

二次電池導電剤としてのカーボンの材料設計 Carbon-Material Design for Conductive Material in Rechargeable Batteries

和田 徹也

Tetsuya WADA

電気化学工業株式会社 中央研究所

Central Research Institute, Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

1. 緒言

カーボン材料は化学的ならびに電気化学的に安定なため、古くから電気化学の電極として使用されており、マンガン乾電池ではカーボンブラックの一種であるアセチレンブラックが20世紀初頭から使用されている。電池は酸化・還元といった化学反応による化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであるため、高純度、高結晶が要求される。また電解液の吸液のため高ストラクチャーを有するアセチレンブラックが使用されている。

地球温暖化問題を契機に二次電池が見直され、カーボン材料についてもカーボンブラックのほかにもカーボンナノファイバーなども検討されている。本稿ではアセチレンブラックを中心に二次電池導電剤の役割を述べ、さらにカーボンナノファイバーについても簡単に触れる。

従来、カーボンブラックは正極活物質の導電“助”剤としての役割とみなされてきたが、以下に述べるとおり助剤というよりも電池特性を実現するための必須材料であり、その意味で“導電剤”としての役割を果たしていると考えている。

2. カーボン材料の多様性

カーボンは炭素とも言われ周期律表で4族に属し価数は4である。4つの電子がすべて結合に使われると四面体が三次元につながったダイヤモンド構造となり、絶縁体である。黒鉛は3本の結合手を持ち二次元には広がった六角の網目構造となる。電子が一つ余るた

めこれが電気伝導に寄与する(π 電子)。六角網目構造が重なった黒鉛構造となり、網目面に平行な方向と垂直な方向では物性に違法性をもつ。

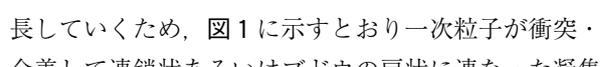
実際のカーボン材料は不完全な網目構造が重なった複雑な構造をとることが多い。また、原料、製造方法によってもさまざまな変化が得られ、木炭、活性炭といった生活に密着したものから、フラーレン、カーボンナノチューブなど最先端にいたる幅広い素材がある。また形状も塊、粒、粉、繊維などのバリエーションがある。

3. アセチレンブラック

3.1 カーボンブラックとは

カーボンブラックは見かけ上“煤状”であるが、煤とは全く異なり、炭化水素の熱分解により工業材料として制御された粉体特性を有するストラクチャー構造を持った炭素微粒子である。ストラクチャーとは数十ナノメートルの一次粒子が連なったものをいう。

原料の種類、熱分解の方法によりいくつかの種類に分類されるが、一般には重質油を原料とするファーンエスブラックを中心に生産、使用されている。ゴムの加硫時に添加して強度を上げるタイヤ用途が圧倒的に多く、その他着色剤、導電付与剤など樹脂添加、インクなどに使用されている。

カーボンブラックは原料の炭化水素が熱分解して成長していくため、1に示すとおり一次粒子が衝突・合着して連鎖状あるいはブドウの房状に連なった凝集粒子(ストラクチャー/構造体と呼ばれる)として存在する。一般的なカーボンブラックでは酸素による燃焼

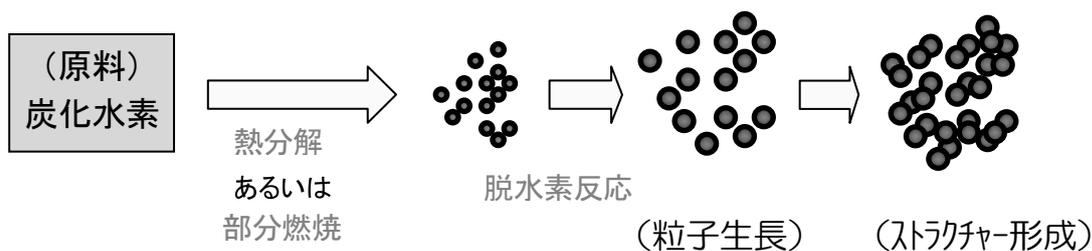


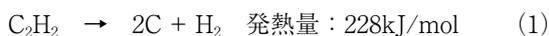
図1 カーボンブラックの生成・成長メカニズム

熱を利用するため、表面に -OH, -COOH など表面官能基が存在している。

カーボンブラックの特性を決めている因子はいくつかあるが、一次粒子径、ストラクチャ、表面特性の3つが重要であり3大特性といわれている(表1)。

3.2 アセチレンブラック

アセチレンガスの熱分解は非常に大きな発熱反応であり、酸素などの支燃性ガスを用いなくても、熱分解反応は自発的に継続する：



アセチレンブラックはカーボンブラックの一種で高純度のアセチレンガスを原料として、熱分解により生成

されたものであり、以下の特徴を有する。

- ①高純度である：高純度アセチレンガスを用いるため、金属を始めとした不純物が少ない
- ②高ストラクチャである：分解生成ガスが水素だけであり、生成する炭素濃度が高いため炭素粒子が衝突・合着しやすい
- ③表面官能基が少ない：酸素を用いないため、酸素を含む官能基(COOH, OH など)が少ない
- ④高結晶である：発熱量が非常に大きいため(断熱到達温度：2600℃)、カーボンブラックのなかでは結晶性が高い

