

石炭系ピッチを原料としたハードカーボン負極材の開発

Development of Hard Carbon Anode Material from Coal-tar Pitch

芳賀 隆太 HAGA Ryuta JFE ケミカル ケミカル研究所 主任研究員 (副参事)・博士 (理学)

要旨

JFE ケミカルでは、石炭系ピッチの製造メーカーの強みを生かして、リチウムイオン二次電池の負極材の開発を推進してきた。モバイル向けから車載用、定置用などリチウムイオン二次電池の用途や要求性能が多様化する中で、様々な負極材の開発を行った結果、石炭系ピッチを原料とするハードカーボンの開発および量産化に成功した。量産品はハイブリッド車用電池の負極材を狙い、比表面積を抑えながら粒子径を3 μm まで小さくすることで、初期効率を落とさずに入出力特性を向上させている。また、ハードカーボンは、リチウムの吸蔵・脱着反応に対して、その特殊な炭素構造により、優れた耐久特性を持つ材料である。本稿では、当社のハードカーボン材の特徴及びxEV用としての電池特性について報告する。

Abstract:

JFE Chemical has been promoting the development of anode materials for lithium-ion batteries, taking advantage of its strength as a manufacturer of coal-based pitch products. As a result of the development of various anode materials, we have succeeded in the development and mass production of hard carbon made from coal-based pitch.

JFE Chemical's hard carbon anode material has a small particle size of 3 μm while reducing the specific surface area, which improves high rate charge/discharge properties without reducing the initial efficiency. In addition, the special carbon structure of hard carbon of the material makes it possible to exhibit excellent durability properties. This paper describes the characteristics of the developed hard carbon and its electric characteristics.

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。近年ではEV (Electric Vehicle) やHEV (Hybrid Electric Vehicle) など車載用途、産業ロボットの駆動電源や電力安定化電源などの産業機器用途から心臓ペースメーカーなどのヘルスケア機器用小型電源用途に至るまで種々の用途展開が進んでおり、今後、特にxEV用として、さらなる需要拡大が期待される¹⁾。

JFE ケミカルでは、鉄鋼プロセスで副生されるコールタールを蒸留して得られるコールタールピッチを原料として、球状の人造黒鉛である球晶黒鉛の量産化に成功し、主に携帯電話やモバイルPC向け電池の負極材として販売してきた²⁾。一方で、電池用途の広がりに伴う負極材への要求特性の多様化に対応すべく、コールタールピッチを被覆材として利用した高性能の天然黒鉛被覆材およびコールタールピッチに特殊な熱処理をした様々な負極材の開発を推進してきた。その中でハードカーボンは、リチウムの吸蔵・脱着反応に対して、その特殊な炭素構造により、優れた耐久特性や入出力特性を示すことから、xEV用や定置用など長期の耐久性

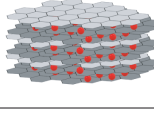
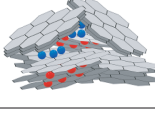
や入出力特性が必要な用途に向けた負極材として開発を進めてきた。

2. JFE ケミカルのハードカーボン負極材の特徴とその性能

2.1 ハードカーボンの特徴と負極特性

負極材として使用される炭素材料は、黒鉛質材料とカーボン系材料に大別される。黒鉛質材料と、カーボン系との違いを決める主要素は、熱履歴および構造の違いである。黒鉛質材料は3000℃程度と高温の熱履歴を経ており、グラフェン層面の拡大と配向が進んで結晶性の高い構造を有している。カーボン系は低温の熱履歴(700~1300℃)のため、グラフェン層の積層や配向が未発達である。カーボン系は、構造の違いにより、ソフトカーボン(易黒鉛化性炭素)とハードカーボン(難黒鉛化性炭素)に分けられる。ソフトカーボンはある程度グラフェン層面の拡大と配向が進んでおり、高温で処理することで結晶性の高い黒鉛になりやすい構造である。一方、ハードカーボンは、グラフェン層の小さなユニットがランダムに配置された、粒子内部に微小な細孔(隙間)を有する構造であり、高温で処理してもその構造が保持されて黒鉛結晶になりにくい³⁾。ハードカーボンの特殊な炭素構造は、リチウムイオン二次電池の負極として使用した時に

