

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5477931号  
(P5477931)

(45) 発行日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)

(24) 登録日 平成26年2月21日 (2014. 2. 21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 31/04 (2006. 01)

C O 1 B 31/04 I O 1 B

H O 1 M 4/96 (2006. 01)

H O 1 M 4/96 B

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 4/96 M

H O 1 M 8/10

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-539784 (P2001-539784)  
 (86) (22) 出願日 平成12年9月22日 (2000. 9. 22)  
 (65) 公表番号 特表2003-514753 (P2003-514753A)  
 (43) 公表日 平成15年4月22日 (2003. 4. 22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CH2000/000514  
 (87) 国際公開番号 W02001/038220  
 (87) 国際公開日 平成13年5月31日 (2001. 5. 31)  
 審査請求日 平成19年9月19日 (2007. 9. 19)  
 審判番号 不服2012-9252 (P2012-9252/J1)  
 審判請求日 平成24年5月18日 (2012. 5. 18)  
 (31) 優先権主張番号 2165/99  
 (32) 優先日 平成11年11月26日 (1999. 11. 26)  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)

(73) 特許権者 502186800  
 ティムカル アーゲー  
 スイス国 CH-6743 ボディオ (番  
 地なし)  
 (74) 代理人 100070161  
 弁理士 須賀 総夫  
 (72) 発明者 シュパール, ミヒャエル  
 スイス国 CH-6330 シャム ホウ  
 プシュトラーセ 1  
 (72) 発明者 カタネオ, ダビデ  
 スイス国 CH-6517 アルペド ヴ  
 ィア・ルオロ 8  
 (72) 発明者 シュトレプ, クラウス  
 スイス国 CH-5643 ジンス リギ  
 ヴェク 17 B

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カサ密度が増大した黒鉛粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒度分布のいかんにかかわらず、黒鉛粉末のスコット密度を増大させる方法であって、黒鉛粉末は、粒子中の黒鉛含有量が高い合成および/または天然の黒鉛性炭素である方法において、

円筒状の処理チャンバーの内部に回転可能な円板を備え、この回転可能な円板はそのリムの上に半径方向に取り付けた複数の衝撃ピンを有する装置を使用し、個々の黒鉛粉末の粒子をガス中に分散させ、流動させて、処理チャンバーの中心に設けた開口（入口）を通して導き入れ、円板の回転によって遠心方向に加速して、円筒の内側に沿って循環させ、入口に到達した粒子を処理チャンバーの半径方向に設けた開口（出口）から導き出し、さらに前記入口に循環させ、この循環の間に、粒子の連続的な濃縮と希釈とを、粒子を取り巻くガス状の媒体の中で生じさせ、個々の黒鉛粉末の粒子を調節された速度で相互に衝突させることにより、その表面構造は変化するが摩砕効果は生じないような、自然発生的な表面処理に付することを特徴とする方法。

【請求項 2】

黒鉛粉末が高純度の黒鉛からなることを特徴とする請求項 1 の方法。

【請求項 3】

黒鉛粉末が、 $1.80$  から  $2.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  の範囲の真密度を有し、 $0.3354$  から  $0.3360 \text{ nm}$  の  $c/2$  値と、 $40 \text{ nm}$  を超える  $Lc$  値 ( $Lc > 40 \text{ nm}$ ) により特徴づけられる結晶構造を有することを特徴とする請求項 1 または 2 の方法。

## 【請求項 4】

黒鉛粒子が粒子サイズ  $150\text{ }\mu\text{m}$  以下である請求項 1 ないし 3 のいずれかの方法。

## 【請求項 5】

自然発生的な表面処理を、出発粉末のスコット密度および / または突き固め密度が少なくとも  $10\%$  ないし  $100\%$  増大するまで実施することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかの方法。

## 【請求項 6】

自然発生的な表面処理を、黒鉛粉末粒子であってサイズが  $100\text{ }\mu\text{m}$  未満のものを、不活性キャリアガスの助けを借りて、そのキャリアガス中で流動させることにより実施することを特徴とする請求項 5 の方法。

10

## 【請求項 7】

自然発生的な表面処理を、黒鉛粉末粒子であってサイズが  $300\text{ }\mu\text{m}$  未満のものを 使用して 実施することを特徴とする請求項 5 の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、かさ密度が増大した黒鉛粉末の製造方法に関する。本発明はとくに、いかなる粉末であれ黒鉛材料であるものの、自然発生的な表面処理に関し、個々の粉末粒子の相互の物理的 - 機械的作用の結果として、そのかさ密度および突き固め密度が顕著に増大し、そのほかの重要な材料物性が有利に変化したものに関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

