

リチウムイオン二次電池負極材としての天然黒鉛/炭素複合材料

Natural Graphite/Carbon Composite Anode Material as Lithium Ion Battery

福田 憲二
Kenji FUKUDA

三井鉱山（株） 総合研究所

梅野 達夫
Tatsuo UMENO

三井鉱山（株） 総合研究所

原 陽一郎
Yoichiro HARA

三井鉱山コークス（株） 機能性炭素材課

問合せ/フクダ ケンジ 〒808-0021 北九州市若松区響き町1丁目3番地 TEL 093-751-7715 FAX 093-771-5001
E-mail/k-fukuda@mitsui-mining.co.jp

キーワード：リチウムイオン二次電池，負極材，天然黒鉛

1 緒言

リチウムイオン二次電池（以下 LiB）は今日の高度情報化社会を背景とし急成長している携帯機器用二次電池として開発された商品である。さらに LiB は高密度エネルギー貯蔵に適することから将来的には大型通信設備のバックアップ電源や分散型発電機の平準化電源、更にはハイブリッド型自動車用電池として更なる発展が期待されている。この LiB が上市されてすでに 12 年が経過した。年毎に LiB の容量増加が図られ、例えば 18650 円筒型電池の容量は当初 800mAh であったが、現在 2400mAh の電池が上市されようとしている。この容量増加は様々な電池製造技術の改良によるものであるが、負極材の改良によるところが大きい。一方、1996 年から 2003 年までに LiB の生産個数は 8 倍に伸張したが、販売額から見るとわずか 2 倍の成長に止まっている。これは量産効果と原材料の価格低減効果による LiB 単価の大幅な低下によるものである。このような状況を背景にして近年、電池メーカーの原材料の単価引き下げの圧力は大きく、物性がほぼ飽和した黒鉛系負極材料では低コスト生産の可否が生き残りの重要な要因となっている。この意味で天然黒鉛を原料とする負極材は有利な位置を占めていると言える。三井鉱山（株）は天然黒鉛を基材とし、その表面を CVD 炭素で被覆した黒鉛/炭

素複合型負極材を開発してきた。本負極材は人造黒鉛系負極材と比較して放電容量と安全性に優れ、コスト的にも有利であるため、その市場を広げつつある。本稿は黒鉛/炭素複合型負極材の開発および改良研究の経過と成果を報告する。

2 リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は活物質として正極に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の Li 層間化合物あるいはこれらの固溶体を用い、負極に同じく Li イオンがインターカレーション可能な炭素或いは黒鉛を負極材を用いている。電解液には主に炭酸エステル系の有機溶媒が電解液として用いられ、電解質としては LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の Li 塩が用いられる。過充電時に正極材は酸素を放出する可能性があり、その他の材料はいずれも可燃性であるため、過充電時の熱暴走反応に備えて、正負極間にセパレータを配置しさらには PTC 等の安全対策が設けられている。

3 負極材料

3.1 人造黒鉛系負極材

LiB 用負極材の研究は Li 金属から出発し、炭素系負極材で実用化され、現在は黒鉛系負極材へと変化してきた。この材料変化は安全性を確保しつつ、容量増加を極力指向した結果と言える。金属 Li の理論容量は 3860mAh/g、非晶質炭素の理論容量 (LiC_2) は 1116mAh/g、実験室的な非晶質炭素の容量は 680mAh/g といずれも黒鉛の理論容量 (LiC_6) 372mAh/g と比べ遥かに大きい (図 1 参照)。

