

リチウムイオン 2 次電池負極材としての球晶黒鉛^{*1}羽多野 仁美^{*2} 福田 典良^{*3} 油谷 敏^{*4}KMFC Graphite Powder for Negative Electrode Material
of Lithium Ion Secondary Battery

Hitomi Hatano Noriyoshi Fukuda Tsutomu Aburaya

1 はじめに

タール、ピッチ類に 350~450°C の熱処理を行なうと、熱的な重合縮合反応により構成分子である芳香族化合物が高分子化し、やがてマトリックスから球晶あるいはメソフェーズ小球体と呼ばれる直径が数 μm から数十 μm の光学的異方性の小球体が生成する。この小球体は適当な溶媒を用いることによりマトリックスから分離することができるが、これが自己焼結性を有する新規な高密度・高強度炭素材料の原料として優れた性質を持つことが 1977 年に九州工業試験所（現九州工業技術研究所）の山田らによって示されたり。当社は鉄鋼生産の副生成物として生成するコールタールを原料とする国内有数のタール蒸留メーカーであり、タールピッチ類の付加価値向上を目的として新規な炭素材料の開発を進める中で、この研究に着目し、基礎研究と工業的な製造方法の開発を行ってきた。その結果、世界で初めて独自技術により球晶（KMFC: Kawasaki mesophase fine carbon）の工業生産に成功し、1987 年には自己焼結性を持つ高密度・高強度炭素材料用途に KMFC の製造販売を開始することができ、さらに 1991 年にはリチウムイオン二次電池負極材原料として採用され、大きな発展が期待されている。現在、当社は 840 t/y の商業設備を化学事業部千葉工場に、また、1,200 t/y の設備を同事業部水島工場に有している。

2 製造プロセスの概要

KMFC の製造プロセスは Fig. 1 に示すように、コールタールピッチを原料とし、熱処理、溶剤抽出と濾過分離、乾燥と仮焼、および分級の工程からなっている^{2,3)}。

原料ピッチの品質は球晶品質を大きく左右するため徹底した品質管理を行なっている。その原料ピッチを熱処理工程で 350~450°C で熱処理することによって、ピッチ中に球晶を生成させる。この工程では球晶の粒度分布と結晶性が大きな影響を受けるため、バッチ処理を採用することによりこれら特性の安定化をはかっている。溶剤抽出と濾過分離工程ではピッチマトリックスをタール系溶剤で抽出し、濾過により球晶を分離する。この工程では球晶粒子の周囲にマトリックス中の重質成分である β 成分（トルエンに不溶でキノリ

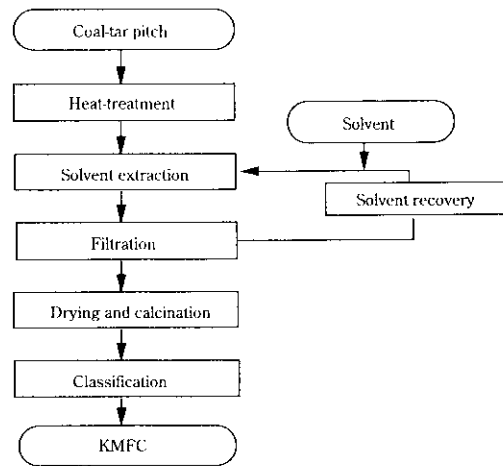


Fig. 1 Process flow diagram for KMFC manufacturing

ンに可溶性成分)の一部を残存させて抽出する。このため適度な溶解力を有したタール系中油が用いられている。この β 成分の存在により高密度・高強度炭素材料の製造に不可欠な自己焼結性が KMFC に与えられる。乾燥と仮焼工程では、分離した球晶を再度 300~400°C で熱処理を行い、残存する溶剤と軽質成分の除去を行うとともに、 β 成分をさらに α 成分（キノリン不溶成分）に熱的に転換させ、自己焼結性の制御を行っている。最後の分級工程では熱処理工程で生成した大きな球晶を分離して粒度分布をシャープに保つと同時に、灰分を除去して純度を高めている。

3 KMFC の用途

3.1 リチウムイオン二次電池負極用炭素材料

リチウムイオン二次電池は従来の Ni-Cd 電池や Ni-水素電池と比べて、出力電圧が高いこととエネルギー密度が高いことから、携帯電話やノートパソコンの電源としてこれらの機器の普及とともに需要が伸びてきている。この電池の負極材としては黒鉛材料や炭素材料が用いられており、

- (1) 容量が大きいこと
- (2) 充放電サイクル特性が良好なこと
- (3) 放電電圧が卑で平坦なこと
- (4) 1 サイクル目の充電容量と放電容量の差であるリテンション