表1 カーボンブラックの3大特

| | | |
|------|--------|--|
| 物理因子 | 一次粒子径 | 粒子径、比表面積 凝集力、色相 |
| | ストラクチャ | DBP吸油量、相当径 アグリゲート(<1μm)/アグロメレート(10μm) 粘性 |
| 化学因子 | 表面特性 | -COOH、-OHなど 揮発分、ガス分析 親和性 |

表2 アセチレンブラックの粉体特性
(代表的な導電カーボンブラックとの比較/弊社測定値)

| | アセチレンブラック (粉) | 導電ファーンレス |
|--------------------------|---------------|----------|
| 一次粒子径 (nm) | 35 | 27 |
| 比表面積 (m ² /g) | 68 | 720 |
| DBP値 (ml/100g) | 175 | 360 |
| 水分 (%) | 0.04 | 0.15 |
| 灰分 (%) | 0.01 | 0.1 |
| 粉体抵抗 (Ω·cm) | 0.21 | 0.16 |
| 結晶性 1/2C0 (Å) | 3.51 | 3.55 |
| Lc (Å) | 35 | 16 |

表3 HS-100の粉体特性

| | HS-100 | アセチレンブラック (粉) |
|-----------------------------------|--------|---------------|
| 一次粒子径 (nm) | 48 | 35 |
| 比表面積 (m ² /g) | 39 | 68 |
| DBP値 (ml/100g) | 140 | 175 |
| 粉体抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 0.14 | 0.21 |

注) 導電ファーネスの粉体抵抗 0.16 (表2)

3.3 アセチレンブラックの粉体特性

アセチレンブラックは熱分解後、粉状品として袋詰めされるが、非常にかさ高い (かさ比重は0.04g/cm³) ため、プレスあるいは粒状品にして用いる場合がある。

表2に粉状品の粉体特性を示す。

ここに挙げた導電ファーネスはアセチレンブラックより更に多孔質であるため、同じ重量では粒子数が多くて、結果的に樹脂やゴムに添加した際に少量の添加 (重量基準) で導電性が発言する。実際、一次粒子径がほぼ等しいが比表面積は10倍程度の差がある (多孔度は60%と言われている)¹⁾。

粉体抵抗はカーボンブラックを一定体積のダイスに入れて圧力をかけた際の粉体抵抗を示す。従って接触抵抗を含んだ値であるが、両者の差は30%弱である。

DBP値は油がストラクチャの空隙にどの程度保持されるかという値で、ストラクチャを示す指標である。しかし凝集粒子 (アグリゲート) のストークス径はアセチレンブラックの方が導電ファーネスより3倍程度大きいという報告もある¹⁾。

その他、水分 (親水性表面官能基の有無)、灰分 (金属不純物残さ)、結晶性 (層間距離、結晶子大きさ) に差があり、アセチレンブラックの特徴を良く示している。

低ストラクチャのアセチレンブラックであるHS-100は古くから上梓しているアセチレンブラックの1グレードであるが、そのスラリー特性からリチウムイオン二次電池にも使用されている。表3に関連する粉体特性を示す。ここで注目することは粉体抵抗で

導電ファーネスよりも小さい値が得られており、充填性が改善されたため接触抵抗が小さくなったと考えている。電極として使用する場合、固形分量の増大、スラリー粘度の低下などプロセス、電池特性の改善が期待される。

4. 導電剤としてのカーボンブラック (主に正極活物質の導電剤)

4.1 導電剤のはたらき

今後大容量、高パワーが期待されるリチウムイオン二次電池の導電剤として使用した例をいくつか示す。現在、正極活物質にリチウムを含む酸化物、負極活物質に黒鉛、ハードカーボンなどの炭素材料が主に使用されている。

