

## 高性能リチウムイオン二次電池負極用球晶黒鉛

KMFC Graphite Powder of High Performance  
for Lithium Ion Secondary Battery

## 1. はじめに

リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有し、携帯電話やパソコンなどのモバイル機器の電源として幅広く使用されている。Fig. 1 はリチウムイオン二次電池の作動原理を示す。正極にはコバルト酸リチウム、負極には黒鉛が通常使用される。充電時にはリチウムがイオンとして正極から負極に移動し、放電時には正極から負極に移動する反応が起こる。負極に使用される黒鉛には以下の特性が要求される。(1)リチウムの吸蔵能力が高い、(2)充放電時の効率が良い、(3)充放電レート特性が良い、(4)サイクル後の容量維持率が高い。JFE スチールと JFE ケミカル(以下、JFE スチールグループ)は、これらの要求に応える高性能負極材として球晶黒鉛の開発を行ってきた。本稿では開発した球晶黒鉛の特徴と負極材としての性能を紹介する。

## 2. 球晶開発の経緯

JFE スチールグループは、コールタール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)をタール系溶剤を使用して抽出、分離することによって得られる。1977年に九州工業試験所がこの分離された小球体が優れた自己焼結性を示すことを報告した<sup>1)</sup>。JFE スチールグループは、本研究成果に着目して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・高強度炭素材原料の用途に球晶の製造販売を開始した。さらに、黒鉛化した球晶がリチウムイオン二次電池用負極材として優れた性能を有することが明らかにされ、1991年からは本用途での利用が始まった。

## 3. 球晶および球晶黒鉛の製造プロセス

Fig. 2 は製造プロセスを示す。球晶はコールタールピッチを原料として、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を経て製造される。球晶をさらに焼成して所定の粒度に粉碎、分級した後、黒鉛化することにより球晶黒鉛が製造される<sup>2,3)</sup>。球晶は高密度・高強度炭素材原料として、また球晶黒鉛はリチウムイオン二次電池用負極材として使用される<sup>4,5)</sup>。

Photo 1 は熱処理工程で発生したメソフェーズ小球体の偏光顕微鏡写真の例を示す。原料のコールタールピッチの品質は球晶黒鉛の品質に大きな影響を及ぼし、安定生産のためには厳しい品質管理が必要である。JFE スチールグループは、バインダーピッチの製造など炭素材原料としてのピッチの品質管理技術を有し、球晶の原料管理を行っている。