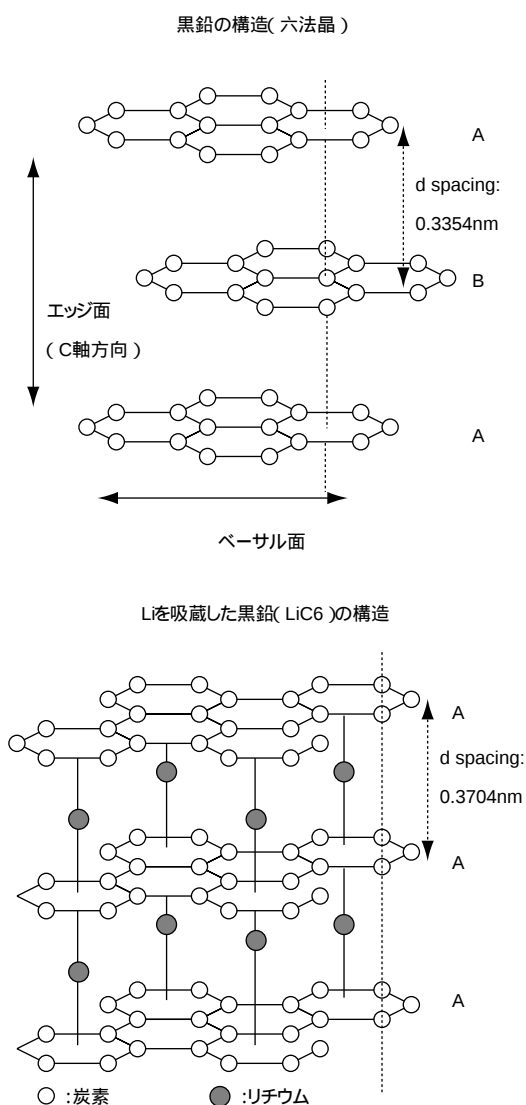


図 1 黒鉛構造と Li 層間化合物を形成した黒鉛の構造比較

しかしながら高エネルギー密度を要求する携帯用 LiB 負極材に Li 金属が用いられていない理由はデンドライト析出による安全性の問題と、サイクル劣化の問題が解決されていないためである。また炭素系負極材では 680mAh/g の容量を出すためには 48 時間の充電時間を要し、3 時間充電ではわずか 280mAh/g の容量しか発現しないことから単位体積当たりの放電容量は黒鉛より低いことが実用負極材として用いられない理由である。

黒鉛系負極材としては MCMB、MCF、MAG などの人造黒鉛が主に用いられている。この黒鉛の一般的な製造方法を簡単に説明する。有機物が脱水素、脱酸素、脱ヘテロ原子等の熱分解反応を受けることによって高温安定性の高い炭素が生成する。反応は気相、液相、固相と全ての相で進行するが黒鉛化が容易な材料は気相或いは液相で生成する。中でも液相反応により炭化初期段階に有機物と炭素の中間相として生成するメゾフェースはその組織が擬似黒鉛構造を有するネマティック液晶であり、メゾフェースの組織を制御することにより良好な結晶性を有する黒鉛前駆体を得ることが出来ることから 1960 年後半から精力的に研究されて来た。LiB 負極材に用いられる MCMB はピッチを熱処理して得られるメゾフェースピッチから溶剤抽出残分としてメゾフェースを取り出し、これを炭化し、さらに黒鉛化した粒子である。また MCF はメゾフェースピッチを原料とし、溶融短繊維紡糸後、不融性、炭化さらには黒鉛化した後、繊維を粉碎分級したミルドファイバーである。MAG についてはその製法の詳細は明らかでない。

3.2 天然黒鉛系負極材

天然には黒鉛含有率 5~15% 程度ではあるが理想的な黒鉛結晶構造を有する天然黒鉛鉱石が採掘される。天然黒鉛の成因は有機物が高温高压処理を受けて生成したとされているが成因の特定はなされていない。黒鉛鉱石は浮遊選鉱後、フッ酸処理を行い鉱物質不純物の除去を行うことにより純度が高められ、炭素含有量 99.95% 以上に精製されたものが電池用天然黒鉛として賞用されている。この段階での天然黒鉛の価格は数百円/kg と人造黒鉛の数千円/kg と比較しても安価な材料と言える。しかも Li ホストとして最も重要な特性である黒鉛結晶化度については天然黒鉛が人造黒鉛を上回る。LiB 用負極材料として人造黒鉛と天然黒鉛がそれぞれの長所を生かして用いられている。高容量負極材という視点からすると

