

高い放電容量を持つリチウムイオン二次電池負極用球晶黒鉛^{*1}羽多野 仁美^{*2} 長山 勝博^{*3} 田島 洋一^{*4}KMFC Graphite of High Discharge Capacity
for Lithium Ion Secondary Battery

Hitomi Hatano Katsuhiko Nagayama Youichi Tajima

1 はじめに

川崎製鉄ではコールタールピッチの高付加価値化の一つとして、球晶の開発を行ってきた。球晶は球状の易黒鉛化性の炭素質微粉末であって、コールタールピッチの熱処理によって生成する光学的異方性小球体（メソフェーズ小球体）を分離することによって得られる。コールタールピッチは種々の芳香族炭化水素分子からなっており、これらの分子は相互に溶解して存在している。このコールタールピッチを熱処理すると脱水素反応を主とする重縮合反応が生ずる。構成分子の芳香環平面は重縮合反応によって広がっていくが、分子がある程度の大きさになると、ピッチを構成する分子間の相互溶解性が崩れ、別の相を形成する。この変化は偏光顕微鏡を用いて光学的に観察される。すなわち熱処理をしないコールタールピッチは、通常、光学的に等方性相を示すが、熱処理を行うことにより光学的異方性を示す球状の小球体（メソフェーズ小球体）が観察されるようになる。この小球体は芳香族炭化水素分子が積層して形成されており、適当に選んだ芳香族系油を溶媒として用い、ろ過すると、この小球体をピッチマトリックスから分離できる。このようにして分離された小球体が優れた自己焼結性を示すこと、そして、高密度・高強度の炭素材料の原料として優れた材料であることが、1977年に九州工業試験所（現 産業技術総合研究所 九州センター）によって報告された¹⁾。当社ではこの研究成果に着目し、基礎研究から工業化研究まで行い、世界で初めて独自技術による球晶（KMFC: Kawasaki Mesophase Fine Carbon）の工業生産に成功した。1987年には、高密度・高強度炭素材料原料用途に KMFC の製造販売を開始した。さらに、黒鉛化した KMFC 粉末がリチウムイオン二次電池の負極材として優れた性能を示すことが明らかにされ、1991年からは、こうした用途での利用が始まってきた。

リチウムイオン二次電池は小型・軽量という特徴を利用して主にパソコンや携帯電話といったモバイル機器の電源として幅広く使われており、こうしたモバイル機器の普及にともなって、その市場は急激に成長してきている。当社では、そうした市場の要求を満たすべく、化学事業部千葉工場に KMFC として 840 t/y 規模の設備を、同水島工場に 1 200 t/y 規模の設備を有している。さらに、モバイル機器の機能が年々増してきていること、また、機器の長時間駆動が要求されていることなどから、高い放電容量を持つ電池への要求

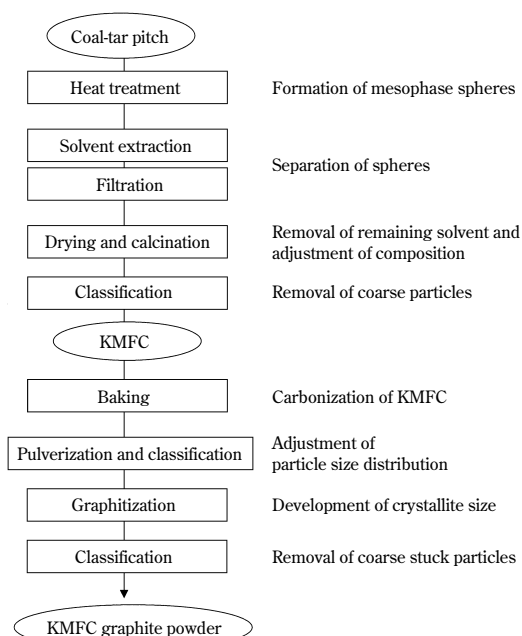


Fig. 1 Process block diagram of KMFC and KMFC graphite powder

はますます強くなってきており、電池材料の高性能化の要求も高まっている。電池の高容量化に向けての大きな鍵の一つが負極材であり、その高性能化は極めて重要な役割を担っている。当社においても、こうした要求にこたえるべく球晶黒鉛の性能改善の研究開発を進め、高い放電容量を示す球晶黒鉛材料を開発してきた。本稿ではその開発した球晶黒鉛について述べる。

2 製造プロセス

KMFC の製造プロセスは Fig. 1 に示すように、熱処理、溶剤抽出とろ過分離、乾燥と仮焼、および分級の工程からなっている^{2,3)}。高密度・高強度炭素材料はこの KMFC をブロック状に成形し、その後、焼成と黒鉛化を行って製造される。一方、リチウムイオン二次電池用の負極材には黒鉛粉末が用いられるため、この KMFC をさらに焼成し、所定の粒度に粉砕分級した後、黒鉛化を行って製造し