## 4. 球晶黒鉛の充放電特性

球晶黒鉛を負極材として使用すると、黒鉛系材料の特徴である平坦な充放電電位を示す。また、充放電効率が高く、

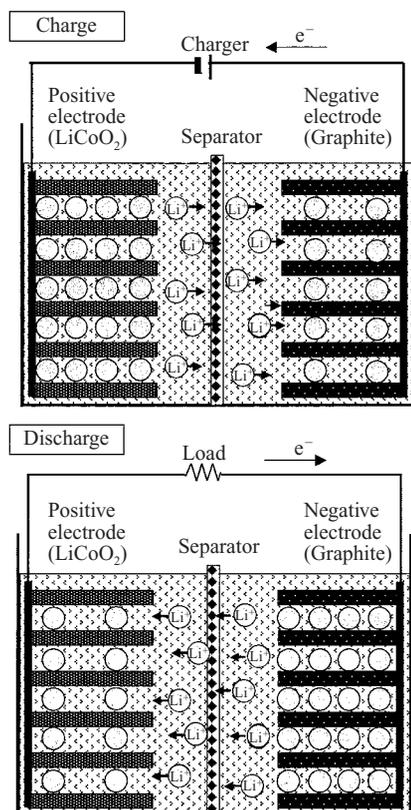


Fig.1 Principle of the lithium ion secondary battery

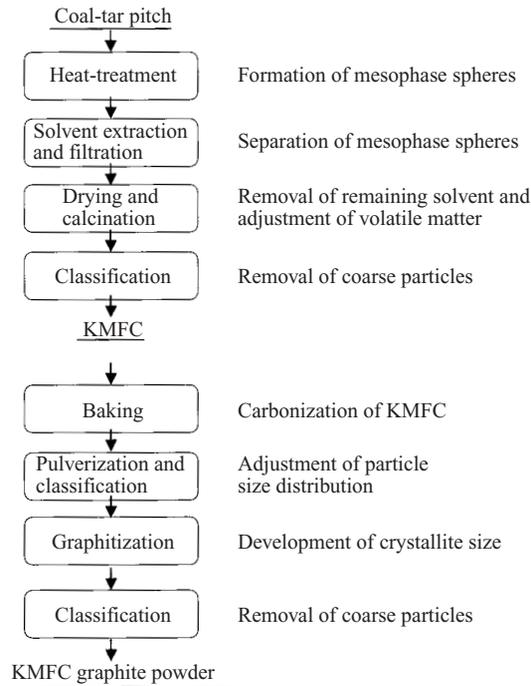


Fig. 2 Manufacturing process of KMFC and KMFC graphite powder

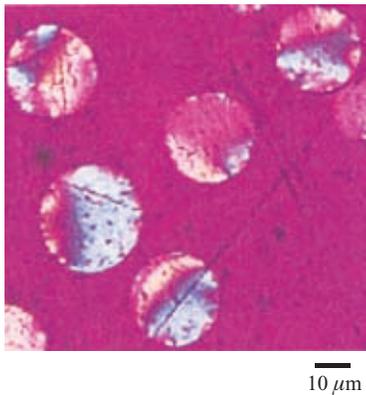
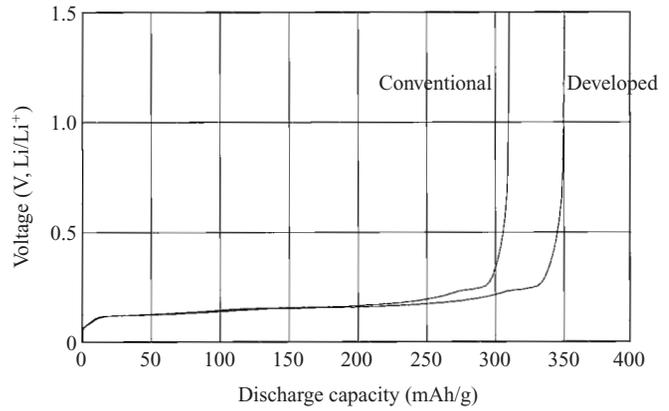


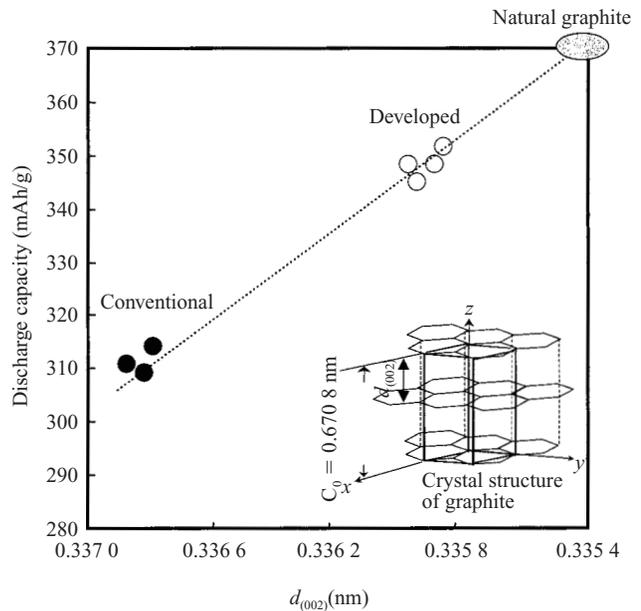
Photo 1 Polarized micrograph of mesophase spheres formed in coal-tar pitch

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。球晶黒鉛の容量を大きくするには、球晶黒鉛の結晶性を高めてリチウムイオンの挿入、脱離のサイトを増やすことが重要である。JFE スチールグループは、上述した良好な性能を損なうことなく結晶性を向上させるための研究開発を進めてきた。球晶黒鉛の結晶性は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で高容量化を達成できることになる。JFE スチールグループは、製鉄プロセスから発生する豊富なコールタールを有していることから、結晶性の向上を図るために、原料となるコールタールの選定とそれを最大限に活かす製造条件の検討を進め、高容量タイプの球晶黒鉛を開発した。Fig. 3 は従来の製品である A1500 と開発した高容量タイプの球晶黒鉛を負極材、対極をリチウム金属として測定した放電曲線を示す。双方とも



Measurement conditions of discharge capacity:  
 Electrolyte; 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC/EMC (1:2 volume)  
 Discharge; Constant current to 1.5 V (1.5 V cut off)  
 (Discharge rate: 0.1 C)  
 EC: Ethylene carbonate  
 EMC: Ethyl methyl carbonate

Fig. 3 Discharge capacity of developed and conventional KMFC graphite powders



Measurement conditions of discharge capacity:  
 Electrolyte; 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC/EMC (1:2 volume)  
 Discharge; Constant current to 1.5 V (1.5 V cut off)  
 (Discharge rate: 0.1 C)  
 EC: Ethylene Carbonate  
 EMC: Ethyl methyl carbonate

Fig. 4 Relation between d-spacing  $d_{(002)}$  and discharge capacity of developed and conventional KMFC graphite powders