結晶性の高い天然黒鉛系負極材が有利である。しかしながら、天然黒鉛は鱗片状であるために嵩密度が低い、表面積が大きい、また PC 溶媒を分解するという問題が内在する。その結果、天然黒鉛を原料とする負極材の容積当りの容量は低く、かつ不可逆容量が大きく、安全性に劣るという電池材料としては致命的な欠点を有している。一方、人造黒鉛は品質管理や、その形状等材料設計が行い易いことが特徴としてあげられる。しかし人造黒鉛の容量を高めるためにその結晶性を天然黒鉛並みに引き上げようとする、3200℃もの高温黒鉛処理を必要とし、あるいは硼素添加等の処理が必要となり、高価な材料とならざるをえない。また成型人造黒鉛粒子は硬いので電極密度が上げにくいことも指摘されている。

4 紡錘状黒鉛/炭素複合負極材：GDA

天然黒鉛に内在する低密度かつ反応性が高いという前述の問題点は黒鉛を圧密化し、さらに黒鉛表面を CVD 炭素で均一に被覆することにより改善される。すなわち、鱗片状黒鉛粒子の黒鉛結晶ベール面に垂直に応力が増えられと粒子は C 軸方向に積層接着し、圧密化した紡錘形の粒子へと変換する。この処理によりタップ密度は圧密化前の 0.4g/cc から圧密化後に 0.9g/cc に増加する。この圧密化黒鉛粒子表面に均一に CVD 炭素を被覆した構造を有する黒鉛/炭素複合型負極材：GDA が 1998 年に上市された。GDA の構造的な特徴を以下に示す。

- 1) 紡錘形の形状を有し、黒鉛粒子の嵩密度が高い。
- 2) 紡錘状の形状を付与することによっても天然黒鉛の結晶性を損なうことはない。
- 3) 黒鉛表面は結晶性炭素で均一に被覆されている。図 2 より、天然黒鉛と結晶性炭素に導入された Li イオンはそれぞれナイトシフト 45ppm と 10ppm の位置に検出される。45ppm のシグナルは天然黒鉛に挿入された Li であり、10ppm のシグナルは結晶性炭素に挿入された Li である。等方性炭素に導入された Li のケミカルシフト約 100ppm の位置にはシグナルは検出されない^{1)~3)}。このことから表面被覆した炭素は結晶性炭素である事が明らかとなった。
- 4) 炭素被覆により表面積が減少する。

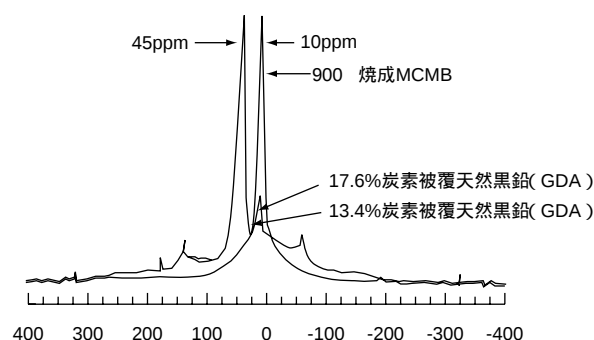


図 2 満充電した炭素被覆天然黒鉛と 900℃焼成 MCMB の ^7Li NMR

この GDA の構造的な特徴は以下の負極材としての特徴に反映される。

- 1) 重量当りかつ容積当りの放電容量が大きい。
- 2) 初期効率が高い。図 3 より、被覆炭素量の増加により不可逆容量が減少し、初期効率が増加することが分かる。
- 3) 表面炭素層の存在により PC の分解が抑制される。