2020年10月2日受付

	Graphite	Hard carbon
Schematic diagram		
Lithium storage sites	Graphite layers	Graphite layers + microvoids

● Intercalated Li in the graphite layers
● Inserted Li in the microvoids

図1 黒鉛とハードカーボンの構造とLiイオン吸蔵の違い

Fig. 1 Difference between graphite and hard carbon structures

特徴的な電池特性を示す要因である。

リチウムイオン二次電池の負極材として使用した場合、黒鉛は充電時に正極から来たリチウムイオンをグラフェン層間だけに吸蔵するのに対し、ハードカーボンはグラフェン層間に加えて、微小な細孔に吸蔵することができる（図1）。そのため、黒鉛材の理論容量である 372 mAh/g 以上の容量を持つことが可能となる。また、ハードカーボンは、粒子の膨張収縮が小さいことからサイクル耐久性が良く、入出力特性も良い。一方で、微小な細孔が多数存在するため、粒子の真密度が黒鉛より低くなり、体積エネルギー密度が小さく初期効率が低いという欠点がある。

これまで、石油系原料⁴⁾、樹脂系原料⁵⁾、バイオ系原料⁶⁾については、ハードカーボン負極材が開発され商品化されている。そこで、自社で保有するコールタールピッチの特徴を生かした高性能のハードカーボン負極材を開発し、石炭系ピッチからの量産化と、HEV用電池の負極材としての商品化を目指した。

2.2 製造工程

当社のハードカーボン製造工程の概略を図2に示す。

まず、加熱して液状にしたコールタールピッチに空気を吹き込みながら熱処理することで、エアブロー反応（酸化熱処理）をおこさせてエアブローピッチを得る。エアブロー反応では、酸化的脱水反応を主体とする反応が進行し、ビフェニル型の架橋結合により重合が進む。この際、反応前後のピッチ中の酸素量の差がほとんどないことから、ピッチ構成分子への酸素の取り込みがほとんどないことが報告されている⁷⁾。なお、当社で製造しているエアブローピッチも、反応前後でほとんど酸素量の変化がないことを確認した。

続いて固体状態のエアブローピッチを大気下で加熱し、酸化処理を行う不融化工程がある。この工程では、空気中の酸素が炭素と反応して酸素が取り込まれ、酸素による架橋構造により焼成時に熔融軟化しないことで、配向性のな

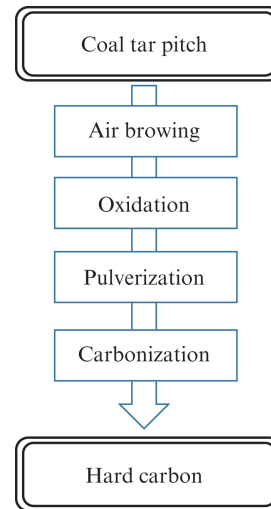


図2 ハードカーボンの製造工程

Fig. 2 Manufacturing process of hard carbon

いグラフェンユニットの三次元構造が維持されていると考えられている。この工程は、後工程の焼成工程で酸素を除き、ハードカーボンの特徴であるグラフェンユニットの無配向の構造と微細な細孔を形成するための重要な工程である。

次の粉碎工程では、不融性ピッチを用途に合わせた粒子径に粉碎している。負極材の粒子径は、電池特性を決める重要な因子の一つである。粒子径が小さいと、入出力抵抗が小さくなるとともに電極の薄膜化が可能となるため、入出力特性を必要とする用途に適しているが、一方で比表面積が大きくなり電解液との反応性が大きくなるため、初期効率が低くなる。なお、後述のとおり、当社では石炭系ピッチ原料の特徴を生かし製造工程を工夫することで、体積平均粒子径を小さくし、併せて比表面積の上昇と初期効率の低下を抑えたハードカーボンを製造することに成功している。