黒鉛材料、とくに黒鉛含有量が高いものは、それ自身知られており、工業において、さまざまな方法で使用されている。高純度の黒鉛状炭素は、キシレン密度（単結晶密度または実密度とも呼ばれている）が  $1.80$  から  $2.27\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  の範囲にあり、結晶構造が  $0.3354$  から  $0.3360\text{ nm}$  の  $c/2$  値、および  $40\text{ nm}$  を超える  $Lc$  値（ $Lc > 40\text{ nm}$ ）によって特徴づけられる。この種の材料は、自然の資源から取得され、富化され精製されるか、または、アモルファスな炭素材料から高温の方法で合成される。それに続く摩砕工程を経て、それぞれの場合に応じた種々の平均粒子径をもった、粉末状の材料が製造される。粉末に与えられる粒子径は、通常、つねに特定の粒度サイズ分布を平均した値である。特別の目的に使用される粒子径分布は、とくに黒鉛状材料の組成とそれに関連する物性、ならびに意図する用途によって異なる。

30

## 【0003】

粒子の形状は、つねに板状であり、粒子の異方性は、キシレン密度および  $Lc$  値が高いほど強調される。たとえば  $100$  ミクロンより小さい粒子径（粒子径  $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ）の材料のスコット密度（かさ密度ともいわれる）は、通常、 $0.25\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下であり、スコット密度は、粒子径が小さくなるほど低くなる。粒子を摩砕して微粉化することは、一般に、スコット密度を低下させる結果となる。スコット密度は、最適化された粒子サイズ分布により、若干は増大させることができる。このようにして、たとえば、最大  $0.3\text{ g}/\text{cm}^3$  までのスコット密度が、微細な、および粗大な分画の最適化組成物により、粒子径  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の材料において達成できる。

40

## 【0004】

突き固め密度、圧縮性、ならびにポリマー性バインダー材料や油のような液体の吸収容量、および有機溶媒および水系の液体の吸収容量は、黒鉛粉末にとって、同様に重要な特性である。これらの特性は、黒鉛粉末の化学組成と、粒子サイズ分布とに関連している。

## 【0005】

下記の事項が判明した。すなわち、驚くべきことに、いかなる粒子サイズ分布のものであれ、黒鉛粉末を、適切な速度において十分な時間にわたり粒子どうしが相互に衝撃を与え合うような、自然発生的な表面処理操作に付すると、粒子状の黒鉛粉末が示すスコット密度の値が、顕著に増大することが見出された。衝撃と、それに関連する相互の物理的 -

50

機械的作用が、黒鉛粒子の構造または表面を変化させ、スコット密度の顕著な増大という結果になるのである。上記したその他の特性もまた、著しく変化する。

【 0 0 0 6 】

電子顕微鏡で観察すると、粗製の、摩砕された、小板状の黒鉛粒子は、不規則な形状と、鋭い縁をもっている。本発明の処理によって、粒子の不規則な等高線は摩耗し、縁は丸くなる。エネルギーの使用量が適切に最適化されるならば、その他の機械的な処理により引き起こされ、認め得るかさ密度の低下につながる摩砕効果は、顕著に減少するか、または最小になる。粒子の摩耗はダストを生じ、それが最小の摩砕効果とともに、粒子サイズとスコット密度（かさ密度）のわずかな減少につながり、この粒子サイズ効果よりも、本発明の処理によって引き起こされるスコット密度の驚くほど大きい全増加や、その他の特性の変化の方が、はるかに重要である。本発明は、粒子の等高線に観察された変化によって、すくなくとも部分的に説明することができるが、本発明はそれに拘束されるものではない。

10

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、任意の粒子サイズ分布をもつ黒鉛粉末の、スコット密度を増大させる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記の目的を達成する本発明の方法は、特許請求の範囲に定義されているとおり、黒鉛粉末を自然発生的な表面処理に付することを特徴とする。

20

【発明の実施形態】

【 0 0 0 9 】

自然発生的な表面処理の方法は、個々の粉末粒子を相互に、測定される速度において衝突させ、それに関連する個々の粒子相互の、物理的 - 機械的作用の結果として、それらの表面構造が変化するが、個々の粒子は実質的に破壊されずにいること、つまり、実質的な摩耗効果は起こらないということを可能にする。粒子の等高線の変化または個々の粒子の表面構造の変化は、本発明にしたがって、スコット密度を増大させる。自然発生的な表面処理を実施すると、個々の粒子は相互に作用し、所望のスコット密度が達成できる。「測定される速度」の意味は、速度ないし個々の粒子に加えられるエネルギーを調節して、衝撃または衝突によって粒子が分解することなく、それによって実際上は摩耗の効果を避けるようにすることにある。この調節は、プロセス最適化の問題であり、当業者に問題を与えるものではない。