^{*1} 平成14年6月6日原稿受付^{*2} 技術研究所 化学研究部門 主任研究員(部長)・工博^{*3} 技術研究所 化学研究部門 主任研究員(課長)^{*4} 化学事業部 新炭素材料事業推進班 主査(課長)

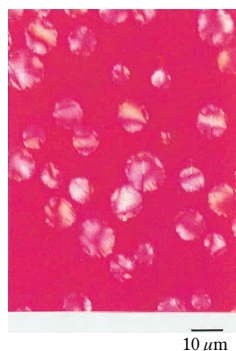


Photo 1 Polarized micrograph of mesophase spheres formed in coal-tar pitch

ている。

原料ピッチの品質は、KMFCの品質に大きな影響を与えるため、安定生産にあたっては厳しい品質管理が要求される。当社はバインダーピッチの製造を始めとするいわゆる黒物製品の製造で長年にわたって品質管理技術を培ってきた。球晶の原料管理の一部にも、こうした技術を用いている。

ピッチをバッチ式の熱処理装置で 350～450℃ の所定温度で処理して、ここでメソフェーズ小球体を発生させる。この工程での温度や時間も、原料と同様に、球晶の品質を左右する。したがって、当社では装置内部の温度分布なども含めて、操業条件も厳しく管理している。Photo 1 には、熱処理で発生した球晶の偏光顕微鏡写真の例を示す。熱処理されたピッチは次の溶剤抽出工程に送られる。ここでは、適切に選択したタール系溶剤を用いてピッチマトリックスを溶解し、その後のろ過工程で球晶粒子を分離する。この溶剤抽出・ろ過工程で球晶側に移行するピッチ成分の比率が決定される。すなわち、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ンに可溶な成分）が一定比率で残され、製品である KMFC の自己焼結性を発現することになる。次にろ過のケーキとして得られた球晶は乾燥工程に送られ、ケーキに含まれるタール系溶剤を蒸発除去する。溶剤を除去された球晶は、次に仮焼工程に送られるが、ここでは、抽出分離工程で球晶表面に残されたβ成分の一部を熱的にα成分（キノリン不溶分）に転換する。こうすることによって、自己焼結性の制御が行われる。仮焼工程の後の分級工程は、球晶粒子のうち、大きな径を持つ粒子を分離除去すること、および純度維持のための灰分除去を目的として設けられている。また、酸化による品質の劣化を避けるために、以上の工程はすべて不活性雰囲気で行われている。このようにして製造された KMFC は自己焼結性を示す炭素質微粒子であり、高密度・高強度炭素材料用途として用いられている。一方、リチウムイオン二次電池用負極材用途では、黒鉛化した粒子を用いるため、この KMFC をさらに焼成した上で、粉碎・分級によって所定の粒度に調整する。粒度調整された KMFC 粒子は、その後、黒鉛化工程に送られ、高温処理を受ける。黒鉛化工程では粒子の一部が融着するので、最後に融着して生成した粗粉を分級除去して製品として仕上げている。

3 リチウムイオン二次電池用球晶黒鉛

球晶黒鉛は負極材料として用いた場合、黒鉛系材料の特徴である平坦な充放電電位を示す。また、充放電効率が高いこと、放電レート特性が良好なことなど、負極材として総合的に優れた性能を示す材料である。球晶黒鉛を負極に用いた場合、通常の黒鉛系材料と同

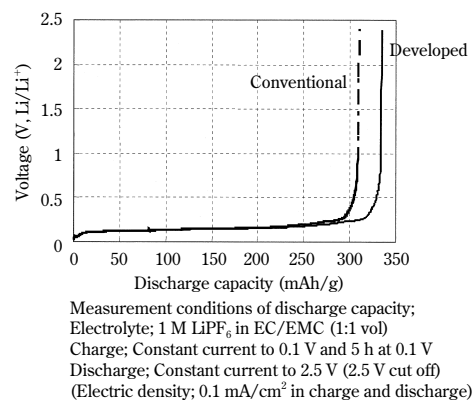


Fig. 2 Discharge capacity of developed and conventional KMFC graphite powders

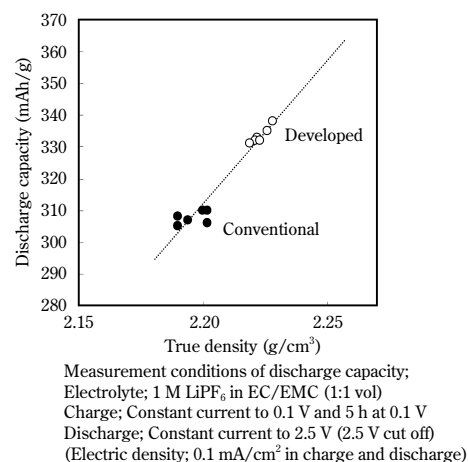


Fig. 3 Relation between true density and discharge capacity of lithium ion secondary battery using developed and conventional KMFC graphite powders