表4に導電剤の二つのはたらきを示しているが、導電性の付与の他に、ストラクチャ構造を有するカーボンブラックが活物質間に介在することによりLiイオンの出入りによる活物質の体積変化を緩衝するはたらきがある。これにより充放電が繰り返されても電極としての形状が保たれることにより導電経路が確保され、結果として長寿命の二次電池となる。この様子を模式的に図2に示す。ストラクチャ構造を有した導電剤が緩衝材となって、充放電により活物質が体積変化しても導電パスが保たれている様子が示されている。

4.2 正極における導電剤

現在正極活物質として検討されている含Li金属酸化物は導電性に乏しいため単独で使用するには抵抗が

表4 導電剤の二つのはたらき

| | |
|----------|--------------------------------------|
| 導電性の付与 | カーボンの導電性を利用 |
| 電極安定性の付与 | Liイオンの出入りによる体積変化に対する緩衝作用を示し、導電性を確保する |

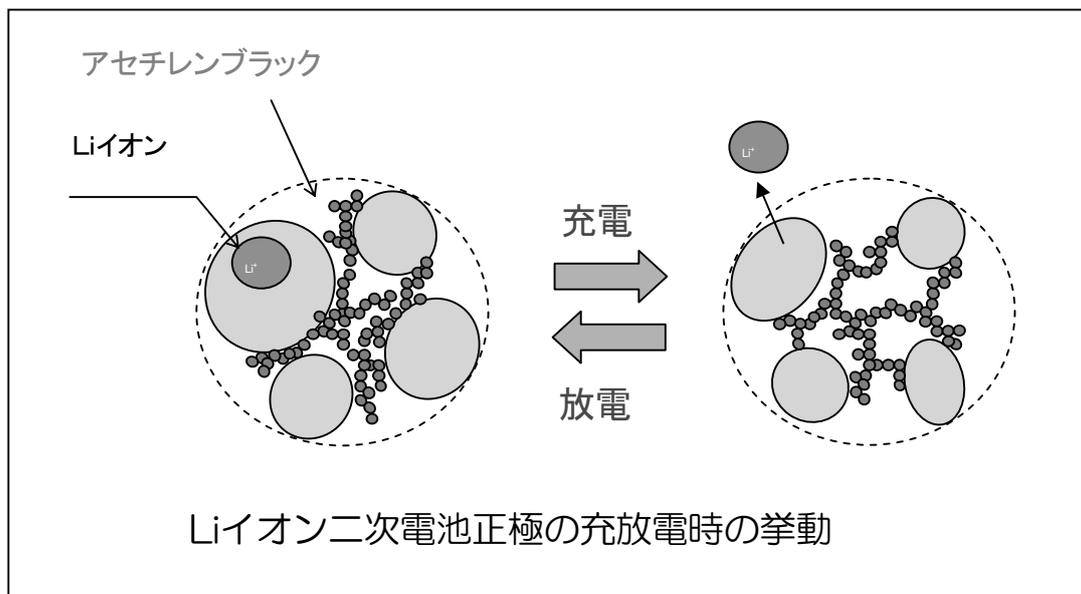


図2 導電剤のはたらき (模式図)

高く、このままではLiイオンが移動しにくい。このため、導電性を持つ素材を添加することにより電池の内部抵抗を下げて、Liイオンの移動を手助けする。導電パスを確保するためにはある程度大きな導電剤が活物質粒子間に介在することが必要で、高ストラクチャのアセチレンブラックが導電剤として使用されている理由の一つである。

正極活物質に導電剤としてアセチレンブラックを使用した例を図3に示す。導電剤を添加することによって内部抵抗が下がって電池容量は改善されるが、一定量以上添加すると逆に容量は低下する。容量は活物質により決まるため最適な添加量が存在するためであ

る。

初期容量については、ファーネスブラックは少量添加(重量基準)で容量のピークを示しているが、これは導電ファーネスがかさ高いため同一重量では粒子数が多いことを反映している。

100サイクル後の容量をみると、極大値を持つことならびにその添加量が異なる点は同じであるが、容量の維持率は導電剤によって大きく異なる。これはストラクチャの大きさが異なるため、導電パスの確保状況の差が反映されたものであり、活物質と導電剤の相対的な大きさが重要な因子であることを示している。