30

【 0 0 1 0 】

本発明の方法による、任意の粒子サイズ分布の黒鉛粉末に対する最適化された摩耗効果の手段により達成可能なスコット密度は、それぞれの場合において、少なくとも約 1 0 % から約 1 0 0 % に達し、好ましくは約 2 0 % から 8 0 % である。今日まで達成されたことのなかった、黒鉛材料におけるスコット密度 0 . 4 5 g/cm<sup>3</sup>以上が、このようにして実現した。

【 0 0 1 1 】

40

任意の粒子サイズ分布の黒鉛粉末に対する、最適化された摩砕の手段により達成できる突き固め密度もまた、本発明によれば、少なくとも約 1 0 % から 1 0 0 % 増大し、好ましくは約 2 0 % から 8 0 % である。今日まで達成されたことのなかった、黒鉛材料における突き固め密度 0 . 9 0 g/cm<sup>3</sup>以上が、このようにして実現した。

【 0 0 1 2 】

粒子サイズが < 1 0 0 μ m の場合、本発明に従う自然発生的な表面処理は、黒鉛粉末粒子を、以下に記載するようにして、不活性なキャリアーガスの中で流動化させ、または分散させ、粒子をキャリアーガスで加速することによって実施することが好ましい。処理の強さは、炭素のタイプおよび粒子の質量、その速度および 1 回の処理に使用する材料の量、すなわちガス中に流動化された粒子の濃度により決定される。処理の強さは、使用する

50

炭素の軟らかさ、粒子の質量、その速度および使用量とともに増大する。 $< 300 \mu\text{m}$ の粒子サイズに対しては、粒子の分散および加速は、好ましくは、回転する機械的な用具、たとえばタービンの手段を用いるか、または直接、回転ディスクの手段を用いて実施する。

【0013】

しかしながら、摩砕の効果は、処理の強度を増大するにつれて、同時に増大する。このようにして、材料の最大のカサ密度を実現するためには、粒子の速度、粒子の質量および使用量というパラメータの最適化により得られる、最大の強度が存在する。微細な粒子の凝着に起因する凝集体の形成は、これもまたスコット密度の耐え得る増大をもたらすものであるが、観察されなかった。使用した未処理の粒子より大きい処理された粒子は、行なった実験のいずれにおいても認められなかった。処理した材料の走査電子顕微鏡による分析も、そのような凝集体の存在を示さなかった。

10

【0014】

本発明の処理は、単にスコット密度を増大させるだけでなく、黒鉛粉末の圧縮特性を改善し、そのポリマー性バインダー材料および液体、たとえば油、有機溶剤および水性系の吸収容量を減少させる。黒鉛炭素粒子の結晶性は、一方で、機械的な表面処理によって影響されることなく、そのままである。構造パラメータおよびキシレン密度もまた、未処理の粒子と比較して、変化せずに残る。

【0015】

本発明の方法は、任意の粒子サイズ分布をもつ黒鉛粉末に対する最適化された摩砕効果により達成可能な圧縮密度をも、少なくとも約0.5%~10%、好ましくは約1%~8%増大させる。もし、本発明の方法により処理された粉末を使用して、2.5トン/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮することにより成形品を製造したならば、未処理の材料を用いた場合に比較して、顕著に高い圧縮密度が達成できる。

20

【0016】

さらに、本発明の方法により処理された粉末は、顕著に減少した油吸収容量およびバインダー吸収量を示し、その値は約10%~50%、とくに約20%~45%の範囲であり、50%を超える値を得ることもできる。この効果は、本発明の処理によって達成されるのであって、その理由は、粒子の多孔度（多孔構造）が処理によって影響されないということにあり、窒素吸着特性およびキシレン密度がほとんど変化しないという事実によって示すことができる。

30

【0017】

上記の顕著に減少した吸収特性はまた、本発明にしたがって液体媒体中で処理した黒鉛粉末の分散液の、顕著に低下した粘度をも結果する。それに対応して増大した固形分含有量をもつ分散液が、本発明にしたがって処理した黒鉛粉末を用いて製造することができる。この液状炭素分散体の固形分含有量は、本発明にしたがって処理した黒鉛粉末を使用することにより、5%以上30%まで増大させることができる。

【0018】

本発明にしたがって使用することが適切な黒鉛粉末は、とくに、粒子内の黒鉛含有量が高いものであって、とくに、いわゆる高純度黒鉛と呼ばれるもの、好ましくは、1.80~2.27 g/cm<sup>3</sup>の範囲のキシレン密度、 $c/2$ 値で表した結晶構造特性が0.3354~0.3360 nm、そして、 $Lc$ 値が40 nmを超える（ $Lc > 40 \text{ nm}$ ）ものである。粉末は、天然資源から得られるし、また無定型の炭素製品から合成的に製造することもでき、任意の平均粒子サイズおよび粒子サイズ分布を有するものでよい。好ましい粒状黒鉛材料は、平均粒子サイズが150  $\mu\text{m}$ まで、好ましくは1  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ までの、とくに高純度の粒状黒鉛である。そのような黒鉛はそれ自体既知である。