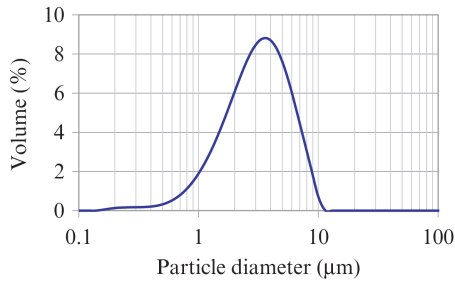
最後の焼成工程は、ハードカーボンの構造や電池特性を決める重要な工程である。ハードカーボンの構造や電池特性は、最終到達温度や熱履歴などの焼成条件で大きく変わることから、特性に影響する因子を特定し独自の焼成プロセスを確立することで、性能と量産性の両立を図っている。

2.3 基本特性

2.3.1 粉体特性

当社の主製品である小粒径ハードカーボンの粒度分布と比表面積を図3に示す。石炭系ピッチ原料の特徴を生かし製造工程を工夫することで、体積平均径を 3 μm 程度と小さくする一方で、比表面積は 4.7 m²/g 程度と低く抑えている。また、合わせて粒子形状も制御している。

従来のハードカーボンは尖った角があり、電池用電極作成の際のプレス時に集電箔へダメージを与える懸念があったが、図4の走査型電子顕微鏡（SEM）画像に示すとおり、当社のハードカーボンは粒子の角が取れて丸みを帯びてい



Particle size (μm)					SSA (m ² /g)
Dmin.	D10	D50	D90	Dmax.	
0.2	1.3	3.3	6.2	11	4.7

図3 粒度分布と比表面積

Fig. 3 Particle size distribution and specific surface area of hard carbon

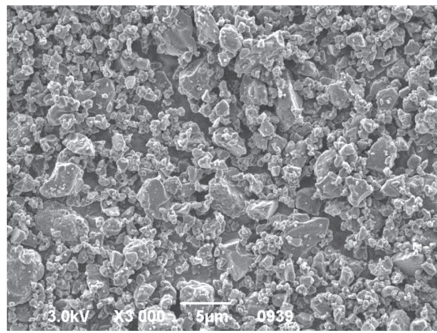


図4 SEM 観察画像

Fig. 4 SEM image of hard carbon

るため、プレス時の集電箔へのダメージの緩和が期待できる。また、その粒子形状と、後述する高い真密度の効果により、3 μm と小粒径でありながら、プレス後の電極密度を 1.05~1.1 g/cm³ 程度まで上げることができる。石油系や樹脂系のハードカーボンでは一般に 1.0 g/cm³ 以下であることから、当社のハードカーボンを使用することで電極を 10% 近く高密度化でき、高容量化が可能となる。これは、大きなメリットといえる。

2.3.2 真密度と粒子内の炭素構造

他の原料から製造されたハードカーボンと比較して、石炭系ピッチ原料のハードカーボンは、真密度（ブタノールを用いたピクノメータ法による）が高くなる。同じ製造方法で石油系ピッチから試作したハードカーボンとの特性比較を図5に示す。

石炭系ピッチを原料とした場合、真密度は 1.60~1.65 g/cm³ であり、石油系ピッチの 1.52 g/cm³ より高い。真密度の違いは、石炭系ピッチと石油系ピッチの炭素構造の違いによると考えられる。そこで、X線回析（XRD）で炭素構造を比較した結果、石炭系ピッチの方が広角 XRD 測定から求めた L_c （積層方向への結晶径）が大きく、小角 XRD

Items	Coal-based HC	Oil-based HC
Schematic diagram		
True density (g/cm ³)	1.63	1.52
L_c (nm)	1.02	0.84
d002 (nm)	0.37	0.38
Pore size (nm)	0.76	0.90

図5 石炭系と石油系ハードカーボンの特性比較

Fig. 5 Comparison of properties between coal-based hard carbon and oil-based hard carbon

測定から求めた細孔サイズが小さいとの結果が得られた。このことから、石炭系ピッチ原料の方がハードカーボンの結晶構造の構成ユニットが大きく細孔サイズが小さいため、真密度が大きくなっていると推定される。

