properties of hypercoal-coke on the preformance of prebaked anodes, Light Metals 2011, 2011, pp. 913-916	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 07 February 2018	Date of mailing of the international search report 27 February 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/042056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-227729 A (KOBE STEEL, LTD.) 08 October 2009, claims (Family: none)	1-4
A	LEE C. and KIM W., Oxidation of ash-free coal in a direct carbon fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 03 February 2015, vol. 40, pp. 5475-5481	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４２０５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B32/205(2017.01)i, H01M4/587(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B32/00-32/991, H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)
Science Direct
Japio-GPG/FX

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	CN 102930919 A (濮方正) 2013.02.13, [0018] (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2015/178386 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2015.11.26, 特許請求の範囲 & US 2017/0096340 A1 & CA 2948164 A1 & CN 106414322 A	1-4
A	M.HAMAGUCHI et al., Prebaked Anode from Coal Extract (2) - Effects of the Properties of Hypercoal-coke on the Preformance of Prebaked Anodes, Light Metals 2011, 2011, PP.913-916	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０２．２０１８	２７．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　５５７１
飯濱　翔太郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-227729 A (株式会社神戸製鋼所) 2009.10.08, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-4
A	C. LEE and W. KIM, Oxidation of ash-free coal in a direct carbon fuel cell, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2015.02.03, Vol.40, P.5475-5481	1-4