40

【0019】

本発明の方法は、好ましくは、処理すべき黒鉛粉末粒子をガス中に分散させ、流動化させるようなやり方で実施することが好ましい。これは、それ自体既知の流動化技術のどのような方法でも、たとえば流動床のように、流動状態で粒子が相互に衝突し、それによ

50

て粒子の表面の等高線および表面構造が変化するような方法であれば、どれを利用して行なってもよい。しかし、本発明の方法を実施するためには、流動している粒子は高い速度で提供され、このようにして流動させられた粒子が、高いエネルギーで加速されることが好ましい。好ましくは、流動させられた粒子は、ガスの環境下に連続的に濃縮されまた希釈される。その結果生じる、回転に組み込まれた粒子間の衝突およびそれらの間の摩擦は、粒子表面の摩耗を結果するから、粒子に移転されたエネルギーは、衝突と摩擦が実質上粒子の解砕を引き起こすように調節される。

#### 【 0 0 2 0 】

本発明の方法は、たとえば図 1 に記載したような装置によって、最適の効果を得ることができる。この装置は、とくに、リムの上にフラッシュ溶接により取り付けられた半径方向の衝撃ピンをもった回転円板からなり、この円板は、外側が閉じた円筒状の処理チャンバーに包まれている（タービン効果と結びつけられたタービン）。円筒状の処理チャンバーの寸法は、円板を収容して、その内壁と回転円板との間に若干の空間ができるように定める。円板は、処理チャンバーの外側に設けたモーターと、チャンバーの壁を貫くシャフトによって結合されていて、このモーターによって回転することができるよう構成されている。円筒状の処理チャンバーには、半径方向の開口（孔）が有る。追加の開口が、処理チャンバーの円筒ジャケットにも、円板と円板の軸とに対して直角の方向に設けてある。これら 2 種の開口は、処理チャンバーの外側に置かれたチューブにより連結されている。このようにして、処理チャンバーの外側を走る、処理チャンバーの壁に取り付けられたチューブが、処理チャンバーの周辺をその中心に連結している。流動化された粒子を含有し、回転する円板によって遠心方向に加速されたガス（流体）は、この外部処理チューブを通して循環し、処理チャンバーの周辺においてチューブを通して遠心方向の力により励起され、このチューブの他端を通して還流して処理チャンバーの中心に戻り、そこで再度加速される。材料の粒子は、回転円板の衝撃ピンによって加速され、高速ロータにより作り出される遠心力によって、周辺の方に追いやられる。このようにしてガス中に分散し加速された粒子は、機械の中を円筒のジャケットの内側に沿って循環する。循環チューブの入り口に到達した粒子は、チューブに入って、機械の中心の領域において、処理チャンバーに入る。その結果、粒子の連続的な濃縮と希釈とが、粒子を取り巻くガス状の媒体の中で生じる。処理された粒子の分画は連続的に、チューブに供給され、またはそこから引き出される。しかし、プロセスをバッチプロセスとして実施することも可能である。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の方法にしたがって処理された黒鉛粉末は、水性のまたは溶媒系の分散液の形で、顔料として有利に使用することができ、それによって未処理の粉末よりも高い固形分含有量を達成することができる。本発明にしたがって処理した材料の分散液の粘度は、同じ固形分含有量の在来品に対して、顕著に低い。また、本発明にしたがう分散液を基体上に適用し乾燥した場合、液相の含有量が著しく低いので、顕著に低い多孔度をもった被覆が得られる。より高い固形分含有量はまた、基体上の乾燥した炭素被覆を安定化させるために要求されるバインダー／炭素比は、より小さい値でよいということを意味する。低いポリマー性バインダー含有量は、そのような炭素層の、電気的および熱的な伝導度の顕著な増大をもたらす。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明の方法にしたがう合成および（または）天然の黒鉛状炭素粉末と、ポリマー性バインダーとの、水性または溶媒系の媒体中における混合物を含有する分散液は、金属箔に適用し、乾燥させることにより、安定な被覆（厚さ 1 0 ~ 5 0 0  $\mu\text{m}$ ）を与えることができる。この被覆は、増大した黒鉛／バインダー比を有し、したがって、増大した電気的および熱的な伝導度を有する。乾燥したフィルムの多孔度は、通常 5 0 % 以下であって、これは、在来の黒鉛を用いて形成したフィルムのそれより、かなり低い。そのような分散液は、それゆえ、金属基体上に気密で液密な被覆を形成するのに有利に使用することができ、その製品は、金属箔または板の上に電気伝導性の、耐食性をもったフィルムとして使用することができる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明にしたがって処理した黒鉛で形成した乾燥被覆は、カレンダー装置を用いて、黒鉛フィルムの金属箔からの剥離なしに圧縮することができる。金属箔からの剥離は、未処理の黒鉛を使用した場合は、しばしば観察される。本発明にしたがって処理した黒鉛で形成した黒鉛フィルムのカレンダーリングは、使用した黒鉛粉末の組織や粒子構造を変化させることなく、被覆の多孔度を、30%以下にする。このような金属箔上のフィルム状被覆は、30%以下の多孔度によって特徴づけられ、より低いバインダー／炭素比により安定化されており、リチウムイオン電池において、電気量密度550Ah/lをもった陰極として使用することができる。そのような電極の電流輸送容量は、在来の黒鉛粉末で製造した電極のそれよりも、顕著に高い。このような陰極は、高い電力密度をもったリチウムイオン電池に、有利に使用することができる。