*1 平成 9 年 9 月 11 日原稿受付

*2 技術研究所 化学研究部門 主任研究員(課長)

*3 化学事業部 千葉工場長

*4 化学事業部 千葉工場管理室長

Table 1 Properties of KMFC graphite powder

		KMFC-A	KMFC-B
True density	(g/cm ³)	2.18~2.22	2.18~2.22
Ash	(%)	< 0.1	< 0.1
Specific surface area	(m ² /g)	3.8~4.2	4.6~5.2
Bulk density	(g/cm ³)	0.52~0.48	0.42~0.38
Lattice constant	C ₀ (002) (Å)	6.740	6.740
	I _c (002) (Å)	750	750
Average particle diameter* dp50	(μm)	17.1	5.3

*Measured by the Coulter counter

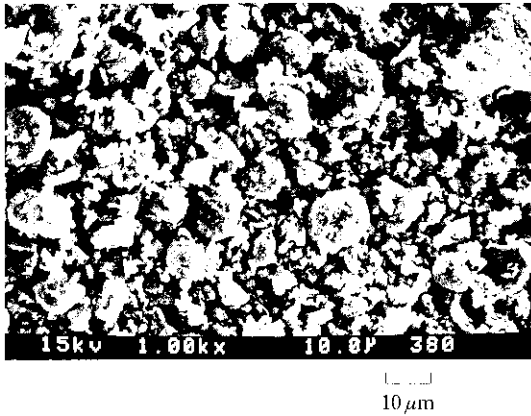


Photo 1 Scanning electron micrograph of KMFC-A graphite powder

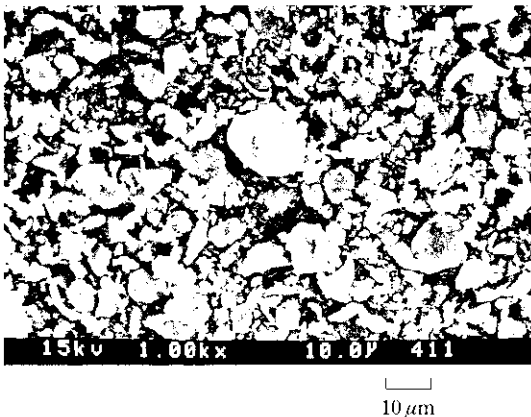


Photo 2 Scanning electron micrograph of KMFC-B graphite powder

が小さいこと

(5) 電極板上への充填密度が高いことが材料特性として要求されている。

KMFC は、当初、高密度で高強度の炭素材料用途で開発されたものであったが、球形の微粒子であること、黒鉛構造を有するメソフェーズ部分を基本骨格としていることなどから、これを黒鉛化処理した粉末がリチウムイオン二次電池負極用材料として優れた性質を示すことがわかってきた。当社では粒度の異なる A と B の 2 種類の負極材用黒鉛粉末を有しており、いずれも上述の要求されている特性に対してバランスのとれた材料である。KMFC-A と B 黒鉛粉末の代表的な特性を Table 1 に、また、電子顕微鏡写真を Photo 1, 2 に示す。Table 1 に示したように KMFC 黒鉛粉末の真密

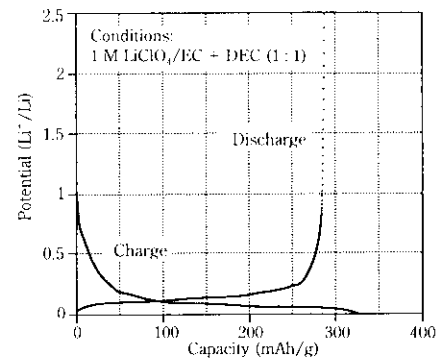


Fig. 2 Charge and discharge curve of KMFC-A graphite powder

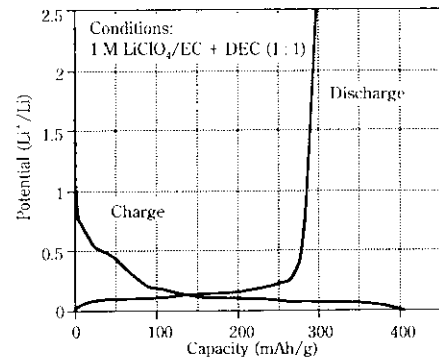


Fig. 3 Charge and discharge curve of KMFC-B graphite powder

度は 2.18~2.22 g/cm³ と難黒鉛化性材料と比べて高く、体積あたりの放電容量が高くてできることが特徴である。また、Photo 1, 2 に示したように微粒子で球形であることから繊維状やフレーク状の材料と比較して電極板への充填密度を高くできることなどの利点を持っている。Fig. 2 および 3 には、リチウム金属を作用極と参照極とした 3 極式のガラスセルにて測定した KMFC 黒鉛粉末の 1 サイクル目の充放電曲線を示す。KMFC-B は平均粒度が小さいために比表面積が大きいので、これに起因する電解液の分解によるものと思われる充放電ロスが KMFC-A よりも多い。しかし、放電容量に関しては、いずれも黒鉛系材料の特徴である単な電圧領域で平坦な電圧を示しており、約 300 mAh/g の放電容量を示している。