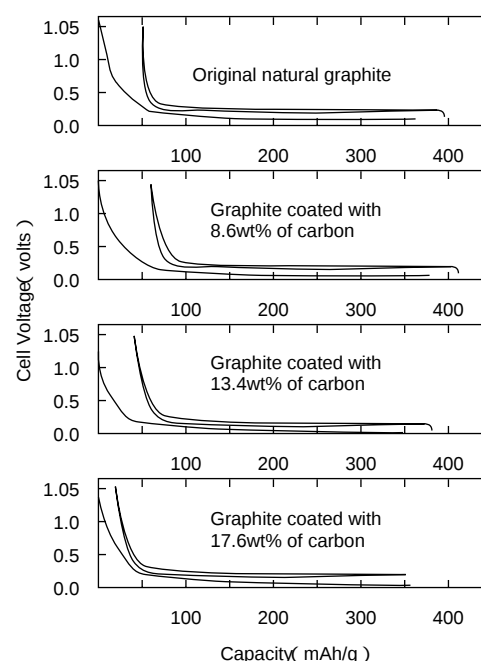


図 3 CVD 量の異なる炭素被覆黒鉛 (GDA) の充放電曲線

解説

現在、炭素コート量 11%程度で PC 濃度 40%，炭素コート量 16%程度で PC 濃度 60%の PC 含有電解液の分解がないことが確認されている．表面の反応性の低下は PC についてのみならず全ての溶媒に対して反応性が低いことを示唆している．この低い反応性を生かして GDA は高度に安全性が要求されるラミネート型 LiB にまず採用された．

しかしながら，CVD 炭素で黒鉛表面を被覆することにより天然黒鉛が元来有していた可撓性が低下し，GDA を用いた電極は電極密度が上げ難いという問題点が新たに発生した．そこで，黒鉛の球形化によりこの問題を解決することが図られた．

5 球形化黒鉛系負極材：GDR

鱗片状黒鉛粒子の黒鉛結晶ベーサル面（AB 面）に平行方向に応力が加えられると，鱗片状黒鉛の黒鉛結晶ベーサル面は同心円状，あるいは折り畳まれた状態で褶曲構造をとりながら球形化する（図 4 参照）．

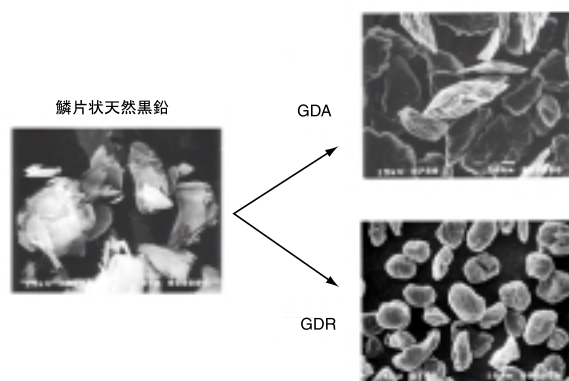


図 4 天然黒鉛の形状制御

球形化処理時に部分的な粉碎も併進するため，黒鉛粒子の径は小さくなる．一般に粒子径が小さくなることは表面積の増加をもたらす，負極材料の初期効率は低下する傾向が認められる．しかしながら，球形化黒鉛は鱗片状黒鉛或いは紡錘状黒鉛に比較して外表面積は小さく，かつ球形化黒鉛粒子外表面は主に黒鉛結晶ベーサル面で覆われ，電気化学的に活性なエッジ面が外表面に露出し難いことから電解液の分解には不活性となっている．そのため球形化黒鉛粒子の初期効率は鱗片状黒鉛或いは紡錘状黒鉛に比較して高い．

球形化処理によっても黒鉛の結晶化度は変化しない．従って，球形化黒鉛の容量は鱗片状天然黒鉛の容量と同一である．さらに，球形化によって，粒子内に黒鉛結晶ベーサル面が立体的に均一に存在するので，電気抵抗の異方性が低下する．鱗片状黒鉛を塗工して電極を製造する場合，黒鉛結晶ベーサル面が塗工面に平行に配向するが，球形化黒鉛では塗工面上の黒鉛結晶ベーサル面の配向は抑制され，塗工面と垂直方向に低抵抗の黒鉛結晶ベーサル面が配向する割合が増大する．その効果として，低抵抗電極が形成された（図 5 参照）．