10

## 【 0 0 2 4 】

本発明にしたがって処理した合成または天然の黒鉛の高い充填密度は、比較的低いポリマー性バインダー吸収容量と相伴って、黒鉛・ポリマー複合体の製造において有利であり、この複合体は、高い電気伝導度をもった気密な黒鉛板に圧縮することができる。そのような板はポリマー電解質の燃料電池技術において、双極性電極として有利に使用することができる。

## 【 0 0 2 5 】

ポリマーと、本発明にしたがって処理した、合成または天然の黒鉛または黒鉛性炭素との混合物は、炭素充填率がより高く、加工時の粘度がより低い熱可塑性または熱硬化性の複合材を形成する。本発明にしたがって処理した黒鉛を用いた熱可塑性のポリマー／黒鉛複合材は、その等方性、機械的、熱的および電気的な性質に関して、より高い（それゆえ改善された）値を示し、未処理の黒鉛性炭素を使用した複合材よりも等方的に挙動する。

20

## 【 0 0 2 6 】

非鉄金属の焼結材料であって、本発明により処理された、合成の、または天然の黒鉛性炭素を用いて製造された、またはそれを含有するものは、改善された等方性、機械的およびトリボロジー特性を示す。

## 【実施例】

## 【 0 0 2 7 】

以下の実施例により、本発明を具体的に説明する。

30

## 【 0 0 2 8 】

実施例1～5は、本発明にしたがう自然発生的な表面処理の前、および後における、種々の黒鉛材料の性質を示す。実験は、上に記述した装置を用いて行なった。使用した回転円板は、0.75mの周囲をもち、回転速度は4800rpmである。

## 【 0 0 2 9 】

実施例1～5は、表1に記載の実験条件のもとで実施した。

表 1

実施例	黒鉛のタイプ	使用量	処理時間	回転円盤の速度
1	TIMREX KS黒鉛	150g	5分間	4800rpm
2	TIMREX SLX黒鉛	150g	5分間	4200rpm
3	TIMREX SLM黒鉛	150g	5分間	4800rpm
4	TIMREX SFG黒鉛	200g	5分間	4800rpm
5	TIMREX NP黒鉛	200g	7分間	4800rpm
6	TIMREX KS 5-75 TT	200g	5分間	4800rpm

40

50

TIMREX KS黒鉛 = ティムカル A G のTIMREX KS 5-25  
TIMREX SLX黒鉛 = ティムカル A G のTIMREX SLX 50  
TIMREX SLM黒鉛 = ティムカル A G のTIMREX SLM 44  
TIMREX SFG黒鉛 = ティムカル A G のTIMREX SFG 44  
TIMREX NP黒鉛 = ティムカル A G のTIMREX NP 44

【 0 0 3 0 】

実施例 1 ~ 5 は、本発明にしたがって処理した粉末に関して、スコット密度（かさ密度）および突き固め密度が、顕著な増大を見せた。処理された粉末は、まったく凝集体ができなかった。粒子サイズ分布に関する結果的な変化は、小さな摩耗効果の指標である。しかし、 $d$  値のわずかな減少は、とくに粒子の摩耗によるダストの形成により引き起こされたものである。処理された粒子の多孔組織は、表面処理によって影響されなかった。処理によって形成されたダストと粒子サイズ分布のわずかな減少とは、 $L_c$  値およびキシレン密度のわずかな減少の主たる理由であると推測される。処理された材料の弾性回復は、シャープに落下した。処理された材料を用いて圧力  $2.5 \text{ トン/cm}^2$  で製造された成型品の圧縮密度は、シャープに増大する。BET 値は若干増大したが、本発明にしたがって処理された粒子の油吸収量およびバインダー吸収量は、顕著に減少する。処理された炭素粒子の液体媒体中への分散物は、未処理の炭素粒子の分散物より、顕著に低い粘度を示した。液体炭素分散物の固形分含有量は、本発明の炭素粒子を使用することにより、5%以上増大した。本発明にしたがって処理した炭素の電気抵抗は増大した。本発明にしたがう粉末の処理の結果生じた個々の粒子の表面における等高線の変化は、走査型電子顕微鏡により、