リチウムイオンは充放電時に KMFC 黒鉛粉末の黒鉛部分と乱層部分に吸蔵され、そして脱離すると解釈されている⁹⁾。黒鉛部分は芳香環平面が秩序正しく整った結晶部分であり、最大吸蔵時には理論組成である LiC₆ の構造を取る部分であり、これから放電容量を計算すると 372 mAh/g となる。この部分からの放電は金属リチウムに対して 0.25 V 以下の単な電圧を示す。それに対して乱層部分は芳香環平面の積層がずれた構造であり、歪んだ結晶格子として理解されており、リチウムイオンを理論組成まで吸蔵することはできない。したがって、この部分での充放電量は黒鉛の理論値よりも小さくなり、また、放電電圧は金属リチウムに対して 0.25 V 以上の電圧に対応している。黒鉛部分の割合は処理温度によって変化するが、2000°C 近傍から出現しはじめ、処理温度を高くするにつれて黒鉛部分の割合が大きくなる。したがって、処理温度を高めることによって放電曲線の中で平坦な放電電圧の部分が増加することになる。一方、乱層部分の割合は黒鉛部分の割合の増加にともなって減少し、この部分からのリチウムの脱離に起因する 0.25 V 以上の放電電圧の部分は減少する。したがって、処理温度を高くするほど

卑で平坦な放電電圧が得られるようになる。

サイクル特性については、第1サイクルでは粉末表面での電解液の分解するため容量ロスが観察されるが、2サイクル目以降は100%に近い充放電効率を示すことが報告されている⁹⁾。石油コークスや気相成長炭素繊維などの炭素、黒鉛材料との容量の比較においても、高温で処理した KMFC 微粉末は優れた特性を示すことが報告されている¹⁰⁾。

このように KMFC はリチウムイオン二次電池負極材の原料としてバランスの良い材料であるとともに、製造プロセスの部分で述べたように品質の安定性も高いことから、需要が高まってきており今後の大きな伸びが期待されている。

3.2 高密度・高強度炭素材料

半導体治具や放電加工用電極などとして使用される炭素材料の一般的な製造方法は、骨材であるコークスとバインダーを混合し、成形した後、焼成して製造される。さらに必要に応じて 2000～3000°C で黒鉛化する場合もある。この方法では、バインダーが炭

素化する過程で発生する揮発分のため焼結体は多孔質となり、十分な密度と強度を持った材料を得ることが困難であった。しかし、KMFC は前述したように自己焼結性を有することからバインダーは不要であり、高密度でかつ高強度の炭素材料が容易に製造できる⁷⁾。こうした優れた特性を用いて、半導体用治具、放電加工用電極、機械用カーボン、原子力用カーボンなどの広い分野で需要を伸ばしている。

4 おわりに

KMFC は当初、高密度・高強度炭素材料の原料として開発されたが、近年、リチウムイオン二次電池負極材として急速に需要が増大している。どちらの用途においても、KMFC の持つ優れた特性のためお客様から高い評価をいただいている。生産設備能力では世界最大であり、かつ、稼働期間とも最長である。また、安定した品質の製品をお客様へ納め、幅広い分野での用途展開が期待されている。

参 考 文 献

- 1) 山田泰弘, 柴田 薫, 本田英昌: 炭素, **88**(1977), 2
- 2) 福田典良, 本間 信, 長沢 健, 村西泰行, 阿部 博: 川崎製鉄技報, **18**(1986)3, 289
- 3) 福田典良, 長山勝博, 本間 信: 川崎製鉄技報, **21**(1990)4, 335
- 4) K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, and S. Higuchi: *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995), 717
- 5) K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghif, N. Iwashita, S. Higuchi, and Y. Sawada: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996), 1923
- 6) 星野謙一, 村上哲也, 大塚 敦, 尾崎義幸, 渡辺庄一郎, 高橋山衣: *National Technical Report*, **40**(1994), 455
- 7) 長山勝博, 本間 信, 福田典良: 炭素材料学会第 15 回年会要旨集, (1988) 138