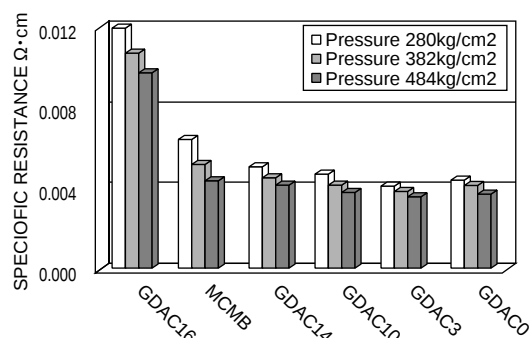


図 5 炭素コート量の異なる GDR の電気比抵抗

球形化黒鉛粒子の表面を CVD 炭素で被覆することにより更に表面積は低下するため，初期効率はより高まり，同時に電解液との反応性もさらに低下した．この結果，球形化黒鉛粒子の被覆炭素量は GDA に比べ少なく設定することが出来るため黒鉛の可撓性が維持されて電極密度を高めることが出来た．こうして高い溶媒分解抑制効果と高い電極密度を両立させることが可能となった（図 6 参照）．

この技術は電極の高密度化を可能とするのみならず，

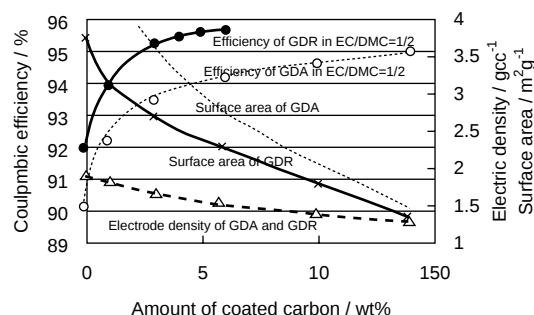


図 6 CVD 炭素量の異なる GDA と GDR の電極密度及び初期効率（半開放セル，プレスなし）

黒鉛粒子の圧縮強度を制御する技術に他ならない．被覆炭素量を調節して炭素被覆黒鉛粒子の圧縮強度を制御することにより電極中で球形の粒子形状を維持した状態で空間が保持される．すなわち電極全体に電解液が浸透可能な連続空間が形成されるため電池組み立て時の吸液性の改善効果や液枯れ防止に寄与することが出来た．

天然黒鉛を球形化することにより，GDR には負極材として多くの効果がもたらされたが，同時に球形化に伴う短所も指摘できる．つまり材料が球形であるために粒子間の接触面積が小さいことに起因して，粒子間あるいは粒子と集電体間の接着強度が乏しく，かつ導電性が乏しいことが問題となった．この現象は電極特性評価時にサイクル特性の低下として発現した．そこで，粒子径の見直しやバインダーの種類や量，導電材の量及び添加方法の検討等により粒子間に効果的にバインダーと導電材を配置することが可能となり，高密度電極においてもサイクル特性を改善することが可能となった（図 7 参照）．

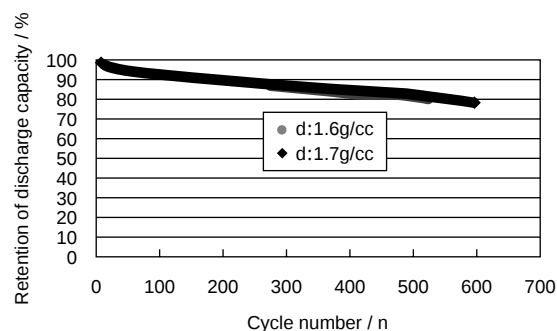


図 7 電極密度 1.6g/cc，1.7g/cc の GDR サイクル特性

6 大型電池への応用

米国 Argonne National Laboratory (以下 ANL と略す) では燃料電池を主動力とする自動車開発を行う Freedom 計画のなかで，ハイブリッド用電池として LiB の開発を進めている．携帯用 LiB が高エネルギー貯蔵を設計中心とするのに対し，ハイブリッド用 LiB は加速性能と減速時のエネルギー回生を中心に設計される高出力電池である．さらに大型化に伴い従来以上の高い安全性が求められる．ANL ではこれまで負極材として Gen-1 で MCMB を Gen-2 で MAG を評価してきた．そして Gen-3 で GDR を採用し，評価を行った．