【 0 0 3 1 】

実験部門

材料の粒度分布は、マルバーン・マスタサイザー（MALVERN Mastersizer）を用いたレーザー回折分析によって行なった。構造パラメータは、 $CuK_{\alpha 1}$  を用いた X 線回折実験により得られた。結晶学的な  $c$  方向の格子定数（ $c/2$ ）は、（002）または（004）回折反射の相対的な位置から決定した。粒子における結晶学上の  $c$  方向、 $L_c$  における単結晶領域の最大高さ、およびそれが結果する、理想的に積み重ねられた黒鉛平面の数は、シェラー・アンド・ジョーンズのモデルに従う（002）または（004）回折反射から得た（P. Scherrer, Goettinger Nachrichten 2 (1918) p.98; F.W. Jones, Proc. Roy. Soc. (London) 166A (1938) p.16）。キシレン密度は、DIN 51901 にしたがって決定した。スコット密度の決定は、ASTM B 329 にもとづく。突き固め密度は、AKK - 19 にしたがって決定した。比表面積は、ブルナー・エメット・テラーの方法により、マイクロメリティックス (Micromeritics) ASAP 2010 を用いて測定した。弾性回復を測定するために、材料を  $0.5 \text{ トン/cm}^2$  の圧力下においた。回復は、圧力を加えた成型品および加えてない成型品の高さから測定し、パーセントであらわした。電気抵抗は、DIN 51911 にしたがって、 $2.5 \text{ トン/cm}^2$  の圧力のもとに製造した成型品を用いて測定した。この成型品の圧縮密度も示す。油吸収量は、DIN ISO 787 にしたがって、初重量が、材料は  $0.5 \text{ g}$ 、油は  $1.5 \text{ g}$  として測定した。混合物に対して、シグマ 6 - 10 遠心機中で、90 分間、1500 rpm の速度で遠心力を加えた。

【 0 0 3 2 】

実施例 1

<p>TIMREX KS 合成黒鉛</p> <p>未処理</p> <p>粒度分布</p> <p><math>d_{10}=7.0\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{50}=15.2\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{90}=30.2\mu\text{m}</math></p> <p><math>Lc(002)/Lc(004)</math></p> <p><math>120\text{nm}/68\text{nm}</math></p> <p><math>c/2(002)/c/2(004)</math></p> <p><math>0.3355\text{nm}/0.3355\text{nm}</math></p> <p>キシレン密度</p> <p><math>2.254\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>スコット密度</p> <p><math>0.23\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>突き固め密度</p> <p><math>0.539\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>BET比表面積</p> <p><math>8.6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math></p> <p>弾性回復</p> <p>17%</p> <p>電気抵抗</p> <p><math>1.911\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></p> <p>油吸収</p> <p><math>113.5\%\pm 1.3\%</math></p> <p>プレス密度 (<math>2.5\text{トン}/\text{cm}^2</math>)</p> <p><math>1.863\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p>	<p>TIMREX KS 合成黒鉛</p> <p>処理後</p> <p>粒度分布</p> <p><math>d_{10}=5.9\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{50}=13.5\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{90}=27.4\mu\text{m}</math></p> <p><math>Lc(002)/Lc(004)</math></p> <p><math>101\text{nm}/64\text{nm}</math></p> <p><math>c/2(002)/c/2(004)</math></p> <p><math>0.3355\text{nm}/0.3355\text{nm}</math></p> <p>キシレン密度</p> <p><math>2.248\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>スコット密度</p> <p><math>0.30\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>突き固め密度</p> <p><math>0.674\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>BET比表面積</p> <p><math>9.3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math></p> <p>弾性回復</p> <p>12.3%</p> <p>電気抵抗</p> <p><math>2.085\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></p> <p>油吸収</p> <p><math>64.3\%\pm 0.2\%</math></p> <p>プレス密度 (<math>2.5\text{トン}/\text{cm}^2</math>)</p> <p><math>1.957\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p>	<p>10</p> <p>20</p> <p>30</p> <p>40</p>
---	--	---