じく黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入脱離が生じ、これによって電池として動作する。したがって、高容量化のためには球晶黒鉛の結晶性を上げ、リチウムイオンの挿入脱離のサイトを増やすことが必要となる。当社では、上述したような良好な性能を損なうことなく結晶性を上げるための研究開発を進めてきた。球晶黒鉛の結晶性は、製造プロセスで述べたように原料品質と製造条件の両者の影響を受ける。それゆえ、これらの組み合わせの最適化を行うことによって、高容量化を達成できることになる。当社では製鉄プロセスから豊富なタールが発生するので、この豊富なタールソースを利用して結晶性を高めるための原料の選定と、さらにそれを最大限に生かせる製造条件の検討を進め、高容量タイプの KMFC 黒鉛粒子を開発した。

Fig. 2 には、従来の製品である A1500⁴⁾と開発した高容量タイプの KMFC 黒鉛粒子を用いたリチウムイオン二次電池の放電曲線を示す。両者とも黒鉛系材料の特徴である平坦な電位を示すが、高容量タイプは従来タイプに比べて約 20 mAh/g 高い 335 mAh/g の放電容量を示している。Fig. 3 にはこれら黒鉛材料についての真密度と放電容量の関係を示す。高容量タイプは従来タイプと比較して真密度が高く、それにとまって放電容量が高くなっている。Fig. 4 には、黒鉛層間距離である d002 面の面間距離と放電容量の関係を示す。従来タイプは約 3.368 Å の面間距離を示したが、高容量タイプでは 3.360 Å と面間距離が小さくなっており、結晶性が向上したことが分かる。一般に黒鉛系材料は結晶性が増すにつれて形状が偏平になる傾向があるが、球状であるというメソフェーズ小球体の特

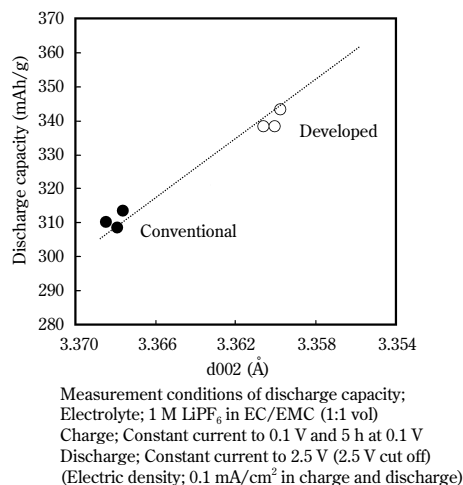


Fig. 4 Relation between d-spacing and discharge capacity of lithium ion secondary battery using developed and conventional KMFC graphite powders

微を損なうことなく、高容量を示す材料となっている。黒鉛材料が偏平な形状を持つと、負極にした場合、プレス時に電極上で配向するので、電解液中のリチウムイオンは移動が阻害され、速い充放電に対応できないとされている。これに対して球晶黒鉛は、上述のように高い放電容量を示しながら、電極上で等方性であるという特徴を示すため、高速での充放電特性に優れた材料となっている。その比較のために Fig. 5 には、天然黒鉛と高容量タイプの放電レートによる容量の変化を示す。図中○で示した天然黒鉛は放電レートによる容量低下が大きく、1C を超える放電レートではその急激な低下が生ずる。一方、開発した高容量タイプでは電極密度を同程度に上げても 2.5C で 90% 近い放電容量が得られており、高い放電レートでも安定した容量を示している。

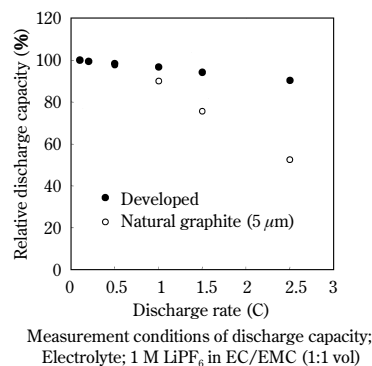


Fig. 5 Comparison in discharge rate property of developed KMFC graphite powder and natural graphite powder

4 おわりに

球晶は球状であり、かつ、易黒鉛化性を示すといった特徴ある炭素材料原料である。その特性を利用して高密度・高強度炭素材料原料として用いられたり、あるいは、黒鉛化した粒子はリチウムイオン二次電池用負極材として用いられている。近年のリチウムイオン二次電池市場の拡大にともなって、負極材としての需要が年々高まっており、また、電池の高容量化の動きから負極材の高容量化への期待が高まっている。当社では、その期待にこたえるために、原料と製造条件の改善による高容量化を進めてきており、従来品に比べて 30 mAh/g 容量の高い 340 mAh/g を示す高容量タイプの球晶黒鉛の開発に成功した。また、安定供給のために世界最大の球晶の生産設備を持っており、また、その稼働期間も最長である。今後も、時代のニーズにあった製品を安定した品質でお客様へ納めるべく、さらなる高容量化に向け研究開発を進めている。

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) 羽多野仁美, 福田典良, 油谷 敏: 川崎製鉄技報, 29(1997)4, 233