炭素の組織を直接観察する手法として、偏光顕微鏡観察と透過型電子顕微鏡（TEM）観察がある。偏光顕微鏡観察において、グラフェン層が積層して配向した組織を有する黒鉛やソフトカーボンでは、偏光を示す異方性組織が観察される。一方でグラフェン層がランダムに配向した乱層構造であるハードカーボンは、偏光を示さない等方性組織を示す⁸⁾。当社のハードカーボン断面の偏光顕微鏡写真と比較のため別途試作したソフトカーボンの異方性組織の観察写真を図6に示す。ハードカーボンは異方性組織が見られず、偏光のない等方性組織であることが分かる。

透過型電子顕微鏡（TEM）観察では、nm オーダーの局所の組織や配向性を視覚的に観察可能である⁹⁾。図7に当社のハードカーボンの観察結果を示す。グラフェン層がランダムに配向したハードカーボン特有の乱層構造を確認できる。

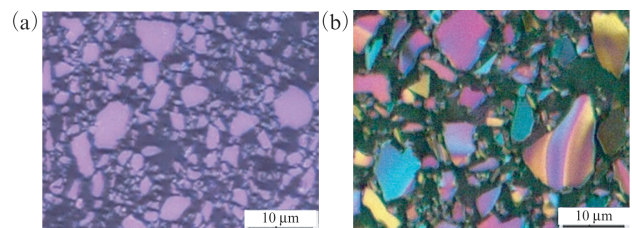


図6 偏光顕微鏡観察画像

(a) ハードカーボン (b) ソフトカーボン

Fig. 6 Polarization microscope images

(a) Hard carbon, (b) Soft carbon

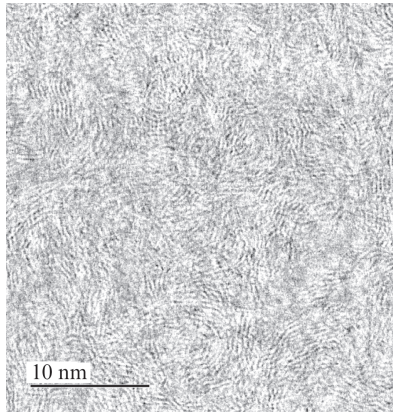


図7 透過型電子顕微鏡画像
Fig. 7 TEM image of hard carbon

2.3.3 電池特性

リチウムイオン二次電池の負極電極は、一般に負極活物質とバインダーを分散溶媒中で混練し、得られたスラリーを集電体である銅箔に塗布・乾燥して作製する。使用する分散溶媒とバインダーは、分散溶媒として有機溶剤（NMP：N-メチルピロリドン）、バインダーとしてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を使用する有機系と、溶媒を水、バインダーとしてCMC（カルボキシメチルセルロース）とSBR（スチレンブタジエンゴム）を混合して使用する水系の2つが主流となっている。通常、ハードカーボンは水分を吸着しやすく、吸着による特性劣化が大きいため、水系バインダーは使用できないことが多い。一方、当社のハードカーボンは水分吸着しにくく、また吸着しても特性変動しにくい特性を持つため、水溶媒で負極電極を作製しても、有機溶媒で作製した電極と同等の初期容量及び初期効率となる（表1）。

図8に、金属リチウムを対極として使用した単極セルで測定した、ハードカーボンの初回の充放電カーブを示す。有機系と水系の充放電特性を比較すると、ほぼ同じ電位プロ

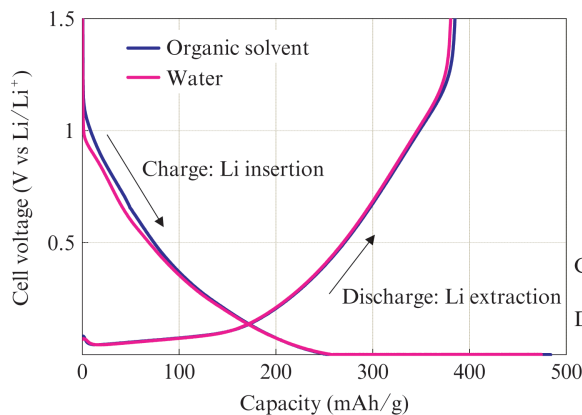
表1 初回充放電特性

Table 1 Electrochemical Performance of hard carbon

Solvent type	Binder (Binder ratio)	Electrode density (g/cm ³)	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
Organic solvent	PVDF (4%)	1.06	482	383	80
Water	CMC/SBR (1%/1%)	1.08	474	381	80