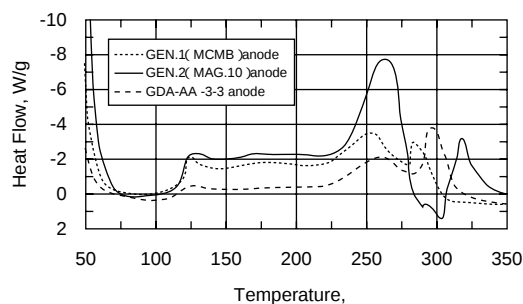


図 8 満充電状態での各種負極材の DSC 曲線

図 8 に示すように，GDR は前記の材料と比較して安全性に優れていることが実証された．

GDR の高い安全性は核黒鉛粒子の外表面が電気化学的活性の低い AB 面であること，さらにその表面を結晶質炭素で被覆された構造に由来するものである．一方 MCMB，MAG とともに外表面が電気化学的に活性な黒鉛エッジ面が露出した構造であることは GDR に比較して相対的に安全性に劣るといえる．

大型電池用に設計された GDR の平均粒子径は 15 ミクロンに設定されている．その結果，高密度で薄い電極調製が可能となり，さらには GDR そのものの体積抵抗が低いことと相まって電極のインピーダンスは大きく低下した．その結果，図 9 に示すようにハイブリッド自動車用 LiB として利用可能充放電領域 (Sweet spot) は DOD の 65% に達する高出力電極とすることができた．

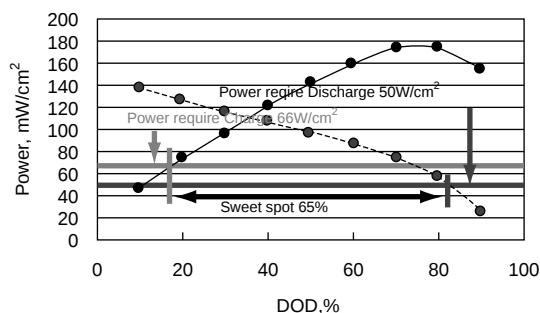


図 9 GDR 電極の充放電利用可能領域

7 まとめ

携帯用 LiB 負極材料として具備すべき諸特性を満足するために天然黒鉛を原料とする球形化黒鉛/炭素複合負極材を開発した．その結果を以下に要約する．

解説

- (ア) 天然黒鉛を球形化することにより塗工時の黒鉛結晶ベーサル面の配向抑制，黒鉛粒子および電極の体積抵抗の低下，初期効率の向上効果が認められた．
- (イ) 球形化天然黒鉛表面を結晶性炭素で被覆することにより初期効率の改善と溶媒分解抑制効果が認められ，さらには粒子の圧縮強度制御が可能となった．この結果，高密度電極中に連続空間を維持することが可能になり，電解液の吸液性，保液性が改良された．
- (ウ) 球形化した黒鉛負極粒子間に効果的にバインダーと導電材を配置することによりサイクル特性が改善された．
- (エ) 高機能かつ低価格負極材を提供することが出来た．

さらに大型 LiB への展開を視野に入れて球形化黒鉛/炭素複合負極材の改良を図っている．

謝辞

本開発を行うにあたり，佐賀大学芳尾教授と，産総研九州センターの安達主任研究官の御指導と協力を賜りました事をこの場を借りて，御礼申し上げます．またデータの公開を許諾して頂きました ANL の Dr. Amine のご好意に深く感謝いたします．

【参考文献】

- 1) 原ら 電気化学会第 66 回講演予稿集 (1999) 288
- 2) 特許公報第 3106129 号
- 3) Masaki Yoshio, Hongyu Wang, Kenji Fukuda, Yoichiro Hara and Yoshio Adachi J. Electrochem. Soc., **147** 1245 (2000)
- 4) 特開 2002-367611 号