

リチウムイオン二次電池負極材向け高容量球晶黒鉛

KMFC[®] Graphite Powder of High Capacity
for Negative Electrode Material of 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、スマートフォンやノート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。EV (Electric vehicle) や HEV (Hybrid electric vehicle) など車載用途への展開も進んでおり、今後大きな伸びが期待される。一般的なリチウムイオン二次電池では、正極材にコバルト酸リチウム、負極材に黒鉛が用いられ、リチウムイオンが両極間を移動することで充放電が進行する。電池として長時間駆動や大電流充放電を実現するためには、負極材の黒鉛に対して (1) リチウムの吸蔵能力 (容量) が高いこと、(2) 高速充放電能力 (レート特性) が高いことといった性能が要求される。JFE ケミカルは、これらに応える高性能負極材として球晶黒鉛を開発してきた¹⁻³⁾。本稿ではその特徴と性能を紹介する。

2. 球晶とは

JFE ケミカルは鉄鋼生産で副生するコールタールを原料とした世界有数のタール蒸留メーカーであり、タールピッチ類の高付加価値化にも取り組んできた¹⁻⁵⁾。コールタールピッチを熱処理すると、重縮合反応によって広がった芳香環平面が積層し、数マイクロメートルから数十マイクロメートルの小球体 (球晶) が発生する。熱処理をしないコールタールピッチが光学的に等方性であるのに対し、球晶は光学的に異方性を示す。写真 1 に熱処理で発生した球晶の偏光顕微鏡写真

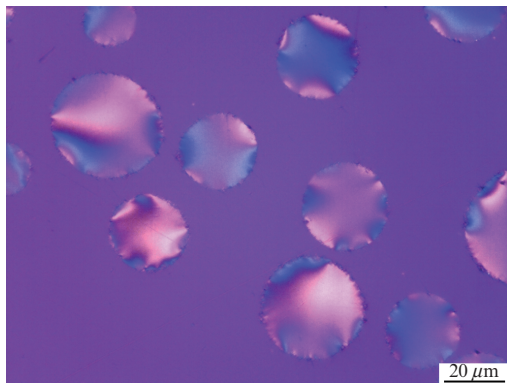


写真 1 コールタールピッチ中に発生した球晶の偏光顕微鏡写真
Photo 1 Polarized micrograph of mesophase spheres formed in coal-tar pitch

顕微鏡写真の例を示す。

球晶は、適切な溶剤を用いることで、ピッチマトリックスから分離できる。結晶子の相互配列が整っているという構造的特徴に由来して、球晶は高温熱処理によって黒鉛化が進行しやすく、易黒鉛化性炭素材料に分類される。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傾向があるが、球晶黒鉛は球形を保ったまま結晶構造が発達するという点でユニークな材料と言える。

写真 2 に球晶黒鉛の粒子断面の TEM (透過電子顕微鏡) 写真を示す。左右に伸びる縞模様は、黒鉛結晶の基本構造単位である炭素六角網面が広い範囲で層状に積み重なっていることを示しており、球体の内部では結晶構造が発達していることが分かる。

球晶の製造プロセスは熱処理、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^{4,5)}。このようにして得られた球晶をさらに黒鉛化することによって、球晶黒鉛が製造される。JFE ケミカルは、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、1987 年からは高密度・高強度炭素材料原料として、さらに 1991 年からは黒鉛化した球晶をリチウムイオン二次電池用負極材として製造販売している。

3. 負極材としての球晶黒鉛の特長

3.1 放電容量

黒鉛の結晶性の指標としては一般に X 線回折で求めた黒

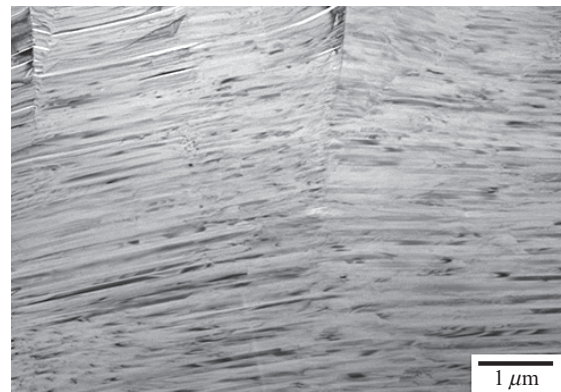


写真 2 球晶黒鉛断面の TEM (透過電子顕微鏡) 写真
Photo 2 Transmission electron microscope (TEM) image of cross section of KMFC[®] graphite powder