ファイルを示している。充電に関しては、定電流充電時にはリチウム対極電位に対する電位変化が勾配となる特有の電位カーブを示し、定電圧充電に切り替わってから大きな充電容量を示すハードカーボン特有の電位カーブを示している。放電時には最初に低電位でプラトー電位を示し、その後、勾配となる電位カーブを示している。なお、金属リチウムを対極として使用した単極セルでは、試験極（炭素極）が正極、対極（リチウム極）が負極となるが、本稿では、便宜的に炭素へのリチウム挿入方向を充電、脱離方向を放電と記述している。ハードカーボンは、結晶構造のユニットがランダムであり、グラフェン層間だけではなくユニット間の細孔等に多くのリチウム吸蔵状態があることから、複雑な電位変化をしていると考えられている。ハードカーボンへのリチウムの吸蔵メカニズムについては、これまで多くの研究例が報告されているが、未だ不明な点が多い¹⁰⁻¹³）。

xEV用途、特にHEV用途に関しては、電池特性の中で入出力特性が非常に重要な特性となる。入出力特性を示す指標として、-10℃で電池の内部直流抵抗（DCIR）をコインセル（Φ20×1.6 mm）で測定した結果を図9に示す。粒径が小さいほどDCIRが小さくなることから、HEV用電池に向けて高い入出力特性を得るために粒径を小さくした効果が明確に示されている。



Charge: CC 0.45 mA/cm² to 1 mV, CV to 0.01 mA/cm², 25°C
Discharge: CC 0.45 mA/cm², 1.5 V cut off, 25°C

図8 初回充放電曲線

Fig. 8 Charge/discharge profiles of hard carbon

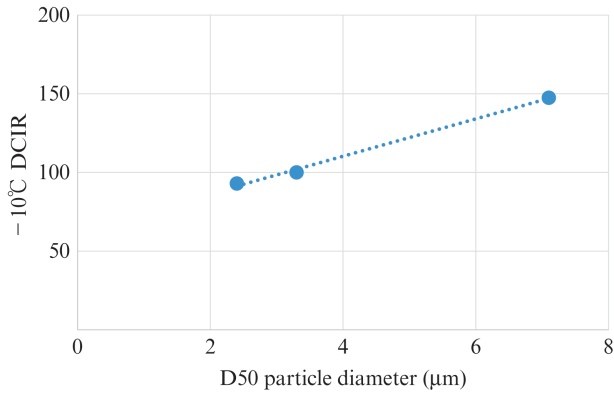


図9 D50 粒子径と DCIR の関係
(DCIR は 3.3 μm を 100 とした時の相対値)

Fig. 9 Correlation between D50 particle diameter and -10°C DCIR
(DCIR is the relative value when 3.3 μm is set to 100.)

2.3.4 電極の膨張特性

ハードカーボンの特徴の一つとして、充放電時の膨張収縮が小さいことが挙げられる。対極に LCO（コバルト酸リチウム）を使用し、電極の膨張収縮を変位計で測定できる特殊なセルを用いて、ハードカーボンと人造黒鉛の充放電サイクルでの電極の膨張収縮を測定した結果を図 10 に示す。人造黒鉛が9サイクル目の充電で16%近く膨張しており、膨張収縮の幅も8%程度あるのに対し、ハードカーボンは膨張が6%と小さく、膨張収縮幅も4%と小さかった。また、人造黒鉛は9サイクル以降も全体の膨張が増加していく傾向であるが、ハードカーボンはほとんど膨張が増加しなくなっている。ハードカーボンの電極の低膨張収縮は高いサイクル耐久性を示す主因と考えられ、大きなメリットといえる。