TIMREX SLX 合成黒鉛 未処理	TIMREX SLX 合成黒鉛 処理後	10
粒度分布	粒度分布	
$d_{10}=11.6\mu\text{m}$	$d_{10}=7.4\mu\text{m}$	
$d_{50}=27.3\mu\text{m}$	$d_{50}=20.4\mu\text{m}$	
$d_{90}=52.5\mu\text{m}$	$d_{90}=40.8\mu\text{m}$	
$Lc(002)/Lc(004)$ $>500\text{nm}/232\text{nm}$	$Lc(002)/Lc(004)$ $368\text{nm}/158\text{nm}$	
$c/2(002)/c/2(004)$ $0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}$	$c/2(002)/c/2(004)$ $0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}$	
キシレン密度 $2.261\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	キシレン密度 $2.258\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
スコット密度 $0.30\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	スコット密度 $0.38\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	20
突き固め密度 $0.641\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	突き固め密度 $0.778\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
BET比表面積 $4.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	BET比表面積 $5.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
弾性回復 $7.7\%$	弾性回復 $4.6\%$	30
電気抵抗 $0.986\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	電気抵抗 $1.166\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	
油吸収 $94.7\%\pm 11.9\%$	油吸収 $73.3\%\pm 1.9\%$	
プレス密度 ( $2.5\text{トン}/\text{cm}^2$ ) $2.036\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	プレス密度 ( $2.5\text{トン}/\text{cm}^2$ ) $2.051\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	40

TIMREX SLM 合成黒鉛 未処理	TIMREX SLM 合成黒鉛 処理後	
粒度分布	粒度分布	
$d_{10}=7.3\ \mu\text{m}$	$d_{10}=4.3\ \mu\text{m}$	
$d_{50}=23.2\ \mu\text{m}$	$d_{50}=13.9\ \mu\text{m}$	
$d_{90}=49.4\ \mu\text{m}$	$d_{90}=35.0\ \mu\text{m}$	10
$Lc(002)/Lc(004)$	$Lc(002)/Lc(004)$	
$241\text{nm}/139\text{nm}$	$196\text{nm}/116\text{nm}$	
$c/2(002)/c/2(004)$	$c/2(002)/c/2(004)$	
$0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}$	$0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}$	
キシレン密度	キシレン密度	
$2.254\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.252\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	20
スコット密度	スコット密度	
$0.19\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0.34\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
突き固め密度	突き固め密度	
$0.408\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0.738\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
BET比表面積	BET比表面積	
$4.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$7.7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
弾性回復	弾性回復	30
14.0%	8.6%	
電気抵抗	電気抵抗	
$1.278\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	$1.741\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	
油吸収	油吸収	
$109.5\%\pm 2.7\%$	$75.0\%\pm 5.3\%$	
プレス密度 (2.5トン/cm <sup>2</sup> )	プレス密度 (2.5トン/cm <sup>2</sup> )	
$1.930\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.036\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	40

【0035】

実施例 4

<p>TIMREX SFG 合成黒鉛</p> <p>未処理</p> <p>粒度分布</p> <p><math>d_{10}=7.5\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{50}=24.1\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{90}=49.2\mu\text{m}</math></p> <p><math>Lc(002)/Lc(004)</math></p> <p><math>320\text{nm}/138\text{nm}</math></p> <p><math>c/2(002)/c/2(004)</math></p> <p><math>0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}</math></p> <p>キシレン密度</p> <p><math>2.262\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>スコット密度</p> <p><math>0.20\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>突き固め密度</p> <p><math>0.420\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>BET比表面積</p> <p><math>5.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math></p> <p>弾性回復</p> <p>9.2%</p> <p>電気抵抗</p> <p><math>0.925\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></p> <p>油吸収</p> <p><math>110.2\%\pm 6.4\%</math></p> <p>プレス密度 (2.5トン/cm<sup>2</sup>)</p> <p><math>2.005\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p>	<p>TIMREX SFG 合成黒鉛</p> <p>処理後</p> <p>粒度分布</p> <p><math>d_{10}=4.4\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{50}=15.0\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{90}=35.5\mu\text{m}</math></p> <p><math>Lc(002)/Lc(004)</math></p> <p><math>283\text{nm}/199\text{nm}</math></p> <p><math>c/2(002)/c/2(004)</math></p> <p><math>0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}</math></p> <p>キシレン密度</p> <p><math>2.258\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>スコット密度</p> <p><math>0.36\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>突き固め密度</p> <p><math>0.766\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>BET比表面積</p> <p><math>7.4\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math></p> <p>弾性回復</p> <p>5.6%</p> <p>電気抵抗</p> <p><math>0.986\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></p> <p>油吸収</p> <p><math>81.8\%\pm 6.9\%</math></p> <p>プレス密度 (2.5トン/cm<sup>2</sup>)</p> <p><math>2.036\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p>
---	--