に黒鉛系材料の特徴である平坦な電位を示すが、高容量タイプの球晶黒鉛は従来品より約 40 mAh/g 高い 350 mAh/g の放電容量を発現している。Fig. 4 は黒鉛の結晶性の指標として X 線回折で求めた黒鉛層間距離  $d_{(002)}$  を使用して、放電容量との関係を示す。従来タイプは約 0.3368 nm の層間距離を有していたが、高容量タイプでは 0.3358 nm と層間距離が小さく、結晶性が向上した。このため、放電容量が従来タイプと比較して大きく増加したことが分かる。一般に黒鉛系材料は結晶性が高くなると形状が扁平になる特

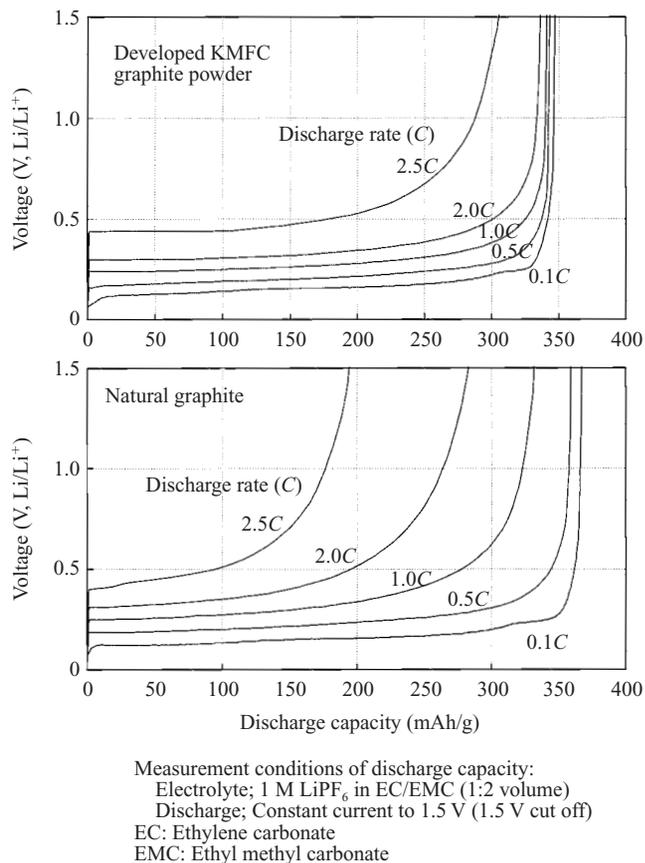


Fig. 5 Comparison in discharge rate property of developed KMFC graphite powder and natural graphite powder

徴があるが、球晶黒鉛は球状であるメソフェーズ小球体の特徴を損なうことなく、高容量を発現する材料となっている。このため球晶黒鉛を使用した電極は粒子の配向が抑えられる。**Fig. 5**は球晶黒鉛(高容量タイプ)と天然黒鉛を使用してそれぞれ密度が同じになるように電極を調整し、放電レート特性を測定した結果を示す。

天然黒鉛は放電レートを0.1Cから0.5C, 1C, 1.5C, 2.5Cと大きくすると放電特性が大きく低下した。一方、開発し

た高容量タイプの球晶黒鉛は優れた放電レート特性を示し、2.5Cでも放電容量は約90%を維持した。

## 5. おわりに

JFE スチールと JFE ケミカルが開発した球晶は球状であり、かつ易黒鉛化性を示す特徴ある炭素材料である。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、さらに黒鉛化した球晶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。リチウムイオン二次電池は年々容量の向上が望まれており、負極材の高容量化が期待されている。JFE スチールグループはその期待に応えるため、原料と製造条件の改良による高容量化を進めてきた。その結果、放電容量が350 mAh/gと従来品に比べて放電容量が約40 mAh/g向上した球晶黒鉛を開発した。さらに高容量化した球晶黒鉛は優れた放電レート特性を示した。

また、安定供給が可能な世界最大の球晶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、お客様からの要求に合致した製品を安定した品質で納めるべく、さらなる高性能化に向けた研究開発を進めている。

## 参考文献

- 1) 山田康弘, 柴田薫, 本田英昌, 炭素. vol. 88, no. 2, 1977.
- 2) 福田典良, 本間信, 長沢健, 村西泰行, 安部博, 川崎製鉄技報. vol. 18, no. 3, 1986, p. 289.
- 3) 福田典良, 長山勝博, 本間信, 川崎製鉄技報. vol. 21, no. 4, 1990, p. 335.
- 4) 羽多野仁美, 福田典良, 油谷敏, 川崎製鉄技報. vol. 29, no. 4, 1997, p. 233.
- 5) 羽多野仁美, 長山勝博, 田島洋, 川崎製鉄技報. vol. 34, no. 3, 2002, p. 140.

## 〈問い合わせ先〉

JFE ケミカル 炭素材部  
TEL: 03-5820-6533 FAX: 03-5820-6539