電極の膨張収縮は、充放電時に炭素粒子自体が膨張収縮することで起きると考えられている。すなわち、充電時にはリチウムイオンが粒子内に吸蔵される際にグラフェン層間を広げることで粒子自体が膨張し、放電時にはリチウムイオンの放出に伴って元の層間に戻ろうとすることで収縮する。上述の電池セルの直接変位を測定する方法では、人造黒鉛およびハードカーボンの単独での膨張収縮は測定出来ないことから、充放電時のグラフェン層間隔（d002）を測定し、その変化を調べた。測定方法は、金属リチウム対極のハーフセルで所定の SOC（充電深度）まで充電した電極を取り出し、ベリリウム窓のある特殊なセルを組んで XRD により層間距離を測定する方法をとった。

図 11 に初回充電時のハードカーボンと人造黒鉛のグラフェン層間隔（d002）の変化率を示す。ハードカーボンは人造黒鉛に比べて層間隔の変化が小さかったことから、ハードカーボンは粒子自体の膨張が小さいため、電極としても膨張が小さいと考えることができる。

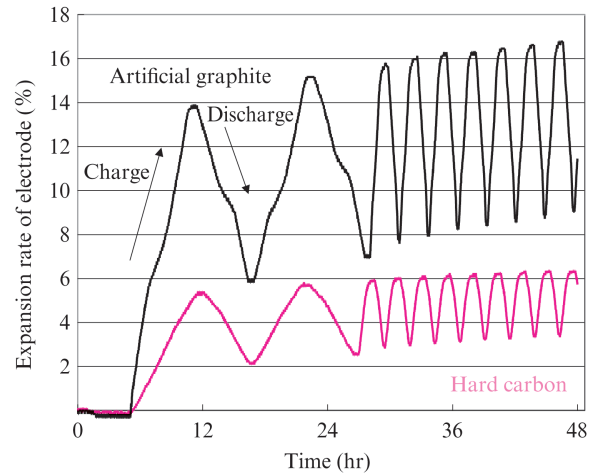


図 10 充放電サイクルでの電極膨張率
Fig. 10 Expansion rate of anode electrode in charge/discharge cycles

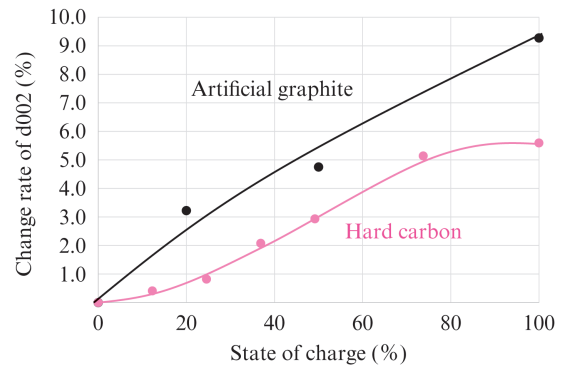


図 11 初回充電時の層間隔（d002）変化
Fig. 11 Change rate of interlayer spacing (d002) at first charge

2.3.5 吸湿性と酸化特性

リチウムイオン二次電池では、水分が電池特性、特に水分による電池内の副反応に起因する劣化に影響を及ぼすため、各部材に含有する水分は低く抑えられている。従来のハードカーボンは、黒鉛に比べて水分を吸着しやすいため、粉体の取り扱いが難しく、また前述したような水系バインダーでの使用が難しいという課題があった。当社のハードカーボンは、小粒径ながら、比表面積を低く抑えることで水分吸着を抑えることに成功している。水分吸着性を調べるため、25°C、50% RH の環境下にサンプルを放置して暴露試験を行った。吸水挙動を図 12 に示す。水分吸着率は、暴露後のサンプル重量から暴露前のサンプル重量を引いて、暴露後のサンプル重量で除することで求めた。

上記環境下に 120 h 放置した後の水分吸着率は 0.2% 程度と少なく、電極作製時の乾燥（120°C・5 h 真空乾燥）でほぼ水分率が 0% になることを確認した。また、電池特性も、初期効率の低下が 1% 以内に収まっており水分吸着による劣