10

20

30

40

<p>TIMREX NP 精製天然黒鉛 未処理</p> <p>粒度分布</p> <p><math>d_{10}=6.6\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{50}=23.0\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{90}=49.5\mu\text{m}</math></p> <p><math>Lc(002)/Lc(004)</math> <math>364\text{nm}/166\text{nm}</math></p> <p><math>c/2(002)/c/2(004)</math> <math>0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}</math></p> <p>キシレン密度</p> <p><math>2.263\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>スコット密度</p> <p><math>0.24\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>突き固め密度</p> <p><math>0.495\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>BET比表面積</p> <p><math>5.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math></p> <p>弾性回復</p> <p>4.9%</p> <p>電気抵抗</p> <p><math>0.910\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></p> <p>油吸収</p> <p><math>107.2\%\pm 3.6\%</math></p> <p>プレス密度 (<math>2.5\text{トン}/\text{cm}^2</math>)</p> <p><math>2.066\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p>	<p>TIMREX NP 精製天然黒鉛 処理後</p> <p>粒度分布</p> <p><math>d_{10}=3.7\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{50}=13.8\mu\text{m}</math></p> <p><math>d_{90}=36.9\mu\text{m}</math></p> <p><math>Lc(002)/Lc(004)</math> <math>255\text{nm}/103\text{nm}</math></p> <p><math>c/2(002)/c/2(004)</math> <math>0.3354\text{nm}/0.3354\text{nm}</math></p> <p>キシレン密度</p> <p><math>2.258\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>スコット密度</p> <p><math>0.42\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>突き固め密度</p> <p><math>0.862\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p> <p>BET比表面積</p> <p><math>7.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math></p> <p>弾性回復</p> <p>3.8%</p> <p>電気抵抗</p> <p><math>1.359\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></p> <p>油吸収</p> <p><math>58.9\%\pm 0.6\%</math></p> <p>プレス密度 (<math>2.5\text{トン}/\text{cm}^2</math>)</p> <p><math>2.064\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p>	<p>10</p> <p>20</p> <p>30</p> <p>40</p>
--	---	---

【0037】

実施例 6

TIMREX KS 精製天然黒鉛 未処理	TIMREX KS 精製天然黒鉛 処理後
粒度分布	粒度分布
$d_{10}=8.3\mu\text{m}$	$d_{10}=3.1\mu\text{m}$
$d_{50}=38.4\mu\text{m}$	$d_{50}=38.4\mu\text{m}$
$d_{90}=68.4\mu\text{m}$	$d_{90}=68.4\mu\text{m}$
Lc (002) / Lc (004)	Lc (002) / Lc (004)
142nm / 62nm	105nm / 52nm
c / 2 (002) / c / 2 (004)	c / 2 (002) / c / 2 (004)
0.3355nm / 0.3355nm	0.3356nm / 0.3356nm
キシレン密度	キシレン密度
$2.227\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.225\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
スコット密度	スコット密度
$0.44\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0.46\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
突き固め密度	突き固め密度
$0.84\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0.902\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
BET比表面積	BET比表面積
$4.1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$8.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
弾性回復	弾性回復
25%	14.68%
電気抵抗	電気抵抗
$2.109\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	$2.311\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
油吸収	油吸収
$97.2\%\pm 1.6\%$	$54.7\%\pm 0.8\%$
プレス密度 (2.5トン/cm <sup>2</sup> )	プレス密度 (2.5トン/cm <sup>2</sup> )
$1.912\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$1.972\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

10

20

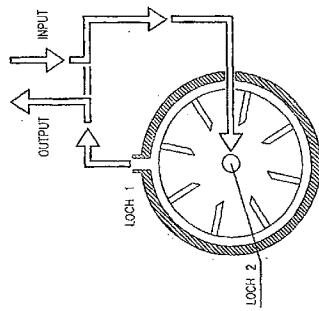
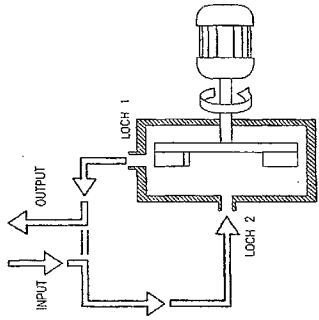
30

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の処理方法の実施に使用する装置の構造を示す断面図。

【図 1】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 木村 孔一

審判官 中澤 登

審判官 豊永 茂弘

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 6 3 6 1 2 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 3 3 0 1 0 7 ( J P , A )  
特開平 9 - 1 4 6 3 0 6 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B31/00-31/36

H01M 4/86- 4/98

H01M 8/00- 8/02, 8/08- 8/24