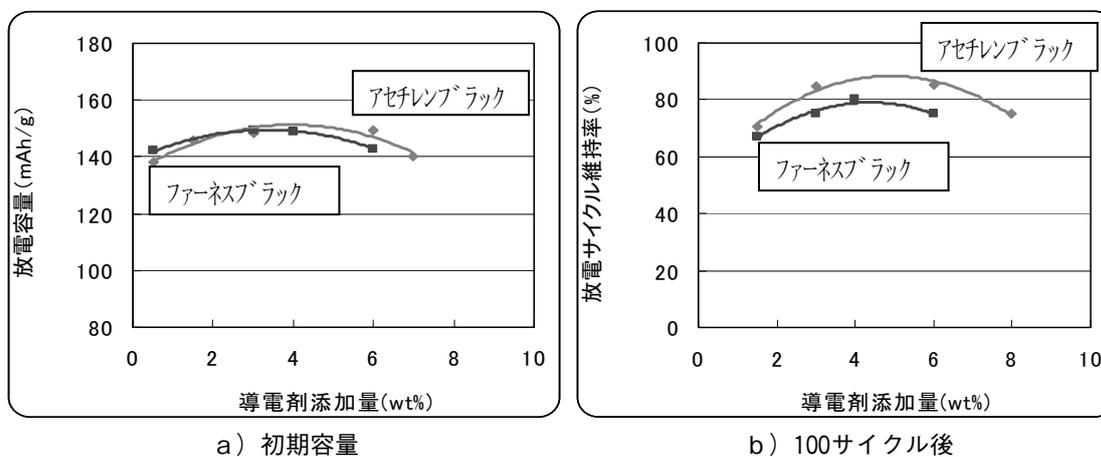


図3 カーボンブラックを導電剤として使用した充放電特性 (LiCoO₂)

4.3 負極における導電剤

1) カーボン系

現在は黒鉛あるいはハードカーボンが用いられており、導電性付与という意味は少ないが導電パスの均一化の効果がある。また正極と同様に体積変化を緩衝させる導電パスの確保という意味では、カーボンブラックよりさらに大きいカーボン材料が用いられる場合がある。

2) 酸化物系, 合金系

今後、さらに高容量化、安全性などを目的として酸化物系負極あるいは合金系負極が検討されており、一部実用化されている。酸化物系では導電性付与という意味で、正極と同じ使われ方がなされている。また合金系ではさらに大きな体積変化を緩衝させるため、単にカーボンを添加するだけでなくカーボンとの複合化なども含めて検討されている。

4.4 その他のカーボン材料

導電剤としてカーボンブラックを中心に紹介した。高品質のカーボンブラック（アセチレンブラック）が工業材料として安定的に入手できるからであり、今後もこの傾向は変わらない。

その他のカーボン材料としてカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブを簡単に紹介する。現在カーボンナノファイバーが炭素系負極の導電剤として導電パスの確保として使用されている²⁾。負極活物質の粒径が正極活物質より大きいため、負極ではカーボンブラックより大きな（長い）繊維状のカーボンが使用されている。

5. 終わりに（カーボンの材料設計）

アセチレンブラックを中心に解説したが、今後は活物質の径も小さくなる傾向にあると考えられるため、繊維状のカーボンを含めた検討が必要になる。また、学会レベルではカーボンと活物質との混合法、複合化など新たなプロセスの考え方も出てきており、材料だけではなくプロセスとの関係も今後重要になる。表5に活物質と各種カーボン系導電剤の関係をまとめる。

現在はカーボンの表面性状の検討が不十分であり、今後の課題である

リチウムイオン二次電池の容量は活物質の量で決まるため、活物質を出来るだけ入れ込めるように活物質

表5 活物質と導電剤との関係

| 導電剤 | 形状、粒子径 |
|-----------|-----------------------|
| 導電ファーネス | ストラクチャ：D50 0.1 μm |
| アセチレンブラック | ストラクチャ：アグリゲート径 ~1 μm |
| CNT | 繊維状：長さ 0.1~数 μm |
| CNF | 繊維状：長さ 8~20 μm |
| | |
| 活物質 | |
| 正極 | 粒子径：~10 μm(カーボント等) |
| 負極 | 粒子径：炭素系 10~30 μm、酸化物系 |

以外の材料は少ないほどいいわけであるが、導電付与および導電パスの確保としてはたらしきがあるため、電池性能と導電剤との割合には最適値が存在する。今後電池性能をさらに向上させるためには、活物質、導電剤、バインダとの組合せ、あるいは電極合剤製造のプロセス技術を含めた電池全体としての最適化が必要である。

参考文献

- 1) 前野聖二, 炭素, No.222, 140(2006).
- 2) 西村嘉介, “炭素材料学会先端科学技術講習会 2010” 予稿集, 2010.06.18.

Captions

- Fig. 1 Formation and growth mechanism of carbon black
- Fig. 2 Schematic explanation for conductive material functions
- Fig. 3 Charge/discharge characteristics with varied conductive materials
- Table 1 Three typical characteristics of carbon black
- Table 2 Characteristics of acetylene black
- Table 3 Twofold-functions of conductivematerials
- Table 4 Characteristics of HS-100
- Table 5 Relationship of conductive materials with active materials