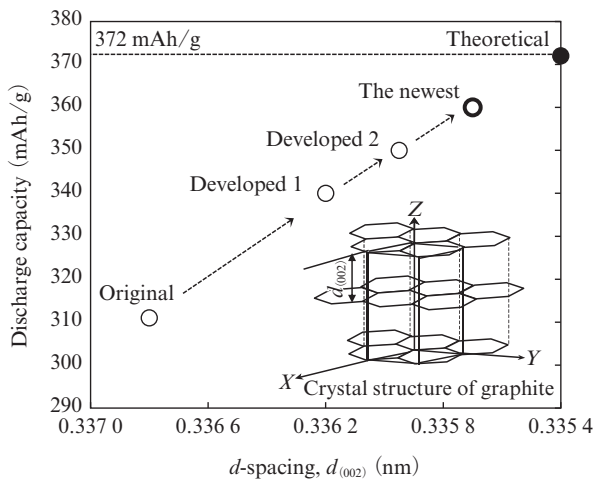


図1 球晶黒鉛における層間距離 $d_{(002)}$ と放電容量の関係

Fig. 1 Relation between d -spacing $d_{(002)}$ and discharge capacity of developed and conventional KMFC[®] graphite powders

鉛層間距離 $d_{(002)}$ が用いられる。層間距離は、結晶性が高いほど縮まり、完全な黒鉛結晶では 0.3354 nm となる。充電時には、この層間にリチウムイオンが挿入され、 LiC_6 という組成で表される黒鉛層間化合物が形成される。これから計算される放電容量の理論値は 372 mAh/g である。

球晶黒鉛における層間距離と放電容量の関係を図1に示す。JFE ケミカルは球晶黒鉛の結晶性を向上するため、豊富なタールソースから最適な原料を選定するとともに製造条件についても改良を重ね、高容量タイプを開発してきた¹⁻³⁾。初期品の層間距離が 0.3368 nm であったのに対して、最新開発品では 0.3357 nm まで縮まっている。それによってもなると放電容量は初期品の 310 mAh/g に対して 50 mAh/g 高い 360 mAh/g に達しており、理論値の約 97% に相当する高容量を実現している。

3.2 その他の性能

粒子形状が球状であることは、電極への充填密度を高められること、比表面積が小さいので電解液との副反応が少ないことなどの利点がある。さらに、電極内に適度な大きさの空隙をバランスよく確保できるため、電解液が過不足なく行き渡り、リチウムイオンが円滑に移動できるのも特長の一つである。

その効果の一例として、球晶黒鉛（高容量タイプ）と天然黒鉛を用いて、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図2に示す。ここで 1C とは全容量を 1 時間で放電できる電流値として定義される。天然黒鉛は、結晶性が高度に発達しており、低い放電レートでは理論値に近い放電容量を示す。しかし、粒子形状が扁平であるため配向しやすく、放電レートが 1C

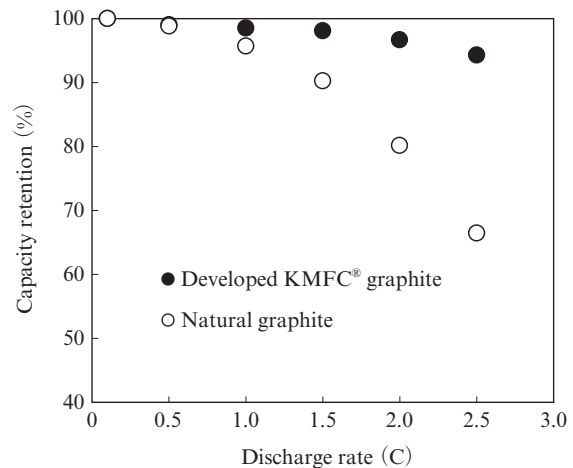


図2 球晶黒鉛と天然黒鉛の放電レート特性

Fig. 2 Comparison in discharge rate property of developed KMFC[®] graphite powder and natural graphite powder

を超えると放電容量は急激に低下する。これに対して高容量タイプの球晶黒鉛は 2.5 C という高い放電レートにおいても約 95% の放電容量を維持している。

4. おわりに

JFE ケミカルが開発した球晶黒鉛は、理論値の約 97% に相当する 360 mAh/g という高容量を実現している。また粒子形状が球状であるため、放電レート特性が良好であるなど、負極材として総合的に優れた性能を示す。リチウムイオン二次電池には一層の長時間駆動や大電流充放電が求められており、球晶黒鉛はこれらの期待に応える負極材料である。

JFE ケミカルは、1987 年に商業生産を開始して以来、長期にわたって球晶の生産を続けている。今後も時代のニーズ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) 羽多野仁美, 福田典良, 油谷敏. 川崎製鉄技報. 1997, vol. 29, no. 4, p. 233.
- 2) 羽多野仁美, 長山勝博, 田島洋一. 川崎製鉄技報. 2002, vol. 34, no. 3, p. 140.
- 3) JFE 技報. 2005, no. 8, p. 71.
- 4) 福田典良, 本間信, 長沢健, 村西泰行, 安部博. 川崎製鉄技報. 1986, vol. 18, no. 3, p. 289.
- 5) 福田典良, 長山勝博, 本間信. 川崎製鉄技報. 1989, vol. 21, no. 4, p. 335.

〈問い合わせ先〉

JFE ケミカル 電池材料部

TEL : 03-5820-6533 FAX : 03-5820-6539