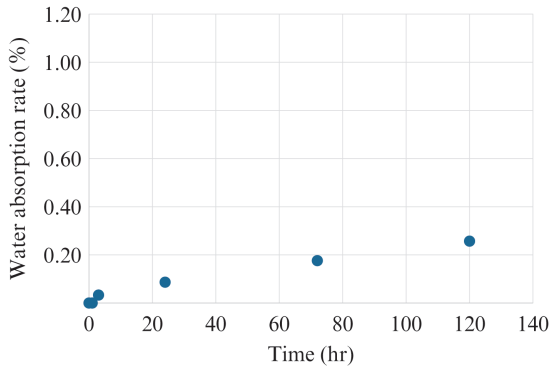


図 12 25°C・50% RH 保持時間と水分吸着率の関係

Fig. 12 Correlation between water absorption rate and holding time at 25°C and 50%RH

化が起きにくいことから、水系バインダーでも有機系バインダーと同等の特性を示すことが確認できた。

リチウムイオン二次電池の組み立ての工程は水分を除いたドライルーム中で行われることが多いことから、この工程では負極材の酸化特性が重要である。ハードカーボンは通常の温度でも酸素と反応して酸化されやすく、電池特性が劣化していくことがある。そこで、露点 -70°C 、温度 25°C の環境下で当社のハードカーボンを粉末で保管した時の特性変化を調べた。図 13 にその結果を示す。40 日経過後でも初期効率の低下は 1% 程度でとどまっていることから、粉体として保存安定性が良い材料であるといえる。

3. ハードカーボン特性向上に向けた取り組み

ハードカーボンは、膨張収縮が小さく長寿命であるという特徴により、次世代電池の負極材料としても注目されている。その中で、電極を含むほぼ全ての部材を樹脂で形成した全樹脂電池¹⁴⁾の負極に、当社のハードカーボンが使われている。全樹脂電池は、独自の製造プロセスによるコストメリットや高い安全性、エネルギー密度を有しており、全樹脂電池の構成には膨張収縮が小さいハードカーボンが必要不可欠である。当社は、ハードカーボンのサプライヤーとして、全樹脂電池のスタートアップ企業である APB 株式会社に出資しており、同社は、当面、ESS (Energy Storage System) 向けを中心に事業展開を図っていく予定である。

当社のハードカーボンは、HEV 用のみならず、上記の ESS や EV を含めた多様な電池の要求特性に対応する、粒度分布や比表面積などのカスタマイズが可能である。また、電池特性、特に容量、初期効率の更なる向上のため、原料や製造プロセスの検討を進めている。図 14 に開発品の充放電曲線の一例を示す。ラボレベルでは、容量 453 mAh/g 、効率 83% の特性を示すハードカーボンも得られている。課題は性能とコストのバランスであり、いかにコストを抑えて高性能化を図れるかが重要である。

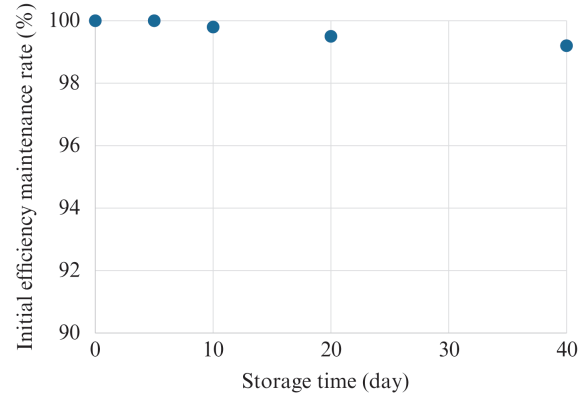


図 13 ドライルーム内での保管期間と初期効率の関係 (保管後、有機系バインダーで特性評価)

Fig. 13 Correlation between storage time and initial efficiency

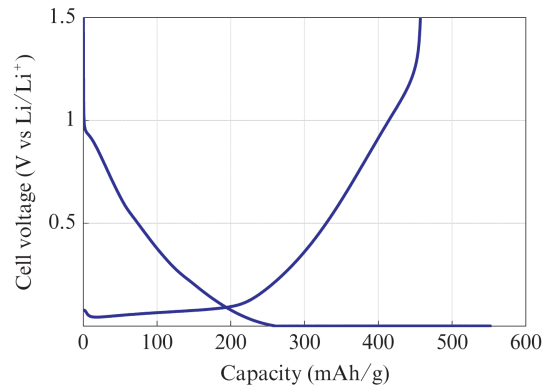


図 14 開発品の初回充放電曲線

Fig. 14 Charge/discharge profiles of developed materials of hard carbon

Charge: CC 0.45 mA/cm^2 to 1 mV ,
CV to 0.01 mA/cm^2 , 25°C

Discharge: CC 0.45 mA/cm^2 , 1.5 V cut off , 25°C

今後、xEV 用としてのハードカーボンの適用を考えた場合には、更なる高性能化、低コスト化を図っていく必要がある。現在、JFE スチール スチール研究所機能材料研究部と協力し、ハードカーボンの詳細な構造解析、充放電メカニズムの解析など基礎的な研究からの高性能化へのアプローチも推進している。

4. おわりに

JFE ケミカルが開発した石炭系ピッチを原料としたハードカーボンの特徴と電池特性について述べた。ハードカーボンの特徴である高い耐久性と入出力特性に加え、低い吸湿性や酸化に対する安定性を有し、ハンドリングしやすい負極材である。

ハードカーボンを EV や大容量の電池に展開していくためには、今のハードカーボンの特徴を維持しつつ、更なる高容

量化が必要であると考えている。また、価格競争力のある、生産性の高いプロセス開発も必須である。これらの課題を解決すべく、取り組んでいきたい。

参考文献

- 1) 吉野彰. リチウムイオン電池総論. ぶんせき. 2013, vol. 466, p. 580-584.
- 2) リチウムイオン二次電池負極材向け高容量球晶黒鉛. JFE 技報. 2013, vol. 32, p. 99-100.
- 3) 西美緒. 炭素系負極材料, リチウムイオン二次電池の負極としての炭素質材料. 高分子. 1995, vol. 44, no. 2, p. 68-71.
- 4) 小林正太, 中津佳余子, 多田靖浩. 難黒鉛化性炭素「CARBOTRON P」のリチウムイオン二次電池特性. 機能材料. 2011, vol. 31, no. 9, p. 21-27.
- 5) 佐々木龍朗. リチウムイオン二次電池負極材用ハードカーボンの開発. JETI. 2011, vol. 59, no. 14, p. 144-146.
- 6) 工藤秀利. 植物原料ハードカーボン負極材“バイオカーボトロン”の特性. 工業材料. vol. 63, no. 3, p. 56-59.
- 7) Barr, J. B.; Lewis, I. C. Chemical changes during the mild air oxidation of pitch. Carbon. 1978, vol. 16, p. 439-444.
- 8) 上村誠一. 光学顕微鏡. 炭素. 2000, no. 195, p. 451-460.
- 9) 押田京一, 箕浦史登, 遠藤守信. 炭素材料のための高分解能透過電子顕微鏡像の画像解析. 炭素. 1998, no. 182, p. 120-122.
- 10) Sato, K.; Noguchi, M.; Demachi, A.; Oki, N.; Endo, M. A Mechanism of

Lithium Storage in Disordered. CarbonsScience. 1994, vol. 264, p. 556-558.

- 11) Mochida, I.; Ku, C-H.; Korai, Y. Anodic performance and insertion mechanism of hard carbons prepared from synthetic isotropic pitches. Carbon. 2001, vol. 39, p. 399-410.
- 12) Buiel, E.; Dahn, J. R. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. Electrochimica Acta. 1999, no. 45, p. 121-130.
- 13) Nagao, M.; Pitteloud, C.; Kamiyama, T.; Otomo, T.; Itoh, K.; Fukunaga, T.; Tatsumi, K.; Kanno, R. Structure Characterization and Lithiation Mechanism of Nongraphitized Carbon for Lithium Secondary Batteries. J. Electrochem. Soc. 2006, vol. 153, no. 5, p. A914-A919.
- 14) 堀江英明. くぎを打っても発火しない全樹脂でLiイオン電池革新. 日経エレクトロニクス. 2018, no. 4, p. 69-79.



芳賀 隆太